الجزء الأول

منهاج الكيمياء التحليلية:

1- مقدمة عن الكيمياء التحليلية تعريفها وفائدتها وأنواعها.
2- مبادئ التحليل الحجمي والتعبير عن التراكيز.
3- التحلل المائي (تحلل الحوامض والقواعد) pH.
4- دلائل الحوامض والقواعد.
5- الترسيب الحجمي والوزني.
6- تسحيح المرسبات وتكوين المعقدات [تفاعلات EDTA].
7- التفاعلات الأيودو مترية Idiomatic method .
8- التحلل الضوئي Optical method of Analysis.
أ. استخدام جهاز المطياف Spectro photometric Analysis.
ب. استخدام جهاز معامل الانكسار Re frectometric method Analysis

المصادر: References

1- أسس الكيمياء التحليلية د. مؤيد العبايجي ود. ثابت الغبشة.
2- الكيمياء ترجمة د. عصام سلومي، د. وسام عزيز و د. شبانة عقراوي.
3- الكيمياء العامة والعضوية د. نوري سالم.
4- الكيمياء الفيزياوية ترجمة د. صبحي الدليمي والآنسة ناهدة الجلبي.
5- الكيمياء الفيزياوية لمنتجات الأغذية د. عبد علي مهدي.
6- الكيمياء العامة / القسم العلمي سعاد البياتي وزاهرة محمد سليم.
7- التحليل الكيميائي النوعي شبه المايكروني للمواد غير العضوية ترجمة د. إسماعيل الهيتي.
8- الكيمياء التحليلية (مصري).

1. **Fundamental of Analysis Chemistry by Skoog and West.**
2. **Quantitative Analysis by Dny, JR.**
3. **Chemistry by Sienko and Plane.**
4. **General Chemistry by Sisler, Vander and Davidson.**

Rawa'a Abass

الكيمياء "Chemistry"

العلم الذي يختص بدراسة صفات المادة وتركيبها والتغيرات التي تحدث فيها والطاقة المنبعثة والممتصة التي تحصل خلال هذه التغيرات وعلى هذا الأساس قسمت الكيمياء إلى عدة فروع:

1. العضوية Organic Chem.
2. اللاعضوية In Organic Chem.
3. الحياتية Biochemistry
4. الفيزياوية Physical Chem.
5. التحليلية Analytical Chem.
6.

الكيمياء التحليلية: هي أحد فروع علم الكيمياء وتعتبر الوسيلة الكيميائية التي يتم بها الكشف عن العناصر والمواد وطرق فصلها ومعرفة مكونات المواد في خليط منها .

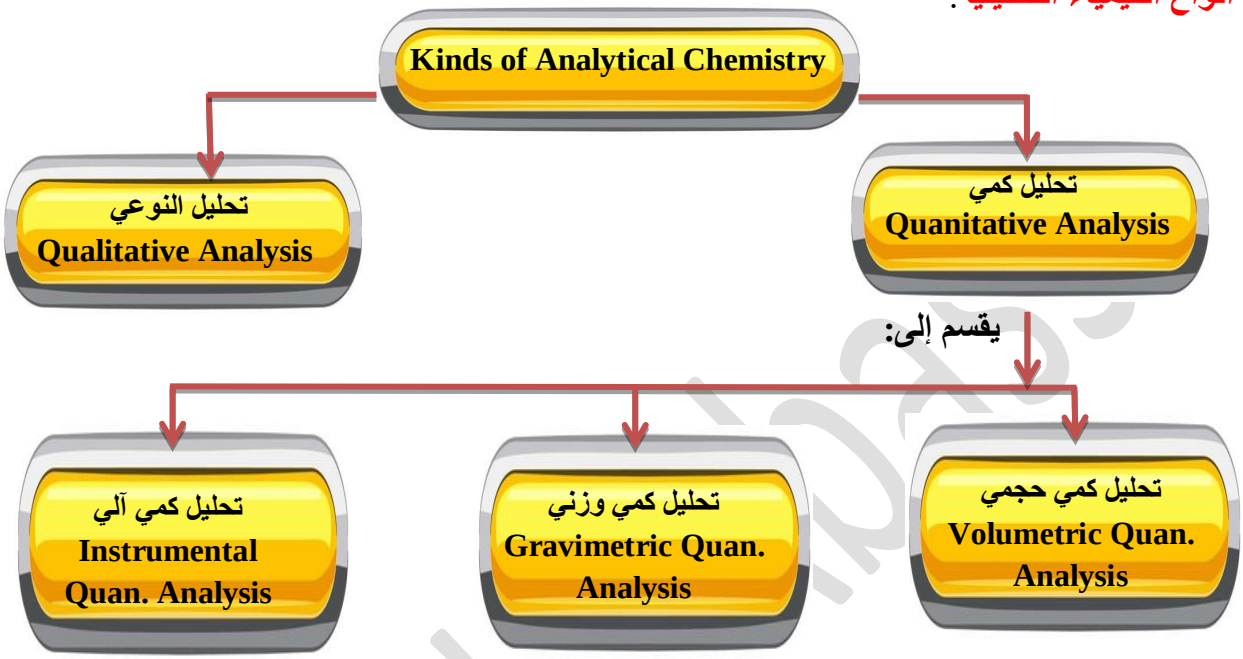
اهمية الكيمياء التحليلية:

أهمية الكيمياء التحليلية: لا يقتصر استخدام الكيمياء التحليلية في مجال الكيمياء فقط وتستخدم في عدة مجالات أخرى من مجالات العلم والتكنولوجيا وفيما يلي:

1. **المجال الصناعي:** فالتحليل الكيميائي ضروري للتأكد من أن المواد الخام المستخدمة تستوفي المواصفات اللازمة وكذلك الكشف عن سلامة طريقة صناعية ما في مراحلها المختلفة والتأكد من أنها تعمل بكفاءة ومن نقاوة المواد الناتجة في النهاية.
2. **المجال الزراعي:** لزيادة الانتاج وتحسينه وتطويره وذلك بتحديد كمية السماد ونوعيته وكذلك التغلب على الآفات والأمراض التي تصيب النبات باستخدام المبيدات.
3. **في مجال الانتاج الحيواني:** وذلك بزيادة الإنتاج الحيواني بإعطاء هرمونات تحدد نوعيتها وكميتها على أن لا يكون لها تأثير سلبي على المستهلك والتغلب على الأمراض التي تصيب الحيوانات.
4. **البحث العلمي:** فلا غنى عن الكيمياء التحليلية في مختلف مجالات البحوث وذلك لتشخيص المشاكل التي تجابه المجامع بكافة القطاعات السابقة.
5. **المجال الطبي:** تشخيص الأمراض السريرية والتغذوية.

Rawaa Abass

أنواع الكيمياء التحليلية:



الكيمياء التحليلية النوعية (الوصفية):

فصل العناصر أو المواد من المخاليط عن طريق الأسس الحامضية والقاعدية الموجودة في المحلول ويتم عن طريق:

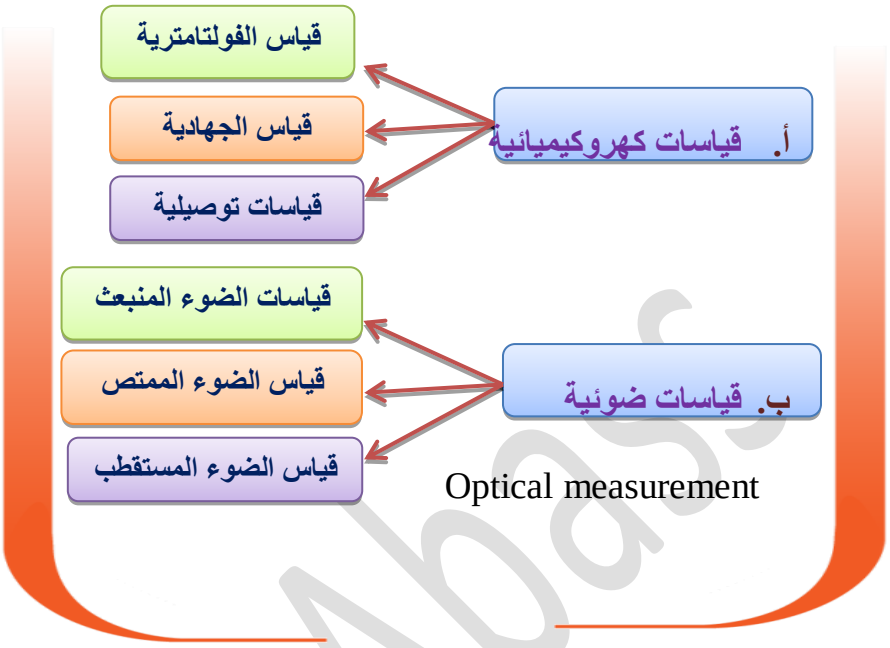
أ. استخدام الحواس البشرية.

ب. استخدام المواد الكيميائية.

الكيمياء التحليلية الكمية: يهتم بدراسة التقدير الكمي للعناصر والمواد (الحوامض والقواعد والمركبات الأخرى) الموجودة في النموذج اعتماداً على الصفات الكيميائية والفيزياوية.

أقسام الكيماء التحليلية الكمية:

1. **التحليل الكمي الوزني:** يعتمد على الطريقة العملية الوزنية وذلك بترسيب المادة المراد فصلها (باستخدام مرسبات عضوية أولا عضوية أو بالترسيب الكهربائي) وفصلها ووزنها.
2. **التحليل الكمي الآلي ويقسم إلى:**



3. **التحليل الكمي الحجمي:** قياس حجم المحلول القياسي المكافئ لحجم معين من المجهول المراد تقديره أو تحليله يصنف إلى أربع أنواع من التفاعلات تحصل في هذا النوع من التحليل:

أ. **تفاعلات التعادل (تفاعلات حامض – قاعدة)** Neutraliztion (Acid – base reactions)

$$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$$

ب. **تفاعلات التأكسد والاختزال:** Oxidation – Redution

تفاعل عامل مختزل مع مؤكسد ويكون هناك فرق كبير للجهد الاختزالي:

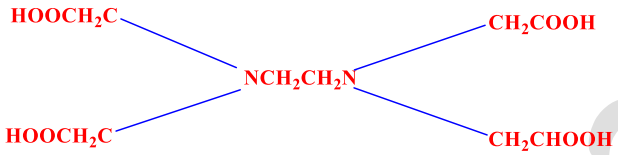
- $MnO_4^- + Fe^{2+} + H^+ \rightarrow Mn^{2+} + Fe^{3+} + H_2O$
- $Fe^{3+} + SnCl_2 \rightarrow Fe^{2+} + SnCl_4$
- $Ce^{4+}\ Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + Ce^{3+}$

ج. **تفاعلات ترسيبية:** Precipitation reactions:

$$AgNO_3 + Nacl \rightarrow AgCl + NaNO_3$$

د. **تفاعلات تعقيدية:** Complexometric reactions

يدعى المسحح بالكاشف المعقد **Complexing agent** يكون معقدات غير ذائبة بالماء مع المادة المحللة مثل أيون فلز $(Ca^{a+}, Mg^{2+}, Zn^{2+})$ المسحح غالباً كاشف كليتي (مخلبي) **Cheleting agent** وأهم الكواشف التحليلية الأكثر فائدة في التسحيح هو **EDTA**.



Ethylene Damien Tetra Acetic acid

EDTA

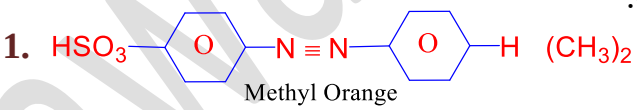
أثلين ثنائي أمين رباعي حامض الخليك

ه. **تفاعلات الأيودمترية:** **Iodometric reactions**

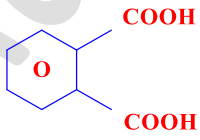
تفاعلات أيودات البوتاسيوم (KIO_3) مع ثايوسلفات الصوديوم $(Na_2S_2O_3)$.

بعض الصيغ الكيميائية **Chemistry structure**

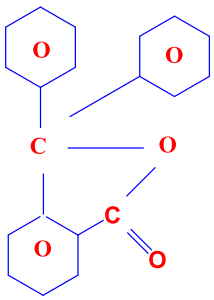
بعض المركبات:

1. 

Methyl Orange

2. 

Potassim acid phthalate (KHP)

3. 

Phenolphthalein

Rawa Abass

يعتمد التحليل الحجمي بالأساس على التسحيح **(Titration)** فما هو التسحيح.

التسحيح: عملية دقيقة سريعة شائعة الاستعمال تستخدم لتعين كمية المادة المذابة في محلول مادة ما تتضمن هذه العملية إضافة حجم مضبوط من محلول قياسي درجة تركيزه معلومة ليتعادل مع المادة المراد تعين كميتها ويعرف المحلول القياسي بالمسحِ (بفتح الحاء) والمادة المجهولة بالمادة المسحِة (بكسر الحاء) ويقاس حجم المسحِ باستخدام السحاحة ومن معرفة حجم وتركيز المسحَ يمكن تعيين المادة المسحِة.

❖ متطلبات التسحيح:

1. يجب أن يكون التفاعل متزناً ويمثل بمعادلة كيميائية موزونة
2. $2NaOH + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O$
3. يجب أن يكون التفاعل سريع.
4. عدم وجود تفاعلات جانبية أو تداخلات لمواد غريبة.
5. يجب أن يكون التفاعل تام.
6. يجب أن تنطبق أو تتطابق نقطة النهاية **(End point)** مع نقطة التكافؤ **(Equivalent point)** أو يكون على فاصل دقيق.
7. يجب أن يظهر التفاعل تغيراً واضحاً في الصفات (صفات المحلول) عند اكتمال التفاعل بحيث يمكن أن يكون التغير في لونه أو صفاته الكيميائية أو الفيزيائية.

❖ أنواع المحاليل المستخدمة:

أ. **المحاليل التقريبية: (Approximate Solutions)**

محاليل معروفة التركيز لمرتبة عشرية واحدة فقط.

ب. **المحاليل القياسية: (Standard Solutions)**

محاليل معروفة التراكيز لرابع مرتبة عشرية وتحضير بإذابة كمية موزونة وبصورة دقيقة (أي رابع مرتبة عشرية) من مادة نقية وتخفيف إلى حجم معلوم ومضبوط باستخدام قنينة حجمية **Volumetric Flask** أو قناتي قياسية خاصة.

❖ الشروط الواجب توافرها في المادة لتصبح مادة قياسية أولية:

يجب أن تكون المادة:

1. المادة ذات صيغة كيميائية معلومة.
2. على درجة عالية من النقاوة **Purity** تميل تصل إلى **100%**.
3. يتم التفاعل بينها وبين المحلول المراد معايرته بسرعة.
4. المادة مستقرة **Stable** في درجات الحرارة الاعتيادية.
5. تتحمل التجفيف دون تغير في تركيبها.

Rawa'a Abass

6. لا تتأثر بالضوء الاعتيادي.
7. لا تمتص الرطوبة أو غاز CO_2 من الجو.
8. متوفرة وبكلفة معقولة.

الوزن الجزيئي:

1. **الوزن الجزيئي:** هو مجموعة الأوزان الذرية للجزيئة ويرمز للوزن الذري Atomic weight بـ(A.wt) مثلاً الأوزان الذرية لبعض العناصر **H = 1 , C = 12 , O = 16 , Na = 23**

N = 14 , S = 32 , K = 39 , Cr = 52 , Fe = 55.85

ويرمز للوزن الجزيئي **Molecular weight (M.wt)**.

مثال: أحسب الوزن الجزيئي لـ**($NaCl$, H_2SO_4 , $CaCO_3$)**

1. **$CaCO_3$: M.wt = 1× 40 + 1×12 + 3× 16 = 100**
2. **H_2SO_4: M.wt = 2× 2+ 1 × 32 + 4 × 16 = 98**
3. **NaCl: M.wt = 1× 23 + 1 × 35.5 = 58.5**

الوزن المكافئ **Equivalent weight (eq.wt)** وزن المادة التي تحرر أو تتفاعل أو تكافئ بروتون **(H^+)** من الحامض أو القاعدة.

$$\text{بصورة عامة الوزن المكافئ} = \frac{\text{الوزن المكافئ}}{\text{عدد التكافؤ}}$$

أ. الوزن المكافئ للحامض:

وزن الحامض بالغرامات الذي يحتوي على وزن مكافئ من الهيدروجين والذي يساوي غرام واحد له القابلية على التفاعل أو الاحلال.

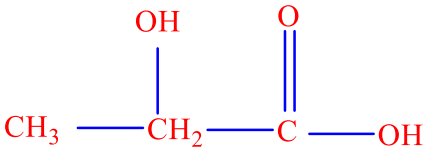
$$\text{الوزن المكافئ للحامض} = \frac{\text{الوزن الجزيئي للحامض}}{\text{عدد ذرات } H^+ \text{ القابلة للإحلال أو الاستبدال}}$$

Rawa'a Abass

1- خواص أحادية البروتون: Mono basic acids

HNO_3 , **HCN** , **HF** , **HCOOH** , **CH_3COOH**

نتريك سيانيد الهيدروجين فلويد الهيدروجين الفورميك الخليك



, HCl , C_6H_5COOH

حامض اللاكتيك الهيدروكلوريك البنزويك

الوزن المكافئ لجميع هذه الحوامض = الوزن الجزيئي / 1

$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$ **$eq.wt = \frac{36.5}{1}$**

$CH_3COOH + NaOH \rightarrow CH_3COONa + H_2O$ **$eq.wt = \frac{60}{1}$**

2- حوامض ثنائية البروتون Dibasic acids

H_2SO_3 , **H_2CO_3** , **$H_2C_2O_4$** , **H_2SO_4**

السلفونيك الكاربونيك الاوكزاليك الكبريتيك

لجميع هذه الحوامض الوزن المكافئ = الوزن الجزيئي / 2

أو حسب معادلة التفاعل مثلاً:

$H_2SO_4 + NaOH \rightarrow NaHSO_4 + H_2O$ **$eq.wt = \frac{M.wt.}{2}$**

$H_2SO_4 + 2NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + H_2O$ **$eq.wt = \frac{M.wt.}{2}$**

3- حوامض ثلاثة البروتون Tri basic acids

H_3PO_4 حامض الفسفوريك

الوزن المكافئ = الوزن الجزيئي / 3

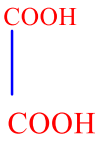
أو حسب معادلة التفاعل:

$H_3PO_4 + NaOH \rightarrow NaH_2PO_4 + H_2O$ **$eq.wt = \frac{M.wt}{1}$**

$H_3PO_4 + 2NaOH \rightarrow Na_2HPO_4 + H_2O$ $\quad eq.wt = \frac{M.wt}{2}$

$H_3PO_4 + 3NaOH \rightarrow Na_3PO_4 + H_2O$ $\quad equt = \frac{M.wt}{3}$

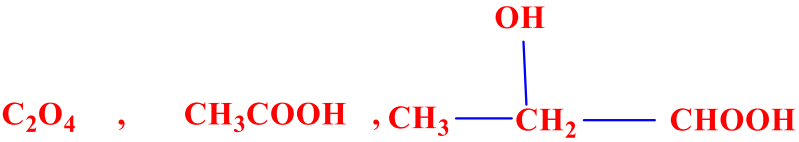
4- لحساب الوزن المكافئ للأحماض الكاربوكيسلية.



حامض الاوكزاليك

$H_2C_2O_4$,

حامض الخليك



حامض اللاكتيك

$$eq.wt = \frac{M.wt}{\text{عدد مجاميع الكاربوكسيل}}$$

أو عدد ذرات H القابلة للاحلال

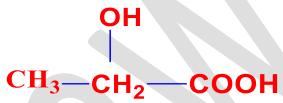
① $eq.wt\ (CH_3COOH) = \frac{M.wt\ of\ CH_3COOH}{1} = \frac{63}{1} = 60$

قسمنا على1 اعتماداً على مجاميع الكاربوكسيل

② $eq.wt\ (H_2C_2O_4) = \frac{M.wt\ of\ H_2C_2O_4}{2} = \frac{98}{2} = 49$

لأنه هنا مجموعتين كاربوكسيل
أو ذرتي هيدروجين حامضية

③



حامض اللاكتيك

الوزن المكافئ للقاعدة:

وزن القاعدة بالغرامات الذي يحتوي على وزن مكافئ واحد من OH^- قابلة للاحلال أو التأين مع غرام واحد من الهيدروجين.

$$\text{الوزن المكافئ للقاعدة} = \frac{\text{الوزن الجزيئي للقاعدة}}{\text{عدد مجاميع } OH^- \text{ الموجودة في القاعدة}}$$

NaOH $\quad eq.wt = \frac{M.wt}{1} = \frac{40}{1}$

Rawaa Abass

KOH $\quad eq.wt = \frac{M..wt}{1} = \frac{56}{1}$

$NH_4OH \quad eq.wt = \frac{M..wt}{1} = \frac{35}{1}$

$Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$ $\quad eq.wt = \frac{M.wt}{2} = \frac{113}{2}$, $= \frac{171.5}{2}$

$Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$ $\quad eq.wt = \frac{M.wt}{3} = \frac{78}{3}$, $= \frac{106.85}{3}$

ب. الوزن المكافئ للعوامل المؤكسدة المختزلة:

الأكسدة **Oxidation**: عملية فقدان e^- تصاحبها زيادة في الشحنة والمادة التي تتأكسد يطلق عليها عامل مختزل **Reducing agent** تحدث في الخلايا الكهربائية أكسدة واختزال:

$$Fe^{2+} - e \rightarrow Fe^{3+}$$

أمثلة: على المواد المختزلة:

I_2	$Na_2C_2O_4$,	$FeSO_4$,
اليود	أوكزالات الصوديوم	كبريتات الحديدوز

الاختزال **Reduction**: عملية اكتساب e^- تصاحبها نقصان في الشحنة والمادة التي تختزل يطلق عليها عامل مؤكسد **Oxidizing agent**

$$Mn^{7+} + 5e^- \rightarrow Mn^{2+}$$

أمثلة: على المواد المؤكسدة:

$K_2Cr_2O_7$	$Fe_2(SO_4)_3$,	$Ce(SO)_2$,	KIO_3 ,	$KMnO_4$,
دايكرومات البوتاسيوم	كبريتات الحديديك	كبريتات السيريوم	أيودات البوتاسيوم	برمكنات البوتاسيوم

أ. الوزن المكافئ للعامل المؤكسد:

$$\text{الوزن المكافئ للعامل المؤكسد} = \frac{\text{الوزن الجزيئي للعامل المؤكسد}}{\text{عدد } e^- \text{ المكتسبة لكل مول}}$$

نقصان في الشحنة وزيادة في عدد e^-

EX(1) : $K^{+1}Mn^{+7}nO_4^{-8} \rightarrow Mn^{+2}O^{-2}$ + 5e

+

$$Mn^{+7}O_4^- + 8H^+ \xrightarrow{+5e^-} Mn^{+2} \qquad \text{eq.wt of } MnO_4 = \frac{M.wt}{5}$$

EX (2) : $Fe\,SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3$

$$Fe^{+2} \xrightarrow[-e]{} Fe^{+3} \qquad eq.wt = \frac{A.wt}{1}$$

واحد لأنه فقد e

$$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$$

ملاحظة: الحديد (Fe^{2+} و Fe^{3+}) والسيزيوم (Ce^{3+} و Ce^{4+})

سواء أكسدة أم اختزال عدد e = 1

EX(3):

$$Ce^{+4} + e^- \rightarrow Ce^{3+}$$

ب. الوزن المكافئ للعامل المختزل:

$$\text{الوزن المكافئ للعامل المختزل} = \frac{\text{الوزن الجزيئي للعامل المختزل}}{\text{عدد } e^- \text{ المفقودة لكل مول}}$$

0

EX(4): $C_2O_4^{-2} - 2e \rightarrow 2CO_2 \uparrow$

ايون الاوكزالات

زيادة في الشحنة ونقصان في عدد e

$$\text{eq.wt of } C_2O_4^{-2} = \frac{M.wt\ of\ C_2O_4^{-2}}{2}$$

ج. الوزن المكافئ للأملاح (Salts):

$$\text{الوزن المكافئ للملح} = \frac{\text{الوزن الجزيئي للملح}}{\text{شحنة الفلز} \times \text{عدد ذراته}}$$

$$AgCl \qquad \text{eq.wt.} = \frac{m.wt\ of\ Agcl}{1\times1} = \frac{143}{1}$$

Ag_2CrO_4 eq.wt. $= \frac{m.wt\ of\ Ag_2Cro_4}{2\times1} = \frac{232}{2}$

$BaSO_4$ eq.wt. $= \frac{m.wt\ of\ BaSO_4}{1\times2} = \frac{233.5}{2}$

حساب تكافؤ العناصر في مركب ما

مثال: أحسب تكافؤ العناصر التي تحتها خط:

KIO_3 , H_2SO_4 , H_2SO_3 , HNO_3 , $H_2C_2O_4$, K_2CrO_4 , $K_2Cr_2O_7$

علماً أن شحنة

Cl = -1 , H = +1 , O = -2 , K= +1 , Ag = +1 , +2 = Ba 1+ = Na

1) $KIO_3 = 3 \times -2 + 1 \times y + 1 \times 1 = Zero$

$- 6 + y + 1 = Zero \Rightarrow y = + 5$

2) $H_2SO_4 = 2 \times 1 + 1 \times y + 4 \times -2 = Zero$

$2 + y - 8 = Zero \Rightarrow y = + 6$

3) $H_2SO_3 = 2 \times 1 + 1 \times y + 3 \times -2 = Zero$

$2 + y - 6 = Zero \Rightarrow y = + 4$

4) $HNO_3 = 1 \times 1 + y \times 1 + 3 \times -2 = Zero$

$1 + y - 6 = Zero \Rightarrow y = + 5$

5) $H_2C_2O_4 = 2 \times 1 + 2 \times y + 4 \times -2 = Zero$

$2 + 2y - 8 = Zero \Rightarrow 2y = 6$

$y = + 3$

6) $K_2CrO_4 = 2 \times 1 + 1 \times y + 4 \times -2 = Zero$

$2 + y - 8 = Zero \Rightarrow y = 6$

7) $K_2Cr_2O_7 = 2 \times 1 + 2 \times y + 7 \times -2 = Zero$

$2 + 2y - 14 = Zero \Rightarrow 2y = 12 \Rightarrow y = + 6$

س: أحسب تكافؤ العناصر التالية التي تحتها خط $KMnO_4$, $BaSO_4$, Ag_2CrO_4

Rawa'a Abass

القوانين والحسابات: Calculations

1. **التراكيز Concentrations:** يمكن التعبير عن التراكيز بعدة مصطلحات:

أ. المولارية (M) Molarity:

عدد الأوزان الجزئية في لتر من المحلول عند درجة حرارة 20C° وتشمل الجزء غيرالمتأين فقط.

$$M = \frac{Wt\ (g) \times 1000}{M.wt \times V\ (ml)} \quad \text{Or} \quad M = \frac{Wt\ (g)}{M.wt \times V\ (L)}$$

حيث: M.wt = الوزن الجزيئي V = الحجم

L = لتر ml = مللتر

$$\text{أو المولارية} = \frac{\text{عدد المولات}}{\text{الحجم باللتر}} \quad \text{أو المولارية} = \frac{\text{عدد الملي مولات}}{\text{حجم بالمللتر}}$$

$$\text{عدد المولات} = \frac{\text{الوزن (غم)}}{\text{و . ج}} \quad \text{أو} \quad \text{عدد الملي مولات} = \frac{\text{الوزن (غم)} \times 1000}{\text{الوزن الجزئي}}$$

$$\text{mmole} = \frac{Wt\ (g) \times 1000}{M.wt} \quad \text{Or} \quad \text{mole(n)} = \frac{Wt\ (g)}{M.wt}$$

ب. العيارية (N) Normality:

عدد الأوزان المكافئة الغرامية من المذاب الموجودة في لتر واحد من المحلول عند درجة حرارة 20C°

$$N = \frac{Wt\,(g)\times 1000}{eq.wt \times V\,(ml)} \quad \text{Or} \quad N = \frac{Wt\,(g)}{eq.wt \times V\,(L)}$$

$$\text{العيارية} = \frac{\text{عدد المكافئات}}{\text{حجم المحلول باللتر}} \quad \text{أو} \quad \text{العيارية} = \frac{\text{عدد الملي مكافئات}}{\text{الحجم بالملتر}}$$

$$\text{عدد المكافئات} = \frac{\text{الوزن (غم)}}{\text{الوزن المكافئ}} \quad \text{أو} \quad \text{عدد الملي مكافئات} = \frac{\text{الوزن (غم)} \times 1000}{\text{الوزن المكافئ}}$$

$$\text{no of m.eq} = \frac{Wt\,(g)\times 1000}{eq.wt} \quad \text{Or} \quad \text{no of eq} = \frac{Wt\,(g)}{eq.wt}$$

حيث: wt = الوزن Eq.wt = الوزن المكافئ

ج. الفورمالية Formality (F):

إذابة عدد أوزان الصيغة الغرامية في لتر من المحلول عند درجة 20C°.

$$\text{الفورمالية} = \frac{\text{الوزن (غم)}}{\text{الوزن الصيغي} \times \text{الحجم (لتر)}} \quad \text{أو} \quad \text{الفورمالية} = \frac{\text{الوزن (غم)} \times 1000}{\text{الوزن الصيغي} \times \text{ح (مللتر)}}$$

$$F = \frac{Wt\,(g)\times 1000}{fwt \times V(ml)} \quad \text{Or} \quad F = \frac{Wt\,(g)}{fwt \times V(L)}$$

$$\text{الفورمالية} = \frac{\text{عدد الفورمات}}{\text{حجم المحلول باللتر}} \quad \text{أو} \quad \text{الفورمالية} = \frac{\text{عدد الملي فورمات}}{\text{حجم المحلول}}$$

$$\text{عدد الفورمات} = \frac{\text{الوزن (غم)}}{\text{الوزن الصيغي}} \quad \text{أو} \quad \text{عدد الملي مكافئات} = \frac{\text{الوزن (غم)} \times 1000}{\text{الوزن الصيغي}}$$

$$\text{no of m.F} = \frac{Wt\,(g)\times 1000}{f.wt} \quad \text{Or} \quad \text{no of F} = \frac{Wt\,(g)}{f.wt}$$

Wt = وزن المذاب بالغرام

قوانين التراكيز للمواد السائلة:

1. التركيز المولاري:

$$\text{M} = \frac{\%(d \text{ or specific gtavity})\times 1000}{M.wt}$$

M.wt = الوزن الجزيئي للسائل **d** = كثافة السائل

% = النسبة المئوية لنقاوة السائل **Sp.qr** = الوزن النوعي للسائل

2. التركيز العياري (النورمالتي) للسوائل:

$$\text{N}= \frac{\%\times(d \text{ or specific gtavity})\times 1000}{eq.wt}$$

eq.wt = الوزن المكافئ للسائل

3. التركيز (الفورماتي) للسوائل:

$$\text{F}= \frac{\%(d \text{ or specific gtavity})\times 1000}{f.wt}$$

f.wt = الوزن الصيغي الغرامي للسائل

ملاحظة: الفرق بين Sp.gr و d ؟

$$\text{Sp.gr (الوزن النوعي)} = \frac{\text{كث المادة}}{\text{كث الماء}} \text{ خالية من الوحدات}$$

$$\text{d (الكثافة)} = \frac{\text{الوزن}}{\text{(لها وحدة)}}$$

الحجم

د. جزء من المليون Part per million (ppm)

نسبة المذاب إلى المحلول (صلب أو سائل) $\times 10^6$

$$PPM = \frac{\text{وزن المذاب (غم)}}{\text{حجم المحلول (مللتر)}} \times 10^6$$

$$ppm = \frac{wt\ of\ solut\ (g)}{Vol\ of\ solution\ (ml)} \times 10^6$$

$$ppm = \% \times 10^4$$

1 p.p.m. = 1m gm solute / 1L. solu.

جزء بالألف p.p.t. $= \frac{wt}{vol} \times 10^3$ **1gm / 1 L = p.p.t.**

جزء بالبليون p.p.b. $= \frac{wt}{vol} \times 10^9$ **1µgm / 1 L = p.p.b.**

Rawa Abbas

ه. النسبة المئوية Percentage

$$\text{النسبة المئوية} = \frac{\text{جزء}}{\text{الكل}} \times 100\% \quad \text{أو} \quad \% = \frac{\text{وزن نقي}}{\text{وزن كلي}} \times 100\%$$

ويمكن التعبير عن النسبة المئوية بثلاث طرق:

أولاً: النسبة الوزنية %W/W: وزن المذاب بالغرامات الموجودة في 100غم من المحلول.

$$\%(W/W) = \frac{\text{وزن المذاب (غم)}}{\text{وزن المحلول (غم)}} \times 100\%$$

$$(w/w)\ \% = \frac{wt\ of\ solute\ g}{wt\ of\ solution\ g} \times 100\%$$

ثانياً: النسبة الحجمية %(V/V): عدد مللترات المذاب الموجودة في 100 مللتر من المحلول.

$$\%(V/V) = \frac{\text{حجم المذاب (مللتر)}}{\text{حجم المحلول (مللتر)}} \times 100\%$$

$$(v/v)\ \% = \frac{volum\ of\ solute\ ml}{volum\ of\ solution\ ml} \times 100\%$$

ثالثاً: الوزنية – الحجمية (W/V)%: وزن المذاب بالغرام الموجود في 100 مللتر من المحلول

$$\%(W/V) = \frac{\text{وزن المذاب (غم)}}{\text{حجم المحلول (مللتر)}} \times 100\%$$

$$(w/v)\ \% = \frac{wt\ of\ solute\ g}{volum\ of\ solution\ ml} \times 100\%$$

EX1: احسب النسبة المئوية الوزنية لمحلول حضر بأذابة 5 غم من نترات الفضة في 100 مل من المقطر الماء .. مفترضا كثافة الماء تساوي = 1غم / سم ^{3}

كتلة الماء تساوي حجم الماء لان كثافته =1

اذن 100 مل من الماء = 100غم من الماء

ملاحظة : المحلول يشمل مذاب ومذيب يعني المحلول = مذاب + مذيب

$$(w/w)\ \% = \frac{wt\ of\ solute\ g}{wt\ of\ solution\ g} \times 100\%$$

$$(w/w)\ \% = \frac{5g}{(5+100)\ g} \times 100\% = 4.76\%$$

EX2: احسب النسبة المئوية الحجمية لمحلول حضر باذابة 50 مل من الكحول المثيلي الى 200 مل م الماء مع الافتراض ان الحجوم قابلة للاضافة ؟

$$(v/v)\ \% = \frac{volum\ of\ solute\ ml}{volum\ of\ solution\ ml} \times 100$$

$$(v/v)\ \% = \frac{50\ ml}{(50+200)ml} \times 100\% = 20\%$$

EX3: احسب مولارية محلول NaCl اذا كانت النسبة المئوية (w/v) % = 0.85%

علما ان M.wt NaCl = 58.5

$$M = \frac{Wt\ (g) \times 1000}{M.wt \times V\ (ml)}$$

Rawaa Abass

% (w/v) تعني عدد غرامات المذاب في 100 مل من المحلول وهذا يعني ان ال 100مل من المحلول يحتوي على 0.85غم منNaCl

$$M = \frac{0.85\ (g)\times 1000}{58.5\times 100\ (ml)} = 0.145\ \text{mole/ L}$$

سؤال يترك حله للطالب :

ماعدد غرامات NaCl الذي يحتوي حجما مقداره 500 مل من محلول السلاين الاعتيادي الذي نسبة الوزن الى الحجم فيه 0.859 %

Ost – wald Law of dillution قانون التخفيف لـ أوستوالد

$N_1V_1 = N_2V_2$ ——— ① علاقة حجمية حجم بحجم

$\because N = \frac{wt\times 1000}{eq.wt\times V}$ ——— ② **المعادلة** ② تعوض في العلاقة رقم 1 محل N_2

$N_1V_1 = \frac{wt_2\times 1000}{eq.wt_2\ V_2}\ V_2$

$\therefore\ N_1V_1 = \frac{wt_2\times 1000}{eq.wt_2}$ ——— ③ علاقة وزن بحجم

$\frac{wt_1\times 1000}{eq.wt_1\times V_1}\ .V_1 = \frac{wt_2\times 1000}{eq.wt_2}$ N_1 محل 3 في العلاقة 2تعويض أيضاً المعادلة

$\therefore \frac{wt_1\times 1000}{eq.wt_1} = \frac{wt_2\times 1000}{eq.wt_2}$ ——— ④ علاقة وزن بوزن

Rawa Abass

$N_1V_1 = N_2V_2 + N_3V_3 + N_4V_4$ ……. etc.

عدد مللترات المكافئة ≡ عدد المللترات المكافئة $N_1V_1 = N_2V_2$

عدد مللترات المكافئة ≡ عدد الملغرامات المكافئة $N_1V_1 = \frac{wt_2 \times 1000}{eq.wt_2}$

عدد ملغرامات المكافئة ≡ عدد الملغرامات المكافئة $= \frac{wt_2 \times 1000}{eq.wt_2} \frac{wt_1 \times 1000}{eq.wt_1}$

نفس العلاقات السابقة الخاصة بقوانين التخفيف لاستوالد ، تطبق على التركيز المولاري والفورمالي والجزء بالمليون والنسبة المئوية حيث يمكن تطبيقها لاي تركيز.

المسائل :

Ex1: أوجد كمية $KMnO_4$ اللازمة لتحضير 1L بتركيز 20 ppm

Ans: $ppm = \frac{wt\ of\ solute}{vol\ of\ solu} \times 10^6$

$$20 = \frac{x}{1000} \times 10^6 \rightarrow x = 0.02\ gm = 20\ mg$$

Ex2: يراد تحضير 1L من Ca^{2+} بتركيز 10 ppm أوجد وزن $CaCl_2.5H_2O$ نقاوتها (97%)
إذا علمت أن الوزن الذرّي Ca = 40, H = 1 . Cl = 35.5 , O = 16

Ans.

$$PPm = \frac{x}{1000} \times 10^6 \Longrightarrow 10 = \frac{x}{1000} \times 10^6$$

$$x = 0.01\ gm \quad wt\ of Ca^{2+}$$

$M.wtofCaCl_2.5H_2O = 201$ وهو مجموع الاوزان الذرية للمركب

Rawa Abass

Ca^{2+}	$CaCl_2 . 5H_2o$
40	201
0.01	x

$x = 0.0502 \quad gm.wt.of\ CaCl_2 . 5H_2o$ النقي

$CaCl_2 . 5H_2o$ purity	$CaCl_2 . 5H_2o$ crude
97	100
0.0502	x

$x = 0.0518\ gm$

Ex3: يراد تحضير **1L** من حامض **HCl** بتركيز **0.05 N** ، أحسب الحجم اللازم سحبه من القنينة الاصلية إذا كانت لديك المعلومات التالية **Conc. 36% , d=1.18 gm/ml M.wt = 36.5**

$$N = \frac{\%\times(d\ or\ specific\ gtavity)\times 1000}{eq.wt}$$

$$N = \frac{\frac{36}{100}\times 31.18\times 1000}{36.5} \Longrightarrow N = 11.64\ N$$ عيارية **HC l** في القنينة الاصلية

$$N_1 v_1 = N_2 v_2$$

$0.05 \times 1000 = 11.64 \times v_2 \Longrightarrow v_2 = 4.3\ ml$ الحجم اللازم سحبه من القنينة الاصلية

Ex4: أوجد **M , N , F** لملح الطعام وزنه **11.7 gm** عند اذابته في $\frac{1}{2}$**L** لمحلوله المائي **(M.wt= 58.5)** علماً أن نسبة التأين **100%**

ملاحظة: ملح الطعام متأين **100%** فلا يوجد به جزيئات أي كله ايونات Cl^- و Na^+ فلا يمكن قياس التركيز المولاري له لأنه يختص بقياس تراكيز المواد التي بشكل جزيئات.

عدد الجزيئات **100-100= zero**

$$M = \frac{wt \times 1000}{eq.wt \times Vol} \times \frac{zero}{100}$$

$$= \frac{11.7 \times 1000}{58.5 \times 500} \times zero = zero\ M$$

$$N = \frac{wt \times 1000}{eq.wt \times vol} \Longrightarrow N = \frac{11.7 \times 1000}{58.5 \times 500} = 0.4\ N$$

$$F = \frac{wt \times 1000}{F.wt \times vol} = \frac{11.7 \times 1000}{58.5 \times 500} = 0.4\ F$$

علل/ سبب $N \geq F \geq M$

Rawa'a Abass

Ex5: أحسب وزن Ag_2CrO_4 المتكونة من $0.500\ gm\ AgNO_3$ عند تفاعلها بزيادة مع k_2CrO_4، إذا علمت أن $M.wt\ \ Ag_2CrO_4 = 332\ ,\ AgNO_3 = 170$

$$2\,AgNO_3 + k_2CrO_4 \longrightarrow Ag_2CrO_4 + 2kNO_3$$

$$milleq\ of\ Ag_2CrO_4 = milleq\ of AgNO_3$$

$$\frac{wt\ of\ Ag_2CrO_4 \times 1000}{eq.wt\ of\ Ag_2CrO_4} = \frac{wt\ of\ AgNO_3 \times 1000}{eq.wt\ of AgNO_3}$$

$$\frac{x}{332/2} = \frac{0.500}{170} \qquad x = 0.488\ gm.$$

Ex6: كمية من $Bacl_2.2H_2O$ سححت مع محلول $AgNO_3$ أحسب عدد ملغرامات مكافئة Milleq التي تحتويها $0.367gm\ BaCl_2.2H_2O$

$$M.wt\ of\ BaCl_2.2H_2O = 244.5\ \text{،}\ BaCl_2 = 208.5$$

$$N.V = \frac{wt\ \times 1000}{eq.wt} \Longrightarrow milleq = \frac{0.367\ \times 1000}{\frac{244.5}{2}} = 0.3$$

حل آخر:

	$BaCl_2.2H_2O$	$BaCl_2$
$M.wt$	244.5	208.5
wt	0.367	x

$$x = 0.313\ gm\ \ wtof\ \ Bacl_2$$

$$\underset{milleq}{N.V} = \frac{0.313\ \times 1000}{208.5/2} = 20.3$$

Ex7: عينة من حامض K.H.P وزنها $0.204\ gm$ اذيبت في الماء المقطر ونقلت كمياً إلى دورق حجمي واكمل الحجم إلى العلامة $100\ ml$ بالماء المقطر أوجد N,F (M.wt KHp=204)

$$N = \frac{wt\ \times 1000}{eq.wt \times vol(ml)}$$

$$= \frac{0.204\ \times 1000}{204/1 \times 1000} = 0.01\ \ N$$

$$F = \frac{wt\ \times 1000}{F.wt \times vol(ml)}$$

$$= \frac{0.204\ \times 1000}{204 \times 100} = 0.01F$$

Rawaa Abass

Ex8: تم وزن $H_2C_2O_4 (M.wt = 90)$ $0.9\ gm$ oxalic acid

COOH
COOH

اذيبت بالماء المقطر ونقلت كمياً إلى دورق حجمي 1L, اوجد تركيز المحلول بـ M , F , N (إذا علمت أن نسبة التأين 24%)

$$N = \frac{wt \times 1000}{eq.wt \times vol} \Rightarrow N = \frac{0.9 \times 1000}{\frac{90}{2} \times 1000} = 0.02\ N$$

$$F = \frac{wt \times 1000}{f.wt \times vol} \Rightarrow F = \frac{0.9 \times 1000}{90 \times 1000} = 0.01\ F$$

عدد الجزيئات المتبقية $\%100 - \%24 = \%76$

نسبة الجزيئات المتبقية $M = \frac{wt \times 1000}{M.wt \times vol} \times$

$$= \frac{0.9 \times 1000}{90 \times 1000} \times \frac{76}{100} = 0.0076\ M$$

Ex9: عينة من Na_2CO_3 وزنها 0.5462 تم اذابتها في كمية من الماء وسححت مع حامض HCl عيارته 0.2N فاستهلكت 42.6 ml من الحامض، أحسب % لـ Na_2CO_3 في العينة.

$M.wt \quad Na_2CO_3 = 106$

لإيجاد الوزن النقي Na_2CO_3 لتطبيق النسبة المئوية نجري التالي:

$$mill\ eq\ of\ HCl = mill\ eq\ of\ Na_2CO_3$$

$$N_1\ v_1 = \frac{wt2 \times 1000}{eq\ wt2}$$

$$0.2 \times 42.6 = \frac{x\ 1000}{106/2} \qquad x = 0.4515\ gm\ Na_2CO_3$$ الوزن النقي

$$\% = \frac{\text{النقي}}{\text{الخام}} \times 100 \quad \rightarrow \quad \% = \frac{0.4515}{0.5462} \times 100 = 82.67\%$$

Ex10: عينة من Na_2Co_3 وزنها $0.106\ gm\ (M.wt = 106)$ اذيبت بالماء المقطر واكمل الحجم إلى 0.5 L اوجد تركيز المحلول M, N, F

$$M = \frac{wt \times 1000}{M.wt \times vol} \Rightarrow M = \frac{0.106 \times 100}{106 \times 500} = 0.002\ M$$

$$F = \frac{wt \times 1000}{F.wt \times vol} \Rightarrow F = \frac{0.106 \times 100}{106 \times 500} = 0.002\ F$$

$$N = \frac{wt \times 1000}{eq.wt \times vol} \Rightarrow N = \frac{0.106 \times 100}{\frac{106}{2} \times 500} = 0.004\ N$$

Rawa'a Abass

Ex11: تم وزن **0.408 gm** من **K.H.P** **(M.wt = 204)** نقلت إلى دورق حجمي **100 ml** بعد الإذابة واكمل الحجم إلى حد العلاقة. تم أخذ 10ml من هذا المحلول وسحح مع **NaOH** (محلول تقريبي)، فاستهلك **22 ml** من القاعدة. أحسب عيارية القاعدة.

$$N_{K.H.P} = \frac{wt \times 1000}{eq.wt \times vol}$$

$$= \frac{0.408 \times 100}{204 \times 100} = 0.02\ N$$

mill eq of K.H.P= mill eq of NaOH

$$N_1 \quad v_1 = N_2 \quad v_2$$

$$0.02 \times 10 = N_2 \times 22$$

عيارية $NaOH$ $N_2 = 0.009\ N$

Ex12: نموذج وزنه **0.5791 gm** يحتوي على $NaH\ CO_3$ $(M.wt = 84.08)$ ، تمت اذابته بكمية كافية من الماء المقطر وسحح مع محلول HCl فكان حجم الحامض المستهلك $32.82\ ml$. تم قياس عيارية **HCl** بتسحيحه مع $0.1305\ gm$ من $Na_2\ CO_3$ $(M.wt = 106)$ فأستهلك $28.5\ ml$ من **HCl** أحسب **%** لـ $NaH\ CO_3$ في النموذج.

1) نستخرج عيارية حامض **HCl**

$$mill\ eq\ of\ Na_2CO_3 = mill\ eq\ of\ HCl$$

$$\frac{wt_1 \times 1000}{eq.wt_1} = N_2 v_2$$

$$\frac{0.1305 \times 1000}{\frac{106}{2}} = N_2 \times 28.5$$

$$N = 0.0864\ N \quad HCl$$

2) نستخرج وزن $NaHCO_3$ النقي

$$mill\ eq\ of\ HCl = mill\ eq\ of\ NaHCO_3$$

$$N_1\ v_1 = \frac{wt_2 \times 1000}{eq.wt_2}$$

$$32.82 \times 0.0864 = \frac{1000\ x}{84.08/1}$$

$$x = 0.2383\ gm\ wt\ of\ NaHCO_3$$

Rawa'a Abass

$$\% = \frac{\text{النقي}}{\text{الخام}} \times 100$$

$$= \frac{0.2383}{0.5791} \times 100 = 41.15\%$$

Ex13: أحسب عدد مللترات $0.1\ F\ AgNO_3$ اللازمة لترسيب جميع $CrO\acute{4}$ عند تفاعلها مع $1.40\ gm$ من k_2CrO_4 نقاوتها (90%)

$$mill\ eq\ of\ AgNO_3 = mill\ eq\ of\ k_2CrO_4$$

$N_1 v_1 = \frac{wt_2 \times 1000}{eq.wt_2}$ ← هنا التركيز الفورمالي نفسه النورمالتي لأنه عدد التكافؤ = 1

$$0.1 \times v = \frac{1.4 \times 1000}{194/2} \times \frac{90}{100}$$

$$v = 129.89\ ml$$

Ex14: أحسب عدد مللترات لمحلول $0.25\ N\ HCl$ اللازمة تفاعلها مع $10\ ml\ 0.25\ N\ NaOH$

$$mill\ eq\ of\ HCl = mill\ eq\ of\ NaOH$$

$$N_1 v_1 = N_2 v_2$$

$$0.25 \times v = 10 \times 0.25 \quad \rightarrow \quad v = 10\ ml\ of\ HCl$$

.

Ex15: عينة وزنها $0.368\ gm$ من $BaCl_2.5H_2O$ نقاوتها 72% سحبت $AgNO_3$ أحسب عدد **mill eq** من $BaCl_2$ في العينة ثم أحسب **%** لـ Ba ، Cl التي تحويها العينة الأصلية علماً أن : $A.wt$ $Cl = 35.5$ ، $Ba = 137.5$ ، O=16 ، H=1

$$\% = \frac{\text{النقي}}{\text{الخام}} \times 100\%$$

$$72\% = \frac{BaCl2\ .5H_2O\ \text{النقي}}{BaCl2\ .5H_2O\ \text{الخام}} \times 100\%$$

$$72\% = \frac{x}{0.368gm} \times 100\%$$

Rawa'a Abass

$X = 0.265gm \quad wt\ of\ BaCl.H_2O$ النقي

أو طريقة أخرى لاستخراج الوزن النقي:

$0.368\ gm \times \frac{72}{100} = 0.265\ \ gm\ \ wt\ of\ BaCl_2.5H_2O$ النقي

	$BaCl_2.5H_2O$	$BaCl_2$
$M.wt$	298.5	208.5
wt	0.265	x

$x = \frac{208.5 \times 0.265}{298.5} = 0.185\ gm\ wt\ of\ \ BaCl_2$ النقي

$mill\ eq\ of\ BaCl_2 = \frac{wt \times 1000}{eq.wt}$

$= \frac{0.185 \times 1000}{208.5/2} = 1.775$

	$BaCl_2$	Ba
$M.wt$	208.5	137.5
	0.185	x

$x = 0.122\ gm \quad wt\ of\ \ Ba$

$x = \frac{wt\ of\ Ba}{wt\ of\ sample} \times 100$

$= \frac{0.122}{0.368} \times 100 = 33.15\%$

لأن لدينا Cl_2 في Ba ضربنا 2×35.5

	$BaCl_2$	Cl
$M.wt$	208.5	2×35.5
$Wt.$	0.185	x

$x = 0.063\ \ gm\ \ wt\ of\ Cl_2$

$\% = \frac{wt\ of\ Cl_2}{wt\ of\ sample}$

$= \frac{0.063}{0.368} \times 100 = 17.12\%$

EX16:

ما عدد الملليترات من حامض HCl المركز (Con 38%) والوزن النوعي له 1.19 لتحضير 1L من محلول تركيزه (0.1M)؟

Rewa Abass

$$\mathbf{M} = \frac{\%(\boldsymbol{d\ or\ specific\ gtavity})\times\mathbf{1000}}{\boldsymbol{M.wt}}$$

$$\mathbf{M} = \frac{\frac{38}{100}\times 1.19\times 1000}{36.5} = 12.3890$$

(المحلول المركز) M.V = M.V (المحلول المحضر)

$$12.3890 \times V = 0.1 \times 1000ml \Rightarrow V = 8.07ml$$

↓

الحجم المفروض سحبه لتحضير 0.1 مولاري

EX17: **احسب عدد مللترات H_2SO_4 0.25F اللازم تفاعلها مع NaOH 0.5 N بحجم 10 ml**

N=2F

N= 2×0.25 → N= 0.5N

H_2SO_4 = NaOH

$N_1 V_1 = N_2 V_2$

$0.5 \times V_1 = 0.5 \times 10 \rightarrow V_1 = 10ml$

Rawa'a Abass

واجب بيتي

Q1/ كمية من $BaCl_2 . 5H_2O$ سحبت مع محلول $AgNO_3$. أحسب عدد **millieq** التي تحتويها **0.367 gm** من $BaCl_2 . 5H_2O$.

Q2/ كمية من $BaCl_2 . 5H_2O$ سحبت مع محلول $AgNO_3$. أحسب عدد **millieq** التي تحتويها **0.367 gm** من $BaCl_2 . 5H_2O$ (نقاوتها **97%**).

Q3/ اوجد وزن $BaSO_4$ الناتج من تفاعل $0.367\ gm\ BaCl_2 . 2H_2O$ مع كمية كافية من Na_2SO_4.

Q4/ أحسب عدد مللترات $0.25F\ H_2SO_4$ اللازمة للتفاعل مع $10\ ml\ 0.25\ N\ NaOH$

Q5/ يراد تحضير $2L$ من أيون الكروم بتركيز $50ppm$ اوجد كمية:

أ- k_2CrO_4 (نقاوتها 99%)

ب- k_2CrO_4 (نقاوتها 95%)، الواجب وزنهما (كل على انفراد).

Q6/ أوجد وزن $CuSO_4 . 7H_2O$ (نقاوتها 98%) اللازمة لتحضير $1L$ من محلول Cu^{+2} بتركيز $10ppm$.

Q7/ يراد تحضير $0.01\ N$ و $0.1F$ من $Cacl_2$ بحجم $5l$، أوجد كمية $CaCl_2.2H_2O$ (نقاوتها 99.5%) اللازم وزنها.

Q8/ يراد تحضير $2L$ من HNO_3 ذي عيارية $0.25\ N$، أحسب كمية الحامض بالمللترات الواجب سحبها من القنينة الاصلية إذا كانت لديك المعلومات التالية ($Conc.\ 70\%\ ;\ d=1.42\ gm/ml$)

Q9/ اخذت عينة من الحليب وزنها $20gm$ فاستهلكت $33.2ml$ من $0.1N\ NaOH$، اوجد $\%$ لحامض اللاكتيك

Lactic acid في الحليب ($CH_3\ CHOH\ COOH\ \ Lactic\ acid$) وزنه الجزيئي=90

Q10/ نموذج Na_2CO_3 (98.5% نقاوته) وزنه $0.745\ gm$ تم اذابته بالماء المقطر فاستهلكت $36.8\ ml$ من H_2SO_4 لأكمال التفاعل. أحسب عيارية الحامض.

Q11/ أوجد N و M لـ H_2SO_4 في القنينة ($d=1.829\ gm/ml$, $Conc\ 95\%$).

Q12/ نموذج يحتوي على $BaCl_2$ ومواد خام ما هو الوزن اللازم اخذه عنده تسحيح المحلول مع $0.1M\ AgNo_3$ بحيث أن عدد مللترات المسحة $=\ \%$ لمركب $BaCl_2$ في النموذج.

Q13/ تم تحليل نموذج وزنه $0.5\ gm$ يحتوي Na_2CO_2 ومواد خام بإضافة $50ml\ 0.1N\ HCl$ (زيادة قليلة) وبعد غليان المحلول لإزالة CO_2 تم اجراء تسحيح رجعي Back titration للزيادة من الحامض مع $0.1N\ NaOH$ فإذا كان حجم NaOH المستهلك للتسحيح الرجعي يساوي $5.6\ ml$ ، أحسب $\%$ لـ Na_2CO_3 في النموذج.

Q14/ تم وزن $7.82gm\ NaOH$ وكذلك $9.26\ gm\ Ba(OH)_2$، إذابتهما في دورق حجمي $500\ ml$. ما عيارية المحلول النهائي.

Q15/ عينة من $BaCl_2$ وزنها 0.3 gm (72% نقاوتها) أحسب % لكل من Ba و Cl في العينة الاصلية.

Q16/ تم تحليل نموذج من خام الحديد لتقدير كمية الحديد فيه وذلك بإضافة حامض وتحويل $Fe \leftarrow Fe^{2+}$ وبعدها تم تسحيح المحلول الحامضي لـ Fe^{2+} مع محلول قياسي $k_2Cr_2O_7$ تركيزه 0.025 M فإذا كان حجم $k_2Cr_2O_7$ المستهلك $35.6\ ml$ أحسب كمية الحديد بالنموذج.

Q17/ تم تحضير محلول $KMnO_4$ بإذابة $4.680\ gm$ منه في $500ml$ ماء مقطر. أحسب عدد مللترات التي تتفاعل من هذا المحلول مع $0.5\ gm$ من نموذج خام يحوي على 35.6% من Fe_2O_3

Rawa Abass

الجزء الثاني

التوازن الايوني Ionization Equilibrium

الاتزان أو التوازن الأيوني: حالة ديناميكية بين الأيونات التي يطلقها الالكتروليت الضعيف في محاليلها المائية مع المحلول الالكتروليتي.

المواد الالكتروليتية : هي المواد التي تتأين كلياً في محاليلها المائية وتكون هذه المحاليل موصلة جيدة للكهرباء ومن هذه الحوامض والقواعد

$$HCl \longrightarrow H^+ + Cl^-$$

$$NaOH \longrightarrow Na^+ + OH^-$$

$$Ca(OH)_2 \longrightarrow Ca^{2+} + 2OH^-$$

$$NaCl \longrightarrow Na^+ + Cl^-$$

المواد الكتروليتية الضعيفة: هي المواد التي تكون ذائبة جزئياً في المحاليل المائية بحيث تصل إلى حالة التوازن الأيوني والتي تكون محاليلها المائية ضعيفة التوصيل الكهربائي، مثل الحوامض والقواعد الضعيفة.

$$HCN \rightleftharpoons H^+ + CN^-$$

$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$$

$$NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

المواد اللا الكتروليتية: هي المواد التي لا تطلق أي أيون في محاليلها المائية مثل الايثانول

$$C_2H5OH \longrightarrow C_2H_5OH$$

الحوامض والقواعد Acids and Bases

1. **حسب نظرية برونشتد** فأن الحامض هو أي مادة بإمكانها منح بروتون والقاعدة هي أي مادة قادرة على اكتساب البروتون.

$$Acid \rightleftharpoons base + H^+$$

$$\underset{\text{حامض}}{CH_3COOH} + \underset{\text{قاعدة}}{H_2o} \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$$

H^+ يتحد بسرعة مع الماء مكون أيون الهيدرونيوم (H_3O^+)، عملية الاتحاد تسمى التذويب **Solvation**

2. **حسب نظرية لويس** فأن الحامض هو المادة التي تكسب زوجاً من الالكترونات وان القاعدة هي المادة التي تهب زوجاً من الالكترونات، على سبيل المثال جزئية الامونيا تعتبر قاعدة ويعتبر ثالث كلوريد البورون حامضاً.

3. **حسب نظرية أرهينس**: فأن الحامض هو المادة التي تتأين في الماء لتعطي ايون H^+ في حين القاعدة هي المادة التي تتأين في الماء لتعطي ايون OH^-.

ثابت الحاصل الأيوني للماء: Ion produt constant of water

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \quad or \quad 2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

$$k = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}$$

$$\underbrace{K[H_2O]}_{} = [H^+][OH^-] \Longrightarrow K_w = [H^+] \times [OH^-]$$

حيث أن $[H^+][OH^-]$ للماء المقطر يرمز له **kw**

$$[H^+] = 10^{-7}\ ,\ [OH^-] = 10^{-7}$$

$$K_w = [H^+][OH^-] = 1 \times 10^{-14}$$

$$-logkw = -log[H^+] - log[OH^-] = -log\ 1 \times 10^{-14}$$

$$pkw = pH + pOH = 14$$

علماً، أن ثابت الحاصل الأيوني للماء يزداد مع زيادة درجة الحرارة

* تركيز الماء ثابت = **55.55 mole**

عدد مولات الماء $[H_2O] = \frac{wt}{M.wt} = \frac{1000gm}{18} = 55.55\ mole$

PH: قوة تركيز أيون الهيدروجين في المحلول أو يسمى الاس الهيدروجيني أو الدالة الحامضية

$$pH = -log[H^+]$$

$$pH = -log10^{-7} \Longrightarrow pH = 7$$

أهمية **pH:** معظم التفاعلات الحيوية أو البيولوجية تعتمد أساساً على **pH** مثل التفاعلات الانزيمية أو الكواشف **Indicators** للكيمياءالكمية وفي انواع عديدة من الصناعات الغذائية .

المادة	pH	المادة	pH
pepsin	**1-2**	البنكرياس	**≃ 8**
Blood	**7.25- 7.35**	اللعاب	**6.5-7.5**
العصارة المعدية	**1-2**	العصارة الصفراء	**7.5- 8.0**
العصارة المعوية	**7.5 – 7.8**		

يمكن قياس **PH** :

بواسطة **PH meter** أو استخدام الدلائل أو استخدام أوراق اللتموس الخاصة **Litmus paper**

PH meter : جهاز كهربائي يحتوي على قطب **Electrode** يدخل في المحلول والالكترود عبارة عن قطب بلاتين اسود مشبع بالهيدروجين.

عمل الجهاز:

A - يحدث فرق بالجهد الكهربائي بين تركيز H^+ في القطب وH^+ في المحلول وهذا الفرق يقاس بواسطة التيار

$$PH = \frac{E+0.2415}{0.059} \Longrightarrow PH = \frac{\text{فرق الجهد}}{0.059}$$

تعني هذه المعادلة أن تغيراً مقداره **1** في **PH** يعني تغيراً مقداره $0.059\ volt$ في جهد الخلية

$$1\ PH = 0.059\ volt$$

B- قطب الكالوميل **Calomel electrode**: عبارة عن سلك من الفضة مغطى بكلوريد الزئبقوز **($Hg_2\ Cl_2$** الكالوميل) ومغمور في محلول مشبع بـ **KCl** كلوريد البوتاسوم .

الدليل (الكاشف):

مركبات عضوية حامضية أو قاعدية ضعيفة يتغير لونها بتغير الـ pH وتستخدم لتعين نقطة نهاية التفاعل End point.

صفات الدليل:

1- لا يتأثر بوجود الاملاح.

2- يحدث تغيّراً سريعاً باللون (لون واضح وزاهي)

3- حسّاس جداً.

عمل الدليل: هناك نظريتين تفسر عمل الدليل:

الأول: تفسير استولد **Oustwald:** يختلف لون الدليل المتأيّن عن غير المتأين (الجزئي)

$$\underset{\text{غير متأين(جزئي)}}{In\,H} \rightleftharpoons \underset{\text{متأين أيوني}}{In^-} + H^+$$

حيث $In\,H$: الدليل

ثانياً: تفسير هانتس **Hyntis**

تغير لون الدليل يرجع إلى تغير في تركيب جزيئة الدليل نفسه اذ أن للدليل صورتين لكل منهما لون خاص. توجد الصورتان في المحلول بحالة اتزان وهذا الاتزان يتوقف على **PH**

$$HIn \rightleftharpoons In\,H$$

مثل (1): الفينو لفتالين **phenolphthalein:** مركب عضوي (حامض ضعيف)

$$\underset{\text{عديم اللون}}{ph\,H} \rightleftharpoons \underset{\text{وردي او أحمر}}{ph^-} + H^+$$

يكون الدليل في المحيط القاعدي وردي وفي المحيط الحامضي عديم اللون. كيف؟

ج/ في الوسط القاعدي

$$\begin{array}{ll} & \text{وردي} \quad \text{عديم اللون} \\ ph\,H \rightleftharpoons & ph^- + \boxed{H^+} \\ NaOH \Longrightarrow & Na^+ + \boxed{OH^-} \end{array} \longrightarrow H_2O$$

يتحد H^+ مع OH^- لتكوين H_2O وبهذا يزداد تأين الدليل ويكون وردي

$$ph\,H \rightleftharpoons ph^- + H^+$$
$$HCl \Longrightarrow Cl^- + H^+$$

اما في الوسط الحامضي حسب قاعدة لي شاتليه يتجه $ph^- + H^+$ نحو اليسار فيقل تأين الدليل وتكون الحالة الجزيئية غير المتأينة ويكون عديم اللون.

مثل (2): دليل المثيل البرتقالي **(MOH) Methylorangy**:
يكون في الوسط القاعدي (اصفر) وفي الوسط الحامضي أحمر (نفس التفسير المتبع في دليل الفينولفثالين).
* كل دليل يختلف عن الآخر في معدل **pH** الذي يتغير عنده اللون.

حساب pH للحوامض والقواعد القوية:

1- للحوامض القوية:

HCl	HBr	HI	H_2SO_4	HNO_3	$HClO_4$
الهيدروكلوريك	بروميد الهيدروجين	يوديد الهيدروجين	الكبريتيك	النتريك	البركلوريك

تركيز الحامض $= n \times [H^+]$

حيث **n** = عدد ذرات H^+

$$PH = -log\,[H^+]$$

2- للقواعد القوية:

KOH	$NaOH$	$Ca\,(OH)_2$	$Ba(OH)_2$
هيدروكسيد البوتاسيوم	هيدروكسيد الصوديوم	هيدروكسيد الكالسيوم	هيدروكسيد الباريوم

تركيز للقاعدة $= n \times [OH^-]$

حيث **n** = عدد مجاميع OH^-

$$POH = -log\,[OH^-]$$

$$kw = ka\ kb = 10^{-14}$$

مثال 1: أوجد H^+ , OH^- , pH , pOH لكل مما يلي:

$(1)\quad 0.1\,N(HNO_3)$, $(2)\quad 2\times10^{-3}N\,(H_2SO_4)$

$(3)\quad 5\times10^{-2}N\,(NaOH)$, $(4)\quad 0.25\times10^{-2}F\,(BaOH)_2$

الحل/

1) $HNO_3 \longrightarrow H^+ + NO_3^-$

$0.1 \qquad 0.1 \qquad 0.1$

$$PH = -log[\,H^+] \Longrightarrow pH = -log\,0.1 = 1$$

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-1}} = 10^{-13} \qquad pOH = -log\ OH^-$$

$$POH = -log\ 10^{-13} \qquad POH = 13$$

2) $H_2SO_4 \longrightarrow 2H^+ + SO_4^{=}$

$2 \times 10^{-3} \quad 2 \times (2 \times 10^{-3}) \quad 2 \times 10^{-3}$

$$PH = -log[H^+]$$

$$PH = -log\ 2(2 \times 10^{-3}) \Longrightarrow pH = -log\ 4 - log\ 10^{-3} = 2.4$$

$$POH = 11.6$$

3) $NaOH \longrightarrow Na^+ + OH^-$

$5 \times 10^{-2} \quad 5 \times 10^{-2} \quad 5 \times 10^{-2}$

$$POH = -log\ OH^- = -log\ 5 \times 10^{-2} \Longrightarrow pOH = 1.3$$

$$pH + pOH = 14 \Longrightarrow pH = 14 - 1.3 = 12.7$$

2) $Ba(OH)_2 \longrightarrow Ba^{+2} + 2OH^-$

$0.25 \times 10^{-2}F \quad 0.25 \times 10^{-2}F \quad 2(0.25 \times 10^{-2}F)$

$$POH = -log\ [OH^-]$$

يجب أن يحول التركيز من $F \longleftarrow N$ لانه لايجوز استخدام التركيز الفورمالي عند حساب الاس الهيدروجيني .

∵ القاعدة ثنائية فأن $\frac{M.wt}{2}$ لحساب الوزن المكافئ $eqwt$ في قانون المعيارية لذلك فأن

$$N=2F \Longrightarrow N = 2 \times 0.25 \times 10^{-2} = 0.5 \times 10^{-5}N$$

$$POH = -log\ [OH^-]$$

$$POH = -log\ 2\ (0.5 \times 10^{-2}N) \Longrightarrow POH = 2$$

$$PH = 14 - POH \Longrightarrow PH = 14 - 2 = 12$$

3- للحوامض الضعيفة Weak Acids

$HCOOH$	HCN	HF	$H_2C_2O_4$	CH_3COOH	C_6H_5COOH
فورميك	سيانيد الهيدروجين	فلوريد الهيدروجين	الاوكزاليك	الخليك	البنزويك

لهذه الحوامض ثابت تفكك يسمى **ka**

Ka= k_{acid} = ionization constant of weak acid ثابت تفكك الحامض الضعيف

اشتقاق قانون لحساب تركيز $[H^+]$ للحامض الضعيف

$$\begin{array}{ccccc} CH_3COOH & \rightleftharpoons & CH_3COO^- & + & H^+ \\ Acid & & 0 & & 0 \\ Acid-x & & x & & x \end{array}$$

$$Ka = \frac{[CH_3COO^-]\,[H^+]}{[CH_3COOH]} \rightarrow ka = \frac{[x]\,[x]}{[Acid-x]}$$

بما أن التأين قليل جداً لذلك تعتبر قيمة x قليلة جداً فتهمل $Acid - x \backsimeq Acid$

$$\therefore ka = \frac{[CH_3COO^-]\,[H^+]}{[Acid]=Ca}$$

$\because [CH_3COO^-] = [H^+]$ الجذر السالب = الجذر الموجب

$$ka = \frac{[H+]^2}{[Acid]} \Longrightarrow H^+ = \sqrt{ka.Acid}$$

لحساب H^+ من الحامض الضعيف $\therefore$ $\boxed{[H^+] = \sqrt{ka.Ca}}$ حيث Ca= تركيز الحامض الضعيف

4- القواعد الضعيفة Weak bases

NH_3	NH_4OH	C_5H_5N	N_2H_4	$C_6H_5NH_2$
الامونيا	هيدروكسيد الامونيوم	البيردين	هيدرازين	الانيلين

تمتلك القواعد الضعيفة ثابت تفكك يسمى **kb**

Kb= k_{base}= ionization constant of weak base ثابت تفكك القاعدة الضعيفة

اشتقاق قانون لحساب تركيز $[OH^-]$ من القاعدة الضعيفة

$$\begin{array}{ccccc} NH_4OH & \rightleftharpoons & NH_4^+ & + & OH^- \\ base & & 0 & & 0 \\ base-x & & x & & x \end{array}$$

$$Kb = \frac{[x][x]}{[base-x]} \Longrightarrow Kb = \frac{[x^2]}{[basi]}$$

↓ يهمل

نعوض عن قيمة X = [O H$^-$]

$$kb = \frac{[OH]^2}{[base]} \implies OH = \sqrt{Kb.base}$$

$\therefore$ $\boxed{[OH^-] = \sqrt{Kb\ Cb}}$ قانون يستخدم لحساب OH للقاعدة الضعيفة

Cb = تركيز القاعدة الضعيفة

مثال2/ أحسب **pH** و **pOH** لكل من:

1) **0.2N Acetic acid** (حامض الخليك) , $Ka = 1.75 \times 10^{-5}$ **(HOAC)**

2) $6 \times 10^{-2} N(NH_4OH)$, $kb = 1.86 \times 10^{-5}$

الحل/

1) $CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$ حامض ضعيف

$$[H^+] = \sqrt{ka.Ca} \implies [H^+] = \sqrt{1.75 \times 10^{-5} \times 2 \times 10^{-1}}$$

$$[H^+] = \sqrt{175 \times 10^{-7} \times 2 \times 10^{-1}} \implies H^+ = \sqrt{350 \times 10^{-8}}$$

$$[H^+] = 1.87 \times 10^{-3} \implies pH = -log\ 1.87 \times 10^{-3}$$

$$pH = -log\ 1.87 - log\ 10^{-3} \implies pH = \boxed{2.73}$$

$$POH = 14 - pH$$

$$= 14 - 2.73$$

$$= 11.27$$

2) $NH_4OH \rightleftharpoons NH_{4^+} + OH^-$

$$[OH^-] = \sqrt{Kb.Cb} \implies [OH^-] = \sqrt{1.86 \times 10^{-5} \times 6 \times 10^{-2}}$$

$$[OH^-] = \sqrt{186 \times 10^{-7} \times 6 \times 10^{-2}} \implies OH^- = 1.1 \times 10^{-4}$$

$$pOH = -log\ 1.1 \times 10^{-4} \implies pOH = 3.79$$

$$\boxed{pH = 10.21}$$

5. الأحماض الضعيفة جداً: ابسط الأنواع هو الفينول Phenol أو RoH

القانون المستخدم لمثل هذه الأحماض هو

$$[H^+] = \sqrt{kw + (ka \cdot ca)}$$

تركيز الحامض الضعيف — ثـابـت تفـكـك الحامض الضعيف — ثابت تفكك الماء 10^{-14}

ملاحظة : ثابت تفكك الماء Kw حفظ على الطالب $= 10^{-14}$

مثال 3) أحسب **pH** للفينول إذا علمت أن تركيزه $(3 \times 10^{-4} N)$ و $ka = 1 \times 10^{-10}$

الحل/

$$[H^+] = \sqrt{kw + ka \cdot Ca}$$

$$= \sqrt{10^{-14} + (1 \times 10^{-10} \times 3 \times 10^{-4})} = \sqrt{10^{-14} + 3 \times 10^{-14}}$$

$$= \sqrt{4 \times 10^{-14}} = 2 \times 10^{-7}$$

$$pH = -log\ 2 \times 10^{-7} \Rightarrow pH = \boxed{6.7}$$

6. حساب pH للأملاح :

التحلل المائي للأملاح Hydrolysis of salt

أن تفاعلات التعادل: هي تفاعلات ناتجة من تفاعل حامض مع قاعدة لتعطي ملح وماء والتفاعل الأساسي يحدث بين الجزء الموجب من القاعدة والجزء السالب من الحامض.

عند تفاعل حامض **HA** مع كمية مكافئة من القاعدة **BOH** ينتج ملح وماء.

$$HA + BOH \longrightarrow BA + H_2O$$

$$\underset{base}{KOH} + \underset{Acid}{HCl} \longrightarrow \underset{salt}{KCl} + \underset{water}{H_2O}$$

تفاعل الأيون الموجب أو السالب من الحامض الضعيف أو القاعدة الضعيفة مع الماء

$$CH_3COONa \longrightarrow CH_3COO^- + Na^+$$

$$CH_3COO^- + H_2o \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$$

تقسم الاملاح إلى أربعة أنواع **The salt classified into four types**

هناك أنواع من الأملاح منها حامضية وقاعدية ومتعادلة

أنواع الأملاح	pH	Ex.	Base	Acid
1) ملح متعادل	7	$NaCl$	strong ($NaOH$)	Strong (HCl)
2) ملح قاعدي أكثر من 7	> 7	CH_3COONa	strong ($NaOH$)	weak (CH_3COOH)
3) ملح حامضي أقل من 7	< 7	NH_4Cl	weak (NH_4OH)	strong (HCl)
4) ملح متعادل تقريباً	$\simeq 7$	CH_3COONH_4	weak (NH_4OH)	weak (CH_3COOH)

* **kh:** هو ثابت تحلل الملح **Ionization constant of salt**

1) محاليل الاملاح المشتقة من حامض قوي وقاعدة قوية املاح متعادلة

$$NaOH + HCl \longrightarrow NaCl + H_2O$$

$$NaCl \longrightarrow Na^+ + Cl^-$$

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

1) $NaCl \xrightarrow{H_2O} Na^+ + Cl^-$

H_2O $\quad$ H_2O

$Na^+ + OH^- \xleftarrow{H_2O} NaOH$ $\quad$ $HCl \xrightarrow{H_2O} H^+ + Cl^-$

هذا المحلول يجهز من الحامض بقدر القاعدة لذلك **pH** هو **7**

يتأين الملح كلياً في الماء كما أن جزيئات الماء تتأين جزئياً وتكون $[OH^-] = [H^+]$ ولهذا تكون محاليل هذه الأملاح متعادلة .

$$[H^+] = [OH^-] = 1.0 \times 10^{-7}$$

$$pH = pOH = -log\ 1 \times 10^{-7} = 7$$

2) محاليل الاملاح المشتقة من حامض ضعيف وقاعدة قوية (املاح قاعدية)

$$CH_3COOH + NaOH \rightleftharpoons CH_3COONa + H_2O$$

$$CH_3COONa \longrightarrow CH_3COO^- + Na^+$$

$$(Hydrolysis)\quad CH_3COO^- + H^+ \rightleftharpoons CH_3COOH$$

$$Na^+ + OH^- \longrightarrow NaOH \longrightarrow Na^+ + OH^-$$

	$2) CH_3COONa \xrightarrow{H_2O} CH_3COO^- + Na^+$	

H_2O H_2O

$CH_3COO^- + H^+ \overset{H_2O}{\leftrightharpoons} CH_3COOH$

هنا تأينه غير تام لذلك ما يعطيه من الحامضية مقدار أقل ما تعطيه القاعدة $NaOH$ لأنها قاعدة قوية.

$NaOH \xrightarrow{H_2O} Na^+ + OH^-$

هنا قاعدة قوية تحللها تام فتعطي أيونات OH^- السالبة أكثر من حامض CH_3COOH لذلك هذا الملح قاعدي.

يتفاعل أيون الخلاّت مع أيون H^+ ليكون حامض الخليك الضعيف ويتفاعل أيون Na^+ مع أيون OH^- ليعطي قاعدة قوية **(NaOH)** الذي يتفكك كلياً في حين يتأين حامض الخليك جزئياً مما يعني تقليل أيون H^+ وزيادة أيون OH^- ولهذا يكون المحلول قاعدي.

للأملاح القاعدية يستخدم القانون التالي

$$[OH^-]_{\substack{\text{للأملاح القاعدية} \\ CH_3COONa}} = \sqrt{\frac{kw.C_S}{ka}}$$

حيث **kw:** ثابت تأين الماء **Ka :** ثابت تفكك الحامض الضعيف. **Cs :** تركيز الملح.

$$pOH = \frac{1}{2}\, pkw - \frac{1}{2}\, Pka - \frac{1}{2}\, log\, C_s$$

3) محاليل الاملاح المشتقة من حامض قوي وقاعدة ضعيفة (املاح حامضية)

$$HCl + NH_4OH \rightleftharpoons NH_4Cl + H_2O$$

$$NH_4Cl \longrightarrow NH_4^+ + Cl^-$$

$$(Hydrolysis)\quad NH_4^+ + OH^- \rightleftharpoons NH_4OH$$

$$Cl^- + H^+ \longrightarrow HCl \longrightarrow H^+ + Cl^-$$

3) $NH_4Cl \xrightarrow{H_2O} NH_4^+ + Cl^-$

H_2O H_2O

$NH_4^+ + OH^- \overset{H_2O}{\leftrightarrows} NH_4OH$ $\quad$ $HCl \xrightarrow{H_2O} H^+ + Cl^-$

عكس التفسير السابق لذلك هو ملح حامضي .وللأملاح الحامضية يستخدم القانون التالي :

$$[H^+]_{\text{للأملاح الحامضية } NH_4Cl} = \sqrt{\frac{kwCs}{kb}}$$

ثابت تفكك القاعدة الضعيفة

$$pH = \frac{1}{2}\, pkw - \frac{1}{2}\, Pkb - \frac{1}{2}\, log\, C_s$$

4) محاليل الاملاح المشتقة من حامض ضعيف وقاعدة ضعيفة

$$HCOOH + NH_4OH \rightleftharpoons HCOONH_4 + H_2O$$

4) $CH_3COO(NH_4)$

$\xrightarrow{H_2O} CH_3COO^- + NH_4^+$

H_2O H_2O

$CH_3COO^- +$

$H^+ \overset{H_2O}{\leftrightarrows} CH_3COOH$ $\quad$ $NH_4OH \overset{H_2O}{\rightleftharpoons} NH_4^+ +$

OH^-

الملح هذا تقريباً **pH** له **7** وليس **7** بالضبط لأنه مقدار ما يتحلل من الحامض ويحرر H^+ قد لا يساوي ما يتحرر من OH^- السالب من القاعدة لأنه الحامض والقاعدة تحللهما غير تام. تكون محاليها حامضية أو قاعدية حسب قيمة **ka** وقيمة **kb**. ويكون حساب قيمة $[H^+]$ من خلال القانون التالي:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{kw\,.ka}{kb}}$$

بصورة عامة:

$$kw = ka.kb$$

$$ka = \frac{kw}{kb} \quad or \quad kb = \frac{kw}{ka}$$

مثال 4: اوجد **PH** , **POH** لكل من :

1- فورمات الصوديوم $HCOONa$ تركيزه $3 \times 10^{-2}N$ $(ka = 1.77 \times 10^{-4})$

2- كلوريد الامونيوم NH_4Cl تركيزه $2.5 \times 10^{-1}N$ $(kb = 1.8 \times 10^{-5})$

الحل :

1-

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{Kw.Cs}{Ka}}$$

$$[OH^-]_{HCOONa} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{1.77\times10^{-4}} \times 3 \times 10^{-2}}$$

$$OH^- = 1.3 \times 10^{-6}$$

$$POH = -log\ oH^- \Longrightarrow POH = -log\ 1.3 \times 10^{-6}$$

$$POH = 4.87 \qquad PH = 9.13$$

2- $[H^+] = \sqrt{\frac{kwCs}{kb}}$

$$[H^+]_{NH_4Cl} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{1.8\times10^{-5}} \times 2.5 \times 10^{-1}} \qquad [H^+] = 1.17 \times 10^{-5}$$

$$PH = -log\ [H^+] \Longrightarrow PH = -log\ 1.17 \times 10^{-5}$$

$$PH = 4.93 \qquad POH = 9.07$$

مثال 5: يتفكك حامض الخليك حسب المعادلة الآتية $CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$ فوجد أن محلولاً من هذا الحامض تركيزه ابتدائي **0.1 N** يتفكك بنسبة **1%** احسب **F , M** ثم أحسب **ka , PH**.

لأنه احادي البروتون وبالتالي عدد التكافؤ =**1 فأن النورمالتي = الفورمالتي** **F=0.1F**

ملاحظة مهمة :

$$\text{درجة التأين} = \frac{\text{كمية (المتفكك) او المتأين}}{\text{التركيز الكلي}}$$

$$\text{النسبة المئوية للتأين } \% = \frac{\text{كمية (المتفكك) او المتأين}}{\text{التركيز الكلي}} \times 100\%$$

جزيئة $100 - 1 = 99$

$$M = 0.1 \times \frac{99}{100} = 0.099\ M$$

$$\%1 = \frac{\text{المتأين}}{\text{الأصلي}} \times 100\%$$

$$1 = \frac{\text{المتأين}}{0.1} \times 100$$

$$\text{المتأين} = \frac{1 \times 0.1}{100} \quad \Rightarrow \quad \text{المتأين} = 10^{-3} = [H^+] = [CH_3COO^-]$$

CH_3COOH	$\rightleftharpoons$	CH_3COO^-	$+$	H^+
0.1		0		0
$0.1 - (\frac{1}{100} \times 0.1)$		$0.1 \times \frac{1}{100}$		$0.1 \times \frac{1}{100}$
لانه قليل يهمل		10^{-3}		

$$ka = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]}$$

$$ka = \frac{(0.1 \times 0.01)(0.1 \times 0.01)}{0.1 - \underbrace{0.001}_{\text{يهمل}}}$$

$$ka = \frac{10^{-6}}{10^{-1}} = 10^{-5}$$

$$[H^+] = \sqrt{ka\,[Acid]} = \sqrt{Ka\ Ca} = \sqrt{10^{-5} \times 10^{-1}}$$

$$[H^+] = 10^{-3} \qquad PH = -log\,[H^+] \Rightarrow PH = -log\,10^{-3} \quad \Rightarrow \quad PH = 3$$

الجزء الثاني

المحلول المنظم Buffer solution

المحلول المنظم: هو المحلول الذي يقاوم التغير في قيمة الدالة الحامضية **(pH)** نتيجة التخفيف أو إضافة كمية قليلة من حامض قوي أو قاعدة قوية. ويعد المحلول منظماً عندما لا تسبب إضافة الحامض القوى أو القاعدة القوية تغيراً ملحوظاً في قيمة الدالة الحامضية.

المحلول المنتظم ناتج من الحامض الضعيف واحد أملاحه. القاعدة الضعيفة أي وأحد املاحها.

أنواع المحاليل المنظمة:

1- محلول منظم لحامض ضعيف واحد املاحه:

$$\left.\begin{matrix} HCN \\ kCN \end{matrix}\right\} \quad or \quad \left.\begin{matrix} CH_3COOH \\ CH_3COONa \end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix} C_6H_5COOH \\ C_6H_5COONa \end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix} HF \\ NaF \end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix} HCOOH \\ HCOONa \end{matrix}\right\}$$

يحسب الأس الهيدروجيني لمحاليل بفر الحامضية حسب القوانين التالية :

$$[H^+] = Ka \cdot \frac{[Ca]}{[Cs]} \qquad \text{or} \qquad pH = pka + log\frac{[Cs]}{[Ca]}$$

Ca: تركيز الحامض الضعيف **Cs :** تركيز ملح الحامض

* **ملاحظة:** $[H^+] = ka$ او $pH = pka$ عندما $[acid] = [salt]$

2- محلول منظم لقاعدة ضعيفة واحد املاحها: $\left.\begin{matrix} NH_4OH \\ NH_4Cl \end{matrix}\right\}$

$$[OH^-] = Kb \cdot \frac{[Cb]}{[Cs]} \qquad \text{or} \qquad pOH = pkb + log\frac{[Cs]}{[Cb]}$$

Cb: تركيز القاعدة الضعيفة **Cs :** تركيز ملح القاعدة

Rawa'a Abass

س/ كيف يحافظ محلول البفر على الدالة الحامضية للمحلول ؟

نفرض لدينا محلول البفر التالي

$$\left.\begin{array}{l} CH_3COONa \longrightarrow CH_3COO^- + Na^+ \\ CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+ \end{array}\right\}$$

لو تم إضافة **HCl** إلى محلول البفر أعلاه سوف تصبح زيادة من أيونات $[H^+]$ وللحفاظ على **PH** المحلول سوف يرجع حامض الخليك إلى حالته الجزيئية بالاتجاه العكسي للتقليل من كمية $[H^+]$ وعند ذلك يزداد تركيز الحامض ويقل تركيز الملح. والحالة ستكون عكسية عند إضافة $NaOH$

$$ka = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]} \Longrightarrow ka = \frac{[CH_3COO^-\text{حامض} + CH_3COO^-\text{ملح}][H^+]}{[CH_3COOH]}$$

$[CH_3COO^-]$ أيون جذر الخلات ناتج من الملح والحامض ولكن مقداره من الحامض قليل فيهمل لأن تأين الحامض قليل مقارنة ما ينتج من الملح لذلك يمكن اعتبار تركيز أيون الخلات $[CH_3COO^-]$ فقط من الملح وهو نفسه تركيز الملح

$$\therefore ka = \frac{[salt\ \text{ملح}][H^+]}{[Acid]}$$

$$[H^+] = ka\frac{Acid}{salt} \qquad [OH^-] = kb\frac{base}{salt}$$

اما في المحاليل المنظمة المتكونة من NH_4Cl مع NH_4OH ، فعند إضافة القاعدة $NaOH$ يزداد تركيز القاعدة ويقل تركيز الملح وعند إضافة الحامض HCl يقل تركيز القاعدة ويزداد تركيز الملح.

مثال 6: احسب الـ PH لمحلول $1L$ متكون من حامض الخليك $0.1\ N\ CH_3COOH$ وخلات الصوديوم $0.2\ N\ CH_3COONa$ ، علماً أن $Ka = 1.75 \times 10^{-5}$

Ans

$$[H^+] = ka\frac{Acid}{salt} = Ka\ \frac{Ca}{Cs}$$

$$[H^+] = 1.75 \times 10^{-5}\ \frac{0.1}{0.2} \qquad [H^+] = 8.75 \times 10^{-6}$$

$$PH = -log\ H^+ \Longrightarrow PH = -log\ 8.75 \times 10^{-6} \qquad PH = 5.06$$

1

Rawaa Abass

مثال 7: احسب الـ **PH** لمحلول **1L** متكون من هيدروكسيد الامونيوم $0.1N\ NH_4OH$ وكلوريد الامونيوم $0.2N\ NH_4Cl$ **علماً** أن $kb = 2 \times 10^{-5}$

Ans:

$$[OH^-] = kb\frac{Base}{salt} = Kb\frac{Cb}{Cs}$$

$$= 2 \times 10^{-5}\ \frac{0.1}{0.2} \qquad [OH^-] = 10^{-5}$$

$$POH = 5 \qquad PH = 9$$

2- عند إضافة كمية من الحامض فسوف يزداد تركيز الحامض ويقل تركيز الملح

مثال 8: أوجد **PH** لكل:

1. 500 ml/H_2O
2. 500 ml H_2O + 250 ml 0.1 N NaCl
3. 500 ml H_2O + 250 ml 0.1 N NaCl + 1 ml 0.1 N HCl
4. 500 ml H_2O + 250 ml 0.1 N NaCl + 1 ml 0.1 N HCl completed to 1L by H_2O.
5. 30 ml 0.1 N HCl+ 50 ml 0.2N HNO_3 + 40 ml 0.2N NaOH after mixing
6. 30 ml 0.1 N HCl + 50 ml 0.2 N HNO_3 + 40 ml 0.2 N NaOH completed to 1L by H_2O.
7. 30 ml 0.1 N HCl + 15 ml 0.2 N NaOH after mixing.
8. 30 ml 0.1 N HCl + 15 ml 0.4 N NaOH after mixing.
9. 500 ml H_2O + 250 ml 0.1 N NaCl + 1 ml 0.1 N NaOH
10. 500 ml H_2O + 250 ml 0.1 N NaCl + 1 ml 0.1 N NaOH completed to 1L by H_2O.

Ans:

1. **PH= 7**
2. **PH=7**
3. $N_1\,V_1 = N_2\,V_2$

$$(0.1)(1) = N_2(500 + 250 + 1)$$

$$N_2 = \frac{0.1}{751} = 1.33 \times 10^{-3} = [H+] \rightarrow \qquad PH = -log\ H = 3.87$$

Rawa Abass

4. $N_1 V_1 = N_2 V_2$

$(0.1)(1) = N_2(1000)$

$N_2 = 10^{-4} \quad = [H^+] \quad PH = 4$

5. $milleq\ of\ Acid = HCl(30 \times 0.1) + HNO3(50 \times 0.2) = 13$

$milleq\ of\ Base = NaOH(40 \times 0.2) = 8$

$N = [H^+] = \frac{milleq\ of\ Acid - milleq\ of\ Base}{T.V} = \frac{13-8}{\underbrace{\frac{30+50+40}{120}}} = 0.042$

$PH = 1.38$

6. $milleq\ of\ Acid = 30 \times 0.1 + 50 \times 0.2 = 13$

$milleq\ of\ Base = 40 \times 0.2 = 8$

$N = [H^+] = \frac{13-8}{1000} = 5 \times 10^{-3} \qquad PH = 2.30$

7. $milleq\ of\ HCl = 30 \times 0.1 = 3$

$milleq\ of\ Base = 15 \times 0.2 = 3$

$N = [H^+] = \frac{3-3}{T.V} = \frac{0}{45} = 0 \qquad \therefore PH = 7$

معناه عدد مكافئات الحامض = عدد مكافئات القاعدة أي تحولت إلى ملح جميع الحامض والقاعدة ذلك هو متعادل و**PH= 7** وتتكون مكافئات للملح بقدر مكافئات الحامض أو القاعدة أي 3 مكافئات **[NV=3]** ويحسب تركيز الملح كالاتي

NV=3

$N = \frac{3}{T.V} \Longrightarrow \frac{3}{30+15} = 0.067\ N$

8. $milleq\ of\ Acid = 30 \times 0.1 = 3$

$milleq\ of\ Base = 15 \times 0.4 = 6$

$N = [OH^-] = \frac{Base - Acid}{T.V} \qquad = \frac{6-3}{30+15} = \frac{3}{45} = 0.067$

$POH = 1.17 \qquad PH = 12.83$

9. $N_1 N_1 = N_2 N_2$

$(1)(0.1) = N_2(500 + 250 + 1)$

Rawa'a Abass

$$N_2 = \frac{0.1}{751} = 1.33 \times 10^{-4} = [OH^-]$$

$$POH = 3.87 \qquad PH = 10.13$$

10. $N_1\ N_1 = N_2 N_2$

$$(1)(0.1) = N_2(1000)$$

$$N_2 = 10^{-4} = [OH-] \qquad POH = 4 \qquad PH = 10$$

ملاحظة:

عند تفاعل الحامض مع القاعدة ينتج ملح عدد مكافئات الملح بقدر مكافئات الاقل.

مثال 9: أوجد **PH** لمحلول البفر **1L**

$a/\ 0.2\ N\ CH_3COOH + 0.02\ N\ CH_3COONa$

$b/\ 0.02\ N\ CH_3COOH + 0.2\ N\ CH_3COONa$

$Ka = 1.75 \times 10^{-5}$

Ans:

$a/\quad [H^+] = Ka\frac{Acid}{salt} = Ka\frac{Ca}{Cs}$

$$= 1.75 \times 10^{-5} \times \frac{0.2}{0.02} \qquad [H^+] = 1.75 \times 10^{-4} \qquad PH = 3.76$$

حل فرع **b** على الطالب

مثال 10: أحسب **PH**

$a/\ 1ml\ 0.1N\ HCl$

$b/\ completed\ to\ 1L\ by\ H_2O$

Ans:

$a/\ [H^+] = 0.1 \qquad PH = 1$

$b/\ N_1\ V_1 = N_2\ V_2$

$$0.1 \times 1 = N_2\ (1000)$$

$$N_2 = 10^{-4} = [H^+] \qquad PH = 4$$

Rawa'a Abass

مثال11: أوجد **PH** محلول حامض الخليك تركيزه $0.1F$ وإذا أضيفت $1.64\ gm\ CH_3COONa$ اللامائي إلى لتر من هذا المحلول، أحسب قيمة **PH** للحالتين

$$M.wt\ of\ CH_3COONa = 82 \qquad ka = 1.8 \times 10^{-5}$$

قبل إضافة CH_3COONa نستخدم قانون الحوامض الضعيفة

Ans:

$$[H^+] = \sqrt{ka[Acid]} \implies [H^+] = \sqrt{1.8 \times 10^{-5} \times 10^{-1}}$$

$$[H^+] = 1.34 \times 10^{-3} \qquad PH = 2.87$$

عند إضافة ملح CH_3COONa إلى حامض الخليك CH_3COOH أصبح المحلول بفر فنستخدم قانون البفر

$$[H^+] = ka\frac{[Acid]}{[salt]} \implies [H^+] = Ka\frac{Ca}{Cs}$$

لإيجاد تركيز الملح CH_3COONa $N = \frac{wt \times 1000}{eq.wt \times V(ml)}$ $N = \frac{1.64 \times \cancel{1000}}{82 \times \cancel{1000}}$ N=0.02N	$[H^+] = 1.8 \times 10^{-5}\ \frac{0.1}{1.64/82 = 0.02}$ $[H^+] = 9 \times 10^{-5}$ $PH = 4.05$

مثال 12: أحسب **PH** للمحاليل التالية:

$a/\ 0.1N\ CH_3COOH$

$b/\ 0.1N\ NaOH$

$C/\ 50ml\ 0.1\ N\ CH_3COOH + 15ml\ 0.1\ N\ NaOH$

$ka = 1.75 \times 10^{-5}$

Ans:

$a/\quad [H^+] = \sqrt{ka\,[Acid]}$ (Ca)

$$= \sqrt{1.75 \times 10^{-5} \times 0.1} \qquad [H^+] = 1.32 \times 10^{-3} \qquad PH = 2.88$$

$b/\quad [OH^-] = 0.1 \qquad POH = 1 \qquad PH = 1$

Rawa'a Abass

$C/$

المزيج عبارة حامض ضعيف وقاعدة قوية، مكافئات القاعدة القوية أقل من مكافئات الحامض الضعيف فيتكون ملح CH_3COONa مكافئاته بقدر مكافئات الأقل وهي القاعدة وتبقى مكافئات من الحامض الضعيف.

اما اذاكانت مكافئات القاعدة القوية اكثر من مكافئات الحامض الضعيف فاننا ناخذ المكافئات المتبقية من القاعدة القوية وتحسب ال PH لها حسب قانون القاعدة القوية بعد استخراج التركيز الجديد مابعد المزج .

اذن المحلول هو محلول بفر لانه عبارة عن ملح قاعدي وزيادة من الحامض الضعيف .

$$[H^+] = ka \frac{\text{عدد مكافئات القاعدة القوية} - \overset{NV}{\text{عدد مكافئات الحامض الضعيف}}}{\text{عدد مكافئات القاعدة لأنها الأقل} = \text{مكافئات الملح}}$$

$$[H^+] = 1.75 \times 10^{-5} \frac{50\times0.1 - 15\times0.1}{15\times0.1}$$

$$[H^+] = 4.08 \times 10^{-5} \qquad PH = 4.39$$

قدرة المحلول المنظم او (سعة المنظم) Buffering capacity

قابلية المحلول على مقاومة التغيرات في الـPH عند إضافة حامض أو قاعدة، ويعبر عنه بانها عدد المولات المضافة من الحامض أو القاعدة إلى لتر واحد $1L$ من المحلول المنظم لأعطاء تغير في pH بمقدار I unit (وحدة واحدة) ويمكن أن تقدر سعة البفر بطريقة عملية في المختبر.

حيث يؤخذ حجم مضبوط من المحلول المنظم ويقاس الـ pH ثم يضاف كمية من الحامض أو القاعدة بتركيز معين ويقاس الـ pH بعد الإضافة لمعرفة مقدار التغير في pH وهناك تحسب قدرة المحلول المنظم.

Rawa'a Abass

مثال 19 : لديك حامض الخليك CH_3COOH تركيزه **0.04 N** وحجمه **500 ml** اوجد حجم القاعدة **0.01 N NaOH** الواجب اضافتها لكي يكون تركيز الحامض والملح متساوياً.

Ans:

suppose vol. of 0.01 N NaOH = x

ان إضافة القاعدة إلى الحامض يصبح المحلول بفر وقانون محلول البفر

$$[H^+] = ka \frac{\cancel{Acid}}{\cancel{salt}}$$

وحسب فرضية السؤال انه تركيز الحامض والملح متساويا لذلك تختصر $[H^+] = ka$

$$\frac{[H^+]}{ka} = 1 = \frac{\text{(مكافئات الحامض – مكافئات القاعدة)}}{\text{مكافئات القاعدة وهي نفسها مكافئات الملح المتكون}}$$

لأنه تتكون مكافئات للملح بقدر الأقل

$$1 = \frac{(500\times0.04 - 0.01x) \,/\, \cancel{(500+x)}}{(0.01\,x) \,/\, \cancel{(500+x)}}$$

$$x = 100\ ml\ vol\ of\ NaOH$$

Acid			ka
Formic acid	$HCOOH$		1.77×10^{-4}
Acetic acid	CH_3COOH		1.75×10^{-5}
Lactic acid	$CH_3CHOHCOOH$		1.37×10^{-7}
Carbonic acid	H_2CO_3	ka_1	4.3×10^{-7}
Carbonic acid	H_2CO_3	ka_2	4.4×10^{-10}
Phosphoric acid	H_3PO_4	ka_1	7.52×10^{-3}
Phosphoric acid	H_3PO_4	ka_2	6.23×10^{-8}
Phosphoric acid	H_3PO_4	ka_3	4.8×10^{-13}

Base

Ammionium hydroxide $NH_4OH = NH_3$ $kb = 1.8 \times 10^{-5}$

Rawaa Abass

مثال20/ نموذج من $CH3COOH$ $(M.wt = 60)$ يزن $0.6\ g$ اذيبفي كمية من الماء ونقل نقلا كميا الى قنينة حجمية سعة $100ml$. احسب $pH\ \&\ pOH$ للمحلول الناتج $Ka = 1.75 \times 10^{-5}$

$$N = \frac{wt \times 1000}{eq.wt \times vol(ml)}$$

$$N = \frac{0.6 \times 1000}{\frac{60}{1} \times 100} = 0.1N$$

$$H^+ = \sqrt{ka.Acid}$$

$$[H^+] = \sqrt{ka.Ca} \quad \Longrightarrow [H^+] = \sqrt{1.75 \times 10^{-5} \times 0.1}$$

$[H^+] = 1.32 \times 10^{-3}$

PH= -log 1.3 X10^{-3} , PH= 2.88

POH=14-2.88 , PH =11.12

مثال21/ احسب PH المحلول الناتج عندما

1- 40 مللتر NH_3 (0.1N) يخفف الى 60ml مع الماء المقطر .

2- NH_3 (0.1N) (40ml)+ HCl (0.2 N) 20ml

3- NH_3 (0.1N) (40ml)+ HCl(0.25N) 20ml علما ان $Kb = 10^{-5}$.

اولا يتم حساب PH للقاعدة الضعيفة لان NH_3 تعتبر قاعدة ضعيفة مثل (NH_4OH)

$$OH^- = \sqrt{(kb.Cb)}$$

$$OH^- = \sqrt{(10^{-5}) \times 0.1)} = \sqrt{10^{-6}} = 10^{-3}$$

POH= -log 10^{-3} =3 , PH= 14-3=11

1- عندما يخفف الى 60ml مع الماء

$N_1V_1 = N_2V_2$

$0.1 \times 40 = N_2 \times 60$, $N_2 = 0.016$ N تركيز القاعدة بعد التخفيف

ثم يطبق القانون التالي

$$OH^- = \sqrt{(kb.Cb)} = \sqrt{(10^{-5} \times 0.016)} = \sqrt{10^{-8} \times 16} \rightarrow OH^- = 4 \times 10^{-4}$$

POH= -log 4×10^{-4} =3.39 , PH= 14-3.39=10.61

Rawa'a Abass

(0.1N) NH_3 40 ml + (0.2 N) HCl 20ml -2

$NH_3 + HCl \longrightarrow NH_4Cl$

N.V(HCl) = 0.2×20=4 } **نقطة التكافؤ**

N.V(NH_3)= 0.1 ×40 =4

الملح المتكون ملح حامضي

$$[H^+] = \sqrt{\frac{kwCs}{kb}}$$

$$Cs = \frac{\text{عدد مليمكافئات الاقل}}{\text{الحجم الكلي}}$$

$$Cs = \frac{4}{20+40} = 0.066$$

$$H^+ = \sqrt{\left(\frac{10^{-14}\times 0.066}{10^{-5}}\right)}$$

$$H+ = \sqrt{10^{-9} \times 0.066}$$

H^+= 8.1 ×10^{-6}

PH= -log 8.1 ×10^{-6} , PH= 5.08

(0.1N) NH_3 (40ml)+(0.25N) HCl 20ml -3

N.V(HCl)= 0.25×20=5

N.V(NH3)= 0.1 ×40 =4

$NH_3 + HCL \longrightarrow NH_4Cl + HCl$

زيادة

عندما تكون الزيادة من حامض قوي او قاعدة قوية يهمل الملح الناتج ونحسب pH للزيادة

زيادة[HCl]= $\frac{5-4}{20+40} = \frac{1}{60}$ = [H+]

PH= -log 1/60 = 1.77

Rawa'a Abass

مثال22/ احسب PH لمحلول 0.25N $C_6H_5COONH_4$ اذا علمت ان PKa= 4.20 و pk_b= 4.74 ؟

الملح ناتج من حامض ضعيف وقاعدة ضعيفة

Ans/

$H^+ = \sqrt{(kw.\frac{Ka}{Kb})}$ or PH =1/2(pkw + pka - pkb)

PH = 1/2 (14+4.20-4.74)

PH = 6.73

مثال23/نموذج من حامض HCl يزن 0.36 gr. اذيب في كمية من الماء ونقل نقلا كميا الى قنينة حجمية سعة 100 مللتر .

جد POH & PH المحلول الناتج بعد اضافة 25 ml من NaOH (0.4 N) ؟

$N = \frac{0.36\times1000}{\frac{36}{1}\times100} = 0.1$ N

N.V(HCl) = 0.1×100=10 } نقطة التكافؤ

N.V(NaOH)= 0.4×25 =10

بما ان مكافئات الحامض مساوية لمكافئات القاعدة اذن ينتج 10 مكافئات من الملح المتعادل NaOH

وتكون PH=POH=7

Acid			ka
Formic acid	$HCOOH$		1.77×10^{-4}
Acetic acid	CH_3COOH		1.75×10^{-5}
Lactic acid	$CH_3CHOHCOOH$		1.37×10^{-7}
Carbonic acid	H_2CO_3	ka_1	4.3×10^{-7}
Carbonic acid	H_2CO_3	ka_2	4.4×10^{-10}
Phosphoric acid	H_3PO_4	ka_1	7.52×10^{-3}
Phosphoric acid	H_3PO_4	ka_2	6.23×10^{-8}
Phosphoric acid	H_3PO_4	ka_3	4.8×10^{-13}

Base

Ammionium hydroxide $NH_4OH = NH_3$ $kb = 1.8\times10^{-5}$

Rawa'a Abass

الواجب البيتي Home work

س1/ اوجد PH لمحلول مائي يحتوي على CH_3COOH (0.1N) وخلات الصوديوم CH_3COOH (0.3N) و $Ka= 1.75 \times 10^{-5}$؟

س2/ احسب PH لمحلول يتكون من 50 ml NH_4 Cl (0.04N) مع 50ml NH_4OH $Kb= 1.8 \times 10^{-5}$, (0.2N)

س3/احسب POH & PH لمحلول

a)0.1F H_2SO_4 b)0.3 F NaOH

س4/ (PH=3.2) لحامض الخليك ماتركيز الحامض وما % للتاين $Ka= 1.7 \times 10^{-5}$

س5/ تم اذابة 0.9 غم RCOOH (M.Wt=90) في الماء المقطر ونقل حجميا الى دورق حجمي سعة 100ml للعلاقة وكانت النسبة المئوية للتاين (2%) احسب (1) N ,F, M , Ka (2), POH&PH(3)

س6/ لديك

a)50ml (0.1N) CH_3COOH , $K_a=1.75x10^{5-}$

b)100ml(0.2N) CH_3COONa , $K_a=1.75x10^{5-}$

c)20ml (0.1N) NaOH

المطلوب ايجاد PH لكل من a,b,c

Rawa'a Abass

الجزء الثالث

الترسيب precipitation (ppt.)

التسحيح الترسيبي pp.t titration

هي من الطرق الحجمية التي تعتمد على تكوين رواسب قليلة الذوبان في الماء اعتماداً على **ksp** (ك. ذ) ثابت حاصل الاذابة. ويمكن تعيين نقطة النهاية في هذه الطرق عن طريق استخدام الدلائل **(indicators)** ويستخدم نوعان من الدلائل بصورة شائعة النوع الأول يكون مركبات ملونة مع المسحح أمّا انوع الثاني فيسمى دليل الأمدصاص.

التسحيح: هو تفاعل المادة المراد تحليلها مع محلول قياسي يطلق عليه كاشف أو المسحح يطلق عليه المحلول القياسي باستخدام دلائل كيميائية.

من أهم المبادئ التي يعتمد عليها التحليل الحجمي:

1. أن يكون التفاعل متزن.
2. سريع.
3. عدم وجود تفاعلات جانبية
4. ظهور تغير في المحلول بشكل واضح مثل تغير **PH**، اللون، أي إعطاء نقطة تعادل واضحة .

تفاعلات التسحيح أو التحليل الحجمي هي:

1. التسحيحات التعادلية (تفاعل حامض – قاعدة) **Acid-base titration**
2. التسحيحات الترسيبية (تكوين رواسب) **Precipitation titration**
3. التسحيحات التعقيدية **Complex formation titration**
5. تسحيحات اكسدة- اختزال **Oxidation- Reduction titration**

المحلول القياسي الاولي:

هو المحلول الذي يحضر بالوزن المباشر والمضبوط من المذاب مثل: $Na_2C_2O_4$ ، Na_2CO_3

المحلول القياسي الثانوي:

يحضر فيه الكمية التقريبية من المذاب ثم يسحح مع محلول قياسي أولي مثل:

KOH , $NaOH$, H_2SO_4 , HNO_3 , HCl

المعايرة: هي عملية تحويل المحاليل القياسية الثانوية إلى محاليل قياسية أولية من خلال معايرتها مع محاليل قياسية أولية.

Rawaa Abass

التسحيح الترسيبي يعتمد على **ksp**

$$AxBy \rightleftharpoons xA^{+} + yB^{-}$$

$$ksp = [A^{+}]^{x}\,[B^{-}]^{y}$$

$$Ag_2CrO_4 \rightleftharpoons 2Ag^{+} + CrO_4''$$

$$ksp = [Ag^{+}]^{2}\,[CrO_4^{2-}]$$

طرق التسحيح الترسيبي:

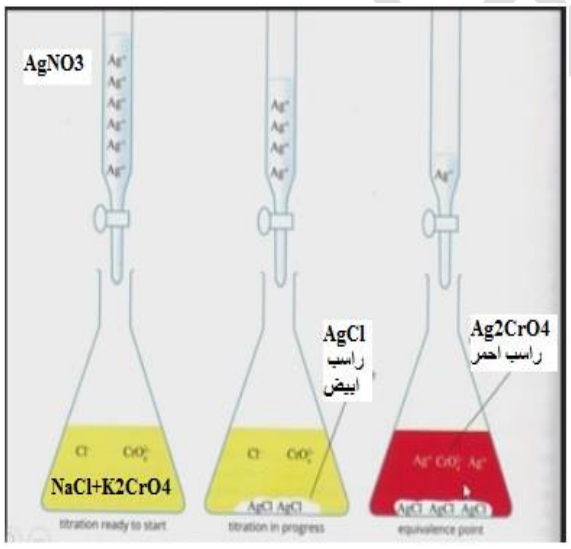
1. **طريقة مور:** هي طريقة مفيدة ومباشرة في تقدير Br^{-}, Cl^{-} ، في المحاليل المتعادلة مثل ماء الشرب حيث يظهر راسب ملون عند نقطة الانتهاء.

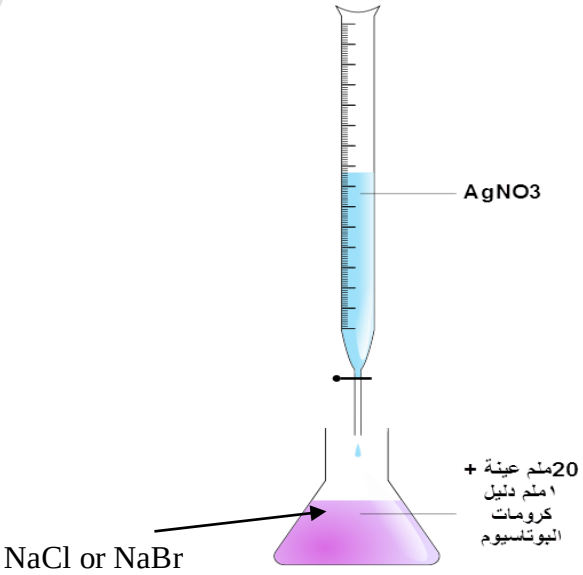
الدليل المستخدم في هذه الطريقة هو كرومات البوتاسيوم k_2CrO_4 حيث يعطي نقطة الانتهاء راسب احمر طابوقي هو Ag_2CrO_4

$$AgNO_3 + NaCl \rightleftharpoons \underset{\text{راسب أبيض}\ \ ksp=10^{-10}}{AgCl\downarrow} + NaNO_3$$

At end point

$$2AgNO_3 + k_2CrO_4 \rightleftharpoons \underset{\text{راسب أحمر طابوقي}\ \ ksp=10^{-12}}{Ag_2CrO_4\downarrow} + 2KNO_3$$





يجري التسحيح في وسط متعادل أو قاعدي ضعيف $(PH = 6.5 - 8)$ وذلك للأسباب التالية:

1. في الوسط الحامضي تتحول الكرومات إلى دايكرومات وهذه بدورها أكثر ذوباناً من الكرومات فيتطلب زيادة من نترات الفضة القياسية من السحاحة لتكوين الراسب والحصول على نقطة تعادل واضحة أي يؤخر نقطة التعادل.

$$k_2CrO_4 + 2H^+ \longrightarrow k_2Cr_2O_7 + H_2O$$

2. في الوسط القاعدي القوي يحدث التفاعل التالي :

$$Ag^+ + 2OH^- \longrightarrow 2AgOH \longrightarrow \underset{\text{راسب أسود}}{Ag_2O}\downarrow + H_2O$$

أي أن محلول نترات الفضة القياسي سوف يتحول إلى راسب أسود على شكل أوكسيد قبل نقطة التعادل فيحجب التفاعل الأصلي ولا يمكن الاستدلال بنقطة التفاعل ذات الراسب الأحمر.

س1/ لماذا يترسب $AgCl$ اسرع من k_2CrO_4 ؟

1- لأنه كرومات الفضة أكثر ذوباناً من $AgCl$ بسبب ksp لكلوريد الفضة اعلى من ksp لكرومات الفضة.

2- يحتاج الدليل k_2CrO_4 من أيونات الفضة ضعف مقارنة ما يحتاجه الكلوريد.

س2/ ما الغرض من إضافة k_2CrO_4 في طريقة مور ؟ يستعمل كدليل مع المعادلة

س3/ لماذا يجري التسحيح في طريقة مور في وسط متعادل أو قاعدي ضعيف $(pH = 6.5 - 8)$ ؟

يترك الجواب على الطالب

إذا كان التركيز بالعياري:

$$no.of\ milleq\ of\ Nax\ \ or\ kx\ \equiv no.of\ milleq\ of\ AgNO_3$$

إذا كان التركيز بالمولاري:

$x = Cl^-, Br^-$

$$no.of\ millmole\ of\ Nax\ \ or\ kx\ \equiv no.of\ millemole\ of\ AgNO_3$$

Rawaa Abass

2- **طريقة فولهارد:** وهي طريقة غير مباشرة في تقدير الايونات السالبة والهاليدات Cl, Br, I والفلزات, من خلال التسحيح الرجعي حيث تتم إضافة وفرة من نترات الفضة $AgNO_3$ إلى المجهول والزيادة منه تسحح مع ثايوسيانات البوتاسيوم القياسي $kSCN$ باستخدام قطرات من كلوريد الحديديك $FeCl_3$ كدليل وفق المعادلات التالية:

$$AgNO_3 + Nax \quad or \; kx \longrightarrow Agx + NaNO_3 + \underset{\text{زيادة}}{AgNO_3}$$

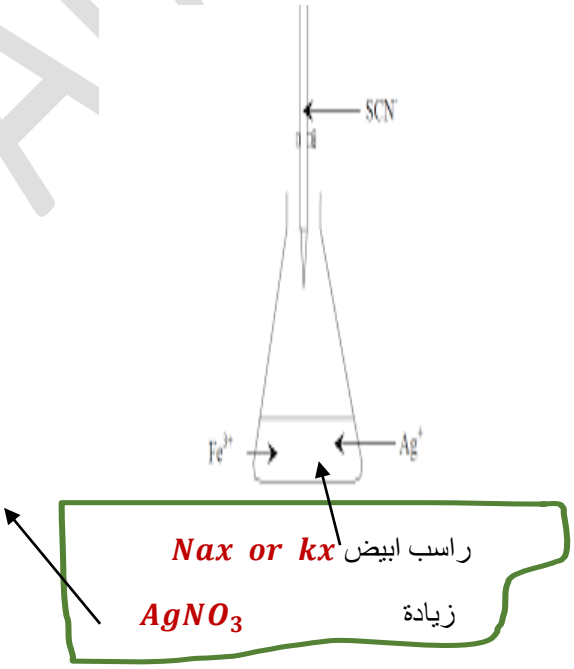
$$x = Cl^- , \; Br^- , \; I^-$$

$$Ag^+ + SCN^- \longrightarrow \underset{\text{راسب ابيض}}{AgSCN} \downarrow$$

At end point

$$6kSCN + Fe^{3+} \longrightarrow k_3[Fe(SCN)_6] + 3k^+$$

محلول معقد احمر دموي



يسحح مع KSCN بوجود $FeCl_3$

التسحيح الرجعي: يقصد به التعادل من مادة كيميائية إلى الزيادة من المادة المسححة.

يجري التسحيح في طريقة فولهارد بوسط حامضي بوساطة اضافة حامض النتريك إلى المحلول لكي يمنع تحلل $FeCl_3$ وترسب الحديد (III) بشكل هيدروكسيد الحديديك $Fe(OH)_3$.

إذا كان Agx أقل ذوبان من $AgSCN$ فليس من الضروري إزالة الراسب Agx قبل التسحيح الرجوعي كما هو الحال في أيونات (SCN^-, Br^- , I^-) أمّا إذا كان الراسب أكثر ذوبان من $AgSCN$ كما في $AgCl$ فإنه سوف يتفاعل مع المسحح $(KSCN)$ ليعطي نقطة نهاية متداخلة

$$AgCl + SCN^- \longrightarrow AgSCN^- + Cl^-$$

Rawaa Ahass

ولهذا يجب إزالة الراسب $AgCl$ بعملية الترشيح أو إضافة كمية قليلة من النتروبتزين إلى المحلول مع التحريك حيث يغطي النتروبتزين سطح الراسب ويمنعه من التفاعل مع الثايوسيانات.

س1/ سبب إجراء التسحيح في وسط حامضي في طريقة فولهارد؟

س2/ ما الفائدة من إضافة كلوريد الحديديك $FeCl_3$ ؟ الجواب مع المعادلات

س3/ علل فصل راسب $AgCl$ على ورقة الترشيح أو إضافة نتروبتزين إلى الراسب عند تقدير الكلور بطريقة فولهارد؟

س4/ ما الفرق بين طريقة مور وفولهارد ؟ الجواب بشكل جدول مقارنة

إذا كان التركيز بالعياري

$$no.of\ milleq\ of\ AgNO_3 \equiv no.of\ milleq\ of\ \begin{matrix} Nax \\ or\ Kx \end{matrix} + no.of\ milleq\ of\ KSCN$$

$$x = Cl^-\ ,\ Br^-\ ,\ I^-$$

إذا كان التركيز بالمولاري

$$no.of\ millmole\ of\ AgNO_3 \equiv no.of\ millmole\ of\ \begin{matrix} NaX \\ or\ KX \end{matrix} + no.of\ millmole\ of\ KSCN$$

3- طريقة فاجن (دلائل الأمد صاص)

وهي تسحيحات تعتمد على امتزاز الدلائل (مواد أو صبغات عضوية تعطي لون مميز لسطح الراسب). ومن الأمثلة على هذه الدلائل هي دليل الفلورسين **(fluorescein)** أو دليل ثنائي كلورو فلورسين **(dichlore fluorescein)** لتقدير الكلور الذي يسحح مع $AgNO_3$

الفلورسين ويرمز له $(Hf\ell)$ حامض عضوي ضعيف يتفكك جزئياً لتعطي ايون الفلورسينات السالب $(f\ell^-)$ ذات اللون الأصفر المخضر كما في المعادلة:

$$Hf\ell \quad \rightleftharpoons \quad H^+ \quad + \quad f\ell^-$$

(flourescienate ion)

أصفر مخضر

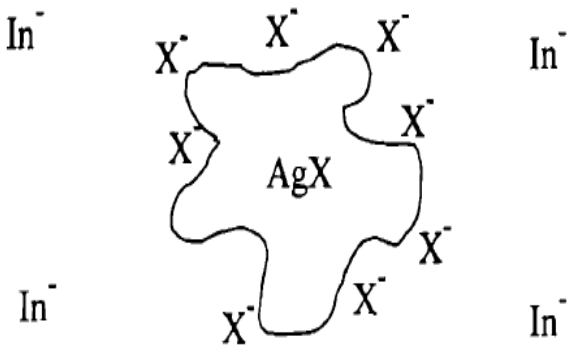
Yellowish Green

1) في المراحل الأولى من التسحيح الكلور مع نترات الفضة يتكون راسب ابيض $AgCl$ مع زيادة من ايون الكلور السالب الذي يكون هو الطبقة الممدصة الأولية **(primary adsorbed lay)** التي تتنافر مع الايون السالب للدليل أمّا الطبقة الممدصة الثنائية **(secondary adsorbed lay)** فتكون الايونات الموجبة كأيون الصوديوم.

$$AgCl : Cl^- : Na^+$$

$$AgCl \xrightarrow{\text{تتنافر مع}} f\ell^-$$

Yellowish green



2) بعد نقطة التكافؤ: سوف يحتوي المحلول على راسب $AgCl$ مع زيادة من Ag^+ ويصبح سطح الراسب مشحون بشحنات موجبة حيث أن الطبقة الممدصة الأولية يكون Ag^+ وبذلك سيقوم بجذب الايونات السالبة.

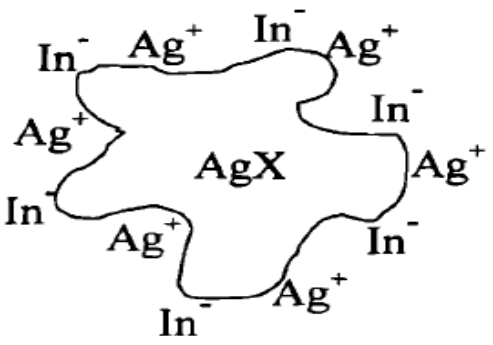
للدليل ويمدصها على الطبقة الثانية، ويتغير اللون الأصفر المخضر إلى الأحمر.

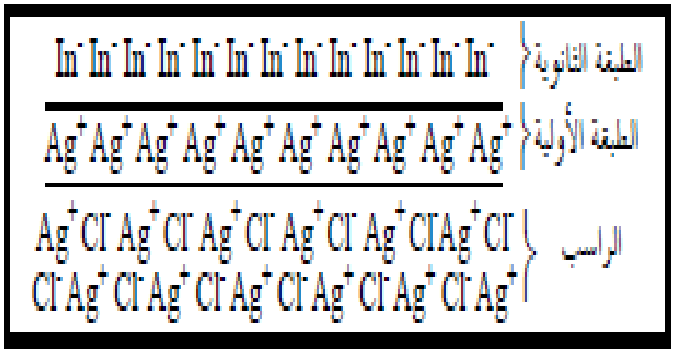
$$Ag^+ + Cl^- : (AgCl)_n$$

$$(AgCl)_n + Ag^+ \rightarrow (Ag_2Cl)_n^+$$

$$(Ag_2Cl)_n^+ + f\ell^- \rightarrow (Ag_2Cl)_n\, f\ell$$

احمر





Rawaa Abd

المعايير: يقصد به وزن المادة المحللة بالملغرام التي تكافئ كيميائياً 1 ml من المسحح. ورمزه **T** من **Titer**.

الوحدة $T = \frac{wt\ mg}{vol\ (ml)}$ mg/ml

Or $T = \frac{wt\ gm \times 1000}{vol\ (ml)}$

صفات المادة القياسية:

1- يجب أن تكون ذات صيغة كيميائية معلومة.

2- يجب أن تكون على درجة عالية من النقاوة.

3- يتم التفاعل بينها وبين المحلول المراد معايرته بسرعة.

4- مستقرة في درجة الحرارة الاعتيادية 25^{o} .

5- تتحمل التجفيف دون تغير في تركيبها وموزونة إلى رابع مرتبة عشرية ومخففة إلى حجم معلوم.

6- لا تمتص الرطوبة أو غاز CO_2 من الجو

7- متوفرة وبكلفة معقولة.

المسائل:

Ex1: لديك 0.25 gm من $NaCl$ النقي سححت مع $AgNO_3$ فاستهلكت 40 ml من $AgNO_3$. أحسب $T\ NaCl$ و TCl والتركيز النورمالتي لـ $NaCl$. علماً أن Na = 23 , A.wt of Cl = 35.5

$$T_{NaCl} = \frac{wt\ gm \times 1000}{vol\ (m1)}$$

$$T = \frac{0.25\ gm \times 1000}{40\ ml} \Rightarrow T_{NaCl} = 6.25\ mg/ml$$

$\frac{NaCl}{M.wt = 58.5}$	$\frac{Cl}{A.wt = 35.5}$
$T \quad 6.25$	x

$x = 3.8 mg/ml$

$$N_{NaCl} = \frac{T}{\frac{wt \times 1000}{eq.wt \times vol(ml)}}$$

$N = \frac{6.25}{58.5/1} = 0.1$ بدلالة T_{NaCl}

or

$N = \frac{3.8}{35.5/1} = 0.1$ بدلالة T_{Cl-}

Rawaa Abass

Ex2: عينة من البروم وزنها 0.7 gm استهلكت 33 ml من $0.1069N\ AgNO_3$ ، أحسب % للبروم في العينة، علماً أن $A.wt\ Br^- = 79.9$

هذه طريقة مباشرة للتسحيح الترسيبي أي طريقة مور

$$milleq\ of\ AgNO_3 \equiv milleq\ of\ Br^-$$

$$N_1\ V_1 = \frac{wt2\times1000}{eqwt2}$$

$$0.1069 \times 33 = \frac{x\ 1000}{79.9/1}$$

$$x = 0.282\ \ gm\ wt\ of\ Br^-\ pure$$

$$\% = \frac{part}{total} \times 100\%$$

$$= \frac{0.282}{0.7} \times 100\ \% \quad = 40.28\%$$

Ex3: عينة من اليود وزنها $3\ gm$ تم تحليلها بطريقة فوهر. تم إضافة $49.5\ ml$ من $0.2N\ AgNO_3$ إلى العينة، احتاجت إلى $6.5\ ml\ 0.1N\ KSCN$ للتسحيح الرجعي أي للتخلص من زيادة $AgNO_3$، أحسب % لليود في العينة علماً أن $A.wt\ of\ I = 127$

$$milleq\ of\ AgNO_3 \equiv milleq\ of\ I + milleq\ of\ kSCN$$

$$N_1\ V_1 = \frac{wt2\times1000}{eqwt2} + N_3\ V_3$$

$$0.2 \times 49.5 = \frac{1000\ x}{127/1} + 6.5 \times 0.1$$

$$x = 1.147\ \ gm\ wt\ of\ I^-\ pure\ or\ part$$

$$\% = \frac{part}{total} \times 100 \Rightarrow \% = \frac{1.147}{3} \times 100 = 39.15\%$$

Ex4: عينة من ملح الطعام وزنها 2 gm اذيبت في كمية من الماء المقطر فاستهلكت $20ml\ 0.1N\ AgNO_3$، أحسب % للملح النقي في العينة. علماً أن $M.wt\ of\ NaCl = 58.5$ ثم احسب $T\ NaCl$

$$milleq\ of\ AgNO_3 = milleq\ of\ NaCl$$

$$milleq\ of\ AgNO_3 = \frac{wt2 \times 1000}{eq.wt2}$$

$$0.1 \times 20 = \frac{x\ 1000}{58.5/1} \quad \rightarrow \quad x = 0.117$$

$$\% = \frac{0.117}{2} \times 100 = 5.85\%$$

Rawaa Abass

$$T_{NaCl} = \frac{wt\ gm\ NaCl \times 1000}{vol\ (m1) AgNO3}$$

$$T_{NaCl} = \frac{0.117\ \times 1000\ \ mg}{20\ (m1)}$$

$$T_{NaCl} = 5.85\ mg/ml$$

Ex5 : قابلية ذوبان $AgCl$ قليلة جداً، احسب كتلة الراسب الذي يتكون عند إضافة $100\ ml\ 0.5N\ NaCl$ الى $50\ ml\ 0.1N\ AgNO_3$ علما ان $M.wt\ of\ AgCl = 143$

ملاحظات

1- يتفاعل القليل $AgNO_3$ $(milleq = 50 \times 0.1)$ مع الكثير $(milleq = 100 \times 0.5)$ $NaCl$ فتتكون مكافئات ناتج بقدر مكافئات القليل.

2- دائماً في الكيمياء في تفاعلاتها يؤخذ القليل اولاً الذي يتفاعل مع الكثير. ويقدر القليل تتكون مكافئات لناتج التفاعل.

3- اذن 5 مكافئات من $AgNO_3$ تتفاعل مع 50 مكافئ من $NaCl$ فتكون 5 مكافئات من $AgCl$ ويبقى 45 مكافئ من $NaCl$ غير متفاعل.

$$AgNO_3 + NaCl \rightarrow AgCl\downarrow + NaNO_3$$

50×0.1 100×0.5 راسب ابيض

$5\ milleq$ $50\ milleq$ $5\ milleq$

$$milleq\ of\ AgNO_3 \equiv milleq\ of\ AgCl$$

$$N_1\ V_1 = \frac{wt2 \times 1000}{eqwt2}$$

$$0.1 \times 50 = \frac{x\ \ 1000}{143/1x1}$$

$$x = 0.715\ gm\ \ wt\ \ of\ AgCl$$

Rawda Abass

Ex6: نموذج من كلوريد الطعام وزنه 10gm اذيب في كمية من الماء واضيف إليه 50ml من 0.1N نترات الفضة $AgNO_3$ وسحح ضد 0.1N $KSCN$ ثايوسيانات البوتاسيوم، 10ml من ثايوسيانات البوتاسيوم كانت كافية للمعايرة، أحسب النسبة المئوية النقية الكلوريد الصوديوم في النموذج $(M.wt\ of\ NaCl = 58.5)$

$$milleq\ of\ AgNO_3 \equiv milleq\ of\ NaCl + milleg\ of\ KSCN$$

$$N_1\ V_1 = \frac{wt_2 \times 1000}{eq.wt_2} \quad + \quad N_3\ V_3$$

$$0.1 \times 50 = \frac{x\ 1000}{58.5/1} + 0.1 \times 10$$

$$x = 0.234\ gm\ \ wt\ \ of\ NaCl\ \ pure$$

$$\% = \frac{wt\ pure\ of\ NaCl}{wt\ total\ (crude) of\ NaCl} \times 100\ \%$$

$$= \frac{0.234}{10} \times 100\%$$

$$= 2.34\ \ \%$$

واجب الطلاب :

لديك 0.5 gm لخليط متكون من KBr , KCl احتاج إلى $0.1N\ AgNO_3$ $58.03\ ml$ لترسيب جميع أيونات Br^- و Cl^- على شكل $AgBr$ ، $AgCl$ ، أحسب مايلي :

1- % لـ KBr و KCl في الخليط.
2- وزن كل من $AgBr$ ، $AgCl$ المتكون
3- حجم $AgNO_3$ المستهلك من قبل KBr و KCl
4- المعاير Titer لكل من KBr و KCl

علماً أن: $M.wt\ of\ KCl = 74.56$ $M.wt\ of\ KBr = 119.02$

$M.wt\ of\ AgCl = 142.4$ $M.wt\ of\ AgBr = 187.8$

$$AgNO3 + KBr \rightarrow AgBr$$

$$AgNO3 + KCl \rightarrow AgCl$$

Rawaa Abass

الجزء الرابع

تسحيحات تكوين المعقدات : Complexometric formation titration

الطرق الحجمية المتضمنة تفاعلات تكوين معقد :

Volumetric methods based on complex formation reaction

هي التفاعلات التي يتم فيها تكوين معقدات مستقرة بين آيونات موجبة وأحماض امينية متعددة الكاربوكسيل حيث يحتوي على أكثر من مجموعة واهبة للإلكترونات وتكوين اواصر متعددة والمبدأ يعتمد على أن:

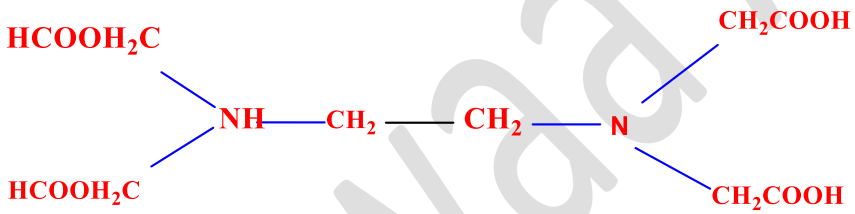
الفلز: يحتوي على اوربتال فارغ (حامض لويس ويستقبل الكترونات Acceptor.

الليكاند: يحوي على زوج أو أكثر من الالكترونات المانحة (قاعدة لويس وواهب الكترونات Donor)

∴ من فلز + ليكاند (كاشف مخلبي)← معقد مخلبي ملون لا يتفكك بالماء وذو استقرارية عالية.

أن المسحح في هذه العملية يدعى بالكاشف المعقد **Complexing agent** الذي يكون معقد ذائب بالماء مع المادة المجهولة وخير مثال اثيلين ثنائي الأمين رباعي حامض الخليك ثنائي القاعدة حيث يتفاعل مع عدد كبير من العناصر.

من الطرق الحجمية المعتمدة على تفاعل تكوين المعقدات افضل تفاعلات هو EDTA= y

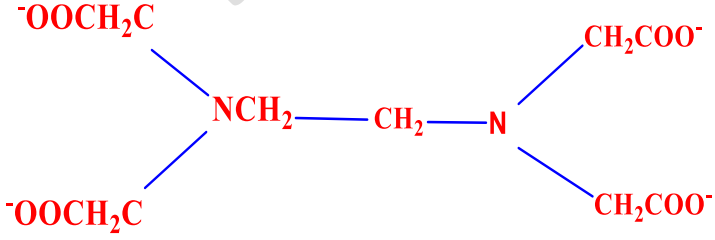


Ethylene diamine tetra acetic acid : الاسم العلمي له

EDTA = y اختصاره او رمزه

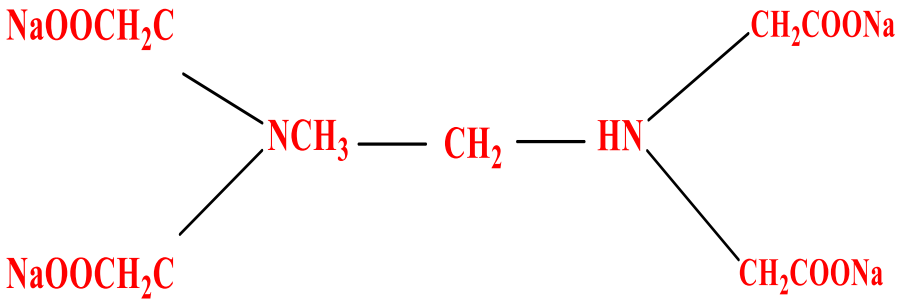
H_2R رمزه Erio chrom black T الدليل المستخدم معه هو

هذا الشكل قليل الذوبان في الماء



y^{-4}

Rawaa Abass



كثير الذوبان في الماء $Na4y$

ملاحظة: Na_2YH_2 أكثر ذوبان من y^{-4} وأقل ذوبان من Na_4Y

صفات EDTA :

1- سهل الذوبان 2- يحتفظ بمحلوله لمدة طويلة 3- التحلل المائي له ضعيف

4- تفاعل انتقائي 5- مادة نقية 6- نقطة التعادل واضحة 7- معقد ذائب ومستقر

8- حامض ضعيف 9- يستخدم في تسحيح مباشر وغير مباشر وإزاحة وقاعدية

الطرق الحجمية المتضمنة إستعمال EDTA :

1. طريقة التسحيح المباشرة (Direct titration procedure)

أكثر من 25 فلز يمكن تعيينها وذلك بتسحيحها مباشرة مقابل EDTA وباستخدام دلائل الفلز للاستدلال على نقطة نهاية التسحيح مثل دليل الايروكروم الأسود Erio Chrom Black T لتقدير ايوني Mg^{2+} , Zn^{2+} .

طريقة العمل: مثلاً لتقدير ايون Mg^{2+} يتم أخذ وزن معين من ايون المغنيسيوم وإذابته في كمية من المذيب وإضافة 1-2 مل من محلول بفر (PH=10) و (2-4) قطرات من دليل Erio chrom black T رمزه (H_2R) ويسحح مع محلول قياسي لـ EDTA ودائماً يستخدم ملحه $(Na_2H_2y$ تغير اللون من الشرابي إلى الأزرق دليل على نقطة نهاية التسحيح ، ميكانيكية التفاعل موضح في المعادلات التالية :

1) $H_2R \rightleftharpoons 2H^+ + R^{2-}$

أزرقIndicator

2) $R^{2-}_{blue} + M^{2+} \rightleftharpoons MR_{winy\ red}$)

ازرق احمر شرابي

3) $Na_2H_2y + MR \longrightarrow Na_2yM + H_2R$

winy red blue

احمر شرابي ازرق

$M^{+2} = Mg^{+2}, Zn^{+2}, Ca^{+2}$

Rawaa Abass

EX:

$$H_2R \rightleftharpoons 2H^+ + R^{2-}$$

blue
ازرق

$$R^{2-} + Mg^{2+} \rightleftharpoons \underset{\substack{winy\ red \\ \text{احمر شرابي}}}{MgR}$$

$$Na_2H_2y + MgR \longrightarrow Na_2yMg + H_2R$$

$$\underset{\substack{winy\ red \\ \text{احمر شرابي}}}{} \qquad \textbf{Blue } \textit{أزرق}$$

القوانين عندما التركيز بالعياري

$$\begin{bmatrix} milleq\ of\ EDTA = milleq\ of\ Mg^{2+} \\ N_1V_1 = N_2V_2 \end{bmatrix}$$

إذا كان التركيز بالمولارتي

$$\begin{bmatrix} mmole\ of\ EDTA = mmole\ of\ Mg^{2+} \\ M_1V_1 = M_2V_2 \end{bmatrix}$$

2. طريقة التسحيح غير المباشرة Indirect method

تستعمل لتحليل عدد كبير من الفلزات التي تتفاعل مع **(EDTA)** وتكون مركبات ثابتة لا تتجزأ ولا يتوفر لها كاشف لذا يؤخذ كمية وافية من **EDTA** ويضاف الفلز المراد تحليله فيكون مركبات ثابتة لا تتجزأ ثم يسحح المحلول المتبقي من **EDTA** مع محلول قياسي لـ Mg مثل $MgCO_3$

$$H_2R \rightleftharpoons 2H^+ + R^{2-}$$

أزرق

$$M^{2+} + R^{2-} \longrightarrow MR \quad winyred \qquad \text{شرابي}$$

$$MR + Na_2yH_2 \longrightarrow Na_2yM + H_2R + Na_2yH_2$$

القوانين: زيادة

إذا كان التركيز عياري

$$milleq\ of\ EDTA = milleq\ of\ M^{2+} + milleq\ of\ MgCO_3$$

(الفلز المراد تقديره) Or eq

إذا كان التركيز مولاري

$$mmole\ of\ EDTA = mmole\ of\ M^{2+} + mmole\ of\ MgCO_3$$

Or mole

Rawaa Abass

3) طريقة الاحلال displacement method

في تسحيحات الازاحة تضاف زيادة من محلول **EDTA** على شكل معقد **(EDTA-Mg)** أو **(EDTA-Zn)** للفلز المراد تقديره الذي يكون معقد اكثر استقراراً مع **EDTA** من المعقد المضاف **(EDTA-Mg)** أو **(EDTA-Zn)**

$$EDTA - Mg + M^{2+} \rightleftharpoons EDTA - M + Mg^{2+}$$

ويسحح المغنيسيوم المتحرر مع محلول قياسي لـ **EDTA** وتكون هذه الطريقة مفيدة عند عدم توفر دليل مناسب لأيون الفلز.

س/ سبب إضافة محلول معقد $EDTA - Mg$ عند تقدير ايون الكالسيوم Ca^{2+}؟

يضاف محلول $EDTA - Mg$ لكي تتم عملية الاحلال بين Ca^{2+} و Mg^{2+} لأن مركبات الكالسيوم ثابتة نسبياً لا تتجزأ ولا تعطي نقطة نهاية حادة لذلك نقطة النهاية تحدد بمركبات **(MgR)** وليس **(CaR)** لأن مركبات **MgR** تتفكك بسرعة وتعطي نقطة النهاية واضحة.

$$Ca^{2+} + Na_2yMg \longrightarrow Na_2yCa + Mg^{2+}$$

$$Ca^{2+} + R^{2-} \longrightarrow CaR$$ **(CaR ثابت نسبياً لايتفكك ولايعطي نقطة نهاية حادة)**

شرابي Winy

$$Mg^{2+} + R^{2-} \longrightarrow MgR$$ **MgR سهل التفكك ومن ثم يتفاعل مع EDTA**

4) طريقة الحامض – قاعدة Acid- Base method

وتسمى التسحيحات القاعدية: في هذه الطريقة تضاف زيادة من **EDTA** المتعادل **(pH=7)** إلى الفلز المراد تقديره وتضاف قطرتين من كاشف الفينونفثالين ويسحح مع محلول قياسي **NaOH** ويحسب الحجم المستهلك للمعايرة عند تغير اللون من عديم اللون إلى الوردي الفاتح بسبب حدوث تكافؤ بين $2H^+$ المتحرر و **NaOH**.

القوانين: إذا كان التركيز العياري:

$$milleq\ of\ M^{2+} = milleq\ of\ NaOH$$

إذا كان التركيز مولارتي:

$$mmole\ of\ M^{2+} = mmole\ of\ NaOH$$

ملاحظة: في حالة إعطاء تركيز **EDTA** بالعياري نستعمل **eq.wt**
في حالة إعطاء تركيز **EDTA** بالمولارتي نستعمل **M.wt**

المسائل:

Ex1: عينة من $MgCO_3$ وزنها $5gm$ اذ يبت في كمية من الماء فإستهلكت $20\ ml\ 0.2\ M\ EDTA$ اوجد % لـ $MgCO_3$ النقية في العينة علماً أن $M.wt\ of\ MgCO_3 = 84$

ما دام التركيز مولارتي سوف يكون الاتي: $mmole\ of\ EDTA = mmole\ of MgCO_3$

(طريقة مباشرة) $M_1\ V_1 = M_2\ V_2$

$$0.2 \times 20 = \frac{wt_2 \times 1000}{M.wt}$$

$$0.2 \times 20 = \frac{wt_2 \times 1000}{84}$$

$$wt_2 = 0.336\ gm \qquad \% = \frac{0.336}{5} \times 100 = 6.72\%$$

Ex2: عينة من فلز رباعي M^{4+} وزنه 2gm أضيفت إلى 50 ml 0.01 N EDTA وسحح المحلول الناتج مع محلول $0.01\ N\ MgCO_3$ فكان الحجم المستهلك للمعايرة مع $MgCO_3$ يساوي 20ml. أوجد % للفلز في العينة علماً أن $A.wt\ of\ M^{4+} = 160$

هذه طريقة غير مباشرة (تسحيح رجوعي)

$$milleq\ of\ EDTA = milleq\ of\ MgCO_3 + milleq\ of\ M^{4+}$$

$$N_1\ V_1 = N_2\ V_2 + N_3\ V_3$$

$$0.01 \times 50 = 0.01 \times 20 + \frac{wt_3\ 1000}{eq.wt}$$

$$0.5 = 0.2 + \frac{x\ 1000}{160/4}$$

$$x = 0.012\ wt\ of\ M^{4+}\ pure. \qquad \% = \frac{0.012}{2} \times 100 = 0.6\ \%$$

Ex3: عينة من فلز ثنائي تزن 10gm اضيف اليها 50ml من 0.01 N محلول EDTA وسحح المحلول الناتج مع NaOH 0.01 N وكان الحجم المستهلك للمعايرة 20ml من القاعدة. احسب % للفلز في العينة علماً أن $(A.wt\ of\ M^{2+} = 120)$

$$milleq\ of\ M^{2+} = milleq\ of\ NaOH$$

$$\frac{wt_1 \times 1000}{eq.wt} = N_2\ V_2$$

$$\frac{x\ 1000}{120/2} = 0.01 \times 20$$

$$x = 0.012\ gm. \qquad \% = \frac{0.012}{10} \times 100 = 0.12\%$$

Rawaa Abass

ملاحظة مهمة: لماذا يهمل تركيز وحجم EDTA في طريقة حامض – قاعدة ؟

عند وجود NaOH بالتسحيح يهمل تركيز وحجم EDTA ويستعمل حجم وعيارية NaOH فقط.

تم استخدام EDTA ثم NaOH لأنه M^{2+} لا يتفاعل مباشرة مع NaOH وانما مع EDTA ويتحرر $2H^{+}$ التي تتفاعل بدورها مع NaOH والتي تكافئ M^{2+}.

Ex4: تم تحضير محلول Na_2H_2y بأخذ تقريباً 5gm من Na_2H_2y الصلب في 1L، تم تحضير محلول قياسي باستخدام 0.8433 gm من $MgCO_3/\ 1l$. تم معايرة Na_2H_2y مع المحلول القياسي $MgCO_3$ حيث تم استهلاك 45.1ml من $MgCO_3$ عند $(PH \simeq 10)$ باستعمال كاشف E-blackt فكانت نقطة النهاية 28.9ml من Na_2H_2y .

م/ أحسب التركيز بالمولارتي لـ Na_2H_2y ثم قيمة $T\ MgCO_3$ علماً أن: $M.wt\ of\ MgCO_3 =$ 84.33

نحسب مولارية المحلول القياسي الذي بدلالته نستخرج مولارية المحلول التقريبي

$$M = \frac{wt \times 1000}{M.wt \times vol\ (ml)}$$

$$= \frac{0.8433 \times 1000}{84.33 \times 1000}$$

$$= 0.01 \quad M\ of\ MgCO_3$$

$$mmole\ of\ Na_2H_2y = mmole\ of\ MgCO_3$$

$$M_1 V_1 \quad = \quad M_2 V_2$$

$$M_1 \times 28.9 \quad = \quad 0.01 \times 45.1$$

$$M_1 = 0.0156 \quad M\ of\ Na_2H_2y$$

لأستخراج $TMgCO_3$ نستخرج الوزن الذي تفاعل مع EDTA أي في حجم 45.1

$$0.01_{MgCO_3} = \frac{wt \times 1000}{84.33 \times 45.1} \Rightarrow wt = 0.038\ gm\ wt\ of\ MgCO_3\ in\ 45.1\ ml$$

حجم $MgCO_3$ المتفاعل

أو ممكن أن نستخرج wt من نسبة وتناسب

$$\frac{\frac{MgCO_3\ vol.}{1000\ ml} \quad \frac{MgCO_3 wt}{0.8433\ gm.}}{\frac{45.1\ ml}{} \quad \frac{}{x}}$$

$$x = 0.038\ gm.wt\ of\ MgCO_3\ in\ 45.1\ ml.$$

$$T\ MgCO_3 = \frac{wt\ of MgCO_3 in\ 45.1 \times 1000}{vol\ of\ EDTA\ 28.9\ ml}$$

$$= \frac{0.038\ gm \times 1000}{28.9\ ml} = 1.316\ mg/ml$$

Rawaa Abass

Ex5: تم اذابة 0.1345gm من خام يحتوي على الكالسيوم (مثل الطباشير) واكمل الحجم إلى 100 مل بالماء. سحب 10 مل بواسطة الماصة ووضع في دورق واضيفت إليه قطرات من دليل ايروكروم بلاك T (E.BT) وكمية وافية من المحلول المنظم وسحح مع محلول قياسي Na_2H_2y بتركيز 0.1 M وكان الحجم المستهلك 2ml .احسب % للكالسيوم Ca واوكسيده CaO في الخام علماً بأن A.wt of Ca=40 , O=16

هناك طريقتين لاستخراج الوزن النقي للـ Ca

1. $milleq\ of\ EDTA = milleq\ of\ M^{2+}$ $M_1 V_1 = \frac{wt_2 \times 1000}{M.wt}$ $0.1 \times 2 = \frac{x\,1000}{40}$ $x = 0.008\ gm\ wt\ of\ Ca^{2+}\ in\ 10\ ml$ 100 ml الحجم المحضر لدينا $0.008 \times \frac{100}{10} = 0.08\ gm\ wt\ of\ Ca^{2+}\ in\ 100\ ml$	**2.** $milleq\ of\ EDTA = milleq\ of\ M^{2+}$ $M_1 V_1 = M_2 V_2$ $0.1 \times 2 = M_2 \times 10$ $M_2 = 0.02\ M\ of\ Ca^{2+}$ $M = \frac{wt \times 1000}{M.wt \times vol(ml)}$ $0.02 = \frac{x \times 1000}{40 \times 100}$ $x = 0.08\ gm\ wt\ of\ Ca^{2+}\ in\ 100\ ml$

$$\%\ Ca^{2+} = \frac{part}{total} \times 100$$

$$\% = \frac{0.08}{0.1345} \times 100 \qquad \% = 59.48\%$$

	Ca^{2+}		CaO
	40		56
A.wt		M.wt	
%	59.48	%	x

$$x = 83.27\%\ of\ CaO.$$

Rawaa Abass

Ex6: تم إذابة 0.123 من سبيكة تحتوي على المنيوم A1 في 50 ml قنينة حجمية وبعد ذلك تم سحب 25 ml من المحلول وأضاف إليه 20 ml من Na_2yH_2 $0.1M$ وسحح رجعياً مع 0.2M من أيون المغنيسيوم كمحلول قياسي اولي وكان الحجم المكافئ 6ml فما % للالمنيوم (A1) واوكسيده ($A1_2O_3$)، علماً أن A.wt of Al=27 , O=16

$$mmole\ of\ EDTA = mmole\ of\ Al + mmole\ of\ MgCO_3$$

$$M_1\ V_1 = \frac{wt_2 1000}{M.wt} + M_3V_3$$

$$0.1 \times 20 = \frac{x\ 1000}{27} + 0.2 \times 6$$

$$x = 0.0216\ gm\ wt\ of\ Al\ in\ 25\ ml$$

$$0.0216 \times \frac{\text{الحجم الكلي } 50}{\text{الحجم المسحوب } 25} = 0.0432\ \ gm\ wt\ of\ Al\ in\ 50\ ml$$

$$Al\ \% \frac{0.0432}{0.1230} \times 100 = 35.12\%\ \ Al$$

Al_2O_3 في $2Al$ لأنه هناك $2\times$ ضربت

$M.wt$	$\frac{Al_2O_3}{102}$	$A.wt$	$\frac{2Al}{2\times27}$
%	x	%	35.12

$$x = 66.34\%\ Al_2O_3$$

Hardness العسرة

1. العسرة المؤقتة **(Temporary hardness)**

وتتمثل بـ (بيكاربونات الكالسيوم والمغنيسيوم الذائبة بالماء) ويمكن إزالتها بالغليان ، اي تتجزأ بالحرارة .

$$Ca(HCO_3)_2 \xrightarrow{\text{تسخين}} CaCO_3 + H_2O + CO_2$$

2. العسرة الدائمية **(permanent hardness)**:

تتمثل بكلوريدات أو كبريتات العناصر ولا تتجزأ بالحرارة بل بإضافة كاربونات الصوديوم أو استخدام المبادلات الايونية.

$$CaCl_2 + Na_2CO_3 \rightarrow 2Nacl + CaCO_3$$

Rawaa Abass

واجب بيتي عن التسحيحات التعقيدية

1- ماهو المعقد المخلبي

2- ماتركيب EDTA وماهي انواعه الثلاثة وماهو الدليل المستخدم معه

3- اذكر 5 صفات لمركب EDTA

4- ماهي الطرق الحجمية المتضمنة استخدام EDTA

5- ماهي المعادلات لميكانيكية التفاعل لطريقة التسحيح المباشر مع EDTA

6- ماهي المعادلات لميكانيكية التفاعل لطريقة التسحيح الغير مباشر مع EDTA

7- مالفرق بين الطريقة الحجمية لطريقة التسحيح المباشروغير المباشر مع EDTA ، مع القوانين

8- مالفرق بين الطريقة الحجمية لطريقة التسحيح المباشر مع EDTA وطريقة الحامض – قاعدة ، مع القوانين

9- علل سبب اضافة محلول معقد EDTA- Mg عند تقدير ايون الكالسيوم (Ca) ثم اذكر جميع المعادلات الخاصة بالتعليل

10- مالفرق بين العسرة المؤقتة والعسرة الدائمية مع المعادلات

Rawaa Abass

الجزء الخامس

تسحيحات الأكسدة والاختزال Oxidation- Reduction

هي التفاعلات التي يحدث فيها انتقال الالكترونات للمواد الفعّالة كهربائياً من خلال عملية التأكسد والاختزال أي بمعنى آخر فقدان أو اكتساب الالكترونات باستخدام دلائل تعاني من اكسدة واختزال، وان عملية التأكسد والاختزال تحدث في آن واحد بالمحلول وصولاً إلى نقطة التعادل. مثال على ذلك:

تقدير الحديد الثنائي مع برمنكنات البوتاسيوم بوسط حامضي وبدون دليل لأن برمنكنات البوتاسيوم يعتبر دليلاً ذاتياً وكما في المعادلة:

$$KMnO_4 + 5FeCl_2 + 8HCl \longrightarrow MnCl_2 + 5FeCl_3 + 4H_2O + KCl$$

وكما يمكن تسحيح الحديد الثنائي مع دايكرومات البوتاسيوم بوجود دليل يعرف بـ ثنائي فنيل أمين وكما مبين في المعادلة التالية:

$$K_2Cr_2O_7 + 6FeCl_2 + 14HCl \longrightarrow 2CrCl_3 + 6FeCl_3 + 7H_2O + 2KCl$$

ملاحظة (1): هنا يفضل استخدام حامض الهيدروكلوريك بدلاً من الكبريتيك لأن أيون الكلوريد يقوم بالاكسدة.

ملاحظة (2): لماذا لم نستخدم وسط قاعدي؟ والسبب لأن MnO_4 يتحول إلى MnO_2 فعندئذ لا يتحرر O_2 وهذا يجعل نقطة التعادل غير واضحة، أمّا في الوسط الحامضي فيتحرر O_2 ويقوم بعملية الاكسدة.

ملاحظة (3): نلاحظ بأن البرمنكنات يكتسب 5 الكترونات أي يعاني اختزالاً وهذا يعني أن الوزن المكافئ له يساوي الوزن الجزيء مقسوماً على 5 ، ونفس الشيء في دايكرومات البوتاسيوم حيث يكون الوزن الجزيئي مقسوماً على 3 .

ملاحظة (4): عند تحضير $KMnO_4$ نرشح المحلول للتخلص من MnO_2 الزائد.

ملاحظة (5): يفضل استخدام كبريتات الحديدوز الامونياكي بدلاً من كلوريد الحديدوز تفادياً من التأكسد الى كلوريد الحديديك .

ملاحظة (6): تعتبر مادة برمنكنات البوتاسيوم مادة قياسية ثانوية لذا تعاير وتعادل مع اوكزالات الصوديوم في وسط حامضي مع التسخين عند حرارة $60°$.

Rawa'a Abass

معادلة نرسنت: Nernust equation

لاحظنا في تفاعلات حامض – قاعدة بأن نقطة التعادل تعتمد على تغير لون الدليل والمتأثرة بالدالة الحامضية، أمّا في تفاعلات الاكسدة والاختزال فتعتمد على جهد الخلية والمعادلة توضح ذلك

$$E\ applied = E° + \frac{RT}{nF}\ In \frac{[\text{التركيز بعد التفاعل}]}{[\text{التركيز قبل التفاعل}]}$$

R: ثابت العام للغازات **(0.083)** **T:** درجة الحرارة بالكلفن

$E°$**:** جهد الخلية القياسي (ثابت من الجداول) **n:** عدد الكترونات المفقودة أو المكتسبة

Ln=2.303 Log **F:** عدد فراداي **96500** 2.303**RT/F=0.059**

$$E\ applied = E° + \frac{0.059}{n}\ Log \frac{[\text{التركيز بعد التفاعل}]}{[\text{التركيز قبل التفاعل}]}$$

الخلية الكلفانية: هي تلك الخلية التي لها القابلية على تحويل الطاقة الكيمياوية إلى طاقة كهربائية ويكون فيها التفاعل تلقائي مثل نضيدة السيارة والبطارية الجافة.

الخلية الالكتروليتية: هي تلك الخلية التي لها القابلية على تحويل الطاقة الكهربائية إلى طاقة كيمياوية ويكون فيها التفاعل غير تلقائي مثل الطلاء الكهربائي.

مثال 1: احسب الجهد الفعلي لنصف الخلية لتأكسد الحديد الثنائي إلى الثلاثي من خلال التسحيح مع دايكرومات البوتاسيوم علماً بأن تركيز Fe^{+2} قبل التفاعل **0.1M** وبعد التفاعل $10^{-6}M$ مولاري وقيمة الجهد القياسي **0.77 Volt**.

$$Fe^{+2} \longrightarrow Fe^{3+}$$
$$10^{-1}M \qquad 10^{-6}M$$

$$E\ applied = E° + \frac{0.059}{n}\ Log \frac{[\text{التركيز بعد التفاعل}]}{[\text{التركيز قبل التفاعل}]}$$

$$E = E^{\circ} + \frac{0.059}{n}\ log \frac{[Fe^{+3}]}{[Fe^{+2}]}$$

$$E = 0.77 + \frac{0.059}{1}\ log \frac{[10^{-6}]}{[10^{-1}]} \quad \longrightarrow \quad E = 0.475\ volt$$

Rawaa Abass

ملاحظة:

1. جهد الخلية له علاقة بالدالة الحامضية

2. القطب المرجعي المستخدم هو قطب الهيدروجين الاعتيادي **NHE** ومكوناته من قطب البلاتين مغمور في **1M** من حامض الهيدروكلوريك ذات جهد قيمته صفر أو قطب الكالوميل المشبع **SCE** ذات جهد قيمته **0.24Volt**.

أنواع الدلائل في تسحيحات التأكسد والاختزال:

1- **دلائل ذاتية:** يمكن استعمال برمنكنات البوتاسيوم دليلاً ذاتياً فضلاً عن أنه مادة ثانوية والذي يستخدم لتقدير الحديد الثنائي دون الحاجة إلى استخدام دليل خارجي حيث يكون لون البرمنكنات قبل نقطة التعادل عديم اللون وعلى شكل كلوريد المنغنيز ولكن بعد نقطة التعادل يصبح اللون ارجواني لرجوعه إلى حالته الاصلية.

2- **دلائل خاصة:** هي عبارة عن مركبات كيمياوية تتفاعل بوجه خاص مع المادة المسححة وخير مثال

دليل النشا الذي يكون مركباً معقداً ارزق اللون مع اليود فقط حيث يستخدم دليل النشا اثناء تسحيح اليود مع ثايوسلفات الصوديوم $Na_2S_2O_3$ والمستخدم في تقدير اليود ويختفي اللون باختفاء اليود .

ومثال آخر هو استخدام دليل ثايوسيانات البوتاسيوم عند تقدير الحديد الثلاثي الذي يكون معقداً احمر اللون مع الحديد الثلاثي أو ايون النيكل مع كاشف ثنائي مثيل الكلايوكسيم ليكون معقد أحمر اللون.

3- **دلائل الاكسدة والاختزال:** يتغير لونها طبقاً لحالة التأكسد والاختزال، وهي بصفة عامة مواد عضوية وخير مثال فينانثرولين ليكون معقداً احمر اللون مع الحديد الثنائي وما يعرف بالـ فيرون **ferroin** .

Rawa'a Abass

التحليل الآلي Oduction to spectroscopic Methods of Analysis

مقدمة:

الشعاع الكهرومغناطيسي للمنطقتين المرئية وفوق البنفسجية يشغل حيزاً صغيراً من الطيف الكهرومغناطيسي الكلي، ويشير الشكل إلى حدود المنطقتين ضمن مناطق أخرى من الطيف، ويتم التعبير عن الطول الموجي في هاتين المنطقتين بالنانوميتر (nm)، وغالباً بوحدات أكثر شيوعاً الانكستروم $(A°)$. ومن ملاحظة الشكل ادناه يتضح أن المنطقة المرئية تتراوح ما بين $400 - 800\ nm$ ، أمّا الفوق البنفسجي ما بين **200-400 nm**، وان أعلى امتصاص يكون عند طول موجة عظمى $(\lambda\ max)$. ويجب أن يوضع المحلول في وعاء مناسب شفاف حيث أن الزجاج العادي يفي بالغرض في المنطقة المرئية لوضع النموذج، أمّا في المنطقة فوق البنفسجية يستخدم الكوارتز وبمسار ضوئي **1cm** وان انبعاث وامتصاص الضوء يعتمد في الكيمياء التحليلية، أي نقدر قياس كمية المادة من خلال شدة الضوء.

مناطق الطيف تتكون من:

الموجات الراديوية	الموجة المايكروية	الاشعة تحت الحمراء 800nm	الضوء المرئي 400nm	الاشعة فوق البنفسجية 200nm	الاشعة السينية	أشعة كاما

امثلة على أجهزة التحليل الآلي:

1- مطياف الامتصاص الذري
2- مطياف اللهب
3- الهجرة الكهربائية
4- مطياف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية
5- جهاز الفصل الكروماتوغرافي وغيرهم.

Rawa'a Abass

أجزاء المطياف الفوتومتري:

1) مصدر الاشعة: مصباح التنكستن للضوء المرئي.

مصباح الهيدروجين أو الديتيريوم للضوء فوق البنفسجي.

مصباح كلوبر **Glober** للأشعة تحت الحمراء ويتألف من كاربيد الكالسيوم **CaS**

2) موحدات اللون: يشتت الضوء المتعدد إلى مكوناته يرافق أداة التشتيت نظام من العدسات والمرايا والشقوق للحصول على شعاع أحادي الموجة، والموحدات هي:

* الموشور: يحول الضوء الأبيض إلى مكوناته، الذي يعتمد على الانكسار حيث الأحمر أكثر طول موجي وأقل زاوية إنكسار.
* الفلاتر لتقليل الحزمة الضوئية.
* المحزز: لوح زجاجي أو معدني مصقول ويحفز على سطحه عدد من الأخاديد وكلما زادت الاخاديد زادت قوة التفريق والذي يعتمد على الإنعكاس أو النفاذية ويحتوي على أخاديد تصل إلى **6000** خط/ سم ، حيث كل خط بمثابة مصدر ضوئي جديد (تفريق)

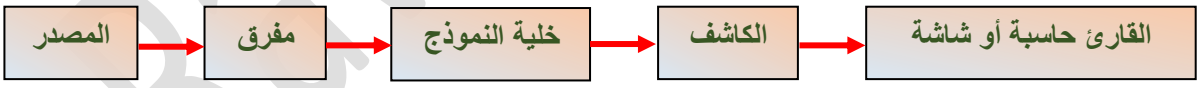
4) خلية النموذج: عبارة عن خلية اما مصنوعة من الكوارتز لكي تسمح للأشعة المرئية وفوق البنفسجية المرور خلالها اوخلية السيليكا (الزجاج العادي) وتكون للاشعة المرئية فقط.

5) الكاشف: فائدته لتحويل الطاقة الضوئية إلى الطاقة الكهربائية، وخير مثال الخلية الكهروضوئية.

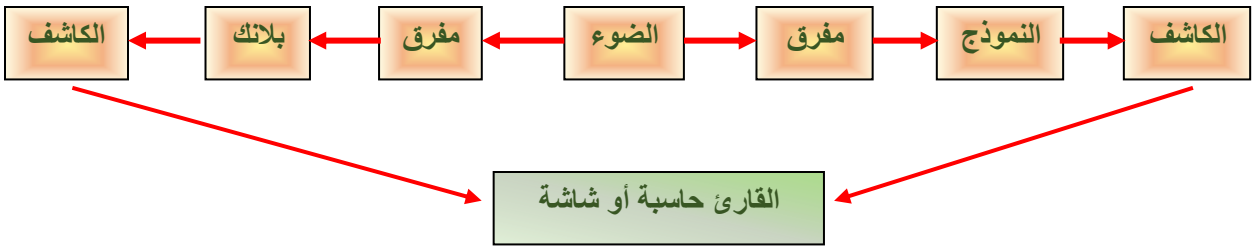
6) المسجل أو القارئ: إما أن يكون راسم أو حاسبة.

وهناك نوعان من الأجهزة وهي:

1. ذات الحزمة الواحدة **Single beam spectrophotometer**



2. ذات الحزمتين **Double beam spectrophotometer**



Rewa Abass

طرق القياس في التحليل الطيفي الآلي:

1- **الطريقة المباشرة (المقارنة):** فأما نعتمد على المقارنة بين المحلول القياسي مع المجهول وحسب المعادلة التالية:

$$\text{تركيز المجهول} = \frac{\text{تركيز المعلوم} \times \text{ممتصية المجهول}}{\text{ممتصية المعلوم}}$$

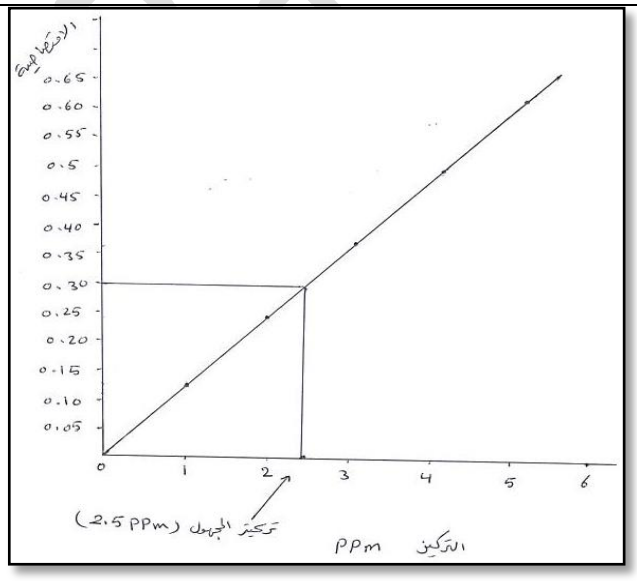
مثال 2: إذا كانت قراءة الممتصية لمحلول قياسي $0.1\ PPm\ Fe^{+3}$ تساوي 0.246 ، فما قيمة التركيز لمجهول إذا علمت بأن الممتصية 0.123 ؟

$$\text{تركيز المجهول} = \frac{\text{تركيز المعلوم} \times \text{ممتصية المجهول}}{\text{ممتصية المعلوم}}$$

$$\text{تركيز المجهول} = \frac{0.123 \times 0.1}{0.246} = 0.05\ ppm$$

2- **طريقة المنحنى المعياري:** هو رسم خط المعايرة باستخدام تراكيز معلومة من المحلول القياسي ونقيس لها الامتصاصية بجهاز Spectrophotometer. لنحصل على خط مستقيم من خلال رسم العلاقة بين الممتصية والتراكيز المعلومة وبعد ذلك تأخذ قراءة الممتصية للمجهول وبالتسقيط المباشر نستخرج تركيز المجهول. كما في المثال ادناه .

مثال 3: تم تحضير عدد من التراكيز لمحلول قياسي من النيكل وكانت القراءات للممتصية وفق الجدول التالي:



الممتصية	التركيز (ppm)
0.000	0
0.123	1
0.246	2
0.360	3
0.480	4
0.600	5
0.300	المجهول

Rawaa Abass

1- **قانون لامبرت:** عند مرور ضوء احادي الموجة من خلال محلول ذي تركيز ثابت، فأن امتصاص المحلول يتناسب طردياً مع عرض الخلية (أي طول المسار الضوئي).

2- **قانون بير:** عند مرور ضوء أحادي الموجة من خلال محلول ذات عرض ثابت، فأن امتصاص المحلول يتناسب طردياً مع التركيز.

وبالنتيجة ظهر قانون يعرف بـ قانون بير- لامبرت **(Beers – Lambert law)** وكالاتي:

$$Log \frac{I_o}{I_t} = \sum c\, d = A$$

$\sum$ = معامل الأمتصاصية المولارية $(L.mol^{-1}.cm^{-1})$

C = تركيز (المحلول **(mol/L)**

d = عرض الخلية **(cm)**

A = الأمتصاصية

I_0 = شدة الشعاع الساقط وقيمته دائما = 100

I_t = شدة الشعاع النافذ

I_{Ab} = شدة الشعاع الممتص

$$I_{O-}\, I_t = I_{Ab}$$

وان علاقة الامتصاصية بالنفاذية كالاتي:

$$\frac{I_t}{I_o} = T$$

حيث T تمثل النفاذية

$$A = -Log\, T\,\%$$

ملاحظة: هناك انحرافان عن قانون بير- لامبرت يحصل في التراكيز العالية أمّا إيجابي او سلبي

صفات المحلول الملون :

1- يجب ان يكون المحلول ذو شدة عالية ومستقر .
2- لايتاثر بالدالة الحامضية ودرجة الحرارة .
3- يجب ان يظهر اللون بسرعة والكاشف غير ملون .
4- يتبع قانو ن بير .

Rawa'a Abass

مثال 4: لديك محلول $CoCl_2$ مجهول التركيز وعند استعمال انبوبة قطرها 2cm وجد أن الضوء المار = 20% عند 520 nm فما هو تركيز المحلول mol/L اذا علمت ان :

$M.wt\ of\ CoCl_2 = 129.85 \qquad \sum a = 7.8 \frac{ml}{gm.cm}$.

$$A = log \frac{I_o}{I_t} = \sum Cd$$

$$A = log\ \frac{100}{20} = 7.8 \times 2 \times c$$

$$c = 0.044\ gm/ml$$

$$\frac{\frac{0.044}{129.85}}{1000} = 0.345\ mole/L$$

مثال 5 : عندما كان تركيز $CoCl_2$ يساوي 0.025 gm/ml كانت % للضوء المار 64%، احسب A علماً أن b=1cm

$$A = log\ \frac{I_\circ}{It}$$

$$A = log\ \frac{I_\circ}{It} = \sum bc$$

$$A = log\ \frac{100}{64}$$

$$A = log\ 100 - log\ 64 \quad \rightarrow \quad A = 0.194$$

مثال6:عينة من كبريتات النحاس $CuSO_4$ تركيزها (0.1M) وضعت في جهاز spectrophotometer وكان مقدار الضوء الممتص (I_{Ab}=30%) اذا علمت ان سمك الوسط d=1cm احسب : 1- الامتصاصية (A) 2- ثابت الامتصاص المولاري ($\sum$)

$$I_{O-}\ I_t = I_{Ab}$$

$$100 - I_t = 30$$

$$I_t = 70$$

$$A = log\ \frac{I_\circ}{It} \qquad \rightarrow \quad A = log\ \frac{100}{70} = 0.155$$

2-

$$A = \sum c\ d \quad \rightarrow \quad 0.155 = \sum 0.1 \times 1 \quad \rightarrow \quad \sum = 1.55\ L/mol.cm$$

Rawa'a Abass

مثال 7 :عينة من نترات الكوبلت تزن 0.366 غم اذيبت في كمية من الماء المقطر ونقلت نقلا كميا الى قنينة حجمية سعة 200 مللتر ، وضعت في جهاز المطياف وكان مقدار الضوء النافذ $(I_t = 20\%)$

اذا علمت ان : $d = 1cm$. $M.wt\ of\ Co(NO_3)_2 = 183$

احسب : 1- الامتصاصية (A) 2- ثابت الامتصاص المولاري ($\sum$)

$$M = \frac{Wt\ (g) \times 1000}{M.wt \times V\ (ml)}$$

$$M = \frac{0.366\ (g) \times 1000}{183 \times 200\ (ml)}$$

$$M = 0.01M$$

$$A = log\ \frac{I_\circ}{It} \quad \rightarrow \quad A = log\ \frac{100}{20} = 0.699$$

$$0.699 = \sum c\ d \quad \rightarrow \quad 0.699 = \sum \times 0.01 \times 1 \quad \rightarrow \quad \sum = 69.6\ L/mol.cm$$

Rawa'a Abass