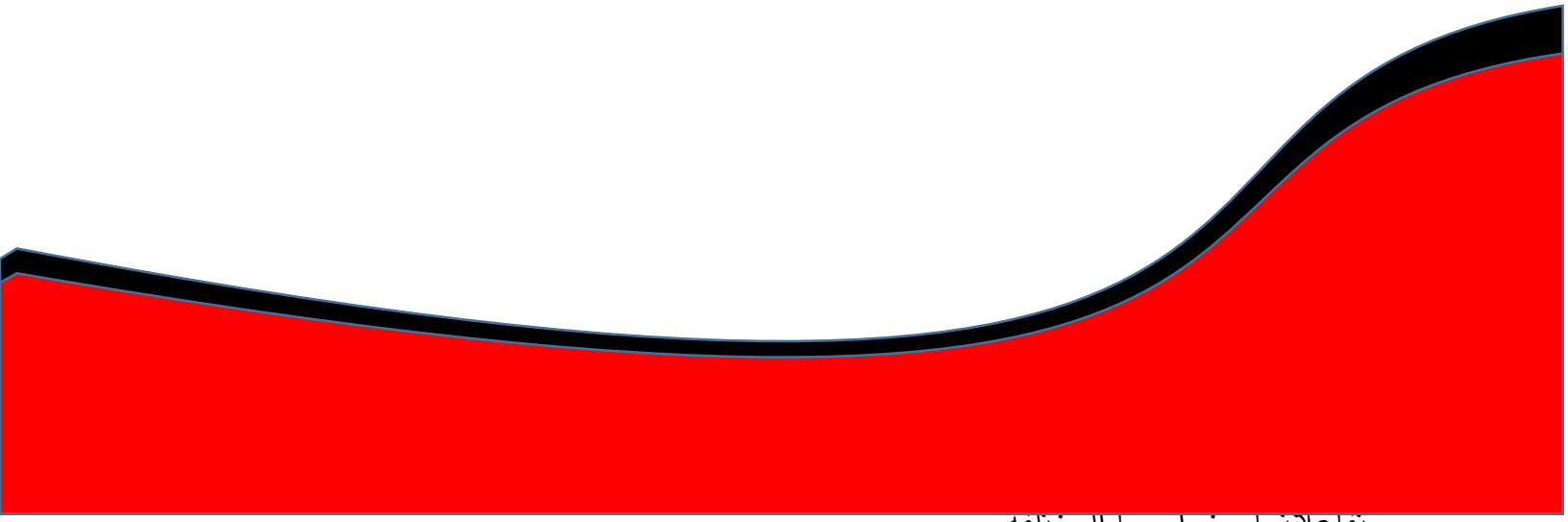
محاضرات الكيمياء العامة

للمرحلة الأولى علوم حياة

م.د فاطمة عباس خزعل



وتفاعلاتها وخواصها المختلفة.

خواص المادة : يمكن تقسيم خواص المادة الى ثلاث اقسام رئيسية :-

١- الخواص الكيميائية

٢- الخواص الفيزيائية

٣-الخواص الميكانيكية

١- الخواص الكيميائية :- ومن اهم خواص المادة الكيميائية قابلية هذه المادة او المواد المختلفة للتفاعل الكيميائي وإنتاج مواد أخرى بصبغات مختلفة وذلك عند الظروف المناسبة مثل عملية احتراق الفحم وإنتاج الرماد وصدأ الحديد وتعفن الطعام واحتراق الوقود . ويعبر عن هذا التفاعل بالمعادلة الكيميائية والتي هي وصف موجز ودقيق لهذا التغير الكيميائي.

٢- الخواص الفيزيائية :- مثل اللون ، والرائحة ، ودرجة الغليان ،درجة الانجماد، الكثافة ،الصلادة ، الحجم ،الكتلة ،الحالة (الصلبة ،السائلة ،الغازية) وغيرها تعتبر خواص فيزيائية للمادة. كما يمكن تقسيمها الى :-

أ- الخواص الشاملة:- مثل درجة غليان المادة ، لونها ، كثافتها وهي الخواص التي لا تعتمد على كمية المادة.

ب- الخواص المحددة :- مثل الكتلة والحجم وهي التي تتغير بتغير كمية المادة وهناك طريقة أخرى لتقسيم الخواص الفيزيائية:-

أ- خواص نوعية :- وهي الخواص التي لايمكن تحديد قيمة معينه للخاصية مثل الطعم والرائحة

ب- خواص كمية :- وهي الخواص التي يمكن تحديد كميتها مثل درجة الغليان والكتلة.

٣- الخواص الميكانيكية :- مثل السرعة ، القوة، الشغل..

اشكال المادة / تتواجد المادة في الطبيعية على ثلاث اشكال

١ــ العنصر :- وهو المادة التي لا يمكن تفكيكها الى مواد أخرى بالطرق الكيميائية

والفيزيائية وهذا يدل على ان العنصر هو وحدة بناء المادة بحيث يمكن ان توجد هذه الوحدة بشكل مستقل وحر او شكل غير مستقر أي مرتبط مع عنصر او مادة أخرى. وقد بلغ عدد العناصر المعروفة (106) عنصر. ومن الجدير بالذكر ان عدد لا بأس به من العناصر لم يتم اكتشافة طبيعياً بل تم ايجاده عملياً فقط .

٢- **المركب**:- يتكون المركب دائما من اكثر من عنصر واحد باتحادها كيميائيا مع بعضها البعض بطريقة محددة بحيث يحتوي المركب على العنصر المكونة له بنسبة وزنية ثابتة . ويتم تكوين المركب اما بتفاعل العناصر مع بعضها البعض او بتفاعل المركبات مع بعضها البعض او بتفاعل المركبات مع العناصر .وللمركبات أهمية كبيرة تتجاوز أهمية العناصر وفي كل يوم يكتشف مركبات جديدة ، وعدد المركبات المعروفة كبير جدا" يتجاوز المليون مركب . وتختلف المركبات في صفاتها وتفاعلاتها كليا" عن العناصر المكونة لها ، ويمكن فصل عناصر المركب بالوسائل الكيميائية فقط .

٣- **الخليط** :- عند خلط عنصرين او أكثر بأي نسبة وزنية فان الناتج يدعى مخلوط وليس مركب . او قد يتكون الخليط من مجموعة من المركبات . قد تكون المخاليط متجانسة مثل الماء والسكر المذاب به او قد تكون غير متجانسة مثل الزيت والماء وتمتاز المخاليط بانه يمكن فصل بعضها عن بعض بالطرق الفيزيائية وتحتفظ كل مادة من مكونات الخليط بخواصها الاصلية.

الجدول الدوري / هو جدول يتضمن جميع العناصر مرتبة حسب ازدياد عددها الذري وقد توصل اليه العالم مندليف عام 1896 حيث بين ان الخواص العامة للعناصر لها علاقة بترتيبها الالكتروني واوزنها الذرية . رتب مندليف العناصر الى مجاميع (زمر) groups بصورة عمودية وفيها تحتوي العناصر على نفس العدد من الالكترونات في غلافها الخارجي اما العناصر التي تترتب بشكل افقي والتي تمتلك فيها العناصر نفس عدد الكم الرئيسي (n) فتدعى دورات (periods).

ما المقصود بالعدد الذري والعدد الكتلي :-

العدد الذري (Atomic number) :- يرمز له ب(Z) ويمثل عدد البروتونات الموجودة في نواة ذرة كل عنصر ويساوي عدد الالكترونات في الذرة المتعادلة كهربائيا" ..

العدد الكتلي (Mass number) :- ويرمز له ب (A) ويدعى أيضا" بالوزن الذري وهو يمثل مجموع عدد البروتونات والنيوترونات في نواة ذرة العنصر ويكتب في اعلى يسار رمز العنصر بحجم اصغر .

$X\frac{A}{Z}$ ex ⟶ Cr $\frac{52}{24}$، : F $\frac{19}{9}$

عندما تكتسب الذرة الكترون فأنها تتحول الى ايون سالب وتعمل شحنة مساوية لعدد الالكترونات المكتسبة اما اذا فقدت الكترون فأنها تتحول الى ايون موجب يحمل شحنة موجبة مساوية لعدد الالكترونات المفقودة مثل الالمنيوم. عندما يفقد ثلاث الكترونات يتحول الى AL^{+3} اما الكلور عندما يكتسب الكترون يتحول الى ايون سالب CL^{-1}

شحنة الايون = عدد البروتونات – عدد الالكترونات .

الايون	عدد البروتونات	عدد الالكترونات	شحنة الايون

Al^{+3}	13	10	+3
Mg^{+2}	12	10	+2
S^{-2}	16	18	-2
Cl^{-1}	17	18	-1

النظائر (Isotopes): - وهي ذرات لنفس العنصر الكيميائي لها نفس العدد الذري لكنها تختلف في الكتلة الذرية بسبب اختلاف عدد النيوترونات ولا تختلف الخواص الكيميائية للذرة ونظيرها، لان الخواص الكيميائية للذرة تعتمد على عدد البروتونات وبالتالي على عدد الالكترونات التي تدور في الغلاف النووي وتوزيعها مثال: الكاربون له ثلاث نظائر.

$C\frac{12}{6}$ ، $C\frac{13}{6}$ ، $C\frac{14}{6}$

التصنيف الدوري للعناصر (periodic classification of elements)

الجدول الدوري periodic table :-

رتب العالم الروسي مندليف والعالم الألماني ماير العناصر تصاعديا" بسبب ازدياد اوزانها الذرية الى دورات (افقيا") وزمر (عموديا")

المجاميع groups:- تتميز بأحرف وأرقام لاتينية ويحتوي الجدول الدوري على سبع دورات وثمان مجاميع عمودية (زمر)تتشابه في الغلاف الثانوي الأخير.

تقسم العناصر الى الأصناف الاتية:

١- العناصر النموذجية Representative elements

وتمتلك هذه العناصر اغلفة ثانوية غير مشبعة بالالكترونات من نوع (p،S) مثل الزمر (IIA ، IA) والتي يكون فيها الغلاف S غير ممتلئ بالالكترونات وتدعى عناصر المجموعة (IA) بعناصر الفلزات القلوية بينما تدعى (IIA) بعناصر الاتربة القلوية . اما عناصر الزمر (IIIA _ VIIA) التي تمتلك غلاف P غير مشبع فبعضها يتصرف من كفلزات وقسم منها كأشباه فلزات .

٢- الغازات النبيلة Noble gases :- تقع هذه العناصر في الزمرة الثامنة (VIIIA) وتدعى أحيانا" بالزمرة صفر وتمتاز هذه العناصر بكون جميع اغلفتها مشبعة بالالكترونات وتقع في اقصى يمين الجدول الدوري .

٣- العناصر الانتقالية Transition metals :- هذه العناصر تمثلها المجاميع (IB - VIIB) وتمتلك غلافا" ثانويا" خارجيا" من النوع (d) غير ممتلئ كليا" بالإلكترونات حيث وضعت هذه العناصر في منتصف الجدول الدوري وجميعها فلزات .

٤- العناصر الانتقالية الداخلية Inner transition metals :-

تمتلك هذه العناصر غلافا" ثانويا" من النوع (f) وتتألف من 14 عنصرا" والتي وضعت اسفل الجدول الدوري وتسمى أيضا" بعناصر اللانثانات والاكتينات.

تترتب الدورات بشكل افقي حيث تبدأ بفلز قلوي من عناصر الركن(S) وتنتهي بعنصر من عناصر الغازات النبيلة وهي مرتبة كما يأتي :-

١-الدورة الأولى (n=1): تحتوي عنصرين هما($_1H$ ، $_2He$)

٢- الدورتين الثانية (n=2) والثالثة (n=3) كل منهما تحتوي على 8 عناصر:

2nd period =Li (3) → Ne (10)

3rd period = Na (11) → Ar(18)

٣- الدورات الرابعة (n=4) والخامسة (n=5) كل منهما تحتوي 18 عنصر

4th period = K(19) → Kr(36)

5th period = Rb(37) → Xe (54)

٤- الدورة السادسة (n=6) تحتوي على 32 عنصر

6th period = Cs(55) → Rn (86)

٥- الدورة السابعة (n=7) وهي دورة غير مكتملة تحتوي على 23 عنصر

Fr (87) →

الكيمياء التحليلية Analytical Chemistry

تعرف الكيمياء التحليلية بكونها أحد فروع علم الكيمياء وهي الوسيلة الكيميائية التي يتم بها الكشف عن العناصر والمواد وطرق فصلها ومعرفة مكونات تلك المواد وتقدير هذه المكونات تقديراً كمياً.

اذن تشمل الكيمياء التحليلية على التحليل النوعي والتحليل الكمي حيث يختص التحليل النوعي بمعرفة نوع العناصر الموجودة في المركب او نوع المركب اما التحليل الكمي فيختص بتقدير كمية كل عنصر موجود او تقدير كمية المركب.

وللكيمياء التحليلية اهمية في اجراء البحوث العلمية الصرفة والتطبيقية حيث نلاحظ ان العقاقير الطبية يجب ان تحتوي على نسبة معينة كي تؤدي عملها داخل الجسم حيث يبرز دورها في تقدير النسبة الموجودة منه والتأكد من حدود النسبة المئوية المسموح بها ليقوم العقار الطبي بأداء عمله بصورة مفيدة . كذلك في المجال الصناعي فأنه ينبغي استعمال المواد الكيميائية بتراكيز معينة كي نحصل على منتوج بالشكل المطلوب ، وكذلك المجال الزراعي .

الكيمياء التحليلية (التحليل الكيميائي)

تحليل كمي تحليل نوعي (وصفي)

ينقسم التحليل **الكمي** الى :

أ: تحليل حجمي (ويستند على حساب حجم المادة لقياس تركيزها او حساب النسبة المئوية)

ب: تحليل وزني (يتم فصل المادة المراد تحليلها بصورة منفردة او مشتركة بالترسيب او الطرد المركزي)

ج: تحليل آلي (يتضمن استخدام جهاز او آلة لقياس بعض الصفات ذات العلاقة بالتركيز مثل اللون ، الحامضية ، التوصيل الحراري والكهربائي والكثافة)

مبادئ التحليل الحجمي Principles of volumetric analysis

التسحيح Titration:- تتضمن عملية التسحيح تفاعل حجم معين من المادة المراد تحليلها مع المحلول القياسي standard solution الذي يضاف من السحاحة (Burette) ويكون عادة معروف التركيز لذا يجب قياس حجم المحلول القياسي النازل من السحاحة والتي يتفاعل بصورة تامة مع المادة المراد تحليلها وبأستخدام العلاقة الآتية

$C_1V_1(eq.1) = C_2V_2(eq.2)$

حيث c_1 تركيز المحلول القياسي (في السحاحة)

حيث v_1 حجم المحلول القياسي (النازل من السحاحة) اللازم للوصول الى نقطة التكافؤ

حيث c_2 تركيز المادة المراد تحليلها (مجهولة)

حيث v_2 حجم المادة المراد تحليلها

حيث eq.1 عدد مكافئات المحلول القياسي

حيث eq.2 عدد مكافئات المحلول المراد تحليله.

المحلول القياسي Standard Solution :-

وهو المحلول الذي يحتوي الحجم المعين منه على وزن مضبوط من مادة قياسية اولية primary standard substance اي تركيزه ثابت لا يتغير بمرور الزمن ومن الشروط الواجب توفرها في المحلول القياسي :-

١- يجب ان تكون نقاوته 100% او لاتتجاوز نسبة الشوائب الموجودة فيه على – 0.02 (0.01) ويجب ان تكون نسبة الشوائب معلومة بدقة.
٢- استقرارها عالي (لا تتأثر بالمحيط الخارجي) عند درجة الحرارة الاعتيادية ويجب ان تجفف دائماً قبل الوزن.
٣- يجب ان تكون سهلة الذوبان في الماء تحت الظروف التي يستعمل فيها.
٤- يجب ان تكون وزنها المكافيء كبيراً لتلافي اخطاء الوزن.
٥- يجب ان لا يكون محلول المادة القياسية ملوناً قبل أو بعد انتهاء عملية التسحيح منعاً لتداخل لونها مع لون الدليل المستعمل لأيجاد نقطة انتهاء التفاعل.
٦- ان يكون التفاعل مع المادة القياسية من التفاعلات التي تظهر تماماً عند نقطة التكافؤ وان يتم بسرعة.
٧- يجب ان لا تتأثر بالضوء ودرجات الحرارة والغبار والمواد العضوية.

مصطلحات التعبير عن كمية المادة المذابة : -

للتعبير عن كمية المادة المذابة نستعمل بعض المصطلحات الآتية :-

١- الوزن الذري الغرامي Gram – Atomic weight

وهو الوزن الذري للعنصر مقدراً بالغرامات والذي يحتوي على عدد معين من الذرات المسمى بعدد افوكادروا والذي يساوي 6.02×10^{23}.
مثال: O=16 ، H=1 ، C=12 و وحداته هي غرام/مول
($g\ mol^{-1}$)

٢- الوزن الجزيئي الغرامي Gram Molecular weight

وهو وزن الصيغة الجزيئية للمركب او العنصر مقدراً بالغرامات ويحسب وزن الصيغة الجزيئية للمركب على اساس مجموع الاوزان الذرية للعناصر الداخلة في تكوينه

M.wt CH_3COOH = 2C + 4H + 2O
= 2×12 + 4×1 + 2×16
= 60 g mol^{-1}

M.wt H_2SO_4 = 2H + S + 4O
= 2×1 + 32 + 4×16
= 98 g mol^{-1}

M.wt NH_4Cl = N + 4H + Cl

= 1×14 + 4×1 + 1×35.5

=53.5 g mol^{-1}

٣- الوزن المكافيء الغرامي Gram – equivalent weight

هو الوزن المكافيء لعنصر او المركب مقدراً بالغرامات

ex : H_2SO_4 , M.wt = 98 g mol^{-1}

$$eq.wt = \frac{M.wt}{nH} = \frac{98}{2}$$

= 49 g.eq^{-1}

ex : NaOH , M.wt = 40 g mol^{-1}

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

= 40 g.eq^{-1}

أ- الوزن المكافيء للعنصر:- هو عدد اوزان العنصر التي تتحد او تحل محل ثمان وحدات من الاوكسجين او من الهيدروجين.

ويرتبط الوزن الذري للعنصر مع وزن المكافيء بالعلاقة الآتية:-

$$\text{eq.wt} = \frac{\text{A.wt}}{\text{Valence}} \qquad \frac{\text{الوزن الذري}}{\text{التكافؤ}}$$

$$\text{ex : eq.wt}_{cl}^{-} = \frac{\text{A.wt cl}}{\text{Valence}} = = \frac{5.53}{1} \quad 35.5\ \text{g.eq}^{-1}$$

$$\text{eq.wt}_{Na^+} = \frac{At.\text{wt } Na}{\text{Valence}} = \frac{23}{1} = 23\ \text{g.eq}^{-1}$$

ب- الوزن المكافيء للحامض:- ويساوي وزن الصيغة الجزيئية مقسوماً على عدد ذرات الهيدروجين القابلة للاحلال.

$$\text{eq.wt(acid)} = \frac{\text{M.wt(acid)}}{\text{n(H)}} = \text{g.eq}^{-1}$$

$$\text{eq.wt(CH3COOH)} = \frac{60}{1} = 60\ \text{g.eq}^{-1}$$

ج- الوزن المكافيء للقاعدة:- ويساوي وزن الصيغة الجزيئية مقسوماً على عدد مجاميع الهيدروكسيل ($\mathbf{OH^-}$) الفعالة القابلة للاحلال

$$\text{KOH ,NaOH ,LiOH} = \frac{\text{M.wt}}{1}$$

$$\text{Ca(OH)}_2\text{ ,Mg(OH)}_2 = \frac{\text{M.wt}}{2}$$

$$\text{AL(OH)}_3\text{, Fe(OH)}_3 = \frac{\text{M.wt}}{3}$$

د- الوزن المكافيء للاملاح:- وهو وزن الصيغة الجزيئية مقسوماً على ذرات الفلز مضروباً في تكافؤه

$$\text{AgCl ,KCl ,NaCl ,NaNO}_3 = \frac{\text{M.wt}}{1\times1}$$

$MgCl_2$,$CdCl_2$,$HgCl_2$,$MnCl_2$,$FeCl_2$ = $\frac{M.wt}{2}$

$FeCl_3$, $AlCl_3$ = $\frac{M.wt}{3}$

$SnCl_4$, $PdCl_4$ = $\frac{M.wt}{4\times1}$

Na_2CO_3 = $\frac{M.wt}{2\times1}$

5- الوزن المكافيء للعامل المختزل والعامل المؤكسد:- هو وزنها الجزيئي مقسوماً على عدد الالكترونات المفقودة او المكتسبة لمول واحد فقط.

العامل المؤكسد Oxidant factor: هي المادة التي تؤكسد غيرها و تختزل هي اي تكتسب الكترونات.

العامل المختزل Reducing factor: هي المادة التي تختزل غيرها وتتأكسد هي اي تفقد الكترونات.

$2K^{+1}Mn^{-2}O_4 + 10\ Fe^{+2}S^{-2}O_4 + 8H_2SO_4 \rightarrow 5Fe_2(SO_4)_3 + 2Mn^{+2}S^{-2}O_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$

| ____ | _____ | اكتساب 5e (اختزال) | _____ |

Mn^{+7} عامل مؤكسد | _____ | Mn^{+2}

فقدان 1e (اكسدة)

Fe^{+2} عامل مختزل Fe^{+3}

eq.wt $KMnO_4$ = $\frac{M.wt}{\text{عدد } e- \text{ المكتسبة}} = \frac{M.wt}{5}$

(عامل مؤكسد)

$$\text{eq.wt } FeSO_4 = \frac{\text{M.wt}}{\text{عدد } e- \text{ المفقودة}} = \frac{\text{M.wt}}{1}$$

(عامل مختزل)

$$2FeCl_3 + SnCl_2 \rightarrow 2FeCl_2 + SnCl_4$$

$$2Fe^{+3}Cl_3 + Sn^{+2}Cl_2 \rightarrow 2Fe^{+2}Cl_2 + Sn^{+4}Cl_4$$

عامل مختزل عامل مؤكسد

$$\text{eq.wt of } FeCl_3 = \frac{\text{M.wt FeCl3}}{1}$$

$$\text{eq.wt of } SnCl_2 = \frac{\text{M.wt SnCl2}}{2}$$

طرق التعبير عن التراكيز: - من اهم طرق التعبير عن التركيز ما يلي: -

١- المولالية (التركيز المولالي (m)) Molality

٢- المولارية (التركيز المولاري (M)) Molarity

٣- النورمالية (العيارية (N) Normality

٤- التركيز بالجزء بالمليون part per Million PPm

٥- التركيز بالنسبة المئوية الوزنية Weight percentage concentration % W/w

٦- التركيز بالنسبة المئوية الحجمية Volume percentage concentration % V/v

المولارية : هو عدد مولات المذاب في لتر واحد من المحلول وتقاس بوحدات (مول / لتر) او مولاري

$$\text{Molarity} = \frac{\boldsymbol{Moles\ of\ soulte(n)}}{\boldsymbol{volume\ of\ solution\ (l)}}$$

$$n = \frac{\boldsymbol{wt.of\ solute(gm)}}{\boldsymbol{volume\ of\ solution(l)}}$$

1 liter = 1000 ml = 100 cm^3

وبالنسبة للمواد الصلبة solids

$$\text{Molarity} = \frac{\boldsymbol{wt\ (gm)}}{\boldsymbol{M.wt}} \text{x} \frac{\boldsymbol{1000}}{\boldsymbol{v(ml\ or\ cm^3}}$$

اما للمواد السائلة liquids

$$M = \frac{\%\ \boldsymbol{x\ (d\ or\ sp.Gr)x1000}}{\boldsymbol{M.wt}}$$

d تمثل كثافة السائل

Sp.Gr تمثل الوزن النوعي للسائل

% تمثل النسبة المئوية لنقاوة السائل

معادلة التخفيف $M1 \times V1 = M2 \times V2$

قبل التخفيف بعد التخفيف

مثال: اذيب 5.3 غم من كاربونات الصوديوم Na_2CO_4 في الماء المقطر ثم اكمل الحجم الى ربع لتر . احسب مولارية المحلول ؟ علما" ان الاوزان الذرية للكاربون (12) ، الاوكسجين (16) ، الصوديوم (23) كما يأتي :-

M .wt of Na_2CO_3 =(16 x 3 + 12 x 1 + 23 x 2)= 106 g/mol

$$M = \frac{5.3}{106} \times \frac{1000}{250}$$

= 0.2 Mol/L

مثال : ما وزن هيدروكسيد الصوديوم اللازم لتحضير نصف لتر من محلول 0.1 مولاري علما" ان الاوزان الذرية Na =23 ، H = 1 ، O = 16

M .wt of NaOH = 1 x 1 + 1 x 16 + 1 x23 = 40 g/mol

$$0.1 = \frac{wt}{40} \times \frac{1000}{500} = 2 \text{ g of NaoH}$$

نأخذ 2 غم من NaoH ونخففه بالماء المقطر الى نصف لتر .

مثال // احسب التركيز المولاري لمحلول حامض الكبريتيك اذا علمت ان نسبة 98 % ووزنه النوعي sp .Gr 1.84 ؟

$$M = \frac{\% \ x \ sp.Gr \ x1000}{M.wt}$$

$$= \frac{\frac{98}{100} x \ 1.84 \ x1000}{98}$$

= 18.4 m.mol/m

٢- النورمالية (العيارية) Normality (N)

وهي عدد المكافئات الغرامية للمادة المذابة في لتر واحد من المحلول وتقاس بوحدات مكافئ غرامي / لتر g.eq / L ويرمز لها بالرمز N .

$$\text{Normality} = \frac{No.of\ Gram\ Equivalents\ of\ the\ Solute}{Volume\ of\ Solution\ (L)}$$

$$\text{No .of Gram equivalents} = \frac{wt}{gm\ Eq.wt}$$

ويمكن تمثيلة بالعلاقة الاتية :-

1- للمواد الصلبة Solids

$$N = \frac{wt\ (gm)}{Eq\ .wt} \times \frac{1000}{V(ml\ or\ cm3)}$$

2- للسوائل Liquids

$$N = \frac{\%\ x\ (d\ or\ Sp.Gr)x1000}{Eq.wt}$$

معادلة التخفيف

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

بعد التخفيف قبل التخفيف

مثال// احسب مولارية وعيارية محلول على 10.6 غم من كاربونات الصوديوم Na_2CO_3 في لتر واحد من محلولة المائي :-

M.wt of Na_2CO_3 = 106 g/mol

$$M = \frac{wt}{M.wt} \times \frac{1000}{V\ of\ solution\ (ml)}$$

$$M = \frac{10.6}{106} \times \frac{1000}{1000} = 0.1\ \text{Mole/L (Molar)}$$

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

eq.wt of Na_2CO_3 = $\frac{M.wt}{2\ x\ 1}$ = $\frac{106}{2}$ = 53

N = $\frac{10.6}{53}$ x $\frac{1000}{1000}$ = 0.2 N (g.eq /L)

س/ ماهي العلاقة بين التركيز المولاري والتركيز النورمالي؟

ويمكن اشتقاقها

M = $\frac{wt}{V\ x\ M.wt}$ .....1 N = $\frac{wt}{V\ x\ eq\ .wt}$

M × ~~V~~ X M.wt = N X ~~V~~ X eq.wt

M x ~~M.wt~~ = N x $\frac{\cancel{M.wt}}{n}$

M = $\frac{N}{n}$ ⟶ N = nM

س/ إذا طلب منك تحضير 2.5M من Hcl لحجم 500ml من محلول Hcl الذي تكون كثافته 1.145 g/ml ونسبة نقاوته 32%، علماً بأن الكتلة المولية له (36.5 g /mol) فما هو عدد المليلترات من Hcl المركز اللازمة لذلك؟

أولا: - يتم تحديد مولارية الحامض المركز من العلاقة

M = $\frac{density\ x\ percentage\ x\ 1000}{M.wt}$

M = $\frac{1.145\ x\frac{32}{100}\ x\ 1000}{36.5}$ = 10.04

M1 V1 = M2 V2

10.04 x V1 = 2.5 x 500

V1 = 124.5 mL

لذا يتم سحب 124.5 وتوضع في قنينة حجمية سعتها 500 مل ويكمل الحجم بالماء المقطر.

٣- النسبة المئوية الوزنية (w/w) % والنسبة المئوية الحجمية (v/v) %

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

$$(v/v) = \frac{V\ solute\ (ml)}{V\ solution\ (ml)} \times 100$$

مثال// احسب النسبة الحجمية لمحلول حضر بأضافة 50ml من الكحول المثيلي الى 200ml من الماء. مع الافتراض بأن هذه الحجوم قابلة للإضافة.

$V_{solution} = V_{solute} + Vsolvent = 200 + 50 = 250ml$

محلول مذاب مذيب

$$\%(v/v) = \frac{50}{250} \times 100 = 20\%$$

مثال//احسب النسبة النسبة الوزنية لمحلول حضر بإذابة 5g من $AgNO_3$ في 100ml من الماء مفترضاً بأن كثافة الماء تساوي 1 g/ml

$W_{solvent} = \rho \times v$

= 1 x 100

= 100g

$W_{solution} = W_{solvent} + W_{solute}$

= 100 + 5 = 105

% w/w = $\frac{5}{105}$ x 100 = 4.76 %

مثال:- احسب مولارية محلول $Al_2(SO_4)_3$ الذي تركيزة 0.3N ؟

nM = N

n عدد المكافئات الغرامية وبما انه $Al_2(SO_4)_3$ من الاملاح فأن n للملح تحسب من العلاقة الآتية = عدد ذرات الفلز × تكافؤه

n = 3 x2 =6

M = $\frac{N}{n}$ = $\frac{0.3}{6}$ = 0.05 Molar

مثال// احسب التركيز النورمالي لمحلول $Bi(NO_3)_3$ الذي مولاريته M= 0.2

n = 3

nM = N

N = 0.2 x 3

= 0.6 N

٤- التركيز بالجزء بالمليون Part Per million (PPm) :-

ويمثل عدد الملغرامات من المادة المذابة في لتر من المحلول او المذيب المائي.

(PPm) = $\frac{mass\ of\ solute}{mass\ of\ solution}$ x 10^6

أي milligrams / Liter (Solution)

او micrograms / milliter (Solution)

او milligrams /Kilogram (Solids)

Micrograms / gram (solids)

مثال // 2.34 ppm = 2.34 mg/L

العلاقة التي تربط ppm ب mg هي

$$mg = \frac{ppm \ x \ Vml}{1000}$$

مثال // 3800 مل من محلول يحتوي على الكحول الاثيلي بنسبة (10ppm) فكم ملغم يحتوي المحلول من هذا الكحول ؟

$$PPm = \frac{mg}{Liter} \quad or \quad \frac{mg}{1000ml}$$

∴ 10 mg 1000ml

x 3800ml

$$X = \frac{10mg}{1000ml} \times 3800ml = 38 \ mg$$

او نستخدم العلاقة بين ppm و mg

$$mg = \frac{ppm \ x \ Vml}{1000} = \frac{10 \ x \ 3800}{1000} = 38mg$$

اما العلاقة التي تربط بين المولارية و ppm هي :-

$$Ppm = M \times M.wt \times 1000$$

$$M = \frac{ppm}{M.wt \ x \ 1000}$$

وتستخدم هذه العلاقة للتحويل بين ال ppm والمولارية .

مثال// محلول الفلوريد (Aw = 19.0 g/mol) بتركيز 54.66 ppm ، عبر عن هذا التركيز بالمولارية.

$$M = \frac{54.66}{19*1000} = 0.0029\ Molar$$

٥- المولالية(التركيز المولالي): - هو عدد مولات المذاب في 1000 غم من المذيب او هي عدد مولات المذاب في كيلو غرام من المذيب.

$$(m)\ Molality = \frac{wt}{M.wt} * \frac{1000}{wt\ of\ solvent\ (g)}$$

مثال// احسب التركيز المولالي لمحلول NaoH المحضر من اذابة 4 اغرام من NaoH في *500* غرام من الماء؟

$$(m)\ Molality = \frac{4}{40} * \frac{1000}{500} = 0.2\ \frac{mol}{kg}\ or\ (molal)$$

مثال// أضاف طالب في احدئ التجارب $4.5\ g$ من Nacl الى $100.0\ g$ من الماء احسب مولالية المحلول؟

M.wt of Nacl = 23 + 35.5 = 58.5 g / mol

$$m = \frac{4.5}{58.5} * \frac{1000}{100} = 0.769\ mol/kg$$

العامل الوزني Gravimetric factor (Gf):

هو وزن الصيغة او الوزن الذري للمادة المطلوب تحليلها الى وزن الصيغة للراسب ذو الوزن المعلوم ولا تعتمد قيمته على وزن النموذج الأصلي وهو كمية ثابتة. او كتعريف ابسط هو الوزن الجزئي للمادة المبحوث عنها مقسوماً على الوزن الجزيئي للمادة التي وزن على شكلها. مثال على ذلك عند وزن الكبريت على شكل كبريتات الباريوم $BaSO_4$ تكون قيمة المعامل الوزني :

$$Gf = \frac{At.wt(s)}{M.wt_{(BaSO_4)}}$$

ويجب مراعاة الموازنة في كل من البسط والمقام ففي المثال أعلاه يكون الكبريت موجود في كل من البسط والمقام، لكن عند تعيين الحديد في خام Fe_2O_3 فيكون المعامل الوزني :-

$$\mathbf{Gf} = \frac{\mathbf{2 * At.wt(Fe)}}{\mathbf{M.wt\ of\ (fe_2O3}}$$

كما يمكن حساب المعامل الوزني من النسبة بين اوزان المادة المراد تقديرها الى المادة الموزونة على هيئتها فمثلاً عند وزن الكلورايد على هيئة كلوريد الفضة فأن Gf :-

$$Gf = \frac{wt\ \ cl}{wt\ Agcl}$$

$$\frac{At.wt\ \ cl}{M.wt\ \ Agcl} = \frac{wtcl}{wt\ Agcl}$$

$$wt_{cl} = wt_{Agcl} * Gf$$

المادة المراد تحليلها	المادة المترسبة	العامل الوزني
I	AgI	$Gf = \frac{A.wt\ \ I*1}{M.wt\ AgI}$
Cl	$Fecl_2$	$Gf = \frac{A.wt\ \ cl*2}{M.wt\ Fecl_2}$
Cl	$Fecl_3$	$Gf = \frac{A.wt\ \ cl*3}{M.wt\ Fecl_3}$

$Gf = \frac{A.wt\ Bicl_3 * 2}{M.wt\ Bi_2o_3}$ Bi_2o_3 $\boldsymbol{Bicl_3}$

المادة المراد تقديرها	المادة الناتجة الموزونة	العامل الوزني
الكلورايد Cl^-	$AgCl$	$\frac{A.wt.of\ Cl}{M.wt.of\ AgCl}$
الكبريتات SO_4^{2-}	$BaSO_4$	$\frac{M.wt.of\ SO_4^{2-}}{M.wt.of\ BaSO_4}$
الحديد Fe	Fe_2O_3	$\frac{A.wt.of\ Fe \times 2}{M.wt.of\ Fe_2O_3}$
الإنديوم In	In_2O_3	$\frac{A.wt.of\ In \times 2}{M.wt.of\ In_2O_3}$
أوكسيد الزئبق HgO	$Hg_5(IO_6)_2$	$\frac{M.wt.of\ HgO}{M.wt.of\ Hg_5(IO_6)_2}$
اليوديد I^-	$Hg_5(IO_6)_2$	$\frac{A.wt.of\ I \times 2}{M.wt.of\ Hg_5(IO_6)_2}$
الفسفور P	$Mg_2P_2O_5$	$\frac{A.wt.of\ P \times 2}{M.wt.of\ Mg_2P_2O_5}$

كما يمكن استخدام العلاقة الاتية لحساب النسبة المئوية للمادة المحللة

$$\%\ \text{analyte (مادة محللة)} = \frac{wt\ \text{الراسب} * \text{Gf} * 100}{wt\ \text{النموذج}}$$

مثال// عند تحليل نموذج وزنه 1.5 g يحتوي على الكلورايد اضيف مكون الى محلوله لتكون راسباً من كلوريد الفضة وزنه 0.9214غرام. ما هي النسبة المئوية لكلوريد النموذج المذكور؟

$$Gf = \frac{A.wt\ cl}{M.wt\ Agcl} = \frac{35.5}{143.34} = 0.247$$

$$Gf = \frac{wt\ cl}{wt\ Agcl} \Longrightarrow 0.247 = \frac{wt\ cl}{0.9214}$$

$$\therefore \text{wt cl} = 0.228\ \text{g}$$

$$\% \text{ cl} = \frac{wt\ \ cl}{wt\ \ sample} * 100$$

$$= \frac{0.228\ g}{1.5\ g} * 100 = 15.2\ \%\ cl$$

ويمكن استخدام العلاقة مباشرة بعد حساب Gf

$$\% \text{ cl} = \frac{Gf * wAgcl}{w\ sample} * 100$$

$$= \frac{0.247*0.9214*100}{1.5} =$$

$$= 15.17\ \%\ cl$$

❖ عمليات التحليل الحجمي Volumetric Analysis

التسحيح Titration: - تتضمن عملية التسحيح تفاعل حجم معين من المادة المراد تحليلها Analyteمع المحلول القياسي (standard solution) الذي يضاف من السحاحة Burette ويكون عادة معروف التركيز لذا يجب قياس حجم المحلول القياسي (Titrant) الذي يتفاعل بصورة تامة مع المادة المراد تحليلها (Analyte)

❖ أنواع التسحيحات: -

١- **تسحيحات الحامض: - قاعدة Acid – base Titration** يتم فيها تسحيح مركبات كثيرة عضوية ولا عضوية وحوامض او قواعد مع محلول قياسي يكون قاعدة قوية او حامض قوي ويمكن تميز نقطة انتهاء التفاعل في هذه التسحيحات بسهولة اما باستخدام دليل ملائم مثل

الفينوليفثالين او المثيل البرتقالي او البرومو فينول الأزرق او متابعة التغير الحاصل في الاس الهيدروجيني(PH) بواسطة مقياس الاس الهيدروجيني (PH meter).

اسم الدليل	اللون في الوسط الحامضي	اللون في الوسط القاعدي
الفينولفثالين	عديم اللون	احمر
المثيل البرتقالي	احمر	احمر
البروموفينول الازرق	اصفر	ازرق

٢- **تسحيحات الترسيب precipitation titration**: -

يتكون راسب نتيجة تفاعل المادة القياسية المسححة مع المادة المحللة كما في تسحيح كما في تسحيح ايونات الكلوريد مع محلول نترات الفضة القياسي يتكون كلوريد الفضة Agcl

$AgNo_3 + Nacl \rightarrow Agcl + NaNo_3$

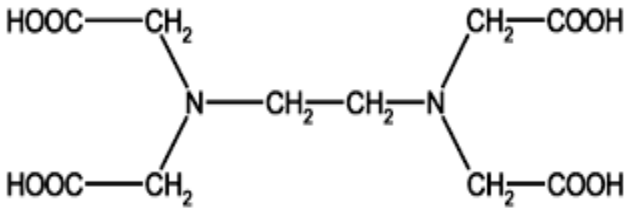
وتستخدم الدلائل أيضا لتميز نقطة الانتهاء حيث يعطي لون مختلف ومميز عندها.

٣- تسحيحات اكسدة: - اختزال Oxidation – Redutiontitration

حيث يحصل فيها تفاعل بين عوامل مؤكسدة وعوامل مختزلة ومن اشهر العوامل المؤكسدة المستخدمة هي **برمنكنات البوتاسيوم.**

٤- تسحيحات التعقيد Complex formation

يتم فيها تحديد نسب العديد من ايونات الفلزات بتسحيحها مع الكواشف عضوية لها قابلية تكوين مركبات تناسقية معها قابلة للذوبان في الماء ومن امثلة هذه المواد هي مادة(EDTA) Ethylene diamine tetra acetic acid



تسحيحات حامض – قاعدة Acid – Base titration:

وهي التسحيحات المتضمنة تفاعل حامض او ملح حامضي مع قاعدة او ملح قاعدي لتكوين ملح وماء أي حتى الوصول الى وسط متعادل (ph≈7) لذلك تسمى أيضاً بتسحيحات التعادل Neutrlization titration

تتأين الحوامض عند اذابتها في الماء مكونة ايونات الهيدرونيوم H_3O^+ مثل تاين حامض الهيدروكلوريك وحامض النتريك

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

$$HNO_3 + H_2O \rightarrow H_3O^+ + No_3^-$$

اما الحوامض المتعددة القاعدية (polybasic) مثل (H_3po_4) فانها تتأين على مراحل ويمكن الاستدلال عليها عن طريق الدلائل :-

$$H_3po_4 + H_2o \rightleftharpoons H_3O^+ + H_2PO_4^-$$

$$H_2PO_4^- + H_2o \rightleftharpoons HpO_4^{-2} + H3o^+$$

$$HpO_4^{-2} + H_2o \rightleftharpoons H3o^+ + po_4^{-3}$$

اما القواعد القوية فتعد قوية إذا كان تأينها تاماً وينتج عن تأينها المائي ايون الهيدروكسيل (oH^-)

$$NaoH \rightarrow Na^+ + OH^-$$

اما القواعد الضعيفة مثل الامونيا (NH_3) فان تأينها غير تام :

$$NH3 + H2o \rightleftharpoons NH^{+}_{4} + OH^{-}$$

الالكتروليت القوي :- يوجد بشكل ثلاث أنواع فهو اما حامض قوي او قاعدة قوية او املاح كثيرة الذوبان في الماء كما في الجدول:

حوامض قوية	قواعد قوية
حامض الهيدروكلوريك $Hcl \rightarrow H^{+}+Cl^{-}$	هيدروكسيد البوتاسيوم $KoH \rightarrow k^{+}+ oH^{-}$
حامض الهيدروبرميك $HBr \rightarrow H^{+}+Br^{-}$	هيدروكسيد الصوديوم $NaOH \rightarrow Na^{+} + OH^{-}$
حامض الهيدرويوديك $HI \rightarrow H^{+} + I^{-}$	هيدروكسيد الباريوم $Ba(oH)_2 \rightarrow Ba^{+2} +2OH^{-}$
حامض النتريك $HNO_3 \rightarrow H^{+} + NO3^{-}$	هيدروكسيد الكالسيوم $Ca(OH)_2 \rightarrow Ca+2 +2oH^{-}$
حامض الكلوريك $HClO_4 \rightarrow H^{+} + Clo4^{-}$	هيدروكسيد المغنسيوم $Mg(OH)_2 \rightarrow Mg^{+2} +2OH^{-}$
حامض الكبريتيك $H_2SO_4 \rightarrow 2H^{+} +SO4^{-2}$	
حامض الكروميك $H_2CrO_4 \rightarrow 2H+ +Cro_4^{-2}$	

اما الاملاح الشديدة الذوبان مثل

$NaCl$,$KCll$, $NaBr$, NaI , K_2SO_4, $NaNO_3$

الالكتروليت الضعيف :- وهي مواد ينتج عن ذوبانها في الماء محاليل ضعيفة التوصيل للكهربائية لكونها تتاين بشكل جزئي في محاليلها المائية ويتم تمثيل تفكك هذا النوع من

التفكك بسهمين ⇌ وتشمل الحوامض الضعيفة والقواعد الضعيفة والاملاح شحيحة الذوبان :

$$\mathbf{CH_3COOH_{(aq)}} \rightleftharpoons CH3COO^-_{(aq)} + H^+_{(aq)}$$

$$\mathbf{NH_{3\,(g)} + H_2O_{(L)}} \rightleftharpoons \mathbf{NH4^+_{(aq)}} + \mathbf{OH^-_{(aq)}}$$

الحوامض الضعيفة :- وهي الكتروليتات ضعيفة تتفكك في الماء بشكل جزئي حيث تصل الى حالة التوازن بين الجزيئات المتفككة والجزيئات غير المتفككة ولكل حامض ثابت اتزان يرمز له (Ka) وهي :-

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

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

حامض النتروز $HNO_2 \rightleftharpoons H^+ + NO_2^-$

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

حامض الفورميك $HCOOH \rightleftharpoons H^+ + HCOO^-$

حامض البنزويك $C_6H_5COOH \rightleftharpoons C_6H_5COO^- + H^+$

حامض الفينول $C_6H_5OH \rightleftharpoons C_6H_5O^- + H^+$

وتتفكك هذه الحوامض حسب المعادلة العامة لتفكك الحوامض الضعيفة الاتية :-

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

$$ka = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

حيث Ka ثابت تفكك الحامض الضعيف وهو مقياس لقدرة الحامض على التفكك فكلما كانت كبيرة فأن هذا يعني ان الحامض يتفكك بدرجة كبيرة .

القواعد الضعيفة :- هي الكتروليتات ضعيفة تتفكك بصورة جزيئة مثل :

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

بريدين $C_5H_5N^+ + H_2O \rightleftharpoons C_5H_5NH^+ + OH^-$

انيلين $C_6H_5NH_2 + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5NH_3^+ + OH^-$

والمعادلة العامة لتفكك القواعد الضعيفة هي

$$B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$$

ثابت الاتزان لها :

$$kb = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$$

في معادلات تفكك القواعد يوجد الماء الا انه لا يدخل في الحسابات .

ثابت التأين الذاتي للماء Kw :-

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

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

$Kw[H_2O] = [H^+][OH^-]$

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

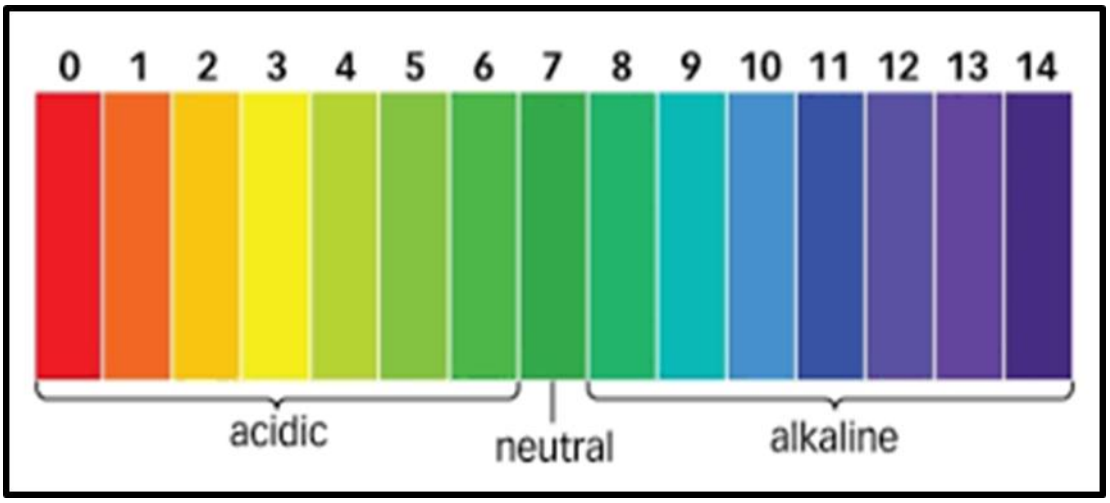
$Kw = [H^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14}$

$10^{-7} = [OH^-] = [H^+]$ في المحاليل المتعادلة

$10^{-7} < [H^+]$ or $[OH^-] < [H^+]$ في المحاليل الحامضية

$10^{-7} > [H^+]$ or $[OH^-] > [H^+]$ في المحاليل القاعدية

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



الحامضية تعني تركيز ايون $[H^+]$ والقاعدية مصطلح يعني تركيز $[OH^-]$.

الاس الهيدروجيني (الدالة الحامضية) PH_{vaule} :-

هو لوغارتيم تركيز ايون الهيدروجين مسبوقاً بأشارة سالبة:-

PH اس هيدروجيني او دالة حامضية $PH= -\log [H^+]$

POH اس هيدروكسيلي او دالة قاعدية $POH= -\log [OH^-]$

$PH + POH = 14 , PKw = PH + POH = 14$

$PKw= -\log kw$

في المحاليل المتعادلة $PH = POH = 7$

في المحاليل الحامضية $PH < 7$

في المحاليل القاعدية $PH > 7$.

ملاحظة: إذا كان PH معلوم نستطيع ايجاد تركيز $[H^+]$ منه بالقانون الآتي: -

$[H^+] = 10^{-PH}$ or $[OH^-] = 10^{-POH}$

امثلة: - احسب pH محلول KOH بتركيز 0.005M؟

قاعدة قوية $KOH \rightarrow K^+ + OH^-$

$0.005 \rightarrow 0 \quad 0$

$0 \quad 0.005 \quad 0.005$

$\therefore [OH^-] = - \log [OH^-] = - \log (5x10^{-3})$

$POH= - \log \frac{5}{1000} = - \log 5 - \log 10^{3}$

POH = 3 – 0.7 = 2.3

PH = 14 – POH

= 14 – 2.3 = 11.7

مثال // احسب PH ، POH وتركيز ايون الهيدروكسيل لمحلول التركيز المولاري لأيون الهيدروجين = $5x10^{-3}M$

$[H^+]\ [OH^-] = 1.0 x10^{-14}$

$5x10^{-3}\ [OH^-] = 1.0 x10^{-14}$

$$OH^- = \frac{1.0 * 10^{-14}}{5 * 3^{-3}} = 2 * 10^{-12}$$

$PH = - \log [H^+] = - \log 5 \times 10^{-3} = 2.3$

$POH = - \log [OH^-] = -\log 2 \times 10^{-12} = 11.7$

Or

PH + POH = 14

2.3 + POH = 14

POH = 14 - 2.3 = 11.7

مثال :- احسب [OH-] لمحلول دالته الحامضية = 8

PH= 8 (الدالة الحامضية تعني PH)

$[H^+] = 10^{-PH} \rightarrow [H^+] = 10^{-8}$

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

10^{-8} $[OH^-] = 1.0 \times 10^{-14}$

$[OH^-] = 10^{-6}$

او نتبع الطريقة الاتية :-

PH = 8

PH + POH =14

8 + POH =14 → POH = 6

$OH^- = 10^{-POH} \rightarrow [OH^-]10^{-6}$

مثال :- احسب $[H^+]$ لمحلول دالته القاعدية تساوي 4

(الدالة القاعدية تعني POH) POH = 4

$[OH^-] = 10^{-POH} \rightarrow [OH^-] = 10^{-4}$

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

$[H^+] \times 10^{-4} = 10^{-14}$

$$[H] = \frac{10^{-14}}{10^{-4}} = 10^{-10}$$

او حل اخر: -

POH = 4

PH + POH = 14

PH = 14 – POH

= 14 - 4 =10

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

مثال: - احسب قيم الدالة الحامضية PH للمحاليل الاتية :

1- محلول حامض الهيدروكلوريك بتركيز 6×10^{-4} M

2- محلول لحامض الكبريتيك بتركيز 0.03M علما" بأن log6 = 0.78

١- حامض HCl حامض قوي يتفكك بصورة تامة

$$HCL \rightarrow H^+ + CL-$$

$6 * 10^{-4}$	0	0
$-6 * 10^{-4}$	$+6 * 10^{-4}$	$+6 * 10^{-4}$
0	$6 * 10^{-4}$	$6 * 10^{-4}$

$\therefore [H^+] = 6 \times 10^{-4}$

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

$= - \log 6 \times 10^{-4}$

$= - (\log 6 + \log 10^{-4})$

$- (0.78 - 4)$

$= 4 - 0.78 = 3.22$

2- محلول حامض الكبريتيك بتركيز 0.03M

$H_2SO_4 \rightarrow 2H^+ + So^{-2}{}_4$

0.03	0	0
- 0.03	+2(0.03)	+ 0.03

0 0.06 0.03

:. $[H^+] = 0.06 = 6 \times 10^{-2}$ M

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

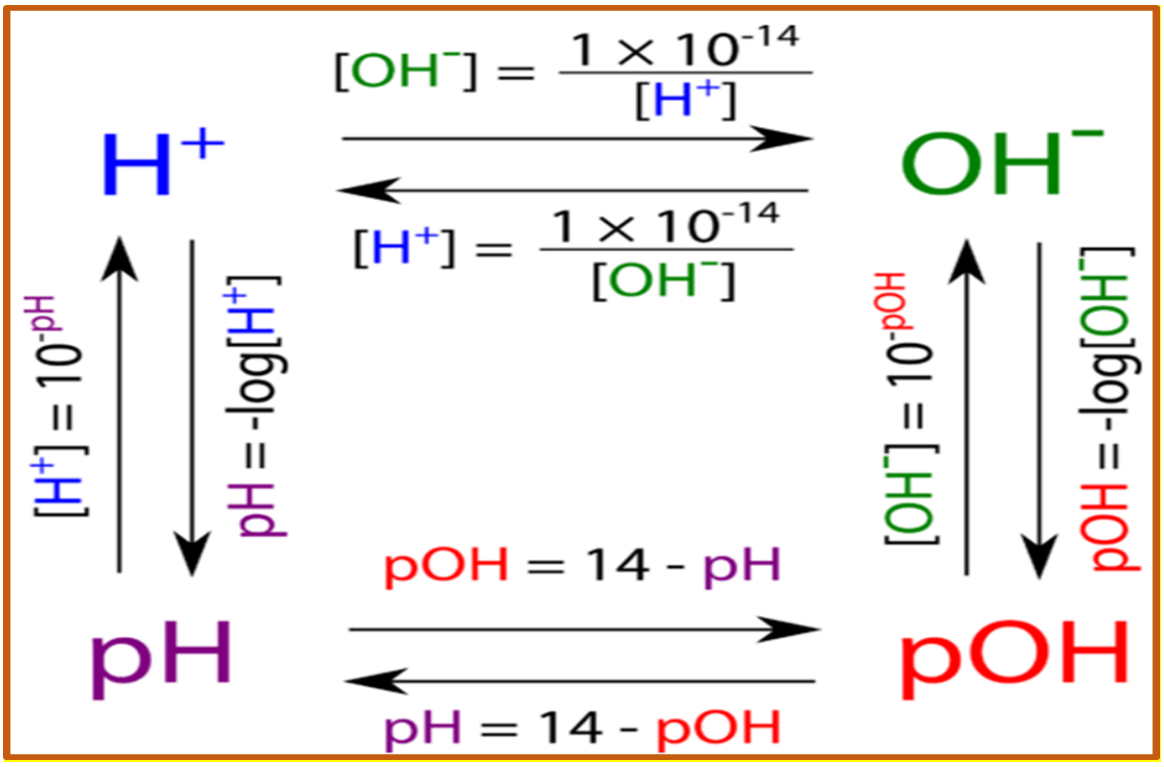
$PH = -\log 6 \times 10^{-2}$

$= -(\log 6 + \log 10^{-2})$

$= -(0.78 - 2)$

$= 2 - 0.78$

$PH = 1.22$



مخطط يوضح خلاصة العلاقات الرياضية المستخدمة في حلول مسائل حساب الدالة الحامضية والقاعدية

-: الاملاح

يعرف الملح بأنه المادة المشتقة من حمض وقاعدة .

:ولهذا فإن للأملاح أربعة أنواع حسب إشتقاقها وهي

١) الاملاح المتعادلة:- وهي املاح مشتقة من قاعدة قوية وحامض قوي اي أنها املاح ايونها المشتق من NaClالموجب يعود لقاعدة قوية وايونها السالب يعود لحامض قوي ، مثل : القوية. وفق المعادلة التاليةNaOH القوي وقاعدة HClحامض

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

7. للاملاح المتعادلة = pHقيمة ال

٢) الاملاح الحامضية:- هي املاح ايونها الموجب يعود لقاعدة ضعيفة وايونها السالب يعود كلوريد NH_4Clلحامض قوي اذن هي املاح مشتقة من حامض قوي وقاعد ضعيفة مثل : وفق المعادلة التاليةOH NH_4. و HClالامونيوم المشتق من

$$HCl + NH_4OH \rightarrow NH_4Cl + H_2O$$

٣) الاملاح القاعدية:- هي املاح ايونها الموجب يعود لقاعدة قوية وايونها السالب يعود لحامض ضعيف اذن هي املاح مشتقة من قاعدة قوية وحامض ضعيف مثل خلات الصوديوم . مثل خلات CH_3COOH وحامض ضعيف NaOH وهي مشتقة من قاعدة قوية CH_3COONa الصوديوم والذي ينتج من تفاعل حمض الخليك مع هيدروكسيد الصوديوم وفق المعادلة التالية:

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

4 - أملاح مشتقة من أحماض ضعيفة وقواعد ضعيفة مثل خلات الأمونيوم التي تنتج من تفاعل حمض الخليك مع هيدروكسيد الأمونيوم وفق المعادلة التالية:

$$CH_3COOH + NH_4OH \rightarrow CH_3COONH_4 + H_2$$

التحلل المائى للاملاح : هو تفاعل في حالة توازن ايوني بين الايون الموجب أو الايون السالب أو كليهما مع الماء فيكون المحلول حامضي أو قاعدي او متعادل ، لذا تقسم الاملاح الى ثلاثة انواع :-

١- املاح حامضية :- هي املاح مشتقة من حامض قوي وقاعدة ضعيفة.

٢- املاح قاعدية :- هي املاح مشتقة من قاعدة قوية وحامض ضعيف.

٣- املاح متعادلة :- هي املاح مشتقة اما من حامض قوي وقاعدة قوية او حامض ضعيف وقاعدة ضعيفة.

١- القوانين الرياضية للاملاح الحامضية

ويتم ايجاده بالقانون الآتي:-K_hثابت تفكك الملح يرمز له

$$K_h = \frac{kw}{kb}$$

K_w قيمته 1.0×10^{-14}

K_b . ثابت تفكك القاعدة الضعيفة المشتق منها الملح

في الاملاح الحامضية من العلاقة الآتية:-$[H^+]$ ب- يتم ايجاد تركيز

تركيز الملح C حيث

$$[H^+] = \sqrt{\frac{kw \times c}{kb}}$$

الاملاح الحامضية بالقانون الآتي:-pHج- يتم ايجاد

$$pH = \frac{1}{2}(pKw - pKb - \log c)$$

حيثpKw= 14 (ثابت)

٢- القوانين الرياضية للاملاح القاعدية:-

(ويتم ايجاده من العلاقة الاتية:-(Khثابت تفكك الملح يرمز له

$Kw = 1\times10^{-14}$ (ثابت) $Kh = \frac{kw}{ka}$

= ثابت تفكك الحامض الضعيف المشتق منه الملح.Ka

في الاملاح القاعدية من القانون الآتي:-$[H^+]$يتم ايجاد تركيز

$$[H^+] = \sqrt{\frac{KWKa}{c}}$$

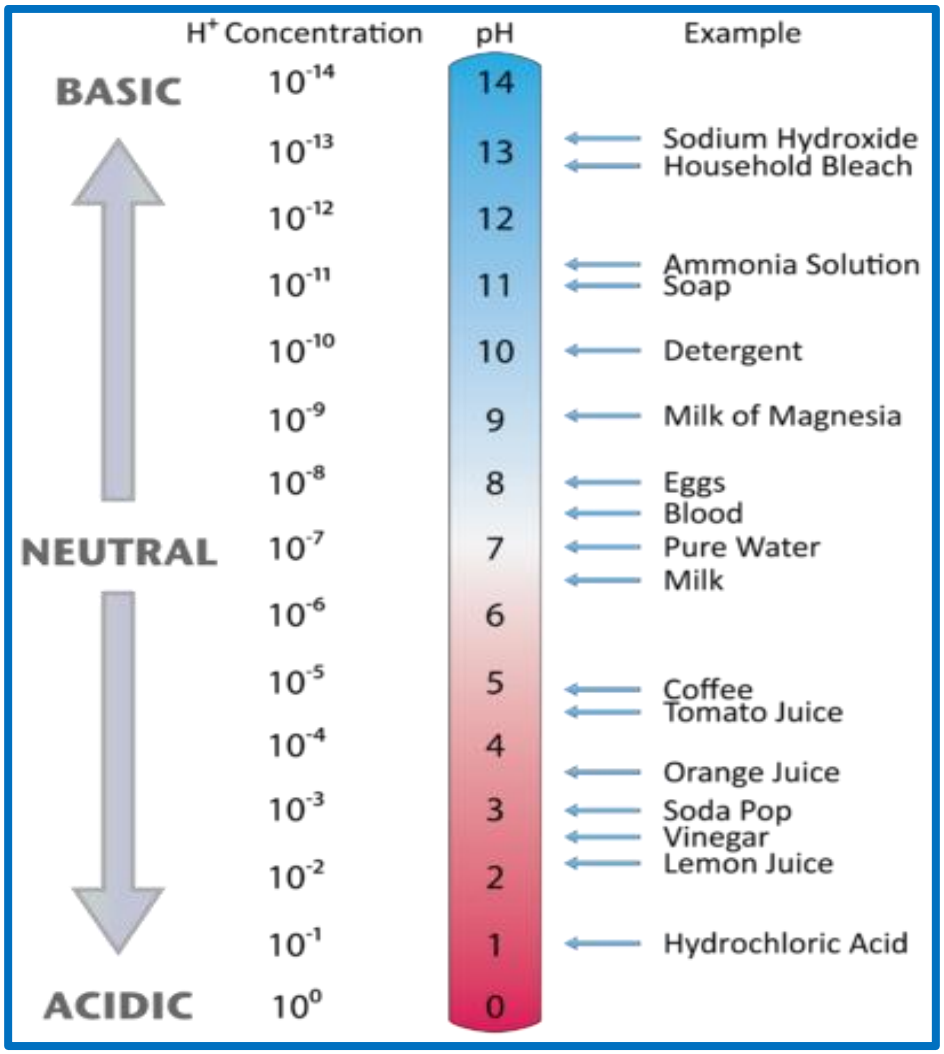
) يمثل تركيز الملحcحيث (

فهي نفسها اعلاه. ka وkwاما

الاملاح القاعدية بالقانون الآتي:-pHج- يتم ايجاد تركيز

$$pH = \frac{1}{2}(pKw + pKa + \log c)$$

PKw) = 14 حفظ (



المحلول الحامضي	المحلول المتعادل	المحلول القاعدي
تركيز $H^+ > OH^-$	يكون تركيز $H^+ = OH^-$	يكون تركيز $H^+ < OH^-$
PH أقل من 7	PH تساوي 7	PH أكبر من 7

مثال١: ما قيمة ثابت التحلل المائي لملح خلات الصوديوم ؟ اذا علمت ان ثابت تفكك حامض الخليك $Ka(CH_3COOH) = 1.8\times10^{-5}$

ملح خلات الصوديوم ملح قاعدي $K_h = \frac{kw}{ka} = \frac{1X10-14}{1.8X10-5}$

$0.56 \times10^{-9} = 5.6 \times 10^{-10} = 10^{-9} \times \frac{1}{1.8} =$

مثال٢: احسب قيمة pH= لمحلول ملح خلات الصوديوم بتركيز 0.01 M

عند 25c علماً ان $Ka(CH_3COOH) = 1.8\times10^{-5}$

Log 1.8 = 0.26 , $\sqrt{18}$ = 4.24 , log 4.24 = 0.63

$[H^+] = \sqrt{\frac{KWKa}{c}}$ $= \sqrt{\frac{1\times10-14\times1.8\times10-5}{0.01}}$

$\sqrt{18 \times 10 - 18} = \sqrt{1.8 \times 10 - 17} = \sqrt{\frac{1.8\times10-19}{1\times10-2}} =$

$[H^+] = 4.24\times10^{-9}$

$pH = - \log [H^+] = - \log 4.24\times10^{-9}$

$= - \log 4.24 + \log 10^{-9} = - (0.63 - 9)$

$= 9 - 0.63$

$pH = 8.37$

مثال٣: احسب تركيز ايون الهيدروكسيد $[OH^-]$ لمحلول ملح سيانيد البوتاسيوم KCN علماً $Ka(HCN) = 4.9\times10^{-10}$ وان تركيز الملح = 0.1 M وهل المحلول حامضي ام قاعدي.

سيانيد البوتاسيوم ملح قاعدي $[H^+] = \sqrt{\frac{KWKa}{c}}$

$= \sqrt{\frac{1\times10-14\times4.9\times10-10}{0.1}} \sqrt{4.9 \times 10 - 23} = \sqrt{\frac{4.9\times10-24}{1\times10-1}}$

$=\sqrt{49 \times 10 - 24}$

المحلول قاعدي لان (10^{-7} $[H^+] = 7\times10^{-12}$ اصغر من $[H^+]$

$[H^+]\ [OH^-] = 1\times10^{-14}$

$[OH^-] = \frac{1\times10-14}{[H+]} \frac{1\times10-14}{7\times10-12} =$

$10^{-2} = 0.143\times10^{-2} = 1.43\times10^{-3}\ M \times\frac{1}{7}=$

مثال٤: كم هي قيمة pH = ؟ اذا علمت ان قيمة 0.2 M محلول كلوريد الامونيوم بتركيز $Kb_{(NH3)}=1.8\times10^{-5}$ ثابت تفكك القاعدة

$Log\ 1.8 = 0.26\ ,\ log\ 2 = 0.3$

الحل //

pkw = 14

pkb = - log kb = - log 1.8×10^{-5} = - (log 1.8 + log 10^{-5})

pkb = - (log 1.8 + log 10^{-5}) = - (0.26 – 5) = 5 - 0.26

pkb = 4.74

Log c = log 0.2

= log 2×10^{-1} = log 2 + log 10^{-1}

= 0.3 – 1 = - 0.7

$pH = \frac{1}{2}$ (pkw – pkb – log c)

$= (\frac{1}{2}$ 14 – 4.74 + 0.7)

$= (\frac{1}{2}$ 9.96) = 4.98

مثال٥: احسب قيمة pOH لمحلول نترات الامونيوم $pKb(NH_3)$ = 4.74 = 0.5M بتركيز = 0.7 log 5 وهل المحلول حامضي ام قاعدي

نترات الامونيوم ملح حامضي

pKw = 14

pKb = 4.74

Log c = log 5×10^{-1}

= log 5 + log 10^{-1} = 0.7 – 1 = - 0.3

$pH = \frac{1}{2}$ (pKw – pKb – log c)=

$\frac{1}{2}(14 - 4.74 + 0.3)$ =

$(14.3 - 4.74) = \frac{1}{2}(9.56) = 4.78$ =

7 اقل من pHلذلك المحلول حامضي لان

pOH = 14 – pH

pOH = 14 – 4.78 = 9.22

جدول علاقات الدوال الاسية واللوغارتمية

القواعد اللوغارتمية **القواعد الأسية**

Exponent Rules	Logarithm Rules
$a^m \cdot a^n = a^{m+n}$	$\log(mn) = \log m + \log n$
$\frac{a^m}{a^n} = a^{m-n}$	$\log\left(\frac{m}{n}\right) = \log m - \log n$
$(a^m)^n = a^{mn}$	$\log m^n = n \log m$

التحلل المائي للاملاح : هو تفاعل في حالة توازن ايوني بين الايون الموجب أو الايون السالب أو كليهما مع الماء فيكون المحلول حامضي أو قاعدي او متعادل ، لذا تقسم الاملاح الى اربعة انواع :-

٤- املاح حامضية :- هي املاح مشتقة من حامض قوي وقاعدة ضعيفة.
٥- املاح قاعدية :- هي املاح مشتقة من قاعدة قوية وحامض ضعيف.
٦- املاح متعادلة :- هي املاح مشتقة اما من حامض قوي وقاعدة قوية او حامض ضعيف وقاعدة ضعيفة.

٢- القوانين الرياضية للاملاح الحامضية

Æ ثابت تفكك الملح يرمز له Kh ويتم ايجاده بالقانون الآتي:-

$$Kh = \frac{kw}{kb}$$

Kw قيمته 1.0×10^{-14}

Kb ثابت تفكك القاعدة الضعيفة المشتق منها الملح .

ب- يتم ايجاد تركيز $[H^+]$ في الاملاح الحامضية من العلاقة الآتية:-

حيث C تركيز الملح

$$[H^+] = \sqrt{\frac{kw \times c}{kb}}$$

ج- يتم ايجاد PH الاملاح الحامضية بالقانون الآتي:-

$$PH = \frac{1}{2}(PKw - PKb - \log c)$$

حيث PKw = 14 (ثابت)

٢- القوانين الرياضية للاملاح القاعدية:-

Æ ثابت تفكك الملح يرمز له (Kh) ويتم ايجاده من العلاقة الاتية:-

Kw = 1×10^{-14} (ثابت) Kh= $\frac{kw}{ka}$

Ka = ثابت تفكك الحامض الضعيف المشتق منه الملح.

ـÆيتم ايجاد تركيز $[H^+]$ في الاملاح القاعدية من القانون الآتي:-

$$[H^+] = \sqrt{\frac{KWKa}{c}}$$

حيث (c) يمثل تركيز الملح

اما kw و ka فهي نفسها اعلاه.

ج- يتم ايجاد تركيز PH الاملاح القاعدية بالقانون الآتي:-

$$PH= \frac{1}{2} (PKw + PKa + \log c)$$

PKw = (14) حفظ

الاملاح القاعدية:- هي املاح ايونها الموجب يعود لقاعدة قوية وايونها السالب يعود لحامض ضعيف اذن هي املاح مشتقة من قاعدة قوية وحامض ضعيف مثل خلات الصوديوم CH_3COONa وهي مشتقة من قاعدة قوية NaOH وحامض ضعيف CH_3COOH.

الاملاح الحامضية:- هي املاح ايونها الموجب يعود لقاعدة ضعيفة وايونها السالب يعود لحامض قوي اذن هي املاح مشتقة من حامض قوي وقاعد ضعيفة مثل NH_4Cl كلوريد الامونيوم المشتق من HCl و NH_3.

الاملاح المتعادلة:- وهي املاح مشتقة من قاعدة قوية وحامض قوي اي أنها املاح ايونها الموجب يعود لقاعدة قوية وايونها السالب يعود لحامض قوي ، مثل NaCl المشتق من حامض HCl القوي وقاعدة NaOH القوية.

قيمة الPH للاملاح المتعادلة = 7 .

مثال١: ما قيمة ثابت التحلل المائي لملح خلات الصوديوم ؟ اذا علمت ان ثابت تفكك حامض الخليك $Ka(CH_3COOH) = 1.8\times10^{-5}$

ملح خلات الصوديوم ملح قاعدي $Kh=\frac{kw}{ka}=\frac{1X10-14}{1.8X10-5}$

$= \frac{1}{1.8} \times10^{-9} = 0.56 \times10^{-9} = 5.6 \times 10^{-10}$

مثال٢: احسب قيمة PH محلول ملح خلات الصوديوم بتركيز = 0.01 M

عند 25c علماً ان $Ka(CH_3COOH) = 1.8\times10^{-5}$

Log 1.8 = 0.26 , $\sqrt{18}$ = 4.24 , log 4.24 = 0.63

$[H^+] = \sqrt{\frac{KWKa}{c}} = \sqrt{\frac{1\times10-14\times1.8\times10-5}{0.01}}$

$= \sqrt{\frac{1.8\times10-19}{1\times10-2}} = \sqrt{1.8 \times 10 - 17} = \sqrt{18 \times 10 - 18}$

$[H^+] = 4.24\times10^{-9}$

$PH = - \log [H^+] = - \log 4.24\times10^{-9}$

$= - \log 4.24 + \log 10^{-9} = - (0.63 - 9)$

= 9 - 0.63

PH = 8.37

مثال٣: احسب تركيز ايون الهيدروكسيد $[OH^-]$ لمحلول ملح سيانيد البوتاسيوم KCN علماً ان تركيز الملح = 0.1 M وان $Ka(HCN) = 4.9\times10^{-10}$ وهل المحلول حامضي ام قاعدي.

سيانيد البوتاسيوم ملح قاعدي $[H^+] = \sqrt{\frac{KWKa}{c}}$

$= = \sqrt{\frac{4.9\times10-24}{1\times10-1}} = \sqrt{4.9 \times 10 - 23}\sqrt{\frac{1\times10-14\times4.9\times10-10}{0.1}}$

(المحلول قاعدي لان $[H^+]$اصغر من 10^{-7}) $[H^+] = \sqrt{49 \times 10 - 24} = 7\times10^{-12}$

$[H^+]\ [OH^-] = 1\times10^{-14}$

$[OH^-] = = \frac{1\times10-14\ 1\times10-14}{7\times10-12 \quad [H+]}$

$= \frac{1}{7} \times10^{-2} = 0.143\times10^{-2} = 1.43\times10^{-3}$ M

مثال٤: كم هي قيمة PH محلول كلوريد الامونيوم بتركيز = 0.2 M ؟ اذا علمت ان قيمة ثابت تفكك القاعدة $Kb_{(NH3)} = 1.8\times10^{-5}$

Log 1.8 = 0.26 , log 2 = 0.3

الحل //

Pkw = 14

Pkb = - log kb = - log 1.8×10^{-5} = - (log 1.8 + log 10^{-5})

Pkb = - (log 1.8 + log 10^{-5}) = - (0.26 – 5) = 5 - 0.26

Pkb = 4.74

Log c = log 0.2

= log 2×10^{-1} = log 2 + log 10^{-1}

= 0.3 – 1 = - 0.7

PH = $\frac{1}{2}$ (pkw – pkb – log c)

= $\frac{1}{2}$ (14 – 4.74 + 0.7)

= $\frac{1}{2}$ (9.96) = 4.98

مثال٥: احسب قيمة POH محلول نترات الامونيوم pKb(NH_3) = 4.74 بتركيز = 0.5M
وهل المحلول حامضي ام قاعدي log 5 = 0.7

نترات الامونيوم ملح حامضي pKw = 14

pKb = 4.74

Log c = log 5 × 10^{-1}

= log 5 + log 10^{-1} = 0.7 – 1 = - 0.3

= pH = $\frac{1}{2}$ (pKw – pKb – log c)

= (14 – 4.74 + 0.3)$\frac{1}{2}$

= (14.3 – 4.74) = $\frac{1}{2}$ (9.56) = 4.78 $\frac{1}{2}$

لذلك المحلول حامضي لان pH اقل من 7

pOH = 14 – PH

pOH = 14 – 4.78 = 9.22

تأثير الايون المشترك :-

هو الايون الذي يقلل من تفكك الالكتروليت الضعيف الناتجة عن وجود الكتروليت قوي يحوي احد ايونات الالكتروليت الضعيف في نفس المحلول. وهو على نوعين

أ- محلول يحتوي (حامض ضعيف +ملح قاعدي)

مثل حامض الخليك الضعيف واضيف اليه ملح خلات الصوديوم (ملح قاعدي)

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

يزداد

$$CH_3COONa \rightarrow \boxed{CH_3COO^-} + Na^+$$

ايون مشترك

سوف يتكون بينها ايون متشابه يدعى بالايون المشترك وهو الخلات وحسب قاعدة لي شاتليه سيقوم بأزاحة الاتزان بالاتجاه العكسي للحامض مما يقلل

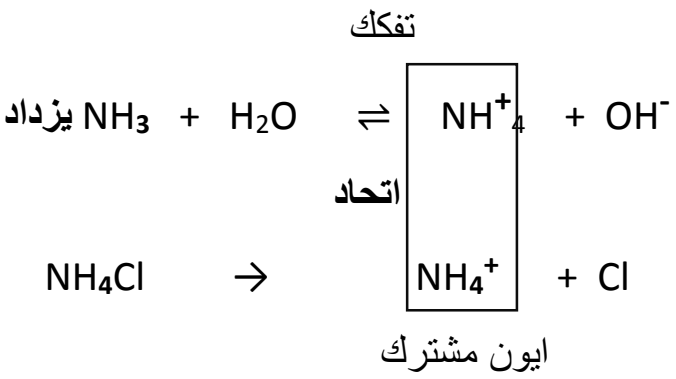
من تركيز $[H^+]$ في المحلول وتزداد PH لان العلاقة بينهما عكسية ويزداد تركيز الحامض غيرالمتفكك ويلخص تأثير الايون المشترك كالاتي :-

- ❖ يقلل من تركيز [H+] في المحلول .
- ❖ تزداد PH لان العلاقة بينهما عكسية .
- ❖ يزداد تركيز الحامض الغير متفكك .
- ❖ تقل درجة تفكك الحامض الضعيف .
- ❖ تقل النسبة المئوية لتفكك الحامض الضعيف .

ب – محلول يحتوي (قاعدة ضعيفة + ملحها الحامضي) : مثل الامونيا كقاعدة ضعيفة ونضيف اليها ملح كلوريد الامونيوم (وهو ملح حامضي) سوف يتكون بينهما ايون متشابه يدعى ايون مشترك وهو الامونيوم وحسب قاعدة لي شاتلية سيقوم بازاحة الاتزان بالاتجاة العكس للامونيا وعليه يقل تركيز [OH] في المحلول وتقل PH لان العلاقة بينهما طردية ويزداد تركيز القاعدة الغير متفكك ويمكن تلخيص تأثير الايون المشترك كالاتي :

- ❖ يقلل من تركيز [OH] في المحلول .
- ❖ تقل PH لان العلاقة بين [OH] و PH طردية .
- ❖ يزداد تركيز القاعدة الغير متفكك .

- ❖ تقل درجة تفكك القاعدة الضعيفة .
- ❖ تقل النسبة المئوية لتفكك القاعدة الضعيفة .



درجة التفكك (درجة التأين) :- وهي النسبة بين كمية الصنف المذاب المتفككة عند الحالة الاتزان الى كمية الصنف المذاب الكلية أي النسبة بين المتأين الى الأصلي.

المحاليل المنظمة:(محاليل بفر):- هي محاليل مائية مكونة من مزيج لحامض ضعيف مع احد املاحه او قاعدة ضعيفة مع احد املاحها وتمتاز هذه المحاليل بقدرتها على مقاومة التغير في الاس الهيدروجيني PH عند اضافة كمية قليلة من حامض قوي او قاعدة قوية اليها. وهناك نوعين من المحاليل المنظمة هي:-

- Æ بفر حامضي : والتي تتكون من حامض ضعيف مع ملحه القاعدي ويمكن ايجاد PH من القانون :-

$$PH = PKa + \log \frac{[salt]}{[acid]}$$

عند اضافة حامض قوي يصبح القانون كالآتي:-

$$PH = PKa + \log \frac{[salt]-[acid]}{[acid]+[acid]}$$

اما عند اضافة قاعدة قوية يصبح القانون كالآتي:-

$$PH = PKa + \log \frac{[salt]+[base]}{[acid]-[base]}$$

- Æ بفر قاعدي :- هي محاليل تتكون من قاعدة ضعيفة مع ملحها الحامضي ويتم ايجاد POH لها بالقانون كالآتي:-

$$POH = PKb + \log \frac{[salt]}{[base]}$$

عند اضافة حامض قوي يصبح القانون كالآتي:-

$$POH = PKb + \log \frac{[salt]+[acid]}{[base]-[acid]}$$

اما عند اضافة قاعدة قوية يصبح القانون كالآتي:-

$$POH = PKb + \log \frac{[salt]-[base]}{[base]+[base]}$$

تسحيحات التعادل :- وهي تسحيحات تستعمل في إيجاد كمية الحامض المكافئة للقاعدة او بالعكس عند حصول تفاعل كيميائي بين المحللة ومادة قياسية ، أي لمعرفة نقطة التكافؤ كما يمكن من خلالها معرفة الدليل المناسب لهذا التفاعل .

بناء منحنيات التسحيح :-

١-تسحيح حامض قوي مع قاعدة قوية.

الحوامض القوية مثل : HCl ، HBr ، HI ، H_2SO_4

القواعد القوية مثل : جميع هيدروكسيدات عناصر الزمرة الأولى والثانية

والشائعة الاستعمال هي NaOH ، KOH ، $Ba(OH)_2$

الدلائل المستعملة هي :

المثيل البرتقالي ويعمل في PH من 3.1 _ 4.4 (Red _ Orange)

المثيل الأحمر (4.2 _6.3) (yellow _ Red)

الفينولفثالين (8.3_ 10.0) (Clear _ Red)

في هذا النوع من التسحيحات يجب اجراء ثلاث أنواع في الحسابات لبناء منحنيات التسحيح :-

١- قبل نقطة التكافؤ

٢- عند نقطة التكافؤ

٣- بعد نقطة التكافؤ . وسنوضح ذلك من خلال الأمثلة الاتية .

مثال 1 / تم تسحيح 50 مل من HCl (0.1M) مع محلول NaoH بتركيز (0.1M) احسب :-

أ- PH محلول HCl عند نقطة البداية

ب- بعد إضافة 5 مل من القاعدة

ج- بعد إضافة 50 مل من القاعدة

د- بعد إضافة 55 مل من القاعدة

الحل :

Æ يتحلل HCl في الماء بصورة تامة

	HCl	$\rightarrow$	H^+	+	Cl^-
قبل التحلل	0.1		0		0
	- 0.1		+0.1		+0.1

اذاً تركيز $[H^+] = 0.1$ نحسب الpH :-

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

اذاً عند البداية $pH = 1$

بÆ بعد اضافة 5 مل من NaOH

١- نحسب عدد ملي مولات الحامض في البداية M×V

$$n.of\ mmole\ acid = M \times V_{ml} = 50 \times 0.1 = 5\ mmole\ HCl$$

للقاعدة المضافة ايضاً نفس الطريقة :

$$n.of\ mmole\ base = M \times V_{ml} = 0.1 \times 5 = 0.5\ mmole\ NaOH$$

الحامض المتبقي $5 - 0.5 = 4.5$ mmole

تعادلmmole 0.5 من القاعدة مع 0.5mmole والباقي 4.5mmole من الحامض نحسب منه الPH

$$[H^+] = \frac{4.5\ mmole}{\text{الحجم الكلي}[50+5]} = 8.18 \times 10^{-2}$$

لان التركيز المولاري = $\frac{\text{عدد المولات}}{\text{الحجم}}$

و الحجم اصبح = 50+5 لان الحجم الاول 50 واضيف اليه 5 مل فيصبح الحجم الجديد 55 مل .

$[H^+] = - \log [H^+] = - \log [8.18 \times 10^{-2}]$

PH = 1.09

ج- بعد اضافة 50 مل من القاعدة

$0.1 \times 50 = 0.1 \times 50$

حامض قاعدة

اذاً تعادل كل الحامض مع كل القاعدة المضافة فتكون

$[OH^-] = [H^+]$ لان pH=7

د- بعد اضافة 55 مل من NaOH

بعد هذه الاضافة سيصبح تركيز القاعدة اكثر من تركيز الحامض لذا نحسب pOH ومنها نحسب الpH

حامض mmole acid = $M \times V_{ml} = 50 \times 0.1 = 5$ mmole

قاعدة mmole base = $M \times V_{ml} = 55 \times 0.1 = 5.5$ mmole

نأخذ الفرق بينهما 5.5 – 5 = 0.5 mmole

(قاعدة)

$$[OH^-] = \frac{0.5}{55+50} = \frac{0.5}{105} = 4.7\times10^{-3}$$

$$pOH = - \log [OH^-] = - \log 4.7\times10^{-3} = 2.32$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - 2.32 = 11.68$$

اي بأختصار اذا كان الاصلي هو حامض والمضاف قاعدة يمكنك استعمال العلاقات الاتية :-

Æ بعد الاضافة الاولى من القاعدة

$$[H^+] = \frac{\text{عدد ملي مولات الحامض الاصلي} - \text{عدد ملي مولات القاعدة المضافة}}{\text{الحجم الكلي للمحلول}}$$

ثم نحسب الpH

ب – بعد إضافة حجم من القاعدة مساوي الى حجم الحامض بشرط ان يكون التركيز لكلاهما

متماثل ستكون قيمة ال pH=7

ج- بعد ان يتعادل الحامض مع القاعدة فأن المضاف من القاعدة سيصبح اكثر من الحامض الأصلي نستعمل العلاقة الاتية بعد كل إضافة

$$[OH^-] = \frac{\text{عدد ملي مولات القاعدة المضافة} - \text{عدد ملي مولات الحامض الاصلي}}{\text{الحجم الكلي}}$$

ثم نحسب POH وبعدها نحسب من خلالها PH .

مثال:- اوجد ال PH لمحلول 20 مل من حامض الهيدروكلوريك 0.05 مولاري ثم احسب التغير في PH عند إضافة الاحجام الاتية من محلول NaoH (0.05M)

(5 ، 19.9 ، 20 ، 25) مل وماهو الدليل المناسب للحصول على نقطة التكافؤ ؟

الحل :- كل من HCl و NaOH الكتروليتات قوية وتتأين تأين تام

١- قبل الإضافة حامض فقط $[H^+] = 0.05M$

$pH = - Log [H^+] = - Log [0.05] = 1.3$

وتمثل PH قبل الإضافة

٢- عند إضافة حجم 5 مل من NaOH (0.05M)

$$[H^+] = \frac{\text{عدد ملي مولات الحامض الاصلي} - \text{عدد ملي مولات القاعدة المضافة}}{\text{الحجم الكلي للمحلول}}$$

$$\frac{(0.05 \ x \ 5) - (20 \ x \ 0.05)}{20+5}$$

$$0.03 = \frac{0.75}{25} = \frac{0.25-1}{25}$$

$pH = - \log [H^+] = 1.52$

٣- بعد إضافة حجم 19.9 مل من NaOH (0.05M)

$$[H+] = \frac{(0.05 \ x \ 19.9) - (20 \ x \ 0.05)}{20 + 19.9}$$

$$\frac{0.005}{39.9} = \frac{0.995 - 1}{39.9}$$

$$= 10^{-4} \ x \ 1.25$$

$$pH = - \log [H^+] = -\log 1.25 \ x \ 10^{-4} = 3.9$$

pH عند إضافة 19.9 مل من القاعدة

٤- عند إضافة 20 مل من NaOH (0.05M) فان كل الحامض الأصلي سيتعادل مع القاعدة (اذا كان التركيز وعدد مكافئات الحامض والقاعدة متماثل) عندئذ تكون pH = 7 (المحلول متعادل)

٥- عند إضافة 20.1 من NaOH (0.05M)

سيصبح تركيز القاعدة المضافة اكثر من تركيز الحامض الأصلي عندئذ نحسب [OH] ومنه نحسب pOH ثم نجد pH

$$[OH^-] = \frac{\text{عدد ملي مولات القاعدة المضافة} - \text{عدد ملي مولات الحامض الاصلي}}{\text{الحجم الكلي}}$$

$$\frac{(0.05\ x\ 20) - (0.05\ x\ 20.1)}{20\ +\ 20.1}$$

$[OH^-] = 10^{-4} \times 1.25$

$pOH = -\log [OH^-] = -\log (1.25 \times 10^{-4}) = 3.9$

$pH = 14 - POH = 14 - 3.9 = 10.1$

٦- عند إضافة 25 مل من NaoH (0.05M)

$$[OH^-] = \frac{(0.05\ x\ 20) - (0.05\ x\ 25)}{25+20} = 5.6 * 10^{-3}$$

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

$= -\log [5.6 \times 10^{-3}]$

$= 2.25$

$pH = 14 - 2.25$

$= 11.75$

منحنيات تسحيح حامض ضعيف مع قاعدة قوية :

مثال:- HOCl (0.5M) 100ml ، تم تسحيحها مع NaOH (0.25M) علما" بأن ($Ka = 3.5 \times 10^{-8}$)

١- احسب حجم هيدروكسيد الصوديوم اللازم للوصول الى نقطة التكافؤ

٢- احسب pH عند إضافة حجم من NaoH (0 ، 50 ، 100 ، 200 ، 225)

الحل :-

أولا" : نكتب معادلة التفاعل

$HOCl + NaOH \rightarrow H_2O + NaOCl$

أ - Acid (حامض) = Base (قاعدة)

$M_1 V_1 \qquad M_2 V_2$

$0.5 \times 100ml = 0.25 \times V_2$

$Veq = 200ml$ الحجم اللازم للوصول الى نقطة التكافؤ

ب – في البداية قبل أي إضافة لدينا حامض ضعيف والذي يتفكك جزيئا" في المعادلة :-

$$HOCl + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OCl^-$$

في البداية (I)		0.5	0	0
تغير (c)		**- X**	**+x**	**+x**
توازن (E)	0.5	**- x**	**x**	**x**

$$ka = \frac{[H_3O^+][OCL^-]}{[HOCL]}$$

$$3.5 \times 10^{-8} = \frac{x2}{0.5 - x}$$

تهمل لان ثابت تفكك الحامض جدا" قليل لذا فانها يمكن اهمالها بسبب قلة قيمتها

$X^2 = 1.75 \times 10^{-8}$

بجذر الطرفين

$\sqrt{x^2} = \sqrt{1.75\ x\ 10^{-8}}$

$X = 1.323 \times 10^{-4}$ وتمثل H_3O^+

$pH = - \log [\ 1.323 \times 10^{-4}]$

$pH = 3.88$ للحامض الضعيف قبل أي إضافة

٢// بعد إضافة (50ml) NaoH سيصبح لدينا بفر

Before (B) → قبل

Change (C) → تغير

After (A) → بعد

	Hocl	+ NaoH →	Naocl	+ H_2O
B	0.05	0.0125	0	
C	-0.0125	-0.0125	+0.0125	
A	0.0375	بفر 0	0.0125	

$0.05 = \frac{0.5\ Mol}{L} \times \frac{0.05\ L}{1} = 0.0125$

$= \frac{0.25\ Mol}{\cancel{L}} \times \frac{0.1\ \cancel{L}}{1} = 0.0125$

أصبح المحلول بفر نستخدم العلاقة الاتية: -

$pH = pka + \log [\frac{B \text{ قاعدة}}{A \text{ حامض}}]$

$pka = - \log ka = - \log 3.5 \times 10^{-8}$

$pka = 7.456$

$pH = 7.456 + \frac{0.0125}{0.0375} = 6.98$

بعد إضافة 100 ml

	Hocl	+ NaoH	→ Naocl	+ H_2O
B	0.05	0.025	0	
C	-0.025	-0.025	+0.025	
A	0.025	0 بفر	0.025	

$= 0.025 \frac{0.25\ \cancel{Mol}}{L} = \frac{0.1\ L}{1}$

$$pH = pka + \log \frac{0.025}{0.025}$$

$$pH = 7.456 + 0 = 7.456$$

بعد إضافة 200 ml

	Hocl	+	NaoH	→	Naocl	+	H_2O
B	0.05		0.05		0		
C	-0.05		-0.05		+0.05		
A	0		0		+0.05		

$$[Naocl] = \frac{0.05}{\frac{200+100}{1000}} = \frac{0.05\ Mol}{0.3\ L} = 0.1667$$

	Ocl^-	+	H_2O	⇋	Hocl	+	OH^-
I	0.1667				0		0
C	-x				+x		+x
E	0.1667-x						

$$Kb = \frac{1*10^{-14}}{ka} \quad (ka * kb = kw)$$

$$Kb = \frac{1*10^{-14}}{3.5*10^{-8}} = 2.857 * 10^{-7}$$

$$Kb = 2.857 \times 10^{-7} = \frac{[HOCl][OH^-]}{[OCL^-]} = \frac{x^2}{0.1667 - x}$$

يهمل

$$x^2 = 2.857 \times 0.1667$$

$$x^2 = 4.763 \times 10^{-8}$$

نجذر الطرفين

$x = 2.182 \times 10^{-4} = [OH^-]$

poH = 3.66

PH= 14 – 3.66 = 10.34

بعد إضافة 225ml

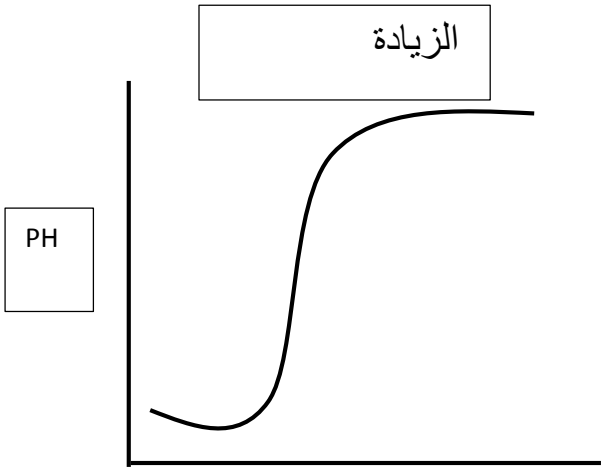
	HOCl	+ NaoH	→ NaOCl	+ H_2O
B	0.05	0.05625	0	
C	-0.05	-0.05	+0.05	
A	0	0.0625	+0.05	

$0.25 \times \frac{225}{1000}$

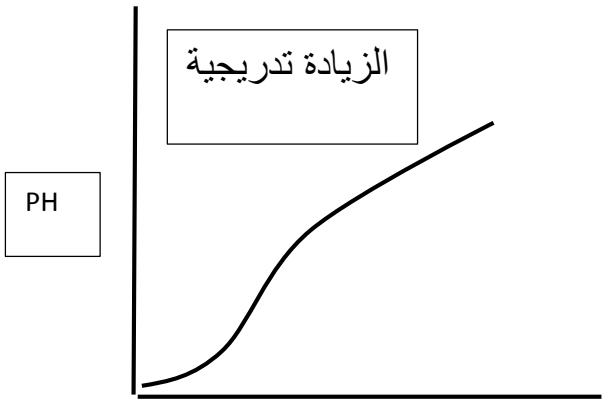
= 0.0562

poH = 1.72

PH = 14 – 1.72 = 12.28



لحامض قوي وقاعدة قوية



لحامض ضعيف وقاعدة قوية

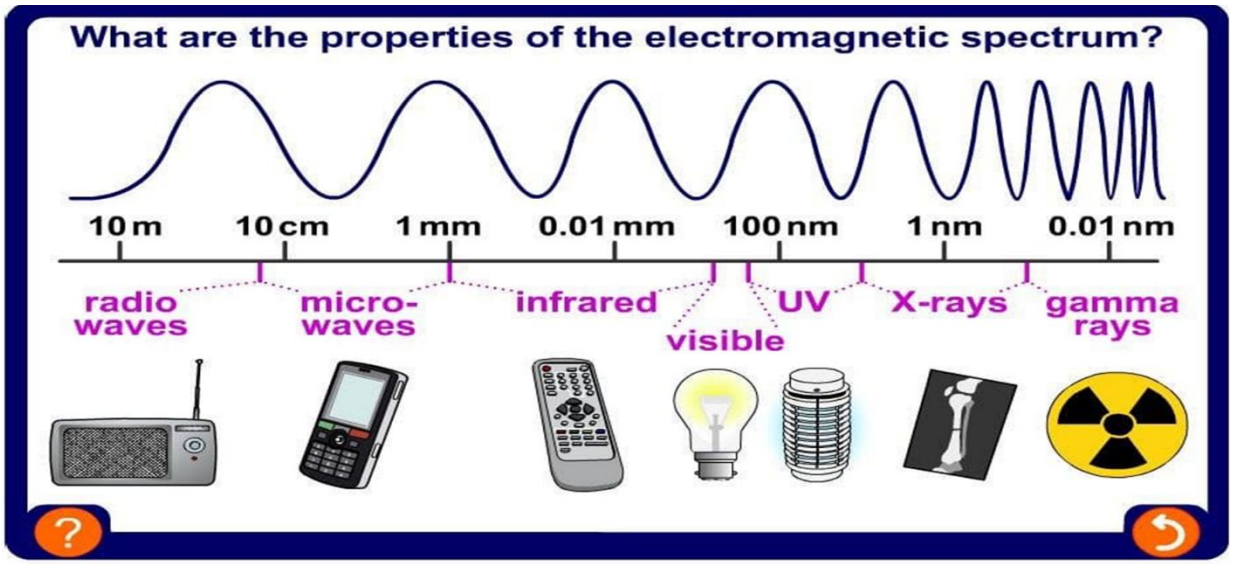
التحليل الطيفي

وهو احدى طرق التحليل الآلي والتي تستند على ظاهرة تداخل الاشعاع مع المادة حيث يحدث امتصاص او انبعاث او تشتت للاشعاع .

طبيعة الاشعاع الكهرومغناطيسي : -

The Nature of Electromagnetic Radiation

الاشعاع الكهرومغناطيسي (EMR) هو احد اشكال الطاقة والتي تنتقل في الفراغ بسرعة عالية وتأخذ اشكال متعددة مثل الضوء ، الاشعاع الحراري ، X-Ray , IR , UV , Microwaves والموجات الراديوية Radio Waves وتمتلك EMR خصائص موجية ودقائقية.



مخطط يوضح اهم مناطق الطيف الكهرومغناطيسي

يطلق على التحليل الكيميائي المعتمد على قياس الامتصاص في جميع مناطق الطيف الكهرومغناطيسي بالقياس الامتصاصي Absorptiometry .حيث تعتمد على التداخل بين الفوتونات وجسيمات المادة .

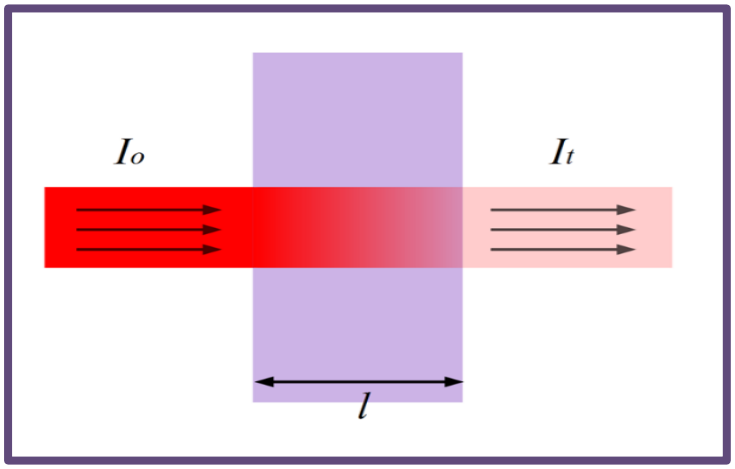
اما مصطلح القياس اللوني Colorimetry فيختص بقياس امتصاص الاشعاع في المنطقة المرئية. اما القياس الطيفي Spectrophotometry فهو فرع من القياس الطيفي يختص بدراسة امتصاص الاشعاع الكهرومغناطيسي وانبعاثه كدالة للطول الموجي بأستخدام Spectrophotometer.

يقسم الطيف الكهرومغناطيسي الى عدة مناطق اعتمادا على الاختلاف في الطاقة والتردد والطول الموجي والمناطق هي :-

اعلى طاقة اعلى تردد اقل طول موجي	اشعة كاما
	اشعة اكس X
	فوق البنفسجية UV
	المرئية Visible
مناطق الطيف الكهرومغناطيسي	تحت الحمراء IR
	المايكروية Microwave
	الراديوية Radio wave
اقل طاقة اقل تردد اعلى طول موجي	

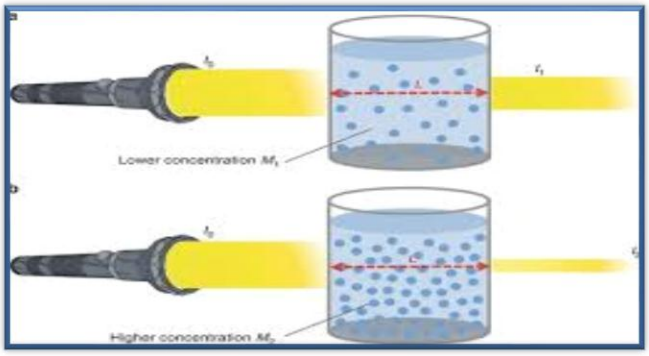
التحليل الكمي بامتصاص الاشعاع الكهرومغناطيسي

عند توجيه حزمة اشعاع الى اناء زجاجي يحتوي على محلول فأن شدة الاشعاع النافذة ستكون اقل من شدة الاشعاع الساقطة عليه وسبب النقصان الرئيسي هو امتصاص دقائق المحلول للطاقة الاشعاعية



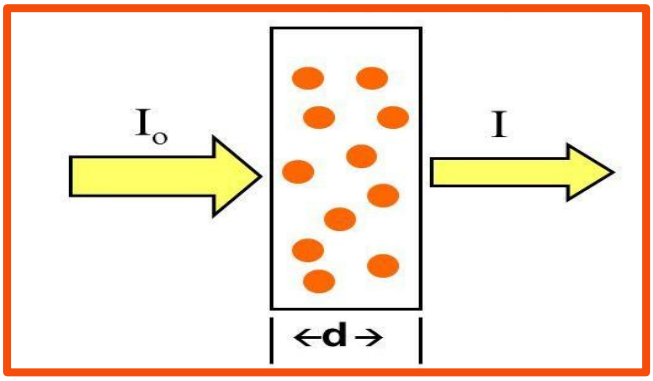
على ماذا يعتمد الامتصاص لهذه الاشعاعات ؟

يعتمد الامتصاص على تركيز الدقائق الموجودة في المحلول فكلما يزداد عدد الدقائق الماصة للاشعاع كلما قلت شدة الاشعاع النافذ بسبب زيادة عدد الجسيمات الماصة للاشعاع.

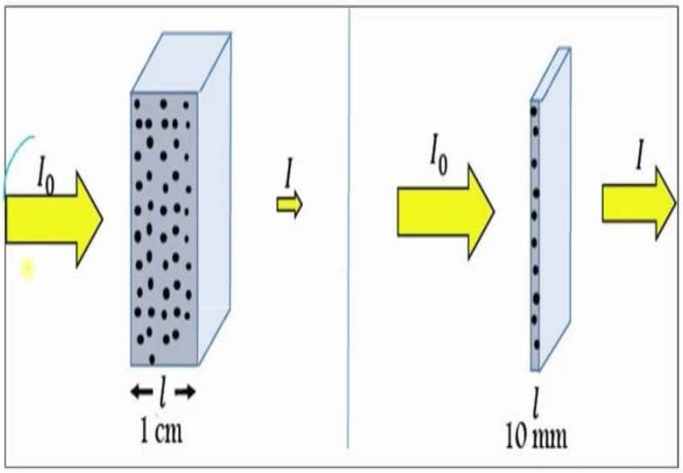


ما هي آلية امتصاص الاشعاع من قبل الدقائق؟

عند توجيه حزمة اشعاعية متوازية أحادية اللون شدتها (I_o) على احد أوجه اناء وبعد مرورها مسافة (b) خلال العينة التي تحتوي على (N) من الدقائق الماصة للاشعاع تقل شدة الاشعاع النافذ من الجهة الآخرى الى (It) .



كلما يزداد التركيز كلما يزداد عدد الدقائق الماصة للاشعاع ويسبب نقصان اكبر في شدة الاشعاع كذلك سمك الخلية أيضا له دور في شدة الامتصاصية فكلما يقل سمك الخلية يقل عدد الدقائق الماصة للإشعاع والتي تقع في مسار الاشعاع الشكل الآتي يوضح تأثير سمك الخلية والتركيز على شدة الاشعاع النافذ.



تتناسب شدة الاشعاع الممتص تناسبا طرديا مع سمك الخلية(b) وتركيز الفصائل الماصة للاشعاع (c).اعطيت هذه العلاقة من قبل العالمان بير ولمبرت لذا تدعى هذه العلاقة بقانون بير- لمبرت Lambert-Beer Law وهو من القوانين المهمة في التحليل الكمي .

وينص قانون بيرلمبرت :- الزيادة المتتابعة في عدد الجزيئات المتماثلة الماصة للاشعاع والواقعة في طريق حزمة من اشعاع احادي اللون تمتص أجزاء متساوية من الطاقة الاشعاعية التي تمر بها.

ما المقصود بأحادى الطول الموجي او احادى اللون ؟

المقصود له قيمة معينة من الطول الموجي (λ) مثلا 470 nm وليس مدى (450-560)nm هذا متعدد الاطوال الموجية .

العلاقة الرياضية لهذا القانون:-

$$A = \epsilon bc$$

Absorbance =A

Molar absorptivity =ϵ

C= التركيز بوحدة مول/لتر ، تستعمل هذه العلاقة اذا كانت المادة الماصة للاشعاع معلومة الوزن الجزيئي .

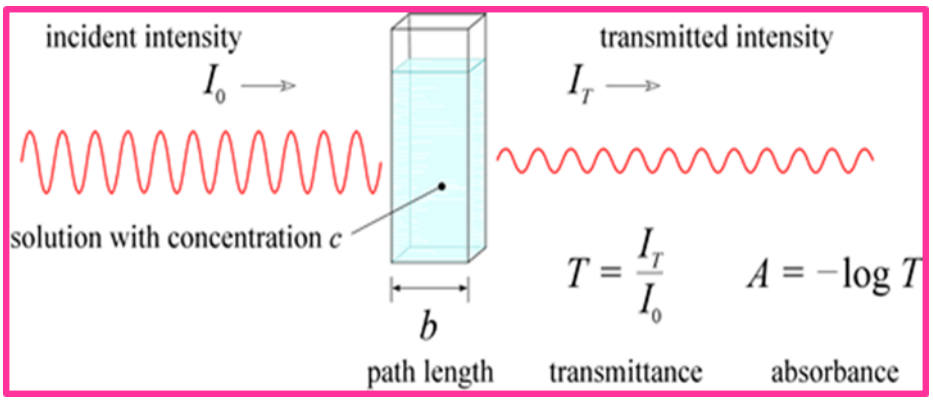
اما اذا كانت المادة مجهولة الوزن الجزيئي ستكون العلاقة :-

$$A = abc$$

حيث a تعني الممتصية Apsorptivity

يعبر عن التركيز بوحدة ppm/l, mg/l, g/l,

اما النسبة المئوية للاشعاع النافذ فيعرف من المعادلة الآتية:-



$$T(\%) = 100\frac{I}{I_0} \qquad T = \frac{I}{I_0}$$

ويمكن ربط A مع النفاذية T من خلال المعادلة الاتية:-

A=log1/T

=log1-logT= 0-logT

A=-log T

A=log1/T=$log\frac{1}{It/Io}$ = logIo/It

A= log I°/ I

النفاذية T= I/I° , %T= I/I° × 100

A=2-log%T

فاذا كان $I = I^{\circ}$ فان هذا يعني ان الخلية فارغة اي ليس هناك امتصاص

$I < I^{\circ}$ فان هذا يعني حدوث امتصاص للاشعاع من قبل المادة

$I_t > I_{\circ}$ وهذه حالة مستحيلة لان من غير الممكن ان يدخل الاشعاع و الشدة عالية ويخرج بشدة اكبر.

حيث $I_{\circ}$ تعني الاشعاع الساقط , I_t تعني الاشعاع النافذ

يتكون جهاز مطيافية الامتصاص والذي يعمل ضمن منطقة منطقة الاشعة فوق البنفسجية-المرئية من الاشعاع الكهرومغناطيسي ، من :-

١)مصدر اشعاع يوفر اطوال موجية تقع في منطقة UV-Visible لها اطوال موجية بين (100-800) نانوميتر nm

2) موحد اللون (عازل الاطوال الموجية) Wave length selector

3) خلية النموذج والتي تدعى ب (Cuvett):- يشترط في هذه التقنية ان تكون المادة بشكل محلول رائق كما يجب استعمال خلايا مصنوعة من الكوارتز في منطقة ذات اطوال موجية اقل من 380 nm ولا يمكن استعمال الزجاج لانه يمتص هذه الاطوال الموجية ،اما عند اطوال موجبة اعلى فيمكن استعمال الزجاج او البلاستيك اضافة الى الكوارتز.

4) المكشاف

5) المسجل (وحدة معالجة البيانات)

ويستعمل هذا الجهاز لتقدير تراكيز مواد مجهولة التركيز من معرفة مقدار امتصاصها للاشعاع حيث ان العلاقة التي تربط التركيز بالامتصاص علاقة طردية حسب قانون بير-لمبرت ونصه

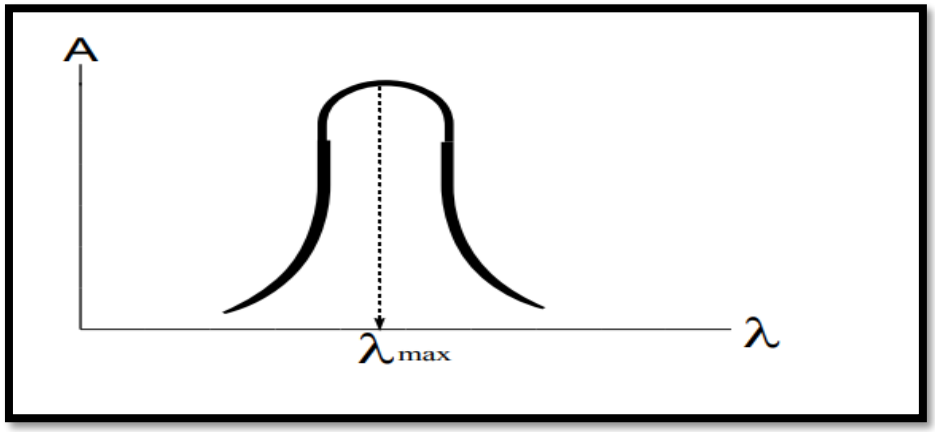
الرياضي:-

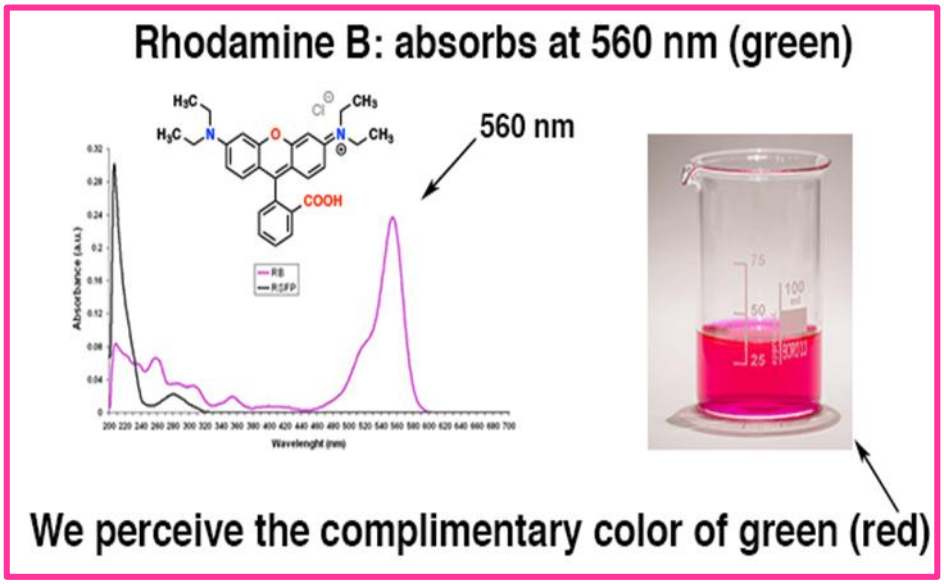
$$A=\varepsilon bc$$

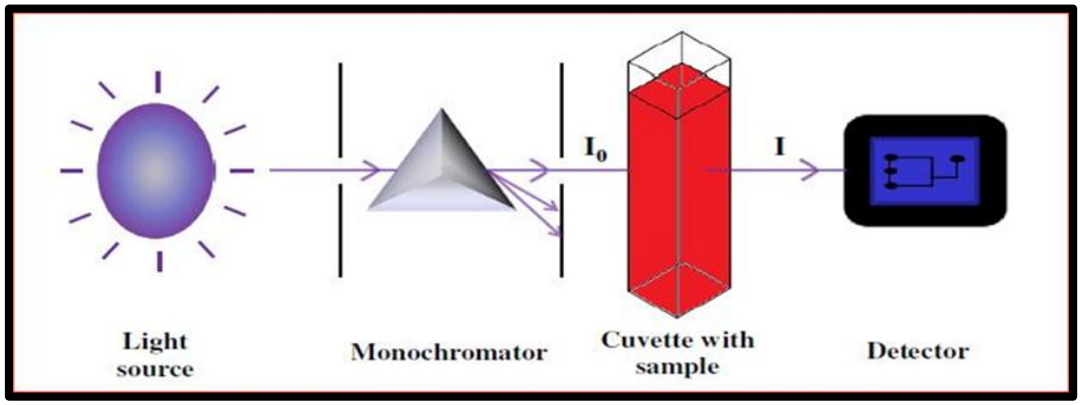
حيث A= الامتصاصية

ε = معامل الممتصية المولارية وهو مقدار ثابت لكل مادة ماصة للاشعاع ويقاس بوحدات لترمول$^{-1}$سم$^{-1}$ ،
C = تركيز المحلول مول /لتر

منحني الامتصاص:- هو منحني يمثل تغير الامتصاص مع تغير الطول الموجي ومنه يمكن تحديد قيمة λmax . لكل مادة طول موجي تكون عنده الامتصاصية عالة ويدعى بالطول الموجي الاعظم ويرمز له ب λmax وهو صفة مميزة للمادة الماصة للاشعاع.







مخطط يوضح أهم الوحدات الأساسية لمطياف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية

أهمية مطيافية -: UV-Vis

(١) بالإمكان تقدير تراكيز تصل الى مولاري 10^{-9}.

(٢) حتى الأصناف التي لا تستجيب للامتصاص يمكن جعلها تستجيب عن طريق تحويلها الى معقدات .

(٣) القدرة على التحكم بالانتقائية من خلال λmax حيث لكل صنف قيمة λmax معينة.

(٤) طريقة سهلة وسريعة ودقيقة.

مثال(١):- مركب له معامل ممتصية مولارية مساويا الى 6.74×10^3 لتر مول$^{-1}$. سم$^{-1}$ ، ما هو تركيز المركب الذي يعطي %T= 8% اذا كان سمك الخلية =2.5سم ؟

$A=2-\log\%T = 2-\log 8 =1.097$

$A=\varepsilon bC$

$1.097= 6.5*10^{-3} \times 2.5\times C$

$C= 6.74\times10^3$

مثال (٢) :- اذا كان تركيز مادة 1.40×10^{-4} مولاري فأحسب الامتصاصية و T% علما بأن معامل الممتصية المولارية يساوي 1120 . لتر مول$^{-1}$. سم$^{-1}$ وطول مسار الاشعاع 1.00 cm .

$A= \varepsilon bC =(1120\ L.\ mol^{-1}cm^{-1})(1.00cm)(1.40x10^{-4}\ M)=0.157$

$T=10^{-A}=10^{-0.157}=0.697$ or 69.7%

مثال (٣) :- وجد ان نفاذية محلول تساوي 85.0% عندما تم القياس بخليه سمكها 1.00 سنتيمتر ماهي النسبه المئويه للنفاذيه اذا تم مضاعفه طول مسار الاشعاع الى 10.00 سنتيمتر.

$A= -\log T =-\log (0.850)=0.0706$

زيادة طول مسار الاشعاع بمعامل 10 يسبب زيادة الامتصاصية بمعامل 10 لذا فأن الامتصاصية 0.706 وان النفاذية

$T=10^{-A}=10^{-0.706}$

$=0.197$ or 19.7%

مثال ٤ :- اذا كان محلول البرمنكنات يعطي امتصاص 0.5 عند 520 nm وكان محلول البرمنكنات بتركيز $1.0x10^{-4}M$ يعطي امتصاص قدره A=0.2 فأحسب التركيز المولاري للمحلول الأول ؟

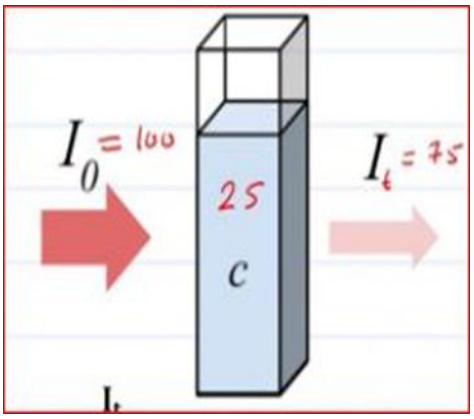
$$\frac{A_1}{A_2}=\frac{C_1}{C_2}$$

$A_1 \times C_2 = A_2 \times C_1$

$0.5 \times 1 \times 10^{-4} = 0.2 \times C_1$

$C^1 = 0.00025$ M

مثال ٥:- يظهر المركب X امتصاصية مولية مقدارها 2.45×10^3 $M^{-1}.cm^{-1}$ عند طول موجي اعظم يساوي 450 nm ، ما تركيز المركب X في محلول الذي يسبب نقصا قدره 25% من قيمة الاشعاع عند نفس الطول الموجي اذا علمت ان المحلول موضوع في خلية قياس طولها 1.0 cm



$$T=\frac{I_t}{I_0}$$

$$T=\frac{75}{100}$$

$$T= 0.75 \times 100 = 75\%$$

A=2-log%T

A=2-log 75 = 2- 1.875 = 0.125

A= ε b C

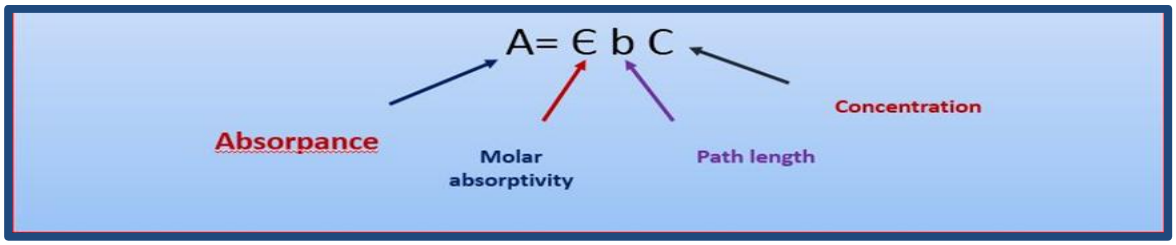
0.125=2.45 x 10^3 x1.0 x C

C= 5.1 X 10^{-5} M

تطبيقات قانون بير – لمبرت في التحليل الكمي :-

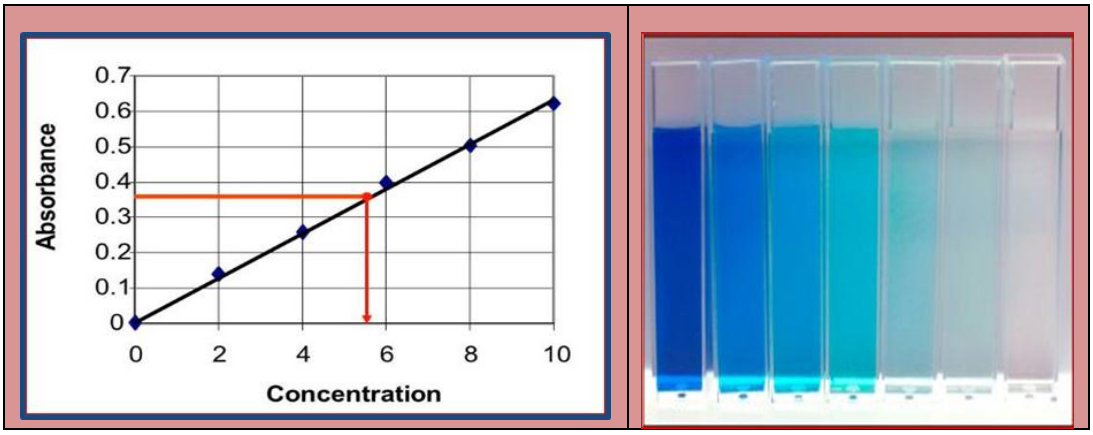
توجد طريقتان لحساب تركيز مادة معينة بأستخدام قانون بير –لمبرت :-

(١)**لطريقة المباشرة :-** وتتطلب معرفة الامتصاصية المولية للنموذج المراد تركيزه مباشرة (من الجداول) والطول الموجي الأعظم (من الجداول) لمادة معلومة.



٢) منحنى المعايرة القياسي:-Standard curve

حيث يتم تحضير سلسلة من محاليل قياسية ويتم قياس الامتصاصية لكل تركيزفنحصل على خط مستقيم ثم قياس امتصاصية المحلول المجهول ونعمل تسقيط على التركيز . وهو عبارة عن منحني بياني بين قيم الامتصاصية والتركيز عند الطول الموجي الأعظم λmax ، حيث يحضر سلسلة من محاليل قياسية بتراكيز مختلفة ثم تقاس الامتصاصية (A) عند λmax ثم نرسم A مقابل C فنحصل على خط مستقيم يمر بنقطة الأصل ثم نأخذ المحلول المجهول التركيز ونقيس الامتصاصية ثم نقوم بأسقاط قيمة الامتصاصية على التركيز المقابل.


Absorbance
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
0
2
4
6
8
10
Concentration