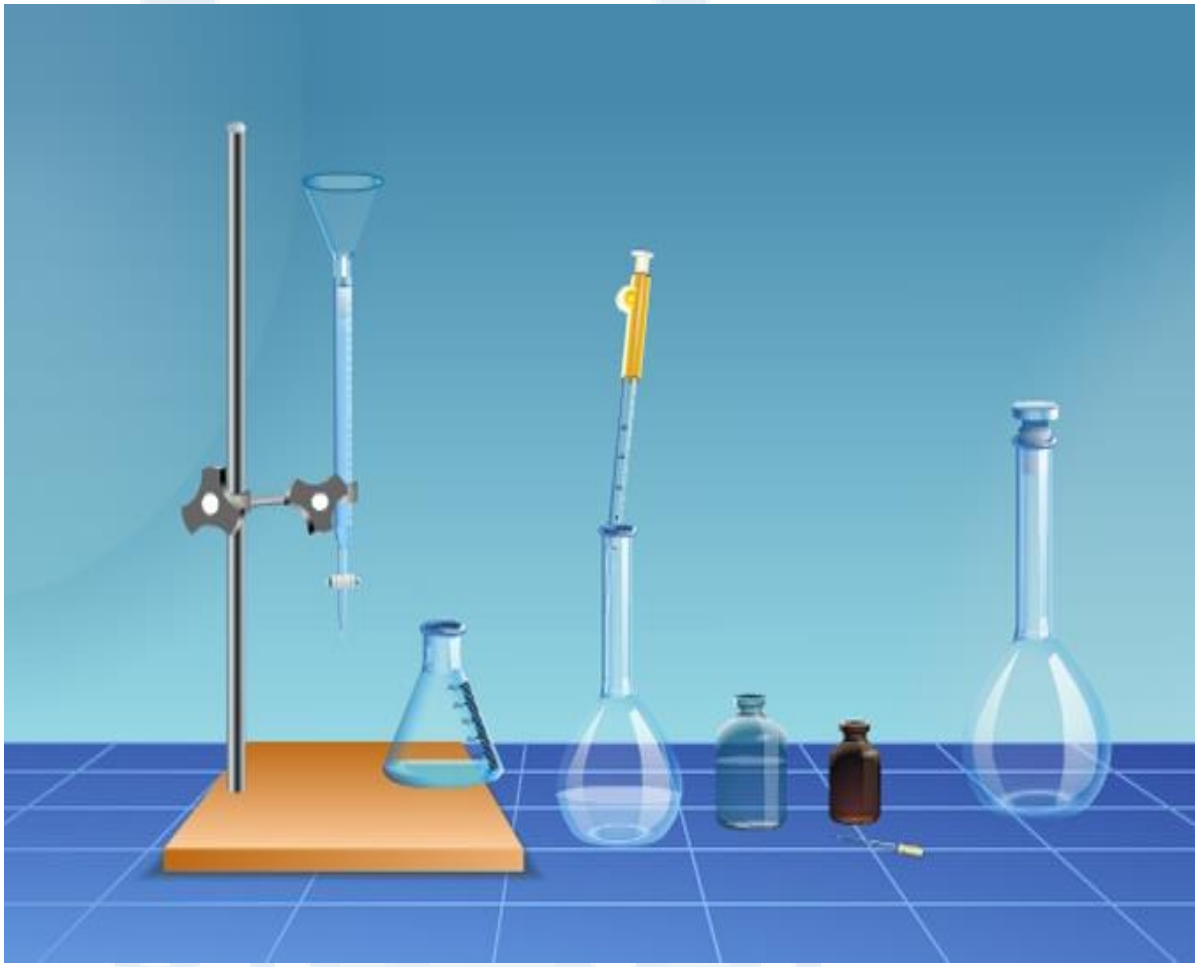
جَـامعة
المَـنارة
MANARA UNIVERSITY

مقرر تحليلية -١

لطلاب كلية الصيدلة - السنة الثانية - للعام الدراسي ٢٠٢١-٢٠٢٢

مدرس المقرر الأستاذ الدكتور: محمد الشحنة



MANARA UNIVERSITY

الفصل الأول: المعالجة الإحصائية للمعطيات التحليلية

Statistical Handling of Analytical Data

١-تعريف الخطأ :

في القياسات التحليلية هو انحراف القيمة الناتجة تجريبيا عن القيمة الحقيقية الفعلية .

وقد تختلف الأسباب التي تؤدي إلى ارتكاب الأخطاء في التحليل الكمي ، فمنها يعود إلى ضعف وعدم كمال الحواس عند المحلل أوالى تغيير الشروط الخارجية أوالى تأثير العوامل المختلفة على معطيات أجهزة القياس .

وتقسم الأخطاء حسب طبيعة نشوئها إلى **أخطاء دورية** (منتظمة) و**عرضية** (آنية) و**شاذة (فادحة)** .

فالأخطاء التي تنجم عن أسباب دائمة وتتكرر في جميع المشاهدات والتجارب ويمكن حصرها وتلافيها تسمى **بالأخطاء الدورية** ، فمثلا تنشأ هذه الأخطاء نتيجة عدم الدقة في تدريج الأواني الحجمية أو تقدير الوزنات أو من كون الطريقة التحليلية غير صحيحة .

أما **الأخطاء العرضية** مرتبطة بعوامل مختلفة لا يمكن حصرها أو تفاديها ويختلف تأثير هذه الأخطاء من حالة إلى أخرى .

وتنشأ **الأخطاء الشاذة** أثناء الحسابات غير الصحيحة أو عند الإخلال بتطبيق شروط الطريقة التحليلية وما شابه ذلك ، ولا بد من فرز وحذف هذه الأخطاء عند معالجة المعطيات التجريبية .

٢-وبناء على درجة ونوع انحراف النتيجة عن القيمة الحقيقية يمكن التمييز بين الأخطاء المطلقة والأخطاء النسبية والأخطاء التربيعية المتوسطة .

ويعرف الخطأ المطلق : بأنه الفرق بين القيمة المقاسة X_i والقيمة الحقيقية أو المتوسطة $\bar{x}$

$$AE = x_i - \bar{x}$$

والخطأ النسبي : هو النسبة بين الخطأ المطلق والقيمة الحقيقية أو المتوسطة

$$RE = \frac{AE}{\bar{x}} \times 100$$

أما الأخطاء التربيعية المتوسطة: فتنقسم إلى مربع الانحراف القياسي (أو التشتت) S^2 والانحراف القياسي لنتيجة منفردة S_x والانحراف القياسي لنتيجة متوسطة $S_{\bar{x}}$ وتتعلق هذه الأخطاء بعدد القياسات (n) ومربعات الأخطاء المطلقة :

$$S^2 = \frac{\Sigma(AE)^2}{n-1},\ S_x = \sqrt{S^2} = S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(Xi-\overline{X})^2}{n-1}} \quad , S_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{S^2}{n}}$$

ويمكن الاستعانة بالأخطاء التربيعية المتوسطة من أجل

٣-تقييم الطريقة التحليلية وإظهار الأخطاء الشاذة :

ولكي تستخدم هذه الأخطاء استخداما صحيحا لا بد من إتقان المصطلحات التحليلية والرياضية في نظرية الأخطاء ، كما أن دراسة مبادئ المعالجة الإحصائية لنتائج التحليل يتطلب الأمر نفسه أيضا ، **وأهم هذه المصطلحات ، هي :**

١- **القياس الفردي (النتيجة المستقلة):** هو إجراء جميع مراحل العمليات الداخلة في طريقة التحليل مرة واحدة فقط.

٢- **القياسات المتوازية :** هي الحصول في شروط واحدة على عدة نتائج للقياسات الفردية التي تخص عينة واحدة .

٣- **نتيجة التحليل :** وهي القيمة المتوسطة لنتائج القياسات المتوازية مع الإشارة إلى المجال الموثوق .

٤- **القيمة المتوسطة :** هي مجموع القياسات المتوازية على عددها .

٥- **المجال الموثوق :** هو مجال التراكيز أو كميات المادة يحتمل فيه وجود القيمة المتوسطة .

٦- **دقة التحليل :** وهي خاصة نوعية تشير إلى أن جميع أنواع الأخطاء الدورية والعرضية قريبة من الصفر وهي **تعبر عن مدى قرب القيم المقاسة من بعضها البعض**

ويعبر عنها بالانحراف المعياري $S=\sqrt{\frac{\Sigma(xi-\bar{x})^2}{n-1}}$

أو بالانحراف المعياري النسبي المئوي $RSD\% = \frac{s}{\bar{x}} x100$

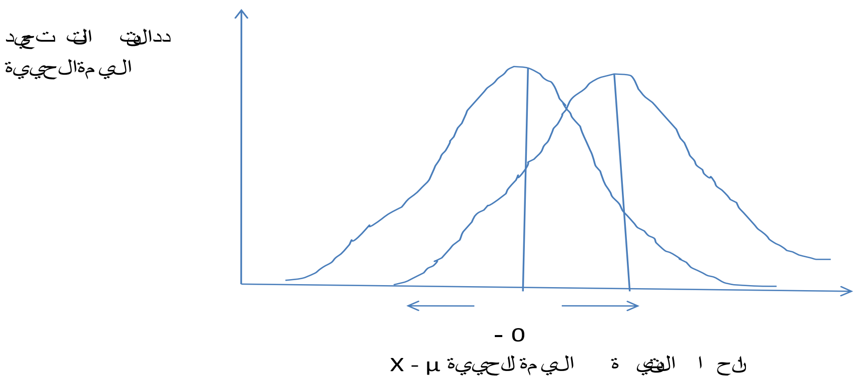
٧- **صحة التحليل :** هي مدى تقارب نتائج التحليل **Xi** من القيمة الحقيقية (المتوسطة) $\bar{x}$ ، **ويعبر عنها بالخطأ المطلق:** $X_i-\bar{x}$ **أو بالخطأ النسبي:** $RE = \frac{AE}{\bar{x}} x\ 100$ أو بالاسترجاعية (المردود) : $R\ x\ 100 = \frac{x_{exp.}}{x_{theor.}}$

٤-الطريقة الرياضية في إظهار الأخطاء :

إن إظهار الأخطاء المرتكبة أثناء التحليل يمكن أن يتم بتطبيق الطرائق الإحصائية في الاختبار والقائمة على قانون توزع الأخطاء العرضية الذي أوجده غاوص .

والمعلوم أن الانحراف عن القيمة الحقيقية يمكن أن يحدث في أي اتجاه كان عندما يتم القياس مرة واحدة ، ولكن عندما يتكرر القياس عدة مرات فان الأخطاء العرضية عند النتائج الحاصلة تكون مختلفة في القيمة المطلقة والإشارة أيضا . وعندما يزداد عدد التجارب إلى ما لانهاية فانه يتكون مجموع عام لنتائج القياسات ذو خطأ تربيعي متوسط $S_{\bar{x}}$ تعبر عنه دالة غاوص الشكل :

منحنى الخطأ الطبيعي وفيه المنحني الأيمن يبين تأثير الخطأ المنتظم على التوزيع الطبيعي .



وفي حالة عدم ارتكاب خطأ دوري فان القيمة المتوسطة $\bar{x}$ توافق الكمية الفعلية للمكون المراد تقديره في العينة المدروسة . ويعبر المقدار $S_{\bar{x}}$ عندئذ عن الخطأ العرضي ومن الممكن أن تفرز داخل القطاع المحدد بمنحني غاوص

الاحداثي الأفقي مساحة معينة (المساحة المخططة) تقع فيها 100 P% من مجموع نتائج القياسات ويعبر المقدار P في حالة قياس واحدة

عن احتمال اختلاف القيمة X_i الواقعة في المنطقة المخططة عن القيمة الحقيقية $\bar{x}$ وذلك نتيجة ارتكاب خطأ عرضي ويقل احتمال حدوث الخطأ كلما ازدادت المساحة المخططة .

وعند الاحداثي الأفقي في المساحة المخططة تنتهي حدود القيم المقاسة ، أي التراكيز أو الكميات التي توجد فيها القيمة المتوسطة باحتمال موثوق ومعلوم وهذا يعني انتهاء المجال الموثوق ، إذن المجال الموثوق يتعين بالاحتمال الموثوق .

وعند القيام بـn عملية متوازية نحصل على : $X_1 , X_2 , ..., X_n$ عددا من النتائج التي تعتبر تشكيلة من المجموع العام ولكي يطبق القانون العادي لتوزع الأخطاء العرضية على العدد النهائي للنتائج فقد أدخل المعامل $t_{K,P}$ الذي يسمى معامل ستيودنت فيشر ويتعلق هذا المعامل بعدد التجارب والاحتمال الموثوق .

قيم معاملات ستيودنت – فيشر

k = n – 1	P (مستوى الثقة)		
	0.90	0.95	0.99
1	6.314	12.706	63.657
2	2.920	4.303	9.925
3	2.353	3.182	5.841
4	2.132	2.776	4.604
5	2.015	2.571	4.032

6	1.943	2.447	3.707
7	1.895	2.365	3.499
8	1.860	2.306	3.355
9	1.833	2.262	3.250

وعند معالجة نتائج التحليل ينبغي قبل كل شيء ا ظهار الأخطاء الشاذة بوساطة معاملات أو معايير مختلفة، **ويتم ذلك باستخدام طريقتين :**

١-**الطريقة التقريبية** : تعتبر الأخطاء شاذة إذا كان الانحراف المطلق عن القيمة المتوسطة يزيد ثلاثة أضعاف قيمة الانحراف القياسي لنتيجة فردية ، أي عندما يكون : $x_i - \bar{x} > 3\ S_x$

٢ – **المعامل Q** : وهو معامل أضمن ، ويمكن استخدامه عندما لا يزيد عدد نتائج القياسات عن عشرة نتائج . فإذا حصلنا على : $X_1 , X_2 , ... , X_n$ نتيجة للقياس كان من الضروري ترتيبها حسب تزايد قيمها .

ويسمى الفرق بين القيمتين العظمى والصغرى بمجال التغيير(المدى) R ، أما القيمة التي تظهر كخطأ شاذ فتقارن مع القيمة المجاورة لها ، بمعنى أنه يتم حساب الفرق $X_n - X_{n-1}$ ومنه يحسب المعامل Q من العلاقة :

$$Q = \frac{Xn - Xn-1}{R}$$

وتقارن القيمة المحسوبة من هذه العلاقة مع القيمة الواردة في الجدول التالي ، فإذا كانت أقل منها أمكن القول بأنها ليست خطأ شاذا ، وإذا كانت أكبر اعتبرت خطأ شاذا ويجب استبعادها من نتائج التحليل .

N عدد التجارب	قيم المعامل Q عند مستوى الثقة P		
	0.90	0.95	0.99
3	0.89	0.94	0.99
4	0.68	0.77	0.89
5	0.56	0.64	0.76
6	0.48	0.56	0.70
7	0.43	0.51	0.64
8	0.40	0.48	0.58

٥- معامل الارتباط Correlation Coefficient:r

يعبر عن مدى الارتباط بين متغيرين، مثلا : الامتصاصية A والتركيز C في طرائق التحليل الطيفية الضوئية بالامتصاص الجزيئي والامتصاص الذري .

- إذا كانت قيمة $r=1$ يكون هناك ارتباط تام بين المتغيرين .
- إذا كانت قيمة $r=0$ يكون هناك استقلال تام بين المتغيرين .
- إذا كانت قيمة $r<0$ يكون هناك علاقة عكسية بين المتغيرين .
- إذا كانت قيمة $r>1$ يكون الحل غير صحيح.

ويمكن الحكم على **العلاقة الخطية** بين المتغيرين من خلال قيمة معامل الارتباط r :

- إذا كانت قيمة $0.90<r<0.95$ فان العلاقة مقبولة .
- إذا كانت قيمة $0.95<r<0.99$ فان العلاقة جيدة.
- إذا كانت قيمة $r > 0.99$ فان العلاقة ممتازة .

٦- حد الكشف LD : Limit of Detection

يعرف بأنه أصغر كمية m_{min} أو أصغر تركيز C_{min} للمادة المدروسة يمكن الكشف عنه (يعطي إشارة تحليلية) مع مستو ثقة عال p=0.95 أو p=0.99 ويحسب من المنحني العياري من العلاقة :

$$LD= \frac{2S*C}{m}$$

حيث m الميل و C التركيز ويحسب الميل من العلاقة :

$m = \frac{\Delta A}{\Delta C}$ **حيث** ΔA تغير الامتصاصية و ΔC تغير التركيز .

https://manara.edu.sy/

٧- **حساسية الطريقة : sensitivity of method** يعبر عن الحساسية بميل منحني التعيير القياسي الذي ذكر أعلاه ، وكلما كان الميل كبيرا كلما كانت الحساسية عالية .

تطبيق : إذا كان ميل المنحني العياري يساوي 0.1 وحدة امتصاص لكل 1 µg/ml وكان الانحراف المعياري يساوي 0.001 وحدة امتصاص ، احسب حد الكشف .

٨- **المعالجة الإحصائية لنتائج التحليل :**

إن الهدف من المعالجة الإحصائية لنتائج التحليل هو إيجاد المجال الموثوق وحساب دقة التحليل وذلك لأن التحليل الحديث يتطلب التعبير عن نتائج القياسات الكمية بتحديد المجال الموثوق مع الإشارة إلى الانحراف القياسي ، وتبدأ الحسابات بإيجاد القيمة المتوسطة :

$$\bar{x} = \frac{X1 + X2 + \cdots .. + Xn}{n}$$

ثم يحسب التشتت S^2 والانحراف القياسي لنتيجة متوسطة من العلاقتين :

$$S^2 = \frac{\Sigma(AE)^2}{n-1} \qquad , \; S_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{S^2}{n}}$$

وتتعين قيمة المجال الموثوق على شكل المجموع الجبري $\bar{x} \pm t_{k,P} \cdot S_{\bar{x}}$ ومن الجدول السابق نحصل على قيمة معامل ستيودنت فيشر $t_{k,p}$ عند درجات حرية (k = n-1) بعد معرفة الاحتمال الموثوق P ومن ثم يحسب المعامل $\varepsilon_p = t_{k,p} \cdot S_{\bar{x}}$

هذا وتتعين دقة النتائج كنسبة ε_p إلى القيمة المتوسطة :

$$RSD = \frac{\varepsilon_p}{\bar{x}} x100$$

مثال : بعد تكرار التحليل عدة مرات تم الحصول على القيم التالية لنسبة الفوسفور في حمض الفوسفوريك التجاري :

35.30% , 35.40% , 35.50% , 35.20% , 35.40% , 35.30%

قم بإجراء المعالجة الإحصائية لنتائج التحليل عند احتمال ثقة P = 0.95

الحل : نحسب القيمة المتوسطة

$$\bar{x} = \frac{35.30 + 35.40 + 35.20 + 35.50 + 35.40 + 35.30}{6} = 35.35\%$$

ولنتحقق من وجود أخطاء شاذة . إذ يظهر من النتائج السابقة أن النسبة 35.50% لا تقع في المجال الموثوق ولنتأكد من هذه القيمة عن طريق حساب المعامل Q :

$$Q = \frac{35.50 - 35.40}{35.50 - 35.20} = 0.33$$

ونفتش في الجدول السابق عن قيمة Q عند P = 0.95 و n=6 فنجد أنها تساوي 0.56 ونلاحظ أن القيمة المحسوبة أقل من القيمة الواردة في الجدول وعليه فان القيمة 35.50% لا تعتبر خطأ شاذا .

فلو ظهرت هذه القيمة على أنها خطأ شاذا لكان من الضروري استبعادها من نتائج التحليل .

نحسب الخطأ التربيعي المتوسط S^2 و $S_{\bar{x}}$:

$$S^2 = \frac{(0.05)2 + (0.05)2 + (0.15)2 + (0.15)2 + (0.05)2 + (0.05)2}{5} = 0.011$$

$$S_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{0.011}{6}} = 0.043$$

لنحسب المجال الموثوق

$$^{\varepsilon}p = 2.571 \times 0.043 = 0.11 \quad :$$

من الجدول السابق نجد أن المعامل $t_{k,p}$ يساوي 2.571 عند $P = 0.95$ و $k = 6 - 1 = 5$

إذن المجال الموثوق : $\bar{x} \pm {}^{\varepsilon}p = 35.35 \pm 0.11$

وأخيرا دقة التحليل تساوي :

$$RSD = \frac{0.11}{35.35} \times 100 = 0.31\ \%$$

جَـامعة
المَـنارة
MANARA UNIVERSITY

- تمارين-

تمرين١ : ادرس المعطيات الواردة أدناه بطرائق الإحصاء الرياضي معتبرا أن P = 0.95

a) نسبة الفوسفور في الفولاذ % 0.055 , 0.54 , 0.062 , 0.051 , 0.057 , 0.051

b) نسبة النحاس في سبيكة % 1.0 , 3.0 , 4.0 , 7.0 , 4.0 , 4.0 , 3.0

تمرين ٢: احسب الخطأ المطلق والخطأ النسبي المئوي ، إذا علمت أن القيمة الحقيقية (المتوسطة) تساوي 12.81وأن القيمة المقاسة تجريبيا تساوي 12.67

تمرين ٣: ما هو الخطأ الدوري (المنتظم) ؟ وماذا يقصد بالخطأ العرضي (العشوائي) ؟

تمرين ٤: ما هو الفرق بين الدقة والمصداقية (الصحة) للنتائج المقاسة ؟ وهل بالضرورة ، إذا كانت النتائج دقيقة أن تكون النتائج صحيحة ؟

تمرين ٥: اذكر الطرائق المستخدمة لقياس الدقة .

تمرين ٦: ما هو الفرق بين حد الكشف و حساسية التحليل ؟

تمرين ٧: إن نتائج تحديد الحديد في عينة دواء كانت كالتالي :

10.56,10.40,10.63,10.51,10.80,10.71,10.47,10.58,10.35 mg/g

والمطلوب احسب ما يلي :

A- المعدل (القيمة المتوسطة) $\overline{X}$.

B- المدى R .

C- الانحراف القياسي S .

D- الانحراف القياسي النسبي المئوي RSD .

-E

الفصل الثاني : دراسة المحاليل
Study of solutions

١- مفهوم المحلول والمحل و آلية الانحلال:

إن دراسة كيفية تكوين المحاليل ضرورية لمعرفة التغيرات الحاصلة عند إذابة مادة في أخرى، ولمعرفة الطريقة التي يؤثر فيها المذاب على الخواص الفيزيائية للمحلول لأن العديد من الظواهر له تطبيقات عملية مفيدة، مثل الأوزان الجزيئية، تكرير النفط و إزالة ملوحة البحر.

المحلول (solution): جملة متجانسة تتألف من مادتين أو أكثر ويعبر عن تركيبها بتركيز مكوناتها .

والمحاليل يمكن أن تكون سائلة (كالأملاح في الماء) أو صلبة (كسبيكة النيكل و النحاس التي تصنع منها قطع النقود المعدنية) أو غازية (محاليل الغازات و الأبخرة و الأجسام الصلبة في الغازات) وغالبا ما تسمى محاليل الغازات في بعضها البعض بالمخاليط الغازية كالهواء مثلا .

٢-أنواع المحاليل types of solutions يتكون نوع المحلول الأكثر شيوعاً والذي نصادفه عادة من مذاب في سائل، لذلك فإن أغلب اهتمامنا سينصب نحو محاليل من هذا النوع، ويمكن تحضير المحاليل السائلة عن طريق إذابة مادة صلبة في سائل (على سبيل المثال ،NaCl في الماء) ، أو سائل في سائل(مثل ، اتلين جليكول في الماء وهو محلول مقاوم للتجمد المستخدم في السيارات) ، أو غاز في سائل (مثل المشروبات الغازية التي تحتوي على ثاني أكسيد الكربون ذائباً) .

وبالإضافة إلى المحاليل السائلة ، فإنه من الممكن الحصول على محاليل غازية ، مثل الغلاف الجوي المحيط بالأرض ، وكذلك محاليل صلبة تتكون عندما تذوب مادة ما في مادة صلبة هذا ،

أما المحاليل الصلبة ،والتي يعتبر العديد من السبائك alloys (وهي خليط من الفلزات) أمثلة عليها : المحاليل الصلبة الاستبدالية substitutional solutions توجد حيثما تقوم ذرة أخرى أو جزئ أو أيون من مادة ما بأخذ مكان الجسيمات في مادة أخرى في الشبكية البلورية ، ،ويكّون كبريتيد الزنك وكبريتيد الكادميوم مثل النوع من المخاليط حيث تحل أيونات الكادميوم محل أيونات الزنك بشكل عشوائي في شبكية كبريتيد الزنك ZnS . ومن الأمثلة الأخرى النحاس الأصفر .فهو محلول صلب استبدالي من النحاس والزنك .

المحل : Solventهو مركب كيميائي أو مخلوط قادر على إذابة مواد مختلفة .

ونذكر منها : **المحلات اللاعضوية (القطبية)** حيث تدخل بعض هذه المحلات مع المادة المنحلة في تأثير متبادل من نوع رابطة هيدروجينية وتملك ثابت عزل كهربائي مرتفع ($\varepsilon > 15$) وأمثلة عليها:الماء و النشادر و حمض الآزوت ، النتريلات ،الكيتونات ، الحموض الكربوكسيلية والسلفونات وغيرها.

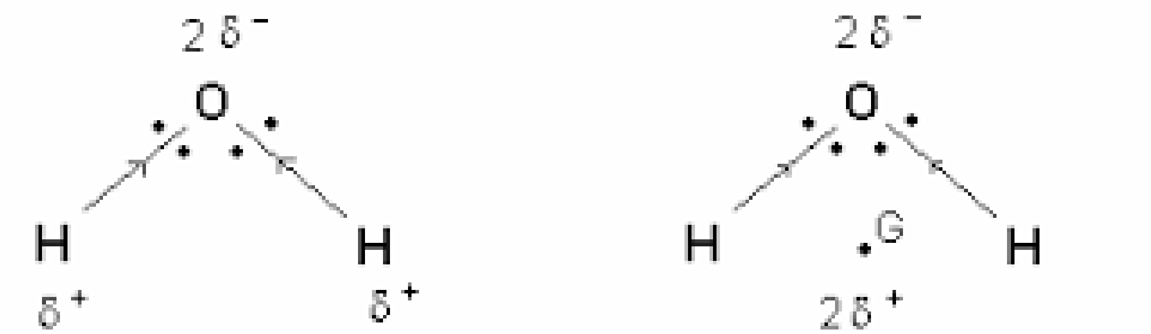
والمحلات العضوية (اللاقطبية): وهي المحلات التي تدخل مع المادة المنحلة في تأثير متبادل ضعيف من نوع رابطة فاندرفالس ويبلغ ثابت العزل الكهربائي لها ($\varepsilon < 15$) كالبنزين و التولوين والكلوروفورم ورابع كلوريد الكربون والكحول الايتيلي و الأسيتون وثاني كبريتيد الكربون ...وغيرها .

٣-دور الماء كمنيب : The Role of water as solvent:

يمتلك الماء قدرة كبيرة على الإذابة لأنه يستطيع تحطيم الروابط الشاردية القوية في الأجسام الصلبة .

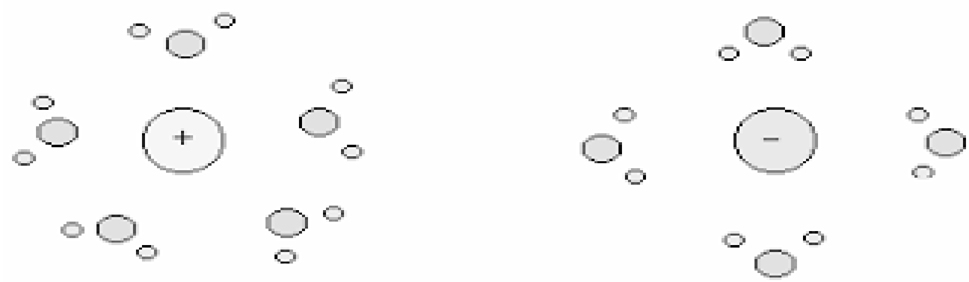
فمثلا : عندما نضع بلورة من $MgCl_2$ في الماء فان سطح البلورة يصبح مغطى بجزيئات الماء القطبية ذلك لأن الشوارد السطحية للبلورة غير محاطة بالشوارد الأخرى من كل الجهات ويوجد بين جزيئات الماء وتلك الشوارد تجاذب كهربائي قوي ، ما يؤدي إلى إضعاف الارتباط بين تلك الشوارد ، فإذا كان هذا التجاذب قويا بحيث يتغلب على قوى التجاذب الداخلية في الشبكة البلورية الشاردية تنفصل الشاردة عن سطح البلورة وتكون محاطة بعدد

كبير من جزيئات الماء حيث تتوجه جزيئات الماء حول شوارد البلورة بالشكل المناسب ، فمثلا حول شاردة المغنيزيوم تتوجه بحيث يكون الطرف السالب من جزيئة الماء (الأكسجين) هو القريب وحول الكلور الطرف الموجب من الجزيئة (أي ذرات الهيدروجين).



استقطاب الروابط OH للماء

الخاصية القطبية لجزيء الماء
G يمثل مركز المسافات المتناسبة للقطبين الموجبين



اذابة أو اماهة كاتيون و انيون من طرف جزيئات الماء

يلعب الماء كمذيب دورين ، هما : إضعاف الرابطة الموجودة في الأصل بين الشوارد في البلورة والارتباط مع هذه الشوارد وتشكيل شوارد مميهة Hydrates Ions وتتحرر كمية من الطاقة تسمى **طاقة الاماهة** وهي ضرورية لفصل بقية الشوارد عن بعضها البعض وإذابة البلورة .

إن هذا الدور التي تلعبه جزيئات الماء كمادة محلة(مذيبة) يعود إلى ثابت العزل الكهربائي المرتفع (80) الذي تملكه هذه الجزيئات وهذا يعني أن التجاذب بين شاردتي Mg^{2+} و Cl^- يضعف بمقدار ٨٠ مرة عند تواجد هاتان الشاردتان على نفس البعد من بعضهما، بينما ثابت العزل الكهربائي لCCl_4 كمذيب قطبي يساوي ٢,٢٤ ، هذا يكون بالنسبة **للمركبات الشاردية** ($NaCl$, $NaNO_3$,$pb(NO_3)_2$ **)**

أما بالنسبة للمركبات القطبية ،مثل:HCl ,HI,HF فان كثيرا منها قابل للانحلال في الماء ، مثال :

$$HCl + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + Cl^-$$

عند انحلال السكر في الماء لا تتشكل شوارد ، ويتم الانحلال نتيجة تشكل جسور هيدروجينية بين جزيئات الماء وجزيئات السكر وكذلك الأمر عند انحلال الكحول الايتيلي في الماء .

٣-العوامل التي تؤثر على الانحلال :

يتأثر الانحلال بعدة عوامل :

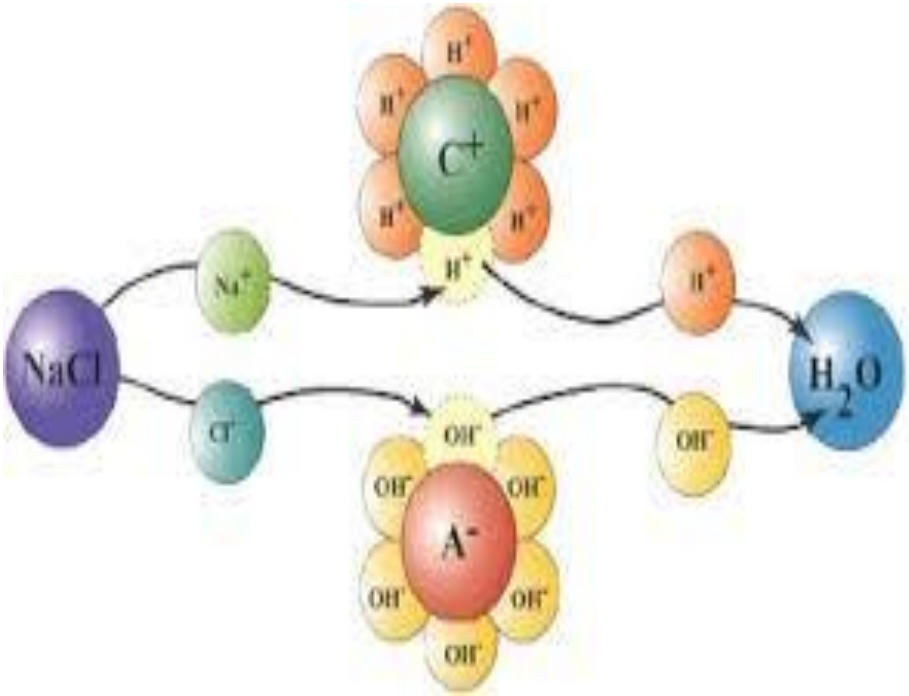
٣. ١ طبيعة المحل : إن لطبيعة المحل أهمية كبيرة في تعيين انحلال المواد وهناك قاعدة عامة تقول : الشبيه يحل الشبيه .

٣. ٢ طبيعة المادة المنحلة : تؤثر طبيعة المادة المنحلة على الانحلال من خلال حجم وشحنة الشوارد حيث يزداد الانحلال بازدياد حجم شوارد المادة المنحلة وذلك لأن قوى الارتباط بين الشوارد تتناقص بازدياد حجمها أي بازدياد نصف قطرها الشاردي. فمثلا انحلال KCl أكبر بكثير من انحلال NaCl لأن نصف القطر الشاردي لشاردة K^+ أكبر من نصف القطر الشاردي لشاردة Na^+ وهذا يعني أن حجم الأولى أكبر من حجم الثانية .

أما ازدياد شحنة الشوارد يؤدي إلى إضعاف الانحلال ذلك لأن قوة الارتباط بين الشوارد تزداد بازدياد شحنة الشوارد ، فمثلا : انحلال $CaCl_2$ أكثر من انحلال $CaSO_4$.

٣. ٣ درجة الحرارة : يترافق انحلال معظم الأجسام الصلبة بامتصاص كمية من الحرارة من أجل تحطيم الشبكة البلورية للجسم الصلب ، ولكن يبقى هناك بعض الأجسام الصلبة التي يتناقص انحلالها مع ارتفاع درجة الحرارة ، مثل : أملاح الليثيوم والمغنيزيوم والألمنيوم) وتبعا لهذا نجد أن هناك علاقة وثيقة بين الانحلال ودرجة الحرارة ، فمع ارتفاع درجة الحرارة يزداد الانحلال في العمليات التي يرافقها امتصاص للحرارة ويتناقص في العمليات التي يرافقها انتشار كمية من الحرارة ،مثلا: انحلال KI يزداد بازدياد درجة الحرارة لأن تفاعله ماص للحرارة وانحلال LiCl ينخفض بازدياد درجة الحرارة لأن تفاعله ناشر للحرارة . أما بالنسبة لانحلال السوائل فتؤثر درجة الحرارة عندما يكون انحلال السائلين ببعضهما محدودا ، انحلال الماء والأثيلين حيث يزداد تجانس المحلول مع ارتفاع درجة الحرارة .

أما بالنسبة انحلال الغازات (تكون جزيئات الغاز متباعدة عن بعضها البعض) سواء في الأجسام الصلبة أو السائلة فانه يتناقص مع ارتفاع درجة الحرارة لأن عملية انحلال الغازات ناشرة للحرارة ومن العوامل الأخرى التي تؤثر على الانحلال نذكر الضغط حيث تؤدي زيادته إلى زيادة محسوسة في انحلال الغازات ولكنه لا يؤثر على انحلال الأجسام الصلبة والسائلة .


NaCl
Na+
Cl-
C+
H+
A-
OH-
H2O

٤- بعض القواعد العامة في انحلال المواد اللاعضوية في الماء :

تمتلك هذه القواعد أهمية كبيرة في التحليل الكيفي ، وأهم هذه القواعد ، هي :

a) جميع أملاح الصوديوم(Na^+) والبوتاسيوم(K^+) والنشادر(NH_4^+) منحلة ما عدا بعض الأملاح التي تشكل شوارد معقدة .

b) جميع أملاح الكلوريدات(Cl^-) والبروميدات(Br^-) واليودات(I^-) منحلة عدا الأملاح التابعة للفضة(AgCl) والرصاص($pbCl_2$) والزئبقي(Hg_2Cl_2).

c) جميع أملاح النترات(NO_3^-) والخلات(CH_3COO^-) والكلورات(ClO_3^-) والنتريدات(N^{3-}) وفوق الكلورات(ClO_4^-) منحلة عدا فوق كلورات البوتاسيوم($KClO_4$) والأمونيوم(NH_4ClO_4) ونتريد الفضة(Ag_3N) فتكون ضعيفة الانحلال .

d) جميع أملاح الكبريتات(SO_4^{2-}) منحلة عدا أملاح الباريوم($BaSO_4$) والسترونسيوم($SrSO_4$) والرصاص($pbSO_4$) أما كبريتات الفضة(Ag_2SO_4) والكالسيوم فضعيفة الانحلال.

e) جميع الأكاسيد(O^{2-}) والهيدروكسيدات(OH^-) غير منحلة في الماء عدا أكاسيد وهيدروكسيدات المعادن القلوية والأمونيوم والباريوم أما هيدروكسيد الكالسيوم والسترونسيوم فهي ضعيفة الانحلال

f) جميع أملاح الكربونات(CO_3^{2-}) والفوسفات(PO_4^{3-}) ضعيفة الانحلال عدا الأملاح التابعة للمعادن القلوية و الأمونيوم أما أملاح الكربونات والفوسفات الحامضية ، مثل : $Ca(HCO_3)_2$ و $Ca(H_2PO_4)_2$ فهي منحلة .

g) كل أملاح الكباريت(S^{2-}) المشتقة من حمض كبريت الهيدروجين(H_2S) ضعيفة الانحلال عدا كباريت المعادن القلوية والقلوية الترابية و الأمونيوم .

٥- تغيير صفات المحل :

تطرأ على المادة أو المحل بعض التغيرات عندما تنحل فيه مادة ما ، أهمها :

a. **انخفاض ضغط البخار**: يكون لضغط البخار فوق كل سائل في درجة حرارة معينة ، قيمة ثابتة وتبين التجربة أن ضغط بخار السائل ينخفض عند انحلال مادة غير متطايرة فيه والسبب في ذلك هو نشوء ارتباطات إضافية بين جزيئات المحل وجزيئات المادة المنحلة ، مما يؤدي إلى تناقص عدد الجزيئات المنتقلة إلى السطح ، هذا يفسر كون ضغط البخار لمحل فوق محلول هو أقل دائما من ضغط بخاره وهو نقي .

b. **تغير نقطة الغليان والتجمد** : يغلي سائل عندما يصبح ضغط بخاره مساويا للضغط الخارجي الواقع فوقه ، ولطالما وجدنا أن ضغط بخار لمحل نقي ينخفض عند انحلال مادة غير متطايرة فيه ، هذا يعني أن درجة غليانه

سوف ترتفع عندما يصبح محلولا أيضا . فلنفرض أنه لدينا محلا نقيا يغلي في درجة معينة من الحرارة وتحت ضغط جوي ثابت.

ومعين ولنضيف إليه كمية صغيرة من مادة قابلة للذوبان فيه ، إن أول ما نلاحظه هو انقطاع الغليان بسبب انخفاض ضغط بخار المحل ، و من أجل الوصول إلى حالة الغليان ثانية ، من الضروري رفع درجة الحرارة حتى تتحطم قوى الارتباط التي تنشأ بين جزيئات المحل والمادة المنحلة وتتحول من الحالة السائلة إلى الحالة البخارية حتى يتحقق التوازن ويتساوى ضغط بخار المحلول مع الضغط الخارجي المطبق .

كذلك الأمر بالنسبة لنقطة التجمد حيث يتجمد محل عندما يتساوى ضغط بخاره وهو في الحالة السائلة مع ضغط بخاره وهو في الحالة الصلبة ، أما بوجود مادة منحلة فيه فسوف يؤدي إلى انخفاض ضغط بخار المحل وبالتالي سيحدث تجمد المحلول في درجة أقل من درجة تجمد المحل النقي .

٦- المعلقات الغروية :

عندما ينحل ملح NaCl أو الغلوكوز $C_6H_{12}O_6$ في الماء فيتشكل لدينا محلول حقيقي يتميز بتركيب متجانس وبعدم وجود سطوح فصل بين المادة المنحلة والمحل ، ولكن هناك بعض المحاليل التي تبدو للعين المجردة متجانسة ولكن في الحقيقة غير ذلك ، ذلك لأننا نجد عندما تمر حزمة ضوئية عبرها بأنها مؤلفة من جسيمات صغيرة معلقة في المحل تسبب انحراف في مسار هذه الحزمة (انكسار أو انعكاس) ندعو هذا الفعل الضوئي بمفعول تندال وهو الذي يميز المحاليل الغروية عن المحاليل الحقيقية وندعو هذا النوع من المحاليل بالمحاليل الغروية (وهي عبارة عن تجمعات لجزيئات كبيرة أو ذرات صغيرة متجمعة) .

إذ تتألف الجملة الغروية من طورين متداخلين هما المحل وجزيئات المادة الغروية المبعثرة أو المعلقة .

والجمل الغروية أنواع : فمنها ما ينشأ عن تبعثر جسم صلب في سائل (القهوة) أو من تبعثر جسم سائل في سائل ويسمى مستحلب (مثل : الحليب) وهناك جملة غروية هلامية تنشأ من تبعثر جسم صلب في سائل (الجيلاتين وهلام الفواكه) وهناك جملة تنشأ عن تبعثر جسم صلب في غاز (الدخان) أو من تبعثر سائل في غاز (الضباب) .

٧- المحاليل الكهرليتية :

الكهرليتات هي المواد التي تعطي شوارد عند انحلالها وتنقل التيار الكهربائي . وهي على نوعين : حقيقية و كهرليتات غير حقيقية .

و الكهرليتات الحقيقية هي التي تكون في الأصل ذات بنية شاردية ، مثل : الأملاح NaCl.

أما الكهرليتات غير الحقيقية فهي المركبات التي تشكل شوارد فقط بعد انحلالها في الماء ، والمركبات الكيميائية التي تعد من هذا النوع من الكهرليتات هي التي تملك جزيئاتها رابطة مشتركة قطبية ، مثل : الحموض والقواعد حيث تتحطم الرابطة تحت تأثير عزم ثنائي القطب لجزيئات الماء وتتحرر بذلك الشوارد الموافقة ، مثال : حمض كلور الماء يتفكك عند انحلاله بالماء إلى شوارد الكلور وشوارد الهيدروجين التي تتحد مباشرة مع جزيئات الماء مشكلة شوارد الهيدرونيوم .

$$H\text{-}Cl \longrightarrow H^+ + Cl^-$$

$$H^+ + H_2O \longrightarrow H_3O^+$$

٨- تركيز المحاليل :

المحاليل نوعان محاليل مشبعة ومحاليل غير مشبعة ، أما المحاليل المشبعة التي تحتوي على كمية كافية من المادة المنحلة ولم تعد قادرة على حل كمية إضافية من المادة المنحلة .

أما المحاليل غير المشبعة : فهي إما أن تكون مركزة أي تحتوي على كمية كبيرة من المادة المنحلة دون الوصول إلى حالة الإشباع وإما أن تكون محاليل ممددة وتحتوي على كمية قليلة من المادة المنحلة .

وتتحدد كمية المادة المنحلة بالتركيز ويعبر عنه بعدة طرائق :

١. التركيز بالغرام في اللتر (g / L) : وهو كتلة المادة المنحلة مقدرة بالغرام في ليتر من المحلول (غ / ل) ، مثال : لتحضير محلول تركيزه 50 g / L من كلوريد الصوديوم نقوم بإذابة 50 g من NaCl في كمية من الماء المقطر في دورق حجمي ونكمل الحجم إلى اللتر .

٢. التركيز المولي الحجمي Molarity :

التركيز المولي الحجمي أو المولارية هو عدد الجزيئات الغرامية(عدد المولات) من المادة المنحلة الموجودة في ليتر من المحلول ،لذلك تكون واحداته mol / l أو M ويعطى بالعلاقة:

$$C_{M(mol/l)}=\frac{\frac{m(g)}{Ma(g/mol)}}{V(l)}$$

حيث:m كتلة المادة المنحلة و M_a الوزن الجزيئي للمادة المنحلة و V حجم المحلول بالليتر ، واذا كان حجم المحلول بالمليلتر فانه يتم تقسيم الحجم على 1000 ويتم حساب كمية المادة من العلاقة :

$$m=C_M.M_a.\frac{V(ml)}{1000}\ (g)$$

مثال : لتحضير محلول تركيزه 2 M من H_2SO_4 وزنه الجزيئي 98.08 g/mol يلزمنا x غرام من المادة المنحلة من H_2SO_4 المركز ونحسب x من العلاقة السابقة :

$$2 = x / 98.08 \quad \longrightarrow x = 196.16\ g$$

أي يوزن بدقة 196.16 g من H_2SO_4 ويوضع في دورق حجمي ويضاف الماء المقطر إليه حتى يصل الحجم إلى اللتر وبذلك يصبح المحلول حاويا على 2 M جزيئا من H_2SO_4 .

<u>٣.التركيز المولي الكتلي(المولالية) : Molality</u>

هو عدد الجزيئات الغرامية(عدد مولات)من المادة المنحلة الموجودة في 1000غ(كغ) من المحل النقي ، وتقاس بوحدة مول / كغ وتحسب من العلاقة :

المولالية = عدد مولات المذاب(مول) على كتلة المذيب(كغ)

مثال: أذيب ١٠ غ من السكر $C_{12}H_{22}O11$ (٣٤٢ غ/مول) في ٢٥٠ غ من الماء ، احسب تركيز المحلول الناتج بالمولالية .

الحل:

عدد مولات السكر= كتلة السكر÷الكتلة المولية للسكر=١٠ ÷ ٣٤٢ = ٠,٠٢٩ مول

المولالية = عدد مولات المذاب(مول) ÷ كتلة المذيب(كغ)

المولالية= ٠,٠٢٩ ÷ ٠,٢٥٠ = ٠,١١٧ مول/كغ

https://manara.edu.sy/

٤-النظامية: Normality

هي عدد المكافئات الغرامية من المادة المنحلة الموجودة في ليتر من المحلول وواحدته N أو eq /l وتعطى بالعلاقة :

$$C_{N(eq/l)} \frac{m(g)}{\frac{eq.wt(g/eq)}{V(l)}}$$

حيث:mكتلة المادة المنحلة و eq.wt الوزن المكافئ للمادة المنحلة : $eq.wt=\frac{Ma}{n}$

ويقسم الحجم على 1000 إذا حجم المحلول المحضر بالمليلتر وتحسب كمية المادة المنحلة من العلاقة:

$$m=C_N.\frac{Ma}{n}.\frac{V(ml)}{1000}(g)$$

والوزن المكافئ يساوي الوزن الجزيئي Mعلى التكافؤ n حيث n عدد المتبادلات من أيونات الهيدروجين أو الهيدروكسيل المتبادلة في تفاعل التعادل أو عدد الكترونات المكتسبة أو الممنوحة في تفاعل الأكسدة والإرجاع أو عدد الأيونات الموجبة إذا كانت المادة تشارك في تفاعل ترسيب .

مثال: كيف تحضر محلولا حجمه 1Lمن Na_2CO_3(106g/mol) وتركيزه 0.1N ، الحل :

نقوم بحساب كتلة المادة المنحلة m من العلاقة السابقة:

$$m=0.1 \times 106/2 \times 1 = 5.3g$$

نقوم بوزن 5.3g من Na_2CO_3 ونذيبها بالماء المقطر ونكمل الحجم حتى اللتر .

٥-النسبة المئوية الوزنية (w/w)% C :

وهي كمية المادة المنحلة مقدرة بالغرام في 100 g من المحلول ، مثال : لتحضير محلول 10% وزنا من NaOH يوزن 10 g من NaOH وتحل في 90 g من الماء المقطر .

٦- النسبة المئوية الحجمية (v/v)% C : وهي كمية المادة المنحلة مقدرة بالغرام في 100 ml من المحلول ، مثال : لتحضير محلول 10% حجما من NaOH يوزن 10 g من NaOH وتحل في كمية من الماء المقطر ثم يكمل الحجم إلى 100 ml

٧-الكسر (الجزيئي) المولي : Mol Fraction هو عدد الجزيئات الغرامية(عدد مولات) من المادة المنحلة إلى مجموع عدد الجزيئات الغرامية (عدد المولات)الموجودة من المواد في المحلول فإذا كان n_1 عدد الجزيئات المادة المنحلة و n_2 عدد جزيئات المحل فان الكسر المولي للمادة المنحلة يساوي :

$$X_1 = n_1 / n_1 + n_2$$

والكسر المولي للمحل:

$$X_2 = n_2 / n_1 + n_2$$

إن مجموع الكسور المولية للجزيئات المكونة للمحلول يجب أن تساوي الواحد أي :

$$X_1 + X_2 + \ldots\ldots\ldots\ldots = 1$$

مثال : احسب الكسور الجزيئية للماء وحمض الخل في محلول تركيزه 35% من حمض الخل في الماء .

الحل: إن كل 100 g من المحلول يحوي 35 g من حمض الخل (M = 60 g/mol) و 65 g من الماء (M=18 g/mol)

إن عدد جزيئات (عدد مولات) الماء يساوي :

$$n_1 = 65 / 18 = 3.611 \text{ mol}$$

وعدد جزيئات (عدد مولات) حمض الخل :

$$n_2 = 35 / 60 = 0.583 \text{ mol}$$

إن مجموع عدد مولات الحمض والماء تساوي:

$$n_1 + n_2 = 3.611 + 0.583 = 4.194 \text{ mol}$$

نحسب الكسر الجزيئي للماء :

$$X_1 = 3.611 / 4.194 = 0.861$$

نحسب الكسر الجزيئي للحمض :

$$X_2 = 0.583 / 4.194 = 0.139$$

إن مجموع الكسور الجزيئية :

$$X_1 + X_2 = 0.861 + 0.139 = 1$$

٨-قاعدة التصالب في حساب التركيز:

تستخدم قاعدة التصالب غالبا في حساب النسبة التي يجب مزجها من محلولين لا يتفاعلان مع بعضهما للحصول على محلول ممدد.

مثال: احسب حجم الماء الذي يجب إضافته إلى H_2SO_4 تركيزه 4 N للحصول على محلول تركيزه 1 N من H_2SO_4

نرسم إشارة التصالب ثم نكتب في أعلى الجهة اليسرى تركيز الحمض العالي وفي أسفل الجهة اليسرى تركيز الماء ثم نكتب التركيز المطلوب في الوسط بعد ذلك نطرحه من التركيز العالي للحمض ونكتبه في أسفل الجهة اليمنى ثم نطرح من التركيز المطلوب تركيز الماء(صفر) ونكتبه في أعلى الجهة اليمنى من التصالب .

إذن لتحضير المحلول المطلوب يجب أن تكون نسبة الماء إلى الحمض ، هي :

$$H_2O / H_2SO_4 = 3 / 1$$

وبالتالي يضاف ثلاثة حجوم من الماء إلى حجم واحد من حمض الكبريت المركز 4N للحصول على محلول حمض الكبريت تركيزه 1N .

ويعبر عن تركيز المحاليل:

a. بجزء من مليون $ppm=10^{-6}=mg/l=\mu g/ml$

b. أو بجزء من البليون $ppb=10^{-9}=\mu g/l=ng/ml$

c. أو بجزء من التريلون $ppt=10^{-12}=ng/l=pg/ml$

d. أو بالعيار g / ml

٩-التمديد وعلاقة التمديد: عندما يخفف محلول معلوم التركيز بالماء فان ذلك يؤدي إلى اختلاف تركيزه بعد التمديد عما عليه قبل التمديد غير أن كمية المادة المنحلة تبقى واحدة في الحالتين بحيث يمكن أن نكتب :

حجم المحلول الأصلي X تركيزه = حجم المحلول الممدد X تركيزه

مثال: كيف تحضر محلول حجمه 100 ml وتركيزه 30% من محلول تركيزه 75%

نطبق العلاقة السابقة : $30 * 100 = X * 75$

ومنه :

$$X = 30 * 100 / 75 = 40 \text{ ml}$$

إذن يؤخذ 40 ml من المحلول المركز ويمدد بإضافة 60 ml من الماء المقطر حتى يصبح الحجم 100 ml .

١٠ - علاقات تحويل تراكيز المحاليل :

١- إذا كان تركيز المحلول الأصلي بالمولاري C_M فانه يتم تحويله إلى التركيز المئوي $C_{\%}$ بتطبيق العلاقة :

$$C_{\%} = C_M M_a / 10\,\varrho$$

حيث M_a:الكتلة الجزيئية للمادة و ϱ : الكثافة

٢- إذا كان تركيز المحلول الأصلي بالنظامي C_N فانه يتم تحويله إلى التركيز المئوي $C_{\%}$ بتطبيق العلاقة :

$$C_{\%} = C_N \cdot E_a / 10\,\varrho$$

حيث E_a : المكافئ الغرامي للمادة: و ϱ : الكثافة

٣- إذا كان تركيز المحلول معطى بالمئوي $C_{\%}$ فانه يتم تحويله إلى التركيز المولاري بتطبيق العلاقة :

$$C_M = C_{\%} \cdot 10\,\varrho / M_a$$

٤- إذا كان تركيز المحلول معطى بالمئوي $C_{\%}$ فانه يتم تحويله إلى التركيز النظامي بتطبيق العلاقة :

$$C_N = C_{\%} \cdot 10\,\varrho / E_a$$

- الأسئلة -

١. **وضح مفهوم كل من** : المحل – المحاليل الغروية – الكهرليتات الحقيقية- التركيز المولي الحجمي(المولارية)- التركيز النسبي المئوي الوزني

٢. **علل ما يلي :**

a) يستطيع الماء إضعاف الروابط بين أيونات Mg^{2+} و Cl^- بمقدار ٨٠ مرة .

b) إن ازدياد حجم الشوارد يؤدي إلى تزايد انحلالية الراسب المتشكل .

c) أن ضغط بخار السائل ينخفض عند انحلال مادة غير متطايرة فيه .

d) تزداد انحلالية KI بازدياد درجة الحرارة ، بينما نلاحظ العكس انخفاض انحلالية LiCl .

٣. **ضع كلمة صح أمام العبارة الصحيحة وكلمة خطأ أمام العبارة الخاطئة ، ثم صحح العبارة الخاطئة:**

a) يتم التمييز بين المحاليل الحقيقية والمحاليل الغروية باستخدام مفعول زيمان

b) يتجمد محل عندما يتساوى ضغط بخاره وهو في الحالة السائلة مع ضغط بخاره وهو في الحالة الصلبة .

c) عند انحلال السكر في الماء لا تتشكل شوارد ، ويتم الانحلال نتيجة تشكل جسور هيدروجينية بين جزيئات الماء وجزيئات السكر .

d) لتحضير محلول من NaOH(40g/mol) تركيزه 1M وحجمه 500ml ، فانه تتم إذابة 20 g من NaOH في 500ml من الماء .

e) لتحضر محلول حجمه 100 ml وتركيزه 30% من محلول تركيزه 75% يؤخذ 40 ml من المحلول المركز ويمدد بإضافة 60 ml من الماء المقطر .

f) محلول $Ba(OH)_2$ تركيزه 0.1M فان تركيزه بالنظامي يساوي 0.2N .

g) محلول يحوي 20 g/l من $AgNO_3$(170g/mol) فان تركيزه يساوي 0.117N

https://manara.edu.sy/

- تمارين محلولة -

تمرين ١: كم غراما من كلوريد البوتاسيوم(74.5g/mol)يلزم لتحضير 500 ml من محلول تركيزه 0.1N

الحل : $m = 0.1 \times \frac{74.5}{1} \times \frac{500}{1000} = 3.72\ g$

تمرين ٢: احسب التركيز الجزيئي الحجمي M لمحلول حمض الكبريت تركيزه % 96 وكثافته

$\rho = 1.8355\ g / Cm^3$ وكيف تحضر منه محلولا تركيزه 3M وحجمه 250 ml

الحل : العلاقة التي يمكن بوساطتها حساب M ، هي : $C_{\%}\ 10\ \rho / M_a$

نعوض : $C_M = 96 \times 10 \times 1.8355 / 98 = 17.96\ M$

من أجل تحضير المحلول نطبق قانون التمديد :

حجم المحلول الأصلي x تركيزه = حجم المحلول المحضر x تركيزه

نعوض : $3 \times 250 = 17.96 \times V$ ومنه $V = 41.75$ ml

إذن نأخذ 41.75 ml من المحلول الأصلي ونمدده بالماء المقطر حتى الحجم 250ml فنحصل على محلول تركيزه 3M

تمرين ٣ : تذاب عينة قدرها 4.57 g من $BaCl_2.2H_2O$ (244 g/mol) في حجم من الماء المقطر ، ثم يمدد إلى 250 ml ، احسب تركيز المحلول بالنظامية N .

الحل : $C_N = \frac{4.57}{\frac{244}{2}} = \frac{4.57}{0.250} = 0.149\ N$

https://manara.edu.sy/

تمرين ٤ :كيف تحضر محلولا من NaOH(40g/mol) تركيزه 1M وحجمه 500ml ؟

الحل : $C_M = \frac{m}{\frac{Ma}{v}}$ ومنه $m = C_M \times M_a \times \frac{Vml}{1000} = 1 \times 40 \times \frac{500}{1000} = 20\ g$

إذن نقوم بوزن 20g من ملح هيدروكسيد الصوديوم ونذيبها بالماء المقطر ونكمل الحجم حتى 500ml فنحصل على محلول تركيزه 1M .

تمرين ٥ :كيف تحضر محلولا حجمه 100 ml وتركيزه 30% من محلول تركيزه 75% ؟

الحل : نطبق قانون التمديد :حجم المحلول الأصلي x تركيزه = حجم المحلول المحضر x تركيزه

نعوض :

$$30 \times 100 = 75 \times V$$

ومنه: $V = 40\ ml$

أي نأخذ 40ml من المحلول الأصلي ونمدده بالماء المقطر حتى الحجم 100 ml فنحصل على محلول تركيزه 30 %

تمرين ٦ : محلول $Ba(OH)_2$ تركيزه 0.1M فان تركيزه بالنظامي يساوي 0.2N .

الحل : $N = M \times n = 0.1 \times 2 = 0.2\ N\ (eq/l)$

تمرين ٧ : محلول يحوي 20 g/l من $AgNO_3$(170g/mol) ما هو تركيزه بالنظامي N ؟

الحل: $C_N = \frac{m}{eqwt} = \frac{m}{\frac{Ma}{n}}$

نعوض : $C_N = \frac{20}{\frac{170}{1}} = 0.117\ N(eq/l)$

تمرين ٨: إن نتائج تحديد الحديد في عينة دواء كانت كالتالي : 10.56,10.40,10.51,10.35 mg/g ،

والمطلوب احسب ما يلي :

a)المعدل (القيمة المتوسطة) $\overline{X}$ وذلك بعد التأكد من أن القيمة 10.56 لا تشكل خطأ شاذا ، علما أن قيمة المعامل Q الجدولية تساوي : $Q_{tab} = 0.76$

b)المدى R .

c)الانحراف القياسي S.

d)الانحراف القياسي النسبي المئوي RSD .

e)احسب حد الكشف لطريقة التحليل المستخدمة إذا كان ميل المنحني العياري يساوي 0.33 عند تركيز يساوي 0.1 mg/g

f)احسب المجال الذي تقع ضمنه القيمة الحقيقية (المتوسطة) عند احتمال (مستوى) ثقة p=0.95 ومعامل ستيودنت فيشر يساوي $t_{p,f} = 3.182$

الحل: a) حساب المعامل Q :

$$Q_{ex} = \frac{x_{j-xi}}{x_{max-x_{min}}}$$

نعوض :

$$Q = \frac{10.56-10.51}{10.56-10.35} = 0.24$$

نلاحظ أن: $Q_{ex} < Q_{tab}$ والقيمة : 10.56 لا تشكل خطأ شاذا ولا داعي لاستبعادها من حساب المعدل .

حساب المعدل :

$$\bar{X} = \frac{\Sigma x_i}{n}$$

$$\bar{X} = \frac{10.56+10.40+10.51+10.35}{4}$$

ومنه $\bar{X} = 10.45$ mg/g

b) حساب المدى

$$R = 10.56 - 10.35 = 0.21$$

c) حساب الانحراف القياسي $S = \sqrt{\frac{(xi-\overline{x})2}{n-1}}$

نعوض :

$$S = \sqrt{\frac{(10.56-10.45)2+(10.40-10.45)2+(10.51-10.45)2+(10.35-10.45)2}{4-1}} = 0.097$$

d) حساب الانحراف المعياري النسبي المئوي

$$R.S.D = \frac{S*100}{\bar{x}}$$

نعوض : R.S.D = 0.097x100 / 10.45 = 0.92 %

e) حساب حد الكشف لطريقة التحليل المستخدمة :

$L = \frac{2S*C}{m}$ حيث m يرمز إلى ميل المنحني العياري

نعوض : $L = \frac{2*0.097*0.1}{0.33} = 0.058$ mg/g

f) حساب حد الثقة : $CL = \overline{X} \pm \frac{tp,f*S}{\sqrt{n}}$

نعوض : $CL = 10.45 \pm \frac{(3.182)(0.097)}{\sqrt{4}} = 10.45 \pm 0.15$

إذن مجال الثقة : CL = 10.30 ⟶ 10.60

إذن نثق بأن القيمة الحقيقية $\overline{X}$ = 10.45 تقع بنسبة 95% ضمن المجال

CL = 10.30 ⟶ 10.60

https://manara.edu.sy/

الفصل الثالث: المبادئ الأساسية في التوازنات الكيميائية

Basic principles in Chemical Equilibrium

مقدمة :

لكي نحصل على إشارة تحليلية مثالية ، يجب توجيه التفاعل أو العملية الموجهة المرغوب فيها من خلال التأثير على جهته من ناحية وعلى عمق جريانه وسرعته من ناحية أخرى ، لذلك علينا أن نتعرف على كيفية استخدام القوانين التر وديناميكية والقوانين الحركية .

تدرس العمليات التر وديناميكية فقط الحالة الابتدائية والنهائية للجملة ، ولا تأخذ بالحسبان الطريق الذي ستسلكه العملية أو التفاعل الكيميائي ولا سرعتها الحركية .

يمكن الاعتماد على استخدام القوانين التر وديناميكية من أجل اختيار شروط جريان التفاعل الكيميائي في الاتجاه المطلوب وبالشدة المطلوبة .

بينما تساعدنا الحركية في معرفة كيفية تسريع التفاعلات الكيميائية وتبطيئها . ومن المعروف أنه يمكن الاعتماد على الاختلاف في سرعات التفاعلات في معالجة طرائق تحديد المواد عند وجودها معا .

١-الوحدة الأولى :التوازن الكيميائي Chemical Equilibrium:

ليكن لدينا التفاعل الكيميائي التالي :

$$aA + bB \leftrightarrow cC + dD$$

https://manara.edu.sy/

يتحقق التوازن الكيميائي عندما يكون $\Delta G = 0$ ويمكن التعبير عن تغير طاقة جيبس الحرة للتفاعل السابق بالعلاقة التالية :

$$\Delta G^0 = -RT \ln [C]^c [D]^d / [A]^a [B]^b$$

والقيمة الموجودة تحت إشارة اللوغاريتم تدل على علاقة ثابت التوازن K^0 التي تتعلق بدرجة الحرارة والضغط وبطبيعة المذيب .

ولكن لا بد من الإشارة إلى أن هناك العديد من الحالات التي لا تدخل فيها المواد في عبارة ثابت التوازن ، مثل المواد الصلبة والسوائل النقية خاصة المذيبات منها والممددة بدرجة كافية والغازات عند الضغط 1 atm تقع جميعها في حالات قياسية ومن الواضح أن تكون $G = G^0$.

مثال : ندرس تفاعل تفكك أكسيد النحاس الصلب في وسط حمضي :

$$CuO(s) + 2H^+ \leftrightarrow Cu^{2+} + H_2O$$

وتكتب عبارة ثابت التوازن :

$$K^0 = [Cu^{2+}] / [H^+]^2$$

تسمح قيمة ثابت التوازن بتقدير جهة جريان التفاعل الكيميائي وعمقه . إذا كان $K^0 > 1$ يكون من السهل جريان التفاعل نحو اليمين ويمكن التعبير عن ثابت التوازن بعلاقة تربط كلا من انتالبية و أنتروبية الجملة بحيث يصبح بالشكل التالي :

$$\ln K^0 = -\Delta G^0 / RT = -\Delta H^0 / RT + \Delta S^0 / R$$

ومن الجدير بالذكر أن عبارة ثابت التوازن وقيمته تحسب بوساطة الصيغة التي تكتب بالاعتماد على المعادلة الكيميائية ، حيث يصبح التوازن بين المادتين A و B والمركب الناتج AB داخل المحلول على النحو التالي :

١. توازن تفكك للمركب AB:

$$AB = A + B$$

يعطى ثابت التوازن لهذا التفكك بالعلاقة:

$$K_d\ (\text{تفكك}) = \frac{[A][B]}{[AB]}$$

٢- توازن اتحاد بين المادتين A و B:

$$A + B = AB$$

في هذه الحالة يمكن أن نكتب:

$$K_f\ (\text{اتحاد}) = \frac{[AB]}{[A][B]}$$

ومن الواضح أن: K_f(ارتباط) = 1 / K_d(تفكك)، لأن 1 = K_d (تفكك) × K_f (اتحاد).

يجب التذكير – أيضاً - أن كتابة المعادلة الكيميائية تعكس فقط المعاملات التي تعبر عن كمية المواد المشاركة في التوازن، ولكن دون التعرض لآلية هذا التوازن (يدخل هذا خارج مجال التر وديناميك). فمثلاً، ليكن التوازن التالي:

$$H_2S \rightleftharpoons 2H^+ + S^{2-}$$

$$K = \frac{[S^{2-}][H^+]^2}{[H_2S]}$$

إن هذه الطريقة في التعبير عن ثابت توازن تشرد الحمض H_2S لا تعكس حقيقة ما يجري داخل المحلول، فالواقع، أن هذا التفاعل يتم على مرحلتين هما:

$$H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^- \quad ; \quad K_1 = \frac{[HS^-][H^+]}{[H_2S]}$$

$$HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{2-} \quad ; \quad K_2 = \frac{[S^{2-}][H^+]}{[HS^-]}$$

ويعبر عن علاقة ثابت التشرد الكلي بالشكل التالي:

$$K = K_1 \cdot K_2$$

يطلق على الثابتين K_1 و K_2 اسم الثوابت المرحلية للتوازن.

٢- **سرعة التفاعل** Rate of Reaction:

ينبغي عند دراسة التفاعلات التي تستخدم في الكيمياء التحليلية إبراز تركيز المواد المتفاعلة ودرجة الحرارة ووجود المحفز . أما عند دراسة المحاليل اللامائية فيجب الاهتمام بطبيعة

المذيب للتحكم بسرعة التفاعل الكيميائي وخاصة عند استخدام طرائق الاستخلاص والكروماتوغرافيا .يمثل سرعة التفاعل التالي :

$$mA + nB \leftrightarrow pC + qD$$

تغير تركيز أحد المكونات الناتجة أو أحد المكونات المتفاعلة بالنسبة للزمن :

$$V = dC_D / dt = - dC_A / dt$$

ويطلق على المعادلة التي تبين علاقة سرعة التفاعل بالتركيز اسم المعادلة الحركية التي تكتب في الحالة العامة بالشكل التالي : $\nu = k\, C^m_A . C^n_B$

حيث يمثل k ثابت سرعة التفاعل، C_A و C_B – تراكيز المواد المتفاعلة مقدرة mol/l، n و m – الأعداد الدالة على عدد مولات كل من المادتين A و B المتفاعلتين على الترتيب، ويمثل المقدار $(m + n)$ مرتبة التفاعل. قد تكون مرتبة التفاعل ممثلة بعدد صحيح، أو عدد كسري.

يُطلق على التفاعلات التي تتألف من مادة كيميائية أولية واحدة، اسم التفاعلات من المرتبة الأولى، أما إذا كانت المادة الأولية المتماثلة في التفاعلات الكيميائية متكررة مرتين أو ثلاث مرات، فتُدعى التفاعلات من المرتبة الثانية أو الثالثة على الترتيب.

٢-١ العوامل المؤثرة في سرعة التفاعل Factors Effecting Reaction Rate:

١. طبيعة وتركيز المواد المتفاعلة .
٢. طبيعة المذيب .
٣. درجة الحرارة .
٤. الضغط .
٥. القوة الشاردية للمحلول .
٦. وجود المحفزات .
٧. وجود الشوائب .
٨. حجم وعاء التفاعل وشكله

٣- أنماط التوازنات : Balance Patterns

يمكن كتابة ثوابت توازن لعدد من أنماط العمليات الكيميائية . ويمكن أن تمثل التوازنات تفكك (حمض ، أساس ، ذوبان) أو تشكيل معقدات أو تفاعلات أكسدة – إرجاع أو توزعا بين طورين (الاستخلاص بمنظومة ماء أو مذيب لا مائي – مذيب ، الامتزاز من الماء على سطح كما في الكروماتوغرافيا ....) .

https://manara.edu.sy/

وثوابت التوازن لهذه العمليات هي : K_a ثابت الحموضة و K_{sp} جداء الذوبان و K_f ثابت التشكل و K_{eq} ثابت توازن تفاعل و K_D معامل التوزع .

٤- الفعالية و معاملات الفعالية : Effectiveness and effectiveness factors:

يدعى التركيز الفعال لأيون بوجود كهر ليت فعالية الأيون . ويمكن استخدام الفعالية للتعبير كميا عن تأثير الأملاح على ثوابت التوازن ، وتكون الفعالية مهمة في القياسات الكمونية .

تعرف فعالية أيون $a_i = c_i f_i$ حيث c_i تركيز الأيون و f_i معامل الفعالية .

يعبر عن التركيز بالمولية الحجمية وكذلك يعبر عن الفعالية ، أما معامل الفعالية فهو بدون أبعاد ويتغير معامل الفعالية بتغير العدد الكلي للأيونات في المحلول وبتغير شحناتها .

وتكون قيمة معامل الفعالية لكهرليت بسيط في محلول مخفف تركيزه أقل من $10^{-4}M$ قريبة من الواحد وبالتالي تكون الفعالية مساوية التركيز وعندما يزداد تركيز الكهرليت ينخفض معامل الفعالية وتصبح الفعالية أقل من التركيز.

يظهر مما سبق أن معامل الفعالية تابع للتركيز الكلي للكهرليت في المحلول . وتقيس القوة الأيونية تركيز الكهرليت الكلي وتعرف بالعلاقة :

$$\mu = \frac{1}{2} \Sigma C_i Z_i^2$$

مثال : احسب القوة الأيونية لمحلول مؤلف من 0.30M من NaCl و 0.20M من H_2SO_4

يتم حساب معاملات الفعالية من معادلة ديباي – هوكل :

$$-\log f_i = 0.51 Z_i^2 \sqrt{\frac{\mu}{1+\sqrt{\mu}}}$$

يتضمن المقدار 0.51 القوة ثابت العزل الكهربائي للمذيب .

مثال : احسب معاملات الفعالية ل K^+ و SO_4^{2-} في محلول 0.020M من كبريتات البوتاسيوم .

- الأسئلة -

١. **ضع كلمة صح أمام العبارة الصحيحة وكلمة خطأ أمام العبارة الخاطئة ، ثم صحح العبارة الخاطئة :**

a) تدرس العمليات التر وديناميكية فقط الحالة الابتدائية والنهائية للجملة ، ولا تأخذ بالحسبان الطريق الذي ستسلكه العملية أو التفاعل الكيميائي ولا سرعتها الحركية .

b) ليكن لدينا التفاعل الكيميائي التالي :

$$aA + bB \leftrightarrow cC + dD$$

يتحقق التوازن الكيميائي عندما يكون $\Delta G = 0$

c) عند دراسة المحاليل اللامائية فيجب الاهتمام بطبيعة المذيب للتحكم بسرعة التفاعل الكيميائي وخاصة عند استخدام طرائق الاستخلاص والكروماتوغرافيا .

d) يدعى التركيز الفعال لأيون بوجود كهر ليت فعالية الأيون .

٢. **اكتب عبارة ثابت التوازن K^0** لتفاعل تفكك أكسيد النحاس الصلب في وسط حمضي ، وماذا يستفاد من قيمة هذا الثابت ؟

٣. **احسب القوة الأيونية** لمحلول مؤلف من 0.30M من NaCl و 0.20M من H_2SO_4

٤. **احسب معاملات الفعالية** ل K^+ و SO_4^{2-} في محلول 0.020M من كبريتات البوتاسيوم .

الوحدة الثانية: جداء الانحلال Solubility Product

١- **جداء الانحلال:** Solubility Product:

إذا كان لدينا التوازن التالي: $A_mB_n \leftrightarrow mA + nB$

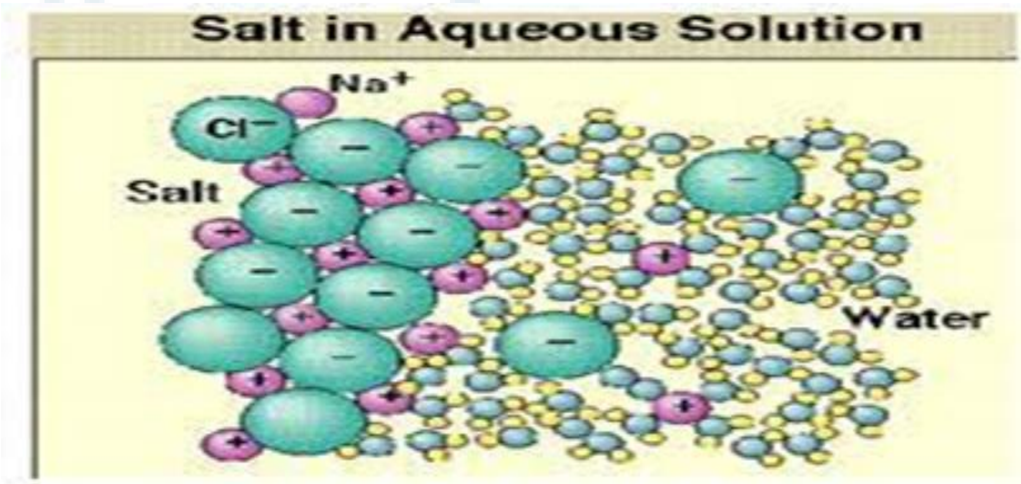
يطلق على الثابت الترموديناميكي لهذا التوازن بين مركب قليل الانحلال وشوارده في المحلول ، اسم جداء الانحلال الترموديناميكي K_{sp}^0 الذي يعبر عنه بالعلاقة التالية :

$$K_{sp}^0 = a_A^m \cdot a_B^n$$

يفضل استخدام التراكيز مكان الفعاليات ويطلق في هذه الحالة على جداء الانحلال اسم جداء الانحلال الحقيقي أو التركيزي و تكتب العلاقة السابقة بالشكل :

$$K_{sp} = [A]^m . [B]^n$$

مثال : ما هو جداء انحلال راسب فوسفات الكالسيوم .



https://manara.edu.sy/

٢-الانحلالية: Solubility

تعبر الانحلالية عن التركيز الكلي للمادة في محلولها المشبع ، ومن ثم فهي تعبر عن تراكيز جميع الصيغ التي توجد بها المادة المحددة في المحلول .

فمثلاً، يمكن للمركب $Fe(OH)_3$ في محلول مائي مشبع، أن يشارك في الجسيمات Fe^{3+}، و $Fe(OH)_2^+$ ، و $Fe(OH)_3$ ، و $Fe_2(OH)_2^{4+}$ ، وأشكال أخرى.

مثال: ما انحلالية الراسب AB الذي يتشكل بإضافة كمية زائدة من الكاشف B والذي يترافق وجوده مع أشكال معقدة AB_2 , AB_3 , ..., AB_n.

والانحلالية الكلية هي عبارة عن مجموع الانحلالية الجزيئية K_0 و الانحلالية الشاردية

$$S=\sqrt[m+n]{\frac{Ksp}{m^m n^n}}$$ ،

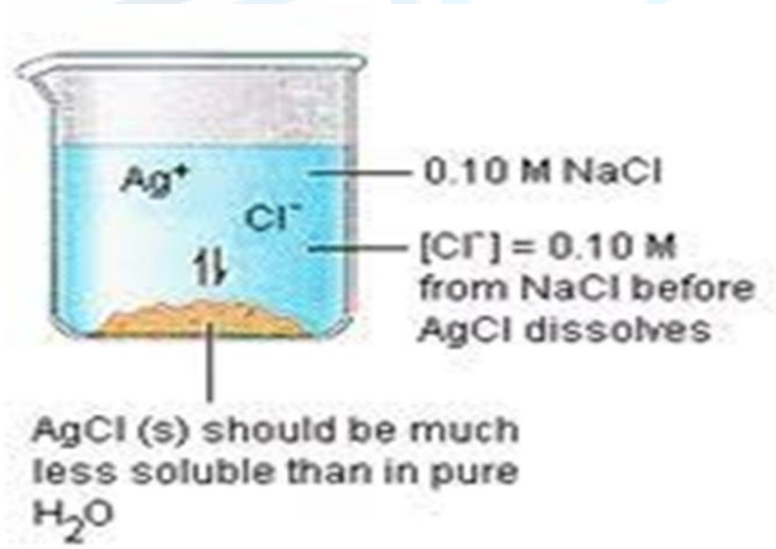
جامعة المنارة
MANARA UNIVERSITY

ويعبر عن ذلك بالعلاقة التالية :

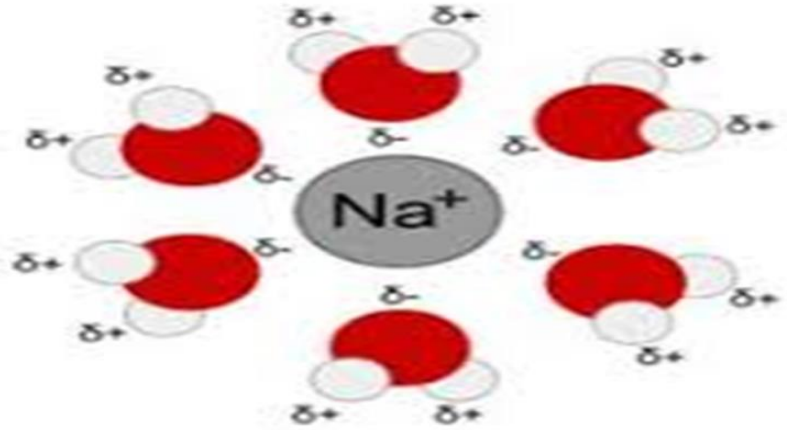
$$S = K_0 + \sqrt{Ksp}$$

تدعى الانحلالية المشروطة بوجود جزيئات معتدلة A_mB_n الانحلالية الجزيئية. فمثلا، من أجل التوازن:

$$A_mB_n(\text{صلب}) \rightleftharpoons A_mB_n(\text{محلول})$$



https://manara.edu.sy/



إماهة شاردة الصوديوم

يمكن التعبير عن ثابت التوازن بالشكل التالي:

$$K_0 = [A_mB_n(sol.)] = S_0$$

لقد تبين أن الانحلالية الجزيئية لا تتعلق بتركيز الشاردة(خلافا للانحلالية الشاردية)، وهي ثابتة عند شروط معينة، من درجة حرارة وضغط محددين.

والانحلالية الجزيئية لراسب ضعيف الانحلال تساوي :

$$K_0 = ß \cdot K_{sp}$$

ويمكن التوصل إلى علاقة مشابهة من أجل حمض HA ضعيف الانحلال:

$$K_o = S_o = \frac{K_{sp}}{K_q}$$

تتعلق الانحلالية الجزيئية والشاردية نسبياً بطبيعة الكهرليت. فمن أجل الكهرليتات القوية يكون $\sqrt{K_{sp}} >> K_o$ ، ومن ثم فإن الانحلالية تساوي:

$$S = \sqrt{K_{sp}}$$

أما إذا كان هناك زيادة لإحدى الشوارد، فإن الانحلالية الشاردية تتفق مع المعادلتين

$$S = 1/n \sqrt[n]{K_{sp}/(C_A)^m} \quad \text{و}$$

$$S = 1/m \sqrt[m]{K_{sp}/(C_B)^n}$$

السابقتين، وتتناقص مساهمة الانحلالية الجزيئية حتى من أجل الكهرليتات القوية. يمكن أن تصبح الشوارد التي تشكل مركبات قليلة الانحلال، متحللات قوية، وتحسب تراكيز هذه المتحللات بصورة مشابهة للانحلالية الجزيئية.

مثال: احسب الانحلالية الكلية S لراسب AgCl في محلوله المشبع ، مع العلم أن :

$$ß = 5.0 \times 10^{2} \quad \text{و} K_{sp} = 1.8 \times 10^{-10}$$

٣-العوامل المؤثرة في الانحلالية: Factors Effecting Solubility:

٣-١ تأثير الشاردة المشتركة Common Ion Effect.

أن زيادة تركيز الشاردة المشتركة تُؤدي إلى تناقص الانحلالية. تُدعى هذه الظاهرة مفعول الشاردة المشتركة، التي تستخدم في التحليل الوزني والكمي للمركبات قليلة الانحلال. ولكن يُلاحظ ارتفاع انحلالية الراسب عند إضافة الشاردة بكمية كبيرة جداً، وهذه الظاهرة تُدعى ظاهرة الأثر الملحي (salt effect)، أو

https://manara.edu.sy/

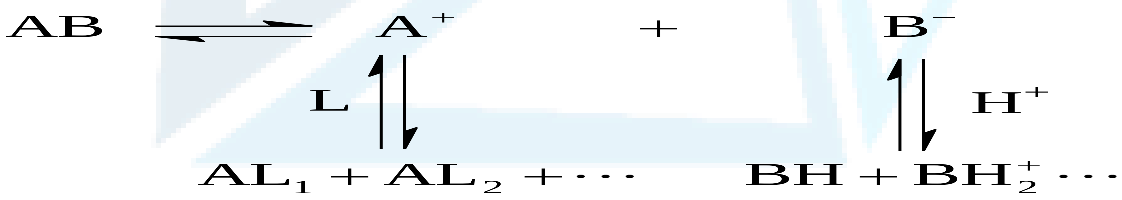
ما يُعرف تحت اسم تأثير القوة الشاردية. وتزداد انحلالية الراسب – أيضاً - نتيجة لجريان التفاعلات الكيميائية المشكلة للمعقدات المنحلة

$$AgCl + Cl^- \leftrightarrow AgCl_2^-$$

٣-٢ <u>تأثير التفاعلات الجانبية</u> **Effect of Supplemental Reactions :**

يمكن لشوارد الراسب أن تدخل في التفاعل مع مكونات المحلول، ومع الشوارد الموجبة والسالبة الناتجتين من تفاعل البرتنة الذاتية للمذيب، والشوارد الخاصة، والمواد الثابتة. ويُعبر عن الانحلالية الكلية للراسب في هذه الحالة بإدخال تراكيز جميع الأشكال التي تكونها الشاردة الموجبة منه، أو الأشكال التي تكونها الشاردة السالبة منه.

ليكن، على سبيل المثال، الراسب AB الذي يتفكك بالشكل التالي:



نلاحظ على المخطط دخول الشق الموجب من الراسب المتفكك في تفاعل إضافي، مع المرتبطة مشكلاً مجموعة من المعقدات AL_n، بينما يدخل الشق السالب في تفاعل مع البروتونات H^+ مشكلاً الحموض BH_n. وهنا تعالج الحالة بوجود فائض من الشاردة المشتركة وتكون الانحلالية الكلية :

$$S = C_A = C_B = [A] + [AL] + [AL_2] + \cdots = [B^-] + [BH] + \cdots$$

٣-٣ <u>تأثير تشكيل المعقدات</u> **Effect of complex formation on Solubility of Precipitation**

تُسبب عمليات تشكيل المعقدات انخفاضاً في تركيز التوازن لشوارد المركب القليل الانحلال في محلوله المشبع، وينتج من ذلك انزياح للتوازن في الجملة محلول – راسب، وهذا ما يُؤدي إلى انحلال الراسب.

مثال : يرافق إدخال NH_3 إلى محلول مشبع من AgI تشكل معقدات شار دية $AgNH_3^+$ و $Ag(NH_3)_2^+$ ، وتتغير قيمة الانحلالية نتيجة للتوازنات الجديدة داخل المحلول:

$$AgI \rightleftharpoons Ag^+ + I^-$$

$$Ag^+ + NH_3 \rightleftharpoons AgNH_3^+ \quad ; \quad \beta_1 = \frac{[AgNH_3^+]}{[Ag^+]\cdot[NH_3]}$$

$$Ag^+ + 2NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+ \quad ; \quad \beta_2 = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+]\cdot[NH_3]^2}$$

تمثل الانحلالية المجموع الكلي لشوارد الفضة:

$$S = C_{Ag^+} = [Ag^+] + [AgNH_3^+] + [Ag(NH_3)_2^+]$$

٤-٣ تأثير القوة الشاردية Effect Of Ionic Strength.

تُؤدي زيادة القوة الشاردية لمحلول إلى تناقص معامل فعالية شوارد الراسب، وزيادة جداء الانحلالية الحقيقي، ومن ثم إلى زيادة انحلالية الراسب. وهذا ما أطلق عليه اسم ظاهرة الأثر الملحي التي تم التعرض لها فيما سبق ذكره.

إن تأثير القوة الشاردية في التطبيقات العملية أضعف بكثير من جريان التفاعلات الجانبية، وتأثير الشاردة المشتركة .

٥-٣ تأثير درجة الحرارة و المذيب Temperature and Solvent Effect Of :

يُؤثر كل من درجة الحرارة والمذيب في قيمة K_{sp}^o ، ومن ثم يُؤثران في انحلالية الراسب. إذ إن K_{sp}^o يرتبط بالانتالبية والانتروبية بالعلاقة التالية:

$$\ln K_{sp}^o = -\frac{\Delta G^o}{RT} = -\frac{\Delta H^o}{RT} + \frac{\Delta S^o}{R}$$

وتتحدد خاصة تأثير درجة الحرارة في قيمة K_{sp}^o من خلال إشارة ΔH^o :

١. عندما $\Delta H^{o} < 0$ (عمليات ناشرة للحرارة) تتناقص قيمة K_{sp}^{o} مع رفع درجة الحرارة.

2.عندما $\Delta H^{o} > 0$ (عمليات ماصة للحرارة) تتزايد قيمة K_{sp}^{o} مع رفع درجة الحرارة.

تُستخدم زيادة انحلالية الراسب عند التسخين في التحليل الوزني، من أجل الحصول على رواسب كبيرة البلورات، بينما يُستخدم الانخفاض عند التبريد من أجل ترسيب أكبر لكل المادة.

يُؤثر المذيب بقوة في انحلالية الرواسب، فالراسب المكون من الشوارد اللاعضوية، كما هو معروف، أكثر انحلالاً في الماء منها في المذيبات العضوية. وعلى العكس، فإن الرواسب التي تحتوي على مجموعات عضوية كبيرة محبة للماء (مثل ثنائي ميثيل جليوكسيمات النيكل، أوكسي كينولات، ثنائي ايتيل ثنائي ثيوكاربامينات، استيل أسيتون المعادن)، أكثر انحلالاً في المذيبات العضوية. تعتمد طرائق الاستخلاص الكثيرة للفصل والتركيز على الانحلاليات المختلفة للمواد في مذيبات ذات طبيعة مختلفة. وتُستخدم إضافة المذيبات العضوية في الماء في تطبيقات التحليل، من أجل زيادة، أو إنقاص انحلالية المواد. فمن أجل زيادة الترسيب الكامل لكبريتات الكالسيوم من المحاليل المائية يضاف إليها الإيثانول.

-الأسئلة-

١. **وضح مفهوم كل من** : جداء الانحلال التر وديناميكي – الانحلالية الكلية – مفعول الشاردة – الانحلالية الجزيئية –الانحلالية الشاردية

٢. **علل ما يلي :**

a) إن إضافة الشاردة المشتركة بكميات قليلة يؤدي إلى انخفاض انحلالية الراسب المتشكل .

b) إن إضافة الشاردة المشتركة بكميات كبيرة يؤدي إلى ازدياد انحلالية الراسب المتشكل .

c) إن تشكل معقدات مع إحدى الأيونات المشكلة لراسب ما تؤدي إلى ازدياد انحلاليته .

إن ازدياد القوة الأيونية تؤدي إلى ازدياد انحلالية الراسب المتشكل .

الفصل الرابع: مبادئ وحسابات التحليل الحجمي

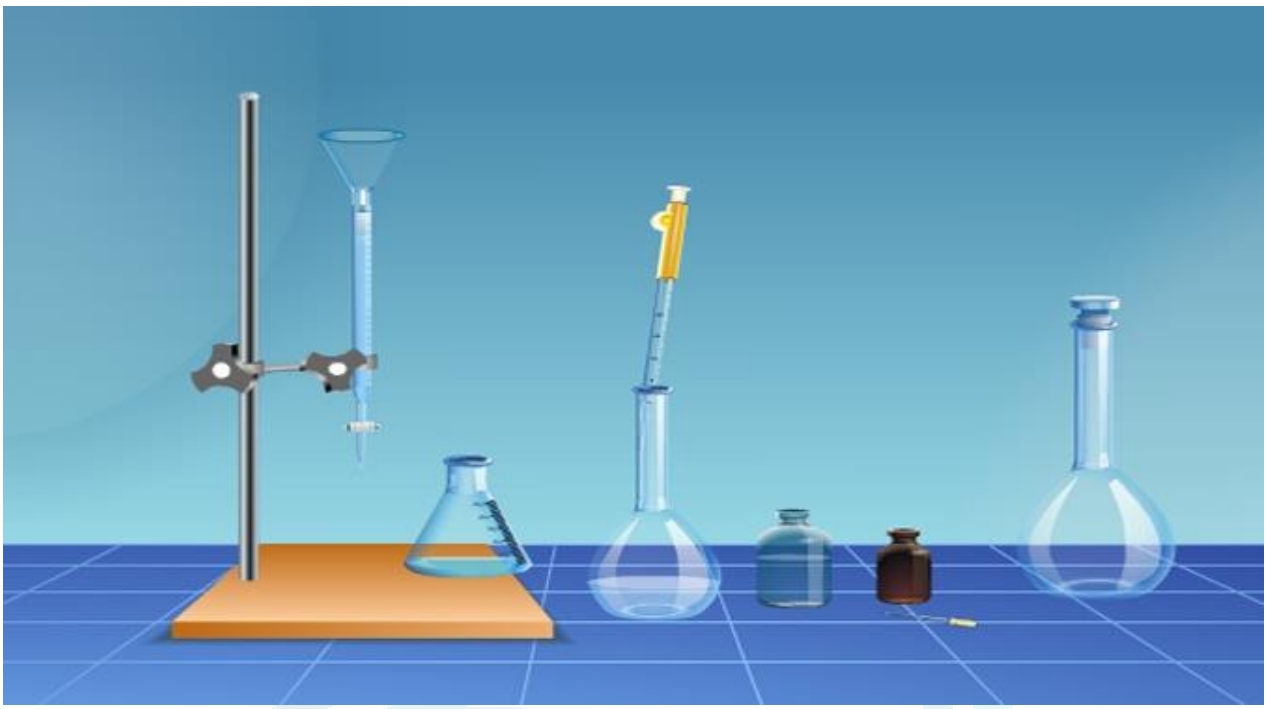
Principles and calculations of volumetric analysis

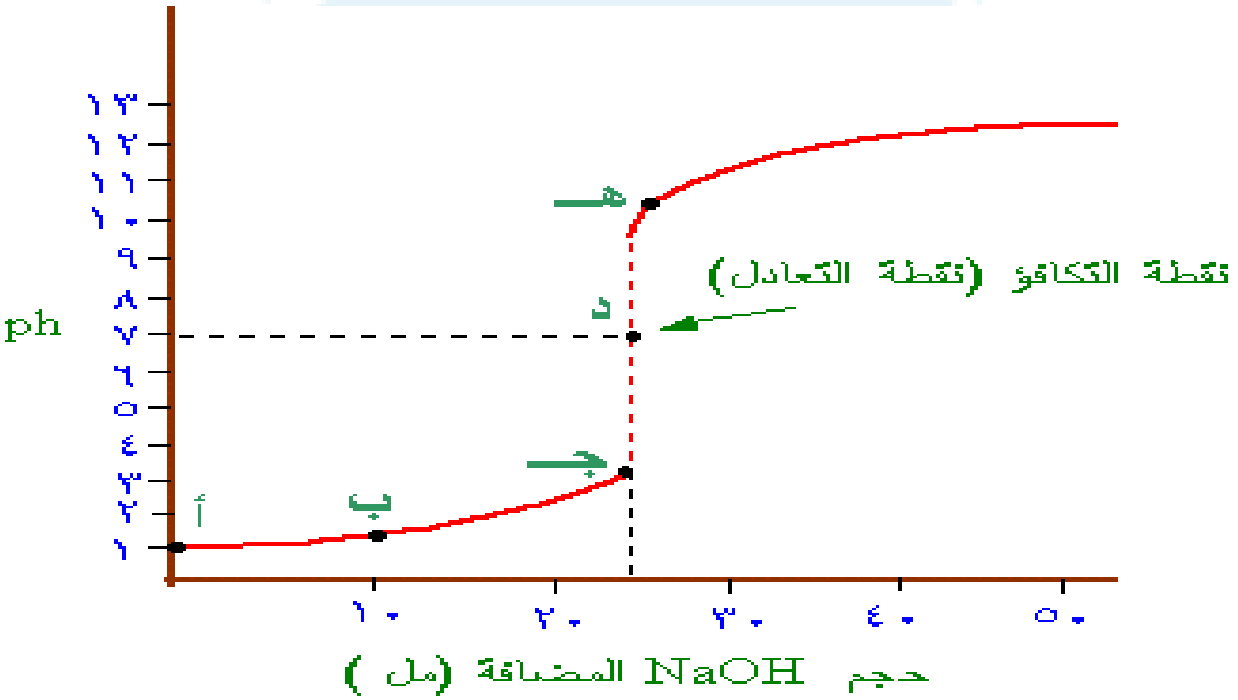
العناصر الأساسية في التحليل الحجمي:

١-**المعايرة:** وهي العملية التي نحدد من خلالها كمية مركب في محلول عن طريق معرفة الكمية المستهلكة من كاشف قياسي معروف التركيز.

٢-**المحلول القياسي:** هو كاشف كيميائي يحضر من مادة قياسية تركيزه معروف ومحدد بدقة عالية. ويحضر **بطريقة أولية مباشرة** (إذا كانت المادة القياسية نقية، مثال: يتم تحضير محلول قياسي من ثنائي كرومات البوتاسيوم $K_2Cr_2O_7$ وذلك بأخذ وزنة محددة توافق التركيز المطلوب تحضيره من الملح الثنائي للكرومات وتذاب وتمدد إلى حجم محدد) .

أو بطريقة **ثانوية غير مباشرة** (إذا احتوت المادة القياسية على شوائب، مثال: يتم تحضير محلول قياسي من برمنغنات البوتاسيوم $KMnO_4$ بشكل غير مباشر وذلك بإذابة كمية من ملح البرمنغنات وتمديدها إلى حجم محدد، ثم تعاير مع كاشف قياسي تركيزه محدد من أجل تحديد تركيز محلول البرمنغنات).





https://manara.edu.sy/

يجب أن تتوفر في المادة القياسية الشروط التالية:

١-النقاوة العالية .

٢-ثباتيه عالية .

٣-غياب ماء التبلور.

٤-وزنها المكافئ عالي نسبيا .

ويجب أن يتمتع المحلول القياسي المحضر بالخواص التالية:

١. أن يبقى تركيزه ثابتا خلال فترة طويلة.

٢. أن يكون تفاعله سريعا.

٣.أن يكون تفاعله تاما.

٤ . أن يوصف تفاعله مع المادة المدروسة بمعادلة كيميائية موزونة.

٥ . أن تتوفر طريقة مناسبة لكشف نقطة التكافؤ.

الحسابات المتعلقة بالتحليل الحجمي:

يستخدم غالبا مفهوم الوزن المكافئ (eq. wt.) أوميلي الوزن المكافئ (meq. Wt.) كأساس في الحسابات الحجمية.

- الوزن المكافئ في تفاعلات التعديل: الوزن المكافئ لمادة تشارك في تفاعل تعديل بأنه الوزن الذي ساهم أو يتفاعل مع وزن جزيئي غرامي من شاردة الهيدروجين (أو هو عدد أيونات الهيدروجين والهيدروكسيل المتبادلة)

مثال: ما هوالوزن المكافئ لكل من:

HCl و $Ba(OH)_2$ و H_2SO_4.

- الوزن المكافئ في تفاعلات الأكسدة والإرجاع: هو الوزن الذي ينتج أو يستهلك بصورة مباشرة أو غير مباشرة جزيئا واحدا من الالكترونات (أو هو عدد الالكترونات المكتسبة أو الممنوحة).

مثال: لديك التفاعل التالي:

$$5C_2O_4^{2-} + 2\,MnO_4^- + 16\,H^+ \longrightarrow 10\,CO_2 + 2\,Mn^{2+} + 8H_2O$$

نكتب التفاعلات النصفية لكل من البرمنغنات والأكزالات :

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \leftrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

الوزن المكافئ لأيون البرمنغنات= $\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{5}$

$$C_2O_4^{2-} \leftrightarrow 2CO_2 + 2e^-$$

الوزن المكافئ لأيون الأكزالات= $\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{2}$

ما هو الوزن المكافئ لكل من أيون البرمنغنات و أيون الأكزالات؟ ذكرت الإجابة أعلاه

https://manara.edu.sy/

- **الأوزان المكافئة في تفاعلات الترسيب وتشكل المعقدات:**

نعرف الوزن المكافئ لكاشف مرسب في تفاعل ترسيب أو لكاشف يشكل معقدا بأنه الوزن الذي يتفاعل أو يثبت وزن صيغي غرامي من الشاردة الموجبة المتفاعلة إذا كانت وحيدة التكافؤ، نصف وزن صيغي غرامي إذا كانت ثنائية التكافؤ (**أو هو الوزن الجزيئي للمادة على عدد الشحنات الموجبة الموجودة في هذه المادة**)

مثال: ما هو الوزن المكافئ للمركبات التالية

$$AgNO_3 , Ag_2SO_4 , AlCl_3$$

$$eq\ Wt_{AlCl3} = M_{a\ AlCl3} / 3$$

$$eq\ wt_{Ag2SO4} = M_{a\ Ag2SO4} / 2,$$

$$eqwt_{AgNO3} = M_{aAgNO3} / 1$$

بعض العلاقات الوزنية – الحجمية الهامة:

يعبر عن معطيات التحليل الحجمي بوحدات الميليلتر، الغرام والنظامية. وتتطلب الحسابات تحويل مثل هذه المعلومات إلى وحدات كيميائية مثل الميلي مكافئ والتي تحول إلى وزن بعض الأنواع الكيميائية.

نستخدم علاقتين أساسيتين في هذه التحويلات، **تحول العلاقة الأولى** وزن مركب من وحدات الغرام إلى الميلي مكافئات:

$$no.\ meq\ A = wt.\ A\ (g) / meqwt\ A\ (g/meq)$$

أي أن عدد ميلي مكافئات المادة A يساوي وزن المادة A بالغرام على ميلي الوزن المكافئ لهذه المادة.

وميلي الوزن المكافئ يساوي الوزن المكافئ على ألف، أي:

$$meq.wt\ A = eq.wt\ A / 1000$$

حيث :

$$eq.wt\ A = molecular\ weight\ A / n$$

حيث n: عدد المتبادلات

مثال: احسب عدد ميلي مكافئات كربونات الصوديوم

0.50 g في عينة وزنها (g.f.w = 106g/mol)

$$no.m.eq_{Na2CO3} = \frac{0.50}{\frac{106}{2}} = 9.4\ meq$$

أما **العلاقة الثانية** فهي تسمح بحساب عدد ميلي مكافئات مادة مدروسة تركيزها محدد وموجودة في حجم معين v وتكتب على الشكل التالي:

$$No.\ meq\ A = V_A(ml) \times N_A(meq/ml)$$

(عدد ميلي مكافئات مادةA تساوي حجم المادة A ضرب نظامية هذه المادة)

مثال: في إحدى المعايرات استهلك حجم من كاشف البرمنغنات قدره 27.300 ml تركيزه 0.200N، احسب عدد ميلي مكافئات البرمنغنات الموجودة في هذا الحجم .

$$no.m.eq_{MnO4^-} = 0.200 \times 27.300 = 5.46\ meq$$

٥-العلاقة الأساسية بين كميات المواد المتفاعلة:

عند نقطة تكافؤ جميع أنواع المعايرات يكون عدد مكافئات (أو ميلي مكافئات) المادة المدروسة مساويا لعدد مكافئات (أو ميلي مكافئات) الكاشف القياسي ويعبر عن ذلك **بالعلاقة التالية:**

$$V_A(ml) \times N_A(meq/ml) = V_B(ml) \times N_B(meq/ml)$$

مثال: لتنظيم محلول من $Ba(OH)_2$ نعايره بمحلول HCl تركيزه 0.128N وقد لزم لمعايرة 31.76ml من الأساس كمية من الحمض حجمها 46.25ml، احسب نظامية محلول $Ba(OH)_2$

الحل :

$$N_{Ba(OH)2} \times 31.76 = 0.128 \times 46.25$$

$$N_{Ba(OH)2} = 0.186 \text{ meq / ml}$$

الوحدة الأولى: معايرات حمض – أساس Acid -base Titrations

١- مفهوم معايرات حمض – أساس:

يميز هذا النوع من التفاعلات والتي يطلق عليها اسم تفاعل التعديل وفق **التفاعل التالي:**

$$H^+ + OH^- \leftrightarrow H_2O$$

حيث يتم تعديل الهيدروجين H^+ الناتج عن الحمض بجذر الهيدروكسيل OH^- الناتج عن الأساس أو العكس وينتج الماء. يعتمد كشف نقطة النهاية في معايرات التعديل على التغير المفاجئ في قيمة pH المحلول الذي يحدث بجوار نقطة التكافؤ.

يتطلب **اختيار المشعر** المناسب وتقدير **خطأ المعايرة** معرفة تغيرات pH المحلول الحاصلة خلال المعايرة ولأجل تحقيق ذلك فانه يجب دراسة اشتقاق منحني المعايرة.

تستعمل **الحموض أو الأسس القوية** ككواشف قياسية في معايرات التعديل(علل ذلك) لأنها تتفكك وتتفاعل بشكل تام.

٢- مشعرات معايرات الحموض والأسس:

تستخدم مشعرات تغير لونها عند نقطة التكافؤ. **والمشعرات هي:** مركبات عضوية حمضية أو أساسية أو أملاح عضوية يتباين لون جزيئتها عن لون شاردتها. وأهم المشعرات المستخدمة **الفينول فتالئين** الذي يكون عديم اللون في الوسط الحمضي وأحمر وردي في الوسط القلوي حيث يغير لونه في مجال من 8.3 إلى10.

وبرتقالي **الميثيل** الذي يغير لونه في مجال من 3.1 إلى 4.4 ويعطي لون أحمر وردي في الوسط الحمضي وأصفر في الوسط القلوي.

الرقم	اسم الدليل	مدى الدليل pH	لون الحالة الحمضية	لون الحالة القاعدية	اللون الوسطي	pK_{In}
1	ميثيل برتقالي	4.4 - 3.1	أحمر	أصفر	برتقالي	3.5
2	الميثيل الأحمر	6.1 - 4.2	أحمر	أصفر	برتقالي	5
3	الثايمول الأزرق القاعدي	9.6 - 8	أصفر	أزرق	أخضر	8.9
4	الفينول الفيثالين	10 - 8.3	شفاف عديم اللون	أحمر	وردي	9.6

٢-١ نظرية سلوك المشعرات:

إن مشعرات الحموض والأسس تسلك سلوك حموض أو أسس ضعيفة ونمثل التفاعل النموذجي لمشعر حمض – أساس بالشكل:

$$H_2O + HIn \leftrightarrow H_3O^+ + In^-$$

اللون القلوي اللون الحمضي

أو:

$$In^- + H_2O \leftrightarrow H\,In + OH^-$$

اللون الحمضي اللون القلوي

بعد حساب ثوابت تفكك الشكل الحمضي K_a و الشكل القلوي K_b وتعويض نسبة ظهور اللون الحمضي

$$[In^-] / [HIn] \leq 1 / 10$$

ونسبة ظهور اللون القلوي

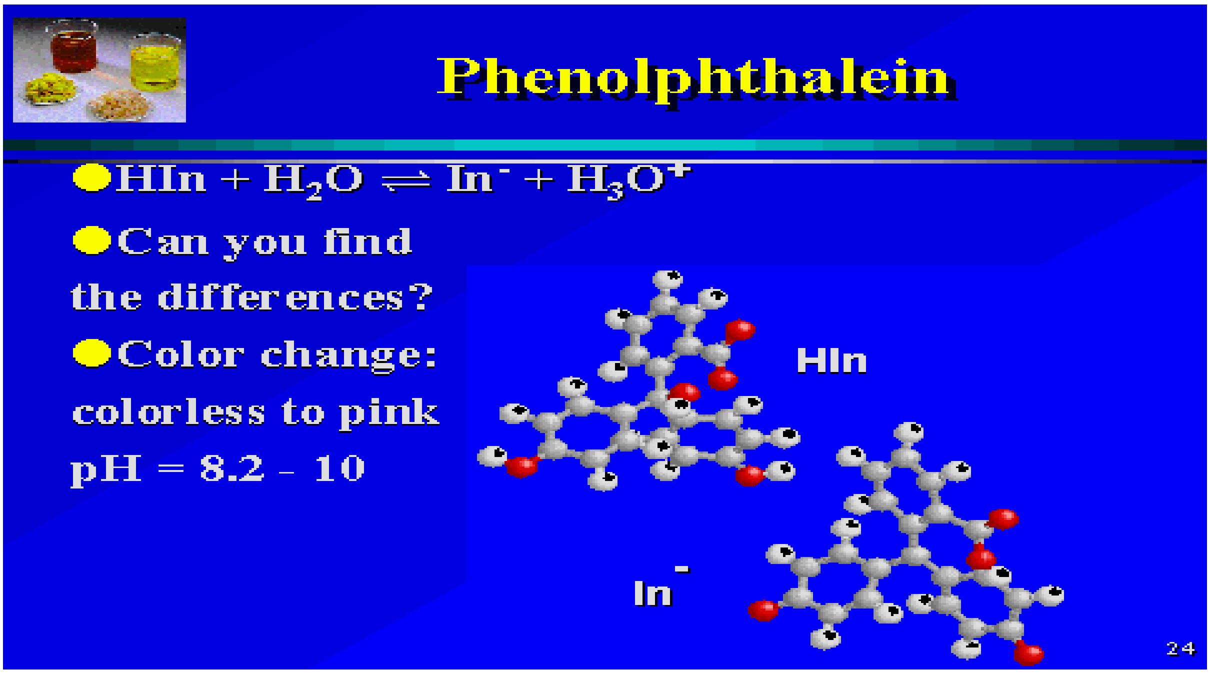
$$[In^-] / [HIn] \geq 10 / 1$$

فنحصل على العلاقة التي تبين المجال الذي يغير فيه المشعر لونه :

$$pH = pk_a \pm 1$$

مثال: في أي مجال يغير مشعر لونه إذا كان ثابت تفككه يساوي 1.0×10^{-5} ؟

$$pH = -\log(1.0 \times 10^{-5}) \pm 1 = 5 \pm 1 = 4\text{-}6$$



٢-٢أخطاء المعايرة مع مشعرات الحموض والأسس:

يوجد نوعين من الأخطاء:

١- الخطأ الأول يحدث عندما يكون pH الذي يتغير عنده لون المشعر مختلفا عن pH نقطة التكافؤ.

٢- الخطأ الثاني ينشأ في القدرة المحدودة لعين المراقب على تمييز النقطة التي يحدث فيها تغير لون المشعر.

٢-٣العوامل التي تؤثر على سلوك المشعرات هي:

١. درجة الحرارة .

٢. القوة الأيونية.

٣.وجود المذيبات العضوية .

٤.وجود الحبيبات الغروية .

- الأسئلة -

١. يجب أن تكون الكواشف القياسية المستخدمة في معايرات التعديل عبارة عن حموض أو أسس قوية **علل ذلك.**

٢. **اكتب العلاقة الرياضية** التي تعبر عن شرط ظهور اللون الحمضي والتي تعبر عن ظهور اللون القلوي.

٣. **ما هي الأخطاء** الناتجة عن استخدام المشعرات؟

٤. **اذكر العوامل التي تؤثر على سلوك المشعرات .**

٥. **احسب مجال تغير** مشعر ثابت تفككه $K_a=10^{-4}$ ،**وما هو اسم هذا المشعر** .

٦. **احسب قيمة pH** محلول HCl تركيزه 0.02 N

٧. **احسب قيمة pH** محلول HCl تركيزه 0.02 N وحجمه 25ml وذلك بعد إضافة5ml من محلول NaOH تركيزه 0.01N ،

٨. **احسب قيمة pH** محلول CH_3COOH تركيزه 0.1N وثابت تفككه $K_a=1.75x10^{-5}$.

٩. تمت معايرة محلول CH_3COOHحجمه 20ml وتركيزه 0.1N وثابت تفككه $K_a=1.75x10^{-5}$بمحلول قياسي من NaOH تركيزه 0.1N ، **احسب قيمة pH هذا المحلول عند نقطة التكافؤ** .

٣- <u>منحنيات معايرة الحموض و الأسس القوية :</u>

عندما يكون كل من المادة المدروسة و الكاشف قويا فان تفاعل التعديل يأخذ الشكل التالي :

$$H_3O^+ + OH^- \leftrightarrow 2\,H_2O$$

<u>مثال</u> : ادرس منحني معايرة 50 ml من HCl تركيزه 0.050N مع محلول من NaOH تركيزه 0.100N .

الحل : ١- نحسب قيمة pH البدائية :

$$[H_3O^+] = 5.00 \times 10^{-2}$$

$$pH = -\log(5.00 \times 10^{-2}) = 1.30$$

٢-قيمة إل pH بعد إضافة 10 ml من NaO H: يكون

$$[H_3O^+] = \frac{50 \times 0.050 - 10 \times 0.100}{60} = 2.50 \times 10^{-2}$$

ومنه :

$$pH = -\log(2.50 \times 10^{-2}) = 1.60$$

وبنفس الطريقة نشتق نقاط إضافية قبل نقطة التكافؤ .

٣- قيمة pH المحلول بعد إضافة 25 ml من NaOH: في هذه الحالة المحلول الناتج لا يحوي أية زيادة من HCl أو NaOHوتحسب قيمة إل pH في هذه النقطة من تفكك الماء :

$$[H_3O^+] = [OH^-] = \sqrt{K_w} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$$

أي أن:

$$pH = -\log(10^{-7}) = 7$$

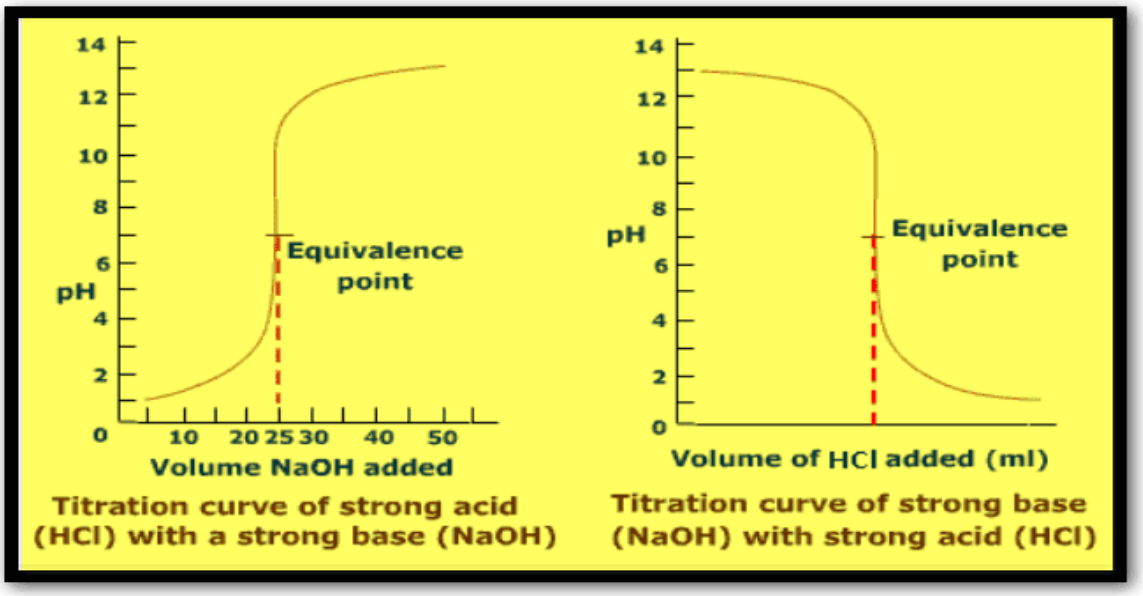
4- قيمة إلpH بعد إضافة 25.10 ml من محلول NaOH نحصل على زيادة من NaOH ويكون:

$$[OH^-] = \frac{25.10 \times 0.100 - 50.00 \times 0.050}{75.10} = 1.33 \times 10^{-4}$$

pOH = 3.88

وتكون:

$$pH = 14.00 - 3.88 = 10.12$$



وبنفس الطريقة نحصل على نقاط إضافية وشكل منحني المعايرة يكون بالشكل السابق اليساري.

ملاحظة: كلما انخفضت تراكيز الكواشف و المادة المدروسة كلما انخفضت تغيرات إل pH عند نقطة التكافؤ ، أي أنه لا يمكن إجراء معايرة محاليل أكثر تمديدا من 0.001 N بدقة مقبولة .

٣-**المحلول الموقي(المنظم)** : هو المحلول الذي يقاوم تغيرات إل pH الناتجة عن التمديد أو الإضافات الصغيرة من الحموض أو الأسس .

وهو عبارة عن حمض ضعيف مع ملحه المعتدل ($CH_3COOH + CH_3COONa$) أو أساس ضعيف مع ملحه ا

لمعتدل ($NH_4OH + NH_4Cl$) .

وتحسب قيمة pH المحلول الموقي من العلاقة التالية :

$$pH = pK_a + \log \frac{[A-]}{[HA]}$$

حيث : K_a ثابت تفكك الحمض

$[A^-]$ تركيز الأساس

$[HA]$ تركيز الحمض

مثال : ادرس اشتقاق منحني معايرة 50 ml من حمض الخل ثابت تفككه

$K_a = 1.75x10^{-5}$ وتركيزه 0.1 N مع محلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه 0.1N.

الحل :

١- نحسب pH المحلول الابتدائي بالاعتماد على ثابت تفكك حمض الخل ،معادلة تفكك حمض الخل :

$$HA + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + A^-$$

$$K_a = \frac{[H3O+][A-]}{[HA]}$$

وتأتي شوارد الهيدرونيوم من تفكك الماء لكن التفكك الأول يكبح تفكك الماء ويهمل الناتج عنه وبالتالي :

$$[H_3O^+] = [A^-]$$

$$C_{HA} = [A^-] + [HA]$$

ومنه :

$$[HA] = C_{HA} - [A^-] = C_{HA} - [H_3O^+]$$

نعوض في علاقة ثابت التفكك : نحصل على

$$[H_3O^+]^2 + K_a [H_3O^+] - K_a C_{HA} = 0$$

أحد حلول هذه المعادلة :

$$[H_3O^+] = \frac{-Ka + \sqrt{(Ka)2 + 4KaC_{HA}}}{2}$$

وبافتراض أن C_{HA} اكبر بكثير من $[H_3O^+]$ تأخذ العلاقة :

$$[H_3O^+] = \sqrt{Ka\ C_{HA}}$$

$$pH = 1/2\ pK_a + 1/2\ p\ C_{HA} = -1/2\ (\log 1.75x10^{-5} + \log 10^{-1}) = 2.88$$

٢ – حساب pH بعد إضافة 10 ml من الكاشف :

نحصل على محلول موقى من حمض الخل و خلات الصوديوم يكون :

$$C_{CH3COOH} = \frac{50 \times 0.1 - 10 \times 0.1}{60} = 0.0666$$

$$C_{CH3COONa} = \frac{10 \times 0.1}{60} = 0.0166$$

نعوض في عبارة ثابت تفكك حمض الخل فنحصل على :

$$[H_3O^+] = 7 \times 10^{-5}$$

ومنه :

pH = 4.16

ويمكن إيجاد نقاط إضافية بنفس الطريقة .

٣ – حساب pH نقطة التكافؤ : في هذه النقطة يتحول حمض الخل إلى خلات الصوديوم وتركيزه يساوي 0.05 N وتركيز OH^- يعطى بالعلاقة :

$$[OH^-] = \sqrt{K_b\ C_{A^-}} = \sqrt{\frac{KwC_{A^-}}{Ka}} = 5.34x10^{-6}$$

pH = 8.73

٤ – حساب pH بعد إضافة كمية زائدة من الأساس 50.10 ml

$$[OH^-] = \frac{50.10x0.1 - 50x0.1}{100.10} = 1.0x10^{-4}$$

$$pH = 14 - (-\log 1.0x10^{-4}) = 10$$

يصبح منحني معايرة الحمض الضعيف مع الأساس القوي ما بعد نقطة التكافؤ مماثلا لمنحني معايرة حمض قوي مع أساس قوي .

٤- تطبيقات معايرات التعديل :

تقع معظم التطبيقات الواضحة لمعايرات التعديل في تحديد عدد كبير من المواد العضوية و اللاعضوية والبيولوجية التي تملك خواص حمضية أو قلوية **وإذا كان غير ذلك** فانه يتم تحويل المادة المدروسة إلى حمض أو أساس عن طريق المعالجة الكيميائية ثم يتبع ذلك عملية المعايرة .

وأهم تطبيقات معايرات التعديل :

٤-١التحليل العنصري : يتم تحديد العديد من العناصر الهامة التي تدخل في الجمل العضوية و البيولوجية ،مثل: الآزوت ،الكلور ، البروم ، الكبريت والفلور وفي كل حالة يتم تحويل العنصر إلى حمض أو أساس حيث يتم معايرته فيما بعد .

مثال : يتم تحليل الكبريت الموجود في المواد اللاعضوية بالشكل التالي :

تحرق العينة بتيار من الأكسجين ويجمع SO_2 الناتج في محلول ممدد من H_2O_2 ثم يعاير حمض الكبريت الناتج مع محلول قلوي قياسي .

وفق المعادلات التالية :

$$S + O_2 \longrightarrow SO_2$$

$$SO_2 + H_2O_2 \longrightarrow H_2SO_4$$

$$H_2SO_4 + 2\ KOH \longrightarrow K_2SO_4 + 2\ H_2O$$

فمثلا: الآزوت يوجد في العديد من المواد الهامة ،مثل: المواد التي تحوي البروتين ومواد الاصطناع الصيدلانية والأسمدة والمتفجرات وعينات مياه الشرب . تمتلك طريقة كالدال أهمية خاصة في تحليل الآزوت في المركبات العضوية لأنها تعتمد على معايرات التعديل .

حيث يتم تحويله إلى أساس ضعيف (NH_4OH) وتتم معايرته بحمض قوي (HCl)

طريقة كلدال Kjeldahl method :

طريقة في الكيمياء التحليلية لتحديد كمية النيتروجين الموجودة في المواد العضوية بالإضافة إلى النيتروجين الموجود في المركبات غير العضوية و الأمونيا و الامونيوم .(NH_3 / NH_4^+)و بدون أي تعديل ، لا يتم تضمين الأشكال الأخرى من النيتروجين غير العضوي ، مثل النترات ، في هذا القياس. وقد تم تطوير هذه الطريقة بواسطة يوهان كيلدال في العام ١٨٨٣.

تقوم الطريقة على تسخين عينة عند درجة حرارة تتراوح ما بين ٣٦٠-٤١٠ درجة سيليزية مع حمض الكبريتيك المركز (H_2SO_4) ، الذي يحلل ("يهضم") العينة العضوية عن طريق الأكسدة لتحرير النيتروجين المختزل على شكل كبريتات الأمونيوم و غالبًا ما تتم إضافة المحفزات مثل السيلينيوم أو Hg_2SO_4 أو $CuSO_4$لتسريع عملية الهضم، كما يضاف Na_2SO_4 أيضًا لزيادة درجة غليان H_2SO_4. و تكتمل عملية الهضم عندما يصبح السائل صافيا بالتزامن مع إطلاق الأبخرة.

يتم غمس نهاية المكثف في حجم معلوم لحمض قياسي (أي حمض معلوم تركيزه بدقة)، وغالبًا ما يتم استخدام حمض ضعيف لهذه الغاية مثل حمض البوريك .(H_3BO_3) كما يمكن استخدام حمض الهيدروكلوريك أو H_2SO_4أو بعض الحموض القوية الأخرى بدلاً من ذلك و لكن هذا أقل شيوعًا. و من ثم يتم تقطير محلول العينة بكمية صغيرة من هيدروكسيد الصوديوم .(NaOH) و يمكن أيضًا إضافة هيدروكسيد الصوديوم من خلال قمع تنقيط . يتفاعل NaOH مع الأمونيوم (NH_4^+) حيث يتحول الاخير إلى أمونيا (NH_3)، و من ثم تحديد الأمونيا الناتجة عن طريق معايرتها إلى حجم معلوم من حمض قياسي حيث يتم قياس تركيز أيون الأمونيوم في محلول الحمض القياسي ، وبالتالي كمية النيتروجين في العينة ، عن طريق المعايرة .

و إذا تم استخدام حمض البوريك (أو بعض الحموض الضعيفة الأخرى) ، فيتم إجراء المعايرة مباشرة مع حمض قوي معلوم التركيز حيث يمكن استخدام حمض الهيدروكلوريك أو الكبريتيك لهذه الغاية. و يمكن استخدام المعايرة الراجعة او العكسية بدلاً من ذلك إذا تم استخدام حموضا قوية لصنع محلول الحمض القياسي ، حيث تتم إضافة قاعدة قوية ذات تركيز معلوم) مثل (NaOH أولاً ، ثم يتم معايرة الفائض بحمض قوي ذو تركيز معلوم. و لمعايرة الأمونيا الممتصة في محلول حمض البوريك له ميزة تتمثل في الحاجة إلى محلول قياسي واحد فقط. مضاف الية ٥-٧ نقط من دليل احمر الميثيل و البروموكريزول الأخضر (يذاب ٠,١٦ جم من

احمر الميثيل و ٠,٨٣جم دليل بروموكريزول الاخضر في لتر ايثانول).

في الممارسة العملية ، هذا التحليل يتم آليا إلى حد كبير، فبعض المحفزات المحددة تعمل على تسريع التفكك. ففي الأصل ، كان المحفز الذي تم اختياره هو أكسيد الزئبق. ومع ذلك ، على الرغم من أنها كانت فعالة للغاية ، إلا أن المخاوف الصحية أدت إلى استبدالها بكبريتات النحاس (II) المائي .فكبريتات النحاس II لم تكن فعالة مثل أكسيد الزئبق ، وأسفرت عن نتائج أقل للبروتين ، وسرعان ما استبدل بثاني أكسيد التيتانيوم ، وهو المحفز المعتمد حاليًا في جميع طرق تحليل البروتين في الطرق الرسمية والممارسات الموصى بها لمنظمة AOAC العالمية.

فطريقة كيلدال الدقيقة و السهلة التكرار جعلها الطريقة المعترف بها دوليًا لتعيين و تقدير محتوى البروتين في الأطعمة وهي الطريقة القياسية التي يتم بها الحكم على جميع الطرق الأخرى.

كما أنها تستخدم لفحص التربة والمياه العادمة والأسمدة وغيرها من المواد. ومع ذلك ، فإنها لا تعطي قياسًا حقيقيا لمحتوى البروتين لأنها تقيس النيتروجين غير البروتيني بالإضافة إلى النيتروجين الموجود في البروتينات، و هذا يتضح من خلال حادثة أغذية الحيوانات الأليفة لعام ٢٠٠٧ وفضيحة مسحوق الحليب الصيني لعام ٢٠٠٨ ، عندما تمت إضافة مادة الميلامين ، وهي مادة كيميائية غنية بالنيتروجين إلى المواد الخام للحصول على منتج عالي البروتين. أيضا ، هناك حاجة إلى عوامل تعديل مختلفة للبروتينات المختلفة لحساب تسلسل الحموض الأمينية المختلفة.

كما أن الحاجة إلى استخدام حمض الكبريتيك المركز في درجة حرارة عالية ووقت الاختبار الطويل نسبيًا كانت أيضا أحد سلبيات هذه الطريقة.

٤-٢ تحديد المواد اللاعضوية : يتم تحديد أملاح الأمونيوم بتحرير الأمونياك بإضافة أساس قوي NaOH،وفق التفاعل التالي :

$$NH_4^+ + OH^- \longrightarrow^{\Delta} NH_3 + H_2O \longrightarrow NH_4OH$$

وتحدد النترات و النتريت عن طريق إرجاع هذه الأنواع إلى شاردة الأمونيوم باستخدام خلائط مرجعة (Al 5 % و Cu 50 % و Zn 45 %)

$$NO_3^- + 10H^+ + 8e^- \leftrightarrow NH_4^+ + 3\,H_2O$$

https://manara.edu.sy/

تكمن أهم **تطبيقات المواد اللاعضوية** في تحديد الكربونات بمعايرتها بمحلول قياسي من HCl، نستطيع تحديد مكونات محلول يحوي كربونات الصوديوم و كربونات الصوديوم الهيدروجينية و هيدروكسيد الصوديوم بصورة كمية و كيفية بمعايرتها بمحلول قياسي من HCl .

٤-٣تحديد مجموعات الوظائف العضوية : تناسب معايرات التعديل المباشرة أو غير المباشرة في تحديد عدة مجموعات وظيفية ، مثل : الوظيفة الكربوكسيلية COOH– و السيلفونية SO_3H– و الأمينية NH_2– و الأستر COOR- بمعايرتها بمحلول قياسي من أساس قوي .

-الأسئلة والتمارين -

١-احسب قيمة pH محلول HCl تركيزه 0.02 N

٢-احسب قيمة pH محلول HCl تركيزه 0.02 N وحجمه 25ml وذلك بعد إضافة 5ml من محلول NaOH تركيزه 0.01N ،

٣-احسب قيمة pH محلول CH_3COOH تركيزه 0.1N وثابت تفككه $K_a=1.75x10^{-5}$.

٤-حرقت عينة دوائية قدرها 0.121 g تحوي على الكبريت S في تيار من الأكسجين وقد تم امتصاص SO_2 الناتج في محلول H_2O_2 فينتج H_2SO_4 الذي يعاير مع 20.5 ml من KOH تركيزه 0.107 N والمطلوب : أ – اكتب التفاعلات الجارية خلال المعايرة ب – احسب النسبة المئوية للكبريت في العينة

الحل : أ – التفاعلات الجارية

$$S + O_2 \longrightarrow SO_2$$

$$SO_2 + H_2O_2 \longrightarrow H_2SO_4$$

$$H_2SO_4 + 2\,KOH \longrightarrow K_2SO_4 + 2\,H_2O$$

ب –

$$no.meq\ KOH = no.meq\ H_2SO_4$$

https://manara.edu.sy/

$$20.5 \times 0.107 = \frac{wtH2SO4}{\frac{\frac{98}{2}}{1000}}$$

ومنه : $wt_{H2So4} = 0.1075\ g$

نحسب وزن الكبريت S : $H_2SO_4 \longrightarrow S$

98	32
0.1075	x

ومنه : $x = 0.051\ g$

إذن النسبة المئوية للكبريت : $S\ (\%) = \frac{0.051*100}{0.121} = 29\ \%$

٥- **ما هي أهم تطبيقات معايرات التعديل؟** مع شرح واحدة منها

https://manara.edu.sy/

الوحدة الثانية: مبادئ معايرة المحاليل اللامائية

Principles for the titration of anhydrous solutions

١- مفهوم المحاليل اللامائية :

- يلجأ الكيميائيون إلى المذيبات اللامائية في الحالات التالية:

a) عند التعامل بمواد لا تذوب في الماء. .

b) أو تتفكك فيه .

c) أو تكون معه مستحلبات ثابتة لا تترفق (سؤال).

ولإذابة مختلف المواد في المذيبات اللامائية ، يستعان غالبا بالمذيبات العضوية ، مثل :

a) حمض الخليك اللامائي $(CH_3CO)_2O$.

b) ورابع كلوريد الكربون $CCl4$.

c) و الكلوروفورم $CHCl3$.

d) والكحول الأثيلي C_2H_5OH .

e) والأسيتون CH_3COCH_3 .

f) والمثيل إثيل كيتون $CH_3\text{-}C^{=O}\text{-}C_2H_5$.

g) و البريدين C_6H_5N .

h) والأثيلين ثنائي الأمين $NH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}NH_2$.

i) والنشادر السائل(يحوي 82% نتروجين وينتج عن إسالة النشادر تحت ضغط منخفض ولا يحوي ماء) غيرها .

وبناء على **نظرية التفكك الألكتروليتي** ، فإن المواد الذوابة في الماء تتعرض بهذه الدرجة أو تلك إلى تفكك الكتروليتي . وتسمى الألكتروليتات التي تتفكك في المحاليل المائية مكونة أيونات الهيدروجين أو أيونات الهيدرونيوم بالأحماض.

بينما تسمى الألكتروليتآت التي تكون في المحاليل المائية أيونات الهيدروكسيل بالقواعد. ويؤدي تفاعل أيونات الهيدروجين مع أيونات الهيدروكسيل إلى ظهور جزئيات محايدة من الماء.

٢- تأثير المذيب على خواص المادة المذابة:

تسلك بعض المواد سلوك الأحماض في مذيب ما وسلوك القواعد في مذيب آخر. وهنالك مركبات تتصرف كقواعد في بعض الأوساط وكأحماض في أوساط أخرى، أمثلة على ذلك:

$$Cr(OH)_3 \leftrightarrow Cr^{3+} + 3\ OH^-$$

$$Cr(OH)_3 \leftrightarrow H^+ + CrO_2^- + H_2O$$

والأملاح يمكن أن تكون محايدة Na_2CO_3 وحمضية $NaHCO_3$ وقلوية $Cu(OH)_2$

$$NH_3 + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + NH_2^-$$

$$NH_3 + H_2O \leftrightarrow NH_4^+ + OH^-$$

https://manara.edu.sy/

يصادف أن بعض المواد تظهر خواص حمضية أو قاعدية في المحاليل اللامائية بالرغم من أن معلوماتنا العادية عنها تؤكد أنها لا تمت بصلة إلى الأحماض والقواعد إن سلوك هذه المادة أو تلك في المحلول لا يتعلق بخواصها فحسب ، بل ويتعلق بخواص المذيب المعنى أيضا .

٣--أمثلة عن معايرة المحاليل اللامائية :

تطبق طرائق المعايرة في المحاليل اللامائية على نطاق واسع في مخابر الأبحاث العلمية والمخابر الصناعية .

تستخدم الأوساط اللامائية في العمل التحليلي من أجل:

a) معايرة مختلف المواد العضوية و اللاعضوية .

b) كما تستخدم في معايرة مخاليط متعددة المكونات من الأملاح والأحماض والقواعد .

c) ويستعان بطريقة المعايرة اللامائية في معايرة

الأحماض والقواعد القوية ، والأحماض والقواعد الضعيفة والضعيفة جداً و مخاليط الأحماض القوية و مخاليط القواعد القوية ؛مخاليط الأحماض الضعيفة والضعيفة جداً و مخاليط القواعد الضعيفة والضعيفة جداً ؛ مخاليط الأحماض القوية والضعيفة جداً ؛ مخاليط من الأحماض القوية وأملاح القواعد الضعيفة .

d)أملاح الأحماض العضوية و اللاعضوية و مخالطها المتعددة المكونات ؛ المواد التي لا تحتوي على الهيدروجين وليست أحماضاً أو قواعد بالمفهوم العادي.

٤- المواد التي يمكن تقديرها في المحاليل اللامائية :

عدد المواد التي يمكن تقديرها كمياً في المحاليل اللامائية أكبر بكثير منه في الوسط المائي.

ففي الأوساط اللامائية المناسبة يمكن:

https://manara.edu.sy/

a) معايرة الأحماض والقواعد الأمينية (أحماض عضوية تحل فيها مجموعة أمين بدل مجموعة هيدروكسيل في المجموعة COOH، مثل أميد الخليك CH_3CONH_2 والقواعد الأمينية تنتج بإبدال ذرة هيدروجين بمجموعة أمين مثل :أميد ميثيلCH_3NH_2 وأميد بنزويك(الأنيلين) $C_6H_5NH_2$.

b) والأنهيدريدات (حموض كربوكسيلية منزوعة الماء)وكلور الأنهيدريدات ، مثل : حمض الخل اللامائي $(CH_3CO)_2O$حمض السكسنيك اللامائي $(CH_2CO)_2O$ و حمض البنزوئيك اللامائي $(C_6H_5CO)_2O$

c) وأملاح الأحماض العضوية و اللاعضوية وما شابه ذلك .

٥- خصائص المعايرة في الأوساط اللامائية :

يعزى التطور السريع لطرائق المعايرة في الأوساط اللامائية إلى **تمتعها بالعديد من المزايا :**

a)المعايرة في الأوساط اللامائية طريقة بسيطة جداً وسريعة ومريحة وهي تستخدم في التحليل الكمي للعديد من المركبات العضوية و اللاعضوية .

b)تعطى طرائق المعايرة في المحاليل اللامائية تقديراً دقيقاً جداً لعدد كبير من المواد التي لا تعطى في وسط مائي نقاطاً نهائية واضحة للمعايرة .

c)إن أهم مزايا طرائق المعايرة اللامائية هي قدرتها على تقدير ليس فقط المركبات الذوابة في الماء وإنما المركبات غير الذوابة فيه وكذلك المواد التي تتفكك بالماء أو التي تكون في المحاليل المائية مستحلبات ثابتة لا تترفق .

d)يمكن استخدام طرائق المعايرة في الأوساط اللامائية من أجل معايرة المحاليل الملونة والعديمة اللون على حد سواء .

e)تجرى معايرة المحاليل اللامائية بالاعتماد على الأدلة أو بالطريقة الكمونية أو الناقلية أو الأمبير ومترية أو غيرها من الطرائق الكيميائية الفيزيائية.

f)لا تحتاج المعايرة في حالات كثيرة إلى فصل المواد المدروسة مسبقاً ونزع الشوائب المرافقة لها .

g)لما كان التوتر السطحي(هو ظاهرة فيزيائية تحدث اثر وجود قوة تماسك بين جزيئات المادة السائلة حيث تعطي السوائل صفة الأغشية المتماسكة ويحسب من العلاقة :t=1/ 2 d g r (h+1/3r) حيث d كثافة السائل ، gالجاذبية الأرضية ، r نصف قطر عمود السائل ،hارتفاع السائل)عند المذيبات العضوية صغيراً ، بوجه عام، فإن حجم نقاط السوائل اللامائية أصغر من حجم نقاط المحاليل المائية ، وعلية تزداد دقة معايرة المحاليل اللامائية بالمقارنة مع دقة معايرة المحاليل المائية (علل ذلك).

٦- تطبيقات المعايرة في الأوساط اللامائية :

٦-١ تقدير الفينولات عن طريق معايرتها كحمض في وسط لا مائي :

تعتبر مركبات الفينول من الحموض الضعيفة وبالتالي لا يمكن معايرة كثير منها في وسط مائي . لذا ، تعتبر معايرة الفينولات في وسط غير مائي أنسب طريقة لمعايرتها كحموض ، وذلك لأن بعض المذيبات القاعدية اللامائية تزيد من حمضية الفينول .

ويستخدم محلول مكون من ميتوكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم في خليط من البنزين و الميتانول أو ثاني ميثيل الفورماميد .

حسب الصيغة التالية : Vaniline $C_6H_3(OH)(OCH_3)(CHO)$

الكواشف المستخدمة :

١. محلول ميتوكسيد الصوديوم المذاب في الميثانول (0.1N) CH_3ONa .
٢. مشعر الآزو البنفسجي .
٣. ثاني ميثيل الفورم أميد .

خطوات العمل :

https://manara.edu.sy/

١. ضع 25 ml من ثاني ميثيل فورم أميد في دورق قياسي سعته 250 ml ، وأضف ثلاث قطرات من مشعر الآزو البنفسجي .

٢. اخلط محتويات الدورق ، ثم أضف محلول ميتوكسيد الصوديوم المذاب في الميتانول ذي التركيز 0.1 N من السحاحة حتى يتحول لون الخليط من اللون الوردي الى اللون الأزرق .

٣. زن بدقة حوالي 0.35 g من مركب الفينول المراد معايرته ، وأذبه في مذيب ثاني ميثيل الفورم أميد .

٤. أضف محلول ميتوكسيد الصوديوم القياسي الى محلول الفينول المضاف اليه مشعر الآزو البنفسجي حتى يتغير اللون الى الأزرق . ويلاحظ أن اللون يستمر لمدة 30 S .

الحسابات :

من أجل تحديد نقاوة المادة المدروسة تطبق العلاقة التالية :

$$\text{Purity}\ (\%) = \frac{V1 \times Eq.Wt \times N1 \times 100}{W \times 1000}$$

حيث أن :

V_1 : حجم محلول ميتوكسيد الصوديوم .

N_1 : تركيز محلول ميتوكسيد الصوديوم .

٦-٢ تقدير الأمينات عن طريق معايرتها كقواعد في وسط لا مائي :

كثير من المركبات العضوية الأمينية يمكن تقديرها في المحاليل اللامائية عن طريق معايرتها مع محلول قياسي من حمض كلور الماء واستخدام مخلوط البروموكريزول الأخضر والميثيل الأحمر كمشعر .

كما يمكن أيضا تحديد نقطة التعادل عن طريق المعايرات الكمونية في حال استعمال حمض البيرو كلوريك المحضر في حمض كمحلول قياسي .

يفضل استخدام حمض الخل الثلجي كمذيب ، لأن ذلك من قاعدية الأمين . كما يمكن أن تحدد نقطة التعادل بطريقة أفضل وأكثر مصداقية وذلك باستخدام مذيب آخر له ثابت عزل كهربائي منخفض كالبنزين أو الدايوكسان.

الكواشف المستخدمة :

١. حمض البيرو كلوريك $HClO_4$ (0.1 N) المذاب في حمض الخل الثلجي .

٢. مشعر الكريستال البنفسجي : $C_6H_5NH_2$ (Aniline) , $C_6H_5N(C_2H_5)_2$ (N,N-Diethyl aniline) , $C_6H_4NH_2CH_3$ (p-Toluidine)

خطوات العمل :

١. يذاب حوالي 0.3 g من الأمين في 50 ml من حمض الخل الثلجي في دورق سعة 250 ml .

٢. أضف ثلاث قطرات من مشعر الكريستال البنفسجي والذي يتحول لونه عند نقطة التعادل من اللون الأزرق الى اللون الأخضر المزرق .

٣. أضف المحلول القياسي من حمض البيرو كلوريك المذاب في حمض الخل من السحاحة مع الرج حتى يتغير لون المشعر .

٤. تجرى تجربة بلانك ، وذلك بإضافة 50 ml من حمض البيرو كلوريك المذاب في حمض الخل الثلجي والمشعر .

الحسابات :

يتم حساب النسبة المئوية لنقاوة الأمين المراد معايرته بتطبيق العلاقة التالية :

$$\text{Purity}(\%) = \frac{V1 \times N1 \times M \times 100}{W \times 1000}$$

حيث أن :

V_1 : حجم حمض البيرو كلوريك القياسي المذاب في حمض الخل الثلجي .

N_1 : تركيز حمض البيرو كلوريك المذاب في حمض الخل الثلجي .

M : الوزن الجزيئي للأمين .

٣-٦ تقدير السلفوناميدات عن طريق المعايرة الحمضية في مذيب لا مائي :

تعتمد هذه الطريقة على حقيقة هامة وهي أن ذرة الهيدروجين في مجموعة SO_2-NH- لها خاصية حمضية ضعيفة ، مما يصعب معايرتها كحمض . ولإجراء تلك المعايرة يجب أن تزداد الخاصية الحمضية باستخدام مذيب قاعدي كالبريدين أو الفورماميد . كما أن المحلول القياسي للمعايرة يمكن أن يكون ميتوكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم المذاب في خليط البنزين والميثانول ويمكن استخدام الثيمول أزرق كمشعر .

الكواشف المستخدمة :

١. ميتوكسيد الصوديوم المذاب في خليط البنزين والميثانول 0.1N
٢. مذيب ثاني ميثيل الفورماميد Dimethyl Form amide
٣. مشعر الثيمول أزرق Thymol Blue Indicator

خطوات العمل :

١. ضع 25ml من ثاني ميثيل الفورماميد في دورق المعايرة سعة 250ml .
٢. أضف ثلاث قطرات من مشعر الثيمول الأزرق .
٣. عاير مع محلول ميتوكسيد الصوديوم حتى ظهور اللون الأزرق ، وهذا سوف يعادل أي شوائب حمضية موجودة في المذيب .
٤. زن بدقة 0.5-0.6 g من عينة السلفوناميد ، ورج جيدا لإذابتها .

https://manara.edu.sy/

٥. عاير مع المحلول القياسي من ميتوكسيد الصوديوم حتى نقطة التعادل وهي بداية ظهور اللون الأزرق الدائم .

$H_2N\text{-}C_6H_5\text{-}SO_2\text{-}NH\text{-}C_4H_3N_2$ (Sulphadiazine)

الحساب :

يمكن تقدير النسبة المئوية لنقاوة السلفوناميد من العلاقة التالية :

$$\text{Purity}(\%) = \frac{(V1 - V2) \times N1 \times M \times 100}{W \times 1000}$$

حيث أن :

V_1 : حجم ميتوكسيد الصوديوم بالمليلتر المستهلك في معايرة العينة .

N_1 : تركيز محلول ميتوكسيد الصوديوم القياسي .

M : الوزن الجزيئي لمركب السلفوناميد .

W : وزن عينة السلفوناميد بالغرام .

https://manara.edu.sy/

الوحدة الثالثة: معايرات الترسيب

Sedimentation Titrations

١- مقدمة :

لقد عرفت الطرائق المعتمدة على تشكيل الأملاح القليلة الانحلال منذ زمن بعيد . وقد كانت هذه الطرائق ولا تزال مستخدمة في التحاليل الدورية للفضة و لشوارد الكلوريد Cl^- ، البروميد Br^-، اليود يد I^- و الثيوسيانات SCN^- .

تعتمد معايرات الترسيب على تشكيل رواسب قليلة الانحلال . وهناك شروط يجب أن تتحقق حتى تتم المعايرة بنجاح ، هي :

١. يجب أن يكون الراسب المتشكل قليل الانحلال .

٢. يجب أن يتشكل الراسب بسرعة .

٣. يجب أن لا تؤثر ظواهر الترسيب المشترك أو الامتزاز(الادمصاص) على نتائج التحليل .

٤. توفر إمكانية لكشف نقطة التكافؤ .

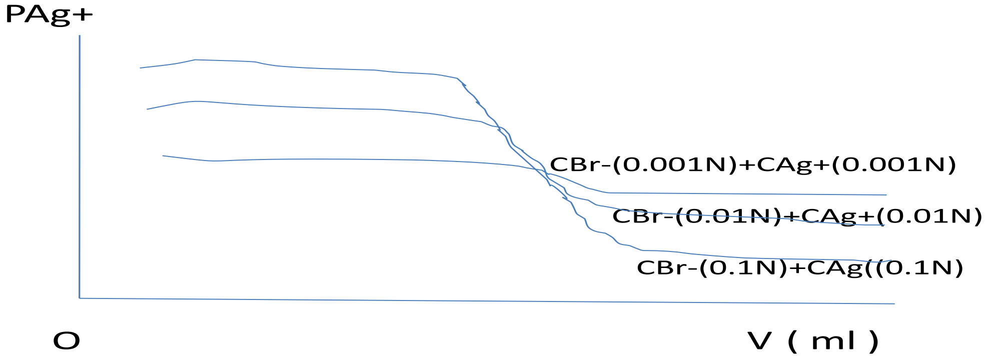
٥. يجب أن لا تشكل الشاردة المدروسة معقدات ذوابة .

٢- العوامل التي تؤثر على منحنيات المعايرة :

من أجل الحصول على تغيرات واضحة للتابع **P** عند نقطة التكافؤ وذلك أثناء إضافة الكاشف المرسب ببطء ، فيجب دراسة **المتغيرات** التي تؤثر على وضوح نقطة التكافؤ ، وهي :

a)**تركيز الكاشف** : إذا رسمنا منحنيات المعايرة للتابع pAg^+ بدلالة حجم الكاشف المضاف وذلك لتراكيز مختلفة من الكاشف والشاردة المدروسة ، فإننا نلاحظ أن هناك تغيرات واسعة (واضحة) للتابع pAg^+ عند نقطة التكافؤ وذلك عندما يكون تركيز الكاشف والمحلول المدروس كبيرا .

تأثير التركيز على تغيرات التابع P



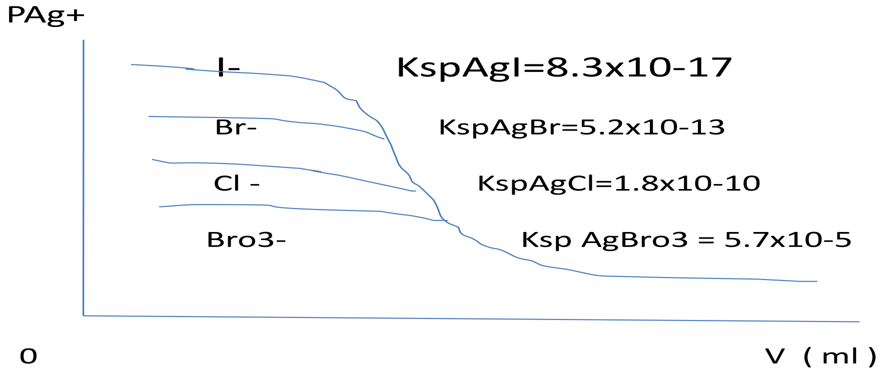
b) **تمام التفاعل :** عند دراسة منحنيات معايرة مجموعة من الشوارد السالبة I^- , Br^- , Cl^- , IO_3^- , BrO_3^-

التي تشكل رواسب مع شاردة الفضة بجدائيات انحلال مختلفة

$K_{spAgI}=8.3x10^{-17}$) ، KspAgCl=1.8x10-10 , ,KspAgBr=5.2x10-13

,KspAgIO3=7.1x10^{-8} ,KspAgBrO3=5.7x10-5

تأثير تمام التفاعل على تغيرات التابع p



فإننا نلاحظ تغيرات واضحة عند نقطة التكافؤ في منحني معايرة شاردة I^- مع شاردة الكاشف Ag^+ وذلك لأن جداء انحلال راسب يوديد الفضة يملك جداء انحلال صغير لأن ذوبانه صغير ، أما تغيرات التابع P تكون أقل وضوحا عند الشوارد الأخرى على الترتيب ، لذا نقول أن التفاعل الذي يحدث بين شاردة I^- وشاردة Ag^+ أنه تاما.

مثال: ادرس اشتقاق منحني معايرة 50ml من محلول NaBr تركيزه 0.005N مع محلول من $AgNO_3$ تركيزه 0.010N ، إذا علمت أن : $K_{spAgBr} = 5.2x10^{-13}$

تتم هذه المعايرة على مراحل :

a) مرحلة حساب تركيز شوارد البروميد قبل بداية المعايرة :

$$[Br^-]=5x10^{-3} \longrightarrow pBr^{=}-\log(5x10^{-3})=2.33$$

b) مرحلة حساب تركيز شوارد البروميد قبل نقطة التكافؤ :

بعد إضافة 5ml من الكاشف Ag^+ فان تركيز شوارد البروميد Br^- ينخفض نتيجة الترسيب والتمديد ويصبح :

$$[Br^-]=\frac{50x5x10^{-3}-5x10^{-2}}{50+5}= 3.64x10^{-3}$$

$$pBr = -\log (3.64x10^{-3}) = 2.44$$

c) حساب تركيز شوارد البروميد عند نقطة التكافؤ : في هذه النقطة يتساوى تركيز شوارد البروميد والفضة ويحسب pBr اعتمادا على جدائية الانحلال :

https://manara.edu.sy/

$$[Br^-] = [Ag^+] = \sqrt{Ksp} = \sqrt{5.2x10^{-13}} = 7.21x10^{-7}$$

$$pBr = -\log(7.21x10^{-7}) = 6.14$$

d) حساب تركيز شوارد البروميد بعد نقطة التكافؤ : بعد إضافة 25.10ml من الكاشف Ag^+ فان تركيز شوارد الفضة يزداد ويصبح :

$$[Ag^+] = \frac{25.10x0.01-50x5x10^{-3}}{75.10} = 1.33x10^{-5}$$

$$pAg = -\log(1.33x10^{-5}) = 4.88$$

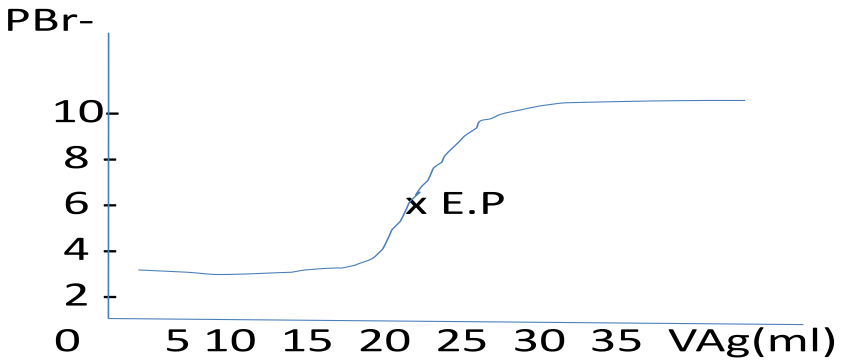
ومن علاقة جداء انحلال AgBr وبعد أخذ لوغاريتم الطرفين والضرب بإشارة ناقص نتوصل إلى العلاقة :

$$pAg + pBr = 12.28$$

ومنه $pBr = 12.28 - 4.88 = 7.40$

وبعد ذلك نمثل النقاط الناتجة بيانيا .

منحني معايرة بروميد الصوديوم بمحلول قياسي من نترات الفضة



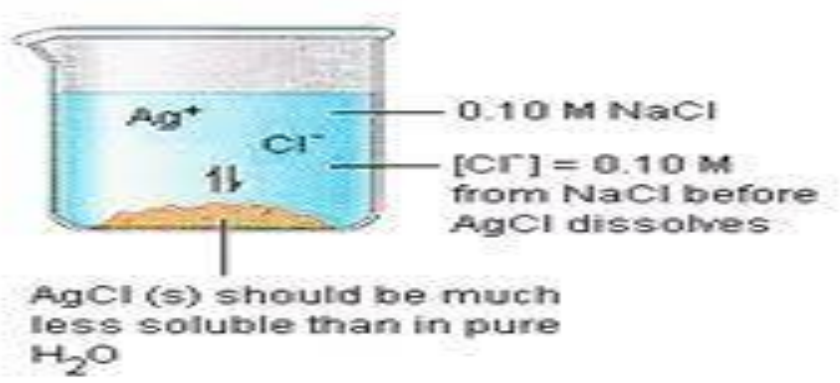
<u>المشعرات الكيميائية المستخدمة في معايرات الترسيب</u> يحدث المشعر الكيميائي تغيرا في المحلول يكشف بالمشاهدة العيانية إما عن طريق اللون أو التعكر .

ويعمل المشعر بوساطة تفاعل مزاحم مع أحد المواد المتفاعلة أو الناتجة في المعايرة .

<u>مثلا</u>: في معايرة مادة A مع كاشف B بوجود المشعر In الذي يستطيع أن يتفاعل مع B يمكن وصف التفاعلات التي تجري في المحلول خلال المعايرة بالمعادلات التالية:

1) $A + B \leftrightarrow AB$

2) $In + B \leftrightarrow InB$



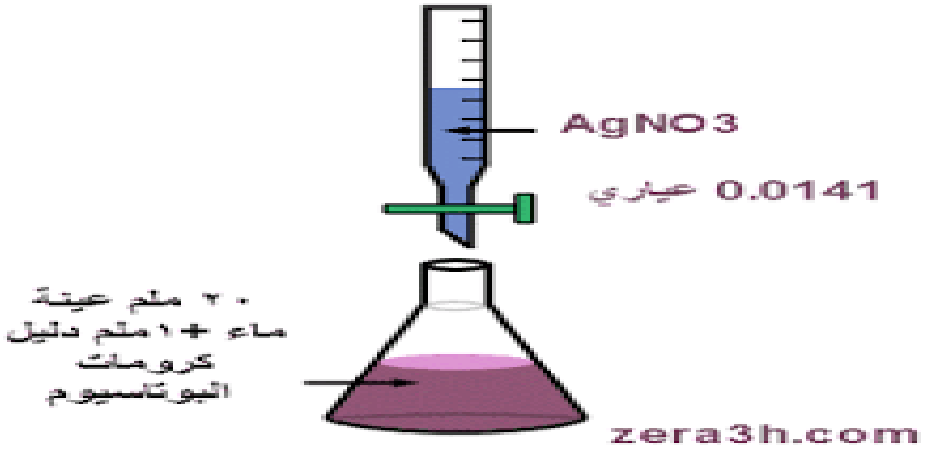
وفيما يلي **المشعرات** المستخدمة في معايرات الترسيب بإضافة كاشف قياسي من نترات الفضة .

٣-١ – طريقة تشكيل راسب ثان (طريقة مور) :

تستخدم هذه الطريقة لمعايرة شوارد الكلوريد و البروميد مع محلول قياسي من نترات الفضة . تستعمل شوارد الكرومات CrO_4^{2-} كمشعر لكشف نقطة التكافؤ في هذه الطريقة حيث تشكل مع شاردة الفضة في نهاية المعايرة راسبا أحمر قرميدي من كرومات الفضة Ag_2CrO_4. والتفاعلات الجارية خلال المعايرة تمثل بالشكل التالي :

$$Ag^+ + X^- \leftrightarrow AgX \downarrow$$

$$_2Ag^+ + CrO_4^{2-} \leftrightarrow Ag_2CrO_4$$



إن تحديد الكلور بطريقة مور يتم في وسط معتدل أو ضعيف القلوية10-pH=7، وللحفاظ على قيمة ثابتة لتركيز شوارد الهيدروجين يضاف عادة كربونات الصوديوم الحامضية أو المعتدلة . **وهنا نميز حالتين :**

١-إذا كان **الوسط حمضي** فانه يحدث التوازن التالي :

$$2CrO_4^{2-} + 2H^+ \leftrightarrow 2HCrO_4^- \leftrightarrow Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

حيث تتفاعل الشاردة $Cr_2O_7^{2-}$ مع شاردة Ag^+ وبما أن انحلالية ثنائي كرومات الفضة $Ag_2Cr_2O_7$ تكون أكبر من كرومات الفضة Ag_2CrO_4 فانه يتم استهلاك تركيز أعلى من الكاشف نترات الفضة وبالتالي خطأ في المعايرة .

٢-وإذا كان **الوسط قلوي** فانه يحدث ترسيب الفضة على شكل أكسيد الفضة :

$$2Ag^+ + 2OH^- \leftrightarrow 2AgOH \leftrightarrow Ag_2O + H_2O$$

و يؤدي هذا إلى استهلاك كمية زائدة من الفضة ويؤدي هذا إلى خطأ في المعايرة .

٢-٣ – تشكل معقدات ملونة (طريقة فولها رد) :

تستخدم هذه الطريقة **لتحديد شاردة** Ag^+ بمعايرتها مع**محلول قياسي** من الثيوسيانات SCN^-:

$$Ag^+ + SCN^- \leftrightarrow AgSCN\downarrow$$

أبيض

أما **المشعر المستخدم** في هذه الطريقة فهو شاردة الحديد الثلاثية Fe^{3+} التي تشكل معقدا أحمر اللون مع شاردة الثيوسيانات SCN^- في نهاية المعايرة :

$$Fe^{3+} + SCN^- \leftrightarrow Fe(SCN)^{2+}$$

معقد أحمر اللون

إن أهم تطبيق لطريقة فولها رد تكمن في التحديد غير المباشر لشاردة <u>الكلوريد</u> Cl^-، حيث تضاف كمية زائدة من محلول نترات الفضة $AgNO_3$ إلى عينة الكلوريد المدروسة ثم تعاير الكمية الزائدة(غير المتفاعلة) من شاردة الفضة بطريقة عكسية (غير مباشرة) مع محلول قياسي من الثيوسيانات SCN^- بوجود مشعر الحديد الثلاثي Fe^{3+} والتفاعلات الجارية خلال المعايرة ، هي :

$$Ag^+ + Cl^- \longrightarrow AgCl + Ag^+(\text{ no reaction })$$

$$Ag^+(\text{ no reaction}) + SCN^- \leftrightarrow AgSCN$$

$$Fe^{3+} + SCN^- \leftrightarrow Fe(SCN)^{2+}$$

معقد أحمر وردي

https://manara.edu.sy/

تتطلب المعايرة وسط حمضي قوي من حمض الآزوت لمنع تشكيل شوارد الكربونات CO_3^{2-}و الأكزالات $C_2O_4^{2-}$ و الزرنيخات AsO_4^{3-}أملاحا ضعيفة الانحلال مع شوارد الفضة ومنع ترسيب شوارد Fe^{3+} في وسط قلوي على شكل $Fe(OH)_3$.

و**<u>يمكن أن ينشأ خطأ في المعايرة</u>** نتيجة تفاعل راسب كلوريد الفضة المتشكل مع شوارد الثيوسيانات :

$$AgCl + SCN^- \leftrightarrow AgSCN\downarrow + Cl^-$$

وبالتالي عودة الشاردة المدروسة Cl^- مرة أخرى إلى المحلول ويؤدي هذا إلى استهلاك كمية زائدة من شوارد Ag^+

<u>ومن أجل تلافي هذا الخطأ</u>: يجب تنفيذ الخطوات التالية :

a)عزل راسب كلوريد الفضة AgCl.

b)أو إضافة نترات البوتاسيوم KNO_3 بعد إضافة نترات الفضة $AgNO_3$ كمادة مجمعة ثم يسخن المحلول لمدة ثلاث دقائق.

c) أو يتم تغليف الراسب بمركب عضوي مثل النتروبنزن $C_6H_5NO_2$ أو رباعي كلور الكربون CCl_4 أو الكلوروفورم $CHCl_3$.

https://manara.edu.sy/

٣-٣ – مشعرات الادمصاص :

إن **مشعرات الادمصاص** عبارة عن مركبات عضوية تدمص أو يزال ادمصاصها من على سطح الراسب المتشكل خلال المعايرة ، وتدعى الطريقة التي تعتمد على استخدام مشعرات الادمصاص بطريقة فاجانس .

تمثل صبغة **الفلورسين** العضوية (الصيغة العامة لها : HInd)مثالا نموذجيا لواحد من مشعرات الادمصاص .

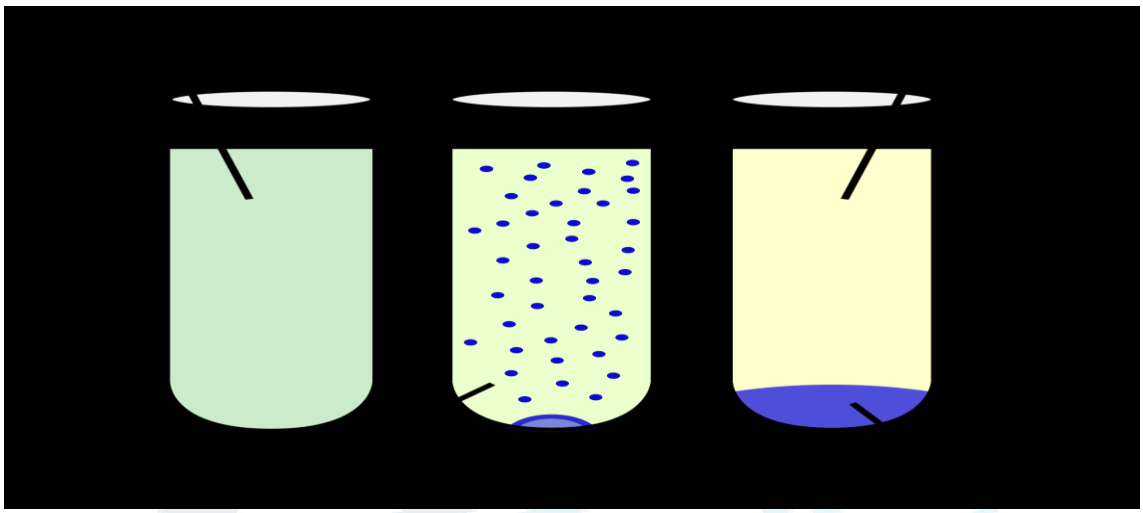
يتفكك الفلورسين جزئيا في محلول مائي ويعطي شوارد الهيدروجين H^+وشوارد الفلور سينات السالبة Ind^-التي تمنح المحلول اللون الأخضر الضارب إلى الأصفر.

لا تدمص شوارد الفليورسينات على سطح الراسب AgCl في بداية المعايرة وانما يحدث ادمصاص قوي لها عند انتهاء المعايرة ويظهر اللون الأحمر الخفيف .

يتطلب التطبيق الناجح لمشعرات الادمصاص أن يتمتع كل من الراسب والمشعر **بالخواص التالية** :

١. أن تكون أبعاد حبيبات الراسب من أبعاد الحبيبات الغروية .
٢. أن يدمص الراسب شوارده بقوة .
٣. أن تكون شاردة المشعر مخالفة بالإشارة لشاردة الكاشف المرسب .
٤. أن يحافظ المحلول على سوية مناسبة من أل pH

https://manara.edu.sy/



إن ظاهرة الانحلال محدودة، فعندما لا يمكن حل كمية إضافية من مادة منحلة في المحلول يُقال أن المحلول قد أصبح مشبعاً.

يجب أن يكون ادمصاص شوارد المشعر ليس قويا بالراسب **(علل ذلك)**، وإذا حدث ذلك تتم عملية ادمصاص شاردة المشعر في البداية قبل نقطة التكافؤ ويؤدي هذا إلى خطأ في المعايرة ،

يمكن **تخفيف هذه الأخطاء** بإجراء المعايرة في محاليل ساخنة ،

مثال: معايرة AgI في الدرجة 95^0c الأمر الذي يؤدي إلى **إنقاص سطح الراسب ويخفض الادمصاص** ، كما يمكن إضافة قليل من $Ba(NO_3)_2$ لدى ترسيب I^- على شكل AgI .

تفاعلات المعايرة بمشعرات الادمصاص :

$$Ag^{+} + 2X^{-} \longrightarrow AgX{:}X^{-} \lceil Na^{+}$$

$$AgX{:}Ag^{+} + Ind^{-} \longrightarrow AgX{:}Ag^{+} \lceil Ind^{-}$$

ملاحظة ١:

تجرى المعايرة في وسط معتدل أو ضعيف القلوية pH=7-10 **(علل ذلك)** لأن الوسط الحمضي يقلل تفكك جزيء المشعر وبالتالي يكون تركيزه قليل ولا يكون هناك كشف جيد لنقطة التكافؤ .

ملاحظة٢ :

يجب إجراء المعايرة بعيدا عن الضوء لأن الضوء يفكك الراسب AgCl .

إن وجود تراكيز كبيرة من : $NaClO_4$ و $NaNO_3$ تؤدي إلى تفكك AgInd وبالتالي انزياح نقطة المعايرة وبالتالي خطأ في المعايرة .

إن المعايرات التي تتطلب استخدام مشعرات الادمصاص سريعة ودقيقة وأخيرا موثوقة .

تعتمد أغلب تطبيقات معايرات الترسيب على استخدام **محلول قياسي من نترات الفضة .**

٤- تطبيقات هذه الطريقة :

٤-١تستخدم هذه الطريقة لتحديد الأيونات التالية :

AsO_4^{3-} , Br^- , I^- , SCN^- , CrO_4^{2-} , CN^- , Cl^- , $C_2O_4^{2-}$, PO_4^{3-} , S^{2-} , BH_4^-

٤-٢ تقدير السلفونواميدات عن طريق معايرات الترسيب في مذيب لا مائي :

أدى شيوع استعمال عقاقير السلفا الى الاهتمام البالغ في بحث طرائق تحليلها . فالسلفونواميدات التي تكون مع محلول نترات الفضة أملاح الفضة غير القابلة للذوبان في الماء يمكن تقديرها بإذابتها في مزيج من الأسيتون ومحلول خلات الصوديوم ، ثم معايرتها بمحلول قياسي من نترات الفضة في وجود محلول كرومات البوتاسيوم مشعرا للمعايرة .

الكواشف :

١. محلول خلات الصوديوم 10% .
٢. محلول نترات الفضة القياسي 0.1 N
٣. مشعر كرومات البوتاسيوم 0.5 %

خطوات العمل :

١. زن بدقة 200 mg من العينة وأذبها في مزيج من 25ml من الأسيتون و 20ml من محلول خلات الصوديوم مع التدفئة اذا لزم الأمر .
٢. أضف 1ml من مشعر كرومات البوتاسيوم K_2CrO_4 وعاير بمحلول نترات الفضة القياسي حتى يتحول اللون الأصفر الى أحمر باهت .

الحسابات :

يمكن تقدير النسبة المئوية لنقاوة السلفاونا ميد من العلاقة التالية :

$$\text{Purity}(\%) = \frac{(V1 - V2) \times N1 \times M \times 100}{W \times 1000}$$

حيث أن :

V_1: حجم نترات الفضة بالميليلتر المستهلك لمعايرة العينة .

V_2 : حجم نترات الفضة بالميليلتر المستهلك لمعايرة البلانك .

N_1 : تركيز محلول نترات الفضة بالنظامي .

M : الوزن الجزيئي لمركب السلفوناميد .

- الأسئلة -

١. **اذكر ثلاث خواص** يجب أن يتمتع بها الراسب في معايرات الترسيب .

٢. **فسر علميا كل مما يلي :**

a) إذا كان وسط معايرات الترسيب بطريقة مور حمضيا فانه يؤدي إلى خطأ في المعايرة .

b) إذا كان وسط معايرة الترسيب بطريقة مور قلوي قوي فانه يؤدي إلى خطأ في المعايرة .

c) يجب أن يكون وسط معايرات الترسيب بطريقة فولها رد حمضي قوي من HNO_3 .

d) عند معايرة (بطريقة فولها رد غير المباشرة)الكمية الزائدة من أيونات Ag^+بكاشف قياسي من SCN^- بوجود راسب AgCl ،فانه يحدث خطأ في المعايرة

e) إذا كان الوسط حمضي في معايرات الترسيب بمشعرات الادمصاص فانه يحدث خطأ في المعايرة

f) عند معايرة محلول يحوي أيونات Br^-,I^- بمحلول قياسي من $AgNO_3$ فان تغيرات التابع p عند نقطة التكافؤ لأيون I^- تكون أكبر منها لأيون Br^- .

3-**احسب قيمة التابع pBr^-** عند نقطة التكافؤ أثناء معايرة محلول NaBr بمحلول قياسي من $AgNO_3$ علما أن $K_{spAgBr} = 5.2x10^{-13}$

٤-اشتقاق منحني معايرة 50ml من محلول NaBr تركيزه 0.005N مع محلول من $AgNO_3$ تركيزه 0.010N ، إذا علمت أن :

$K_{spAgBr} = 5.2x10^{-13}$ ، **احسب تركيز أيونات Br^- و pBr^-** وذلك بعد إضافة 25.10ml من محلول $AgNO_3$

https://manara.edu.sy/

- تمارين محلولة -

تمرين(١) : تذاب عينة قدرها 0.103 g من $AgNO_3$ (g.f.w= 170g/mol) وتعاير بمحلول قياسي من NH_4SCN ويستخدم الحديد III كمشعر لكشف نقطة التكافؤ ، وقد لزم لمعايرة العينة 27.5ml من محلول NH_4SCN ،

المطلوب : احسب تركيز محلول NH_4SCN بالنظامي N ؟

الحل : $no.meqNH_4SCN = no.meqAgNO_3$

$$V_{NH4SCN} x N_{NH4SCN} = wt_{AgNO3}/meq\ wt_{AgNO3}$$

$$27.5 \times N_{SCN^-} = \frac{0.103}{\frac{170}{\frac{1}{1000}}}$$

$$N = 0.022\ meq/ml$$

تمرين(٢) : تعالج عينة من الدواء قدرها 0.510 g ويرسب فيها الكلوريد على شكل AgCl بإضافة 50ml من $AgNO_3$ تركيزه 0.2N يغلف الراسب بالنتروبنزن وتعاير الزيادة من Ag^+ مع 7.42ml من NH_4SCN تركيزه 0.176N ، والمطلوب : احسب وزن الكلوريد الموجود في العينة .

الحل :

$$no.meq\ Ag^+(total) = 50 \times 0.20 = 10\ meq$$

$$no.meq\ SCN^- = no.meq\ Ag^+(no\ react)$$

$$7.42 \times 0.176 = 1.3059 = no.meq\ Ag^+(no\ react)$$

$$no.meq\ Ag^+(react\ with\ chloride) = 10 - 1.3059 = 8.70 meq$$

$$no.meq\ Cl^- = no.meq\ Ag^+ = 8.70$$

$$wt_{Cl^-} / meq\ wt_{Cl^-} = 8.70$$

$$\frac{\frac{wtcl-}{\frac{35.5}{1}}}{1000} = 8.70$$

$$wt_{Cl^-} = 0.3086\ \mathbf{g}$$

https://manara.edu.sy/

الوحدة الرابعة: معايرات الأكسدة والإرجاع

Oxidation and Reductions

١- مقدمة نظرية:

تمتلك تفاعلات الأكسدة و الإرجاع أهمية كبيرة في التحليل الكيميائي من خلال الكشف وتحديد كمية الشوارد الموجودة في عينة مجهولة ويتم التفاعل بين مادة مؤكسدة ومادة مرجعة يقسم تفاعل الأكسدة والإرجاع إلى تفاعلين نصفيين . الأول يمثل عملية الإرجاع و الثاني يمثل عملية الأكسدة :

$$OX_1 + ne^- \leftrightarrow Red_1 \quad (1)$$

$$Red_2 - ne^- \leftrightarrow OX_2 \quad (2)$$

والمادة المؤكسدةOX1، هي: التي تأخذ الالكترونات وينخفض رقم أكسدتها .

والمادة المرجعRed2 ، هي: التي تمنح الالكترونات ويزداد رقم أكسدتها .

والتفاعل العام هو عبارة عن مجموع التفاعلين النصفيين :

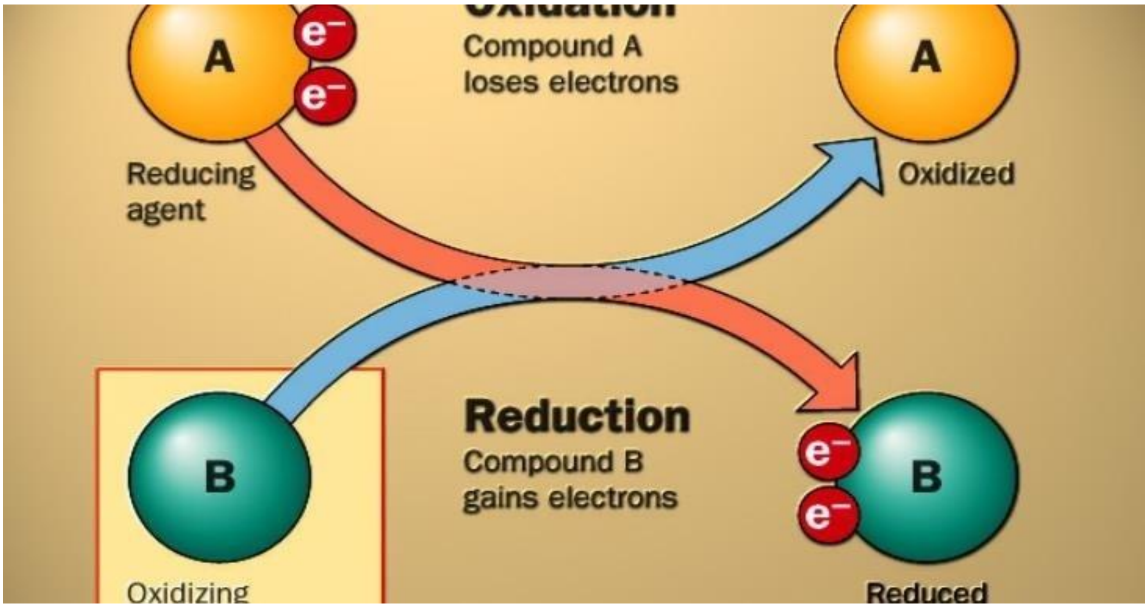
$$OX_1 + Red_2 \leftrightarrow Red_1 + OX_2$$

ويعبر عن كمون E الأكسدة والإرجاع للتفاعل السابق بالعلاقة التالية :

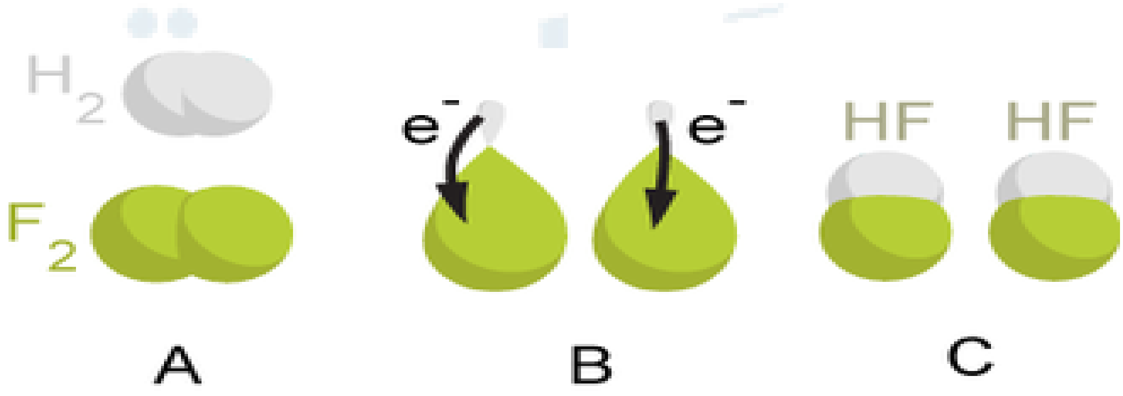
$$ox_1 + red_2 \longrightarrow ox_2 + red_1$$

بالعلاقة

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \text{ Log } \frac{|ox_2|}{|ox_1|} \frac{|red_1|}{|red_2|}$$



موازنة H_2O و OH^- لتفاعلات REDOX في الأوساط الأساسية		
موازنة ذرات الأكسجين O	الطرف الذي يحوي O	الطرف الآخر
	يُضاف H_2O لكل ذرة O	يُضاف $2OH^-$ لكل ذرة O
موازنة ذرات الهيدروجين H	الطرف الذي يحوي H	الطرف الآخر
	يُضاف OH^- لكل ذرة H	يُضاف H_2O لكل ذرة H



MANARA UNIVERSITY

مثال : تفاعل أيون البرمنغنات MnO_4^- مع أيون الحديد الثنائي Fe^{2+}.

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \leftrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

يستخدم مفهوم الكمون للتعبير عن خاصية الأكسدة – الإرجاع الذي يعبر عنه بالقوة المحركة الكهربائية لخلية غلفا نية حيث يكون الوسط المرجع أحد نصفيها والمادة المؤكسدة نصفها الآخر

والذي يعبر عنه في الشروط القياسية بعلاقة نير نست :

$$E = E^0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{[OX][H^+]}{[Red]}$$

مثال : اكتب تفاعل الإرجاع النصفي لأيون البرمنغنات MnO_4^- في وسط حمضي H^+، ثم طبق علاقة نرنست عليه.

$$E_{MnO4^-/Mn^{2+}} = E^0_{MnO4^-/Mn^{2+}} + \frac{0.059}{5} \log \frac{[MnO4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

٢-**العوامل التي تؤثر على الكمون :**

١. قيمة أل pH .

٢. تشكل المعقدات .

٣. تشكل مركبات قليلة الانحلال (تشكيل راسب) .

ويعطى ثابت توازن تفاعل أكسدة – إرجاع بالعلاقة التالية:

$$\log K^0 = \frac{n\,\Delta E0cell}{0.059}$$

حيث: n عدد الالكترونات المكتسبة والممنوحة بعد التوازن ، ΔE^0_{cell} فرق كمون الخلية ويعطى بالعلاقة :

$$\Delta E^0_{cell} = E^0_{ox} - E^0_{red}$$

و إذا كانت قيمة $K^0>1$ فان التفاعل يسير بالاتجاه المباشر .

<u>مثال :</u> أوجد جهة التوازن و ثابتة K^0 في مزيج من محلول KNO_2 و محلول KI ، مع العلم أن :

$E^0_{I2/2I^-} = 0.54$ V , $E^0_{NO2^-/NO} = 0.77$ V .

<u>نقطة التكافؤ (نقطة النهاية)</u> : أساس عملية المعايرة هو الإضافة التدريجية لمحلول أحد المادتين من السحاحة إلى حجم معلوم من محلول المادة الأخرى في الدورق المخروطي ويتم الاستمرار في الإضافة حتى نقطة التكافؤ التي يتم عندها تفاعل كمية من المادة الموجودة في الدورق بالكامل. ويتم معرفة الكمية المناسبة المضافة من السحاحة عن طريق الأدلة.

٤-الأدلة (المشعرات) :

هناك عدة طرق يمكن استخدامها لمعرفة نقطة النهاية وتعتمد في هذا النوع من التفاعلات على نوع المادة المؤكسدة والمادة المختزلة ومن أبرز الأدلة لتفاعلات الأكسدة والإرجاع ما يلي :

1) **الدليل الذاتي :(Self-Indicator)عندما تكون** إحدى المواد الداخلة في

تفاعل الأكسدة والإرجاع ملونة فإنه يمكن استخدام لونها دليلاً على نهاية عملية المعايرة. مثال : محلول برمنغنات البوتاسيوم $KMnO_4$الذي يمتاز بلونه البنفسجي الغامق(يعود اللون البنفسجي إلى وجود المنغنيز في حالة الأكسدة السباعية) بينما محلول كبريتات المنغنيز الثنائي $MnSO_4$عديم اللون(يعود انعدام اللون إلى وجود المنغنيز في حالة الأكسدة الثنائية).

٢) **الدليل العضوي** :(Organic Indicator)

في بعض تفاعلات الأكسدة والإرجاع لا يمكن استخدام طريقة الدليل الذاتي.

مثال : تستخدم شاردة ثنائي الكرومات $Cr_2O_7^{2-}$لأكسدة مواد أخرى مثل الحديد الثنائي Fe^{2+}إلى حديد ثلاثي Fe^{3+}أو اليوديد I^-إلى يود حر I_2 وهنا نستخدم **أدلة عضوية، مثل** :

أ) **دليل النشاء** : (Starch Indicator)وجد أن النشا يكون مع اليود الحر لوناً أزرقاً واضحاً وهذا يفيد في الاستفادة منه دليلاً في كثير من المعايرات التي يمكن لليود أن يدخل في التفاعل (مادة متفاعلة أو ناتجة).

مثال : عند تقدير تركيز أي مادة مؤكسدة مثل البرمنغنات أو ثنائي الكرومات ومثل البر ومات أو النحاس الثنائي ، حيث توضع المادة المؤكسدة في الدورق المخروطي ويضاف إليها كمية زائدة من يوديد البوتاسيوم .

KI فيتأكسد اليوديد I^-إلى يود I_2وذلك بكمية تعتمد على كمية المادة المؤكسدة

ب)**دليل ثنائي فينيل أمين** : $(C_6H_5)_2NH$ **Diphenylamine** يؤكسد ثنائي الكرومات الحديد الثنائي إلى حديد ثلاثي وذلك في وسط حمضي كما يلي :

فإذا وضعت ثنائي الكرومات في السحاحة فإن استمرار إضافتها إلى الدورق المخروطي يعني اختزالها بالحديد الثنائي باستمرار مادام الحديد الثنائي موجوداً وما أن يتم استهلاكه تبقى ثنائي الكرومات غير مختزلة وهنا فإن

https://manara.edu.sy/

وجود قطرات من دليل ثنائي فينيل أمين في المحلول يؤدي إلى تكوين مركب ذي لون أزرق بنفسجي الأمر الذي يعني أن ظهور هذا اللون في المحلول يعتبر دليلاً على نهاية معايرة ثنائي الكرومات مع الحديد الثنائي.

هناك ثلاث مزدوجات أساسية تستخدم في معايرات الأكسدة و الإرجاع هي :

١-٥ مزدوجة البرمنغنات (MnO_4^- / Mn^{2+}) : إن برمنغنات البوتاسيوم من المؤكسدات القوية حيث تلعب دور المؤكسد في جميع الأوساط القلوية و الحمضية أو المعتدلة . والكمون القياسي لهذه المزدوجة يساوي **1.51 V**

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \leftrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

إن محاليل البرمنغنات تلعب دور الكاشف و دور المشعر في آن واحد حيث يظهر المحلول بلون بنفسجي أو قرمزي لحظة انتهاء المعايرة .

***وترجع شاردة البرمنغنات في أوساط مختلفة إلى أشكال متنوعة** ، فمثلا :

- في الوسط الحمضي ترجع إلى شاردة المنغنيز الثنائية : $MnO_4^- \longrightarrow Mn^{2+}$

- وفي وسط معتدل أو ضعيف القلوية ترجع إلى: MnO_2

- وفي وسط شديد القلوية إلى: MnO_4^{2-}

وتستخدم هذه المزدوجة لمعايرة الحديد الثنائي و الماء الأكسجيني و الكالسيوم (بطريقة غير مباشرة)....

$$2MnO_4^- + 5H_2O_2 + 6H^+ \leftrightarrow 2Mn^{2+} + 5O_2 + 8H_2O$$

***ومحاليل البرمنغنات غير ثابتة وغير نقية** ولهذا السبب يحضر منها محلول قياسي بطريقة غير مباشرة .

ويستخدم محلول H_2SO_4 كوسط حمضي في المعايرة بالبرمنغنات لأنها تستطيع أكسدة HCl ويؤدي هذا إلى خطأ في المعايرة .

٥-٢ **مزدوجة الثنائي كرومات** ($Cr_2O_7^{2-} / 2Cr^{3+}$) : إن ثنائي كرومات البوتاسيوم إحدى المؤكسدات القوية يبلغ كمونه

(1.34 V) و تستخدم في معايرات الأكسدة – والإرجاع حيث تتحول الثنائي كرومات إلى الكروم الثلاثي :

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \leftrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

ويمكن **إجراء المعايرة في وسط من HCl** لأن شاردة الثنائي كرومات $Cr_2O_7^{2-}$ لا تستطيع أكسدة شاردة الكلوريد Cl^- كما في حال البرمنغنات .

وهناك مز ايا أخرى للثنائي كرومات هي: الحصول عليها بشكل نقي و محاليلها تبقى ثابتة لفترة طويلة **يستخدم مشعر ثنائي فينيل أمين** لكشف نقطة تكافؤ المعايرة . وتستخدم لمعايرة شوارد الحديد الثنائية .

$$Cr_2O_7^{2-}+6Fe^{2+}+14H^++6e^-\leftrightarrow 3Cr^{3+}+6Fe^{3+}+7H_2O$$

٥-٣ **مزدوجة اليود** ($I_2 / 2I^-$) : يبلغ الكمون القياسي لمزدوجة اليود 0.54 V وتلعب جزيئه اليود دور المؤكسد في

التفاعلات الكيميائية :

$$I_2 + 2e^- \longrightarrow 2I^-$$

تتفاعل العديد من المركبات مع اليود كمرجعات، مثل: تيوسلفات الصوديوم $Na_2S_2O_3$ كما أن هناك عددا من المركبات تتفاعل مع اليود كمؤكسدات مثل OCl_4^- أو Cu^{2+} وغيرها .

$$2S_2O_3^{2-} + I_2 \leftrightarrow S_4O_6^{2-} + 2I^-$$

تستخدم هذه المزدوجة لتعيين الزرنيخ في زرنيخيت الصوديوم (Na_3AsO_3) وتعيين النحاس و الأكسجين

$$AsO_3^{3-}+I_2+H_2O \leftrightarrow 2I^-+AsO_4^{3-}+2H^+$$

$$2CuSO_4+4KI\leftrightarrow I_2+2CuI+2K_2SO_4$$

بوساطة تيوسلفات الصوديوم

بالطريقة غير المباشرة ومعايرة الكلور في الملح القاصر.

https://manara.edu.sy/

- الأسئلة -

١. **وضح مفهوم كل من المصطلحات العلمية التالية** :المؤكسد-المرجع-عملية الأكسدة-عملية الإرجاع-المشعر الذاتي .

٢. **فسر علميا كل من العبارات التالية :**

a) لا يمكن استخدام HCl كوسط حمضي عند المعايرة ب MnO_4^- .

b) يجب تحضير محلول قياسي من MnO_4^- بطريقة غير مباشرة .

c) يمكن استخدام HCl كوسط حمضي وذلك عند المعايرة بمحلول $Cr_2O_7^{2-}$.

d) يمكن تحضير محلول قياسي من $Cr_2O_7^{2-}$ بطريقة مباشرة

٣. **أكمل ووازن في وسط حمضي المعادلات التالية :**

a) $MnO_4^- + C_2O_4^{2-} \leftrightarrow$.....+.....+...

b) $MnO_4^- + H_2O_2 \leftrightarrow$....+...+....

c) $Cr_2O_7^{2-} + Fe^{2+} \leftrightarrow$....+...+....

d) $I_2 + AsO_3^{3-} \leftrightarrow$....+....+....

https://manara.edu.sy/

الوحدة الخامسة: معايرات تشكل المعقدات

Titrations form complexities

مقدمة:

تمتلك تفاعلات تشكيل المعقدات أهمية كبيرة في التحليل الكيميائي من خلال الكشف عن الشوارد وتحديدها.

تتفاعل العديد من الشوارد المعدنية مع الأنواع المانحة للأزواج الالكترونية وتشكل مركبات تساندية أو شوارد معقدة .

تميل بعض الشوارد الموجبة لأن تبلغ عدد تساندها الأعظمي في تشكيلها للروابط التساندية ويأخذ العدد التساندي الأعظمي لهذه الشوارد إحدى القيم التالية : 2 , 4 , 6

ملاحظة : اذا كان الكاتيون الذي يلعب دور الذرة المركزية في المعقد المتشكل أحادي التكافؤ فان العدد التساندي يساوي 2 ، مثال : $[Ag(NH_3)_2]^+$ واذا كان ثنائي التكافؤ فان العدد التساندي يساوي 4 ، مثال : $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$

واذا كان التكافؤ ثلاثي فان العدد يساوي 6 ، مثال : $[Fe(SCN)_6]^{3-}$

يمكن أن تكون الأنواع المتشكلة نتيجة التساند ذات شحنة كهربائية موجبة أو سالبة أو معتدلة الشحنة .

فمثلا : يشكل النحاس الثنائي شاردة معقدة موجبة الشحنة مع النشادر $\mathbf{Cu(NH_3)_4^{2+}}$ ومع السيانيد معقدة سالبة الشحنة $\mathbf{Cu(CN)_4^{2-}}$ **ومعقدات معتدلة الشحنة** $[Cu(NH_3)_4(OH)_2]$

سؤال : مما يتكون المركب المعقد ؟ ، **مثال :** معقد كبريتات النحاس النشادرية $[Cu(NH_3)_4]SO_4$

من الملاحظ أن المعقد المتشكل يتكون من كرة التساند الداخلية $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ وشحنتها هي المجموع الجبري لشحنات الشوارد الموجودة داخل هذه الكرة والتي تحوي على الذرة المركزية (الذي هي عبارة عن كاتيون موجب الشحنة Cu^{2+}) ومن مرتبطات NH_3 يمكن أن تكون جزيئات معتدلة ، مثل : NH_3 و H_2O أو شوارد سالبة ، مثل: CN^- , SCN^- , OH^- ,.... وعدد تساندي 4 ومن كرة التساند الخارجية SO_4^{2-}(هي عبارة عن شوارد شحنتها معاكسة بالإشارة لشحنة كرة التساند الداخلية) .

إن التطور الكبير في التطبيقات التحليلية لمعايرات تشكل المعقدات يعود إلى صف خاص من المركبات التساندية التي تدعى بالمخلبيات يحدث التمخلب عندما تتساند شاردة معدنية مع اثنتين أو أكثر من المجموعات المانحة في مرتبطة واحدة . فمثلا : في معقد شوارد النحاس Cu^{2+} مع أمينو حمض الخل NH_2-CH_2-COOH، ان النحاس يرتبط مع أكسجين مجموعة الكاربوكسيلات ونتروجين مجموعة الأمين .

تكمن الميزة الكبيرة لكاشف يشكل معقدات مخلبية من وجهة نظر التحليل الحجمي أن عملية التمخلب تتم في مرحلة واحدة وبنسبة مولية واحدة .

نمثل توازن تشكل معقد بالشكل التالي :

$$M + D \leftrightarrow MD$$

وثابت تشكل المعقد : $K_f = [MD] / [M][D]$

والتوازن بين الشاردة المعدنية M والمرتبطة B ثنائية السن هو :

$$M + 2B \leftrightarrow MB_2$$

وثابت تشكل المعقد عبارة عن مجموع مرحلتين :

$$M + B \leftrightarrow MB$$

$$MB + B \leftrightarrow MB_2$$

وثوابت التوازن للمرحلة الأولى و الثانية :

$$K_1 = [MB] / [M][B] \ ,$$

$$K_2 = [MB_2] / [MB][B]$$

وثابت التوازن الكلي :

$$ß = K_1 . K_2 = [MB_2] / [M][B]^2$$

١.المعايرات بكوا شف المرتبطات اللاعضوية :

تمثل طرائق معايرات تشكل المعقدات مجموعة من الطرائق الحجمية التقليدية والتي عرفت منذ زمن بعيد .

فمثلا تعود معايرة اليود يد مع الزئبق الثنائي ولأول مرة إلى عام ١٨٣٤

وقد تم تحديد السيانيد لأول مرة اعتمادا على تشكل المعقد $Ag(CN)_2^-$ في عام ١٨٥١ .

وأهم المرتبطات اللاعضوية : ..... H_2O , NH_3 , OH^- , CN^- , SCN^- , I^- ,

لكن المعقدات المتشكلة مع هذا النوع من المرتبطات تكون غير ثابتة وتتشكل عبر عدة مراحل ، مثال : يتشكل المعقد $[Ag(NH_3)_2]^+$ عبر مرحلتين :

$$Ag^+ + NH_3 \rightarrow Ag(NH_3)^+$$

$$Ag(NH_3)^+ + NH_3 \rightarrow [Ag(NH_3)_2]^+$$

٢.المعايرات مع الحموض الأمينية المتعددة الكربوكسيل:

تشكل العديد من الأمينات الثلاثية الحاوية على مجموعات كربوكسيلية معقدات ثابتة جدا مع العديد من الشوارد المعدنية .

وأهم الأمينات المستخدمة في تطبيقات التحليل الحجمي نذكر الأثيلين ثنائي أمين رباعي حمض الخل (EDTA) ويحوي ستة مواقع ارتباط اثنتان أمينيتان وأربعة كربوكسيلية ويشكل معقدات ثابتة مع الشوارد المعدنية .

ويرمز له بالصيغة المختصرة H_4y . ويستخدم كل من الحمض الحر وملحه الثنائي الصودي $Na_2H_2y.2H_2O$ في تشكيل معقدات .

٣.المعقدات التي يشكلها إل EDTA مع الشوارد المعدنية :

انه يتحد مع الشوارد المعدنية بمرحلة واحدة وبنسبة مولية واحدة بنسبة ١ : ١ بغض النظر عن شحنة الشاردة المعدنية الموجبة ، وفيما يلي التفاعلات التي يشكلها مع الشوارد المعدنية متعددة التكافؤ :

$$M^{2+} + H_2y^{2-} \leftrightarrow My^{2-} + 2H^+$$

$$M^{3+} + H_2y^{2-} \leftrightarrow My^- + 2H^+$$

وذلك وفق الصيغة العامة التالية : MY^{Z-4}

مثال : يتشكل المعقد بين شاردة الكالسيوم Ca^{2+} وشاردة الكاشف H_2Y^{2-} ، وفق المعادلة التالية :

$$Ca^{2+} + H_2Y^{2-} \leftrightarrow CaY^{2-} + 2H^+$$

وتدل التوازنات السابقة أن تفاعلات تشكل المعقدات تجري بانفصال شوارد الهيدروجين H^+ وبالتالي فإنها تتعلق بقيمة pH الوسط ، فمثلا يكون الوسط القلوي الضعيف ضروري لمعايرة شوارد الكالسيوم و المغنيزيوم وتتم المعايرات مع الشوارد المعدنية الموجبة مثل التوتياء والنيكل في أوساط متوسطة الحموضة .

لهذا السبب فإن معايرات تشكل المعقدات تجري باستخدام المحاليل الموقية (أو المنظمة) من أجل الحفاظ على قيمة pH المحلول المدروس ثابتة .

٤.المشعرات المستخدمة في معايرات تشكل المعقدات :

أ)مشعر أسود الاريوكروم T -Black ورمزه المختصر H_3In الذي يخضع في المحاليل الحمضية أو المتوسطة الحموضة إلى التوازن التالي :

$$H_2In^- \leftrightarrow HIn^{2-} + H^+$$

أزرق أحمر

يشكل هذا المشعر معقدات حمراء اللون مع الشوارد المعنية وعند انتهاء المعايرة يعطي اللون الأزرق الذي يخص شاردته HIn^{2-}.ويجب أن يكون قيمة pH المحلول من7 إلى 8 وذلك كما في التوازن التالي :

https://manara.edu.sy/

$$Ca^{2+} + HIn^{2-} \leftrightarrow CaIn^{-} + H^{+}$$

أحمر أزرق

$$CaIn^{-} + H_2Y^{2-} \leftrightarrow CaY^{2-} + HIn^{2-} + H^{+}$$

أزرق أحمر

ب)**ومشعر الموركسيد :** وهو ملح الأمونيوم لحمض البوريك ، ويملك هذا المشعر لونا بنفسجيا في حالته الحرة ويتحول إلى اللون الأحمر لدى تشكيله معقدات مع الشوارد المعدنية :

$$M^{2+} + Ind^{-} \longrightarrow MInd^{+}$$

أحمر أزرق بنفسجي

وعند إضافة الكاشف إل EDTA يتشكل معقد جديد MH_2y ويتلون المحلول باللون الأزرق البنفسجي

٥- <u>تجري معايرات تشكل المعقدات بثلاث طر ائق :</u>

المعايرة المباشرة – المعايرة بالرجوع (العكسية) – المعايرة بالاستبدال .

<u>ملاحظة:</u> الكومبلكسونIII هو الملح الثنائي الصودي لل:EDTA (ورمزه $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$) .

a. **المعايرة المباشرة** : في هذا النوع من المعايرة يكشف في وسط حمضي قوي عن البزموث والزركونيوم وغيرهما من الكاتيونات العالية الشحنة ، ويكشف في وسط حمضي ضعيف عن الزنك والنيكل والرصاص وغيرهما من الكاتيونات ثنائية الشحنة ، وفي وسط قلوي يكشف عن الكالسيوم والمغنيزيوم .

https://manara.edu.sy/

تجري المعايرة المباشرة بالشكل التالي : يوضع المحلول الحاوي على كاتيون العنصر المدروس في دورق المعايرة وتضاف إليه كمية معينة من المحلول المنظم النشادري (الموقي) وكمية من الدليل ، ويعاير المزيج بمحلول الكومبلكسون III ، **وشروط تطبيقها :**

١.وجود كشف جيد لنقطة نهاية المعايرة .

٢.يجب أن يتم التفاعل بين الشاردة المعدنية والكاشف القياسي $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ بسرعة .

b . **المعايرة العكسية** : تطبق هذه المعايرة في الحالات التالية :

I. عندما تجري تفاعلات تشكل المعقدات ببطء (عند تقدير الألمنيوم).

II. في حال عدم توفر دليل مناسب للشاردة المدروسة .

III. عند تحليل مركبات ضعيفة الذوبان في الماء ولكنها تذوب في الكومبلكسون III

(مثل: $pbSO_4, CaC_2O_4, MgNH_4PO_4$ وغيرها)

وتتم هذه المعايرة بالشكل التالي : يضاف إلى المحلول المدروس كمية زائدة من الكاشف القياسي (الكومبلكسون III) ثم يضاف المحلول المنظم والدليل (المشعر)،وتعاير الكمية الزائدة من الكومبلكسون III بكاشف قياسي من محلول كلوريد أو كبريتات المغنيزيوم أو الزنك .

تفيد هذه الطريقة في معايرة الشوارد المعدنية بوجود الشوارد السالبة التي تشكل معها رواسب ضعيفة الانحلال ، إلا أن الكمية الزائدة يحول دون ترسيبها .

c)**المعايرة بالاستبدال** : وتقوم معايرة البديل بالمعقدات على أن أيونات Mg^{2+} تشكل مع الكاشف القياسي (الكومبلكسون III) معقدا أقل ثباتا من معظم الكاتيونات الأخرى ، ويتفكك هذا المعقد عند إضافة أيونات أخرى ، وهنا يحدث تفاعل تبادل تنفصل من خلاله شوارد Mg^{2+} التي تعاير بعدئذ بالمحلول القياسي للكومبلكسون III ، مثال التفاعل بين شاردة الثوريوم Th^{4+} والمعقد MgY^{2-} يتم وفق المعادلات التالية :

$$Th^{4+} + MgY^{2-} \leftrightarrow ThY + Mg^{2+} \ (pH=2)$$

$$Mg^{2+} + H_2Y^{2-} \leftrightarrow MgY^{2-} + 2H^+ \ (pH=10)$$

تستخدم هذه الطريقة عندما لا يتوفر دليل مناسب للشاردة المعدنية .

٦-أهم تطبيقات معايرات تشكل المعقدات:

هي تحديد القساوة الكلية للماء ، حيث تتكون القساوة الكلية من:

a) **القساوة المؤقتة :** هي عبارة عن أملاح الكالسيوم والمغنيزيوم البيكربوناتية والتي تتفكك بالغليان وتتم معايرتها بمحلول قياسي من حمض كلور الماء ، وذلك كما هو موضح بالمعادلات التالية :

$$Ca(HCO_3)_2 \xrightarrow{\Delta} CaCO_3\downarrow + CO_2 + H_2O$$

$$Mg(HCO_3)_2 \xrightarrow{\Delta} MgCO_3\downarrow + CO_2 + H_2O$$

b)**القساوة الدائمة :** هي أملاح الكالسيوم والمغنيزيوم التي تكون على شكل كلوريدات وكبريتات والنترات ويتم إزالتها بإضافة كربونات الصوديوم ، وذلك كما هو موضح بالمعادلات التالية :

$$CaSO_4 + Na_2CO_3 \longrightarrow CaCO_3\downarrow + Na_2SO_4$$

$$MgSO_4 + Na_2CO_3 \longrightarrow MgCO_3\downarrow + Na_2SO_4$$

حيث تجري المعايرة بالشكل التالي : تتم في البداية معايرة الكالسيوم والمغنيزيوم في عينة الماء بمحلول قياسي من الEDTA بوجود مشعر الأريوكروم الأسود وبإضافة محلول موقي نشادري (pH=9.3) وتنتهي المعايرة عند تحول اللون من الأحمر إلى الأزرق .

بعد ذلك يعاير الكالسيوم في عينة أخرى بنفس الحجم مع الEDTA بوجود مشعر الموركسيد ويرسب المغنيزيوم بإضافة محلول NaOH تركيزه 1N (pH=12) لأنه يعيق معايرة الكالسيوم ، وفق التفاعل التالي :

$$Mg^{2+} + 2NaOH \longrightarrow Mg(OH)_2\downarrow + 2Na^+$$

وتنتهي المعايرة عند تغير اللون من الأحمر الوردي إلى الأزرق البنفسجي . ويتم طرح النتيجة التي تم الحصول عليها من النتيجة الأولى فنحصل على تركيز المغنيزيوم .

- الأسئلة -

١. **لماذا تمتلك معايرات تشكل المعقدات أهمية كبيرة في التحليل الكيميائي .**

٢. **مما يتكون المركب المعقد ؟وضح ذلك بمثال .**

٣. **اذكر ثلاثا من المرتبطات ا للا عضوية وما هو أهم الكواشف العضوية المستخدمة في معايرات تشكل المعقدات ؟ ومن أين تأتي أهمية استخدام هذا الكاشف ؟**

٤. **أكمل مع الموازنة المعادلات التالية :**

(b $M^{3+} + H_2Y^{2-} \leftrightarrow$ .....+.....

(c $M^{2+} + HInd^{2-} \leftrightarrow$ .....+ .....

(d $Th^{4+} + MgY^{2-} \leftrightarrow^{pH=2}$ .....+.....

٥. **اذكر الحالات** التي تطبق فيها معايرات تشكل المعقدات بالطريقة العكسية(غير المباشرة) .

٦. **ما هي أهم تطبيقات** معايرات تشكل المعقدات ،وضح ذلك بمثال مع المعادلات اللازمة .

https://manara.edu.sy/

- تمارين محلولة -

تمرين ١ :عينة من $Na_2H_2Y.2H_2O$ (372.4g/mol)قدرها 3.85gوتحوي زيادة من الرطوبة قدرها0.3 % ، احسب عدد ميلي مكافئات محلول Na2H2Y.2H2O .

تمرين ٢ : عينات بولية لشخص تمدد إلى 2 L عند pH=10 ، يؤخذ منها 10 ml وتعاير مع Na2H2Y.2H2O فاستهلك منه 26.8ml تركيزه 0.00347N ، تؤخذ عينة أخرى حجمها 10ml وترسب شوارد Ca^{2+} على شكل CaC_2O_4 ، ثم تذاب وتعاير مع Na2H2Y.2H2O فاستهلك منه 11.6ml ، المطلوب : احسب وزن كل من شوارد Ca^{2+} و Mg^{2+} في العينات البولية ، وهل ينتمي الشخص المذكور إلى الأشخاص الطبيعيين ؟ علما أن المجال العادي

:

$$Mg = 15 - 300\ mg$$

$$Ca = 50 - 400\ mg$$

الحل :

$$no.meq Na2H2Y.2H2O = 26.8X0.00347 = 0.0929\ meq$$

$$N0.meq\ Na2H2Y.2H2O = no.meq\ Ca^{2+} = 11.6X0.00347 = 0.0402\ meq$$

$$=N0.meq\ Na2H2Y.2H2O = no.meq\ Mg^{2+}\ 0.0929 - 0.0402 = 0.0527\ meq$$

$$0.0527 = wt_{Mg2+} / 0.0123 \longrightarrow wt_{Mg}^{2+} = 6{,}4x10^{-4} g /10ml = 130\ mg /2l$$

$$0.0402 = wt_{Ca}^{2+} / 0.020 \longrightarrow wt_{Ca}^{2+} = 8x10^{-4}\ g/10\ ml = 161mg/2l$$

إذن الشخص المصاب ينتمي إلى الأشخاص الطبيعيين.

تمرين ٥ :حرقت عينة دوائية قدرها 0.121 g تحوي على الكبريت S في تيار من الأكسجين وقد تم امتصاص SO_2 الناتج في محلول H_2O_2 فينتج H_2SO_4 الذي يعاير مع 20.5 ml من KOH تركيزه 0.107 N والمطلوب : أ – اكتب التفاعلات الجارية خلال المعايرة ب – احسب النسبة المئوية للكبريت في العينة .

الحل : أ – التفاعلات الجارية

$$S + O_2 \longrightarrow SO_2$$

$$SO_2 + H_2O_2 \longrightarrow H_2SO_4$$

$$H_2SO_4 + 2\,KOH \longrightarrow K_2SO_4 + 2\,H_2O$$

ب –

$$no.meq\ KOH = no.meq\ H_2SO_4$$

$$20.5 \times 0.107 = wt_{H2SO4} / 98/2 / 1000$$

ومنه :

$$wt_{H2So4} = 0.1075\ g$$

نحسب وزن الكبريت S :

$$H_2SO_4 \longrightarrow S$$

98 32

0.1075 — x

ومنه :

$$x = 0.051\ g$$

إذن النسبة المئوية للكبريت :

$$S\,(\%) = 0.051 / 0.121 \times 100 = 29\ \%$$

(تمارين محلولة على معايرات الترسيب)

تمرين(١): تذاب عينة قدرها 0.103 g من $AgNO_3$ (170g/mol) وتعاير بمحلول قياسي من NH_4SCN ويستخدم الحديد III كمشعر لكشف نقطة التكافؤ ، وقد لزم لمعايرة العينة 27.5ml من محلول NH_4SCN ، المطلوب : احسب تركيز محلول NH_4SCN بالنظامي N ؟

الحل : $no.meqNH_4SCN = no.meqAgNO_3$

$$V_{NH4SCN} x N_{NH4SCN} = wt_{AgNO3}/meq\ wt_{AgNO3}$$

$$27.5 \times N = 0.103/\ 170/1/1000$$

$$N = 0.022\ meq/ml$$

تمرين(٢) : تعالج عينة من البستيسيد قدرها 0.510 g ويرسب فيها الكلوريد على شكل AgCl بإضافة 50ml من $AgNO_3$ تركيزه 0.2N يغلف الراسب بالنترو بنزن وتعاير الزيادة من Ag^+ مع 7.42ml من NH_4SCN تركيزه 0.176N ، والمطلوب : احسب وزن الكلوريد الموجود في العينة .

الحل : $no.meq\ Ag^+(\ total) = 50 \times 0.20 = 10\ meq$

$$no.meq\ SCN^- = no.meq\ Ag^+(no\ react\ )$$

$$7.42 \times 0.176 = 1.3059 = no.meq\ Ag^+(no\ react\ )$$

$$no.meq\ Ag^+(react\ with\ chloride\ ) = 10 - 1.3059 = 8.70meq$$

$$no.meq\ Cl^- = no.meq\ Ag^+ = 8.70$$

$wt_{Cl^-} / meq\ wt_{Cl^-} = 8.70$

$wt_{cl^-} / 35.5/1/1000 = 8.70$

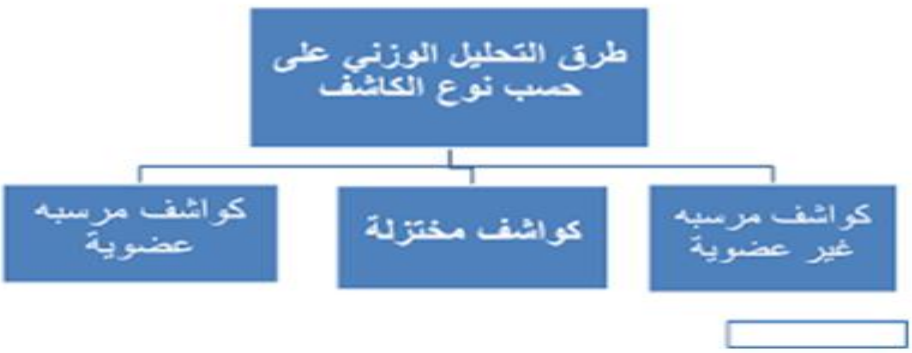
$wt_{Cl^-} = 0.3086$ **g**

الفصل الخامس: التحليل الوزني

Graph metric Analysis

المبدأ:

تعتمد هذه الطريقة على تحويل المادة المدروسة إلى مركب كيميائي (راسب عديم الذوبان) معروف التركيب و له صيغة كيميائية محددة ووزن ثابت وذلك بإضافة كاشف كيميائي خاص يتفاعل مع هذه المادة .



يتم حساب كمية المادة المدروسة بالاعتماد على التناسب التالي : $X = m_c . b\ M_b / a\ M_a$

حيث : aM_a الوزن الجزيئي الغرامي للمادة الناتجة عن التفاعل .

bM_b الوزن الجزيئي الغرامي للمادة المدروسة .

m_cكتلة المادة الناتجة .

وتحسب النسبة المئوية للمادة المدروسة X في العينة المدروسة m بالاعتماد على التناسب التالي :

$$Y(\%) = X / m \cdot 100$$

التنظيم العملي لحجم حبيبة الراسب: عن طريق فوق الإشباع النسبي

- Q-S/S حيث Q تركيز الأجسام المتفاعلة عند بدء الترسيب وS الانحلالية ،إذا كان كبير يكون حجم الحبيبة صغير وإذا كان صغير يكون حجم الحبيبة كبير .

٢- تقييم طريقة التحليل الوزني :

تستخدم من أجل تقييم طريقة تحليل ما أو مقارنتها مع طرائق تحليل أخرى المواصفات التالية :

a) حساسية طريقة التحليل .

b) صحة نتائج طريقة التحليل .

c) نوعية طريقة التحليل .

d) مجال تطبيق طريقة التحليل .

e) كلفة التحليل .

إذا طبقنا هذه المواصفات على طريقة التحليل الوزني ، نجد أن هذه الطريقة تملك حساسية جيدة من أجل تحليل المكونات التي يكون تركيزها في العينة المدروسة أكبر من ١% ، **إن حساسية التحليل الوزني تتأثر بعوامل عديدة منها :**

١. خسارة في وزن الراسب الناتج أثناء عمليات الترشيح والغسيل .

٢. انحلال الراسب الناتج .

٣. عدم حدوث ترسيب تام .

يمكن تقسيم الزمن اللازم لإجراء التحليل في هذه الطريقة إلى :

أ- **الوقت المستهلك لإجراء التحليل :**

تحضير المحاليل –الترسيب – التهضيم –الترشيح – الغسيل – التجفيف والحرق والتحميص .

ب – **الوقت الفعلي** : وهو عملية وزن الراسب الناتج وإجراء الحسابات المتعلقة بالتحليل .

*<u>ان صحة طريقة التحليل الوزني تتعلق بالعوامل التالية</u> :

الانحلال – الترسيب المشترك – تغيير التركيب الكيميائي للمركب الناتج .

٣-بعض الكواشف اللاعضوية المرسبة :

تشكل هذه الكواشف أملاحا أو هيدروكسيدات ضعيفة الانحلال .

تسمية العبارة	الواحدة	التعريف	مثلة
النسبة المئوية الوزنية	%	عدد الأجزاء الوزنية من المادة المنحلة في 100g من المحلول.	5%HCl تعني وجود 5gHCl في 100g من الماء النقي
النسبة الوزنية الحجمية	g/L	عدد الأجزاء الوزنية من المادة المنحلة الموجودة في ليتر من المحلول.	5gHCl/L تعني وجود 5gHCl في ليتر ماء
التركيز الجزيئي الحجمي	mol/L أو M	عدد الجزيئات الغرامية من المادة المنحلة في ليتر من المحلول.	5gHCl في ليتر ماء تكافئ $C_M=[HCl]=\frac{5}{36.5}=0.137mol/L$ حيث أن الوزن الجزيئي لـ HCl يساوي 36.5g/mol
التركيز الجزيئي الوزني	mol/g	عدد الجزيئات الغرامية من المادة المنحلة في غرام من المحلول.	5gHCl في 1kg ماء تكافئ $0.137.10^{-3}molHCl/g$ حيث أن كتلة ليتر من الماء النقي تساوي 1000g
الكسر الجزيئي	–	الكسر الجزيئي لنوع i في المحلول هو نسبة عدد الجزيئات الغرامية منه إلى العدد الكلي للجزيئات الغرامية لجميع الأنواع في المحلول. $\chi_i=\frac{mol_i}{\sum mol_i}$	الكسر الجزيئي لـ HCl في محلول مائي يحتوي 1molHCl و 2molCH3OH يساوي إلى $\chi_{HCl}=\frac{1}{1+2}=\frac{1}{3}$

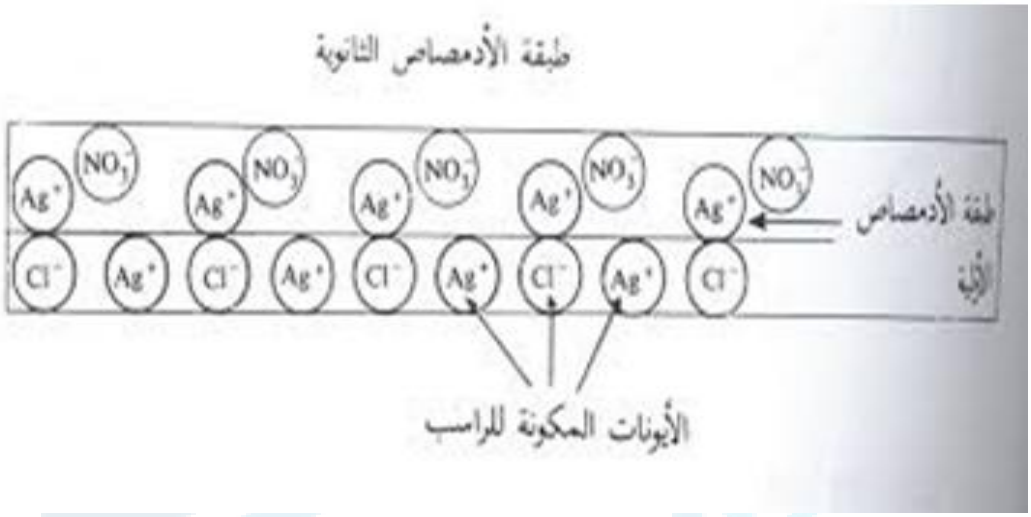
MANARA UNIVERSITY

https://manara.edu.sy/

أمثلة على هذه الكواشف ..... , $BaCl_2$, $(NH_4)_2CO_3$, HCl , $H_2C_2O_4$, H_2S , NH_3 .

والكواشف العضوية المرسبة: تتميز هذه الكواشف بانتقائيتها الجيدة بالنسبة للكواشف اللاعضوية .

ونصادف نوعين من الكواشف العضوية المرسبة حيث يشكل النوع الأول معقدات غير شار دية قليلة الانحلال تدعى المركبات التساندية ويعطي النوع الثاني نواتج تكون فيها الروابط بين الأجسام اللاعضوية والكاشف ذات طبيعة شار دية ملحوظة

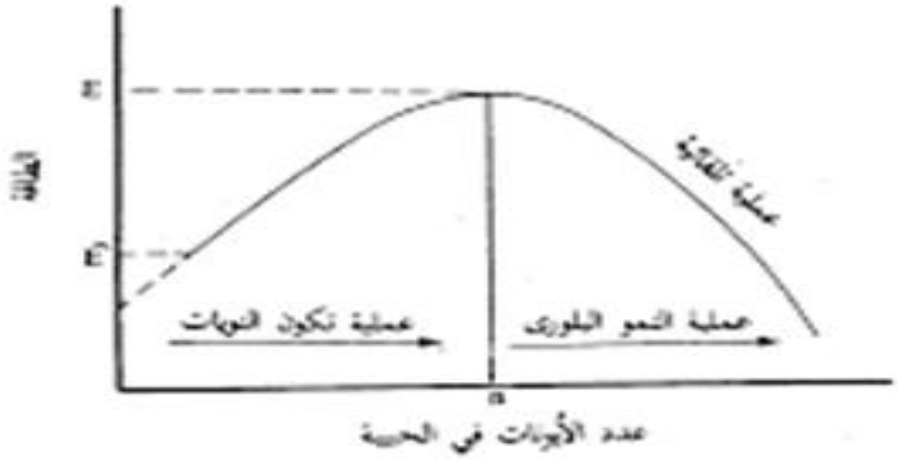


أمثلة على الكواشف التساندية ٨ – هيدروكسي كينولين و α- نيتروز- ß- نفتول و ثنائي ميتيلجليوكسيم و البنز يدين .

٤-تطبيقات التحليل الوزني في تحديد المركبات العضوية :

١. **تحديد حمض الساليسيك** : عن طريق إذابته في محلول من كربونات الصوديوم وتهضيمه بعد إضافة محلول اليود .

يرشح مركب رباعي يودوفينيلين كينون الأصفر والناتج عن التفاعل ثم يوزن . يمكن بالطريقة نفسها تحديد حمض أستيل سالي سيليك (الأسبرين) بعد حلمهته لإعطاء حمض السالي سيليك

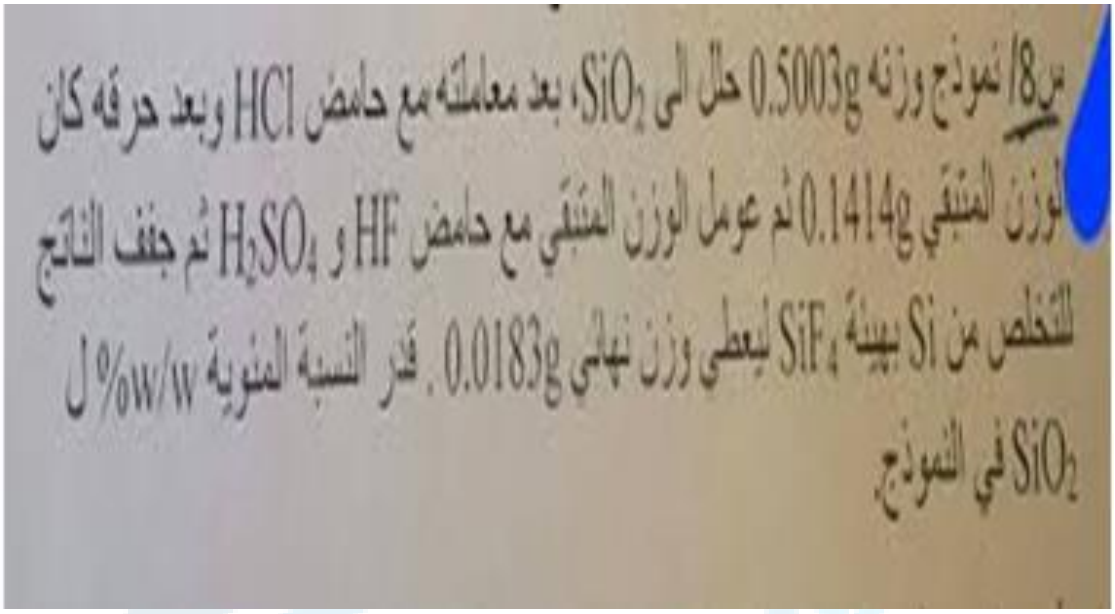


١ – ١ : عملية تكون النويات وعملية النمو البلوري.

٢-**تحديد النيكوتين** : يمكن تحديد النيكوتين في البستيسيد أو في منتجات التنباك بعد تقطير العينة عن طريق ترسيبها .

٣.**حمض السيليكوتنغستين** : بعد ترشيح الراسب وغسله نحرقه لإعطاء بقايا على شكل $SiO_2.12WO_3$ثم نزن هذه البقايا .

٤.**تحديد الفينول فتالئين** : تتضمن الطريقة فصل المركب باستخلاصه في الكحول . بعد الاستخلاص يبخر حتى الجفاف . يحل بعدئذ الفينول فتالئين في محلول قلوي ممدد ويرسب على شكل مركب رباعي يودوا وذلك بإضافة محلول اليود .



والجدول التالي يبين ميزات التحليل الحجمي مقارنة مع التحليل الوزني :

الخاصية	التحليل الحجمي	التحليل الوزني
الحساسية (حد التقدير)	0.001 M	0.01 M
الصدقية accuracy	± 0.1 %	± 0.1 %
الدقة precision	ممتازة	جيدة جدا
الإنتقائية selectivity	ممتازة	جيدة جدا
سهولة التحليل	سهل مع إمكانية الـ automation	صعب و يستحيل الـ automation
زمن التحليل	عدة دقائق	6-3 ساعات
الإستخدام	كثير الاستخدام	قليل الإستخدام حاليا

- الأسئلة -

١. **ما هو مبدأ** طريقة التحليل الوزني ؟ وضح ذلك بمثال

٢. **ماهو الهدف من تنفيذ كل من العمليات التالية :**

الترسيب من المحاليل الساخنة مع التحريك- غسل الراسب المتشكل – تهضيمه- تجفيفه – ترميده .

٣. **ضع كلمة صح أمام العبارة الصحيحة وكلمة خطأ أمام العبارة الخاطئة ، ثم صحح العبارة الخاطئة :**

a) ان تهضيم الراسب يعني غسله مع التحريك .

b) يجب أن يتمتع الراسب المتشكل بصيغة كيميائية محددة ووزن ثابت .

c) اذا كانت آلية تشكل النوى هي المسيطرة فان الراسب المتشكل يكون بلوريا واذا كانت آلية نمو الحبيبة هي المسيطرة فان الراسب يكون غرويا .

d) اذا كانت قيمة فوق الاشباع النسبي كبيرا فان حجم حبيبة الراسب تكون صغيرة والعكس صحيح .

٤. ما هي العوامل التي تؤثر على حساسية وصحة نتائج طريقة التحليل الوزني ؟

يرسب الحديد في عينة دواء وزنها 1g باضافة كاشف NH_4OH وبعد اجراء المعالجة اللازمة للراسب المتشكل حصلنا على 0.3g من Fe_2O_3 ، **احسب النسبة المئوية للحديد في عينة الدواء** ، علما أن : Fe=56 , O=16

https://manara.edu.sy/