مقرر 251 كيم

الكيمياء التحليلية

Analytical Chemistry

أ.د/ أحمد بن حامد الغامدي
مكتب 2أ 158

- **المراجع:**
- 1-) الكيمياء التحليلية/ التحليل الحجمي والوزني (أ.د/ أبراهيم الزامل)
- 2-) مسائل وحلول في الكيمياء التحليلية (أ.د/ حسن السويدان)
- 3-) Analytical Chemistry (Gary Christian)

- **توزيع الدرجات:**

1-) الاختبار النهائي: 40 درجة

2-) الاختبار الشهري الاول: 15 درجة

3-) الاختبار الشهري الثاني: 15 درجة

4-) الاختبار العملي: 30 درجة

تفصيل توزيع مقرر 251 كيم

الأسبوع	الموضوع
الأول	مقدمة عامة
الثاني	خطوات ومراحل عملية التحليل الكيميائي
الثالث	طرق التعبير عن التركيز الكيميائي
الرابع	مدخل عام عن التحليل الحجمي والمعايرات
الخامس	اتزان الاحماض والقواعد
السادس	المحاليل المنظمة ومنحنى المعايرة
السابع	مقدمة عن معايرات التعادل
الثامن	معايرات الأحماض والقواعد الضعيفة
التاسع	تطبيقات معايرات التعادل
العاشر	معايرات الترسيب
الحادي عشر	معايرات التعقيد
الثاني عشر	معايرات الأكسدة والاختزال
الثالث عشر	تطبيقات معايرات الأكسدة والاختزال

Introduction مقدمة عامة

- ينقل عن عالم الفيزياء البريطاني البارز اللورد كالفن قوله (أن تقيس يعني أن تعرف) to measure is to know
- ومن هنا نعلم أهمية خطوة إجراء التجارب المختبرية وأخذ القياسات العلمية والتي تتم بطرق علمية متنوعة وباستخدام أجهزة معملية متعددة.
- ولا شك أن للكيمياء التحليلية دور مهم ومتواصل كوسيلة فعالة في إجراء القياسات العلمية المختلفة.

- **أدوات الكيمياء التحليلية Analytical Tools**
- لعقود وسنوات طويلة كانت الكيمياء التحليلية أداة ووسيلة فعالة وهامة للحصول على المعلومات العلمية وذلك من خلال العدد من التقنيات والطرق methods العلمية وكذلك الأجهزة التحليلية instrumentation وذلك لتحقيق أهداف علمية عامة مثل:
- فصل والتعرف على طبيعة المواد الكيميائية وفي الغالب كذلك تحديد كمية وتركيز هذه المواد.

أنواع التحليل الكيميائي Types of chemical analysis

- التحليل الكيفي / الوصفي Qualitative Analysis :
- والذي من خلاله يتم التعرف على طبيعة التركيب الكيميائي لتلك المواد أو المركبات قيد التحليل مع تحديد العناصر والمكونات الداخلة في تشكيلها.
- وهذا التحليل الكيفي إما أن يحدد جميع المكونات والعناصر أو فقط يركز على معرفة وجودعنصر واحد فقط.
- السؤال المطروح هنا هو **ما هو** ؟ بمعنى ما هو المكون (أو المكونات) للعينة المحللة
- مثلا التحليل الوصفي قد يحدد جميع المركبات العضوية الموجودة في عشبة طبية أو قد يهتم فقط بتحليل نوعية الكربوهيدرات الموجودة في عينة من التمور.

- الجدير بالذكر أنه في التحليل الكيفي أحيانا نقوم بإجراء التحليل العنصري elemental analysis للكشف عن كل عنصر على حده بغض النظر عن تواجده بشكل حر أو مرتبط في محلول أو سبيكة أو مركب كيميائي

- وأحيانا نود التعرف ليس على عنصر واحد لكن على مجمل التركيب الكيميائي للعينة في صفتها الجزيئية molecular وهنا يستخدم في الغالب طرق التخليل الالية الطيفية المتقدمة مثل تقنيات MS, IR, NMR

- التحليل الكمي Quantitative Analysis :
- وفي هذا النوع من التحليل (في الغالب تاريخ وطبيعة محتويات العينة معروفة) يكون الاهتمام أكثر على تقدير كميات وتركيز المركبات أو العناصر الكيميائية الموجودة في العينة قيد الدراسة.
- وقد يتم في التحليل الكمي تقدير كامل ومعظم المواد العينة bulk analysis وهذا نادر ما يحصل والاكثر شيوعا أن يتم تحليل المكونات المهمة من العينة وقد تكون كميتها ضئيلة جدا trace analysis .
- السؤال المطروح هنا هو **كم** ؟ بمعنى كم من المكون المعين موجود بالعينة من أمثلة ذلك تحديد كمية وتركيز الكوليسترول في عينة دم المريض.

- وللحصول على هذه المعلومات التحليلية (الكمية والكيفية) تستخدم تقنيات واساليب وطرق علمية مختلفة تنقسم لنوعين أساسيين:
- طرق التحليل الكيمائي التقليدية Classical Analysis ويشمل التحليل الوزني والتحليل الحجمي
- وطرق التحليل الالي المتقدمة Instrumental Analysis
-

- **الخلفية التاريخية للكيمياء التحليلية Historical background:**

- الطرق التحليلية الكيميائية ظهرت منذ القرن الثامن عشر الميلادي في شكل طرق التحليل الوزني Gravimetry
- وفي أواخر القرن التاسع عشر الميلادي (وبعد توفر الادلة البصرية) بدأت طرق التحليل الحجمي Volumetric Analysis بالانتشار بشكل كثيف وشهدت العديد من التطبيقات والاستخدامات المتنوعة.
- وفي مطلع القرن العشرين بدأت في الظهور تقنيات التحليل الالي الكهروكيميائية أولا ثم طرق التحليل الآلي الطيفي ثم أخيرا طرق الفصل الكروماتوجرافية.

- **تحديد طريقة التحليل الكيميائية المستخدمة**
- كما تم الاشارة فيما سبق يوجد تشكيلة متنوعة من الطرق والتقنيات والاجهزة العلمية التي يمكن استخدامها في اجراء القياسات في مجال الكيمياء التحليلية ولهذا من الأمور المهمة تحديد معايير عامة يمكن الاستناد عليها في انتقاء واستخدام طريقة أو تقنية دون غيرها.
- من ذلك مثلا هل المراد تحليل كامل العينة أو تحليل عنصر أو مركب واحد.
- هل تركيز المادة المحللة منخفض جدا trace analysis او كميته عالية major analysis .
- ما مدى الدقة والمصداقية المطلوبة من عملية التحليل الكيميائي.
- ما هي السرعة المطلوبة أنجاز عملية التحليل خلالها .
- ما هي التكلفة المالية لأجراء عملية التحليل.
- كم عدد العينات المراد تحليلها
- وهل هي عينات بسيطة التركيب أم معقدة وتوجد بها عدد من المتداخلات.

خطوات ومراحل عملية التحليل الكيميائي

Steps and stages of analytical chemistry process

- قبل عدة سنوات أثير في الصحافة احتماليه اكتشاف منجم للذهب في منطقة بني مالك جنوب مدينة الطائف.
- ولو أوكلت مهمة التأكد من هذا الامر من الناحية الجيولوجية (هل توجد خامات للذهب/ تحليل كيفي)
- ومن الناحية الاقتصادية (هل كميات الذهب مجدية اقتصادياً / تحليل كمي)
- فما هي الخطوات التي يمكن أن يقوم بها المحلل الكيمائي analyst للتأكد من هذا الأمر.
- هذه المهمة التحليلية analytical task تحتاج إلى سلسلة من المراحل والخطوات لتفيذها ويمكن اختصارها في التالي:

1-) اختيار وجمع العينات Samples collection

- لو تم تحليل عينة واحدة فقط أو عينات محدودة من الصخور التي في منطقة بني مالك لربما أعطت نتائج خاطئة ومستعجلة (إيجابية أو سلبية) عن حقيقة وجود منجم للذهب.
- ولهذا لابد من أخذ عينات ممثلة representative samples حتى يكون الحكم جيولوجي والتقييم الاقتصادي سليما
- ويتم ذلك من خلال عدد كبير من عينات الصخور والتربة من مواقع متعددة من تضاريس المكان ومن اعماق مختلفة من التربة.
- بعد ذلك يتم تجميع كل هذه العينات ويتم خلطها لتصبح متجانسة ثم تقسم لأجزاء صغيرة هي التي يتم تحضيرها وتجهيزها للتحليل الكيميائي.
- الجدير بالذكر أخذ العينات المائية أو الغازية أسهل في العادة
- أما العينات غير المتجانسة مثل المواد الصلبة أو العينات البيولوجية والطبية والصناعية فهي تحتاج لحرص ودقة أكثر.

2-) تحضير وإذابة العينة samples preparation

- العينات التي تم أخذها تطحن إلى مسحوق لتقليل حجم الحبيبات ولزيادة عملية التجانس لها
- ثم يتم تجفيفها وذلك للتخلص من الماء والرطوبة التي قد تتداخل مع بعض التفاعلات الكيميائية.
- في كثير من الاجهزة التحليلية المتقدمة يتم إدخال وتقديم العينة على شكل محلول سائل
- ولهذا يجب إذابة جميع العينة سواء باستخدام المذيبات الكيميائية مثل الماء الذي يذيب العديد من الاملاح والمركبات غير العضوية القطبية
- أو استخدام المذيبات العضوية (مثل الكحولات والكيتونات) لإذابة العينات الحيوية والطبية والغذائية وما شابهها من المواد غير القطبية.

- أما فيما يتعلق بالمواد الصلبة
- فتحتاج في الغالب لإذابتها باستخدام الاحماض الكيميائية القوية والمركزة مع استخدام التسخين
- مثل أحماض HCl أو HNO_3 أو H_2SO_4 أو مزيج منها مثل الماء الملكي (مزيج من حمض النيتريك وحمض الهيدروكلوريك).
- وهذه الاحماض ملائمة لإذابة المعادن أو أكاسيدها وكذلك لإذابة السبائك والفولاذ والصخور والتربة .
- والجدير بالذكر أن عملية الاذابة بالأحماض ترتبط بعملية التسخين بالحرارة وهي ما تسمى الهضم digestion
- وتتم عن طريق تسخين الأحماض أو مزيج منها على سطح سخان كهربائي لفترة طويلة بشرط أن لا يسمح بوصول هذه الاحماض لدرجة الغليان.
- وفي الوقت الحالي كثير ما يستخدم جهاز المايكرويف Microwave لتسخين وهضم العينات بدلا من السخان الكهربائي التقليدي.

- أما في حالة المواد الصلبة صعبة الاذابة بالأحماض مثل السيليكات أو البلمرات والبلاستيك والزجاج
- فتستخدم عملية الصهر fusion حيث يتم استخدام مادة صاهره flux مثل بيروكبريتات الصوديوم $K_2S_2O_4$ ذات الخاصية الحمضية لصهر المواد المحللة ذات الصفة القاعدية
- وفي المقابل يمكن استخدام كربونات الصوديوم Na_2CO_3 ذات الخاصية القاعدية لصهر المواد غير العضوية ذات الصفة الحمضية
- أو مادة مؤكسدة مثل فوق اكسيد الصوديوم Na_2O_2.
- وتتم عملية الصهر بخلط المادة المحللة مع المادة الصاهر في جفنة من السيراميك وتسخن على اللهب المباشر ثم تذاب المادة المصهورة من الجفنة بالماء أو بالحمض المخفف.

- بالرغم من شيوع استخدام الاذابة بالأحماض المركزة والمسخنة (الحرق الرطب)
- إلا أنه في بعض الحالات تستخدم طريقة (الحرق الجاف) أو ما تسمى عملية تحويل المادة إلى رماد ashing
- وغالبا ما تتم في اثناء تحليل العناصر غير العضوية مثل المعادن في عينات عضوية مثل تقدير الرصاص في ورق الشجر أو تقدير عنصر الكبريت في النفط.
- في هذه العملية يتم وضع مقدار من العينة قيد الدراسة في جفنة ملائمة والتي توضع في فرن تسخين عند درجات حرارة عالية جدا
- تتسبب في حرق المادة العضوية إلى غاز CO_2 وبخار ماء بينما يبقى الرماد (الذي يحتوي العنصر المعدني المراد تحليله) في اسفل الجفنة ويتم غسله واخراجه بالماء أو بحمض مخفف.

3-) فصل المتداخلات Interferences separation

- بعد ذوبان العينة يجرى عزل كل المكونات التي تتداخل مع المادة المراد تحليلها وتوجد طرق كيميائية وعلمية متعددة يمكن استخدامها لفصل المادة أو العنصر المراد تحليليه analyte عن المتداخلات interferences وذلك قبل الشروع في عملية التقدير التحليلية.
- من الاساليب والتقنية العلمية المستخدمة لإزالة أو تقليل تأثير المتداخلات مثل استخدام اضافة كواشف كيميائية لترسيب المتداخلات أو استخدام الترسيب الكهربائي
- أو طرق الفصل الكروماتوجرافيه مثل التبادل الأيوني أو طرق الاستخلاص بالمذيبات
- أو طرق الحجب الكيميائي أو تغيير الرقم الهيدروجيني pH أو تغيير حالة الأكسدة.

4-) إجراء التحليل الكيميائي analytical measurements

- بعد تجهيز وتحضير العينات sample preparationمن إذابة العينة وإزالة المتداخلات وزيادة تركيز العينة في حال كانت العينة مخففة تتم عملية التحليل والقياس measurements
- وذلك لتنفيذ المهام التحليلية السابقة الذكر (التحليل الكمي أو الكيفي) وذلك باستخدام الاجهزة العلمية أو حتى تقنيات التحليل التقليدية وخصوصا المعايرات الحجمية.
- وفيما يتعلق بالحصول على النتائج التحليلية أما أن تتم بشكل ذاتي أتوماتيكي من قبل الجهاز أو عن طريق إجراء الحسابات الرياضية من خلال منحنيات التقييس والمعايرة.

5-) تقويم النتائج والبيانات التحليلية
analytical results evaluation

- يفضل دائما أن يتم تقسيم العينة المراد تحليليها إلى عدة أجزاء متماثلة تماما aliquots وذلك بهدف تكرار repeat عملية التحليل
- مما يمكن من المعالجة الاحصائية للبيانات التحليلية والتي من خلالها يمكن التأكد من جودة النتائج التحليلية
- من حيث مصداقية ودقة وصحة النتائج والكشف عن الاخطاء العشوائية والاخطاء المنتظمة.

طرق التعبير عن التركيز الكيميائي
Chemical concentration expression

- التركيز concentration هو عبارة مفهوم علمي يبين كمية المذاب solute الموجودة في كمية معينة من المذيب solventأو حجم محدد من المحلول solution. ويمكن التعبير عن التركيز بطريقتين اساسيتين هما الطريقة الكيميائية والطريقة الفيزيائية.
- **أ-) الطرق الكيميائية للتعبير عن التركيز Chemical methods**
- 1-) **المول Mole**
- وهي الوحدة المستخدمة في النظام العالمي للوحدات (SI) للتعبير عن كمية أي مادة كيميائية. والمول الواحد من المادة n يحتوي على عدد أفوجادرو من الجزيئات أو الذرات 6.02×10^{23} .
- عدد المولات = وزن المركب / الوزن الجزيئي للمركب
- $n = wt_{(g)} / M.wt$
- ويمكن كذلك حساب عدد المولات من حاصل ضرب التركيز المولاري في حجم المحلول:
- $n = M \times V$

- 2-) **الوزن المكافئ Equivalent weight**
- وهو عبارة عن الكتلة المولية للمادة مقسومة على عدد الوحدات الفعالة في المركب الكيميائي.
- علما بأن عدد الوحدات الفعالة بالنسبة لتفاعلات الأحماض والقواعد هي عدد أيونات الهيدروجين H^+ لأحماض وبالنسبة للقواعد عدد أيونات الهيدروكسيل – OH^- بينما عدد الوحدات الفعالة في تفاعلات الاكسدة والاختزال هي عدد الالكترونات المنتقلة.

$$\text{Eq. wt} = \text{M. Wt} / h\ (H^+, OH^-, e^-)$$

- 3-) **المولارية Molarity**
- وهي عدد مولات المذاب في لتر من المحلول وتقاس بوحدة مول/لتر .

$$\text{Molarity} = \text{no. of moles} / \text{Volume (L)}$$

$$M = n / V_{(L)}$$

- 4-) **العيارية Normality**
- هي عدد الأوزان المكافئة المذابة في لتر من المحلول
  - Normality = no. of equivalent of solute / Volume (L)
- بصورة عامة تستخدم (المولارية) بشكل واسع جدا في التعبير عن التركيز الكيميائي والسبب في الاحتياج قديما لاستخدام العيارية أن ليس كل أنواع التفاعل بين الأحماض والقواعد نسبة تفاعلها (القياس المتكافئ stoichiometry) نسبتها 1 : 1 مثل HCl : NaOH وبهذا التركيز المولاري للحمض والقاعد متساوي.
- لكن المشكلة أن نسبة التفاعلات قد تختلف عن التساوي لتصبح مثلا 1 : 2 كما في تفاعل 2 NaOH : 1 H_2SO_4 ولهذا التركيز المولاري لهما مختلف وحتى يعاد تصحيح نسبة التفاعل في هذه الحالة إلى 1:1 نستخدم طريقة التعبير عن التركيز بالعيارية بدلا من المولارية.
- تجدر الاشارة إلى أن الحاجة للتعبير عن التركيز بالعيارية قد تكون في بعض التخصصات العلمية مثل الكيمياء الطبية فالتركيز الكيميائي لأيونات Na^+ و Ca^{2+} يختلف ولكي يتم التوحيد بينهما يفضل استخدام العيارية في هذه الحالة.
- **العلاقة بين المولارية والعيارية:**
  - **N = n M**
- حيث أن n هو عدد (H^+, OH^-, e^-)

- 5-) **المولالية Molality**
- وهي عدد مولات المذاب في وزن كيلوجرام من المذيب وتقاس بوحدة مول/كجم .
- Molality = no. of moles / Weight (Kg)
- في الوقت الحالي استخدام المولالية في التعبير عن التركيز نادر جدا وفي حالة محدودة جدا تتعلق بتأثير درجة الحرارة في تغيير حجم المحلول المذيب (الحرارة تزيد حجم المذيب وتخفف التركيز) ولإهمال تأثير التغير في حجم المذيب يستخدم (وزن المذيب).
-
- **تنبيه:**
- من القوانين المهمة في حساب التراكيز قانون ومعادلة حساب وزن المادة المذابة لتحضير تركيز معين:
- وزن المادة بالجرام = (التركيز المولاري x الحجم بالمليلتر x الوزن الجزئي) / 1000
- $Wt_g = (M \times V_{ml} \times M\ Wt) / 1000$

مسائل وتمارين عن حساب التركيز الكيميائي

- **مثال:**
- أحسب التركيز المولاري لمحلول من السكروز ($C_{12}H_{22}O_{11}$) حضر عن طريق إذابة 25 g منه في مذيب مناسب حجمه 400 ml ؟
- **الحل:**
- عدد مولات السكروز $n = wt_{(g)} / M.wt$
- $n = 25 / 342$
- $n = 0.073\ mol$
- ومنه نحسب التركيز المولاري $M = n / V_{(L)}$
- $M = 0.073 / 0.4$
- $Molarity = 0.183\ M$

- **مثال:**
- عينة مياه البحر حجمها 100 ml وجد بأنها تحتوي على 2.7 g من الملح (2.7 per 100ml NaCl) وعلية أحسب التركيز المولاري للمح في ماء البحر ؟
- **الحل:**
- عدد مولات الملح $n = wt_{(g)} / M.\ wt$
  - $n = 2.7 / 58.5$
  - $n = 0.046\ mol$
- ومنه نحسب التركيز المولاري $M = n / V_{(L)}$
  - $M = 0.046 / 0.1$
  - Molarity = 0.46 M

- **مثال:**
- أحسب عيارية محلول لقاعدة $Ca(OH)_2$ حضر عن طريق إذابة 650 mg من القاعدة في محلول مائي حجمه 350 ml ؟
- **الحل:** عدد مولات القاعدة $n = wt_{(g)} / M.wt$
- $n = 650 / 74$
- $n = 8.55\ mmol$
- $n = 0.009\ mol$
- ومنه نحسب التركيز المولاري $M = n / V_{(L)}$
- $M = 0.009 / 0.35$
- $Molarity = 0.024\ M$
- وبحم أن العلاقة بين المولارية والعيارية هي:
- $N = n\ M$ حيث n هو عدد OH^-
- $N = 2 \times 0.024$
- $Normality = 0.048\ N$

- **مثال:**
- أحسب عدد جرامات حمض الأوكسليك ($H_2C_2O_4$) الازم إذابتها في 2 L من المذيب لتحضير محلول تركيزه 0.25 M ؟
- **الحل:**
- نستخدم القانون:

$$Wt_g = (M \times V_{ml} \times M\ Wt) / 1000$$

$$Wt_g = (0.25 \times 2000 \times 90) / 1000$$

$$Wt_g = 45\ g$$

- **مثال:**
- أحسب عدد مولات حمض H_2SO_4 تركيزه العياري 0.45 N وحجمه 500 ml ؟
- **الحل:**
- نعيد أولا حساب التركيز من العياري إلى المولاري باستخدام المعادلة:

$$N = n\ M$$

$$0.45 = 2\ M$$

$$Molarity = 0.225\ M$$

- ونعلم ان قانون حساب عدد المولات:

$$n = M \times V$$

$$n = 0.225 \times 0.5$$

$$n = 0.113\ mol.$$

- **مثال:**
- ما هو حجم المذيب اللازم استخدامه لإذابة 7.4 g من قاعدة $Ca(OH)_2$ لتحضير محلول عياريته 0.4 N ؟
- **الحل:** أولا نقوم بتحويل التعبير عن التركيز الكيميائي من العيارية إلى المولارية:

$$N = n\ M$$

$$0.4 = 2\ M$$

$$Molarity = 0.2\ M$$

- ثانيا نحسب عدد مولات القاعدة القوية:

$$n = wt_{(g)} / M.\ wt$$

$$n = 7.4 / 74$$

$$n = 0.1\ mol$$

- وبعد معرفة عدد المولات والتركيز المولاري يمكن حساب الحجم من المعادلة:

$$M = n / V_{(L)}$$

$$0.2 = 0.1 / V$$

$$Volume = 0.1 / 0.2 = 0.5\ L$$

- **تمارين إضافية**
- 1-) أحسب التركيز المولاري لمحلول ملح $BaCl_2$ حضر من إذابة 15 g في 600 ml من الماء ؟
- 2-) أعد حساب التركيز المولاري لمحلول من حمض H_3PO_4 حجمه 250 ml وتركيزه 0.4 N؟
- 3-) كم عدد جرامات مركب الايثانول CH_3CH_2OH الموجودة في محلول حجمه 2.5 L لتعطي تركيز مولاري يبلغ 0.85 M ؟
- 4-) محلول الأمونيا NH_3 المركز يحتوي على 26 g لكل 100 ml من المحلول. ما هو التركيز المولاري لمحلول الأمونيا هذا ؟

ب-) الطرق الفيزيائية للتعبير عن التركيز
Physical methods

- 1-) **قوة المحلول solution strength: جم / لتر (g/L)**
- وهي عبارة عن عدد الجرامات من المذاب في لتر من المحلول
- $g/L = Wt_{(g)} / V_{(L)}$
-
- العلاقة بين g/L وبين المولارية
- $g/L = M \times M.\ Wt$

- 2-) **الجزء من المليون part per million (ppm)**
- ويتم تعريفها بأنها: عدد الميلجرامات من المذاب في لتر من المحلول

$$ppm = Wt_{(mg)} / V_{(L)}$$

- أما علاقة الجزء من المليون بالمولارية أو جم / لتر فهي:

$$ppm = M \times M.\,Wt \times 1000$$

$$g/L = 1000\ ppm$$

- علما بأنه يوجد كذلك ما يسمى بالجزء من الألف $(ppt = Wt_{(g)}/V_{(ml)} \times 10^{3})$
- أو الجزء من البليون $(ppb = Wt_{(g)}/V_{(ml)} \times 10^{9})$

- **تنبيه:**
- ما سبق كان طريقة التعبير وحساب الجزء من المليون (وكذلك ppt, ppb) للعينات السائلة بمعنى أن المادة المذابة في حالتها الصلب والمذيب عبارة عن حجم محلول سائل وفي هذه الحالة يكون التركيز بالجزء من المليون (وزن / حجم)
- توجد طريقة أخرى في حال كانت العينات صلبة للمذاب والعينة الكلية وهنا يصبح التركيز بالجزء من المليون (وزن / وزن) ويحسب كالتالي:
- الجزء من المليون = (وزن المذاب بالجرام / وزن العينة بالجرام) x 10^6
- ppm (wt/wt) = (Wt. of solute $_{(g)}$ / wt. of sample $_{(g)}$) x 10^6
-
- وعلى نفس النسق تقريبا نحسب الجزء من البليون والجزء من الألف:
- ppb (wt/wt) = (Wt. of solute $_{(g)}$ / wt. of sample $_{(g)}$) x 10^9
- ppt (wt/wt) = (Wt. of solute $_{(g)}$ / wt. of sample $_{(g)}$) x 10^3

- 3-) **النسبة المئوية percent %**
- والنسبة المئوية في التعبير عن التركيز هي (جزء من المئة) ويوجد منها ثلاث أنواع رئيسية:
-
- أ-) النسبة المئوية الوزنية % w/w
- وهي عدد الجرامات المذابة في 100 جرام من المذيب وهي تستخدم في التعبير عن نسبة السبائك أو نسبة البروتين أو الالياف في المواد الغذائية
- $$\% \text{ w/w} = (Wt_{(g)}/Wt_{(g)}) \times 100$$
-
- ب-) النسبة المئوية الحجمية % v/v
- وهي عدد المليلتر المذابة في 100 مليلتر من المذيب وهي تستخدم مثلا في التعبير عن تركيز السوائل مثل العصيرات أو الخل التجاري
- $$\% \text{ v/v} = (V_{(ml)}/V_{(ml)}) \times 100$$

- ج-) النسبة المئوية الوزنية الحجمية % w/v
- وهي عدد الجرامات المذابة في 100 مليلتر من المذيب وهي تستخدم في التعبير عن المواد الصلبة في المحاليل مثل الأملاح الذائبة في ماء البحر
- $$\% \text{ w/v} = (Wt_{(g)}/V_{(ml)}) \times 100$$

- **مسائل وتمارين عن حساب التركيز الكيميائي**
- **مثال:** زجاجة مياه صحية تحتوي على أيونات البيكربونات HCO_3^- بتركيز 50 ppm وكاتيون Ca الكالسيوم بتركيز 11.5 ppm لذا أعد حساب هذه التراكيز بالمولارية ؟
- **الحل:**
- نستخدم القانون $ppm = M \times M.\ Wt \times 1000$
- ومن يعاد صيغة القانون ليصبح:
- $M = ppm / (M.\ Wt \times 1000)$
- تركيز البيكربونات:
- $M = 50 / (61 \times 1000)$
- $Molarity = 8.2 \times 10^{-4}\ M$
- تركيز الكالسيوم:
- $M = 11.5 / (40 \times 1000)$
- $Molarity = 2.9 \times 10^{-4}\ M$

- **مثال:** أحسب تركيز أيون البوتاسيوم K^+ بواسطة g/L بعد مزج 100 ml من ملح KI تركيزه 0.25 M مع 200 ml من ملح K_2SO_2 تركيزها 0.1 M؟
- **الحل:**
- أولا نحسب عدد مولات أيون البوتاسيوم في كل ملح من العلاقة
- $n = M \times V$
- عدد مولات البوتاسيوم من ملح KI $n = 0.25 \times 100$
- $n = 25$ mmol
- عدد مولات البوتاسيوم من ملح K_2SO_2 $n = (0.1 \times 200) \times 2$
- $n = 40$ mmol
- عدد مولات البوتاسيوم الكلية $n = 25 + 40 = 65$ mmol
- ثانيا نحسب التركيز المولاري لأيون البوتاسيوم من المعادلة $M = n / V$
- $M = 65 / 300$
- Molarity = 0.22 M
- واخيرا نستخدم القانون $g/L = M \times M.Wt$
- $g/L = 0.22 \times 39.1$
- $g/L = 8.47$

- **مثال:**
- أحسب الوزن المطلوب من ملح NaClلتحضير 1.5 L من محلول يحتوي على 500 ppm من أيون الصوديوم Na^+ ؟
- **الحل:**
- أولا نحول التركيز إلى التركيز المولاري:

$$M = ppm / (M.\ Wt \times 1000)$$

$$M = 500 / (23 \times 1000)$$

$$Molarity = 0.022\ M$$

- ثانيا نوجد الوزن بالمعادلة:

$$Wt_g = (M \times V \times M\ Wt) / 1000$$

$$Wt_g = (0.022 \times 1500 \times 23) / 1000$$

$$Wt_g = 0.759\ g$$

- **مثال**: إذا تم إذابة 3.5 g من كبريتات النحاس $CuSO_4$ في 800 ml من الماء فأحسب النسبة المئوية w/v% لكبريتات النحاس وكذلك عبر عن التركيز بوحدة ppm وبالمولارية
- **الحل**:
- أولا النسبة المئوية الوزنية الحجمية:

$$\% \text{ w/v} = Wt_{(g)}/V_{(ml)} \times 100$$

$$\% \text{ w/v} = 3.5 /800 \times 100$$

$$\% \text{ w/v} = 0.44\%$$

- ثانيا حساب التركيز بوحدة ppm

$$ppm = Wt_{(mg)} / V_{(L)}$$

$$ppm = 3500 / 0.8$$

$$ppm = 4375$$

- ثالثا حساب التركيز بالمولارية

$$M = ppm / (M.\ Wt \times 1000)$$

$$M = 4375 / (159.5 \text{ x } 1000)$$

$$\text{Molarity} = 0.027 \text{ M}$$

- **مثال:**
- كيف يمكن تحضير محلول من الايثانول حجمه 500 ml وتركيزه 16% (v/v)
- **الحل:**
- نستخدم المعادلة:

$$\% \text{ v/v} = (V_{(ml)}/V_{(ml)}) \times 100$$

$$16\% = (V_{(ml)}/ 500) \text{ x } 100$$

- ومنه نجد

$$V_{(ml)} = (16 /100) \text{ x } 500$$

$$\text{Volume} = 80 \text{ ml}$$

- فعن طريق إذابة 80 ml من الايثانول في دورق حجمي سعة 500 ml وتكميل الحجم إلى العلامة بالماء المقطر يمكن تحضير التركيز المطلوب.

- **مثال:**
- نصف لتر من محلول $NiSO_4$ تركيزها 400 ppm كم وزن مركب كبريتات النيكل الذي تحتويه
- **الحل:**
- نستخدم المعادلة:

$$ppm = Wt_{(mg)} / V_{(L)}$$

$$400 = Wt_{(mg)} / 0.5$$

$$Wt_{(mg)} = 200\ mg$$

- **تمارين ومسائل إضافية**
- 1-) عينة مياه البحر تحتوي على تركيز أيون الصوديوم بقيمة 1080 ppm وايون الكبريتات SO_4^{2-} أعد حساب التراكيز بالمولارية ؟

- 2-) أحسب التركيز بوحدة ppm و ppb لمحلول أيون المغنيسوم Mg^{2-}تركيزه 0.035 M ومحلول لحمض النيتريك HNO_3 تركيزه 2.5×10^{-4}مولار ؟

- 3-) عينة من اغشية نباتية وزنها 2.6 g بعد تحليلها وجد انها تحتوي على 3.6×10^{-6} g من عنصر الزنك لذا أحسب تركيز الزنك في هذه العينة بوحدة % w/w وكذلك ppm ؟

- 4-) عينة مياه احد الانهار وجد انها تحتوي على كمية من عنصر الكالسيوم تبلغ 183 ppm لذا أحسب عدد الميلجرامات من عنصر الكالسيوم الموجودة في 100 ml من المياه. وكذلك أعد التعبير عن تركيز بالمولارية و % Ca (w/v) ؟

تحضير المحاليل الكيميائية
Chemical solutions preparation

- لتحضير محلول solution بتركيز كيميائي معين يمكن تحضير هذا المحلول بمعرفة حجم هذا المحلول وكذلك عن طريق حساب كمية المادة المذابة التي يجب أن تضاف لهذا المحلول وذلك باستخدام القانون التالي:
- الوزن بوحدة الجرام = المولارية × الحجم بالمليلتر × الوزن الجزيئي / 1000
- $Wt_g = (M \times V_{ml} \times M\ Wt) / 1000$

- **مثال سابق:**
- أحسب عدد جرامات حمض الأوكسليك ($H_2C_2O_4$) الازم إذابتها في 2 L من المذيب لتحضير محلول تركيزه 0.25 M ؟

- **تحضير المحاليل من سوائل العبوات المركزة**
- ما سبق ذكره كان يتعلق بتحضير المحاليل الكيميائية عن طريق إذابة مادة صلبة في المذيب ولكن فيما يتعلق بتحضير المحاليل الكيميائية للأحماض هي في الغالب تكون متوفرة في عبوات زجاجية خاصة تحتوي على تركيز عالي (وبنسبة نقاوة محددة) من هذه الأحماض.
- ولهذا عند الرغبة في تحضير محاليل لهذه الأحماض لها تركيز كيميائي معين نستخدم المعادلة التالية:
- الحجم المطلوب = (الحجم الكلي × المولارية × الوزن الجزيئي × 100) / (الكثافة × النسبة المئوية)
- $$\mathbf{V_{ml}} = (V_L \times M \times M.\ Wt \times 100) \ / (density \times percent)$$
-

- **تخفيف المحاليل الكيميائية Dilution of chemical solutions**
- في الغالب يتم تحضير محاليل عالية التركيز stock solutionثم يحتاج بعد ذلك لتخفيف هذه المحاليل المخزنة حسب الحاجة وذلك باستخدام معادلة التخفيف التالية:
- التركيز الأصلي × الحجم المأخوذ = التركيز المخفف × الحجم الكلي
- $M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$
- $M_{original} \times V_{original} = M_{final} \times V_{final}$

- **أمثلة وتمارين على تحضير المحاليل**

- **مثال:** كيف يتم تحضير محلول حجمه 500 ml من $CaBr_2$ تركيزه 0.15 M ؟ ثم كم يضاف لهذا الحجم من الماء المقطر ليتم تخفيف التركيز إلى 0.05 M ؟
- **الحل:**
- أولا نحسب الوزن المطلوب إذابته من القانون:

$$Wt_g = (M \times V_{ml} \times M\ Wt) / 1000$$

$$Wt_{(g)} = 0.15 \times 500 \times 200 / 1000$$

$$Wt_{(g)} = 15\ g$$

- ثانيا لإجراء التخفيف نستخدم القانون:

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$

$$0.15 \times 500 = 0.05 \times V_2$$

$$V_2 = 1500\ ml$$

- بمعنى أنه يجب تغيير حجم المحلول من 500 ml إلى 1500 ml وذلك بإضافة 1000 ml من الماء المقطر

- **مثال:**أحسب عدد المليلترات من حمض HCl المركز اللازم استخدامها لتحضير محلول قياسي تركيزه 0.1 M وحجمه 350 ml ثم أعد حساب التركيز إذا خفف المحلول القياسي إلى حجم 2.5 L ؟علما بأن الكثافة النوعية للحمض 1.19 g/ml ونسبة نقاوة الحمض 38%
- **الحل:**
- نحسب أولا الحجم المطلوب اخذه من قارورة الحمض المركز بواسطة القانون التالي:

$$\mathbf{V_{ml}} = (V_L \times M \times M.\,Wt \times 100) \;/\; (density \times percent)$$

$$\mathbf{V_{1ml}} = (0.35 \times 0.1 \times 36.5 \times 100) \;/\; (1.19 \times 38)$$

$$\mathbf{V_{1ml}} = 127.75 \;/\; 45.22$$

$$\mathbf{V_{1ml}} = 2.83 \text{ ml}$$

- ثانيا حساب التخفيف عن طريق القانون:

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$

$$0.1 \times 350 = M_2 \times 2500$$

$$M_2 = 0.014 \text{ M}$$

- **تمارين إضافية:**
- 1-) قارورة تجارية من حمض $HClO_4$ نسبة نقاوتها 70% والكثافة النوعية لهذا الحمض القوي 1.66 g/ml وعلية احسب الحجم اللازم أخذه من هذا الحمض المركز لتحضير محلول قياسي منه حجمه 1.5 L وتركيزه 0.5 M ؟
- 2-) إلى أي حجم يجب تخفيف محلول قياس من قاعدة NaOH تركيزه 0.8 M وحجمه 15 ml حتى يعطي محلول مخفف تركيزه 0.05 M ؟

- **مدخل عام عن التحليل الحجمي والمعايرات**
- **Introduction to volumetric analysis and titrations**
-
- طرق التحليل الحجمي volumetric analysis من أسهل وأقدم طرق التحليل الكيميائية التقليدية وهي قائمة على توظيف **عملية المعايرة** titrationوهي التفاعلات الكيميائية التي يتم فيها تعيين تركيز مادة ما عن طريق تفاعلها بحجم معين من محلول قياسي.
- تسمى المادة المجهولة التركيز والمراد تحليلها بالمادة المعايَرة titrand
- في حين يسمى المحلول القياسي معلوم التركيز بالكاشف reagent أو المادة المعايِرة titrant
- كما تعرف النقطة أو المرحلة التي تضاف عندها الكمية من الكاشف الازمة لتمام التفاعل بنقطة التكافؤ.
- في الواقع في الفترة الاخيرة بدأ يحصل تناقص كبير في استخدام الطرق الحجمية التقليدية في التحليل الكمي ومع ذلك نجد أن للمعايرات الحجمية بعض المميزات التي تضمن استخدامها من حين لآخر ومن ذلك:

- هي طريقة علمية سهلة وبسيطة ولا تحتج خبرة علمية أو تدريب معين
- تتطلب فقط أدوات علمية رخيصة الثمن (مثل السحاحة والدورق) ومحاليل وكواشف كيميائية شائعة الانتشار
- لها مواصفات هامة من ناحية جودة الاداء التحليل مثل السرعة والحساسية المقبولة والمصداقية والتكرارية الجيدة
-

- فكرة المعايرات الحجمية
- في عملية المعايرات كميات متزايدة من المادة الكاشف المعلومة التركيز يتم اضافتها من السحاحة buret إلى المحلول المجهول التركيز الموضوع في دورق المعايرة flask وتستمر عملية المعايرة حتى يكتمل التفاعل بينهما عند الوصول إلى نقطة التكافؤ.
- بعد ذلك من حساب حجم الكمية المستهلكة من المحلول الكاشف يمكن حساب تركيز المادة المجهولة.

معايرة نموذجية ideal titration

- مثل معايرة حمض HCl مع قاعدة NaOH حيث يضاف الحمض من السحاحة بشكل متدرج إلى محلول القاعدة في دورق المعايرة
- وبعد إضافة أحد الادلة البصرية مثل دليل الميثيل البرتقالي M.O نصل إلى نقطة التكافؤ في اللحظة التي يتغير فيها لون المحلول من الاصفر إلى الأحمر (وفي حال استخدام دليل الفينول فثالين ph. ph. يتحول اللون من أحمر وردي إلى عديم اللون).

- وبعد قياس حجم الحمض المضاف يمكن حساب تركيز القاعدة المحللة حسب المعادلة:
- عدد مولات الحمض (الكاشف المضاف) = عدد مولات القاعدة
  - $(M \times V)_{NaOH} = (M \times V)_{HCl}$
- فإذا علم ثلاثة حدود من المعادلة السابقة (حجم الحمض وتركيزه وحجم القاعدة) يمكن حساب المجهول وهو الحد الرابع (تركيز القاعدة).

مفاهيم ومصطلحات عن المعايرات الحجمية

- نقطة التكافؤ/ التعادل equivalent point
- هي النقطة اثناء عملية المعايرة عندما تكون كمية (تركيز) المحلول الكاشف تساوي تماما كمية المادة المحللة.
- وهي نقطة نظرية بحيث لا يمكن تحديدها وتقديرها تجريبيا لكن يمكن فقط تخمين الوصول لها عن طريق رصد بعض التفيرات الفيزيائية مثل تغير لون محلول المعايرة.
- نقطة النهاية end point
- هي النقطة او المرحلة الفعلية التي يتم قياسها وملاحظتها في عملية المعايرة. وهي النقطة أو المرحلة في عملية المعايرة عندما نتوقف عن اضافة المادة الكاشف حيث يمكن الكشف عنها بحدوث تغير مفاجئ لأحد الخواص الفيزيائية للمحلول.
- المحاولات جادة لجعل الفرق بين الحجم الازم للوصول إلى نقطة التكافؤ ونقطة النهاية صغير جدا لكن هذا الفرق لا يمكن إزالته تماما وهذا ما يعرف بخطأ المعايرة titration error .

- الأدلة البصرية / الكواشف Indicators
- هي مركبات كيميائية ملونه (في الغالب) يعتبر حصول تغير في لونها دلالة على الوصول إلى نقطة النهاية. أحيانا سبب تغير اللون هو اختفاء المادة المحللة أو زيادة في وجود الكاشف المضاف غير المتفاعل.
- وهذا التغير في التركيز عند الاقتراب من نقطة التعادل هو الذي يسبب تغير لون الدليل.
- إجمالا الطرق التحليلية التقليدية تستخدم العديد من الادلة البصرية visual التي تؤدي إلى ظهور أو عدم ظهور لون (مثل دليل ph. ph.) أو تغير اللون (مثل M.O) أو ظهور أو اختفاء عكارة.
-
- الكشف عن نقطة التكافؤ بطرق التحليل الآلي
- تستخدم الأجهزة التحليلية الآلية لتحسين رصد التغيرات والخواص الفيزيائية الدالة للوصول إلى نقطة النهاية. مثل شدة التيار أو تغير فرق الجهد أو التوصيلية في طرق التحليل الكهروكيميائية.
- أما الطرق الطيفية فبقياس امتصاص أو انبعاث أو تشتت الاشعة المرئية أو فوق البنفسجية أو تحت الحمراء.

- المحلول القياسي standard solution
- المحلول القياسي هو ما تم تسميته بالمحلول الكاشف reagent المعلوم التركيز وكامل طريقة التحليل الكيميائي (عن طريق المعايرات الحجمية) تعتمد على معرفة تراكيز أحد المواد الداخلة في تفاعل المعايرة.
- وبحكم أن عملية المعايرة هي: تحديد تركيز المجهول عن طريق قياس حجم المحلول الكاشف المعلوم التركيز يتبين أهمية ومركزية هذا المحلول الذي يجب ان يقاس حجمه المستهلك بدقة وكذلك يجب أن يكون تركيزه معلوم بدرجة دقيقة.

- **تحضير المحلول القياسي**
- إما أن يحضر: (أ) بالطريقة المباشرة direct method عن طريق إذابة كمية موزنة بدقة من مادة قياسية أولية primary standard وتذاب في محلول معلوم الحجم بشكل دقيق. وهنا نستخدم القانون:

$$Wt_g = (M \times V_{ml} \times M\ Wt) / 1000$$

- **ويشترط في المادة القياسية أن تكون:**

- عالية النقاوة بنسبة 99.9% أو على الأقل أن يمكن تنقيتها بسهولة
- ثابته ولا تتفكك عند التخزين ولا تتأثر بالهواء وغاز CO_2 وخالية من الرطوبة
- أن تكون ثابتة حراريا عند التجفيف للتخلص من الرطوبة (أغلبها مركبات غير عضوية)
- يفضل أن يكون لها وزن جزيئي كبير حتى نقلل من أخطاء الوزن وبالتاي تتحسن الدقة
- أن تكون رخيصة الثمن ومتوفرة تجاريا أو يسهل تحضيرها
- أن يكون لها ذوبانية جيدة وسريعة في محلول المعايرة

- من المعلوم أن توفر مادة قياسية أولية تحقق كل أو أغلب هذه الخواص والصفات أحيانا متعذر ولهذا نستخدم الطريقة الأكثر شيوعا وهي الطريقة غير المباشرة:
-
- (ب) طريقة التقييس/ التعيير standardization
- حيث نستخدم ونذيب ماد قياسية ثانوية (غير أولية) secondaryولأنها غير نقية مثلا قاعد NaOH (تحتوي رطوبة) لذا يكون التركيز غير معلوم تماما لهذا المحلول المحضر.
- يوجد هذا التركيز (المجهول) عن طريق معايرتها بمحلول قياسي لمادة قياسية أولية Potassium Hydrogen Phthalate (KHP)ومن ذلك نتعرف على التركيز السابق والذي بدوره يستخدم لتحليل عينات اخرى.
- وعلية العملية التقييس كالتالي: نحضر محلول قياسي من KHP والذي يستخدم لتحديد (تقييس) تركيز NaOH وهذا بدورها يمكن الآن استخدامها لتقييس وتعيير (تحديد تركيز) عدد كبير من محاليل الاحماض المتنوعة:
- CH_3COOH, H_2SO_4, HNO_3, HCl
-

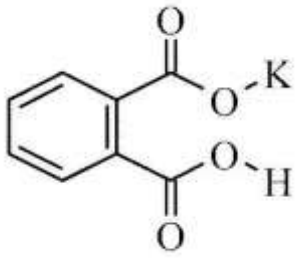
- **مثال على تحضير المحاليل القياسية:**

- حضر محلولا من KPHتركيزه 0.1 M في دورق حجمي سعته 5000 ميللتر.
- نستخدم القانون:

$$Wt_g = (M \times V_{ml} \times M\ Wt) / 1000$$

$$Wt_{(g)} = 0.1 \times 5000 \times 204.2 / 1000$$

$$Wt_{(g)} = 102.2\ g$$



- **تصنيف طرق المعايرات الحجمية types of volumetric titrations**

- بالجملة تصنف إلى أربعة طرق رئيسة بناء على طبيعة التفاعل الكيميائي الحاصل بين المادة الكاشف والمادة المحللة:
- 1-) معايرات الاحماض والقواعد (معايرات التعادل)
- 2-) معايرات الترسيب
- 3-) معايرات التعقيد
- 4-) معايرات الاكسدة والاختزال

- **مدخل عن معايرات الاحماض والقواعد**
- **Acid – Base Titrations**
-
- تعتبر معايرات التعادل neutralization من أكثر معايرات التحليل الحجمي تطبيقاَ وانتشاراَ كما إنها من أقدم الطرق الحجمية.
- وتمتاز معايرات الاحماض والقواعد بدرجة جيدة من الدقة والمصداقية إلى جانب كونها سريعة وسهلة ورخيصة كما يسهل جعلها طريقة اتوماتيكية.
- وهي تستخدم لتقدير المواد العضوية أو غير العضوية التي لها صفات قاعدية أو حمضية
- أو تلك التي يمكن تحويرها إلى مشتقات كيميائية derivatives لها هذه الصفات وكذلك يمكن استخدامها في الطرق غير المباشرة التي ينتج عمها أو يستهلك بها H^+ البروتون.

- **أساسيات الاحماض والقواعد**
-
- توجد عدة تعاريف علمية لتحديد الحمض أو القاعدة ومن اشهرها نظرية العالم السويدي أرهينيوس
- حيث عرف الحمض بأنه المادة التي عند ذوبانها في الماء تعطي ايونات الهيدرونيوم H_3O^+ (تختصر ايون البروتون H^+) في حين أن القاعدة هي تلك المادة التي تتأين لتعطي أيون الهيدروكسيد OH^-
- $HA + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + A^-$
- $B + H_2O \leftrightarrow BH^+ + OH^-$
- التعريف السابق صحيح ولكنه قاصر على المحاليل المائية فقط ولهذا طور العالم الالماني برونشتد والعالم البريطاني لوري (كلا على حده) تعريف الحمض
- بأن المادة المانحة للبروتون H^+ والقاعدة بأنها المادة المستقبلة للبروتون H^+ كالتالي:
- $(acid)\ HA \leftrightarrow H^+ + A^-\ (conjugated\ base)$
- $(base)\ B + H^+ \leftrightarrow + BH^+\ (conjugated\ acid)$
-

- وكلا تعريف ارهينيوس وتعريف برونشتد يفي بالغرض في مجال الكيمياء التحليلية التقليدية التي تتم في الغالب في الاوساط المائية wet analysis
- ومع ذلك لا مانع من الاشارة إلى التعريف الاشمل والأعم للعالم الامريكي لويس للحمض بأنه المادة التي لها ميل لاكتساب زوج من الالكترونات لتكوين رابطة تساهمية أما القاعدة فهي المادة التي لها الرغبة في إعطاء هذا الزوج من الالكترونات لتكوين الرابطة التساهمية.
- فمثلا مركب Boron trifloride BF_3 يعتبر حمض بالرغم من أنه لا يتأين ليعطي H^+ كما أنه يوجد ويتفاعل في الحالة الغازية وليس شرطا أن يكون ذائب في المحاليل المائية:

$$BF_{3(g)} + NH_{3(g)} \leftrightarrow F_3B\text{-}NH_{3(g)}$$

- واخيرا تجدر الاشارة إلى أنه توجد مواد وسطية (مترددة) amphoteric تتصرف كحمض او قاعدة حسب الوسط الذي توجد فيه مثل الماء HOH والميثانول CH_3OH

- **اتزان الاحماض والقواعد في الاوساط المائية acid – base equilibrium**
- كما ذكرنا أن الماء له صفه مترددة حيث يتفاعل كمحض أو كقاعدة، فعند إضافة حمض أو قاعدة إليه فأنها تذوب في الماء وتتفكك وتتأين إما كلياً أو جزيئاً حسب قوة الحمض أو القاعدة.
- فالحمض القوي يتأين تأين كلياَ في الماء:

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

- لكن تجدر الاشارة إلى الماء نفسه يتفكك بشكل بسيط جدا وبشكل ذاتي ليعطي أيونات:

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

- ويمكن ان يبسط هذا التفاعل كالتالي:

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

- وبحكم ان هذا التفاعل في حالة اتزان يمكن تحديد ثابت الاتزان:

$$K_{eq} = [H^+]\,[OH^-] / [H_2O] = 1.8 \times 10^{-16}$$

- وحيث أن كمية الماء المفككة قليلة جدا مقارنة بتركيز الماء العالي جدا وهو 55.6 M (والذي حسب من العلاقة التالية: $[H_2O] = (1000g/18)/1L$) وعلية يمكن افتراض أن تركيز الماء ثابت.
- ومن هنا يمكن حساب ما يسمى ثابت تفكك الماء أو الحاصل الأيوني للماء:

$$K_w = [H^+]\,[OH^-] = 1.8 \times 10^{-16} \times 55.6$$

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

- ومنه أخيرا يمكن حساب تركيز أيون البروتون H^+ المتفكك من الماء:

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

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

قياس الحموضة ومقياس pH measuring acidity

- بما ان تركيز H^+ المتأين من الماء أو الاحماض الضعيفة ضئيل فلهذا بدلا من استخدام التركيز المولاري مباشرة يكون استخدام مقياس الحمضية (مقياس pH) أكثر ملائمه واسهل في الادراك أو التعبير عن حمضية أو قاعدية المحلول.
- يمكن التعبير عن الحمضية باستخدامpH والذي هو اللوغاريثم السلبي لتركيز أيون الهيدروجين المولاري للمحلول:

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

- وبصورة مشابهه نجد أن:

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

- وبحكم أن $[H^+]$ و $[OH^-]$ مرتبطة بمعادلة ثابت تفكك الماء فإن معرفة أحدهما تغني عن معرفة الآخر كالتالي:

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

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

$$pK_w = pH + pOH = 14$$

- **حساب الـ pH لمحاليل الاحماض والقواعد القوية**
- **pH of strong acids and bases**

- الاحماض والقواعد القوية تتأين تأين كامل 100% في المحاليل المائية لتعطي H^+ و OH^- ولذلك فإن تركيز أيون H^+في الماء هو نفس التركيز المولاري المتوقع وبالتالي نستخدم مباشرة القوانين:

$$pOH = -\log [OH^-] \qquad pH = -\log [H^+]$$

- **مثال:** أحسب قيمة pH و pOH لمحلول قاعدة NaOH تركيزه 5×10^{-2} M
- **الحل:**

$$pOH = -\log [5 \times 10^{-2}] = 1.3$$

$$pH = 14 - 1.3 = 12.7$$

- **مثال:** أحسب تركيز أيون OH^- في محلول HCl تركيزه 0.2 M
- **الحل:**
- بما أننا نعلم أن $K_w = [H^+]\,[OH^-] = 1.0 \times 10^{-14}$
- $[OH^-] = K_w / [H^+]$
- $[OH^-] = 1 \times 10^{-14} / 0.2 = 5 \times 10^{-14}$ M

- **مثال :**
- محلول لحمض HNO_3 قيمة حمضيته pH = 2.2 لذا أحسب تركيز $[H^+]$
- **الحل:**
- نستخدم القانون $pH = -\log [H^+] = 2.2$
- $[H^+] = 10^{-2.2} = 0.0063$ M
- نستخدم بالألة الحاسبة (Inv → log)

- **حساب الـ pH للأحماض والقواعد الضعيفة**
- **pH of weak acids and bases**
- هذه المركبات الكيميائية تتأين بشكل جزئي وليس كلي في المحاليل المائية وبالتالي تركيز $[H^+]$ المتفكك لن يساوي تركيز الحمض الضعيف. وبحكم أن عملية التفكك والتأين هي في حالة إتزان كيميائية ويمكن حساب ثابت التفكك كالتالي:

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

$[HA] \quad \leftrightarrow \quad 0 + 0$ before decomposition

$[HA] - x \quad \leftrightarrow \quad x + x$ after decomposition

- وبحكم أن معادلة حساب ثابت التفكك للحمض الضعيف عند الاتزان:

$$K_a = [H^+]\,[A^-] / [HA] - x$$

- من المعلوم أنه عند الاتزان $[H^+] = [A^-]$

$$K_a = [H^+]^2 / [HA] - x$$

- وإذا كان الحمض ضعيف جدا فإن قيمة K_a تكون صغيرة جدا مما يعني أن $[H^+]$ قليلة جدا مقارنة مع [HA]فيمكن إهمالها:

$$K_a = [H^+]^2 / [HA]$$

- ومنه

$$[H^+] = \sqrt{K_a}\ [HA]$$

$$[H^+] = \sqrt{K_a} \cdot C_a$$

- ومن أخيرا يمكن حساب الحمضية

$$pH = -\log \sqrt{K_a} \cdot C_a$$

$$pH = -\log \sqrt{Ka \cdot Ca}$$

- وعلى نفس النسق يمكن أن نجد الـ pH (أو في الواقع pOH) للقواعد الضعيفة:

$$pOH = -\log \sqrt{K_b} \cdot C_b$$

$$pOH = -\log \sqrt{Kb \cdot Cb}$$

- **أمثلة وتمارين على حساب الـ pH للأحماض القواعد**
- **مثال:** أحسب قيمة الـ pH و الـ pOH لمحلول تركيزه 0.025 M من قاعدة $Ca(OH)_2$ ؟
- **الحل:** تركيز ايون الهيدروكسيل $[OH^-] = 2 \times 0.025 = 0.05\ M$
- $pOH = -\log [OH^-]$
- $pOH = -\log [0.05]$
- $pOH = 1.30$
- ومنه أخيرا $pH = 14 - 1.3$
- $pH = 12.7$
- **مثال:** أحسب تركيز أيون OH^- في محلول لحمض HCl تركيزه 0.2 M ؟
- **الحل:** بما اننا نعلم أن $K_w = [H^+]\,[OH^-] = 1.0 \times 10^{-14}$
- $[0.2]\,[OH^-] = 1.0 \times 10^{-14}$
- $[OH^-] = 1.0 \times 10^{-14} / 0.2$
- $[OH^-] = 5.0 \times 10^{-14}$

- **مثال:** إذا كان لديك محلول من HNO_3 قيمة pH = 3.5 فأحسب تركيز أيون الهيدرونيوم له
- الحل:
- نستخدم المعادلة $pH = -\log [H^+]$
- $3.5 = -\log [H^+]$
- $[H^+] = 10^{-3.5} = 3.2 \times 10^{-4}$ M
-
- **مثال:** احسب قيمة الـ pH لقاعدة البيريدين الضعيفة تركيزها 0.2 M علما بأن قيمة ثابت التفكك لها يساوي $K_b = 1.7 \times 10^{-9}$ ؟
- **الحل:**
- $pOH = -\log \sqrt{K_b \times C_b}$
- $pOH = -\log \sqrt{1.7 \times 10^{-9} \times 0.2}$
- $pOH = -\log 1.8 \times 10^{-5}$
- $pOH = 4.7$
- $pH = 14 - 4.7 = 9.3$

- **مثال:**
- محلول لحمض الخل قيمة مقياس الرقم الهيدروجيني له (pH = 3.26) أحسب التركيز المولاري لأيونات H^+ الموجودة في المحلول علما بأن $K_a = 1.75 \times 10^{-5}$ ؟
- **الحل:**

$$pH = -\log \sqrt{K_a \times Ca}$$

$$3.26 = -\log \sqrt{1.75 \times 10^{-5} \times Ca}$$

$$5.5 \times 10^{-4} = \sqrt{1.75 \times 10^{-5} \times Ca}$$

$$3.03 \times 10^{-7} = 1.75 \times 10^{-5} \times Ca$$

$$C_a = 0.017\ M$$

- **تمارين إضافية**
- 1-) أحسب قيمة الـ pH لمحلول من حمض الفورميك الضعيف HCOOH تركيزه 0.25 M وثابت تفككه $K_a = 1.8 \times 10^{-4}$ وكذلك لمحلول من قاعدة الهيدرازين الضعيفة H_2NNH_2 تركزيها 0.08 M وثابت تفككها $K_b = 9.5 \times 10^{-9}$ ؟
- 2-) أحسب ثابت التفكك K لقاعدة benzylamine البنزويك الضعيفة إذا علمت أن محلول منها تركيزه 0.35 M قيمة الرقم الهيدروجيني له pH = 11.44 ؟

- **حساب الـ pH لأملاح الأحماض والقواعد الضعيفة**
- **pH of weak acid and base salts**
-
- (1) الأملاح القوية مثل NaCl المشتقة من تفاعل الاحماض والقواعد القوية تعتبر محاليلها الكتروليتية وموصله للكهرباء لأن الملح يتأين بشكل كامل:
  - $NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$
- وحيث أنه هذه الايونات Na^+ و Cl^- قادمة من حمض قوي وقاعدة قوية فلا تتصف بالحمضية أو القاعدية لأن Na^+ لا يميل للتفاعل مع OH^-وكذلك ايون H^+ لا يميل للتفاعل مع Cl^-وبالتالي لا تؤثر في معادلة تفكك أو الاتزان:
  - $H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$
- ولهذا هذه الاملاح القوية مثل NaCl و KBr تمتاز بأنها ذات أثر متعادل بمعنى أن pH = 7

- (2) في المقابل الاملاح المشتقة من تفاعل الحمض القوي وقاعدة ضعيفة مثل

$$NH_3 + HCl \rightarrow NH_4Cl$$

- ونجد أن هذا الملح NH_4Cl يحصل له تفكك وتأين جزئي فقط:

$$NH_4Cl \rightarrow NH^+_4 + Cl^-$$

- وفي حين أن أيون الكلوريد Cl^- كقاعدة مقابلة لحمض قوي (HCl) عديمة الأثر القاعدي أما في المقابل نجد أن الأمونيا NH^+_4 فهي حمض مقابل لقاعدة ضعيفة (NH_3) وبالتالي له صفه حمضية فهو يتفكك ويتأين كالتلي:

$$NH^+_4 \rightarrow NH_3 + H^+$$

- بمعنى أن الملح NH_4Cl من نواتج تفككه يعطي أيونات H^+ مما يعمل على زيادة حمضية المحلول.
- ومن المعروف أن ملح القاعد الضعيفة يوصف بأنه حمض مرافق:

$$\text{base } B + H^+ \rightarrow BH^+ \quad \text{conjugated acid}$$

- لمثل هذا النوع من الاملاح الضعيفة ذات الخاصية $[H^+]$ ولحساب قيمة تركيز الحمضية نستخدم المعادلة التالية:

$$pH = - \log \sqrt{(Kw/Kb)} \cdot Cs$$

$$pH = -\log \sqrt{\frac{Kw}{Kb} \cdot Cs}$$

- حيث أن C_s هو التركيز المولاري للملح النتاج من تفاعل القاعدة الضعيفة مع الحمض القوي.

- (3) الأملاح المشتقة من حمض ضعيف وقاعدة قوية مثل خلات الصوديوم CH_3COONa^+
- ملح الحمض الضعف هذا يذوب ويتأين في الماء كالتالي:
  - $CH_3COONa^+ + H_2O \leftrightarrow CH_3COO^- + Na^+$
- وهنا كذلك Na^+ هو حمض مقابل لقاعدة قوية (NaOH) عديم الأثر الحمضي في حين أن الخلات CH_3COO^- هي قاعدة مقابلة (مقترنة) لحمض ضعيف (CH_3COOH) وبالتالي لها صفة قاعدية وتعطي محلول قاعدي:
  - $CH_3COO^- + H_2O \leftrightarrow CH_3COOH + OH^-$
- تنبية: ملح الحمض الضعيف له صفة قاعدية
- كما إن ملح القاعدة الضعيفة له ضفه حمضية

- ولحساب قيمة تركيز [OH-] لمثل هذا النوع من الاملاح الضعيفة ذات الخاصية القاعدية نستخدم المعادلة التالية:

$$pOH = - \log \sqrt{(Kw/Ka) \, . \, Cs}$$

$$pOH = -\log \sqrt{\frac{Kw}{Ka} \, . Cs}$$

- **أمثلة وتمارين على حساب الـ pH لأملاح الأحماض القواعد**
-
- **مثال:** أحسب قيمة الـ pH لمحلول ملح خلات الصوديوم حجمه 450 ml ويحتوي على 25 g من الملح علما بأن ثابت تفكك الحمض الضعيف $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$
- **الحل:**
- اولا نحسب التركيز المولاري للملح
- عدد المولات $n = wt_{(g)} / M.wt$
- $n = 25 / 122 = 0.20 \text{ mol}$
- التركيز المولاري $M = n / V_L$
- $\text{Molarity} = 0.2 / 0.45 = 0.44 \text{ M}$
- حساب الـ pH لملح الحمض الضعيف من القانون
- $pOH = -\log \sqrt{(K_w/K_a)} \times C_s$
- $pOH = -\log \sqrt{(1 \times 10^{-14} / 1.8 \times 10^{-5})} \times 0.44$
- $pOH = -\log 1.5^{-5} = 4.82$
- $pH = 14 - 4.82 = 9.18$

- **مثال:**
- أحسب ثابت التفكك للقاعدة الضعيفة هيدروكسيل أمين $HONH_2$ إذا علمت أن محلول ملحها $HONH_3Cl$ ذو التركيز 0.05 M قيمة الرقم الهيدروجيني له pH = 3.63 ؟
- **الحل:**
- نستخدم المعادلة التالية

$$pH = -\log \sqrt{(K_w/K_b)} \times C_s$$

$$3.63 = -\log \sqrt{(1 \times 10^{-14} /K_b)} \times 0.05$$

$$2.34 \times 10^{-4} = \sqrt{(1 \times 10^{-14} /K_b)} \times 0.05$$

$$5.48 \times 10^{-8} = (1 \times 10^{-14} /K_b) \times 0.05$$

$$1.1 \times 10^{-6} = 1 \times 10^{-14} /K_b$$

$$K_b = 9.1 \times 10^{-9}$$

- **تمارين إضافية**
- 1-) أحسب قيمة الرقم الهيدروجيني لمحلول من ملح سترات الصوديوم تركيزه 0.4 M وثابت تفككه $K_a = 7.5 \times 10^{-4}$ ؟
-
- 2-) أحسب قيمة الـ pOH لملح قاعدة الأنلين حضرت من إذابة 15 g من هذه القاعدة الضعيفة في حجم 250 ml من الماء، علما بأن ثابت التفكك للقاعدة الضعيفة $K_b = 4.3 \times 10^{-3}$ ؟

المحاليل المنظمة Buffer Solutions

- المحاليل المنظمة هي المحاليل التي تقاوم التغير في قيمة الرقم الهيدروجيني (pH) عند اضافة كمية قليلة من الأحماض والقواعد لها. وهذه الخاصية هامة جدا في الحالات والتفاعلات التي يجب أن يحافظ فيها على قيمة ثابتة لـ pH .
- اهم مثال عملي للمحاليل المنظمة هو الدم في جسم الانسان حيث انه يمكنه ان يمتص الاحماض والقواعد الناتجة من التفاعلات البيولوجيه من دون ان يأثر ذلك على قيمة الـ pH (اي تغير بسيط في قيمة الـ pH في الدم ممكن ان يترتب عليها حياة شخص ما).
- المحلول المنظم ممكن ان يحتوي على مزيج من حمض ضعيف وملحه (على سبيل المثال CH_3COOH & CH_3COO^-) او قاعدة ضعيفة وملحها (على سبيل المثال NH_3 and NH_4Cl).
- يمكنك التحكم بقيمة الـ pH للمحلول المنظم عن طريق تغيير نسبة الحمض/القاعدة الى الملح او باستخدام احماض/قواعد مختلفة مع املاحها .

- لحساب الرقم الهيدروجيني pH للمحاليل المنظمة نستخدم معادلة هيندرسون Henderson
-
- الـ pH للمحاليل المنظمة المحضرة من حمض ضعيف وملحه:

$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_a + \log\left(\frac{[\mathrm{A}^-]}{[\mathrm{HA}]}\right)$$

- الـ pH للمحاليل المنظمة المحضرة من قاعدة ضعيفة وملحها:

$$\mathrm{pOH} = \mathrm{pKb} + \log\left(\frac{[BH+]}{[B]}\right)$$

- **أمثلة وتمارين على حساب الـ pH للمحاليل المنظمة**
- **مثال:** أحسب قيمة الـ pH لمحلول منظم حضر بمزج 15 ml من حمض الفورميك HCO_2H تركيزه 0.2 M مع 25 ml من ملحه فورمات الصوديوم HCO_2Na تركيزه 0.1 M علما بأن ثابت التفكك لهذا الحمض الضعيف $K_a = 1.8 \times 10^{-4}$ ؟
- **الحل:**
- نستخدم المعادلة التالية

$$pH = pK_a + \log ([A^-]/[HA])$$

$$pH = pK_a + \log ([HCO_2Na]/[HCO_2H])$$

$$pH = -\log (1.8 \times 10^{-4}) + \log (0.1/0.2)$$

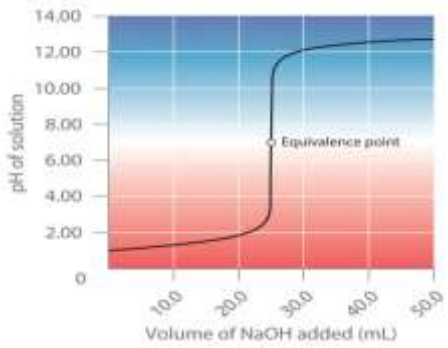
$$pH = 3.74 + (-0.30)$$

$$pH = 3.44$$

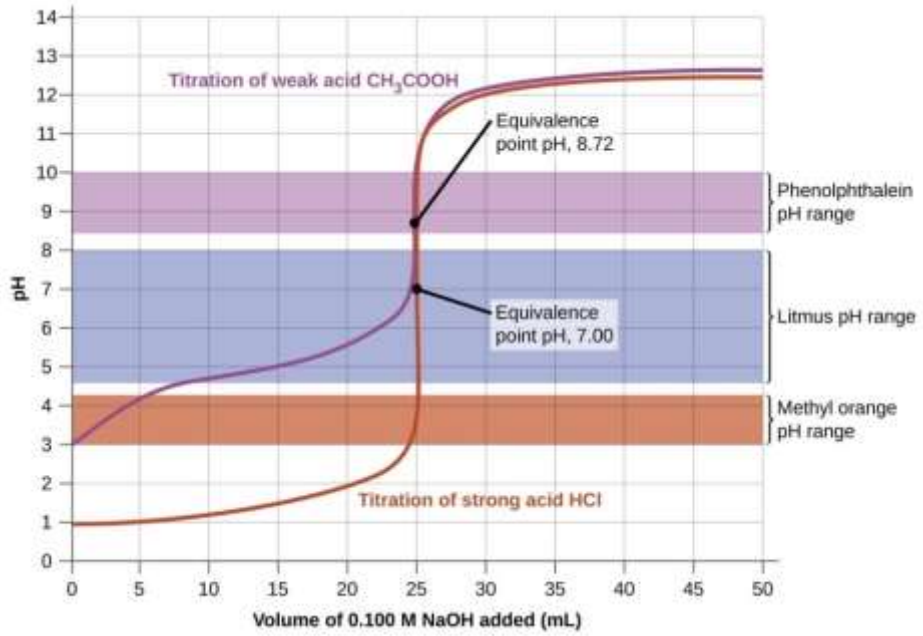
- **مثال:**
- أحسب قيمة pK_b للمحلول المنظم المحضر من محلول قاعدة البيريدين تركيزه 0.25 M مع ملحها كلوريد البيريدين تركزيها 0.15 M علما بأن قيمة الرقم الهيدروجيني لهذا المحلول تبلغ pH = 5.45 ؟
- **الحل:**
  - أولا نحول قيمة pH إلى pOH والتي تساوي 8.55
  - $pOH = pK_b + \log ([BH^+]/[B])$
  - $8.55 = pK_b + \log (0.15/0.25)$
  - $8.55 = pK_b + (-0.22)$
  - $pK_b = 8.77$

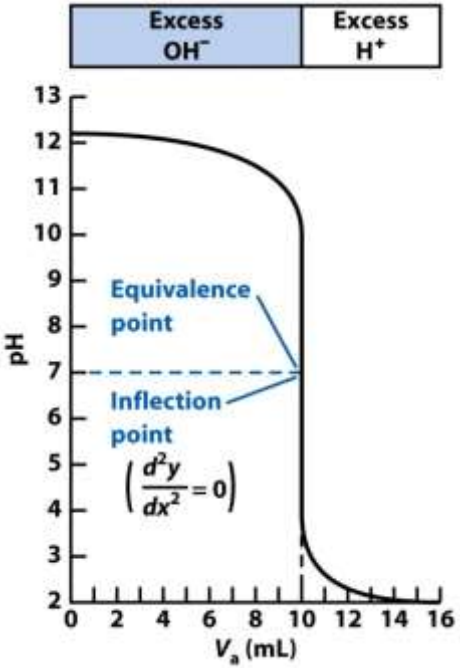
- **تمارين إضافية**
- 1-) احسب قيمة الـ pH لمحلول يحتوي على 0.1 M من حمض البنزويك C_6H_5COOH و 0.05 M من بنزوات الصوديوم C_6H_5COONa علما بأن ثابت تفكك هذا الحمض الضعيف $K_a = 6.3 \times 10^{-5}$ ؟
- 2-) محلول منظم من قاعدة benzylamine وملحها قيمة $pOH = 4.84$ إذا علمت أن تركيز الملح له 0.3 M وقيمة ثابت التفكك $K_b = 2.2 \times 10^{-5}$ فأحسب تركيز هذه القاعدة الضعيفة ؟

- **منحنى المعايرة Titration Curve**
- اثناء عملية المعايرة تتغير تراكيز المواد المتفاعلة نتيجة لاستهلاكها أثناء المعايرة. ولمتابعة التغيير progress لهذه العملية فإننا نرسم ما يسمى منحنى المعايرة عن طريق رسم العلاقة بين قيم الـ pHلمحلول المعايرة وحجم وكمية المحلول الكاشف المضاف.
- بمعنى أن منحنى المعايرة هو شكل بياني graph يوضح تطور ومسار عملية المعايرة كدالة لحجم المحلول الكاشف (pH vs. Volume) ويتم ذلك باستخدام جهاز مقياس الرقم الهيدروجيني pH meterوالذي يتحسس التغير في تركيز $[H^+]$ عن طريق قياس أحد الخواص الكهربائية (فرق الجهد بين القطب العامل والقطب المرجع).
- وبغمس قطب الـ pH في محلول المعايرة وقياس قيمة الـ pH بعد كل إضافة من المحلول الكاشف (المحلول القياسي) نحصل على شكل منحنى المعايرة التالي:



- ويستفاد من منحنى المعايرة:
- تحديد نقطة التكافؤ
- تحديد اي من الادلة البصرية ملائم استخدامه للكشف عن نقطة التكافؤ





- **تنبيه:** بالإضافة لرسم منحنى المعايرة باستخدام جهاز pH meter يمكن اشتقاق منحنى المعايرة نظريا وحساب قيمة الـ pH بعد كل إضافة وذلك باستخدام المعلومات والمعادلات المعروفة لحساب قيمة حمضية المحلول pH للأحماض والقواعد (القوية والضعيفة) وأملاحها السابقة الذكر.

معايرات الاحماض والقواعد
Acid –Base titrations

- **أولاً: معايرة حمض قوي بقاعدة قوية**
- **strong acid titrated with strong base**
-
- وهي الصورة المثالية والنموذجية في معايرات التعادل مثل استخدام الاحماض (H_2SO_4, HNO_3, HCl) والقواعد القوية ($Ba(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, KOH, NaOH) ولكن للأسف هذا النوع من المعايرات غير شائع كثيرا. يمتاز هذا النوع من المعايرة بضخامة القفزة الحاصلة حول نقطة التكافؤ وفي الغالب تتم عملية المعايرة عبر المراحل العامة التالية (قبل نقطة التكافؤ، عند نقطة التكافؤ، بعد نقطة التكافؤ).