جامعة المثنى **بسم الله الرحمن الرحيم** **المادة : تحليلية حجمية**

كلية التربية الأساسية **الفصل الدراسي: الاول**

قسم العلوم **المرحلة: الثانية / كيمياء**

نوع الدراسة: الصباحية والمسائية

تدريسي المادة: ا.م.د احمد عبد الرزاق هادي

مادة الكيمياء التحليلية الحجمية

تُعد مادة Analytical Chemistry الكيمياء التحليلية الحجمية أحد الفروع الأساسية في الكيمياء التحليلية، وتهتم بتحديد تراكيز المواد الكيميائية في المحاليل اعتماداً على قياس الحجوم بدقة عالية. تعتمد هذه المادة على تفاعلات كيميائية معيارية مثل تفاعلات التعادل، والأكسدة والاختزال، والترسيب، وتكوين المعقدات، حيث يتم استخدام محاليل قياسية ذات تراكيز معلومة لإجراء عملية المعايرة (Titration) وتحديد تركيز المادة المجهولة.

مفردات المادة :

- مقدمة عن الحوامض والقواعد و الاملاح
- طرق التعبير عن التراكيز (المولارية، العيارية، الفورمالية، وحدة الجزء بالمليون)
- التحلل المائي للأملاح
- املاح مشتقة من حامض قوي وقاعدة قوية
- المحاليل القاعدية الضعيفة
- المحاليل المنظمة
- دلال الاحماض والقواعد.
- تسحيحات التعادل (تسحيح حامض قوي مع قاعدة قوية).
- تسحيحات التعادل (تسحيح حامض ضعيف مع قاعدة قوية).
- حساب الدالة الحامضية pH للأنظمة المعقدة.
- تسحيحات الترسيب
- تسحيحات الأكسدة والاختزال
- تسحيحات تكوين المعقدات.

جامعة المثنى **بسم الله الرحمن الرحيم** **المادة : تحليلية حجمية**

كلية التربية الأساسية **الفصل الدراسي: الاول**

قسم العلوم **المرحلة: الثانية / كيمياء**

نوع الدراسة: الصباحية والمسائية

تدريسي المادة: ا.م.د احمد عبد الرزاق هادي

مصادر المادة:

- أسس الكيمياء التحليلية دوغلاس ا. سكوج
- المختصر في حل مسائل الكيمياء التحليلية (ا.د منذر سليم عبد اللطيف)
- أسس الكيمياء التحليلية – التحليل الوصفي والكي والالي (ا.د محمد مجدي عبد الله).
- Douglas A. Skoog, Donald M. West, F. James Holler, Stanley R. Crouch, “Fundamentals of Analytical Chemistry” Tenth Ed. Cengage Learning, Boston. 2021.
- Gary D. Christian, “Analytical Chemistry” Seventh Ed. Wiley, New York. 2013.

أهداف المادة

- تعريف الطالب بالمفاهيم الأساسية للأحماض والقواعد والأملاح وسلوكها في المحاليل المائية .
- تمكين الطالب من فهم وتطبيق طرق التعبير المختلفة عن التركيز) المولارية، العيارية، الفورمالية، والـ .(ppm
- تفسير ظواهر التحلل المائي للأملاح وتأثيرها على قيمة الدالة الحامضية .(pH)
- دراسة سلوك المحاليل الناتجة من أحماض وقواعد قوية أو ضعيفة وربطها بقيم .pH
- فهم مبدأ عمل المحاليل المنظمة ودورها في تثبيت قيمة pH في الأنظمة الكيميائية .
- التعرف على دالات الأحماض والقواعد ودورها في اختيار الدليل المناسب في المعايرات .
- اكتساب مهارات إجراء الحسابات المتعلقة بـ pH للأنظمة البسيطة والمعقدة .
- فهم مبادئ تسحيحات التعادل وتطبيقاتها بين الأحماض والقواعد القوية والضعيفة .
- إتقان مبادئ تسحيحات الترسيب والأكسدة والاختزال وتطبيقاتها التحليلية .
- التعرف على تسحيحات تكوين المعقدات وأهميتها في التحليل الكمي .
- تنمية مهارات إجراء المعايرات الحجمية بدقة باستخدام الأدوات المخبرية القياسية .
- ربط الجوانب النظرية بالتطبيقات العملية في التحليل الكيميائي الصناعي والبيئي .
- تعزيز قدرة الطالب على تحليل النتائج الكيميائية وتفسيرها علمياً بطريقة دقيقة وموثوقة.

Chemistry الكيمياء

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

Analytical Chemistry الكيمياء التحليلية

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 كمياً 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 الفقدان 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 الفينوفثالين) وهي مواد تعطي تغيراً حاداً في خواص المحلول كاللون او التعكير الذي نلاحظه 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 الكيميائية 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 كمياً بحيث يكون توازن التفاعل متجهاً باتجاه اقصى اليمين

$$A + B \longrightarrow C + D$$

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 أحد ألوان 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 أكثر وضوحاً.
2- اتمام التفاعل: كلما قلت ذوبانية الراسب كلما كانت نقطة انتهاء التفاعل أكثر حدة ووضوحاً.

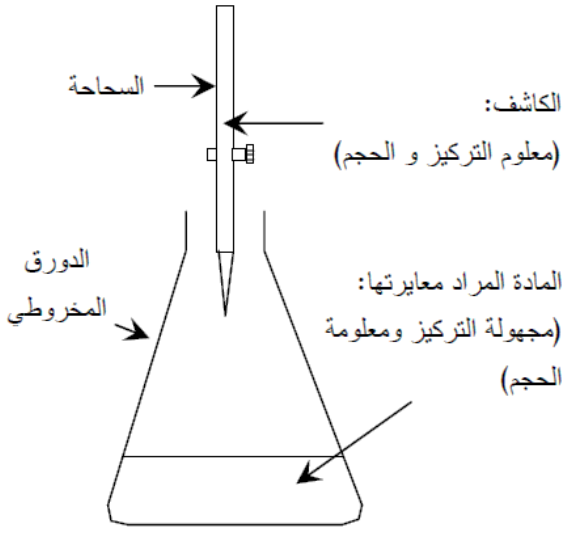
التحليل الحجمي (التسحيح) Titrimetric (Volumetric) analysis

تعتبر طرق التحليل الحجمي من الطرق المستخدمة كثيراً في التحليل الكيميائي 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 لتتفاعل تماماً مع المادة المراد تقديرها، فهو عبارة عن تقدير الحجم في محلول معلوم التركيز بالضبط الذي يتفاعل تفاعلاً كمياً 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 دورق 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: كاربونات الصوديوم Na_2CO_3 ورباعي بورات الصوديوم (البوراكس) $Na_2B_4O_7.10H_2O$

امثلة لمواد قياسية اولية حامضية: حامض الاوكزاليك $H_2C_2O_4$, حامض البنزويك C_6H_5COOH وفثالات البوتاسيوم الحامضية $KH(C_8H_4O_4)$

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 لأنها غير نقية لذا لابد من تحديد التركيز الحقيقي وذلك بمقايسته بمادة اولية مثل فثالات 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

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

معايرات التعادل والتي تدعى أيضا معايرات الاحماض والقواعد: هي تلك المعايرات التي تتضمن اتحاد ايونات الهيدروجين H^+ مع ايونات الهيدروكسيد OH^- لتكوين الماء.

$$NaOH + HCl \longrightarrow NaCl + H_2O$$
$$Na^+ + OH^- + H^+ Cl^- \longrightarrow Na^+ + Cl^- + H_2O$$

و المعادلة الايونية المختصرة هي:

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

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.

تعريف الاحماض والقواعد:

1- تعريف أريهينوس Arrhenius definition :

- عرف الحامض من قبل أريهينوس بأنه المادة التي إذا ذابت في الماء أعطت ايونات الهيدرونيوم H_3O^+.

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

- كما عرفت القاعدة بواسطة أريهينوس بأنها المادة التي إذا ذابت في الماء أعطت ايونات الهيدروكسيد OH^-.

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

2- تعريف برونشتد ولوري Bronsted – Lowry definition:

رأى كل من برونشتد ولوري بان تعريف الحامض والقاعدة كالاتي:

- الحامض هي المادة التي لها القدرة على منح بروتونات H^+

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$$

حامض بروتون قاعدة

- اما القاعدة فهي المادة التي تستقبل البروتونات.

$$B + H^+ \rightleftharpoons BH^+$$

قاعدة برتون حامض

ويصبح التفاعل الكلي لحامض وقاعدة كالاتي:

$$HA + B \rightleftharpoons BH^+ + A^-$$

حامض قاعدة حامض قاعدة

3- تعريف لويس Lewis definition:

اما لويس فقد عرف الحامض و القاعدة كالاتي:

- الحامض هي أي مادة لديها الميل لكسب زوج او اكثر من الالكترونات و تسمى هذه المادة بحامض لويس.
- القاعدة هي أي مادة لديها القدرة على اعطاء زوج او اكثر من الالكترونات و تسمى هذه المادة بقاعدة لويس.

مثال:

$$H_3N: + BF_3 \rightarrow H_3N^+ + BF_3$$

قاعدة حامض

جامعة المثنى **بسم الله الرحمن الرحيم** **المادة : تحليلية حجمية**

كلية التربية الأساسية **الفصل الدراسي: الاول**

قسم العلوم **المرحلة: الثانية / كيمياء**

نوع الدراسة: الصباحية والمسائية

تدريسي المادة: ا.م.د احمد عبد الرزاق هادي

الواجب اليومي والاسبوعي للمحاضرة الاولى

أولاً: الواجب اليومي (بعد المحاضرة)

- عرّف كل من: الحمض، القاعدة، والملح وفق المفاهيم الكيميائية العامة .
- اذكر الفرق بين الحمض والقاعدة من حيث السلوك في المحلول المائي .
- علّل: لماذا تعتبر الأحماض والقواعد من أساسيات الكيمياء التحليلية الحجمية؟
- اذكر مثالين على أحماض وقواعد قوية وأخرى ضعيفة .
- ما المقصود بتأين المواد في المحلول؟ وكيف يؤثر على سلوكها الكيميائي؟
- وضّح أهمية الماء كمذيب في التفاعلات الحمضية والقاعدية .

ثانياً: الواجب الأسبوعي

- إعداد ملخص علمي (صفحة إلى صفحتين) يوضح :
  - مفهوم الأحماض والقواعد والأملاح
  - الفرق بين الأحماض والقواعد القوية والضعيفة
  - أهمية هذه المفاهيم في التحليل الحجمي

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:

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

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

Ex. Calculate the equivalent weight for hydrochloric and sulfuric acid

For HCl:

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

$$= \frac{(1+35.5)\ g/mole}{1} = 36.5\ g/eq$$

For H_2SO_4:

$$\text{eq.wt} = \frac{[(2X1)+(1X32)+(4X16)]\ g/mole}{2} = 49\ g/eq$$

2- Bases: القواعد:

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

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

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

For NaOH:

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

$$= \frac{(23+1+16)\ g/mole}{1} = 40\ g/eq$$

For $Al(OH)_3$:

$$\text{eq.wt} = \frac{[27+(3X1)+(3X16)]\ g/mole}{3} = 26\ g/eq$$

3- Salts: الاملاح:

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

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

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 $CaCl_2$:

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

$$= \frac{(40+(2X35.5)\ g/mole}{2 \text{ x } 1} = 55.5\ g/eq$$

For $Fe_2(SO_4)_3$:

$$\text{eq.wt} = \frac{[(2X56)+(3X32)+(12X16)]\ g/mole}{3\ X\ 2} = 66.667\ g/eq$$

4- Oxidizing and Reducing Agents: العوامل المؤكسدة والمختزلة:

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

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

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

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

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

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

نلاحظ من المعادلة السابقة حدوث اكتساب للالكترونات اي ان $KMnO_4$ عامل مؤكسد.

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

$$= \frac{(39+55+(4X16)\ g/mole}{5} = 31.6\ g/eq$$

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.

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

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، الا انه يمكن ان يشمل النماذج الغازية والصلبة كذلك وان الوحدات الفعلية للتركيز تعتمد على كيفية قياس كميات المذاب والمحلول. يمكن التعبير عن التركيز باحدى 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.

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

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

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

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

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).

$$M = \frac{wt}{Mwt} x \frac{1000}{VmL} \quad \Rightarrow\Rightarrow\Rightarrow \quad wt = \frac{Mx\ wt\ x\ VmL}{1000}$$

$$wt = \frac{Mx\ wt\ x\ VmL}{1000} = \frac{0.125\ x\ 169.9\ x\ 500}{1000} = 10.619\ g$$

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:

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

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

or $$M = \frac{wt}{Mwt} x \frac{1000}{VmL}$$

$$= \frac{20}{40} x \frac{1000}{2000} = 0.25\ M$$

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.

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

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

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

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

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

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

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

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

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).

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

$$= \frac{106}{2x1} = 53 \text{ g/eq}$$

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

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

$wt = 2.650$ 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).

$$eq.wt \text{ Cu } (OH)_2 = \frac{\text{Mwt}}{\text{no. of ionized hydroxide groups } (OH^-)}$$

$$= \frac{[63.5+(2X16)+(2X1)]g/mole}{2} = 48.75 \text{ g / eq}$$

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

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

= 0.103 N

جامعة المثنى **بسم الله الرحمن الرحيم** **المادة : تحليلية حجمية**

كلية التربية الأساسية **الفصل الدراسي: الاول**

قسم العلوم **المرحلة: الثانية / كيمياء**

نوع الدراسة: الصباحية والمسائية

تدريسي المادة: ا.م.د احمد عبد الرزاق هادي

الواجب اليومي والاسبوعي للمحاضرة الثانية

أولاً: الواجب اليومي (بعد المحاضرة)

- عرّف كل من: المولارية، العيارية، الفورمالية، ووحدة الجزء بالمليون .(ppm)
- اذكر الفرق بين المولارية والعيارية من حيث الاستخدام في التحليل الحجمي .
- علّل: لماذا تُعد المولارية الأكثر استخداماً في المعايرات الكيميائية؟
- اكتب الصيغ الرياضية لكل طريقة من طرق التعبير عن التركيز .
- حوّل تركيز محلول من mol/L إلى) ppm مثال بسيط من اختيارك .(
- ما أهمية دقة قياس التركيز في التحليل الحجمي؟

ثانياً: الواجب الأسبوعي

- إعداد ملخص علمي (صفحة إلى صفحتين) يوضح :
  - طرق التعبير عن التركيز
  - الفرق بين كل طريقة من حيث الاستخدام والدقة
  - التطبيقات العملية لكل وحدة تركيز في المختبرات

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.

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

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، الا انه يمكن ان يشمل النماذج الغازية والصلبة كذلك وان الوحدات الفعلية للتركيز تعتمد على كيفية قياس كميات المذاب والمحلول. يمكن التعبير عن التركيز باحدى 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.

$$\text{M} = \frac{number\ of solute\ moles}{V\ (Liter)} = \frac{n}{V\ (Liter)}$$

$$\text{المولارية} = \frac{\text{عدد مولات المذاب}}{\text{حجم المحلول باللتر}}$$

Where $n = \frac{wt}{Mwt}$

$$\text{عدد مولات المذاب} = \frac{\text{وزن المذاب بالغرام}}{\text{الوزن الجزيئي للمذاب}}$$

$$\text{M} = \frac{number\ of\ millimoles}{V\ (mL)}$$

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

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

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).

$$M = \frac{wt}{Mwt} x \frac{1000}{VmL} \quad \Rightarrow\Rightarrow\Rightarrow \quad wt = \frac{Mx\ wt\ x\ VmL}{1000}$$

$$wt = \frac{Mx\ wt\ x\ VmL}{1000} = \frac{0.125\ x\ 169.9\ x\ 500}{1000} = 10.619\ g$$

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:

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

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

or $$M = \frac{wt}{Mwt} x \frac{1000}{VmL}$$

$$= \frac{20}{40} x \frac{1000}{2000} = 0.25\ M$$

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.

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

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

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

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

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

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

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

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

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).

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

$$= \frac{106}{2x1} = 53 \text{ g/eq}$$

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

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

$wt = 2.650$ 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).

$$eq.wt \text{ Cu } (OH)_2 = \frac{\text{Mwt}}{\text{no. of ionized hydroxide groups } (OH^-)}$$

$$= \frac{[63.5+(2X16)+(2X1)]g/mole}{2} = 48.75 \text{ g / eq}$$

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

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

= 0.103 N

الوزن الجزيئي للجرام (gMw أحيانًا M.wt): يتم تعريفه على أنه مجموع الوزن الذري للذرات التي تشكل المركب الجزيئي. إذا تم التعبير عن الوزن الجزيئي للمركب بالغرام ويستخدم للمركبات غير الأيونية.

وزن صيغة الجرام (gFw أحيانًا F.wt): مجموع الوزن الذري للذرات التي تشكل الصيغة الأيونية. (هو الوصف الأكثر دقة للمواد التي لا توجد كجزيئات، ولكنها موجودة كمركبات أيونية، على سبيل المثال، الأحماض القوية والقواعد والأملاح).

مفهوم المول: (المول): وهو عدد أفوجادرو (1023*6.022) من الذرات، أو الجزيئات، أو الأيونات، أو الأنواع الأخرى. عددياً: هو الوزن الذري أو الجزيئي أو الصيغة للمادة معبراً عنه بالغرام.

$$\mathbf{mole}\ \frac{\boldsymbol{weight(g)}}{\boldsymbol{formula\ weight}\ (\frac{\boldsymbol{g}}{\boldsymbol{mole}})}$$

$$\mathbf{mMole}\ \frac{\boldsymbol{weight(mg)}}{\boldsymbol{formula\ weight}\ (\frac{\boldsymbol{mg}}{\boldsymbol{mmole}})}$$

مثال:- احسب عدد المولات في 500 ملغم Na_2WO_4.

الحل:

$$mMole = \frac{wt(mg)}{M.wt(\frac{mg}{mmole})} = \frac{500\ mg}{293.8\frac{mg}{mmole}} = 1.706\ mmole$$

$$\text{Mole} = \frac{mmole}{1000} = \frac{1.706}{1000} = 0.00170\ mole$$

مثال: ما عدد الجزيئات الموجودة في 25.0 غم من H_2

$$\textbf{No. Molecules = No. moles} \times \textbf{Avogadro number}$$

$$=12.40\times6.022X10^{23}=7.74\times10^{24}\ \textbf{molecule}$$

مثال:- كم مليغرام موجود في 0.250 مليمول Fe_2O_3 (أكسيد الحديديك)

الحل:

$$wt(mg) = mmole\ x\ M.wt\ \left(\frac{mg}{mmole}\right)$$

$$= 0.250mmole \times 159.7\ \frac{mg}{mmol} = 39.9mg$$

طرق التعبير عن تراكيز المحاليل

التركيز المولاري (M) للمحاليل المحضرة من إذابة المذاب الصلب في مذيب سائل:-

المولارية:- تعرف بأنها عدد مولات المذاب المذابة في أحجام المحلول باللتر.

$$\text{Molarity(M)} = \frac{No.of\ mole\ solute}{Solution\ volume(L)} = \frac{mole}{L}$$

$$\text{Molarity(M)} = \frac{No.of\ mmole\ solute}{Solution\ volume(mL)} = \frac{mmole}{mL}$$

$$\text{No. mole solute} = \frac{wt(g)}{M.wt\ (\frac{g}{mole})}$$

$$\text{M} = \frac{No.of\ mole\ solute}{volume\ solution(L)} = \frac{\frac{wt(g)}{M.wt(\frac{g}{mole})}}{\frac{v(mL)}{1000\frac{mL}{l}}} = \frac{wt(g)}{M.wt(\frac{g}{mole})} \times \frac{1000}{V(mL)}$$

$$M = \frac{wt\ (g)}{M.wt(\frac{g}{mol})} \times \frac{1000}{V(mL)}$$

OR

$$M = \frac{wt\ (g)}{M.wt(\frac{g}{mol})} \times \frac{1}{V(L)}$$

مثال (5):- يتم تحضير المحلول بإذابة 1.26 غرام من $AgNO_3$ في دورق حجمي سعة 250 مل. احسب مولارية محلول نترات الفضة. كم عدد المليمولات $AgNO_3$ التي تم إذابتها؟

الحل:

$$M = \frac{wt\ (g)}{M.wt(\frac{g}{mol})} \times \frac{1000}{V(mL)}$$

$$\mathrm{M} = \frac{1.26(g)}{169.9\ (\frac{g}{mol})} \times \frac{1000}{250(mL)} = 0.0297\ mol/L$$

$$\mathrm{Millimole} = \mathrm{M}\ (\frac{mmole}{mL}) \times V(mL)$$

$$= 0.0297 \frac{mmol}{mL} \times 250mL = 7.42\ \mathrm{mmole}$$

مثال: - ما عدد غرامات لكل مليلتر من NaCl الموجودة في محلول تركيزه 0.250 M؟

الحل:

$$M = \frac{wt\ (g)}{M.wt(\frac{g}{mol})} \times \frac{1000}{V(mL)}$$

$$0250\ \mathrm{M} = \frac{wt(g)}{58.5(\frac{g}{mol})} \times \frac{1000}{1(mL)} \quad , \quad wt(g) = 0.0146\ g/mL$$

مثال: - ما عدد جرامات Na_2SO_4 التي يجب وزنها لتحضير 500 مل من محلول تركيزه 0.100 M؟

$$M = \frac{wt\ (g)}{M.wt(\frac{g}{mol})} \times \frac{1000\ (\frac{mL}{L})}{V(mL)}$$

$$0.10\ \mathrm{mol}\ /\mathrm{L} = \frac{wt(g)}{142(\frac{g}{mol})} \times \frac{1000(\frac{mL}{L})}{500\ (mL)}$$

$$\text{wt(g)} = \frac{0.10\left(\frac{mol}{L}\right) \times 142\ \frac{g}{mol}}{2\left(\frac{1}{L}\right)} = 7.1\ g$$

مثال:- احسب تركيز أيون البوتاسيوم بالغرام لكل لتر بعد خلط 100 مل من KCl 0.250 M و200 مل من K_2SO_4 0.100 M.

$$\textbf{mmol } (K_+) = \textbf{mmol } (KCl) + 2 \times \textbf{mmol } (K_2SO_4)$$

$$= V(mL) \times M\left(\frac{mmol}{mL}\right) + 2[\,V(mL)\,M\left(\frac{mmol}{mL}\right)$$

$$= 100(mL) \times 0.250\left(\frac{mmol}{mL}\right) + 2\,[\,200(mL) \times 0.1\left(\frac{mmol}{mL}\right)\,]$$

$$= \textbf{25 mmol} + 2\,[\textbf{20 mmol}]$$

$$= \textbf{25 mmol} + \textbf{40 mmol} = \textbf{65 mmol in 300 mL}$$

$$\text{mmole} = \frac{wt(mg)}{Mwt\,(\frac{mg}{mmol})}$$

$$\text{wt} = 65(\text{mmol}) \times 39.1\left(\frac{mg}{mmol}\right) = 2541.4\ \text{mg}$$

$$= \frac{2541.5\ (mg)}{1000(\frac{mg}{g})} = 2.541\ gm\ in\ 300\ mL$$

$$= 2.541\ gm \times \frac{1000(\frac{mL}{L})}{300(mL)} = 8.47\ gm/L$$

جامعة المثنى **بسم الله الرحمن الرحيم** **المادة : تحليلية حجمية**

كلية التربية الأساسية **الفصل الدراسي: الاول**

قسم العلوم **المرحلة: الثانية / كيمياء**

نوع الدراسة: الصباحية والمسائية

تدريسي المادة: ا.م.د احمد عبد الرزاق هادي

الواجب اليومي والاسبوعي للمحاضرة الثالثة

أولاً: الواجب اليومي (بعد المحاضرة)

- عرّف التحلل المائي للأملاح .
- اذكر أنواع الأملاح التي تتعرض للتحلل المائي .
- ما العلاقة بين قوة الحمض والقاعدة المكونة للملح وسلوك التحلل المائي؟
- علّل: لماذا تكون أملاح الحمض القوي والقاعدة القوية متعادلة تقريباً في الماء؟
- اكتب معادلة التحلل المائي لملح خفيف الحموضة) مثل .(NH_4Cl)
- ما تأثير التحلل المائي على قيمة الدالة الحامضية (pH) للمحلول؟

ثانياً: الواجب الأسبوعي

- إعداد ملخص علمي (صفحة إلى صفحتين) يوضح :
  - مفهوم التحلل المائي للأملاح
  - تصنيف الأملاح حسب سلوكها في الماء
  - تأثير التحلل المائي علىpH

- **التركيز المولاري لمحلول محضر من مذاب سائل مذاب في مذيب سائل.**

$$\mathrm{M} = \frac{\%\ \times density\ \times 1000}{M.wt} = \frac{\%\ \times sp.gr.\times 1000}{M.wt}$$

الكثافة: هي الوزن لكل وحدة حجم عند درجة الحرارة المحددة عادة تكون بوحدات (غم/مل) أو (غم/سم^3) أو (غم.سم$^{-3}$) في 20 درجة مئوية، بمعنى هي نسبة الكتلة بالغم والحجم بالملليتر.

الكثافة النوعية (النسبية) (sp. gr.): يتم تعريفها على أنها نسبة كتلة الجسم (مثل المحلول) عادة عند 20 درجة مئوية إلى كتلة حجم مساوٍ لها من الماء عند نفس درجة الحرارة، أو (هي النسبة بين كثافات المادتين).

مثال:- احسب مولية NH_3 النسبة المئوية له 28.0% والوزن النوعي له يساوي 0.898.

الحل:

$$\mathbf{M.\ wt\ NH_3 = 14 + (3 \times 1) = 17}$$

$$\mathrm{M} = \frac{\%\ \times sp.gr.or(dencity) \times 1000}{M.wt}$$

$$M = \frac{\frac{28}{100}\ 0898 \times 1000}{17} = 16.470\,\frac{mol}{L} = 16.470\,\frac{mmol}{mL} = 16.470\ M$$

مثال:-كم عدد المليليترات اللازمة من حمض الكبريتيك المركز، النسبة المئوية له تساوي 94.0%، الكثافة له 1.831 غم/سم^3، اللازمة لتحضير 1 لتر من بتركيز (M 0.100).

الحل:

$$\mathrm{M} = \frac{\frac{94}{100} \times 1.831 \times 1000}{98.1} = 17.5 \frac{mol}{mL}$$

$$\textbf{no. of mmol (conc.)} = \textbf{no. mmol (dilu.)}$$
$$(\mathbf{M_1 \times V_1})_{\textbf{conc.}} = (\mathbf{M_2 \times V_2})_{\textbf{dilu.}}$$
$$\mathbf{17.5 \times V_1 = 0.1 \times 1000}$$
$$\mathbf{V_1 = 5.71\ mL}$$

يجب تخفيف حجم مقداره 5.71 ملليتر من H_2SO_4 المركز إلى 1 لتر (1000 مل) لتحضير محلول بتركيز 0.1 M.

حل آخر: عدد الملي مول (المركز) = عدد الملي مول (المخفف)

$$(\mathbf{M1 \times V1})_{\textbf{conc.}} = (\mathbf{M2 \times V2})_{\textbf{dilu.}}$$

$$\frac{\% \times sp.gr.(dencity) \times 1000}{M.wt} \times V1 = (M2 \times V2)dilu.$$

$$\frac{\frac{94}{100} \times 1.831 \times 1000}{98.1} \times \mathrm{V1} = 0.1 \times 1000$$

$$\mathbf{V_1 = 5.71\ mL}$$

المحاليل المخففة Diluting Solutions :-

يجب علينا في كثير من الأحيان تحضير محاليل مخففة من محاليل مخزونة أكثر تركيزًا. على سبيل المثال، قد نقوم بإعداد محلول HCl مخفف من HCl المركز لاستخدامه في المعايرة. أو قد يكون لدينا محلول قياسي مخزون نرغب في تحضير سلسلة من المحاليل المخففة منه.

$$Mstock \times Vstock = Mdiluted \times Vdiluted$$

مثال:- لديك مخزون من محلول $KMnO_4$ تركيزه M 0.100 وسلسلة من الدوارق الحجمية سعة 100 مل. ما هي أحجام محلول المخزون الذي يجب عليك ضخه بالماصة في الدوارق الحجمية لإعداد تراكيز مولارية تساوي 0.001 , 0.10 , 1.00 , 2.00 , 5.00 , و10.0 لمحلول $KMnO_4$.

الحل:

$$(\mathbf{M_1} \times \mathbf{V_1})_{\mathbf{conc.}} = (\mathbf{M_2} \times \mathbf{V_2})_{\mathbf{dil}}$$

$$0.1\left(\frac{mmol}{mL}\right) \times V1 = 1.0 \times 10^{-3}\left(\frac{mmol}{mL}\right) \times 100(mL)$$

$$\mathbf{V_1 = 1.0\ mL\ stock\ solution\ (conc.)}$$

مثال:- أنت ترغب في تحضير 500 مل من محلول M 0.1 من $K_2Cr_2O_7$ من محلول تركيزه M 0.250. ما حجم المحلول الذي تركيزه M 0.250 الذي يجب تخفيفه إلى mL 500.

الحل:

$$(\mathbf{no.\ of\ mmol})_{\mathbf{conc.}} = (\mathbf{no.\ of\ mmol})_{\mathbf{dilu.}}$$
$$(\mathbf{M_1} \times \mathbf{V_1})_{\mathbf{conc.}} = (\mathbf{M_2} \times \mathbf{V_2})_{\mathbf{dilu.}}$$

$$0.250\ \left(\frac{mmol}{mL}\right) \times V1(mL) = 0.1\left(\frac{mmol}{mL}\right) \times 500\ mL$$

$$\mathbf{V_1 = 200\ mL}$$

مثال: - ما المولارية M والعيارية N لمحلول 13.0% من H_2SO_4؟ إلى أي حجم يجب تخفيف 100 ml من الحامض لتحضير محلول تركيزه 1.50 N ؟ علما ان الكثافة النوعية له تساوي 1.090.

الحل:

$$M=\%\times SP.gr\times 1000/\ M.wt\ = 0.13\times 1.090\times 1000/98=1.45M.$$

$$N=a\ M = 2\times 1.45=2.9\ N.$$

$$N_1\ V_1 = N_2\ V2\ \ 2.9\times 100 = 1.50\times V_2$$

$$V_2 = 193\ ml\ .$$

مثال: - قم بتحضير 500 مل من محلول 0.010 م من ايون Na^+ من كربونات الصوديوم Na_2CO_3.

الحل:

$$Na_2CO_3 \rightarrow 2Na^+ + CO_3^{2-}$$

$$0.01/2 \qquad 0.01$$

$$M_{Na2CO3} = \frac{wt}{M.wt} \times \frac{1000}{V(mL)}$$

$$0.005 = \frac{wt}{M.wt} \times \frac{1000}{V\ (mL)}$$

$$\frac{1000}{500} \times wt = 0.005\ \times 106$$

$$wt = \frac{0.005\ \times 106}{2} = \ 0.265\ g\ \ Na_2CO_3$$

مثال:- قم بتحضير 250 مل من محلول تركيزه 0.050 M من ايون K^+ من ثنائي كرومات البوتاسيوم $K_2Cr_2O_7$ الصلب.

$$K_2Cr_2O_7 \longrightarrow 2\ K^+ + Cr_2O_7^{-2}$$

$$0.01/2 \qquad 0.01$$

$$M_{K2Cr2O7} = \frac{wt}{M.wt} \times \frac{1000}{V(mL)}$$

$$0.005 = \frac{wt}{M.wt} \times \frac{1000}{V\ (mL)}$$

$$\frac{1000}{250} \times wt = 0.005\ \times 294.18$$

$$wt = \frac{0.005 \times 294.18}{2} = \ 0.367\ g\ \ K2Cr2O7$$

مثال: - ما الحجم بالملي لتر من برمنغنات البوتاسيوم $KMnO_4$ (تركيزه M 0.100) الذي يجب استخدامه لتحضير 100 مل من محلول 1.0×10^{-3} M.

الحل:

$$(\mathbf{M_1} \times \mathbf{V_1})_{\text{conc.}} = (\mathbf{M_2} \times \mathbf{V_2})_{\text{dilu.}}$$

$$0.1\left(\frac{mmol}{mL}\right) \times V1 = 1.0 \times 10^{-3}\left(\frac{mmol}{mL}\right) \times 100(mL)$$

$$\mathbf{V_1 = 1.0\ mL}\ \text{stock solution (conc.)}$$

مثال: - ما حجم المحلول ذو التركيز M 0.250 من محلول ثنائي كرومات البوتاسيوم $K_2Cr_2O_7$ الذي يجب تخفيفه لتحضير 500 مل من محلول تركيزه M 0.1.

الحل:

$$(\mathbf{M_1} \times \mathbf{V_1})_{\text{conc.}} = (\mathbf{M_2} \times \mathbf{V_2})_{\text{dilu.}}$$

$$0.250\ \left(\frac{mmol}{mL}\right) \times V1(mL) = 0.1\left(\frac{mmol}{mL}\right) 500\ mL$$

$$V1 = 200\ \text{mL}$$

التركيز الفورمالي (Formality) F:- يستخدم الكيميائيون في بعض الأحيان مصطلح التركيز الفورمالي للإشارة إلى محاليل الأملاح الأيونية التي لا توجد كجزيئات في المادة الصلبة أو في المحلول ويتم إعطائها الرمز (F). الفورمالية هي نفس المولارية عدديًا.

الفورمالية (F):- عدد الوزن الفورمالي للمذاب في لتر واحد من المحلول

$$F = \frac{No.of\ F.Wt}{V\ (L)}$$

$$No.of\ F.wt = \frac{wt(g)}{F.wt(\frac{g}{mole})}$$

$$F = \frac{wt(g)}{F.wt(\frac{g}{mol})} \times \frac{1000}{V(mL)} \quad or \quad F = \frac{wt(g)}{F.wt(\frac{g}{mol})} \times \frac{1}{V(L)}$$

- **التركيز الفورمالي للمحلول المحضر من مذاب سائل مذاب في مذيب سائل**

$$F = \frac{\%\ \times density\ \times 1000}{F.wt} = \frac{\%\ \times sp.gr.\times 1000}{F.wt}$$

$$F1 \times V1 = F2 \times V2$$

العيارية (النورمالية) (N) : عدد المذاب المكافئ في حجم المحلول باللتر

- **التركيز العياري للمحلول المحضر من المذاب السائل المذاب في المذيب السائل.**

$$N = \frac{\%\ \times density\ \times 1000}{Eq.wt} = \frac{\%\ \times sp.gr.\times 1000}{Eq.wt}$$

$$N1 \times V1 = N2 \times V2$$

العلاقة بين المولارية (M) والعيارية (N):-

$$\frac{M = \frac{wt}{M.wt} \times \frac{1}{V(mL)}}{N = \frac{wt}{Eq.wt} \times \frac{1}{V(mL)}} = \frac{M}{N} = \frac{Eq.wt}{M.wt}$$

$$\frac{M = \frac{No.\ of\ mole\ (n)}{V(l)}}{N = \frac{No\ eq.wt}{V(l)}} = \frac{M}{N} = \frac{n}{No.eq.wt}$$

$$N = n\ (M)$$

(n) = No. of equivalent , H^+, OH^-, or electron

مثال: - كم مليلتر من محلول 0.25 M من H_2SO_4 سوف يتفاعل مع 10 مل من محلول 0.25 M من NaOH.

الحل:

$$\mathbf{N = nM\ (n = No.\ of\ equivalent\ ,\ H+,\ OH-,\ or\ electron\ )}$$

$$\mathbf{N_{H2SO4} = 2 \times (0.25M) = 0.5}$$

$$= 0.5 \left(\frac{Eq}{L}\right)\ or\ \left(\frac{meq}{mL}\right)\ or\ N$$

$$\mathbf{N_{NaOH} = 1 \times 0.25 = 0.25\ N}$$

$$\mathbf{(N \times V)_{H2SO4} = (N \times V)_{NaOH}}$$

$$\mathbf{(0.5 \times V)_{H2SO4} = (0.25 \times 10)_{NaOH}}$$

$$\mathbf{V_{H2SO4} = 5.0\ mL}$$

مثال: - ما عدد المللي مكافئات الموجودة في 43.50 مل بتركيز 0.1379 N لثنائي كرومات البوتاسيوم $K_2Cr_2O_7$ ؟

$$\mathbf{no.\ of\ milliequivalents = N \times V}$$

$$= 0.1379 \frac{meq}{mL} \times 43.50\ mL\ =\ 5.9987\ meq$$

التركيز بالنسبة المئوية:

6-Concentration by percent:-

a/ (Percentage %) Parts per hundred (pph):-

$$\left(\frac{wt}{wt}\ \%\right) = \frac{wt\ solute(g)}{wt\ soluton\ or\ sample(g)} \times 100$$

$$= \frac{wt\ solute(mg)}{wt\ soluton\ or\ sample(mg)} \times 100$$

$$\left(\frac{wt}{V}\ \%\right) = \frac{wt\ solute(g)}{V\ soluton\ or\ sample(mL)} \times 100$$

$$= \frac{wt\ solute(mg)}{V\ soluton\ or\ sample(\mu L)} \times 100$$

$$\left(\frac{V}{V}\ \%\right) = \frac{V\ solute(mL)}{V\ soluton\ or\ sample(mL)} \times 100$$

$$= \frac{V\ solute(\mu L)}{V\ soluton\ or\ sample(\ \mu L)} \times 100$$

مثال:- احسب النسبة الوزنية للمحلول المحضر بخلط 5.0 غم من $AgNO_3$ مع 100 مل ماء (كثافة الماء تساوي 1 غم/سم^3).

الحل:

$$\left(\frac{wt}{wt}\ \%\right) = \frac{wt\ solute(g)}{wt\ soluton\ or\ sample(g)} \times 100$$

$$\left(\frac{wt}{wt}\ \%\right) = \frac{wt\ solute(AgNO_3)(g)}{wt\ solute + wtsolution(H_2O)(g)} \times 100$$

$$\left(\frac{wt}{wt}\ \%\right) = \frac{5\ g}{5\ g + (100\ mL \times 1\frac{g}{mL}} \times 100 = \frac{5\ g}{105\ g} \times 100 = 4.76\%$$

مثال:- احسب عدد الغرامات في 500 مل من محلول السيلان SiH_4 (الوزن/الحجم % = 0.859%).

الحل:

$$\left(\frac{wt}{V}\ \%\right) = \frac{wt\ solute(g)}{V\ soluton\ or\ sample(mL)} \times 100$$

$$0.859\% = \frac{wt\ NaCl(g)}{500mL} \times 100$$

$$wtNaCl = \frac{0.859 \times 500}{100} = 4.25\ g\ NaCl$$

مثال:- احسب وزن الجلوكوز في 1 لتر من المذيب، علما ان (وزن/حجم % = 5%).

الحل:

$$\left(\frac{wt}{V}\ \%\right) = \frac{wt\ solute(g)}{Vsolution\ or\ sample(mL)} \times 100 = \frac{wt\ glucose(g)}{Vsolution\ (mL)} \times 100$$

$$5\% = \frac{wt\ glucose(g)}{1000(mL)} \times 100$$

$$wt\ glucose = \frac{5 \times 1000}{100} = 50\ g$$

مثال: - احسب النسبة المئوية لحجم المحلول المحضر بخلط 50 مل من كحول الميثيل مع 200 مل ماء.

الحل:

$$\left(\frac{V}{V}\ \%\right) = \frac{V\ solute(mL)}{V\ soluton\ or\ sample(mL)} \times 100$$

$$\left(\frac{V}{V}\ \%\right) = \frac{V\ methyl\ alcohol(mL)}{V\ \ methyl\ alcohol\ + V\ water(mL)} \times 100$$

$$\left(\frac{V}{V}\ \%\right) = \frac{50mL}{(50+200)mL} \times 100 = 20\%$$

العلاقة بين المولارية أو العيارية مع التركيز المئوي:-

مثال:- احسب التركيز المولاري M لمحلول كلوريد الصوديوم 0.85% (وزن/حجم%).

$$M = \frac{wt(g)}{M.wt} \times \frac{1000}{VmL}$$

$$= \frac{wt(g)}{M.wt} \times \frac{1000}{100}$$

$$= \frac{wt}{V}\% \times \frac{1000}{M.wt}$$

$$M = \frac{0.85}{100} \times \frac{1000}{58.5}\ 0.145\ M$$

* **كيف يمكننا حساب العيارية للمثال أعلاه؟**

- **التركيز بالأجزاء في الألف أو المليون أو المليار:-**

- Concentration in parts per thousand or million or billion:-

$$\text{ppt (w/w)} = \frac{\text{weight solute (g)}}{\text{weight sample (g)}} \times 10^3$$

$$\text{ppm (w/w)} = \frac{\text{weight solute (g)}}{\text{weight sample (g)}} \times 10^6$$

$$\text{ppb (w/w)} = \frac{\text{weight solute (g)}}{\text{weight sample (g)}} \times 10^9$$

$$\text{ppt (w/v)} = \frac{\text{weight solute (g)}}{\text{volume sample (mL)}} \times 10^3$$

$$\text{ppm (w/v)} = \frac{\text{weight solute (g)}}{\text{volume sample (mL)}} \times 10^6$$

$$\text{ppb (w/v)} = \frac{\text{weight solute (g)}}{\text{volume sample (mL)}} \times 10^9$$

$$\text{ppt (v/v)} = \frac{\text{volume solute (mL)}}{\text{volume sample (mL)}} \times 10^3$$

$$\text{ppm (v/v)} = \frac{\text{volume solute (mL)}}{\text{volume sample (mL)}} \times 10^6$$

$$\text{ppb (v/v)} = \frac{\text{volume solute (mL)}}{\text{volume sample (mL)}} \times 10^9$$

العلاقة بين النسبة المئوية والأجزاء في الألف أو المليون أو المليار:-

Relationship between percent (%) and (ppt, ppm, and ppb)

$$ppt = wt/wt * 10, ppm = wt/wt * 10^4, ppb = wt/wt * 10^7$$

The relationship between molarity, normality and part per million:-

$$M = \frac{PPM}{M.wt \times 1000}$$

$$N = \frac{PPM}{Eq.wt \times 1000}$$

كيف تقوم بالتحويلات التالية :

1- 10 ppt to wt/wt%. wt/wt% =

2- 86 wt/wt% to ppm. ppm=

3- 6.6 M of K_2MnO_4 to ppm. ppm=

4- 350 ppm of H_2SO_4 to N. N=

جامعة المثنى **بسم الله الرحمن الرحيم** **المادة : تحليلية حجمية**

كلية التربية الأساسية **الفصل الدراسي: الاول**

قسم العلوم **المرحلة: الثانية / كيمياء**

نوع الدراسة: الصباحية والمسائية

تدريسي المادة: ا.م.د احمد عبد الرزاق هادي

الواجب اليومي والاسبوعي للمحاضرة الرابعة

أولاً: الواجب اليومي (بعد المحاضرة)

- عرّف الأملاح الناتجة من حمض قوي وقاعدة قوية .
- ما طبيعة الوسط الناتج عند إذابة هذا النوع من الأملاح في الماء؟ ولماذا؟
- علّل: لماذا تكون هذه الأملاح غير متأثرة بالتحلل المائي؟
- اكتب مثالاً لملح من هذا النوع وفسّر سلوكه في الماء .
- ما العلاقة بين قوة الحمض والقاعدة المكونة للملح واستقرارpH ؟
- هل تؤثر هذه الأملاح على قيمة الدالة الحامضية؟ اشرح .

ثانياً: الواجب الأسبوعي

- إعداد ملخص علمي (صفحة إلى صفحتين) يوضح :
  - خصائص الأملاح الناتجة من حمض قوي وقاعدة قوية
  - سلوكها في المحاليل المائية
  - علاقتها بالتحلل المائي وpH

المحاضرة الخامسة

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:

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

- 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 الدليل اعتماداً على التغير في قيم pH .
- وايضاً يتم حساب pH بواسطة ورقة عباد الشمس الملونة.

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

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

$$PH + POH = 14$$
$$PK_w = PH + POH = 14$$
$$-\log K_w = -\log [H^+] + (-\log [OH^-])$$
$$PK_w = -\log K_w$$

في المحاليل المتعادلة	$PH = POH = 7$	
في المحاليل الحامضية	$PH < 7$	$(0 \rightarrow 7)$
في المحاليل القاعدية	$PH > 7$	$(7 \rightarrow 14)$

ثابت التوازن لزوج حامض- قاعدة :-

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

$$aXY \rightleftharpoons bX + cY$$

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

حيث ان :

- K = ثابت التوازن (التفكك أو التأين)
- XY = المادة المتفككة الأصلية
- X, Y = نواتج التفكك أو التأين
- a = عدد مولات المادة المتفككة الأصلية
- b , c = عدد مولات نواتج التفكك X , Y على التوالي

ثابت تفكك (تأين) الحامض Ka

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

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

ثابت تفكك (تأين) القاعدة Kb

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

$$K_b = \frac{[NH_4^+]\ [OH^-]}{[NH_4OH]}$$

$$K_w = K_a \times K_b$$

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

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

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

درجة التأين : Ionization Degree

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

النسبة المئوية للتأين : Ionization Ratio

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

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

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

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

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

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

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

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

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

مثال// أحسب 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 (N) 0.1 عياري حامض الخليك إذا علمت إن ثابت تأين الحامض $K_b = 1.85 \times 10^{-5}$ ؟

حل فرع أ / $CH_3COOH \longrightarrow CH_3COO^- + H^+$

بما ان محلول الحامض يتأين بنسبة 0.135 اذن:

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

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

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

$pOH = 14 - 2.87 = 11.14$

<u>توازن الحامض – القاعدة في الماء:-</u>

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:

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

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

$$CH_3COOH + H_2O \longrightarrow CH_3COO^- + H_3O^+$$

ويمكن توضيح ثابت التوازن لهذا التفاعل بالمعادلة التالية:

$$Ka = \frac{[CH_3COO^-]\,[H_3O^+]}{[CH_3COOH]\,[H_2O]} \quad ....(1)$$

حيث ان Ka تمثل ثابت الحامضية (Acidity constant)

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

$$Ka = \frac{[CH_3COO^-]\,[H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$$

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

الحل/ $HOAC \longrightarrow H^+ + OAC^-$

$(1\times10^{-3} - x)$ x x

$$Ka = \frac{[H^+]\,[OAC^-]}{[HOAC]}$$

$$1.75\times10^{-5} = \frac{X^2}{1\times10^{-3} - X}$$

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

$$X = 1.32\times10^{-4}\,M = [H^+]$$

$$pH = -\log(1.32\times10^{-4})$$

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

$$pOH = 14 - 3.88 = 10.12$$

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

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

الاملاح والتحلل المائي للأملاح 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 (خالي من الشحنات). الايونات المكونة للأملاح 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** $NaCl + AgNO_3 \rightarrow NaNO_3 + AgCl \downarrow$

ملاحظه:

- **من القواعد القوية :** $Ca(OH)_2$, KOH , $NaOH$
- **من القواعد الضعيفة :** هيدروكسيد الأمونيومNH_4OH،هيدروكسيد النحاس $Cu(OH)_2$ ، الاتيلين(ماصيغته الكيميائية).
- **من الحوامض القوية :** H_2SO_4 ، HCl ، HNO_3 ، HBr
- **من الحوامض الضعيفة:** CH_3COOH ، $HCOOH$ ،HF ، HCN

أصناف للأملاح :-

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

(أ) **الأملاح المتعادلة** : وهي الأملاح المشتقة من حامض قوي وقاعدة قوية مثل $NaCl$, KCl حيث تتأين تأيناً تاماً في الماء (مالانهاية = K_h) لكونها (الكتروليتات قوية) ويكون محلولها المائي متعادلا".

$$\underset{\text{ملح متعادل}}{Na_2SO_4} + 2H_2O \rightarrow \underset{\text{قاعدة قوية}}{2NaOH} + \underset{\text{حامض قوي}}{H_2SO_4}$$

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

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

$$[H^+] = [OH^-]$$

$$PH = POH = 7$$

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

$$\underset{\substack{\text{ملح قاعدي}\\ \text{(خلات الصوديوم)}}}{CH_3COONa} + H_2O \rightarrow \underset{\substack{\text{حامض ضعيف}\\ \text{(حامض الخليك)}}}{CH_3COOH} + \underset{\substack{\text{قاعدة قوية}\\ \text{(هيدروكسيد الصوديوم)}}}{NaOH}$$

خطوات التحلل المائي :

أ. تأين (تحلل) الملح

$$\underset{\text{الملح}}{MA} \rightleftharpoons \underset{\substack{\text{الايون الموجب}\\ \text{(من القاعدة)}}}{M^+} + \underset{\substack{\text{الايون السالب}\\ \text{(من الحامض)}}}{A^-}$$

ب. تأين (تحلل أو تفكك) الماء

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

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

$$CH_3COONa \rightleftharpoons CH_3COO^- + Na^+$$
$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$
$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$$

ثابت التحلل المائي للملح Kh

$$Kh = \frac{[CH_3COOH]\,[OH^-]}{[CH_3COO^-]} = \frac{[Acid]\,[Base]}{\text{unhydrolyzed Salt}}$$

$$Kh = \frac{Kw}{Ka}$$

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

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

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 Kh لمحلول سيانيد البوتاسيوم 0.01 M KCN علماً إن $Ka_{(KCN)} = 7 \times 10^{-10}$ ؟

$$PH = (\frac{1}{2} \times 14) + \frac{1}{2}(\log \frac{7}{10^{10}}) + \frac{1}{2} \times -2 \quad \Rightarrow \quad PH = 7 + \frac{1}{2}(\log 7 - \log 10^{10}) - 1$$

$$PH = 7 + \frac{1}{2}(\log 7 - 10 \log 10) - 1 \quad \Rightarrow \quad PH = 7 + \frac{1}{2}(0.845 - 10) - 1$$

$$PH = 7 + \frac{1}{2}(-9.155) - 1 \quad \Rightarrow \quad PH = 7 - 4.577 - 1$$
$$PH = 1.423$$

$$Kh = \frac{Kw}{Ka} = \frac{10^{-14}}{7 \times 10^{-10}} = 1.4 \times 10^{-5}$$

(ج) **الأملاح الحامضية** : وهي الأملاح المشتقة من حامض قوي وقاعدة ضعيفة مثل NH_4Cl و $(NH_4)_2SO_4$ حيث يكون محلولها المائي حامضيا" :-

معادلة عامة $CuSO_4 + H_2O \rightarrow Cu(OH)_2 + H_2SO_4$

ملح حامضي — قاعدة ضعيفة — حامض قوي

خطوات التحلل المائي :

$$NH_4Cl \rightleftharpoons NH_4^+ + Cl^-$$
$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$
$$NH_4 + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH + H^+$$

$$Kh = \frac{[Base]\,[Acid]}{[unhydrolyzed\ Salt]} = \frac{[NH_4OH]\,[H+]}{[NH_4^+]}$$

$$Kh = \frac{Kw}{Kb}$$

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

$$PH = \frac{1}{2} PKw - \frac{1}{2} PKb - \frac{1}{2} Log\ C$$

مثال: احسب الأس الهيدروجيني PH وثابت التحلل المائي للملح Kh لمحلول NH_4Cl 0.01 M علماً إن $Kb_{NH_4Cl} = 1.8 \times 10^{-5}$ ؟

(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 لايساوي K_b) وان K_h لا يعتمد على تركيز الملح C ؟

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

$$CH_3COONH_4 + H_2O = CH_3COOH + NH_4OH$$
$$CH_3COOH = CH_3COO^- + H^+$$
$$NH_4OH = NH_4^+ + OH^-$$
$$H_2O = H^+ + OH^-$$

$$PH = \frac{1}{2} PKw + \frac{1}{2} PKa - \frac{1}{2} PKb$$

ملاحظة : يتضح مما سبق ان التناسب عكسي بين (K_a او K_b) مع K_h ; حيث انه كلما كان (K_a او كان 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 $Ka_{(HCOOH)}=1.77 \times 10^{-4}$ ، $Kb = 1.79 \times 10^{-5}$ ؟

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 برونشتد) مع الماء فيتحرر H_3O^+ أو H^+ فيؤدي الى ان يكون المحلول ذو تأثير حامضي في الدلائل الكيميائية .

$$NH_4Cl \rightleftharpoons NH_4^+ + Cl^-$$
$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$
$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH + H^+$$

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

$$CH_3COONa \rightleftharpoons CH_3COO^- + Na^+$$
$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$
$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$$

س : لماذا لايتحلل ملح كلوريد الصوديوم NaCl مائيا" ؟

ج: $NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$

لان هذا الملح مشتق من حامض قوي HCl وقاعدة قوية NaOH لذلك فان كلا القرينين 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 (Kb = Ka)

$$CH_3COONH_4 + H_2O = CH_3COOH + NH_4OH$$
$$CH_3COOH = CH_3COO^- + H^+$$
$$NH_4OH = NH_4^+ + OH^-$$
$$H_2O = H^+ + OH^-$$

س: علل لماذا لاتتغير 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 ولاتتغير قيمة P^H الماء النقي وهي 7 .

$$KNO_3 \rightarrow K^+ + NO_3^-$$

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 فتنخفض قيمة P^H الى اقل من 7 حيث يتبقى H^+ في المحلول .

$$AgNO_3 \rightarrow Ag^+ + NO_3^-$$
$$Ag^+ + H_2O \rightleftharpoons AgOH + H^+$$

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 ؟

جامعة المثنى **بسم الله الرحمن الرحيم** **المادة : تحليلية حجمية**

كلية التربية الأساسية **الفصل الدراسي: الاول**

قسم العلوم **المرحلة: الثانية / كيمياء**

نوع الدراسة: الصباحية والمسائية

تدريسي المادة: ا.م.د احمد عبد الرزاق هادي

الواجب اليومي والاسبوعي للمحاضرة الخامسة

أولاً: الواجب اليومي (بعد المحاضرة)

- عرّف القاعدة الضعيفة مع إعطاء مثال عليها .
- ما المقصود بدرجة التأين في القواعد الضعيفة؟
- علّل: لماذا تكون القواعد الضعيفة ذات قيمة pH أقل من القواعد القوية عند نفس التركيز؟
- اكتب معادلة تأين قاعدة ضعيفة في الماء .
- ما العلاقة بين ثابت التأين (Kb) وقوة القاعدة؟
- كيف يمكن حساب pH لمحلول قاعدة ضعيفة بشكل عام؟

ثانياً: الواجب الأسبوعي

- إعداد ملخص علمي (صفحة إلى صفحتين) يوضح :
  - مفهوم القواعد الضعيفة
  - سلوكها في الماء
  - علاقة Kb بدرجة القوة القاعدية

المحاليل المنظمة (محاليل البفر) -:Buffer Solutions

هي المحاليل التي تقاوم التغير 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 فأن الحامض يتأين جزئياً ويعبر عن ذلك بالصورة التالية:

$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+ \quad \ldots (1)$$

$$Ka = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]} \quad \ldots (2)$$

$$[H^+] = Ka \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} \quad \ldots (3)$$

اما خلات الصوديوم فأنها سوف تتأين كما يلي:

$$CH_3COONa \rightleftharpoons CH_3COO^- + Na^+ \quad \ldots (4)$$

من المعادلة (1) يتضح ان:

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

تركيز ايون الخلات في المحلول = تركيز خلات الصوديوم + تركيز ايون الهيدروجين

وبالتعويض في معادلة (3) ينتج:

$$[H^+] = Ka \frac{[CH_3COOH] - [H^+]}{[CH_3COO^-] + [H^+]} \quad \ldots (5)$$

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

$$[H^+] = Ka \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} \quad .. (6)$$

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

وبضرب المعادلة × (-log) ينتج:

$$- \text{Log}\,[H^+] = - \text{Log Ka} - \text{Log}\,\frac{[\text{Acid}]}{[\text{Salt}]} \qquad \ldots. (8)$$

$$\text{pH} = \text{pKa} + \text{Log}\,\frac{[\text{Salt}]}{[\text{Acid}]} \quad \ldots. (9)$$

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

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

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 C_6H_5COOH 0.5M ومحلول بنزوات الصوديوم C_6H_5COONa بتركيز 10 g/L علماً ان pKa= 4.1 ؟

$$M_{C6H5COONa} = \frac{wt}{M.wt} \times \frac{1000}{V(ml)}$$

$$M_{C6H5COONa} = \frac{10}{144} \times \frac{1000}{1000} = 0.007M$$

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

$$\text{pH} = 4.1 + \text{Log}\,\frac{0.007}{0.5} = 3.239$$

تأثير ظاهرة الأيون المشترك في المحاليل المنظمة:-

قاعدة لي – شاتليه: (إذا كانت مجموعة مواد في حالة توازن. فان التغير الذي يحصل على أحد 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 ليقلل من تفكك الكتروليت ضعيف وهو يشبه أحد نوعي الايونات التي يطلقها الالكتروليت الضعيف).

تأثير الأيون المشترك:

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

$$CH_3COOH \rightleftharpoons \underline{CH_3COO^-} + H^+$$

$$CH_3COONa \longrightarrow \underline{CH_3COO^-} + Na^+$$

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:

$$NH_4OH \rightleftharpoons \underline{NH_4^+} + OH$$

$$NH_4Cl \rightleftharpoons \underline{NH_4^+} + Cl^-$$

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:

$$AgCl \rightleftharpoons Ag^+ + \underline{Cl^-}$$

$$NaCl \longrightarrow Na^+ + \underline{Cl^-}$$

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 قاعد 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.

$$HF \rightleftharpoons H^+ + F^-$$

$$NaF \longrightarrow Na^+ + F^-$$

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:

$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + \underline{H^+}$$

$$CH_3COONa \longrightarrow \underline{CH_3COO^-} + Na^+$$

$$HCl \longrightarrow \underline{H^+} + Cl^-$$

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:

(الأولي) $$pH = pKa + Log \frac{[Salt]}{[Acid]}$$

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

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

$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + \underline{H^+}$$

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

$$NaOH \longrightarrow Na^+ + \underline{OH^-}$$

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:

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

2. قاعدة ضعيفة وملحها:

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

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

$$NH_4Cl \longrightarrow \underline{NH_4^+} + Cl^-$$

$$NaOH \longrightarrow Na^+ + \underline{OH^-}$$

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

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

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

ب- عند اضافة كمية قليلة من حامض قوي اليه:

$$NH_4OH \longrightarrow NH_4^+ + \underline{OH^-}$$

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

$$HCl \longrightarrow \underline{H^+} + Cl^-$$

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 لا يتغير تركيز $[OH^-]$ كثيراً ويكون تغير الـ pOH وبالتالي الـ pH طفيفاً.

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

مثال/ احسب تغير pH الذي يحصل نتيجة اضافة 100 ml من HCl 0.5 M و NaOH 0.5 M الى 400 ml من المحلول المنظم المكون من (NH_4Cl 0.3 M و NH_4OH 0.2 M) علماً ان $K_b = 1.7\times10^{-5}$؟

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

$$pOH = - Log\ 1.76 \times 10^{-5} + Log \frac{0.3}{0.2} = 4.754 + 0.176 = 4.930$$

$$pH_1 = 14 - 4.930 = 9.069$$

أ- عند اضافة NaOH 0.5 M 100 ml؟

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

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

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

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

$$pOH = 4.769 + \log 0.538 = 4.769 - 0.268 = 4.501$$

$$pH = 14 - 4.501 = 9.499$$

$$\Delta pH = pH_2 - pH_1 \ldots. \quad \Delta pH = 9.499 - 9.069 = 0.429\ \Delta$$

ب- اضافة HCl 0.5 M 100 ml؟

$$NH_3 + HCl \longrightarrow NH_4Cl$$

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

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

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

$$pOH = 4.769 + 0.753 = 5.522$$

$$pH = 14 - 5.522 = 8.478$$

$$\Delta pH = 8.478 - 9.069 = - 0.591\Delta$$

جامعة المثنى **بسم الله الرحمن الرحيم** **المادة : تحليلية حجمية**

كلية التربية الأساسية **الفصل الدراسي: الاول**

قسم العلوم **المرحلة: الثانية / كيمياء**

نوع الدراسة: الصباحية والمسائية

تدريسي المادة: ا.م.د احمد عبد الرزاق هادي

الواجب اليومي والاسبوعي للمحاضرة السادسة

أولاً: الواجب اليومي (بعد المحاضرة)

- عرّف المحاليل المنظمة (المحلول المنظم) مع توضيح وظيفتها الأساسية .
- اذكر مكونات المحلول المنظم (حمض ضعيف + ملحه أو قاعدة ضعيفة + ملحها) .
- علّل: لماذا تقاوم المحاليل المنظمة التغير في قيمةpH ؟
- اكتب مثالاً على محلول منظم حمضي وآخر قاعدي .
- ما أهمية المحاليل المنظمة في التحليل الحجمي؟
- ماذا يحدث لـ pH عند إضافة كمية صغيرة من حمض قوي إلى محلول منظم؟

ثانياً: الواجب الأسبوعي

- إعداد ملخص علمي (صفحة إلى صفحتين) يوضح :
  - مفهوم المحاليل المنظمة
  - مكوناتها وآلية عملها
  - أهميتها في الحفاظ على ثباتpH

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.

$$\underset{\text{دليل حامضي}}{HIn^+} + \underset{\text{لون الحامض}}{H_2O} \rightleftharpoons H_3O^+ + \underset{\text{لون القاعدة}}{In^-}$$

$$\underset{\text{دليل قاعدي}}{In^-} + \underset{\text{لون القاعدة}}{H_2O} \rightleftharpoons OH^- + \underset{\text{لون الحامض}}{HIn^+}$$

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:

$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log (0.05) = 1.3$$

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

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

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

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

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

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

$$[H_3O^+] = \sqrt{Kw} = \sqrt{1 * 10^{-14}} = 1x10^{-7}\ M$$

$$pH = -\log (1x10^{-7}\ M) = 7$$

pH = 7 محلول متعادل

- بعد اضافة 25.1 مل من القاعدة:

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

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

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

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

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

$$pH = 14 - 3.88 = 10.12$$

يمكن حساب تراكيز Na^+ و Cl^- بوساطة:

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

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

عند نقطة التكافؤ $[Cl^-] = [Na^+]$

مثال// احسب الـ pH خلال معايرة 50 ml من 0.05 M NaOH مع 0.1 M HCl بعد اضافة الحجوم 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

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

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

$$[H_3O^+] = Kw / [OH^-]$$

$$= 1x10^{-14} / 6.71 \times 10^{-4} = 1.49 \times 10^{-11}\ M$$

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

(b) This is eq. point $[H_3O^+] = [OH^-]$

$[H_3O^+] = \sqrt{Kw} = \sqrt{1x10^{-14}} = 1x10^{-7}\ M$ $pH = 7$

(c) At 25.5 ml

$$6.62 \times 10^{-4}\ M = \frac{(0.05 \times 50) - (0.1 \times 25.5)}{75.5} = C_{HCl} = [H_3O^+]$$

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

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.

عدد مولات CH_3COOH = عدد مولات NaOH

$$M_b . V_b = M_a . V_a$$

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

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

$$CH_3COOH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons CH_3COO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$$

$$Ka = \frac{[CH_3COO]\,[H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$$

$$1.75 \times 10^{-5} = \frac{X^2}{0.1 - X} \longrightarrow X = 4.18 \times 10^{-3}\ M$$

$$pH = -\log (4.18 \times 10^{-3}) = 2.37$$

- عند اضافة القاعدة NaOH

المحلول هنا يتكون من حامض ضعيف [HA] وقاعدته القرينة $[A^-]$, قيمة pH تحسب من القانون التالي:

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

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

$$[CH_3COOH] = \frac{\text{عدد مولات الحامض الاصلي}}{\text{حجم المحلول الكلي}}$$

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

وتركيز الخلات هو:-

$$[CH_3COO^-] = \frac{\text{عدد مولات القاعدة المضافة}}{\text{حجم المحلول الكلي}}$$

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

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

$$[HA] = 0.0667\ M = \frac{(0.1 \times 10) - (0.1 \times 50)}{(10 + 50)} = [CH_3COOH]$$

وتركيز الخلات هو:-

$$[A^-] = 0.0167\ M = \frac{(0.1 \times 10)}{60} = [CH_3COO^-]$$

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

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

H.W

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

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

$$[CH_3COO^-] = \frac{\text{مولات } (CH_3COOH)}{V_T} = \frac{(0.1 \times 50)}{100} = 0.05\ M$$

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

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

$$CH_3COO^-_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons CH_3COOH_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

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

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

$$pOH = -\log (5.34 \times 10^{-6}) = 8.73 \qquad pH = 14 - 8.73 = 5.27$$

بعد نقطة التكافؤ:-

عند اضافة 60 مل من NaOH :

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

H.W

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

أكمل الجواب pH = ???

جامعة المثنى **بسم الله الرحمن الرحيم** **المادة : تحليلية حجمية**

كلية التربية الأساسية **الفصل الدراسي: الاول**

قسم العلوم **المرحلة: الثانية / كيمياء**

نوع الدراسة: الصباحية والمسائية

تدريسي المادة: ا.م.د احمد عبد الرزاق هادي

الواجب اليومي والاسبوعي للمحاضرة السابعة

أولاً: الواجب اليومي (بعد المحاضرة)

- عرّف دلالة الأحماض والقواعد (الدليل) تعريفاً علمياً دقيقاً .
- ما وظيفة الدليل في المعايرات الحجمية؟
- اذكر أنواع الدلائل (حمضية–قاعدية) مع مثال لكل نوع .
- علّل: لماذا يتغير لون الدليل عند نقطة معينة منpH ؟
- ما المقصود بمجال تغير اللون(Transition Range) ؟
- كيف يتم اختيار الدليل المناسب في المعايرة؟

ثانياً: الواجب الأسبوعي

- إعداد ملخص علمي (صفحة إلى صفحتين) يوضح :
  - مفهوم الدلائل وأهميتها في التحليل الحجمي
  - آلية تغير اللون
  - علاقة الدليل بقيمةpH

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 دائما يساوي صفراً مثال ذلك Ar, Cl_2 , P_4 و S_8.

ب. عدد الأكسدة لعنصر الأوكسيجين في جميع مركباتة يساوي (-2) ماعدا في فوق الأكاسيد (Peroxides) فهو (-1).

أمثلة لـ (-2): H_2O, Fe_2O_3

أمثلة لـ (-1): H_2O_2, Na_2O_2

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

أمثلة لـ (+1): H_2S, NH_3

أمثلة لـ (-1): BaH_2, LiH

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

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

الحل:

نفترض x = عدد الأكسدة لـ Cl.

$$(4*-2) + x = -1$$
$$(-8) + x = -1$$
$$x = +7$$

مثال ٢ : احسب عدد الأكسدة لـ Cr في أيون البيكرومات Dichromate $Cr_2O_7^{2-}$.

الحل:

نفترض x = عدد الأكسدة لـ Cr.

$$(2x) + (7*-2) = -2$$
$$2x - 14 = -2$$
$$2x = -2 + 14$$
$$2x = +12$$
$$x = +6$$

٥. المعادلات النصفية Half-equations:

٥ ـ ١ أمثلة لمعادلات نصفية:

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

$$Cl_2 \rightarrow Cl^-$$
$$Cl_2 \rightarrow 2Cl^-$$
$$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$$

٥ ـ ٢ في وسط حمضي:

- أيون البرمنجنات Permanganate ion (MnO_4^-):

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

- أيون البيكرومات Dichromate ion ($Cr_2O_7^{2-}$):

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

٥ ـ ٣ استخدام المعادلات النصفية للحصول على معادلة كاملة:

مثال ١ : اكتب المعادلة الكاملة فيما يلي:

$$I_2 \rightarrow I^-$$
$$S_2O_3^{-2} \rightarrow S_4O_6^{2-}$$
$$I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^- \qquad \text{(i)}$$
$$2S_2O_3^{2-} \rightarrow S_4O_6^{-2} + 2e^- \qquad \text{(ii)}$$

بجمع (i) و (ii) نتحصل على:

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

مثال ٢ : اكتب المعادلة الكاملة فيما يلي:

$$MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+}$$
$$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$$

الحل:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O \qquad \text{(i)}$$
$$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^- \qquad \text{(ii)}$$

بضرب (ii) في ٥ نتحصل على الآتي:

$$5Fe^{2+} \rightarrow 5Fe^{3+} + 5e^- \qquad \text{(iii)}$$

و بجمع (i) و (iii) نتحصل على الآتي:

$$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$$

مثال ٣: اكتب المعادلة الكاملة فيما يلي:

$$MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+}$$
$$C_2O_4^{2-} \rightarrow CO_2$$

الحل:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O \quad (i)$$
$$C_2O_4^{2-} \rightarrow 2CO_2 + 2e^- \quad (ii)$$

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

$$2MnO_4^- + 16H^+ + 10e^- \rightarrow 2Mn^{2+} + 8H_2O \quad (iii)$$
$$5C_2O_4^{2-} \rightarrow 10CO_2 + 10e^- \quad (iv)$$

بجمع (iii) و (iv) نتحصل على:

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

جامعة المثنى **بسم الله الرحمن الرحيم** **المادة : تحليلية حجمية**

كلية التربية الأساسية **الفصل الدراسي: الاول**

قسم العلوم **المرحلة: الثانية / كيمياء**

نوع الدراسة: الصباحية والمسائية

تدريسي المادة: ا.م.د احمد عبد الرزاق هادي

الواجب اليومي والاسبوعي للمحاضرة الثامنة

أولاً: الواجب اليومي (بعد المحاضرة)

- عرّف تسحيلات التعادل (المعايرة) بشكل علمي دقيق .
- ما المقصود بتسحيح حمض قوي مع قاعدة قوية؟
- اكتب معادلة التفاعل الكيميائي العام لهذه المعايرة .
- علّل: لماذا تكون نقطة التكافؤ في هذا النوع عند pH = 7 تقريباً؟
- ما الفرق بين نقطة التكافؤ ونقطة النهاية؟
- اذكر مثالاً عملياً لهذه المعايرة في المختبر .

ثانياً: الواجب الأسبوعي

- إعداد ملخص علمي (صفحة إلى صفحتين) يوضح :
  - مفهوم تسحيلات التعادل
  - منحنى المعايرة لحمض قوي مع قاعدة قوية
  - تحديد نقطة التكافؤ ونقطة النهاية

معايرات الترسيب
Precipitation Titrations

١. مقدمة:

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

$$A + B \rightarrow C\downarrow + D$$

راسب

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

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

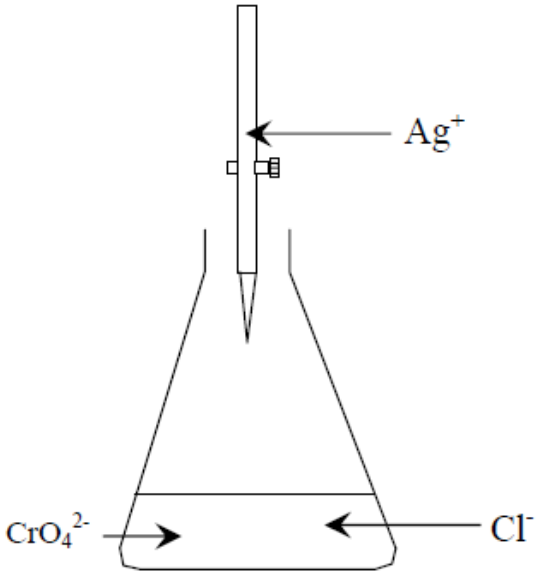
طالما أن كلوريد الفضة يترسب فإنه يخرج من التفاعل لذلك يسرع اتجاه التفاعل لليمين إلى أن يتم ترسيب الفضة في شكل كلوريد.

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.

٢ - ١ طريقة موهر Mohr's method:

يستخدم في هذه الطريقة دليل أيون الكرومات Chromate ion, CrO_4^{2-} و الذي يتفاعل مع الفضة (المضاف من السحاحة) عند نقطة التكافؤ و يكوّن راسباً أحمر مع أول قطرة زائدة من الفضة. و تصلح هذه الطريقة لمعايرة أيونات الكلوريد و البروميد 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.

$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl\downarrow \qquad (1)$$

- 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) و التي تدل على نقطة النهاية علما بأن المعادلة رقم (1) تمثل تفاعل المعايرة و المعادلة رقم (2) تمثل تفاعل الدليل.

$$2Ag^+ + CrO_4^{2-} \rightarrow Ag_2CrO_4\downarrow \qquad (2)$$

ملاحظات هامة عن طريقة موهر:

يجب إنجاز هذه الطريقة في رقم هيدروجيني pH = 7-8 و ذلك للأسباب التالية:

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

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

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.

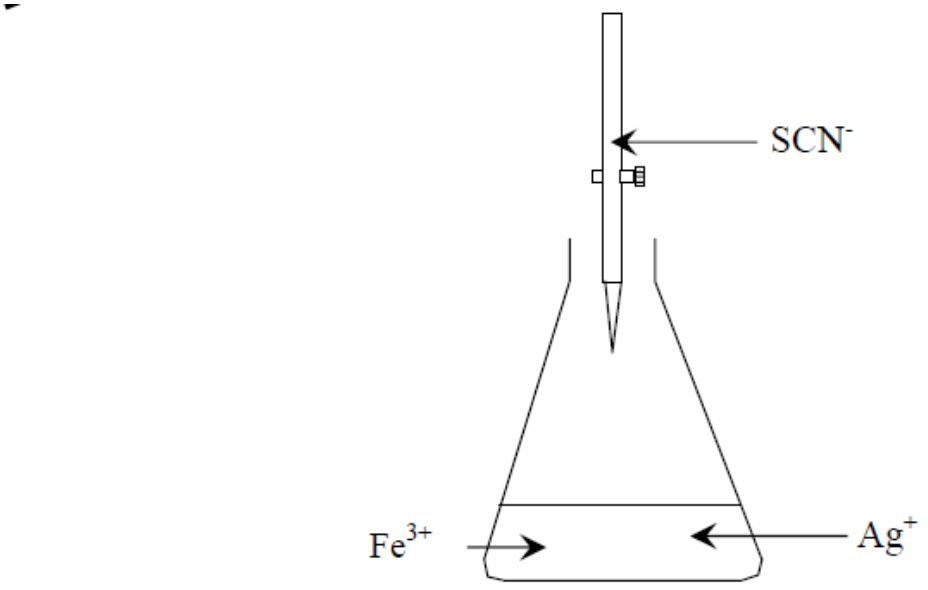
$$Ag^+ + OH^- \rightarrow AgOH$$

٢ ـ 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.

٢ ـ ٢ ـ ١ 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.

$$SCN^- + Ag^+ \rightarrow AgSCN\downarrow \qquad (3)$$

راسب أبيض

ب. عند نقطة التكافؤ، أي بعد ترسيب كل أيونات Ag^+ في المحلول فإن أول قطرة زائدة من أيون الثيوسيانات سوف تتفاعل مع أيونات Fe^{3+} (الدليل) حسب التفاعل التالي:

$$Fe^{3+} + SCN^- \rightarrow Fe(SCN)^{2+}\downarrow \qquad (4)$$

أصفر أو بني قاتم أحمر قاتم

علما بأن المعادلة رقم (3) تمثل تفاعل المعايرة و المعادلة رقم (٤) تمثل تفاعل الدليل.

٢ . ٢ . ٢ الطريقة الغير مباشرة:

تستخدم هذه الطريقة لتقدير الهاليدات Halides مثل الكلوريد Chloride, Cl^-، البروميد Bromide, Br^- و كذلك الثيوسيانات Thiocyanate, SCN^- . في هذه الطريقة تضاف كمية معلومة من نترات الفضة القياسي لمحلول العينة المراد تحليلها (Cl^- مثلا). و يكون حجم نترات الفضة المضاف أكبر مما نحتاجه لترسيب المادة المراد تقديرها (أي كمية زائدة).

Ag^+ (كمية زائدة) + Cl^- (نترات الفضة قياسي بكمية زائدة) $\rightarrow$ AgCl (s) + Ag^+ (كمية زائدة)

و هذا التفاعل يمثل التفاعل الأول في المعايرة..

الكمية الزائدة من التفاعل أعلاه تعاير بمعايرة خلفية Back titration من أيون الثيوسيانات القياسي.

جامعة المثنى **بسم الله الرحمن الرحيم** **المادة : تحليلية حجمية**

كلية التربية الأساسية **الفصل الدراسي: الاول**

قسم العلوم **المرحلة: الثانية / كيمياء**

نوع الدراسة: الصباحية والمسائية

تدريسي المادة: ا.م.د احمد عبد الرزاق هادي

الواجب اليومي والاسبوعي للمحاضرة التاسعة

أولاً: الواجب اليومي (بعد المحاضرة)

- عرّف تسحيح حمض ضعيف مع قاعدة قوية .
- اكتب المعادلة العامة للتفاعل في هذه المعايرة .
- علّل: لماذا يكون pH عند نقطة التكافؤ أكبر من 7 في هذا النوع من المعايرات؟
- ما المقصود بالمنطقة المنظمة (Buffer Region) في منحنى المعايرة؟
- اذكر مثالاً عملياً لحمض ضعيف يُستخدم في المعايرة .
- ما شكل منحنى المعايرة المتوقع لهذا النوع من التسحيل؟

ثانياً: الواجب الأسبوعي

- إعداد ملخص علمي (صفحة إلى صفحتين) يوضح :
  - مفهوم معايرة حمض ضعيف مع قاعدة قوية
  - منحنى المعايرة وتغير pH خلال التفاعل
  - تفسير منطقة التنظيم(Buffer zone)

تفاعل المعايرة الخلفية Back Titration

$$SCN^- + Ag^+ \text{ (كمية زائدة)} \rightarrow AgSCN\ (s)$$

عند نقطة التكافؤ فإن أول قطرة زائدة من أيون الثيوسيانات سوف تتفاعل مع أيون الحديد الثلاثي (الدليل) حسب التفاعل التالي:

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

أصفر أو بني قاتم أحمر قاتم

- 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 باستخدام الثيوسيانات (معايرة خلفية) و كان حجم الثيوسيانات عند نقطة التكافؤ 12.2 مل علما بأن مولارية Molarity الثيوسيانات تساوي 0.0930 مولار. احسب عدد ملمولات Millimoles الكلوريد في العينة احسب النسبة المئوية إذا كان وزن العينة 300 ملجم.

الحل:

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

(أ) $aA + bB \rightarrow$ نواتج $+ dA$

(الكاشف) (المادة المراد تحليلها) (كمية فائضة)

(ب) نواتج $\rightarrow dA + cC$

(كمية فائضة من A) (الكاشف)

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

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

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

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

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:

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

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

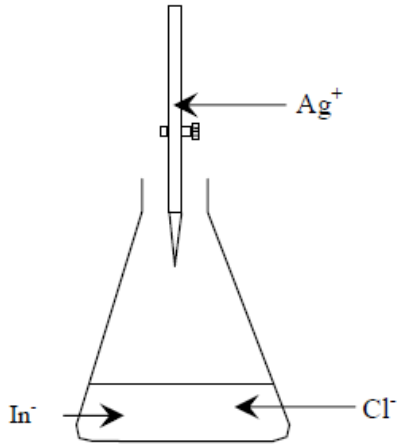
النسبة المئوية للكلوريد:

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

$$\%\ Cl^- = 44.96\%$$

٢ ـ ٣ طريقة فاجان Fajan's method:

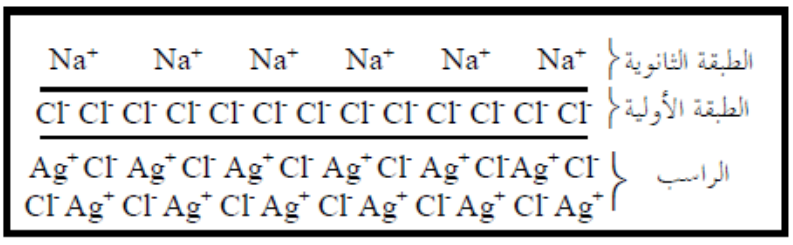
الدليل المستخدم هنا (دليل الفلوريسين) Fluorescein indicator من الأدلة التي تمتز على سطح الراسب عند نقطة التكافؤ و لا يحدث له تفاعل مع المحلول المعاير كما في حالة أدلة طريقة موهر و فولهارد (الشكل ٣).



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

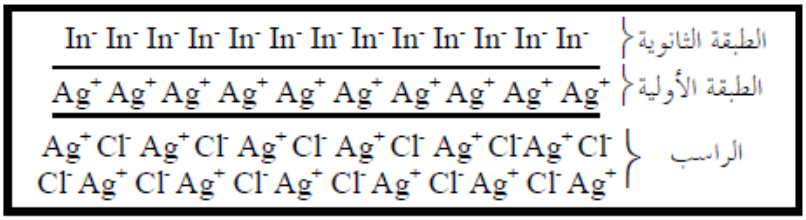
ـ يضاف محلول نترات الفضة القياسي من السحاحة على محلول الكلوريد مثلا في دورق المعايرة الذي يحتوي أيضا على آنيون الدليل In^-.

ـ قبل نقطة التكافؤ: يوجد الكلوريد بكثرة في دورق المعايرة لذا تكون Cl^- هي الطبقة الأولية الممتزة Adsorbed على سطح راسب كلوريد الفضة و التي تتنافر مع آنيون الدليل ، و عليه تكون الطبقة الثانوية الممتزة هي أيونات موجبة كالصوديوم (الشكل ٤).



الشكل ٤: ترتيب الطبقات قبل نقطة التكافؤ

- بعد نقطة التكافؤ مباشرة و عند تفاعل كل الكلوريد و ترسيبه على شكل AgCl فإن أول قطرة زائدة مضافة من Ag^+ من السحاحة تكون في حالة زائدة و يصبح سطح الراسب مشحونا بشحنة موجبة ، لذا تكون أيونات الدليل In^- هي الطبقة الثانوية الممتزة (الشكل ٥).



الشكل ٥ : امتزاز الدليل على سطح الراسب بعد نقطة التكافؤ

و بما أن لون الدليل الممتز يختلف عن لون الدليل غير الممتز ، نجد أن الفرق بين اللونين يمثل نقطة التكافؤ.

جامعة المثنى **بسم الله الرحمن الرحيم** **المادة : تحليلية حجمية**

كلية التربية الأساسية **الفصل الدراسي: الاول**

قسم العلوم **المرحلة: الثانية / كيمياء**

نوع الدراسة: الصباحية والمسائية

تدريسي المادة: ا.م.د احمد عبد الرزاق هادي

الواجب اليومي والاسبوعي للمحاضرة العاشرة

أولاً: الواجب اليومي (بعد المحاضرة)

- عرّف الأنظمة المعقدة في حسابات pH.
- اذكر أنواع الأنظمة التي يدخل فيها حساب pH) حمض قوي، ضعيف، أملاح، محاليل منظمة .(
- علّل: لماذا لا يمكن استخدام القوانين البسيطة لحساب pH في الأنظمة المعقدة؟
- ما المقصود بوجود أكثر من مصدر للأيونات H^+ أو OH^- في نفس النظام؟
- اكتب خطوات عامة لحساب pH في نظام يحتوي على أكثر من مكون .
- ما أهمية تقريب الإهمال (Approximations) في تبسيط الحسابات؟

ثانياً: الواجب الأسبوعي

- إعداد ملخص علمي (صفحة إلى صفحتين) يوضح :
  - مفهوم الأنظمة المعقدة في pH
  - طرق تحليلها وحساب pH
  - الفرق بين الأنظمة البسيطة والمعقدة

المحاضرة الحادية عشرة

تسحيح الحامض الضعيف مع القاعدة القوية

Weak Acid – Strong Base Titration

مقدمة

تُعد معايرات التعادل من أكثر طرق التحليل الحجمي شيوعاً، وتعتمد على تفاعل أيونات الهيدروجين (H^+) مع أيونات الهيدروكسيد (OH^-) لتكوين الماء. وعندما يكون الحامض ضعيفاً والقاعدة قوية فإن سلوك المعايرة يختلف عن معايرة الحامض القوي مع القاعدة القوية بسبب التأين الجزئي للحامض الضعيف.

ومن الأمثلة الشائعة على ذلك معايرة حامض الخليك (CH_3COOH) بواسطة هيدروكسيد الصوديوم:($NaOH$)

$$CH_3COOH + NaOH \rightarrow CH_3COONa + H_2O$$

خصائص معايرة الحامض الضعيف مع القاعدة القوية

1. يكون الحامض متأيناً جزئياً فقط.
2. يزداد الرقم الهيدروجيني (pH) تدريجياً أثناء المعايرة.
3. تتكون منطقة منظمة (Buffer Region) قبل نقطة التكافؤ.
4. عند نقطة التكافؤ يكون المحلول قاعدياً.($pH > 7$)
5. يعد دليل الفينولفثالين من أفضل الدلائل المستخدمة في هذا النوع من المعايرات.

حساب pH قبل إضافة القاعدة

لنفرض أن لدينا 50 mL من محلول حامض الخليك بتركيز 0.1 M وأن:

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

يتأين الحامض كما يأتي:

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

وبفرض أن تركيز أيون الهيدروجين يساوي:x

$$Ka = x^2 / (0.1 - x)$$

وبإهمال x في المقام:

$$x = \sqrt{(Ka \times C)}$$

$$= \sqrt{(1.75 \times 10^{-5} \times 0.1)}$$

$$= 1.32 \times 10^{-3}\ M$$

إذن:

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

$$= 2.88$$

حساب حجم القاعدة اللازم للوصول إلى نقطة التكافؤ

عند معايرة 50 mL من CH_3COOH تركيزه 0.1 M بواسطة NaOH تركيزه M:0.1

عدد مولات الحامض:

$$n = M \times V$$

$$= 0.1 \times 0.050$$

$$= 0.005\ mol$$

عند نقطة التكافؤ:

مولات الحامض = مولات القاعدة

$$MbVb = MaVa$$

$$Vb = (0.1 \times 50) / 0.1$$

$$= 50\ mL$$

إذن نقطة التكافؤ تتحقق بعد إضافة 50 mL من NaOH.

منطقة المحلول المنظم(Buffer Region)

قبل نقطة التكافؤ يتكون خليط من:

- حامض الخليك(CH_3COOH)
- خلات الصوديوم(CH_3COONa)

لذلك يستخدم قانون هندرسون – هاسلبالخ:

$$pH = pKa + \log([Salt]/[Acid])$$

حيث:

$$pKa = -\log Ka$$

$$= 4.76$$

مثال(1)

احسب pH بعد إضافة 10 mL من NaOH تركيزه 0.1 M إلى 50 mL من CH_3COOH تركيزه M.0.1

الحل

مولات الحامض الأصلية:

$$= 0.1 \times 50$$

$$= 5 \text{ mmol}$$

مولات القاعدة المضافة:

$$= 0.1 \times 10$$

$$= 1 \text{ mmol}$$

المتبقي من الحامض:

$$= 5 - 1$$

$$= 4 \text{ mmol}$$

المتكون من الملح:

$$= 1 \text{ mmol}$$

باستخدام معادلة هندرسون:

$$pH = 4.76 + \log(1/4)$$

$$pH = 4.76 - 0.60$$

$$pH = 4.16$$

نصف نقطة التكافؤ

عند نصف نقطة التكافؤ:

مولات الحامض المتبقية = مولات الملح المتكونة

أي:

[Salt] = [Acid]

وبالتالي:

pH = pKa

أي أن:

pH = 4.76

وهذه من أهم العلاقات المستخدمة في التحليل الحجمي لتحديد قيمة Ka للأحماض الضعيفة.

نقطة التكافؤ

عند نقطة التكافؤ تكون جميع جزيئات الحامض قد تحولت إلى ملح (خلات الصوديوم).

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

ويتعرض أيون الخلات للتحلل المائي:

$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$$

لذلك يصبح المحلول قاعدياً.

مثال(2)

احسب pH عند نقطة التكافؤ لمعايرة 50 mL من CH_3COOH تركيزه 0.1 M بواسطة NaOH تركيزه 0.1 M.

الحل

تركيز الملح بعد الخلط:

$$C = (0.1 \times 50)/(50 + 50)$$

$$= 0.05\ M$$

$$Kb = Kw / Ka$$

$= 10^{-14} / 1.75\times10^{-5}$

$= 5.71\times10^{-10}$

$[OH^-] = \sqrt{(Kb \times C)}$

$= \sqrt{(5.71\times10^{-10} \times 0.05)}$

$= 5.34\times10^{-6}$ M

$pOH = -\log(5.34\times10^{-6})$

$= 5.27$

$pH = 14 - 5.27$

$= 8.73$

إذن:

pHعند نقطة التكافؤ = 8.73

بعد نقطة التكافؤ

بعد تجاوز نقطة التكافؤ يصبح هناك فائض من.NaOH

في هذه الحالة يتم حساب pH من تركيز أيون OH^- الناتج من القاعدة القوية مباشرةً مع إهمال تأثير الملح.

اختيار الدليل المناسب

يجب اختيار دليل يتغير لونه في المجال القاعدي لأن pH عند نقطة التكافؤ أكبر من 7.

مجال التغير اللوني	الدليل
3.1 – 4.4	المثيل البرتقالي
4.4 – 6.2	المثيل الأحمر
6.0 – 7.6	البروموثايمول الأزرق
8.2 – 10.0	الفينولفثالين

يعد **الفينولفثالين** الدليل الأكثر ملاءمة لهذا النوع من المعايرات.

منحني المعايرة

يمر منحني معايرة الحامض الضعيف مع القاعدة القوية بأربع مناطق رئيسية:

1. منطقة الحامض الضعيف.
2. منطقة المحلول المنظم.
3. نصف نقطة التكافؤ.(pH = pKa)
4. نقطة التكافؤ.(pH > 7)
5. منطقة فائض القاعدة القوية.

جامعة المثنى
كلية التربية الأساسية
قسم العلوم

المادة: التحليلية الحجمية
الفصل الدراسي: الاول
المرحلة: الثانية
نوع الدراسة: فصلي
تدريسي المادة: ا.م.د احمد عبد الرزاق هادي

الواجب اليومي والاسبوعي للمحاضرة الحادية عشر

أولاً: الواجب اليومي (بعد المحاضرة مباشرة)

- عرّف معايرة الحامض الضعيف مع القاعدة القوية .
- اذكر سبب كون قيمة pH عند نقطة التكافؤ أكبر من 7 .
- ما المقصود بنصف نقطة التكافؤ؟
- ما أفضل دليل يستخدم في معايرة الحامض الضعيف مع القاعدة القوية؟ ولماذا؟

ثانيا الواجب الأسبوعي

- احسب pH لمحلول يحتوي على M 0.10 من حامض الخليك و0.025 M من خلات الصوديوم، علماً أن:

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

- احسب pH عند نقطة التكافؤ لمعايرة mL 50 من CH_3COOH تركيزه M 0.10 بواسطة mL 50 من NaOH تركيزه M0.10 ، علماً أن:

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

قارن بين معايرة الحامض القوي مع القاعدة القوية ومعايرة الحامض الضعيف مع القاعدة القوية من حيث:

- قيمة pH الابتدائية .
- قيمة pH عند نقطة التكافؤ .
- الدليل المناسب .
- شكل منحني المعايرة.

المحاضرة الثانية عشرة

تسحيح حامض ضعيف مع قاعدة قوية

(Weak Acid – Strong Base Titration)

مقدمة

تعد معايرات التعادل من أكثر طرائق التحليل الحجمي استعمالاً في المختبرات الكيميائية. وفي هذه المحاضرة سيتم دراسة معايرة الحامض الضعيف مع القاعدة القوية، والتي تختلف عن معايرة الحامض القوي مع القاعدة القوية بسبب عدم التأين الكامل للحامض الضعيف. ومن أشهر الأمثلة على هذا النوع من المعايرات معايرة حامض الخليك (CH_3COOH) بواسطة هيدروكسيد الصوديوم.($NaOH$)

أساس التفاعل

يتفاعل حامض الخليك مع هيدروكسيد الصوديوم حسب المعادلة:

$$CH_3COOH + NaOH \rightarrow CH_3COONa + H_2O$$

والمعادلة الأيونية هي:

$$CH_3COOH + OH^- \rightarrow CH_3COO^- + H_2O$$

منحنى المعايرة

تمر معايرة الحامض الضعيف مع القاعدة القوية بأربع مناطق رئيسية:

1- قبل إضافة القاعدة : يكون المحلول محتوياً على الحامض الضعيف فقط.

يحسب الرقم الهيدروجيني من العلاقة:

$$Ka = [H^+][A^-] / [HA]$$

وعند التراكيز الاعتيادية:

$$[H^+] = \sqrt{(Ka \times C)}$$

ومنها: $pH = -\log[H^+]$

2- منطقة التنظيم(Buffer Region)

عند إضافة جزء من القاعدة يتحول جزء من الحامض إلى ملحه.

يتكون نظام منظم يتألف من: CH_3COOH / CH_3COO^-

ويحسب pH باستعمال معادلة هندرسون – هاسلبالخ:

$$pH = pKa + \log([Salt]/[Acid])$$

3- نقطة نصف التكافؤ : عند هذه النقطة:

$$[Salt] = [Acid]$$

وبالتالي: $pH = pKa$

وتعد هذه النقطة مهمة عملياً لتعيين ثابت التأين للحامض الضعيف.

4- نقطة التكافؤ

يستهلك الحامض بالكامل ويتحول إلى ملح. يبقى في المحلول أسيتات الصوديوم فقط، لذلك يكون الوسط قاعدياً.

ويكون: $pH > 7$ وذلك بسبب التحلل المائي لأيون الأسيتات:

$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$$

الدلائل المناسبة : بما أن قيمة pH عند نقطة التكافؤ أكبر من 7 فإن الدليل يجب أن يتغير لونه في الوسط القاعدي.

ومن أشهر الأدلة المستخدمة:

1- الفينولفثالينPhenolphthalein مدى التغير اللوني: 8.2 – 10.0

2- الثيمول الأزرقThymol Blue في المجال القاعدي.

أما دليل الميثيل البرتقالي فلا يعد مناسباً لهذا النوع من المعايرات.

مثال(1) : احسب قيمة pH لمحلول حامض الخليك تركيزه 0.10 M علماً أن: $Ka = 1.8 \times 10^{-5}$

الحل:

$$[H^+] = \sqrt{(Ka \times C)}$$

$$= \sqrt{(1.8 \times 10^{-5} \times 0.10)}$$

$$= 1.34 \times 10^{-3}\ M$$

$$pH = -\log(1.34 \times 10^{-3})$$

$$pH = 2.87$$

مثال(2) : تمت معايرة 50 mL من CH_3COOH تركيزه 0.1 M بواسطة NaOH تركيزه M.0.1 ، احسب حجم NaOH اللازم للوصول إلى نقطة التكافؤ.

الحل:

$$M_1V_1 = M_2V_2$$

$$0.1 \times 50 = 0.1 \times V_2$$

$$V_2 = 50 \text{ mL}$$

إذن حجم هيدروكسيد الصوديوم اللازم للوصول إلى نقطة التكافؤ يساوي mL.50

مميزات معايرة الحامض الضعيف مع القاعدة القوية

1- إمكانية تحديد ثابت التأين.Ka

2- وجود منطقة تنظيم واسعة.

3- سهولة اختيار الدليل المناسب.

4- دقة جيدة في التحليل الكمي.

تطبيقات عملية

1- تقدير حامض الخليك في الخل التجاري.

2- تقدير الأحماض العضوية في الصناعات الغذائية.

3- تحليل الأدوية المحتوية على أحماض ضعيفة.

4- مراقبة جودة المنتجات الكيميائية.

تتميز معايرة الحامض الضعيف مع القاعدة القوية بوجود منطقة تنظيم واضحة وارتفاع قيمة pH عند نقطة التكافؤ إلى أكثر من 7. وتستخدم معادلة هندرسون–هاسلبالخ لحساب pH في منطقة التنظيم، بينما يعد دليل الفينولفثالين من أفضل الأدلة المستخدمة في هذا النوع من المعايرات.

جامعة المثنى **المادة: التحليلية الحجمية**

كلية التربية الأساسية **الفصل الدراسي: الاول**

قسم العلوم **المرحلة: الثانية**

نوع الدراسة: فصلي

تدريسي المادة: ا.م.د احمد عبد الرزاق هادي

الواجب اليومي والاسبوعي للمحاضرة الثانية عشر

أولاً: الواجب اليومي (بعد المحاضرة مباشرة)

س1/ عرف الحامض الضعيف والقاعدة القوية مع إعطاء مثال لكل منهما.

س2/ ما المقصود بمنطقة التنظيم(Buffer Region) ؟

س3/ لماذا يكون pH عند نقطة التكافؤ أكبر من 7 في معايرة الحامض الضعيف مع القاعدة القوية؟

س4/ ما الدليل المناسب لمعايرة CH_3COOH بواسطةNaOH ؟ ولماذا؟

س5/ متى تكون قيمة pH مساوية لقيمةpKa ؟

ثانيا الواجب الأسبوعي

س1/ احسب قيمة pH لمحلول حامض الخليك تركيزه 0.05 M إذا كانت: $Ka = 1.8 \times 10^{-5}$

س2/ ما حجم محلول NaOH تركيزه 0.20 M اللازم لمعادلة 25 mL من محلول CH_3COOH تركيزه M0.10 ؟

س3/ اشرح بالتفصيل منحنى معايرة الحامض الضعيف مع القاعدة القوية موضحاً المناطق المختلفة للمنحنى.

س4/ قارن بين:

أ- معايرة حامض قوي مع قاعدة قوية.

ب- معايرة حامض ضعيف مع قاعدة قوية.

من حيث:

- قيمة pH الابتدائية.
- قيمة pH عند التكافؤ.
- الدليل المستخدم.
- شكل منحنى المعايرة.

س5/ اذكر أربع تطبيقات عملية لمعايرات الحامض الضعيف مع القاعدة القوية.

محاضرة الثالثة عشرة

الكيمياء التحليلية الحجمية

حساب الدالة الحامضية (pH) للأنظمة المعقدة

مقدمة

تمت دراسة حساب الرقم الهيدروجيني (pH) للمحاليل البسيطة مثل الأحماض والقواعد القوية والضعيفة، إلا أن العديد من المحاليل العملية تكون أكثر تعقيداً لاحتوائها على أكثر من مادة متفاعلة أو على أنظمة منظمة (Buffers)أو أملاح متحللة مائياً. لذلك تتطلب هذه الأنظمة استخدام مفاهيم الاتزان الكيميائي وثوابت التأين والتحلل المائي للحصول على قيمة pH بدقة.

أولاً: المحاليل المنظمة (Buffer Solutions)

تعريف المحلول المنظم

المحلول المنظم هو محلول يقاوم التغير في قيمة pH عند إضافة كميات صغيرة من حمض قوي أو قاعدة قوية.

يتكون المحلول المنظم عادة من:

1- حمض ضعيف وملحه. مثل : CH_3COOH / CH_3COONa

2- قاعدة ضعيفة وملحها. مثل : NH_4OH / NH_4Cl

أهمية المحاليل المنظمة

1- المحافظة على ثبات الرقم الهيدروجيني.
2- تستخدم في التحاليل الكيميائية.
3- تدخل في الصناعات الدوائية والغذائية.
4- ضرورية للأنظمة الحيوية.

معادلة هندرسون – هاسلبالخ للمحاليل المنظمة الحامضية:

$$pH = pKa + \log([Salt]/[Acid])$$

أما للمحاليل المنظمة القاعدية:

$$pOH = pKb + \log([Salt]/[Base])$$

ثم: $pH = 14 - pOH$

مثال(1) : احسب pH لمحلول يحتوي على ان تكون $0.20\ M\ CH_3COOH$ و $0.10\ M\ CH_3COONa$

علماً أن: $Ka = 1.8 \times 10^{-5}$

الحل

$$pKa = -\log(1.8 \times 10^{-5})$$

$$pKa = 4.74$$

$$pH = 4.74 + \log(0.10/0.20)$$

$$pH = 4.74 + \log(0.5)$$

$$pH = 4.74 - 0.30$$

$$pH = 4.44$$

ثانياً pH :الأملاح المتحللة مائياً

التحلل المائي للأملاح: هو تفاعل أيونات الملح مع الماء مؤدياً إلى تغيير قيمة pH.

1- ملح ناتج من حمض قوي وقاعدة قوية

مثل: NaCl لا يحدث تحلل مائي عند $pH = 7$

2- ملح ناتج من حمض ضعيف وقاعدة قوية مثل: CH_3COONa يتكون محلول قاعدي.

$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$$

وبالتالي: $pH > 7$

3- ملح ناتج من حمض قوي وقاعدة ضعيفة مثل: NH_4Cl يتكون محلول حامضي.

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH + H^+$$

وبالتالي: $pH < 7$

4- ملح ناتج من حمض ضعيف وقاعدة ضعيفة، يعتمد pH على مقارنة قيمتي Ka و Kb.

إذا: $Ka > Kb$ فالمحلول حامضي.

إذا: $Kb > Ka$ فالمحلول قاعدي.

إذا: $Ka = Kb$ فالمحلول متعادل تقريباً.

ثالثاً: حساب pH عند خلط حمض قوي مع قاعدة قوية

مثال(2) : أضيف 25 mL من HCl تركيزه 0.10 M إلى 50 mL من NaOH تركيزه M.0.10

احسب pH النهائي.

الحل

عدد ملي مولاتHCl

$= 25 \times 0.10$

$= 2.5$ mmol

عدد ملي مولاتNaOH

$= 50 \times 0.10$

$= 5.0$ mmol

الفائض من القاعدة

$= 5.0 - 2.5$

$= 2.5$ mmol

الحجم الكلي

$= 75$ mL

$[OH^-]$

$= 2.5 / 75$

$= 0.0333$ M

pOH

$= -\log(0.0333)$

$= 1.48$

pH

$= 14 - 1.48$

$= 12.52$

رابعاً: حساب pH عند خلط حمض ضعيف مع قاعدة قوية

قبل نقطة التكافؤ يتكون محلول منظم.

عند نقطة نصف التكافؤ: pH = pKa

وعند نقطة التكافؤ: يتحدد pH من التحلل المائي للملح الناتج.

خامساً: الأنظمة متعددة الاتزان

في بعض المحاليل توجد أكثر من عملية اتزان في الوقت نفسه مثل:

1- الأحماض متعددة البروتونات.
2- الأملاح متعددة التأين.
3- المحاليل المنظمة المركبة.
4- الأنظمة البيولوجية.

في هذه الحالات يعتمد الحساب على الاتزان السائد.(Dominant Equilibrium)

مثال(3) أي النظامين أكثر حامضية؟

أ- محلول NH_4Cl

ب- محلول CH_3COONa

الحل

NH_4Cl ناتج من حمض قوي + قاعدة ضعيفة لذلك يكون حامضياً.

أما CH_3COONa فناتج من حمض ضعيف + قاعدة قوية لذلك يكون قاعدياً.

إذن NH_4Cl أكثر حامضية.

تطبيقات حساب pH للأنظمة المعقدة

1- الصناعات الدوائية.
2- معالجة المياه.
3- الصناعات الغذائية.
4- الكيمياء السريرية.
5- تحضير المحاليل المنظمة.
6- دراسات التوازن الكيميائي.

جامعة المثنى
كلية التربية الأساسية
قسم العلوم

المادة: التحليلية الحجمية
الفصل الدراسي: الاول
المرحلة: الثانية
نوع الدراسة: فصلي
تدريسي المادة: ا.م.د احمد عبد الرزاق هادي

الواجب اليومي والاسبوعي للمحاضرة الثالثة عشر

أولاً: الواجب اليومي (بعد المحاضرة مباشرة)

س1/ عرف المحلول المنظم مع ذكر مثال.

س2/ ما أهمية المحاليل المنظمة في التحليل الكيميائي؟

س3/ ما الفرق بين ملح ناتج من حمض قوي وقاعدة قوية وملح ناتج من حمض ضعيف وقاعدة قوية؟

س4/ متى يكون pH مساوياً لـ pKa في المحاليل المنظمة؟

س5/ ما المقصود بالتحلل المائي للأملاح؟

ثانيا الواجب الأسبوعي

س1/ احسب pH لمحلول منظم يحتوي على: 0.30 M CH_3COOH , 0.15 M CH_3COONa

علماً أن: $Ka = 1.8 \times 10^{-5}$

س2/ احسب pH الناتج من خلط 50 mL HCl تركيزه M0.10 مع 75 mL NaOH تركيزه M0.10

س3/ اشرح أنواع الأملاح المتحللة مائياً مع إعطاء مثال لكل نوع.

س4/ قارن بين:

أ- المحلول المنظم الحامضي.

ب- المحلول المنظم القاعدي.

من حيث التركيب وآلية العمل والمعادلات المستخدمة.

س5/ اذكر خمس تطبيقات عملية لحساب pH في الأنظمة المعقدة.

هذه المحاضرة تتوافق مع مفردة الأسبوع الثالث عشر في المنهج، وتُمهّد مباشرةً للمحاضرة الرابعة عشرة الخاصة بـ معايرات الترسيب.(Precipitation Titrations)

المحاضرة الرابعة عشرة

الكيمياء التحليلية الحجمية

معايرات الترسيب (Precipitation Titrations)

مقدمة

تعد معايرات الترسيب أحد أنواع المعايرات الحجمية التي تعتمد على تكوين راسب قليل الذوبان نتيجة تفاعل المادة المراد تقديرها مع المحلول القياسي. وتستخدم هذه المعايرات بصورة واسعة في تقدير أيونات الهاليدات مثل الكلوريد والبروميد واليوديد، فضلاً عن بعض الأيونات الأخرى التي تكون رواسب قليلة الذوبان.

تعريف معايرات الترسيب

هي معايرات تعتمد على تفاعل بين أيونين لتكوين راسب شحيح الذوبان يمكن الاستدلال من خلاله على نقطة التكافؤ.

ومن أشهر الأمثلة:

$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl\downarrow$$

حيث يتكون راسب أبيض من كلوريد الفضة.

شروط تفاعلات الترسيب

لكي تكون المعايرة ناجحة يجب أن تتوفر الشروط الآتية:

1- أن يكون الراسب قليل الذوبان جداً.

2- أن يكون التفاعل سريعاً.

3- أن تكون المعادلة الكيميائية معروفة وموزونة.

4- أن يكون الراسب ثابت التركيب.

5- إمكانية تحديد نقطة النهاية بدقة.

حاصل الإذابة (Solubility Product Constant)

يعرف حاصل الإذابة (Ksp) بأنه حاصل ضرب تراكيز الأيونات في المحلول المشبع مرفوعة إلى أسسها الستوكيومترية.

مثال:

$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^{+} + Cl^{-}$$

$$Ksp = [Ag^{+}][Cl^{-}]$$

كلما كانت قيمة Ksp صغيرة كان الراسب أقل ذوباناً وأكثر ملاءمة للمعايرة.

أهمية حاصل الإذابة

1- التنبؤ بتكون الراسب.

2- تحديد ترتيب ترسيب الأيونات.

3- حساب تراكيز الأيونات عند نقطة التكافؤ.

4- اختيار الطريقة المناسبة للمعايرة.

أنواع معايرات الترسيب

تقسم معايرات الترسيب إلى ثلاث طرق رئيسية:

1- طريقة مور (Mohr Method)

2- طريقة فولهارد (Volhard Method)

3- طريقة فاجانس (Fajans Method)

أولاً: طريقة مور (Mohr Method) تعد من أكثر الطرق استعمالاً في تقدير أيون الكلوريد.

المبدأ: يتم تسحيح محلول الكلوريد بواسطة محلول قياسي من نترات الفضة باستعمال كرومات البوتاسيوم كدليل.

التفاعل الرئيسي: $Ag^{+} + Cl^{-} \rightarrow AgCl\downarrow$ (راسب أبيض)

بعد استهلاك جميع أيونات الكلوريد يتفاعل الفائض من أيونات الفضة مع أيونات الكرومات:

$$2Ag^{+} + CrO_4^{2-} \rightarrow Ag_2CrO_4\downarrow \text{ (راسب أحمر)}$$

ويمثل ظهور اللون الأحمر الآجري نقطة النهاية.

مميزات طريقة مور:

1- سهلة التطبيق.

2- دقيقة نسبياً.

3- مناسبة لتقدير الكلوريد والبروميد.

محددات الطريقة

1- يجب أن يكون الوسط متعادلاً تقريباً.

2- لا تصلح في الأوساط الحامضية الشديدة.

3- لا تصلح في الأوساط القاعدية القوية.

ثانياً: طريقة فولهارد (Volhard Method) تعتمد على المعايرة الرجعية.

المبدأ: يضاف فائض معلوم من نترات الفضة إلى محلول الكلوريد.

بعد اكتمال الترسيب يعاير الفائض من Ag^+ بواسطة ثايوسيانات البوتاسيوم:

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

ويستخدم أيون الحديديك دليلاً.

عند نقطة النهاية يظهر اللون الأحمر الدموي نتيجة تكوين معقد:

$$Fe^{3+} + SCN^- \rightarrow [FeSCN]^{2+}$$

مميزات الطريقة

1- يمكن إجراؤها في الوسط الحامضي.

2- مناسبة للعينات الملونة والعكرة.

ثالثاً: طريقة فاجانس (Fajans Method) تعتمد على استعمال دلائل الامتزاز.

المبدأ: يتغير لون الدليل نتيجة امتزازه على سطح الراسب عند نقطة التكافؤ.

من أمثلة الدلائل: فلورسين Fluorescein ، إيوسين Eosin

مميزات الطريقة

1- حساسية عالية.

2- سهولة ملاحظة نقطة النهاية.

3- لا تحتاج إلى معايرة رجعية.

مثال(1) : تمت معايرة 25.0 mL من محلول NaCl بواسطة محلول $AgNO_3$ تركيزه M.0.100 إذا استهلكت المعايرة 20.0 mL من$AgNO_3$ ، احسب تركيز محلول.NaCl

الحل

المعادلة:

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

النسبة المولية:

1 : 1

عدد مولات$AgNO_3$

$= M \times V$

$= 0.100 \times 0.020$

$= 0.002$ mole

عدد مولاتNaCl

$= 0.002$ mole

تركيزNaCl

$= 0.002 \div 0.025$

$= 0.080$ M

مثال(2) : احسب عدد مولات أيون الكلوريد الموجودة في 50 mL من محلول تركيزه M.0.10

الحل

$n = M \times V$

$= 0.10 \times 0.050$

= 0.005 mole

تطبيقات معايرات الترسيب

1- تقدير الكلوريد في مياه الشرب.

2- تحليل المياه الصناعية.

3- فحص الأغذية.

4- تقدير البروميد واليوديد.

5- مراقبة جودة المنتجات الدوائية.

تعتمد معايرات الترسيب على تكوين رواسب قليلة الذوبان. وتعد نترات الفضة من أكثر المواد استخداماً في هذه المعايرات. ومن أشهر طرق الترسيب طريقة مور وطريقة فولهارد وطريقة فاجانس، ولكل منها ظروف تطبيق ومجالات استعمال خاصة.

جامعة المثنى **المادة: التحليلية الحجمية**

كلية التربية الأساسية **الفصل الدراسي: الاول**

قسم العلوم **المرحلة: الثانية**

نوع الدراسة: فصلي

تدريسي المادة: ا.م.د احمد عبد الرزاق هادي

الواجب اليومي والاسبوعي للمحاضرة الرابعة عشر

أولاً: الواجب اليومي (بعد المحاضرة مباشرة)

س1/ عرف معايرات الترسيب.

س2/ ما المقصود بحاصل الإذابة(Ksp) ؟

س3/ ما شروط نجاح تفاعلات الترسيب؟

س4/ ما لون الراسب الناتج من تفاعل أيون الفضة مع أيون الكلوريد؟

س5/ ما الفرق بين طريقة مور وطريقة فولهارد؟

ثانيا الواجب الأسبوعي

س1/ اشرح بالتفصيل مبدأ طريقة مور مع ذكر الدليل المستخدم.

س2/ اشرح طريقة فولهارد مبيناً سبب ظهور اللون الأحمر الدموي عند نقطة النهاية.

س3/ تمت معايرة 30 mL من محلول كلوريد الصوديوم بواسطة محلول نترات فضة تركيزه 0.150 M واستهلكت المعايرة 18 mL من محلول نترات الفضة. احسب تركيز محلول كلوريد الصوديوم.

س4/ اذكر خمس تطبيقات عملية لمعايرات الترسيب في المجالات الصناعية والبيئية والدوائية.