

الكيمياء Chemistry

هو العلم الذي يعنى بدراسة خواص وتركيب ومكونات المواد والتغيرات التي تحدث لها والطاقة المنبعثة او الممتصة التي تصاحب هذا التغيير.

الكيمياء التحليلية Analytical Chemistry

تتضمن تحديد هوية مكونات المواد وتقدير كمية هذه المكونات بأسلوب مباشر او غير مباشر (اي بعد فصل المكونات). للكيمياء التحليلية الفضل في فهم الظواهر الطبيعية وتطوير علم الكيمياء والعلوم الاخرى من خلال توفير المعلومات الكمية التي ساهمت بوضع القوانين.

تتضمن الكيمياء التحليلية:

1- التحليل النوعي (الوصفي) Qualitative Analysis

هو عملية تتكون من عدة خطوات يمكن من خلالها تحديد هوية المادة او مكوناتها من العناصر او المركبات او مزيج المواد سواء أكانت في الحالة الصلبة او السائلة او الغازية وهذه العملية هي الخطوة الاولى في التحليل الكيميائي.

2- التحليل الكمي Quantitative Analysis

يبحث في تقدير كمية وتركيز المكونات او العناصر الداخلة في تركيب المركب الكيميائي او الخليط ولا يمكن تقدير المادة تقديراً كميّاً مالم يتم تحليلها نوعياً.

ويمكن تقسيم طرق التحليل الكمي الى ثلاثة اقسام رئيسية وذلك اعتماداً على الوسيلة المستخدمة لإجراء التحليل:

a. التحليل الوزني Gravimetric analysis

يضم العمليات التي يتم فيها قياس وزن المادة قيد التحليل او بعض مكوناتها بصورة مباشرة عن طريق وزن نواتج عمليات التحليل, او بصورة غير مباشرة من خلال قياس فقدان في وزن المواد او مكوناتها.

b. التحليل الحجمي Volumetric analysis

يتضمن طرق مباشرة وغير مباشرة لتعيين اوزان المواد او بعض مكوناتها وتشمل هذه الطرق ما يلي:

- طرائق التسحيح Titration methods

في طرائق التسحيح يتم حساب حجم المحلول ذو التركيز المعلوم واللازم لإكمال التفاعل مع المواد او مكوناتها ويتم الاستدلال على انتهاء التفاعل عند نقطة معينة تسمى نقطة التكافؤ بواسطة استخدام الدلائل (مثل صبغة الفينولفثالين) وهي مواد تعطي تغيراً حاداً في خواص المحلول كاللون او التعكير الذي نلاحظهما بالعين المجردة او تقاس بالطرق الكيميائية الفيزيائية كقياس فرق الجهد او التوصيل الكهربائي.

- التحليل الغازي Gas Analysis

تقاس بهذه الطريقة كمية الغازات المستهلكة او الغازات الناتجة من تفاعل المادة قيد الدراسة مع مواد اخرى بحيث تعطي غازاً يمكن تقديره.

c. التحليل الآلي (Instrumental Analysis (Physiochemical methods of analysis))

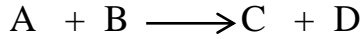
تتضمن طرق التحليل الآلي استخدام الاجهزة لقياس المادة او مكوناتها عن طريق قياس بعض من خواصها الفيزيائية او الكيمائية مثل التوصيلية الكهربائية، العكورة، القياسات الجهدية، امتصاص او انبعاث الاشعة ومعامل الانكسار.... الخ بشكل مباشر او غير مباشر بشرط ان تكون القياسات ذات علاقة تناسبية مع التركيز.

المعايرة (التسحيح titration):

تعرف بانها العملية التي تتم بها الاضافة البطيئة لمحلول قياسي من السحاحة للمادة المراد تحليلها حتى يتم التفاعل بصورة كاملة.

من الشروط الواجب توافرها لإجراء التسحيح:

1. ان يكون التفاعل بين المحلولين بسيطاً ويمكن تمثيله بمعادلة كيميائية موزونة.
2. يجب ان يكون التفاعل سريعاً.
3. ان يكون من الممكن الاستدلال على نقطة انتهاء التفاعل.
4. عدم ظهور تفاعلات جانبية.
5. يجب ان يكون التفاعل كيمياً بحيث يكون توازن التفاعل متجهاً باتجاه اقصى اليمين:



نقطة التكافؤ Equivalence point

هي النقطة التي يكون عندها كمية المحلول القياسي المضاف من السحاحة يكافئ كيميائياً كمية المادة المحللة وتحدد نظرياً فقط ويصعب تحديدها بدقة متناهية عملياً.

نقطة نهاية التفاعل End point

هي النقطة التي يظهر فيها ان التفاعل قد تم (عملياً) وذلك بحدوث تغير فيزيائي كتغير لون المحلول او ظهور راسب، ويستعمل الدليل لتحديد نقطة النهاية. وهناك عدة طرق منها:

1. تغير احد الوان المتفاعلين (دليل ذاتي).
2. استخدام دليل كيميائي يتغير لونه عند نقطة النهاية.
3. استخدام جهاز خاص مثل جهاز قياس الرقم الهيدروجيني PH-meter

العوامل المؤثرة في نقطة انتهاء التفاعل:

- 1- تراكيز المادة المراد تحليلها والعامل المسحح: كلما ازداد التركيز سوف تكون نقطة انتهاء التفاعل اكثر وضوحاً.
- 2- اتمام التفاعل: كلما قلت ذوبانية الراسب كلما كانت نقطة انتهاء التفاعل اكثر حدة ووضوحاً.

التحليل الحجمي (التسحيح) Titrimetric (Volumetric) analysis

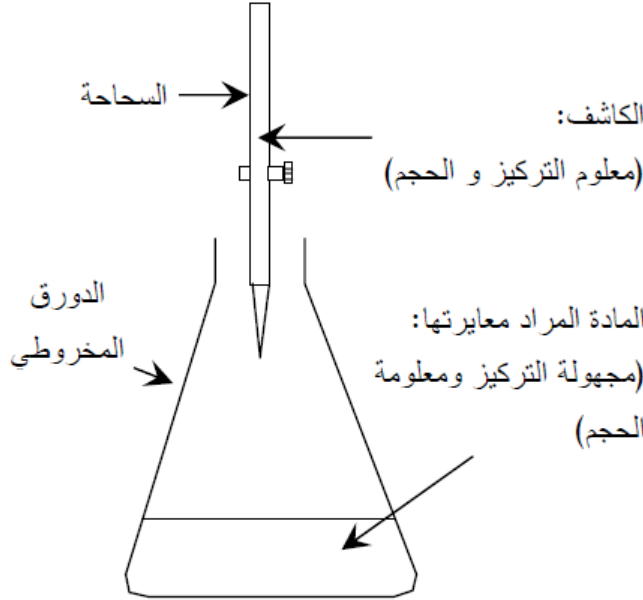
تعتبر طرق التحليل الحجمي من الطرق المستخدمة كثيراً في التحليل الكمي وذلك لسرعتها وسهولة التعامل معها اضافة لبساطة الادوات المستعملة فيها. وتعتمد هذه الطرق في تقدير تركيز المجهول من معرفة حجم محلول

قياسي (كاشف ذو تركيز معلوم) اللازمة لتفاعل تماماً مع المادة المراد تقديرها, فهو عبارة عن تقدير الحجم في محلول معلوم التركيز بالضبط الذي يتفاعل تفاعلاً كميّاً مع محلول المادة المراد تقديرها.

يتم اجراء المعايرة بإضافة المحلول القياسي ببطء من السحاحة الى ان يحكم بأن التفاعل قد تم. يتحدد حجم الكاشف اللازم لإتمام المعايرة من الفرق بين القراءات الاولية والنهائية. في بعض الاحيان من الضروري اضافة زيادة من المحلول القياسي للكاشف ومن ثم قياس هذه الزيادة من خلال تسحيح العكسي وباستخدام محلول قياسي لكاشف ثاني. ينبغي الحرص عند تحضير المحلول القياسي لتفادي الاخطاء في تقدير كمية المادة المراد تحليلها. تستخدم طريقتين اساسيتين لتثبيت تركيز مثل هذه المحاليل:

1- الطريقة المباشرة: يتم اذابة كمية محددة بدقة من المادة القياسية الاولية في مذيب مناسب وتخفف لحجم معلوم في ورق حجمي.

2- المقايسة: يتم فيها مقايسة المحلول المسحح وذلك من خلال تسحيحه مقابل (1) كمية معروفة من المحلول القياسي الاولي, (2) كمية معروفة من المحلول القياسي الثانوي او (3) حجم مقاس لمحلول قياسي اخر. المحلول المسحح يشار اليه احياناً بالمحلول القياسي الثانوي.



الشكل ١: طريقة التحليل الحجمي

المحلول القياسي Standard Solution

المحلول القياسي الاولي هو مركب عالي النقاوة معلوم التركيز يستخدم للقيام بالمعايرة الحجمية حيث يتم تحديد كمية المادة المراد قياسها في محلول من خلال حجم المحلول القياسي الذي يستهلك. وتحضر المحاليل القياسية من نوعين من المواد:

1. مادة قياسية اولية Primary standard
2. مادة قياسية ثانوية Secondary standard

الشروط الواجب توفرها للمادة القياسية الاولية:

- 1- يجب ان تكون عالية النقاوة.
- 2- ثابتة تجاه العوامل الجوية.
- 3- لا تحتوي على ماء التميؤ وبالتالي تركيبة المادة الصلبة لا تتغير مع التغير في الرطوبة.
- 4- كلفتها الاقتصادية معتدلة.
- 5- قابلة للذوبان في المذيبات المختلفة.
- 6- تكون ذات وزن جزيئي عالي نسبياً لتقليل نسبة الخطأ التي تصاحب عملية الوزن.

اما شروط المحلول القياسي فهي:

- 1- ان يكون ذي تركيز ثابت ومستقر بما فيه الكفاية بحيث من الضروري تحديد تركيزه مرة واحدة فقط.
- 2- يتفاعل بسرعة مع المادة المراد تحليلها لتقليل الوقت اللازم بين الاضافات.
- 3- يتفاعل بشكل تام مع المادة المراد تحليلها حتى تتحقق نقاط نهاية مناسبة.
- 4- يتفاعل بشكل انتقائي مع المادة المراد تحليلها والذي يمكن وصفه (اي التفاعل) بواسطة معادلة متوازنة.

امثلة لمواد قياسية اولية قاعدية: كربونات الصوديوم Na_2CO_3 ورباعي بورات الصوديوم (البوراكس) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

امثلة لمواد قياسية اولية حامضية: حامض الاوكزاليك $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, حامض البنزويك $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ وفتالات البوتاسيوم الحامضية $\text{KH}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)$

المادة القياسية الثانوية: في حالة عدم توفر مادة اولية نقية لمركب الكاشف يلجأ الى تحضير محلول ذي تركيز تقريبي باستخدام مادة غير اولية لمركب الكاشف (مادة ثانوية) ومن ثم يتم ايجاد التركيز الحقيقي لذلك المحلول عن طريق معايرته بواسطة محلول قياسي اولي وتسمى هذه العملية بالتقييس Standardization. فمثلاً NaOH مادة غير اولية لانها غير نقية لذا لا بد من تحديد التركيز الحقيقي وذلك بمقايسته بمادة اولية مثل فتالات البوتاسيوم الحامضية وبعد ذلك يمكن استخدام NaOH لمعايرة مواد اخرى مثل H_2SO_4 .

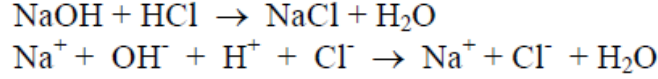
انواع التفاعلات المستخدمة في التحليل الحجمي:

يمكن تقسيم طرق التحليل الحجمي الى اربعة اقسام:

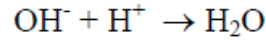
1. معايرات الاحماض والقواعد Acid-base titrations
2. معايرات الترسيب Precipitation titrations
3. المعايرات التي تتضمن تكوين مركب معقد Complexometric titrations
4. معايرات الاكسدة والاختزال Oxidation-reduction titrations

معايير الاحماض والقواعد (معايير التعادل) Acid-Base Titrations (Neutralization Titrations)

معايير التعادل و التي تدعى أيضا معايرات الأحماض والقواعد هي تلك المعايرات التي تتضمن اتحاد أيونات الهيدروجين H^+ مع أيونات الهيدروكسيد OH^- لتكوين الماء.



و المعادلة الأيونية المختصرة هي:



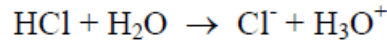
يمكن الكشف عن نقطة النهاية في هذا النوع من المعايرات بطريقتين:

- أ. استخدام دليل كيميائي (ميثيل برتقالي، مثلا) حساس للتغير في الرقم الهيدروجيني pH.
- ب. عن طريق قياس التغير في الرقم الهيدروجيني باستخدام جهاز مقياس الرقم الهيدروجيني pH-meter.

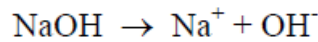
٢. تعريف الأحماض والقواعد:

١ - ٢ تعريف أريهينوس Arrhenius definition:

- عُرِّف الحمض من قبل أريهينوس Arrhenius بأنه المادة التي إذا ذابت في الماء أعطت أيونات الهيدرونيوم H_3O^+ , Hydronium ion.



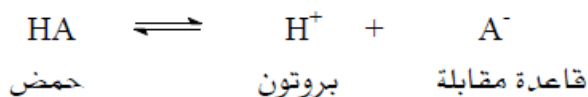
- عُرِّفت القاعدة من قبل أريهينوس Arrhenius بأنها المادة التي إذا ذابت في الماء أعطت أيونات الهيدروكسيد OH^- .



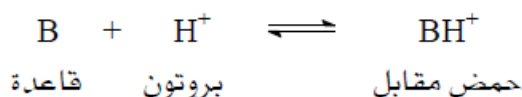
٢-٢ تعريف برونشتد و لوري Brønsted-Lowry definition:

كما رأى كل من برونشتد و لوري Brønsted and Lowry كل على انفراد تعريف الحمض و القاعدة كالاتي:

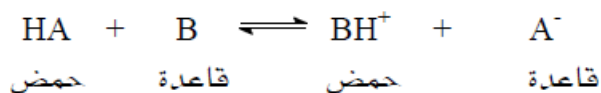
- الحمض هي مادة لديها القدرة على منح بروتونات H^+ .



- القاعدة هي المادة التي تستقبل البروتونات.



ويصبح التفاعل الكلي لقاعدة وحمض كالاتي:



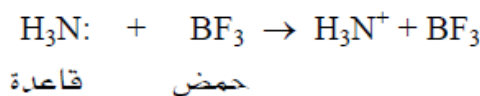
٢-٣ تعريف لويس Lewis definition:

أما التعريف الشامل فهو تعريف لويس Lewis الذي عرّف الحمض و القاعدة كالاتي:

- الحمض هي أي مادة لديها الميل لكسب زوج أو أكثر من الإلكترونات Electron acceptor، و تسمى هذه المادة بحمض لويس Lewis acid.

- القاعدة هي أي مادة لديها القدرة على إعطاء زوج أو أكثر من الإلكترونات Electron donor و تسمى هذه المادة بقاعدة لويس Lewis base.

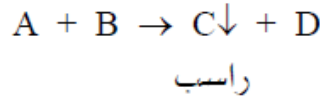
مثال:



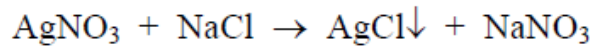
معايرات الترسيب Precipitation Titrations

١. مقدمة:

في هذا النوع من المعايرات يكون أحد نواتج التفاعل شحيح الذوبان في الماء مكونا راسبا ويرمز لهذا الناتج عادة بسهم متجه إلى الأسفل ↓. يمثل A في المثال العام التالي الكاشف ، B المادة المراد تقديرها و C الراسب.



فمثلا عند معايرة محلول الكلوريد بمحلول قياسي من نترات الفضة $AgNO_3$ ، يتكون راسب من كلوريد الفضة $AgCl$: Silver chloride



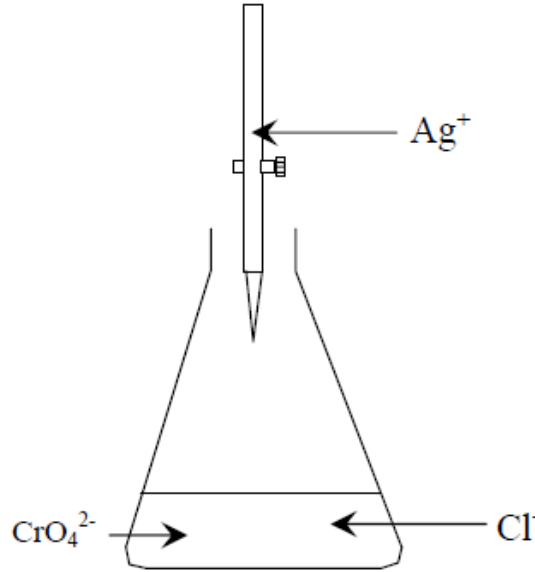
طالما أن كلوريد الفضة يترسب فإنه يخرج من التفاعل لذلك يسرع اتجاه التفاعل لليمين إلى أن يتم ترسيب الفضة في شكل كلوريد.

٢. المعايرات التي تتضمن الفضة:

يوجد ثلاث طرق للمعايرة يستعمل فيها أيونات الفضة. هذه الطرق هي: طريقة موهر Mohr's method ، طريقة فولهارد Volhard's method و طريقة فاجان Fajan's method .

١ - ٢ طريقة موهر Mohr's method:

يستخدم في هذه الطريقة دليل أيون الكرومات CrO_4^{2-} Chromate ion و الذي يتفاعل مع الفضة (المضاف من السحاحة) عند نقطة التكافؤ و يكون راسباً أحمر مع أول قطرة زائدة من الفضة. و تصلح هذه الطريقة لمعايرة أيونات الكلوريد و البروميدي بواسطة محلول قياسي من نترات الفضة (الشكل ١).

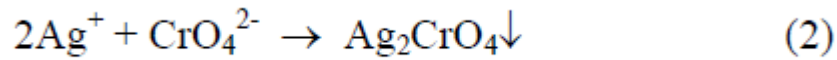


الشكل ١: طريقة موهر Mohr's method.

- قبل نقطة التكافؤ، فإن أي إضافة من نترات الفضة (في السحاحة) على محلول الكلوريد مثلا (في الدورق) يؤدي إلى ترسيب كلوريد الفضة ذات اللون الأبيض. و يترسب كلوريد الفضة أولا بسبب أن حاصل إذابته أقل من حاصل إذابة كرومات الفضة.



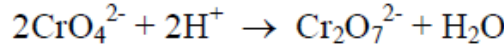
- عند نقطة التكافؤ، أي بعد ترسيب كل أيونات الكلوريد من المحلول فإن أول قطرة زائدة من أيونات الفضة سوف ترسب أيونات الكرومات (الدليل) على هيئة كرومات الفضة (راسب أحمر) والتي تدل على نقطة النهاية علما بأن المعادلة رقم (1) تمثل تفاعل المعايرة و المعادلة رقم (2) تمثل تفاعل الدليل.



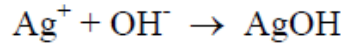
ملاحظات هامة عن طريقة موهر:

يجب إنجاز هذه الطريقة في رقم هيدروجيني $\text{pH} = 7-8$ وذلك للأسباب التالية:

أ. إذا كان المحلول حمضيا يحدث التفاعل الجانبي التالي حيث يتحول الدليل إلى مادة أخرى وهي البيكرومات مما يؤدي إلى نقصان في كمية الدليل.



ب. إذا كان المحلول قاعديا نجد أن أيونات الفضة تترسب على هيئة هيدروكسيد الفضة و هذا بالطبع يؤثر على أداء المحلول المعاير و يعطي نتائج سلبية. و يمكن إضافة كربونات الكالسيوم للحفاظ على الرقم الهيدروجيني.

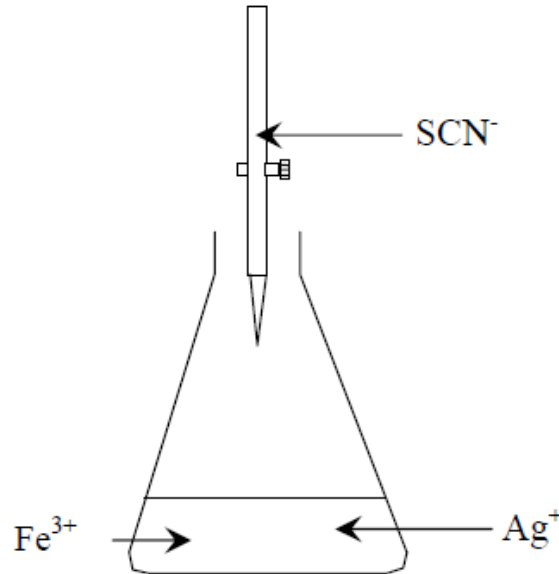


٢.٢ طريقة فولهارد Volhard's method :

يستخدم في هذه الطريقة دليل الحديد الثلاثي Fe^{3+} للكشف عن نقطة النهاية و الذي يتفاعل مع أيونات الثيوسيانات Thiocyanate ion, SCN^- (المضاف من السحاحة) و عند نهاية المعايرة يتكون راسب أحمر قاتم مع أول قطرة زائدة من أيون الثيوسيانات. تجرى معايرات فولهارد في وسط حامضي لمنع ترسب الحديد على شكل هيدروكسيد.

١.٢.٢ الطريقة المباشرة:

في هذه الطريقة يستخدم أيون الثيوسيانات القياسي لتقدير الفضة (الشكل ٢).



الشكل ٢: طريقة فولهارد المباشرة لتقدير الفضة بواسطة محلول قياسي من الثيوسيانات.

أ. قبل نقطة التكافؤ ، فإن أي إضافة من أيون الثيوسيانات (في السحاحة) يتفاعل مع أيونات الفضة Ag^+ و يتكون راسب أبيض من ثيوسيانات الفضة.

حسابات التحليل الحجمي

يتم حساب التركيز من خلال نتائج القياسات وباستخدام وزن او حجم النموذج المقاس ،كما يمكن ايضا تقييم النتائج النهائية احصائيا.

Calculation of Equivalent weight:

حساب الوزن المكافئ:

1- Acids:**الحوامض:**

$$\text{eq.wt (acid)} = \frac{\text{Mwt}}{\text{no. of ionized hydrogen atoms (H}^+)}$$

$$\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{\text{ذرات الهيدروجين المتأينة عدد (H}^+)}} = \text{الوزن المكافئ للحمض}$$

Ex. Calculate the equivalent weight for hydrochloric and sulfuric acid
For HCl:

$$\begin{aligned} \text{eq.wt} &= \frac{\text{Mwt}}{\text{no. of ionized hydrogen atoms (H}^+)}} \\ &= \frac{(1+35.5) \text{ g/mole}}{1} = 36.5 \text{ g/eq} \end{aligned}$$

For H₂SO₄:

$$\text{eq.wt} = \frac{[(2 \times 1) + (1 \times 32) + (4 \times 16)] \text{ g/mole}}{2} = 49 \text{ g/eq}$$

2- Bases:**القواعد:**

$$\text{eq.wt (base)} = \frac{\text{Mwt}}{\text{no. of ionized hydroxide groups (OH}^-)}}$$

$$\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{\text{عدد مجاميع الهيدروكسيد المتأينة (OH}^-)}} = \text{الوزن المكافئ للقاعدة}$$

Ex. Calculate the equivalent weight for sodium hydroxide and aluminum hydroxide (Atomic weight: H=1, O=16, Na= 23, Al= 27).

For NaOH:

$$\begin{aligned} \text{eq.wt} &= \frac{\text{Mwt}}{\text{no. of ionized hydroxide groups (OH}^-)}} \\ &= \frac{(23+1+16) \text{ g/mole}}{1} = 40 \text{ g/eq} \end{aligned}$$

For Al (OH)₃:

$$\text{eq.wt} = \frac{[27 + (3 \times 1) + (3 \times 16)] \text{ g/mole}}{3} = 26 \text{ g/eq}$$

3- Salts:**الإملاح:**

$$\text{eq.wt (salt)} = \frac{\text{Mwt}}{\text{no. of cations} \times \text{oxidation number of cations}}$$

$$\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{\text{عدد ذرات الفلز} \times \text{عدد تأكسده}} = \text{الوزن المكافئ للملح}$$

Ex. Calculate the equivalent weight for calcium chloride and ferric sulfate (Atomic weight: Ca=40, Cl=35.5, S= 32, Fe= 56, H=1, O=16).

For CaCl_2 :

$$\text{eq.wt} = \frac{\text{Mwt}}{\text{no. of cations} \times \text{oxidation number of cations}}$$

$$= \frac{(40 + (2 \times 35.5) \text{ g/mole}}{2 \times 1} = 55.5 \text{ g/eq}$$

For $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$:

$$\text{eq.wt} = \frac{[(2 \times 56) + (3 \times 32) + (12 \times 16)] \text{ g/mole}}{3 \times 2} = 66.667 \text{ g/eq}$$

4- Oxidizing and Reducing Agents:**العوامل المؤكسدة والمختزلة:**

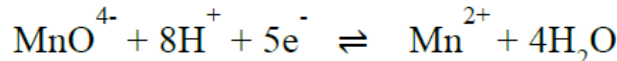
$$\text{eq.wt (oxidizing agent)} = \frac{\text{Mwt}}{\text{no. of gained electrons}}$$

$$\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{\text{عدد الإلكترونات المكتسبة}} = \text{الوزن المكافئ للعامل المؤكسد}$$

$$\text{eq.wt (reducing agent)} = \frac{\text{Mwt}}{\text{no. of lost electrons}}$$

$$\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{\text{عدد الإلكترونات المفقودة}} = \text{الوزن المكافئ للعامل المختزل}$$

Ex. Calculate the equivalent weight for potassium permanganate (Atomic weight: K= 39, Mn=55, O=16).



نلاحظ من المعادلة السابقة حدوث اكتساب للإلكترونات أي أن KMnO_4 عامل مؤكسد.

$$\text{eq.wt} = \frac{\text{Mwt}}{\text{no. of gained electrons}}$$

$$= \frac{(39 + 55 + (4 \times 16) \text{ g/mole}}{5} = 31.6 \text{ g/eq}$$

Units for Expressing Concentration

الوحدات المستعملة للتعبير عن التركيز

Concentration: Is a general measurement unit stating the amount of solute present in a known amount of solution.

$$\text{Concentration} = \frac{\text{amount of solute}}{\text{amount of solution}}$$

Although the terms "solute" and "solution" are often associated with liquid samples, they can be extended to gas-phase and solid-phase samples as well. The actual units for reporting concentration depend on how the amounts of solute and solution are measured.

التركيز: هو وحدة قياس عامة تشير الى كمية المذاب في كمية معروفة من المحلول. على الرغم من أن مصطلحات "المذاب" و "المحلول" غالباً ما ترتبط مع العينات السائلة، إلا أنه يمكن أن يشمل النماذج الغازية والصلبة كذلك وأن الوحدات الفعلية للتركيز تعتمد على كيفية قياس كميات المذاب والمحلول. يمكن التعبير عن التركيز بأحدى الصيغ الآتية:

1- Molarity (M):

المولارية:

It is the number of moles (number of molecular grams) of solute per liter of solution.

تعرف بأنها عدد المولات (عدد الغرامات الجزيئية) من المادة المذابة في لتر من المحلول.

$$M = \frac{\text{number of solute moles}}{V (\text{Liter})} = \frac{n}{V (\text{Liter})} \quad \frac{\text{عدد مولات المذاب}}{\text{حجم المحلول باللتر}} = \text{المولارية}$$

$$\text{Where } n = \frac{wt}{Mwt} \quad \frac{\text{وزن المذاب بالغرام}}{\text{الوزن الجزيئي للمذاب}} = \text{عدد مولات المذاب}$$

$$M = \frac{\text{number of millimoles}}{V (\text{mL})} \quad \frac{\text{عدد ملي مولات المذاب}}{\text{حجم المحلول بالمليتر}} = \text{المولارية}$$

$$M = \frac{wt}{Mwt} \times \frac{1000}{VmL}$$

wt يمثل وزن المذاب بالغرام، Mwt يمثل الوزن الجزيئي للمذاب، VmL يمثل حجم المحلول بالمليتر.

Units of molarity are: mole/L , mmole/mL

Ex. How many grams of AgNO_3 used to prepare 500 mL of 0.125 M solution (Mwt = 169.9 g/mole).

$$M = \frac{wt}{Mwt} \times \frac{1000}{VmL} \Rightarrow \Rightarrow wt = \frac{M \times wt \times VmL}{1000}$$

$$wt = \frac{M \times wt \times VmL}{1000} = \frac{0.125 \times 169.9 \times 500}{1000} = 10.619 \text{ g}$$

Ex. Calculate the molarity (M) of solution result from dissolving 20 g of sodium hydroxide in 2.0 liters of solution (Na = 23, O = 16, H = 1).

We could solve this question in two ways:

$$n_{\text{NaOH}} = \frac{wt}{Mwt} = \frac{20 \text{ g}}{(23+1+16) \text{ g/mole}} = 0.5 \text{ mole}$$

$$M = \frac{n}{V (\text{Liter})} = \frac{0.5}{2} = 0.25 \text{ M}$$

$$\begin{aligned} \text{or } M &= \frac{wt}{Mwt} \times \frac{1000}{VmL} \\ &= \frac{20}{40} \times \frac{1000}{2000} = 0.25 \text{ M} \end{aligned}$$

2- Normality (N):

العيارية:

It is the number of equivalents of solute per liter of solution.

تعرف بأنها عدد المكافئات الغرامية من المادة المذابة في لتر من المحلول.

$$N = \frac{\text{number of solute equivalents}}{V (\text{Liter})} = \frac{\text{no. of eq}}{V (\text{Liter})}$$

النورمالية = $\frac{\text{عدد المكافئات الغرامية للمذاب}}{\text{الحجم المحلول باللتر}}$

$$\text{Where } \text{no. of eq} = \frac{wt}{\text{eq. wt}}$$

عدد المكافئات الغرامية = $\frac{\text{وزن المذاب بالغرام}}{\text{الوزن المكافئ للمذاب}}$

$$N = \frac{\text{number of meq}}{V (\text{mL})}$$

النورمالية = $\frac{\text{عدد المليمكافئات الغرامية للمذاب}}{\text{حجم المحلول بالمليتر}}$

$$N = \frac{wt}{eq. wt} \times \frac{1000}{VmL}$$

wt يمثل وزن المذاب بالغرام $eq. wt$ يمثل الوزن المكافئ الغرامي للمذاب، VmL يمثل حجم المحلول بالمليتر.

Units of molarity are: eq/L , meq/mL

Ex. How many grams of sodium carbonate used to prepare 250 mL of 0.20 N solution (Mwt = 106 g/mole).

$$eq. wt Na_2CO_3 = \frac{Mwt}{\text{no. of cations} \times \text{oxidation number of cations}}$$

$$= \frac{106}{2 \times 1} = 53 \text{ g/eq}$$

$$N = \frac{wt}{eq. wt} \times \frac{1000}{VmL}$$

$$0.2 = \frac{wt}{53} \times \frac{1000}{250}$$

$$wt = 2.650 \text{ g}$$

Ex. Calculate the normality (N) of solution result from dissolving 0.5 g of copper (II) hydroxide in 100 mL of distilled water. (Cu = 63.5, O = 16, H = 1).

$$eq. wt Cu (OH)_2 = \frac{Mwt}{\text{no. of ionized hydroxide groups (OH}^-)} = \frac{[63.5 + (2 \times 16) + (2 \times 1)] g/mole}{2} = 48.75 \text{ g / eq}$$

$$N = \frac{wt}{eq. wt} \times \frac{1000}{VmL}$$

$$N = \frac{0.5}{48.75} \times \frac{1000}{100}$$

$$= 0.103 \text{ N}$$

3- Formality (F):الفورمالية:

It is the number of moles of solute, regardless of chemical form, per liter of solution.

تعرف بأنها عدد مولات المذاب، بغض النظر عن هيئته الكيميائية، في لتر من المحلول.

$$F = \frac{\text{number of formula weight}}{V (\text{Liter})} = \frac{\text{no.of fw}}{V (\text{Liter})}$$

الفورمالية = $\frac{\text{عدد اوزان الصيغة الغرامية للمذاب}}{\text{حجم المحلول باللتر}}$

$$\text{no. of fw} = \frac{\text{wt}}{\text{g.fw}}$$

عدد اوزان الصيغة الغرامية للمذاب = $\frac{\text{وزن المذاب بالغرام}}{\text{وزن الصيغة للمذاب}}$

$$F = \frac{\text{no.of milliformula weight}}{V (\text{mL})}$$

الفورمالية = $\frac{\text{عدد ملي مولات المذاب}}{\text{حجم المحلول بالمليتر}}$

$$F = \frac{\text{wt}}{\text{g.fw}} \times \frac{1000}{V \text{mL}}$$

wt يمثل وزن المذاب بالغرام، g.fw يمثل وزن الصيغة للمذاب، VmL يمثل حجم المحلول بالمليتر.

Units of formality are: fw/L , mfw/mL.

4- Molality (m):المولالية:

It is the number of moles of solute per kilogram of solvent.

تعرف بأنها عدد مولات المذاب في كيلو غرام من المذيب.

$$m = \frac{\text{number of solute moles}}{\text{Wt.solvent (Kg)}}$$

المولالية = $\frac{\text{عدد مولات المذاب}}{\text{وزن المذيب بالكيلو غرام}}$

$$m = \frac{\text{wt}}{\text{Mwt}} \times \frac{1000}{\text{Wt.solvent (g)}}$$

Units of molality are: mole/Kg , mmole/g.

Ex. Calculate the molality (m) of solution result from dissolving 5 g of sodium hydroxide in 250 g of distilled water. (Mwt = 40 g/mole).

$$n_{\text{NaOH}} = \frac{\text{wt}}{\text{Mwt}} = \frac{5 \text{ g}}{40 \text{ g/mole}} = 0.125 \text{ mole}$$

$$m = \frac{\text{number of solute moles}}{\text{Wt. solvent (Kg)}} = \frac{0.125}{0.250} = 0.5 \text{ m}$$

or

$$m = \frac{\text{wt}}{\text{Mwt}} \times \frac{1000}{\text{Wt. solvent (g)}} = \frac{5}{40} \times \frac{1000}{250} = 0.5 \text{ m}$$

5- Mole fraction:

الكسر المولي:

It is the ratio between the number of moles of solute or solvent to the total number of moles of solute and solvent.

يعرف بأنه النسبة بين عدد مولات المذاب او المذيب الى العدد الكلي لمولات المذاب والمذيب.

$$X_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \quad X_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \quad X_1 + X_2 = 1$$

X_1 يمثل الكسر المولي للمذاب، X_2 يمثل الكسر المولي للمذيب، n_1 يمثل عدد مولات المذاب، n_2 يمثل عدد مولات المذيب.

Ex. Calculate the mole fraction for A and B in their mixture if the moles of A= 18 and B= 40 moles.

$$X_1 = \frac{18}{18 + 40} = 0.310 \quad X_2 = \frac{40}{18 + 40} = 0.690$$

6- Percent Concentration:**النسبة المئوية:****A- Weight-to-volume percent ratio****النسبة المئوية الوزنية الحجمية**

It is the number of grams of solute in 100 mL of solution.

هي عدد غرامات المذاب في 100 مليلتر من المحلول.

$$\%W/V = \frac{Wt\ of\ solute}{V\ (mL)\ of\ solution} \times 100 \quad 100 \times \frac{\text{وزن المذاب بالغرام}}{\text{حجم المحلول بالمليلتر}} = \%W/V$$

B- Volume percent ratio**النسبة المئوية الحجمية**

It is the number of milliliters of solute in 100 mL of solution.

هي عدد غرامات المذاب في 100 مليلتر من المحلول (والذي يساوي مجموع حجمي المذاب والمذيب).

$$\%V/V = \frac{V\ (mL)\ of\ solute}{V\ (mL)\ of\ solution} \times 100 \quad 100 \times \frac{\text{حجم المذاب بالمليلتر}}{\text{حجم المحلول بالمليلتر}} = \%V/V$$

C- Weight percent ratio**النسبة المئوية الوزنية**

It is the number of grams of solute in 100 g of solution.

هي عدد غرامات المذاب في 100 غرام من المحلول (والذي يساوي مجموع وزني المذاب والمذيب).

$$\%W/W = \frac{Wt\ of\ solute}{Wt\ of\ solution} \times 100 \quad 100 \times \frac{\text{وزن المذاب بالغرام}}{\text{وزن المحلول بالغرام}} = \%W/W$$

Ex. Calculate the percent ratio for solution result from dissolving 5 g of sodium hydroxide in 0.25 L of distilled water.

$$\begin{aligned} \%W/V &= \frac{Wt\ of\ solute}{V\ (mL)\ of\ solution} \times 100 \\ &= \frac{5}{250} \times 100 \\ &= 2\% \end{aligned}$$

Ex. Calculate the percent ratio for solution result from dissolving 200 mL of methanol in 400 mL of distilled water.

$$\begin{aligned}\%V/V &= \frac{V \text{ (mL) of solute}}{V \text{ (mL) of solution}} \times 100 \\ &= \frac{200}{200+400} \times 100 \\ &= 33.333 \%\end{aligned}$$

Ex. What is the weight in grams of solute in 800 mL of 15% industrial solution of glucose?

$$\begin{aligned}\%W/W &= \frac{Wt \text{ of solute}}{Wt \text{ of solution}} \times 100 \\ 15 &= \frac{Wt \text{ of solute}}{800} \times 100\end{aligned}$$

$$Wt \text{ of solute} = 120 \text{ g}$$

7- Other units:

In IUPAC terminology, parts per billion, parts per million, and parts per thousand are weight ratio concentrations of grams of solute to one billion, one million grams or one thousands of sample, respectively:

a- Parts per billion (ppb):

جزء لكل بليون:

$$\text{ppb} = \frac{Wt \text{ of solute}}{Wt \text{ of solution}} \times 10^9$$

$$\text{or } \text{ppb} = \frac{Wt \text{ of solute } (\mu\text{g})}{Volume \text{ of solution (L)}} = \frac{ng}{mL}$$

b- Parts per million (ppm):

جزء لكل مليون:

$$\text{ppm} = \frac{Wt \text{ of solute}}{Wt \text{ of solution}} \times 10^6$$

$$\text{or } \text{ppm} = \frac{Wt \text{ of solute (mg)}}{Volume \text{ of solution (L)}} = \frac{\mu\text{g}}{mL}$$

c- Parts per thousand (ppt):

جزء لكل الف:

$$\text{ppt} = \frac{\text{Wt of solute}}{\text{Wt of solution}} \times 10^3$$

$$\text{or ppt} = \frac{\text{Wt of solute (g)}}{\text{Volume of solution (L)}} = \frac{\text{mg}}{\text{mL}}$$

Note:

Gram (g) = 10³ milligram (mg) = 10⁶ microgram (μg) = 10⁹ nanogram (ng)

Liter (L) = 10³ milliliter (mL) = 10⁶ microliter (μL) = 10⁹ nanoliter (nL)

الأجزاء	سائل في سائل	صلب في سائل	صلب في صلب
ppt	mL/L = μL/mL	g/L = mg/mL	g/Kg = mg/g
ppm	μL/L = nL/mL	mg/L = μg/mL	mg/Kg = μg/g
ppb	nL/L	μg/L = ng/mL	μg/Kg = ng/g

8- ايجاد تركيز المحاليل السائلة

من الممكن ايجاد تركيز السوائل من معرفة النسبة المئوية (%) والوزن النوعي لهذه السوائل وذلك باستخدام القوانين التالية:

$$M = \frac{\% \times \text{sp. gr} \times 1000}{\text{Mwt}}$$

$$N = \frac{\% \times \text{sp. gr} \times 1000}{\text{eq. wt}}$$

$$F = \frac{\% \times \text{sp. gr} \times 1000}{\text{g. fw}}$$

Also:

$$N_1 V_1 = N_2 V_2$$

$$M_1 V_1 = M_2 V_2$$

$$F_1 V_1 = F_2 V_2$$

Note:

$$\text{Density (d)} = \frac{Wt (g)}{V mL} \quad (\text{unit: g/mL or Kg/L})$$

$$\text{Specific gravity (sp.gr)} = \frac{\text{density of substance}}{\text{density of water}}$$

(الوزن النوعي خالي من الوحدات)

Ex. Calculate the normality of solution result from dilution of 100 mL of 0.25 N nitric acid to 250 mL.

$$N_1 V_1 = N_2 V_2$$

$$0.25 \times 100 = N_2 \times 250$$

$$N_2 = 0.1 \text{ N}$$

Ex. Prepare 250 mL of 0.1 N solution of sulfuric acid if you know that sp.gr = 1.84, percent ratio = 96 % and Mwt = 98 g/mole.

$$N = \frac{\% \times \text{sp. gr} \times 1000}{\text{eq. wt}}$$

$$N = \frac{\left(\frac{96}{100}\right) \times 1.84 \times 1000}{\left(\frac{98}{2}\right)}$$

$$= 36.049 \text{ N (هذا يمثل تركيز الحامض الأصلي)}$$

$$N_1 V_1 = N_2 V_2$$

$$36.049 \times V_1 = 0.1 \times 250$$

$$V_1 = 0.6935 \text{ mL} \approx 0.69 \text{ mL}$$

لتحضير المحلول المطلوب نسحب 0.69 مل من محلول الحامض الاصلي ونضعه في قنينة حجمية سعة 250 مل، تحتوي على كمية قليلة من الماء المقطر، ثم نكمل الحجم الى العلامة بالماء المقطر.

المحاضرة الثالثة**الاس الهيدروجيني (الدالة الحامضية) او (الرقم الهيدروجيني) (pH):-**

هو مقياس للتركيز المولاري لأيونات الهيدروجين في المحلول وهو يساوي اللوغارتم السالب للتركيز المولاري لأيونات الهيدروجين كما في المعادلة التالية:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$$

- يتم حساب قيمة pH اما باستعمال جهاز قياس الدالة الحامضية حيث يقيس الاختلاف في الجهد بين مصدر القطب الحساس للتغيرات في pH. ان الاجهزة المختبرية للـ pH تصنع من القطب الزجاجي.
- كما يتم حساب قيمة pH باستعمال الكواشف (الدلائل) حيث يتغير لون الدلي اعتماداً على التغير في قيم pH .
- وايضاً يتم حساب pH بواسطة ورقة عباد الشمس الملونة.

$$\text{PH} = -\text{Log} [\text{H}^+]$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{PH}}$$

$$\text{POH} = -\text{Log} [\text{OH}^-]$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-\text{POH}}$$

$$\text{PH} + \text{POH} = 14$$

$$\text{PK}_w = \text{PH} + \text{POH} = 14$$

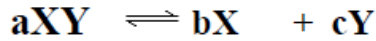
$$-\text{Log} K_w = -\text{Log} [\text{H}^+] + (-\text{Log} [\text{OH}^-])$$

$$\text{PK}_w = -\text{Log} K_w$$

	7 = POH = PH	في المحاليل المتعادلة
(0 → 7)	7 > PH	في المحاليل الحامضية
(7 → 14)	7 < PH	في المحاليل القاعدية

ثابت التوازن لزوج حامض- قاعدة :-

يمكن كتابة قانون ثابت التوازن لأي تفاعل عكسي وتميله بالعلاقة التالية:



$$K = \frac{[\text{X}]^b [\text{Y}]^c}{[\text{XY}]^a}$$

حيث ان :

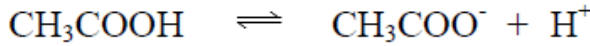
K = ثابت التوازن (التفكك أو التآين)

XY = المادة المتفككة الأصلية

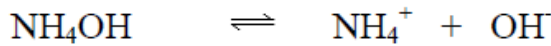
X, Y = نواتج التفكك أو التآين

a = عدد مولات المادة المتفككة الأصلية

b, c = عدد مولات نواتج التفكك X, Y على التوالي

ثابت تفكك (تأين) الحامض K_a 

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

ثابت تفكك (تأين) القاعدة K_b 

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+] [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}$$

$$K_w = K_a \times K_b$$

$$K_a = \frac{K_w}{K_b}$$

$$K_b = \frac{K_w}{K_a}$$

حيث إن $K_w =$ ثابت التأين الذاتي للماء
 $K_a =$ ثابت تأين الحامض
 $K_b =$ ثابت تأين القاعدة

درجة التأين : Ionization Degree

$$\frac{\text{الكمية المتأينة (المتفككة)}}{\text{الكمية الكلية}} = \text{درجة التأين Ionization Degree}$$

النسبة المئوية للتأين : Ionization Ratio

$$100 \times \frac{\text{الكمية المتأينة (المتفككة)}}{\text{الكمية الكلية}} = \text{النسبة المئوية للتأين}$$

$$100 \times \text{درجة التأين} = \text{النسبة المئوية للتأين}$$

مثال/ احسب pH و pOH وتركيز ايون الهيدروكسيد لمحلول التركيز المولاري لأيون الهيدروجين $5 \times 10^{-3} M$ ؟

$$[H^+] [OH^-] = 1.0 \times 10^{-14}$$

$$5 \times 10^{-3} [OH^-] = 1.0 \times 10^{-14} \rightarrow [OH^-] = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{5 \times 10^{-3}} = 2 \times 10^{-12}$$

$$pH = -\text{Log} [H^+] = -\text{Log} 5 \times 10^{-3} = 2.3$$

$$pOH = -\text{Log} [OH^-] = -\text{Log} 2 \times 10^{-12} = 11.7$$

$$\text{or } pH + pOH = 14$$

$$2.3 + pOH = 14 \rightarrow pOH = 14 - 2.3 = 11.7$$

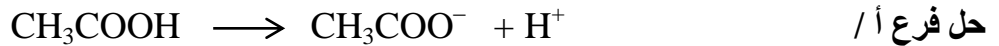
مثال // احسب PH ، POH لما يلي ؟

أ. محلول حامض الخليك $0.01 M$ ودرجة تأينه 0.135 ؟

ب. محلول هيدروكسيد الأمونيوم بتركيز $0.01 M$ وتأينه بنسبة 0.125 ؟

مثال // احسب تركيز ايون الهيدروجين لمحلول $0.1 (N)$ عياري حامض الخليك إذا علمت إن ثابت تأين

الحامض $K_b = 1.85 \times 10^{-5}$ ؟



بما ان محلول الحامض يتأين بنسبة 0.135 اذن:

$$[H^+] = 0.135 \times 0.01 = 1.35 \times 10^{-3} M$$

$$pH = -\log (1.35 \times 10^{-3})$$

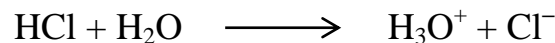
$$= 3 - \log 1.35 = 3 - 0.13 = 2.87$$

$$pOH = 14 - 2.87 = 11.14$$

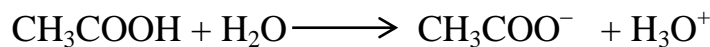
توازن الحامض – القاعدة في الماء:-

تتفكك او تتأين الحوامض والقواعد في الماء وتعتمد الكمية المتأينة على قوة الحامض او القاعدة. ويتفكك الالكتروليت القوي كلياً اما الالكتروليت الضعيف فيتفكك جزئياً.

يعتبر حامض الهيدروكلوريك حامضاً قوياً حيث يتأين تأيناً كاملاً كما في المعادلة التالية:



اما حامض الخليك فهو حامض ضعيف يتأين جزئياً كما مبين في المعادلة التالية:



ويمكن توضيح ثابت التوازن لهذا التفاعل بالمعادلة التالية:

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{H}_2\text{O}]} \dots(1)$$

حيث ان K_a تمثل ثابت الحامضية (Acidity constant)

وبما ان الماء النقي يتأين قليلاً لذلك يحذف من المعادلة (1) وتصبح المعادلة كالتالي:

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

مثال/ احسب pH و pOH لمحلول حامض الخليك الذي تركيزه $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ علماً ان ثابت تأين الحامض يساوي (1.75×10^{-5}) ؟



$$\begin{array}{ccc} 1 \times 10^{-3} & 0 & 0 \\ (1 \times 10^{-3} - x) & x & x \end{array}$$

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{OAC}^-]}{[\text{HOAC}]}$$

$$1.75 \times 10^{-5} = \frac{X^2}{1 \times 10^{-3} - X}$$

* لإيجاد الجواب بصورة تقريبية يهمل x من مقام المعادلة الاخيرة.

$$X = 1.32 \times 10^{-4} \text{ M} = [\text{H}^+]$$

$$\text{pH} = -\log (1.32 \times 10^{-4})$$

$$= 4 - \log 1.32 = 4 - 0.12 = 3.88$$

$$\text{pOH} = 14 - 3.88 = 10.12$$

س// احسب pH و pOH لمحلول الامونيا الذي تركيزه $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ عندما يكون ثابت تأين القاعدة (1.75×10^{-5}) عند درجة 25 °C؟

الاملاح والتحلل المائي للأملح :-Salts and Hydrolysis of Salts

الاملاح: هي مركبات ايونية تنتج من اتحاد ايونات موجبة من القاعدة (فلز او جذر امونيوم NH_4) مع ايونات سالبة من الحامض لذلك ناتج التفاعل متعادل كهربائياً (خالٍ من الشحنات). الايونات المكونة للأملح يمكن ان تكون لاعضوية مثل الكلوريد, او عضوية مثل الخلات, او يمكن ان تكون احادية الذرة مثل الفلوريد او تكون متعددة الذرات مثل الكبريتات.

طرق تحضير الأملاح :-

يمكن تحضير الأملاح بالطرق التالية :

1. تفاعل فلز مع لافلز
 $Mg + Cl_2 \rightarrow MgCl_2$
2. تفاعل حامض مع قاعدة
 $Ca(OH)_2 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + 2H_2O$
3. إحلال فلز محل هيدروجين حامض
 $Mg + H_2SO_4 \rightarrow MgSO_4 + H_2 \uparrow$
4. تبادل الجذور
 $NaCl + AgNO_3 \rightarrow NaNO_3 + AgCl \downarrow$

ملاحظة:

● من القواعد القوية : $Ca(OH)_2$, KOH , $NaOH$
● من القواعد الضعيفة : هيدروكسيد الأمونيوم NH_4OH ، هيدروكسيد النحاس $Cu(OH)_2$ ، الانيلين (ماصيغته الكيميائية).

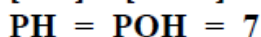
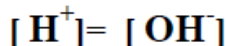
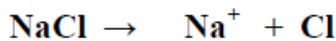
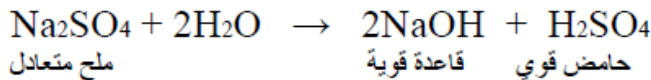
● من الحوامض القوية : HBr ، HNO_3 ، HCl ، H_2SO_4

● من الحوامض الضعيفة: $HCOOH$ ، CH_3COOH ، HCN ، HF

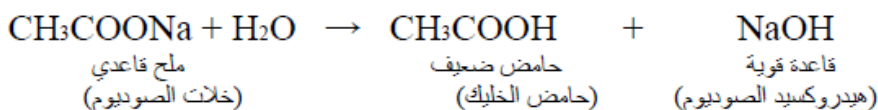
أصناف للأملح :-

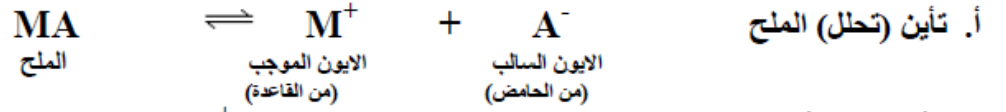
تعتمد خواص الأملاح على خواص الايونات السالبة والايونات الفلزية الموجبة فيها بعد تحللها مائياً" وبذلك فان الأملاح تكون على أربعة أصناف:-

(أ) الأملاح المتعادلة : وهي الأملاح المشتقة من حامض قوي وقاعدة قوية مثل $NaCl$, KCl حيث تتأين تماماً تماماً في الماء (ملائهاية $K_h = 1$) لكونها (الكتروليتات قوية) ويكون محلولها المائي متعادلاً".

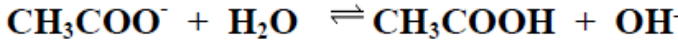
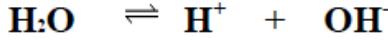
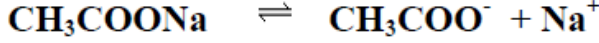


(ب) الأملاح القاعدية : وهي الأملاح المشتقة من حامض ضعيف وقاعدة قوية (ويكون محلولها المائي قاعدياً) (مثل خلات الصوديوم و فورمات الصوديوم):-



خطوات التحلل المائي :

ج. تفاعل الايون الذي مصدره (القاعدة او الحمض) الضعيف لكون قرين قوي مع الماء حيث يتبقى H_3O^+ أو H^+ في المحيط الحمضي و OH^- في المحيط القاعدي

ثابت التحلل المائي للملح K_h

$$K_h = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{[\text{Acid}] [\text{Base}]}{\text{unhydrolyzed Salt}}$$

$$K_h = \frac{K_w}{K_a}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_w K_a}{C}}$$

$$\text{PH} = \frac{1}{2} \text{PKw} + \frac{1}{2} \text{PKa} + \frac{1}{2} \text{Log C}$$

كما أنه في حالة تأين الأحماض أو القواعد الضعيفة فإنه يمكن التعبير عن ثابت التأين K_a ، K_b باستخدام المعادلة السابقة كالآتي :

$$pK_a = -\log K_a$$

$$pK_b = -\log K_b$$

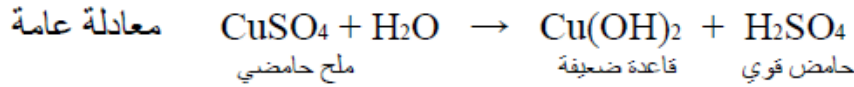
مثال // احسب الأس الهيدروجيني PH و K_h لمحلول سيانيد البوتاسيوم 0.01 M KCN علماً إن $K_a(\text{KCN}) = 7 \times 10^{-10}$ ؟

$$\text{PH} = \left(\frac{1}{2} \times 14 \right) + \frac{1}{2} (10 - \text{Log } 7) + \frac{1}{2} \times -2$$

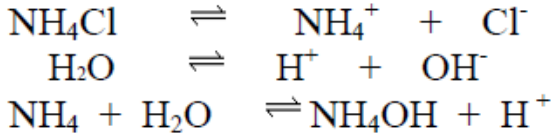
$$\text{PH} = 7 + 4.57 - 1 = 10.57$$

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{7 \times 10^{-10}} = 1.4 \times 10^{-5}$$

(ج) الأملاح الحامضية : وهي الأملاح المشتقة من حامض قوي وقاعدة ضعيفة مثل NH_4Cl و $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ حيث يكون محلولها المائي حامضياً :-



خطوات التحلل المائي :



$$K_h = \frac{[\text{Base}] [\text{Acid}]}{[\text{unhydrolyzed Salt}]} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] [\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$K_h = \frac{K_w}{K_b}$$

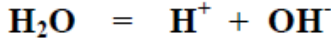
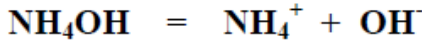
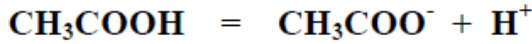
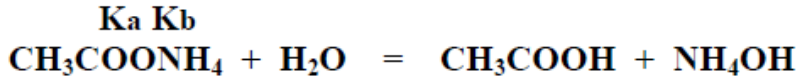
$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_w C}{K_b}}$$

$$\text{PH} = \frac{1}{2} \text{PK}_w - \frac{1}{2} \text{PK}_b - \frac{1}{2} \text{Log C}$$

مثال: احسب الأس الهيدروجيني PH وثابت التحلل المائي للملح K_h لمحلول NH_4Cl 0.01 M
علماً إن $K_{b\text{NH}_4\text{Cl}} = 1.8 \times 10^{-5}$ ؟

(د) الأملاح المشتقة من قاعدة ضعيفة وحامض ضعيف مثل خلات الأمونيوم و فورمات الأمونيوم حيث يكون محلولها المائي أما (متعادلا " إذا كان $K_a = K_b$) أو أن يكون حامضيا" أو قاعديا" (إذا كان K_a لا يساوي K_b) وان K_h لا يعتمد على تركيز الملح C ؟

$$K_h = \frac{K_w}{K_a K_b}$$



$$PH = \frac{1}{2} PK_w + \frac{1}{2} PK_a - \frac{1}{2} PK_b$$

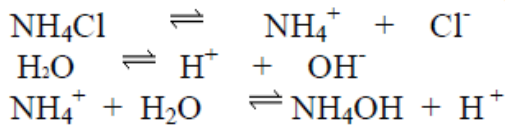
ملاحظة : يتضح مما سبق ان التناسب عكسي بين (K_a او K_b) مع K_h ; حيث انه كلما كان (K_a او K_b) صغيرا" كان K_h كبيرا" والملح يتحلل مائيا" بدرجة اكبر .

مثال// احسب PH و K_h لمحلول فورمات الأمونيوم 0.05 N علماً إن $K_a(HCOOH) = 1.77 \times 10^{-4}$ ، $K_b = 1.79 \times 10^{-5}$ ؟

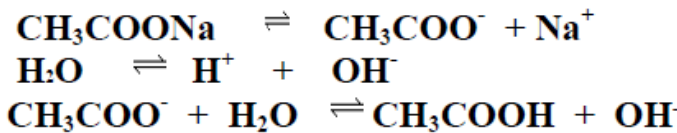
اسئلة محلولة

س: ناقش ماذا يحدث عند إذابة كلوريد الأمونيوم NH_4Cl في الماء ؟

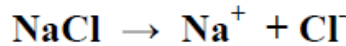
ج : يتأين كلوريد الأمونيوم NH_4Cl عند ذوبانه في الماء بعد ذلك يتفاعل ايون الأمونيوم NH_4^+ (حامض قرين قوي لان مصدره قاعدة ضعيفة حسب نظرية برونشترند) مع الماء فيتحلل H_3O^+ أو H^+ فيؤدي الى ان يكون المحلول ذو تأثير حامضي في الدلائل الكيميائية .



س: لماذا يكون المحلول المائي لخلات الصوديوم CH_3COONa قاعديا" ؟
ج: المحلول قاعدي لان الملح مشتق من حامض ضعيف وقاعدة قوية حيث يبقى ايون OH^- في المحلول



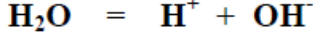
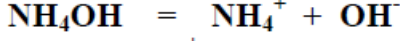
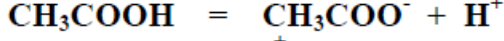
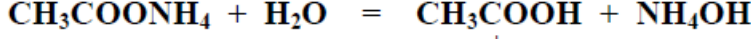
س : لماذا لا يتحلل ملح كلوريد الصوديوم NaCl مائيا" ؟



ج:

لان هذا الملح مشتق من حامض قوي HCl وقاعدة قوية NaOH لذلك فان كلا القريين الناتجين عنهما يكونان ضعيفان فلا يتفاعلان مع الماء .

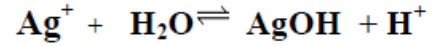
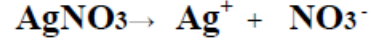
س : علل لماذا يكون المحلول المائي لخلات الأمونيوم متعادل التأثير في الدلائل الكيميائية؟
 ج : ان المحلول المائي لخلات الامونيوم متعادل التأثير في الدلائل الكيميائية وذلك لتخلف
 H^+ , OH^- بتراكيز متساوية حيث ان ($K_b = K_a$)



س: علل لماذا لا تتغير قيمة P^H الماء النقي (المقطر) عند إذابة نترات البوتاسيوم KNO_3 فيه ؟
 ج: ان هذا الملح مشتق من حامض قوي HCl وقاعدة قوية KOH لذا فان محلوله المائي
 متعادل وقيمة $P^H=7$. لذلك يبقى المحلول متعادل ولا تتغير قيمة P^H الماء النقي وهي 7 .



س: لماذا تنخفض قيمة قيمة P^H الماء النقي (المقطر) عند إذابة نترات الفضة $AgNO_3$ فيه ؟
 ج. ان هذا الملح مشتق من حامض قوي HNO_3 وقاعدة ضعيفة $AgOH$ لذا فان محلوله
 المائي حامضي فتتخفض قيمة P^H الى اقل من 7 حيث يتبقى H^+ في المحلول .



س: ناقش مع المعادلات ماذا يحدث عند إذابة سيانيد البوتاسيوم KCN في الماء ؟
 س : علل: لماذا تزداد قيمة PH الماء النقي عند إذابة فلوريد البوتاسيوم KF فيه ؟

٤. عدد الأكسدة Oxidation number:

عدد الأكسدة يساوي الشحنة الموجودة على الأيون و من السهل تحديد عدد الأكسدة في الأيونات أحادية الذرة مثل Fe^{2+} و S^{2-} غير أن تحديد عدد الأكسدة ليس بهذه السهولة بالنسبة للأيونات متعددة الذرات. لتحديد عدد الأكسدة نتبع القواعد التالية:

أ. عدد الأكسدة للعناصر النقية على أي حال كانت هو دائماً يساوي صفراً مثال ذلك Ar, Cl_2, P_4 و S_8 .
ب. عدد الأكسدة لعنصر الأوكسجين في جميع مركباته يساوي (-2) ماعداً في فوق الأكاسيد (Peroxides) فهو (-1).

أمثلة ل (-2): H_2O, Fe_2O_3

أمثلة ل (-1): H_2O_2, Na_2O_2

ج. عدد الأكسدة للهيدروجين في جميع مركباته يساوي (+1) ماعداً في مركباته مع الفلزات فهو (-1).

أمثلة ل (+1): H_2S, NH_3

أمثلة ل (-1): BaH_2, LiH

د. يتم حساب عدد الأكسدة لجميع العناصر الأخرى بحيث يكون مجموع أعداد الأكسدة للذرات المكونة للمركب أو الأيون مساوياً لشحنة المركب أو الأيون.

مثال ١: احسب عدد الأكسدة ل Cl في أيون البيروكلورات ClO_4^- Perchlorate.

الحل:

نفترض $x =$ عدد الأكسدة ل Cl.

$$(4 \times -2) + x = -1$$

$$(-8) + x = -1$$

$$x = +7$$

مثال ٢: احسب عدد الأكسدة لـ Cr في أيون البيكرومات $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.
الحل:

نفترض $x =$ عدد الأكسدة لـ Cr.

$$(2x) + (7 \cdot -2) = -2$$

$$2x - 14 = -2$$

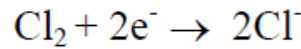
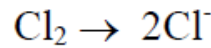
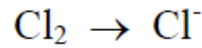
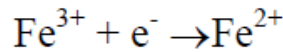
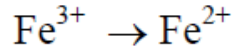
$$2x = -2 + 14$$

$$2x = +12$$

$$x = +6$$

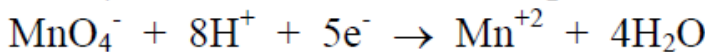
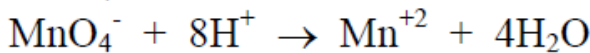
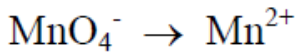
٥. المعادلات النصفية Half-equations:

٥. ١ أمثلة لمعادلات نصفية:

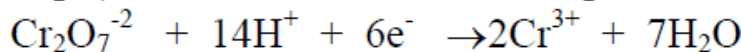
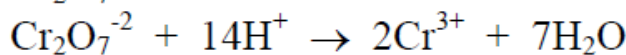
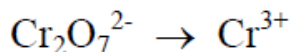


٥. ٢ في وسط حمضي:

- أيون البرمنجنات (MnO_4^-) Permanganate ion:

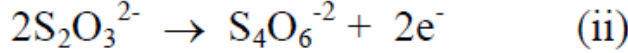
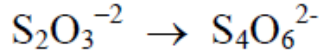
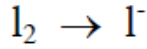


- أيون البيكرومات ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) Dichromate ion:

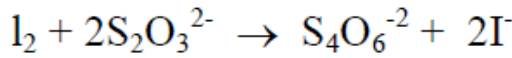


٥ - ٣ استخدام المعادلات النصفية للحصول على معادلة كاملة:

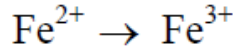
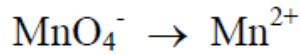
مثال ١: اكتب المعادلة الكاملة فيما يلي:



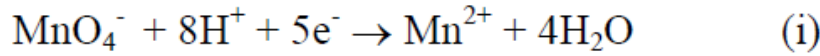
بجمع (i) و (ii) نتحصل على:



مثال ٢: اكتب المعادلة الكاملة فيما يلي:



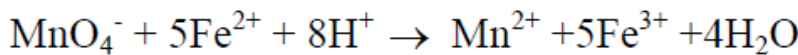
الحل:



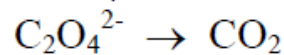
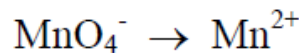
بضرب (ii) في ٥ نتحصل على الآتي:



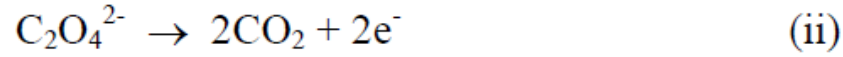
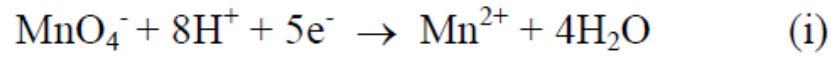
و بجمع (i) و (iii) نتحصل على الآتي:



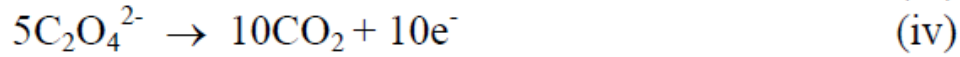
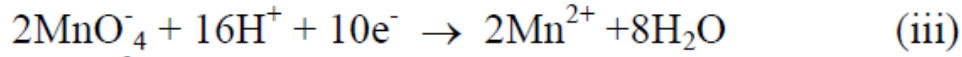
مثال ٣: اكتب المعادلة الكاملة فيما يلي:



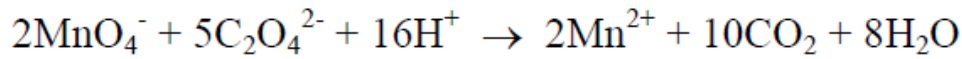
الحل:



بضرب (i) في ٢ و بضرب (ii) في ٥ نتحصل على الآتي:



بجمع (iii) و (iv) نتحصل على:



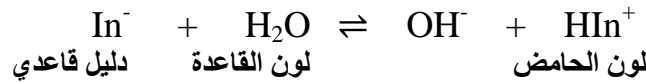
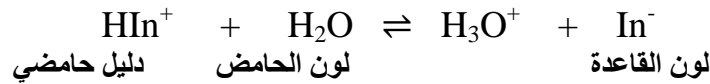
الدلائل -Indicators-

هي مواد عضوية يتغير لونها في المحيط الحامضي عن لونها في المحيط القاعدي او المتعادل مثل الفينولفثالين, المثيل الاحمر... الخ.

الدلائل المستعملة في تسحيحات التعادل (الحامض- القاعدة) Acid-Base Indicators-

هي مركبات عضوية تتصرف كحوامض او قواعد ضعيفة. يتغير لونها او تحدث تعكيراً او تعطي وميضاً عند pH معينة بعد اضافة حامض او قاعدة كما تستعمل في تعيين نقطة التكافؤ او نقطة التعادل او نقطة النهاية اثناء تسحيح محلول قاعدي مع محلول قياسي حامضي والعكس.

تصحب تفاعلات تفكك الدلائل او تفاعلات اتحاد الدلائل تغيرات في تركيبها الداخلي مما يسبب التغيرات في اللون.

**تسحيح حامض قوي مع قاعدة قوية:-****Titration of Strong Acid with Strong Base:-**

تتأين المادتان المسححة والمحللة تأيناً تاماً في حالة تسحيح حامض قوي مع قاعدة قوية.

على سبيل المثال تسحيح 50 مل من 0.05 مولاري HCl مع 0.1 مولاري NaOH

- قبل اضافة القاعدة, المحلول يتكون من 0.05 مولاري HCl لذلك:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (0.05) = 1.3$$

- بعد اضافة 10 مل من القاعدة NaOH تركيز H_3O^+ يقل نتيجة التفاعل مع القاعدة NaOH والتخفيف, لذلك:

$$\frac{\text{عدد مولات الحامض HCl المتبقية بعد اضافة القاعدة}}{\text{حجم المحلول الكلي}} [\text{HCl}]$$

$$= \frac{\text{عدد مولات HCl الاصلية} - \text{عدد مولات NaOH المضافة}}{\text{حجم المحلول الكلي}}$$

$$= \frac{(0.1 \times 10) - (0.05 \times 50)}{(10 + 50)}$$

$$2.5 \times 10^{-2} \text{ M} = \frac{(1 - 2.5) \text{ mmole}}{60 \text{ ml}}$$

- بعد اضافة 25 مل من NaOH (نقطة التكافؤ):

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_w} = \sqrt{1 \times 10^{-14}} = 1 \times 10^{-7} \text{ M}$$

pH = 7 محلول متعادل

- بعد اضافة 25.1 مل من القاعدة:

المحلول الان يحتوي على زيادة من NaOH لذلك يكون تركيز NaOH كالتالي:

$$[\text{NaOH}] = \frac{\text{عدد مولات NaOH المضافة} - \text{عدد مولات HCl الاصلية}}{\text{حجم المحلول الكلي}}$$

$$1.33 \times 10^{-4} \text{ M} = \frac{(0.05 \times 50) - (0.1 \times 25.1)}{75.1} =$$

$$[\text{OH}^-] = C_{\text{NaOH}} = 1.33 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = -\log(1.33 \times 10^{-4}) = 3.88$$

$$\text{pH} = 14 - 3.88 = 10.12$$

يمكن حساب تراكيز Na^+ و Cl^- بواسطة:

$$\frac{C_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{NaOH}} + V_{\text{HCl}}} = [\text{Na}^+]$$

$$\frac{C_{\text{HCl}} \times V_{\text{HCl}}}{V_{\text{NaOH}} + V_{\text{HCl}}} = [\text{Cl}^-]$$

عند نقطة التكافؤ $[\text{Cl}^-] = [\text{Na}^+]$

مثال// احسب الـ pH خلال معايرة 50 ml من 0.05 M NaOH مع 0.1 M HCl بعد اضافة الحجم التالية من الحامض: (a) 24.5 ml (b) 25 ml (c) 25.5 ml

الحل/

(a) عند اضافة 24.5 ml (H_3O^+) يكون صغير جداً

$$[\text{NaOH}] = \frac{\text{عدد مولات NaOH الاصلية} - \text{عدد مولات HCl المضافة}}{\text{حجم المحلول الكلي}}$$

$$6.71 \times 10^{-4} \text{ M} = \frac{(0.1 \times 24.5) - (0.05 \times 50)}{24.5 + 50} =$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_w / [\text{OH}^-]$$

$$= 1 \times 10^{-14} / 6.71 \times 10^{-4} = 1.49 \times 10^{-11} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log (1.49 \times 10^{-11}) = 10.88$$

(b) This is eq. point $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_w} = \sqrt{1 \times 10^{-14}} = 1 \times 10^{-7} \text{ M} \quad \text{pH} = 7$$

(c) At 25.5 ml

$$6.62 \times 10^{-4} \text{ M} = \frac{(0.05 \times 50) - (0.1 \times 25.5)}{75.5} = C_{\text{HCl}} = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\text{pH} = -\log (6.62 \times 10^{-4}) = 3.18$$

تسحيح حامض ضعيف مع قاعدة قوية:-

Titration of Strong Acid with Strong Base:-

مثل كل التسحيحات تعتمد على التفاعل الكيميائي بين المادة المسححة والمادة المحللة على سبيل المثال:

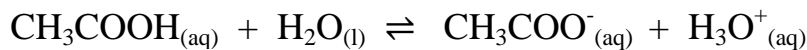
عند تسحيح 50 مل من 0.1 مولاري حامض الخليك مع 0.1 مولاري هيدروكسيد الصوديوم. نبدأ بحساب حجم القاعدة اللازم للوصول الى نقطة التكافؤ.

$$\text{عدد مولات NaOH} = \text{عدد مولات CH}_3\text{COOH}$$

$$M_b \cdot V_b = M_a \cdot V_a$$

$$V_b = \frac{M_a \cdot V_a}{M_b} = \frac{50 \text{ ml} \times 0.1 \text{ M}}{0.1 \text{ M}} = 50 \text{ ml}$$

- قبل اضافة اي قاعدة (0 ml) نحسب pH المحلول كالتالي:



$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$1.75 \times 10^{-5} = \frac{X^2}{0.1 - X} \quad \longrightarrow \quad X = 1.32 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log (1.32 \times 10^{-3}) = 2.88$$

- عند اضافة القاعدة NaOH المحلول هنا يتكون من حامض ضعيف [HA] وقاعدته القوية [A⁻], قيمة pH تحسب من القانون التالي:

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

- قبل نقطة التكافؤ: تركيز حامض الخليك غير المتفاعل هو :-

$$\frac{\text{عدد مولات الحامض الاصيلي}}{\text{حجم المحلول الكلي}} = [\text{CH}_3\text{COOH}]$$

$$\frac{(M_b V_b) - (M_a V_a)}{(V_b + V_a)}$$

وتركيز الخلات هو:-

$$\frac{\text{عدد مولات القاعدة المضافة}}{\text{حجم المحلول الكلي}} = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$$

$$\frac{(M_b V_b)}{(V_b + V_a)} =$$

- بعد اضافة 10 مل من NaOH تركيز الحامض هو:-

$$[\text{HA}] = 0.0667 \text{ M} = \frac{(0.1 \times 10) - (0.1 \times 50)}{(10 + 50)} = [\text{CH}_3\text{COOH}]$$

وتركيز الخلات هو:-

$$[\text{A}^-] = 0.0167 \text{ M} = \frac{(0.1 \times 10)}{60} = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$$

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$= 4.76 + \log 0.0167 / 0.0667 = 4.16$$

H.W

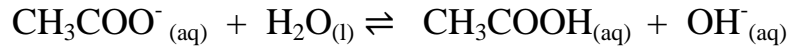
س/ احسب pH بعد اضافة 23 مل من القاعدة NaOH ؟

- عند نقطة التكافؤ (عند اضافة 50 مل من NaOH):-

$$0.05 \text{ M} = \frac{(0.1 \times 50)}{100} = \frac{\text{مولات } (\text{CH}_3\text{COOH})}{V_T} = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w K_a}{C}}$$

$$pH = \frac{1}{2} pK_w + \frac{1}{2} pK_a + \frac{1}{2} \text{Log } C$$



$$K_b = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]}$$

$$5.71 \times 10^{-6} = \frac{X^2}{0.05 - x} \quad \longrightarrow \quad X = [OH^-] = 5.34 \times 10^{-6} M$$

$$pOH = -\log(5.34 \times 10^{-6}) = 8.73$$

$$pH = 14 - 8.73 = 5.27$$

بعد نقطة التكافؤ:-

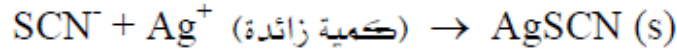
عند اضافة 60 مل من NaOH :

$$\frac{\text{عدد مولات القاعدة المضافة} - \text{عدد مولات الحامض الاصلية}}{V_T} = [OH^-]$$

H.W

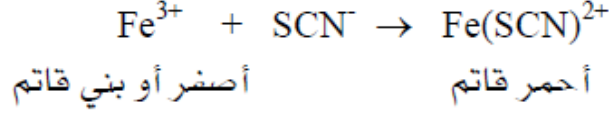
اكمل الجواب pH = ???

$$0.009 M = \frac{(0.1 \times 50) - (0.1 \times 60)}{110} =$$

تفاعل المعايرة الخلفية Back Titration

عند نقطة التكافؤ فإن أول قطرة زائدة من أيون الثيوسيانات سوف تتفاعل مع أيون الحديد.

الثلاثي (الدليل) حسب التفاعل التالي:



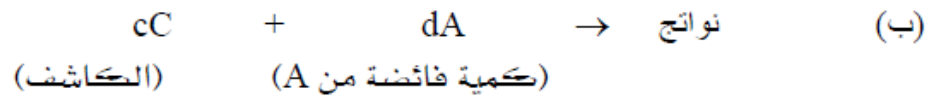
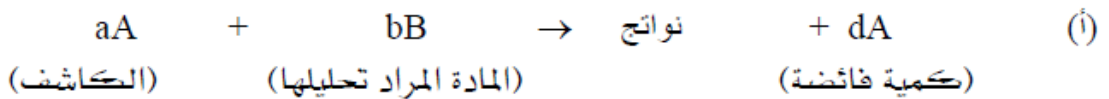
. ملاحظة: يجب ترشيح و إبعاد راسب كلوريد الفضة من تفاعل المعايرة الأولى قبل إجراء المعايرة الخلفية

و يمكن معرفة حسابات المعايرة الخلفية من المثال التالي:

مثال ١: تم تحليل عينة لتقدير الكلوريد بطريقة فولهارد ، حيث أضيف ٤٠ مل من نترات الفضة (كمية زائدة) بتركيز 0.1234 مولار إلى محلول العينة ثم تمت معايرة نترات الفضة الفائضة باستخـذ الثيوسيانات (معايرة خلفية) و كان حجم الثيوسيانات عند نقطة التكافؤ 12.2 مل علما بأن مولا Molarity الثيوسيانات تساوي 0.0930 مولار. احسب عدد ملمولات Millimoles الكلوريد في العينة احسب النسبة المئوية إذا كان وزن العينة 300 ملجم.

الحل:

يجب أولاً وضع قانون عام لهذا النوع من المعايرات الخلفية بالخطوات التالية:



يحسب عدد ملمولات المادة A الذي تم تفاعلها مع المادة B يمكن حسابه كالاتي:

$$\text{Number millimoles A} = (\text{volume A} \times \text{Molar A}) - (\text{volume C} \times \text{molar C})$$

$$\text{Number millimoles B} = \text{number millimoles A} \times \frac{b}{a}$$

$$\%B = \frac{\text{Number millimoles A} \times \frac{b}{a} \times \text{atomic weight A} \times 100}{\text{Sample weight}}$$

في المثال أعلاه: A: نترات الفضة ، B: الكلوريد ، C: الثيوسيانات.

يحسب عدد ملمولات نترات الفضة المتفاعل مع الكلوريد كالتالي:

$$\text{Number millimoles AgNO}_3 = (40 \times 0.1234) - (12.2 \times 0.093)$$

$$\text{Number millimoles AgNO}_3 = 4.94 - 1.13$$

$$\text{Number millimoles AgNO}_3 = 3.81 \text{ millimoles}$$

عدد ملمولات الكلوريد:

$$\text{Number millimoles Cl}^- = 3.81 \times \frac{1}{1}$$

$$\text{Number millimoles Cl}^- = 3.81 \text{ millimoles}$$

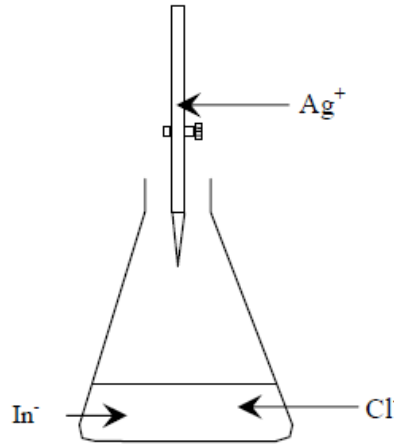
النسبة المئوية للكلوريد:

$$\% \text{ Cl}^- = \frac{3.81 \times 35.4 \times 100}{300}$$

$$\% \text{ Cl}^- = 44.96\%$$

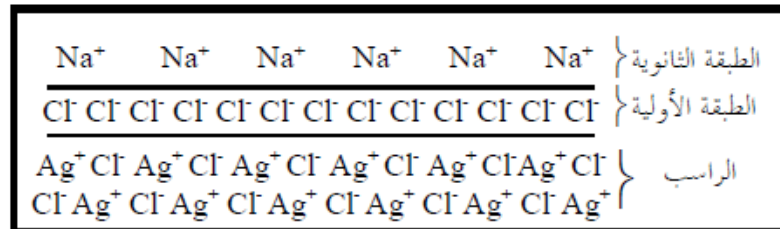
٣ - ٢ طريقة فاجان Fajan's method:

الدليل المستخدم هنا (دليل الفلوريسين) Fluorescein indicator من الأدلة التي تمتز على سطح الراسب عند نقطة التكافؤ ولا يحدث له تفاعل مع المحلول المعاير كما في حالة أدلة طريقة موهر و فولهارد (الشكل ٣).



الشكل ٣: طريقة فاجان لتقدير الكلوريد بواسطة محلول قياسي من نترات الفضة

- يضاف محلول نترات الفضة القياسي من السحاحة على محلول الكلوريد مثلا في دورق المعايرة الذي يحتوي أيضا على أنيون الدليل In^- .
- قبل نقطة التكافؤ: يوجد الكلوريد بكثرة في دورق المعايرة لذا تكون Cl^- هي الطبقة الأولية الممتزة Adsorbed على سطح راسب كلوريد الفضة والتي تتناظر مع أنيون الدليل ، و عليه تكون الطبقة الثانوية الممتزة هي أيونات موجبة كالكالسيوم (الشكل ٤).



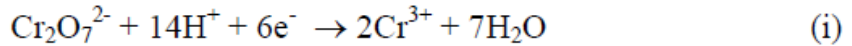
الشكل ٤: ترتيب الطبقات قبل نقطة التكافؤ

مثال على طريقة اليود غير المباشرة:

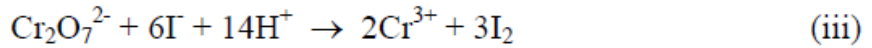
عينة وزنها 0.2 جم بها مادة الكروم Cr^{3+} تمت أكسدتها إلى البيكرومات $Cr_2O_7^{2-}$ ، ثم أضيف إليها كمية زائدة من يوديد البوتاسيوم KI، اليود المتحرر (لتفاعل اليوديد I^- مع البيكرومات) تمت معايرته مع الثيوكبريتات $S_2O_3^{2-}$ القياسي تركيزه 0.1 مولار فإن كان حجم الثيوكبريتات عند نقطة التكافؤ يساوي 22.15 مل، احسب عدد مولات الكروم ثم احسب النسبة المئوية.

الحل:

قبل البدء بالحل لابد من كتابة المعادلات ووزنها لمعرفة عدد المولات المتفاعلة:



بضرب المعادلة (ii) $\times 3$ وجمعها نحصل على المعادلة التالية:



المعادلة رقم (iii) تمثل تفاعل البيكرومات مع يوديد البوتاسيوم KI قبل المعايرة. أما المعادلة التالية فتمثل

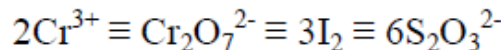
تفاعل المعايرة:



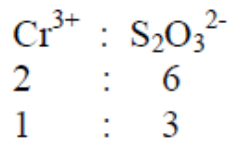
بجمع (iv) و (v) نحصل على:



نسب التفاعل قبل المعايرة وبعدها يكون كما يلي:



و عليه يكون:



لحساب عدد مولات الكروم نحسب أولا عدد مولات $S_2O_3^{2-}$.

$$\text{number of } S_2O_3^{2-} \text{ moles} = \frac{22.15}{1000} \times 0.1$$

$$\text{number of } S_2O_3^{2-} \text{ moles} = 2.215 \times 10^{-3} \text{ moles}$$

ثانيا نحسب عدد مولات Cr^{3+} .

$$\text{number of } Cr^{3+} \text{ moles} = \frac{1}{3} \times \text{number of } S_2O_3^{2-} \text{ moles}$$

$$\text{number of } Cr^{3+} \text{ moles} = \frac{1}{3} \times 2.215 \times 10^{-3}$$

$$\text{number of } Cr^{3+} \text{ moles} = 7.38 \times 10^{-4} \text{ moles}$$

نحسب الآن النسبة المئوية للكروم:

$$Cr^{3+} (\%) = \frac{\text{number of moles} \times \text{atomic weight} \times 100}{\text{sample weight (g)}}$$

$$Cr^{3+} (\%) = \frac{7.38 \times 10^{-4} \times 52.0 \times 100}{0.2}$$

$$Cr^{3+} (\%) = 19.19\%$$

العوامل المختزلة وتطبيقاتها Reducing agents and applications

يجب ملاحظة أن معظم العوامل المختزلة تتفاعل مع الأكسجين الجوي و تتم أكسدتها، أي أنها غير ثابتة. لذا لا تستخدم في التقدير المباشر للعوامل المؤكسدة بل تستخدم غالبا في طرق التقدير الغير مباشرة و من هذه العوامل:

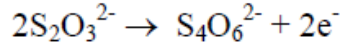
٨ - ١ محاليل الحديد الثنائي (Iron (II):

يتم تحضيره غالبا من كبريتات الحديد الثنائي الأمونية $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ و لأن Fe^{2+} يتأكسد بسهولة بالأكسجين في المحاليل المتعادلة لذا يتم تحضيره في وسط حمضي (0.5 مولار من حمض الكبريتيك) علما بأن هذا يكون ثابتا ربما ليوم واحد فقط.

من تطبيقاته الغير مباشرة، تقدير تركيز الكثير من المواد المؤكسدة مثل الكرومات، السيريوم، الألمنيوم و النترات، حيث تضاف كمية زائدة من Fe^{2+} القياسي للمادة المراد تقديرها ثم يتبعها معايرة ما زاد عن التفاعل مع كرومات البوتاسيوم مثلا و من ثم يتم معرفة تركيز المادة.

٨ - ٢ ثيوكبريتات البوتاسيوم Potassium thiosulfate:

لا يعتبر ثيوكبريتات البوتاسيوم $K_2S_2O_3$ من المواد القياسية الأولية بسبب (١) وجود ماء التبلور (٢) و لكونه يتحلل ببطء عند تخزينه. و تتم أكسدته إلى $S_4O_6^{2-}$ بفعل العوامل المؤكسدة:



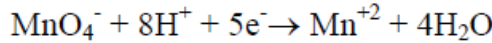
يتم استخدامه في الطرق الغير مباشرة حيث يستخدم في معايرات المواد المؤكسدة التي تتحرر فيها اليود.

أدلة معايرات الاكسدة والاختزال Redox titration indicators

من الواضح أنه في معايرات الأكسدة والاختزال يمكن تعيين نقطة النهاية للمعايرات عن طريق رسم العلاقة بين الجهد وحجم المحلول كما تم توضيحه من قبل. إلا أنه من الأسهل استخدام الأدلة الكيميائية، وهناك ثلاثة أنواع: الدليل الذاتي، الأدلة النوعية و أدلة الأكسدة و الاختزال الحقيقية.

٩ - ١ الدليل الذاتي Self indicator:

برمنجنات البوتاسيوم $KMnO_4$ يمتاز بلونه البنفسجي الغامق و الذي يتحول بفعل العوامل المختزلة مثل Fe^{2+} إلى Mn^{2+} عديم اللون حسب التفاعل التالي:

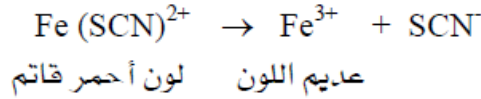


لذا عند استخدام برمنجنات البوتاسيوم كعامل مؤكسد في معايرات الأكسدة و الاختزال لا نحتاج إلى دليل خارجي بل نستخدم الخاصية المذكورة أعلاه كدليل ذاتي. فعند إضافة البرمنجنات (من السحاحة) إلى محلول المادة المختزلة مثل Fe^{2+} (في الدورق) في وسط حمضي فإن المحلول سيظل عديم اللون و ذلك لتحول MnO_4^- إلى Mn^{2+} حسب التفاعل أعلاه و لكن عند نقطة النهاية (اختفاء Fe^{2+} و تحويله إلى Fe^{3+}) فإن أول قطرة زائدة من MnO_4^- سوف تحول لون المحلول إلى لون MnO_4^- البنفسجي دالا على نهاية المعايرة.

٩ - ٢ الأدلة النوعية Specific indicators:

يعتبر النشا من أشهر الأمثلة لهذا النوع من الأدلة و الذي يعطي مركباً معقداً ذا لون أسود مزرق مع اليود. هذا اللون الناتج يعطي دلالة على نهاية التفاعل في المعايرات التي يتحرر أو يختفي فيها اليود عند نقطة التكافؤ.

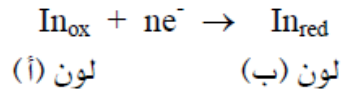
و من الأمثلة الأخرى أيون الثيوسيانات SCN^- . فمثلا في معايرة الحديد الثلاثي Fe^{3+} (في الدورق) مع محلول التيتانيوم Ti^{3+} (في السحاحة) نشاهد اختفاء لون الدليل الأحمر القاتم المعقد للحديد الثلاثي مع الدليل $Fe(SCN)_2^{2-}$ عند نقطة النهاية و ذلك بسبب أن أول قطرة زائدة من Ti^{3+} بعد نقطة التكافؤ تتفاعل مع Fe^{3+} المرتبط بـ SCN^- لذا يتسكك معقد الدليل مع Fe^{3+} حسب التفاعل التالي:



يجب ملاحظة أن الأدلة النوعية و الدليل الذاتي يعتمدان في عمليهما (تغيير لون الدليل) على طبيعة المادة المعيارية و المراد تحليلها و لا يعتمدان على جهد محلول المعيارية عند نقطة النهاية.

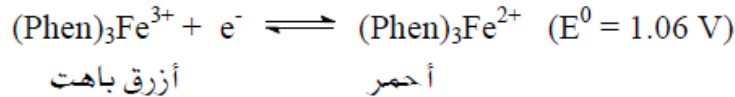
٩ - ٣ أدلة الأكسدة و الاختزال الحقيقية True oxidation-reduction indicators :

هذه مواد يتغير لونها من خلال أكسدتها أو اختزالها ، أي أن لون هذه الأدلة يعتمد على جهد محلول المعيارية ، علما بأن لون شكلها المؤكسد يختلف عن لون شكلها المختزل.



من أهم أنواع هذه الأدلة ، دليل معقد 10,1 فنانثرولين الحديد (II) و يسمى اختصارا بـ فروين و يعطى الرمز $(\text{Phen})_3\text{Fe}^{2+}$.

هذا الدليل يتحول من شكله المؤكسد إلى شكله المختزل في جهد قدره 1.06 V و يتغير لونه من أزرق إلى أحمر.



و لغرض اختيار أدلة الأكسدة و الاختزال الحقيقية لابد من توفر شرطين و هما (١) معرفة جهد قطب الدليل القياسي و (٢) معرفة جهد تفاعل المعيارية E. فمثلا في معايرة الحديد الثنائي Fe^{2+} مع السيريوم الرباعي Ce^{4+} نجد أن جهد الخلية (المعايرة) عند نقطة التكافؤ يساوي 1.10 V ، و من الجدول التالي نجد أن الدليل المناسب لهذه المعايرة هو دليل معقد 10,1 فنانثرولين الحديد (II) (فروين).

الجدول (١) : أمثلة لأدلة الأكسدة و الاختزال الحقيقية

اسم الدليل	لون الشكل المؤكسد	لون الشكل المختزل	$E^0\text{In}$
معقد ١٠,١ فنانثرولين الحديد II	أزرق	أحمر	+1.1V
حامض ثنائي فينيل أمين	أحمر بنفسجي	عديم اللون	+0.85V
المثيلين الأزرق	أزرق	عديم اللون	+0.28V

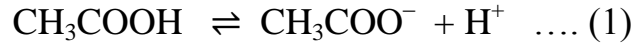
المحاليل المنظمة (محاليل البفر) -Buffer Solutions-

هي المحاليل التي تقاوم التغيير في الأس الهيدروجيني عند اضافة كمية قليلة من حامض قوي او قاعدة قوية او عند التخفيف وهو يتكون من حامض ضعيف وملحه او قاعدة ضعيفة وملحها.

وتعتمد قدرة المحلول المنظم على عاملين هما:

1. النسبة بين تركيز الحامض الضعيف والملح حيث تصل القدرة الى نهايتها العظمى عندما تتساوى هذه النسبة ويحدث ذلك عند منتصف المعايرة حيث تكون $pH = pKa$.
2. درجة تركيز كل من الحامض الضعيف والملح حيث تزداد القدرة كلما زادت درجة التركيز.

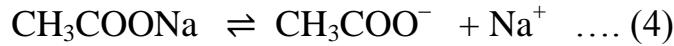
ولحساب الأس الهيدروجيني للمحاليل المنظمة نفرض ان لدينا محلول منظم يتكون من حامض الخليك وخلات الصوديوم فإن الحامض يتأين جزئياً ويعبر عن ذلك بالصورة التالية:



$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]} \dots (2)$$

$$[H^+] = K_a \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} \dots (3)$$

اما خللات الصوديوم فأنها سوف تتأين كما يلي:



من المعادلة (1) يتضح ان:

تركيز حامض الخليك غير المتأين = تركيز حامض الخليك - تركيز ايون الهيدروجين

تركيز ايون الخللات في المحلول = تركيز خللات الصوديوم + تركيز ايون الهيدروجين

وبالتعويض في معادلة (3) ينتج:

$$[H^+] = K_a \frac{[CH_3COOH] - [H^+]}{[CH_3COO^-] + [H^+]} \dots (5)$$

بما ان تركيز H^+ صغير مقارنة بتركيز حامض الخليك وتركيز خللات الصوديوم لذا يحذف من الطرف الأيمن وتصبح المعادلة كالتالي:

$$[H^+] = K_a \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} \dots (6)$$

$$[H^+] = K_a \frac{[Acid]}{[Salt]} \dots (7)$$

وبضرب المعادلة $\times (-\log)$ ينتج:

$$-\text{Log} [\text{H}^+] = -\text{Log} K_a - \text{Log} \frac{[\text{Acid}]}{[\text{Salt}]} \dots (8)$$

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \text{Log} \frac{[\text{Salt}]}{[\text{Acid}]} \dots (9)$$

وإذا تكون المحلول المنظم من قاعدة ضعيفة وأحد املاحها مثل NH_4OH و NH_4Cl وبتابع نفس الخطوات السابقة نحصل على المعادلة التالية:

$$\text{pOH} = \text{pK}_b + \text{Log} \frac{[\text{Salt}]}{[\text{Base}]} \dots (10)$$

ويحسب pH من المعادلة التالية:

$$\text{pH} = \text{pK}_w - \text{pK}_b - \text{Log} \frac{[\text{Salt}]}{[\text{Base}]}$$

مثال/ احسب الأس الهيدروجيني لمحلول منظم مكون من حامض البنزويك $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ 0.5M ومحلول بنزوات الصوديوم $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$ بتركيز 10 g/L علماً ان $\text{pK}_a = 4.1$ ؟

$$M_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}} = \frac{\text{wt}}{\text{M.wt}} \times \frac{1000}{V(\text{ml})}$$

$$M_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}} = \frac{10}{144} \times \frac{1000}{1000} = 0.007 \text{ M}$$

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \text{Log} \frac{[\text{Salt}]}{[\text{Acid}]}$$

$$\text{pH} = 4.1 + \text{Log} \frac{0.007}{0.5} = 2.26$$

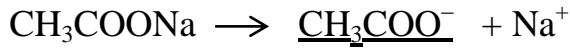
تأثير ظاهرة الأيون المشترك في المحاليل المنظمة:-

قاعدة لي – شاتليه: (إذا كانت مجموعة مواد في حالة توازن. فإن التغير الذي يحصل على احد العوامل التي يعتمد عليها التوازن سيؤدي الى تغير في اتجاه التوازن بطريقة ما بحيث يسبب تقليل او ازالة هذا التغير والعودة الى التوازن).

الأيون المشترك: (هو الأيون الذي يطلقه الكتروليت قوي ليقبل من تفكك الكتروليت ضعيف وهو يشبه احد نوعي الايونات التي يطلقها الالكتروليت الضعيف).

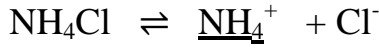
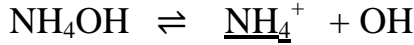
تأثير الأيون المشترك:

1- **يقلل من حامضية الحامض الضعيف** (فيزداد الـ pH) مثلاً حامض ضعيف وملحه:



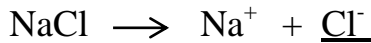
عند اذابة ملح خلات الصوديوم في محلول حامض الخليك سيؤدي الى زيادة تركيز ايون الخلات المشترك فينحرف التوازن نحو اليسار (تزداد سرعة التفاعل الخلفي) حسب قاعدة لي – شاتليه فيزداد تركيز الحامض الأصلي (غير المتفكك) ويقل تركيز ايونات الهيدروجين فيزداد الـ pH (تقل الحامضية).

2- **يقلل من قاعدية القاعدة الضعيفة** (فيزداد الـ pOH) مثلاً قاعدة ضعيفة وملحها:



عند اذابة ملح كلوريد الأمونيوم في محلول الامونيا (هيدروكسيد الامونيوم) سيؤدي الى زيادة تركيز ايون الامونيوم المشترك فينحرف التوازن نحو اليسار (ترجيح التفاعل الخلفي) حسب قاعدة لي – شاتليه فيقل تركيز ايون الهيدروكسيد ويزداد الـ pOH ويقل الـ pH.

3- **يزيد من ترسيب الأملاح شحيحة الذوبان بالماء** فتقل قابلية ذوبانها:

**ايون مشترك**

عند اذابة ملح كلوريد الصوديوم في محلول كلوريد الفضة سيؤدي الى زيادة تركيز ايون الكلوريد المشترك فينحرف التوازن نحو اليسار (التفاعل الخلفي وهو الترسيب) حسب قاعدة لي – شاتليه فيزداد الترسيب ويقل الذوبان.

س/ في ضوء قاعدة لي – شاتليه. فسر لماذا تقل درجة تفكك حامض HF عند اضافة NaF الى محلوله المائي بينما تزداد درجة تفككه عند اضافة الماء اليه؟

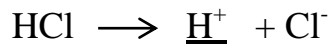
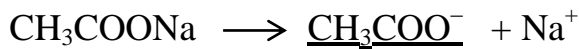
ج/ ان اضافة NaF سيزيد من تركيز ايون F⁻ المشترك مما يرجح التفاعل الخلفي حسب قاعدة لي – شاتليه فيقل التفكك وتقل درجة التفكك.



بينما عند اضافة الماء تتباعد الايونات فيقل عددها في وحدة الحجم (يقل تركيز النواتج) مما يرجح التفاعل الأمامي (أي يزداد التفكك) لازالة هذا التأثير والعودة للتوازن حسب قاعدة لي – شاتليه.

انواع المحاليل المنظمة -:Types of Buffer Solutions

1. حامض ضعيف وملحه:



أ- عند اضافة كمية قليلة من حامض قوي اليه:

سوف يزداد تركيز ايونات الهيدروجين فينحرف التفاعل نحو اليسار وتتحد ايونات الخلات مع ايونات الهيدروجين المضافة فيقل تركيزها حسب قاعدة لي – شاتليه وبذلك لايتغير تركيز [H⁺] كثيراً ويكون تغير الـ pH طفيفاً. وتكون قوانين الـ pH كما يلي:

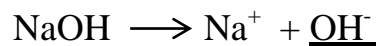
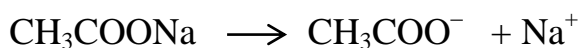
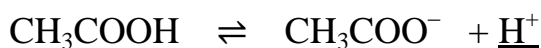
$$\text{pH} = \text{pKa} + \text{Log} \frac{[\text{Salt}]}{[\text{Acid}]}$$

(الأولي)

$$\text{pH} = \text{pKa} + \text{Log} \frac{[\text{Salt}] - [\text{Acid added}]}{[\text{Acid}] + [\text{Acid added}]}$$

(الجديد)

ب- عند اضافة كمية قليلة من قاعدة قوية NaOH اليه:



سوف يقل تركيز ايونات الـ $[H^+]$ وذلك لاتحادها مع ايونات الـ $[OH^-]$ لتكوين الماء فينحرف التفاعل نحو اليمين لتعويض النقص في تركيز ايونات الـ $[H^+]$ المستهلك حسب قاعدة لي – شاتليه وبذلك لايتغير تركيز الـ $[H^+]$ كثيراً ويكون تغير الـ pH طفيفاً. وسيكون قانون الـ pH الجديد كما يلي:

$$(الجديد) \quad pH = pKa + \text{Log} \frac{[\text{Salt}] + [\text{Base added}]}{[\text{Acid}] - [\text{Base added}]}$$

2. قاعدة ضعيفة وملحها:

أ- عند اضافة كمية قليلة من قاعدة قوية NaOH اليه:

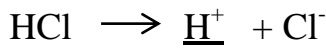


سوف يزداد تركيز ايونات الـ $[OH^-]$ فينحرف التفاعل نحو اليسار وتتحد ايونات الامونيوم مع ايونات الـ $[OH^-]$ [المضافة فيقل تركيزها حسب قاعدة لي – شاتليه وبذلك لايتغير تركيز ايونات الـ $[OH^-]$ كثيراً ويكون تغير الـ pOH وبالتالي الـ pH طفيفاً.

$$(الاولي) \quad pOH = pK_b + \text{Log} \frac{[\text{Salt}]}{[\text{Base}]}$$

$$(الجديد) \quad pOH = pK_b + \text{Log} \frac{[\text{Salt}] - [\text{Base added}]}{[\text{Base}] + [\text{Base added}]}$$

ب- عند اضافة كمية قليلة من حامض قوي اليه:



سوف يقل تركيز ايونات الـ $[OH^-]$ وذلك لاتحادها مع ايونات الـ $[H^+]$ لتكوين الماء فينحرف التفاعل نحو اليمين لتعويض النقص في تركيز ايونات الـ $[OH^-]$ المستهلك حسب قاعدة لي – شاتليه وبذلك لايتغير تركيز $[OH^-]$ كثيراً ويكون تغير الـ pOH وبالتالي الـ pH طفيفاً.

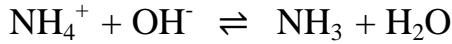
$$(الجديد) \quad pOH = pK_b + \text{Log} \frac{[\text{Salt}] + [\text{Acid added}]}{[\text{Base}] - [\text{Acid added}]}$$

مثال/ احسب تغير pH الذي يحصل نتيجة اضافة 100 ml من 0.5 M HCl و 0.5 M NaOH الى 400 ml من المحلول المنظم المكون من (0.3 M NH₄Cl و 0.2 M NH₄OH) علماً ان $K_b = 1.7 \times 10^{-5}$ ؟

$$pOH = pK_b + \text{Log} \frac{[\text{Salt}]}{[\text{Base}]}$$

$$pOH = - \text{Log} 1.76 \times 10^{-5} + \text{Log} \frac{0.3}{0.2} = 9.07$$

أ- عند اضافة 100 ml 0.5 M NaOH ؟



فانه يتحول جزء من الملح الى قاعدة وبنفس الكمية اي ان هنالك زيادة في تركيز القاعدة ونقصان في تركيز الملح بنفس النسبة.

$$pOH = pK_b + \text{Log} \frac{[\text{Salt}] - [\text{Base added}]}{[\text{Base}] + [\text{Base added}]}$$

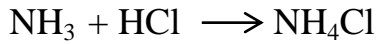
$$pOH = - \text{Log} 1.76 \times 10^{-5} + \text{Log} \frac{0.3 \times 400 - 0.5 \times 100}{\frac{0.2 \times 400 + 0.5 \times 100}{500}}$$

$$pOH = 4.99$$

$$pH = 14 - 4.99 = 9.11$$

$$\Delta pH = 9.11 - 9.07 = 0.04$$

ب- اضافة 100 ml 0.5 M HCl ؟



سوف يزداد تركيز الملح ويقل تركيز القاعدة بنفس تركيز الحامض المضاف:

$$pOH = pK_b + \text{Log} \frac{[\text{Salt}] + [\text{Acid added}]}{[\text{Base}] - [\text{Acid added}]}$$

$$pOH = - \text{Log} 1.76 \times 10^{-5} + \text{Log} \frac{0.3 \times 400 + 0.5 \times 100}{\frac{0.2 \times 400 - 0.5 \times 100}{500}}$$

$$pOH = 4.98$$

$$pH = 14 - 4.98 = 9.02$$

$$\Delta pH = 9.02 - 9.07 = - 0.05$$

معايير الأكسدة والاختزال Reduction-Oxidation Titration

١. مقدمة:

في معايير الأكسدة والاختزال يتم معايرة عامل مؤكسد بعامل مختزل أو العكس وفي هذا النوع من التفاعلات تحدث انتقالات إلكترونية بين هذه المواد المتفاعلة ويؤدي هذا إلى تغيير في عدد الأكسدة لبعض العناصر الداخلة في الصيغة الكيميائية للعامل المؤكسد والعامل المختزل. يتم إنجاز هذا النوع من المعايرات مستخدماً الأدلة المرئية أو جهاز قياس الجهد بغرض معرفة نقطة النهاية. لمعايير الأكسدة والاختزال تطبيقات مفيدة و متعددة.

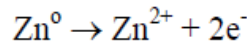
في هذا الفصل سيُعطى للطالب ، أولاً ، مراجعة للمفاهيم التالية: (أ) تعريف الأكسدة والاختزال، (ب) العامل المؤكسد والعامل المختزل، (ج) عدد الأكسدة، (د) طريقة وزن المعادلات النصفية و (هـ) كيفية كتابة المعادلات الكاملة لتفاعلي الأكسدة والاختزال. ثانياً ستناقش المواضيع التالية: (أ) العوامل المؤكسدة والمختزلة وتطبيقاتها ، (ب) أنواع الأدلة المستخدمة في معايير الأكسدة والاختزال.

٢. تعريف الأكسدة والاختزال Oxidation and reduction:

٢. ١ الأكسدة Oxidation:

الأكسدة هي عملية فقدان العنصر إلكترونات واحداً أو أكثر، أي أن الأكسدة هي الزيادة في عدد الأكسدة.

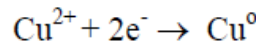
مثال:



٢. ٢ الاختزال Reduction:

الاختزال هي عملية اكتساب العنصر إلكترونات واحداً أو أكثر، أي أن الاختزال هو نقصان في عدد الأكسدة.

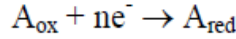
مثال:



٣. العامل المؤكسد والعامل المختزل Oxidizing and reducing agents:

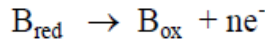
٣.١ العامل المؤكسد Oxidizing agent:

العامل المؤكسد هو المادة التي لها ميل لاكتساب الإلكترونات أي أنها تؤكسد المواد المتفاعلة معها و يحدث له اختزال في نفس الوقت و سوف نستعرض بعض الأمثلة الشائعة في المعايير في الفقرات القادمة.



٣.٢ العامل المختزل Reducing agent:

العامل المختزل هو المادة التي لها ميل لفقد إلكترونات أي أنها تختزل المواد المتفاعلة معها و يحدث له أكسدة.

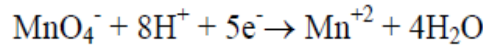


٧. العوامل المؤكسدة وطبيعتها:

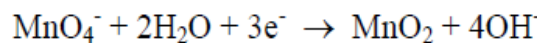
٧.١ برمنجنات البوتاسيوم Potassium permanganate:

برمنجنات البوتاسيوم هو عامل مؤكسد قوي و هو من أكثر العوامل المؤكسدة و المستخدمة في المختبرات لكنه في نفس الوقت لا يعتبر مادة قياسية أولية ، و ذلك لأنها تحتوي على 2 % من ثاني أكسيد المنجنيز كشوائب كما أنه يتحلل تدريجيا عند التخزين. لذا يجب تعييره Standardization بواسطة حمض الأوكساليك أو الحديد الثنائي Fe^{2+} . و يتم اختزال البرمنجنات إلى مكونات مختلفة حسب وسط التفاعل.

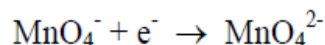
أ. في وسط حمضي:



ب. في وسط متعادل يميل قليلا للقاعدية:

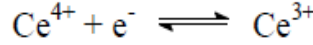


ج. في وسط قاعدي قوي:



٢.٧ السيريوم الرباعي (Cerium (IV):

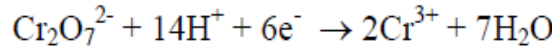
السيريوم الرباعي عامل مؤكسد قوي في وسط حمض الكبريتيك و يتم اختزاله حسب التفاعل التالي:



يمتاز عن البرمنجنات في أنه لا يؤكسد أيون الكلوريد و أن ناتج تفاعله كما في المعادلة أعلاه فقط بصرف النظر عن الرقم الهيدروجيني للمحلول. تطبيقات البرمنجنات و السيريوم متشابهة و بالذات في الوسط الحمضي ، حيث يستخدمان في معايرة U , Ti , Mo, W , V , Fe , H₂O₂ , Sn و حمض الأكساليك.

٣.٧ بيكرومات البوتاسيوم Potassium dichromate:

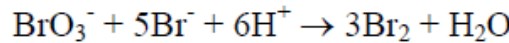
قوة أكسدة بيكرومات البوتاسيوم K₂Cr₂O₇ أقل من البرمنجنات و لكنها تعتبر مادة قياسية أولية و تستخدم في وسط حمضي (حمض كبريتيك مخفف أو حمض كلوريد الهيدروجين). و يتم اختزاله حسب التفاعل التالي:



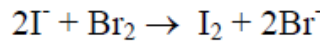
من تطبيقاته الهامة تقدير الحديد في وسط حمض الهيدروكلوريك.

٤.٧ برومات البوتاسيوم Potassium bromate:

تعتبر برومات البوتاسيوم KBrO₃ مادة قياسية أولية و لكنها غالباً ما تستخدم في المعايرات الغير مباشرة و يعتبر مصدراً مهماً للبروم Br₂ حسب التفاعل التالي:



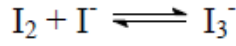
من التطبيقات الهامة لهذه المادة تحليل المواد العضوية التي تتفاعل مع البروم Br₂ ، حيث تضاف كمية زائدة من محلول قياسي من برومات البوتاسيوم لمحلول المادة المراد تحليلها و يضاف أيضاً كمية زائدة من بروميد البوتاسيوم KBr ، و بعد تحويل الوسط إلى حمض يُترك المحلول لفترة زمنية حتى تمام تفاعل البروم مع المادة العضوية المراد تحليلها. لتقدير البروم الزائد بعد التفاعل يضاف إلى وسط التفاعل كمية زائدة من يوديد البوتاسيوم KI و يحدث التفاعل التالي:



اليود الناتج يتم تقديره بواسطة ثيوكبريتات الصوديوم Na₂S₂O₃ حيث يكون تركيز اليود معادلاً لتركيز البروم و الذي بدوره يعادل تركيز الحمض العضوي المراد تحليله.

٥.٧ اليود Iodine:

يعتبر اليود مادة أولية و يمكن تنقيته عند الضرورة بواسطة التسامي و لأن اليود شحيح الذوبان فيضاف إليه يوريد البوتاسيوم Potassium iodide, KI مما يساعد على ذوبانه مكونا أيون اليود الثلاثي I_3^- و يمكن استخدام اليود في المعايرات بطريقتين و هما: الطرق المباشرة و الغير مباشرة.

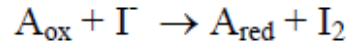


أ. الطرق المباشرة (Iodimetric methods) Direct methods:

لكونه عاملا مؤكسدا ضعيفا فإن تطبيقاته محدودة و من هذه التطبيقات تقدير As(III) ، Sb(III) ، Sn(II) ، H_2S ، SO_3^{2-} و أيضا تقدير الماء في المواد العضوية بواسطة طريقة ككارل - فيشر و يتم تطبيقاته المباشرة في وسط متعادل أو حمضي.

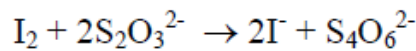
ب. الطرق الغير مباشرة (Iodometric methods) Indirect methods:

في هذه الحالة يضاف زيادة من محلول يوريد البوتاسيوم KI إلى المادة المراد تحليلها في وسط حمضي ، ثم يعاير اليود المتحرر بواسطة محلول قياسي من ثيوكبريتات الصوديوم حسب التفاعل التالي:



علما بأن A يمثل المادة المراد تحليلها.

ثم يعاير اليود المتحرر مع ثيوكبريتات الصوديوم كما في التفاعل التالي:



و من تطبيقات هذه الطريقة تقدير تركيز $Cr_2O_7^{2-}$ ، Cl_2 ، Br_2 ، ClO^- ، Cu^{2+} و Cr^{3+} .