

Chemical Analysis



بعد الانتهاء من دراسة هذا الفصل يتوقع من الطالب أن :

- ☐ يفهم الانواع المختلفة من طرائق التحليل الكيميائي .
- ☐ يميز بين التحليل النوعي والتحليل الكمي .
- ☐ يكشف عن بعض الايونات الموجبة .
- ☐ يدرك اهمية التحليل الوزني لمعرفة كمية المواد المجهولة بطرائقها المختلفة .
- ☐ يفهم اسلوب انجاز عملية التحليل الوزني والخطوات التي تتضمنها هذه العملية .
- ☐ يستطيع حساب المعامل الوزني واجراء الحسابات اللازمة في عملية التحليل الوزني .
- ☐ يميز اهمية التحليل الحجمي في معرفة تراكيز المحاليل المجهولة وحساب كميات المواد المذابة فيها .
- ☐ يدرك اهمية حساب الكتل المكافئة للمواد المختلفة وعلاقة ذلك بنوع التفاعل الكيميائي الذي تسلكه في عملية التحليل .
- ☐ يميز بين بعض الادوات المهمة التي تستعمل في عملية التحليل الحجمي .
- ☐ يدرك كيفية ايجاد نقطة نهاية التفاعل بالاعتماد على استعمال الدلائل اللونية وعلاقة هذه النقطة بنقطة التكافؤ .

لعمليات التحليل الكيميائي تطبيقات واسعة في مجالات مختلفة صناعية وكيميائية و بيولوجية وجيولوجية ومجالات علمية أخرى. فعلى سبيل المثال، عند دراسة تلوث الهواء تكون هناك ضرورة لقياس كميات الهيدروكربونات المختلفة و اكاسيد النتروجين وغاز أحادي اوكسيد الكربون المنبعثة من عوادم السيارات. ومن ناحية أخرى تكون المعرفة الدقيقة لمحتوى دم الإنسان من كمية الكالسيوم المتأين ضرورية لتشخيص الإصابة بمرض الغدة الدرقية المفرط. وفي مجال الأغذية التي يستهلكها الانسان، يمكن الربط بين محتوى النتروجين في أي منتج غذائي مباشرة بمحتوى الغذاء من البروتين. اما في مجال الصناعة مثلاً، فإن إجراء عمليات التحليل الكمي وبشكل دوري تمكن من السيطرة على مواصفات الحديد المنتج من حيث القوة والصلابة وقابليته على مقاومة التآكل. وهناك أمثلة كثيرة أخرى لأهمية عمليات التحليل الكيميائي في كل مجال من مجالات الحياة. تهتم الكيمياء التحليلية بتشخيص العينة المراد تحليلها (التحليل الوصفي) وكذلك بتعيين محتواها من المكونات (التحليل الكمي).

2-6 التحليل الوصفي (النوعي) Qualitative Analysis

تهدف عملية التحليل الوصفي للعينة إلى معرفة هوية مكون واحد أو أكثر من مكونات المادة أو مزيج من المواد أو المحاليل ومعرفة الأسلوب الذي ترتبط به هذه المكونات (العناصر أو مجموعة العناصر) بعضها ببعض الآخر. تتم عملية تشخيص المادة المراد تحليلها من خلال تحويلها عادة بمساعدة مادة أخرى معروفة التركيب (تدعى الكاشف) بوساطة تفاعل كيميائي إلى مركب جديد ذو خواص معروفة ومميزة ومثال ذلك، يمكن إجراء عملية تحليل وصفي لمزيج مكون من مجموعة الايونات الموجبة الأكثر شيوعاً، حيث تتضمن عملية التحليل الوصفي هذه خطوتين الأولى هي فصل الايونات بعضها عن البعض الآخر والثانية هي الكشف عن وجود كل ايون من عدمه من خلال اجراء تفاعلات كيميائية معروفة تستعمل لهذا الغرض. ولأجل انجاز عمليات التحليل الوصفي لهذه الايونات تقسم عادة إلى عدد من المجاميع تمتاز كل مجموعة منها بأن لها عاملاً مرسباً معيناً تؤدي عملية إضافته للمحلول الذي يضم مزيج الايونات إلى ترسيب مجموعة الايونات الخاصة بتلك المجموعة وبالتالي فصلها (بطريقة ترشيح الراسب الذي يحتويها) عن بقية الايونات الأخرى في المزيج وثم إجراء عمليات الكشف عنها، وتقسم الايونات الموجبة (الأكثر شيوعاً) الى خمسة مجاميع تمتاز ايونات كل مجموعة منها بان لها نفس العامل المرسب كما هو مبين في الجدول (1-6). تنجز عملية الفصل المبينة بحسب الجدول أعلاه بالإضافة النظامية للعوامل المرسبة للمجاميع (أي حسب الترتيب) ابتداء من المجموعة الأولى (I) والى

المجموعة	العامل المرسب للمجموعة	أيونات المجموعة	صيغة الراسب
I	حامض HCl المخفف	Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+}	AgCl , Hg_2Cl_2 , PbCl_2
II	كبريتيد الهيدروجين بوجود HCl المخفف	Hg^{2+} , Cu^{2+} , Bi^{3+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , As^{3+} , Sb^{3+} , Sn^{2+}	HgS , CuS , Bi_2S_3 , CdS , PbS , As_2S_3 , Sb_2S_3 , SnS
III	A	Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+}	$\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$
	B	Ni^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+}	NiS , ZnS , CoS , MnS
IV	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ بوجود NH_4Cl و NH_4OH	Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+}	CaCO_3 , BaCO_3 , SrCO_3
V	تبقى في المحلول النهائي بدون ترسيب	Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+	

المجموعة الرابعة (IV) وهذا يعني ان يضاف محلول حامض الهيدروكلوريك المخفف إلى مزيج الايونات أولاً وبعد فصل ايونات المجموعة الأولى (Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+}) من محلول المزيج، على شكل راسب لكلوريدات هذه العناصر بعملية الترشيح، يمرر غاز كبريتيد الهيدروجين على الراشح (الذي يحوي ايونات المجاميع الاخرى) لترسيب وفصل ايونات المجموعة الثانية (Hg^{2+} , Cu^{2+} , Bi^{3+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} , As^{3+} , Sb^{3+}) ثم يضاف محلول لمزيج من كلوريد الامونيوم ومحلول هيدروكسيد الامونيوم إلى الراشح الناتج لترسيب وفصل ايونات المجموعة IIIA، وتستمر عملية الفصل على هذا المنوال. بعد اتمام عملية فصل الايونات الموجبة حسب مجاميعها يتم التعامل مع الرواسب الناتجة لكل مجموعة لغرض إكمال عملية التحليل من خلال الكشف عن وجود كل ايون من عدمه في كل مجموعة. وسنكتفي هنا بفصل ايونات المجموعة (I) عن بقية المجاميع وطرائق الكشف عن كل ايون فيها وعلى الصورة المبينة في التجربة الاتية:

النتيجة !

يصنف ايون الرصاص ضمن المجموعتين I و II وذلك لكون ذوبانية كلوريد الرصاص كبيرة نسبياً مما يسبب في بعض الاحيان عدم ترسيبه بشكل تام عند اضافة حامض HCl المخفف.

6-2-1 تجربة عملية لفصل وتحليل ايونات المجموعة الأولى

كما سبق واشترنا اعلاه انه يتم فصل ايونات المجموعة الأولى (Ag^+ و Hg_2^{2+} و Pb^{2+}) من المحلول وذلك بترسيبها على هيئة كلوريدات (AgCl و Hg_2Cl_2 و PbCl_2) ثم يتم الكشف عن كل ايون على وفق الأسس الآتية:

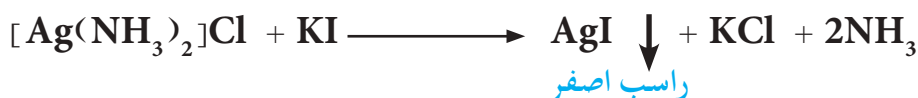
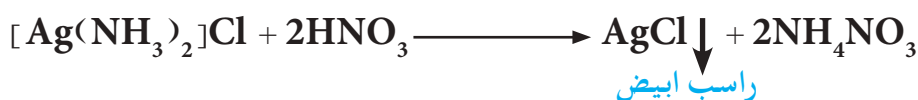
1- يذوب راسب PbCl_2 في الماء المغلي بينما لا يتأثر راسب AgCl و Hg_2Cl_2 بذلك، فعند إضافة الماء المغلي إلى مزيج الرواسب يتم إزالة PbCl_2 عنها بسبب ذوبانه وفصله بعملية الترشيح ويتم الكشف عن وجود الرصاص في الراشح بإضافة محلول كاشف كرومات البوتاسيوم K_2CrO_4 إليه ليكون راسبا اصفر من كرومات الرصاص PbCrO_4 في حال وجود الرصاص وحسب المعادلة الآتية:



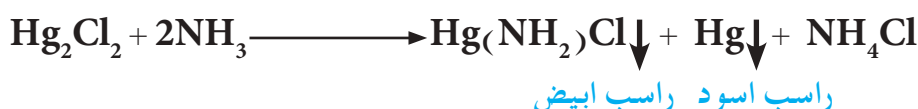
2- يضاف محلول الامونيا المخفف الى الراسب المتبقي (Hg_2Cl_2 و AgCl) بعد فصل كلوريد الرصاص، حيث يذوب كلوريد الفضة AgCl في محلول الامونيا المخفف لينتج مركب معقد ذائب هو كلوريد الفضة الامونياكي $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$ يتم فصله بالترشيح، يمكن التأكد من وجود الفضة في الراشح الناتج من خلال اضافة محلول حامض النتريك HNO_3 المخفف ليعطي راسبا ابيض أو اضافة محلول يوديد البوتاسيوم KI ليعطي راسبا اصفر وكمياتي:

$$\text{AgCl} + 2\text{NH}_3 \longrightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$$

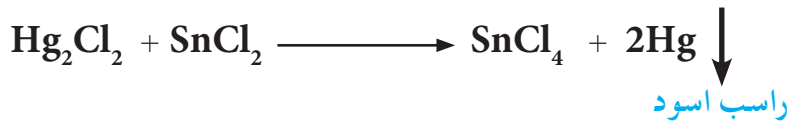
كلوريد الفضة الامونياكي



بينما يتفاعل كلوريد الزئبق (I) Hg_2Cl_2 مع محلول الامونيا المضاف ليتحول إلى مزيج غير ذائب ذي لون اسود دلالة على وجود الزئبق وحسب المعادلة الآتية:



ثم يضاف الماء الملكي (مزيج مكون من $3\text{HCl} + \text{HNO}_3$) إليه لتحويله الى ملح ذائب (HgCl_2) ثم يمكن الكشف عن وجود الزئبق بإضافة محلول كلوريد القصدير (II) (SnCl_2) الذي يحول المحلول إلى راسب ابيض ثم يتحول بالتدريج إلى راسب اسود حسب المعادلتين الآتيتين:



مثال 1-6

كيف يمكن الفصل بين ايونات الفضة و الكاديوم والحديد (III) ؟

الحل :

بما أن أيون الفضة Ag^+ يصنف ضمن المجموعة الاولى وأيون الكاديوم Cd^{2+} يصنف ضمن المجموعة الثانية وأيون الحديد (III) Fe^{3+} يصنف ضمن المجموعة الثالثة A ، لذلك يمكن الفصل بين هذه الأيونات حسب الاضافة النظامية للعوامل المرسبة لهذه المجموعات وكالاتي :

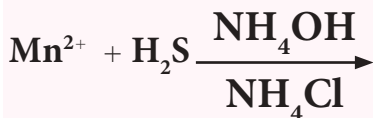
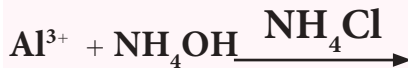
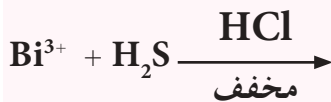
1- يضاف العامل المرسب للمجموعة الاولى (حامض HCl المخفف) فيتفاعل مع ايون الفضة فقط ويرسبه على هيئة AgCl بينما لا تترسب ايونات الكاديوم والحديد (III) بل تبقى ذائبة في المحلول . وهكذا يمكن فصل راسب كلوريد الفضة عن بقية مكونات المحلول بعملية الترشيح .

2- يمرر غاز كبريتيد الهيدروجين على المحلول الحمض لمزيج أيوني الكاديوم والحديد (III) فيتسرب أيون الكاديوم على هيئة كبريتيد الكاديوم CdS ويفصل عن المحلول بالترشيح .

3- يبقى أيون الحديد (III) في المحلول لوحده بعد ترسيب أيون الفضة وأيون الكاديوم ، حيث يمكن جمعه ايضاً بترسيبه على هيئة هيدروكسيد الحديد (III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ وذلك باضافة محلول هيدروكسيد الامونيوم ومحلول كلوريد الامونيوم .

تمرين 1-6

أكمل المعادلات الاتية :



3-6 التحليل الكمي Quantitative Analysis

تهدف عملية التحليل الكمي إلى الحصول على معلومات تخص كمية المكون (المادة المراد تحليلها) في كمية معينة من النموذج ومثال ذلك تعيين النسبة المئوية للحديد في نموذج صخري . يتم التعبير عن ذلك بدلالة الأجزاء من المكون المراد قياسه الموجود في مائه جزء (نسبة مئوية) أو ألف جزء أو مليون جزء أو ربما بليون جزء من النموذج ويمكن التعبير عن نتيجة التحليل أيضاً بدلالة كتلة أو حجم المكون المراد قياسه المتواجد في حجم معين من النموذج أو بدلالة الكسر المولي .

يمكن إنجاز عملية التحليل الكمي وذلك بإجراء عمليتي قياس الأولى تتعلق بكمية النموذج قيد الدراسة والثانية تخص كمية المكون المراد قياسه والذي يحتويه النموذج. والأمثلة على الكميات التي يتم قياسها في أثناء عملية التحليل هي الكتلة أو الحجم أو الشدة اللونية أو الامتصاصية أو كمية الكهرباء أو أي صفة كيميائية أو فيزيائية متعلقة بكمية المادة. ولكننا سنركز على القياسات التي تتضمن كمية المادة بدلالة عدد المولات وعدد المكافآت الغرامية والكتلة والحجم. وهناك خطوات أخرى تسبق عملية التحليل الكمي وتتضمن:

طريقة النمذجة ويقصد بها الحصول على النموذج بشكل صحيح، ثم اعداد النموذج للتحليل ويشمل ذلك عمليات الطحن والمجانسة والتخلص من الرطوبة. ويأتي ذلك قياس كمية النموذج بدقة لمعرفة كتلته أو حجمه. بعد ذلك يتم إذابة النموذج بشكل تام في مذيب مناسب للحصول على محلول يصلح لعملية التحليل الكيميائي الكمي. وفي الكثير من الأحيان يكون من الضروري اللجوء إلى طرائق تحليلية يكون الغرض منها فصل المكونات (الموجودة أصلاً في النموذج) التي قد تسبب تداخلاً (التداخلات) في عمليات التحليل المطلوبة. هناك عدد كبير من طرائق التحليل الكيميائي الكمي التي يمكن الاعتماد عليها ويمكن تقسيمها إلى قسمين رئيسيين.

1-3-6 التحليل الكيميائي الكمي

Quantitative Chemical Analysis

يتضمن هذا النوع طرائق التحليل الكلاسيكية وهي:

- أ- طرائق التحليل الوزني: وتعتمد على قياس الكتل في إنجاز عملية التحليل.
- ب- طرائق التحليل الحجمي: وتعتمد على قياس الحجم في إنجاز عملية التحليل.

2-3-6 التحليل الآلي Instrumental Analysis

تعتمد على استعمال أجهزة متنوعة بإنجاز عملية التحليل. وسوف يتم مناقشة طرائق التحليل الكيميائي الكمي (طرائق التحليل الكلاسيكية) في هذا الفصل فقط دون التطرق إلى فقرة طرائق التحليل الآلي.

تعتمد عملية التحليل الكمي الوزني على عزل وقياس كتلة مادة (ذات تركيب كيميائي معلوم و تكون ذات صلة كيميائية بالمكون المراد تقديره) بشكل نقى وكمي وتتم عملية العزل المقصودة من كتلة معلومة من العينة المراد تقديرها . وبشكل عام فان معظم عمليات التحاليل الوزنية تعتمد على تحويل المكون المراد تقديره في العينة الى مركب نقى ومستقر كيميائيا يمكن أن يحول إلى هيئة أو صيغة قابلة للوزن بشكل دقيق . وبعد انجاز عملية الوزن يمكن حساب كتلة المكون بسهولة من معرفة الصيغة الكيميائية للمادة .

يمكن إنجاز خطوة عزل المادة (التي تحتوي المكون المراد تقديره) في عملية التحليل الوزني بعدد من الطرائق أهمها :

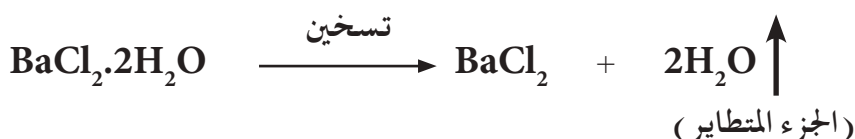
- 1- طرائق التطاير .
 - 2- طريقة الترسيب .
 - 3- طرائق الترسيب الكهربائي .
 - 4- طرائق فيزيائية أخرى .
- وسوف يتم تناول طرائق التطاير وطرائق الترسيب في هذا الفصل فقط لاهميتها في عمليات التحليل الوزني .

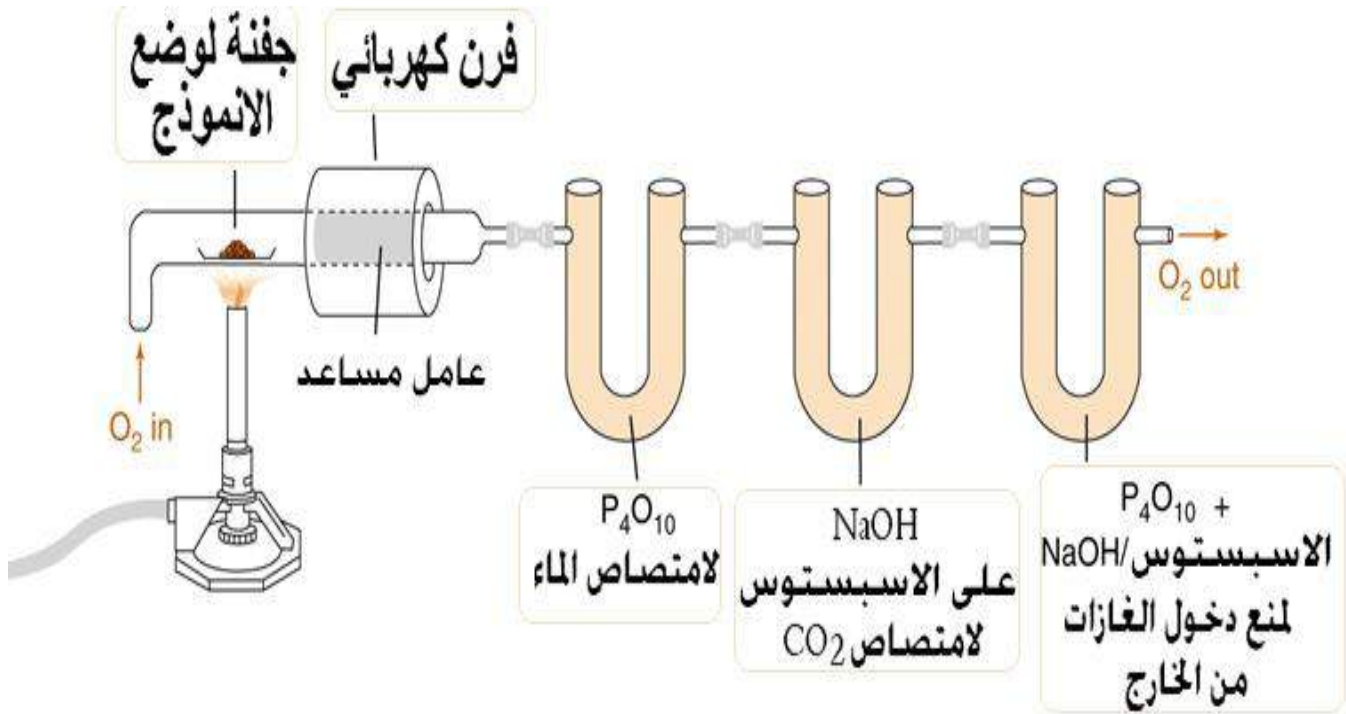
1-4-6 طرائق التطاير Volatilization Methods

تعتمد هذه الطرائق بشكل أساسي على إزاحة المكون المتطاير (الذي يتحول الى حالة غازية أو بخارية) الموجودة في العينة و يمكن عمل ذلك بعدة وسائل :

أ- بوساطة عملية الحرق البسيطة (التسخين الى درجات حرارية عالية) التي تجرى مع الهواء ، الشكل (1-6) .

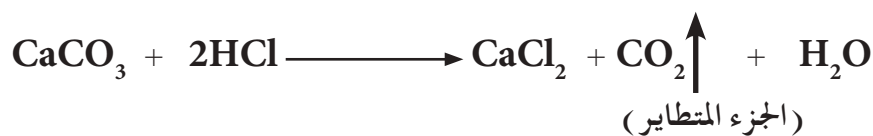
ب- معاملة العينة مع كواشف كيميائية تحول جميع أجزاء العينة إلى حالة متطايرة مع ترك المكون المراد تحليله بحالة غير متطايرة . وبعد ذلك يمكن أن تمتص المادة المتطايرة في وسط مناسب ويتم ايجاد كتلتها وتدعى هذه الطريقة « بطريقة التطاير المباشرة » ، أو تحسب كتلة الجزء المتطاير من العينة من النقص الحاصل في كتلتها قبل وبعد عملية التطاير وتدعى هذه الطريقة « بطريقة التطاير غير المباشرة » . فعلى سبيل المثال ، يمكن تعيين النسبة المئوية لماء التبلور في ملح كلوريد الباريوم المائي ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) وذلك إما بطريقة التطاير المباشرة وذلك بتسخين كتلة معلومة من العينة :





حيث يتم امتصاص بخار الماء المتطاير في وسط مناسب ثم إيجاد كتلته بعد ذلك. أو بطريقة التطاير غير مباشر وذلك بإجراء عملية التسخين في جو مفتوح حيث يسمح لبخار الماء المتطاير بأن يتطاير في الهواء ومن ثم يتم وزن الجزء غير المتطاير (BaCl₂) وإيجاد كتلة الماء من الفرق الحاصل في كتلة العينة قبل عملية التطاير وبعدها.

و كمثال آخر يمكن تحليل محتوى ثنائي أو أكسيد الكربون في عينة من كاربونات الكالسيوم CaCO₃ وزنيا وذلك بمفاعلة العينة مع حامض الهيدروكلوريك.



وبعد ذلك يتم امتصاص غاز CO₂ المتطاير بوسط مناسب (مثل قطعة من الاسبستوس المشبعة بمحلول هيدروكسيد الصوديوم) بعد إمرار الغاز المتحرر على مادة مجففة (ساحبة للرطوبة) لإزالة الرطوبة ثم إيجاد كتلة CO₂ من الزيادة الحاصلة في كتلة الوسط الماص.

الشكل 1-6

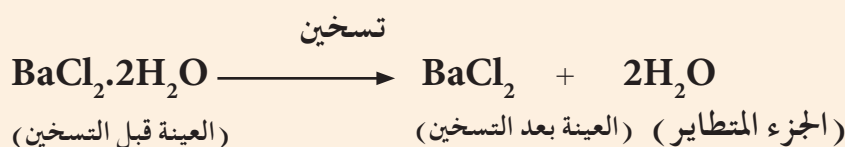
حرق العينة بواسطة الهواء باستخدام فرن كهربائي ذي درجات حرارة عالية.

تم تحليل عينة كتلتها 1.451 g من ملح كلوريد الباريوم المائي النقي ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) لمعرفة النسبة المئوية لماء التبلور فيها وذلك باتباع طريقة التطاير غير المباشرة. تم تسخين العينة لمدة كافية عند درجة حرارة 125°C ، وبعد التبريد في محيط جاف، وجد أن كتلة الجزء غير المتطاير كانت تساوي 1.236 g. احسب النسبة المئوية لماء التبلور في العينة.

الحل :

$$\text{النسبة المئوية لماء التبلور} = \frac{\text{كتلة ماء التبلور}}{\text{كتلة العينة}} \times 100\%$$

لحساب النسبة المئوية لماء التبلور، يجب معرفة كتلة ماء التبلور الذي فقد في أثناء عملية التطاير وحسب المعادلة التالية :



كتلة ماء التبلور = كتلة العينة قبل التسخين - كتلة العينة بعد التسخين

$$m_{\text{H}_2\text{O}} (\text{g}) = m_{\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} - m_{\text{BaCl}_2}$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} (\text{g}) = 1.451 (\text{g}) - 1.236 (\text{g}) = 0.215 \text{ g}$$

النسبة المئوية لماء التبلور تساوي :

$$\begin{aligned} \% \text{H}_2\text{O} &= \frac{m_{\text{H}_2\text{O}} (\text{g})}{m_{\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} (\text{g})} \times 100\% \\ &= \frac{0.215 (\text{g})}{1.451 (\text{g})} \times 100\% = 14.81\% \end{aligned}$$

مثال 3-6

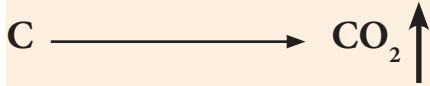
تم تحليل مركب عضوي لمعرفة النسبة المئوية للكربون فيه بطريقة التطاير المباشرة. فبعد حرق 15.24 mg من المركب بوجود الاوكسجين وامتصاص غاز CO₂ في وسط مناسب، وجد أن كتلة CO₂ تساوي 22.36 mg. احسب النسبة المئوية لعنصر الكربون في المركب.

الحل:

$$\text{النسبة المئوية للكربون} = \frac{\text{كتلة الكربون}}{\text{كتلة العينة}} \times 100\%$$

يمكن حساب كتلة الكربون من كتلة غاز CO₂ الناتج لان مصدر هذا الغاز هو احتراق عنصر الكربون الموجود في المركب كما في المعادلة الاتية :

حرق بوجود الاوكسجين



ومن المعادلة يظهر أن حرق مول واحد من C ينتج مولاً واحداً من CO₂ إذن :

$$m_{\text{C}} = m_{\text{CO}_2} (\text{mg}) \times \frac{M_{\text{C}} (\text{g/mol})}{M_{\text{CO}_2} (\text{g/mol})}$$

$$m_{\text{C}} = 22.36 (\text{mg}) \times \frac{12 (\text{g/mol})}{44 (\text{g/mol})} = 6.1 \text{ mg}$$

$$\% \text{C} = \frac{m_{\text{C}}}{m_{\text{المركب}}} \times 100\% = \frac{6.1 (\text{mg})}{15.24 (\text{mg})} \times 100\% = 40\%$$

تمرين 2-6

تم تحليل سبيكة النيكرام (سبيكة مكونة من عنصرين اساسيين هما النيكل والكروم اضافة الى كمية قليلة جداً من الكربون) وزنياً بطريقة التطاير وذلك بحرق 1.4 g منها بوجود الاوكسجين. وقد وجد ان كتلة غاز ثنائي اوكسيد الكربون المتحرر الذي تم جمعه بعد انتهاء عملية الحرق كانت تساوي 2.2 mg. احسب النسبة المئوية لعنصر الكربون في السبيكة.

ج: 0.043 %

5-6 طريقة الترسيب Precipitation Method

تتضمن طرائق التحليل الوزني المعتمدة على تفاعلات الترسيب عدداً من الخطوات التي يجب أن تنجز بشكل كمي (أي أن لا تكون هناك خسارة أو زيادة ملحوظة في كمية المكون المراد تقديره فيها) وهي على النحو الاتي :

1- إذابة كتلة معلومة ومضبوطة من العينة بمذيب مناسب. يتم الوزن بواسطة موازين تختلف في دقتها من واحد الى آخر، فمنها ماهو دقيق تصل دقته الى اربع مراتب عشرية من الغرام ومنها ما دقته مرتبة عشرية واحدة من الغرام.

2- ترسيب المكون المراد تقديره من محلول العينة على هيئة مركب شحيح الذوبان (راسب) وبصيغة كيميائية معلومة تدعى صيغة الترسيب (صيغة الراسب) وذلك بمفاعلتها مع كاشف كيميائي مناسب يدعى العامل المرسب.

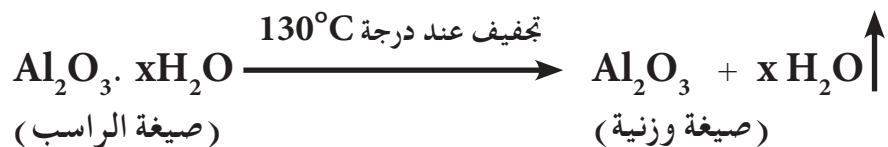
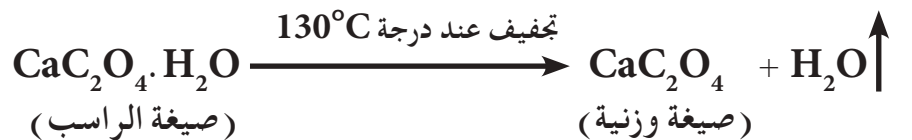
3- فصل وعزل الراسب المتكون من محلول الترسيب ويتم ذلك عادة عن طريق الترشيح.



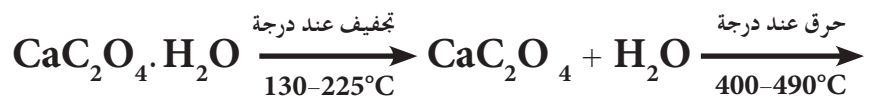
بعض انواع الموازين الحساسة المستخدمة لوزن العينات المراد تحليلها

4- غسل الراسب: بعد فصل الراسب المتكون عن محلول الترسيب (عادة بعملية الترشيح) والموجود على ورقة الترشيح، يغسل الراسب بإضافة محلول غسيل ملائم على الراسب، للتخلص من كمية من الملوثات العالقة على سطحه وهنالك عدد من الشروط الواجب توفرها في محاليل الغسيل المستعملة وهي: (أ) أن لا تؤثر على ذوبانية الراسب بل تساعد على ذوبان الملوثات فقط، (ب) أن لا تكون مركبات متطايرة مع الراسب، (ج) أن يكون الغلول المستعمل لغسل الراسب سهل التطاير للتخلص منه لاحقا.

5- تجفيف الراسب : تعني هذه الخطوة تحويل صيغة الترسيب (الصيغة الكيميائية للراسب المتكون) إلى صيغة وزنية ملائمة وذلك إما بعملية التجفيف (عند درجات حرارة معتدلة قد تتجاوز 100°C) أو بعملية الحرق (عند درجات حرارة عالية قد تصل 1000°C) حيث تؤدي ارتفاع درجة الحرارة إلى التخلص من الرطوبة الموجودة في الراسب . كما هو في الأمثلة الآتية :



أما عملية الحرق فتؤدي إضافة إلى التخلص من الماء الموجود في الراسب إلى تفكك الراسب (تفاعلات حرارية) كما هو مبين في المثال الاتي:



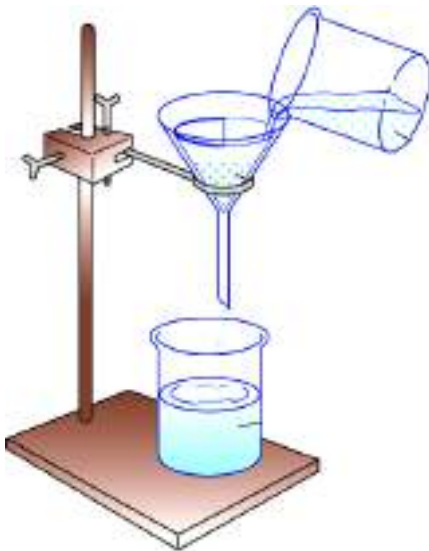
6- يتم وزن الراسب (وهو على هيئة صيغة وزنية) لايجاد كتلته بشكل دقيق .

ومن أهم العوامل التي تؤدي إلى نجاح عملية التحليل الوزني والحصول على نتائج دقيقة بهذه الطريقة هي:

1- يجب أن يكون الراسب المتكون غير ذائب بدرجة كافية (قابلية ذوبانه قليلة جداً) لأجل عدم حصول خسارة ملحوظة للمكون المراد تقديره عند جمعه بعملية الترشيح.



اضافة العامل المرسب الى محلول
العينة وتكون الراسب



فصل الراض بعمليّة الترشيح ثم
غسله بمحلول مناسب

2- يجب أن يتمتع الراسب بصفات فيزيائية مناسبة تمكن من فصله عن محلول الترسيب بشكل كمي ومن ثم غسله للتخلص من الملوثات الذائبة، وهذا يتطلب أن تكون دقائق الراسب ذات حجم مناسب (ان يكون الراسب بلورياً ذا حجم دقائق كبيرة نسبياً) حيث تكون اقل عرضة للتلوث ولا تترسب خلال وسط الترشيح وان لا يتأثر حجم هذه الدقائق بعملية غسل الراسب.

3- يجب أن تكون هنالك إمكانية لتحويل الراسب إلى مادة نقية (غير ملوثة) وذات صيغة كيميائية معلومة وثابتة ويمكن الوصول إلى ذلك عادةً عن طريق التجفيف أو الحرق أو عن طريق معاملة الراسب بكواشف كيميائية مناسبة.

6-5-1 قابلية فصل الراسب المتكون بالترشيح ونقاوته

تعتمد عملية فصل الراسب عن محلول الترسيب والسهولة التي تجري بها هذه العملية بشكل أساسي على حجم دقائق الراسب المتكون فالراسب ذو دقائق كبيرة الحجم نسبياً يمكن أن يفصل بشكل تام وبسرعة وسهولة، بينما تكون هناك حاجة إلى استخدام أوساط ترشيح ذات مسامات صغيرة لفصل الراسب ذي دقائق صغيرة الحجم ما يؤدي إلى صعوبة وبطء في عملية الفصل. ومن ناحية أخرى، فإن العلاقة بين حجم دقائق الراسب ونقاوته ليست واضحة بشكل تام ولكن يمكن القول، بشكل عام، أن دقائق الراسب ذات الحجم الكبير تكون اقل عرضة للتلوث من محيط الترسيب.

6-5-2 العوامل المؤثرة على حجم دقائق الراسب

هناك عدد من العوامل التي تؤثر على حجم دقائق الراسب المتكون في أثناء عملية الترسيب بعضها يخص نوع الراسب (صفات الراسب) وبعضها الآخر يخص الظروف التي تجري بها عملية الترسيب وبالتالي يمكن الحصول أما على راسب بشكل عالق غروي (يتراوح قطر دقائق الراسب المتكون فيها بين $10^{-6} - 10^{-4} \text{ mm}$) حيث تبقى هذه الدقائق عالقة بالحللول ولا يمكن فصلها عنه بالترشيح، أو الحصول على راسب بلوري ذو دقائق كبيرة نسبياً تنفصل عن محلول الترسيب ويمكن ترشيحها بسهولة. إن الغاية من إجراء عملية الترسيب هو الحصول على راسب متبلور وهي حالة مرغوبة للراسب، ومن أهم الشروط المؤثرة في ذلك هي:

1- طبيعة الراسب وتركيبه الكيميائي: حيث أن بعض المواد شحيحة الذوبان مثل BaSO_4 تميل إلى تكوين راسب بلوري عند مقارنتها مع مواد أخرى مثل AgCl وتحت نفس الظروف التي تجري بها عملية الترسيب.

2- ذوبانية الراسب: فالرواسب ذات الذوبانية العالية نسبياً في محيط الترسيب (كثير الذوبان نسبياً) تميل إلى تكوين رواسب بلورية والعكس صحيح.



فرن التجفيف يستعمل لتجفيف الراسب عند درجات حرارة عالية قد تصل 100°C



فرن الحرق يستعمل لحرق الراسب عند درجات حرارة عالية قد تتجاوز 1000°C

3- درجة الحرارة : إن إجراء عملية الترسيب عند درجات حرارة عالية يؤدي إلى تكوين راسب متبلور وذلك لأنه بشكل عام يؤدي ارتفاع درجة الحرارة إلى زيادة ذوبانية معظم الرواسب في أثناء عملية الترسيب ويعني ذلك ببطء الترسيب وإتاحة الوقت اللازم لبناء بلورات .

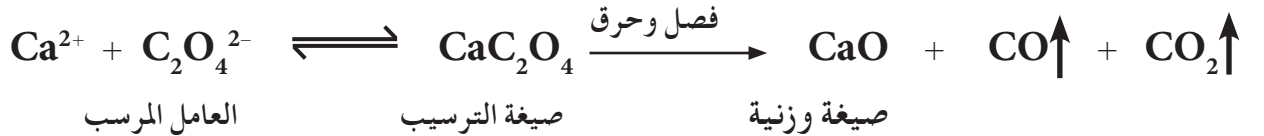
4- تركيز المواد التي تشترك في عملية الترسيب : يفضل إجراء عملية الترسيب من محاليل مخففة (للمكون المراد تقديره وللعامل المرسب) مع إضافة محلول العامل المرسب ببطء وتحريك مستمر لمحلول الترسيب . إن هذه الظروف جميعها تتيح الوقت الكافي لبناء بلورات الراسب والحصول على راسب متبلور .

3-5-6 التركيب الكيميائي للراسب والحسابات في التحليل الكمي الوزني

تكون الخطوة النهائية في عملية التحليل الوزني ، بعد خطوة التجفيف أو الحرق ، هي عملية وزن الراسب بشكل دقيق حيث لا تكون الكتلة النهائية عادة للمكون المراد تقديره بل في أغلب الأحيان مادة أخرى تحوي في تركيبها الكيميائي هذا المكون . فعلى سبيل المثال ، في عملية تحليل وزني لتقدير الباريوم (المكون المراد تقديره) في عينة ، يتم ترسيب الباريوم على هيئة كبريتات الباريوم $BaSO_4$. وبعد إتمام عملية الترسيب وفصل وغسل وتجفيف الراسب يتم وزنه على هيئة $BaSO_4$ (صيغة وزنية) :



ومثال آخر لتقدير الكالسيوم في عينة على هيئة أكسيد الكالسيوم :



ولذلك يكون من الضروري في نهاية كل عملية تحليل وزنية إجراء حسابات لمعرفة كمية المادة المراد تقديرها بعد معرفة الكتلة المضبوطة للصيغة الوزنية باستعمال ميزان حساس يستعمل لهذا الغرض . وتعتمد الحسابات هنا على قوانين النسبة والتناسب المعتمدة أساساً على المعادلة الكيميائية الموزونة للتفاعل (أو مجموعة التفاعلات) وكما يأتي :

كتلة المكون المراد تقديره

الكتلة المولية (ذرية او جزيئية) للمكون المراد تقديره

كتلة الصيغة الوزنية (كتلة الراسب)

الكتلة المولية للصيغة الوزنية

وتدعى النسبة بين الكتلة المولية للمكون المراد تقديره إلى الكتلة المولية للصيغة الوزنية (الراسب) بالمعامل الوزني G_f (G من gravimetric وتعني وزني و f من factor وتعني معامل) (للمكون في الصيغة الوزنية) على شرط أن تحتوي كلتا الصيغتين على نفس العدد من ذرات العنصر (أو جزيئات المكون) المراد تقديره، ويمكن التعبير عن المعامل الوزني بشكل عام بالعلاقة الآتية:

$$G_f = \frac{a}{b} \times \frac{M_{\text{المكون المراد تقديره}} \text{ (g/mol)}}{M_{\text{الصيغة الوزنية}} \text{ (g/mol)}}$$

حيث ان a و b تمثلان اصغر الاعداد التي لها قيم مناسبة لجعل الصيغتين الكيميائيتين في البسط والمقام تحويان على نفس العدد من المكون المراد تقديره. وفيما يلي بعض الأمثلة على كيفية حساب المعامل الوزني:

مثال 4-6

احسب المعامل الوزني للكلور (مكون يراد تقديره) ($M = 35.5 \text{ g/mole}$) في راسب كلوريد الفضة AgCl (صيغة وزنية) ($M = 143.5 \text{ g/mole}$).

الحل:

في هذا المثال يعدُّ الكلور هو المكون المراد تقديره و يعدُّ AgCl هو الصيغة الوزنية:

$$G_f = \frac{a}{b} \times \frac{M_{\text{Cl}} \text{ (g/mol)}}{M_{\text{AgCl}} \text{ (g/mol)}}$$

وبما ان كلتا الصيغتين في البسط والمقام تحويان على نفس العدد من ذرات الكلور، لذلك تكون قيم a و b متساوية وتساوي الواحد الصحيح، لذلك فان المعامل الوزني للكلور في كلوريد الفضة G_f يحسب كالاتي:

$$G_f = \frac{35.5 \text{ (g/mol)}}{143.5 \text{ (g/mol)}} = 0.25$$

ويلاحظ من النتيجة ان المعامل الوزني هي قيمة عددية ليس لها وحدات.

تمرين 3-6

احسب المعامل الوزني للحديد ($M = 56 \text{ g/mole}$) في Fe_2O_3 ($M = 160 \text{ g/mole}$).
ج: 0.7

تمرين 4-6

تمت معالجة 120 mg من مركب عضوي مع حامض النتريك، ثم اضيف الى محلول النموذج الناتج كمية من نترات الفضة لترسيب محتوى المركب من الكلور كميًا على هيئة كلوريد الفضة. احسب النسبة المئوية للكلور في المركب اذا علمت ان كتلة كلوريد الفضة المترسبة بلغت 153 mg .
ج: 31.5 %

ويستفاد من قيمة المعامل الوزني بعد حسابه بشكل صحيح في ايجاد كتلة المكون المراد تقديره بدلالة كتلة الراسب الذي تم الحصول عليه عمليا وذلك بضرب قيمته في كتلة الراسب (الصيغة الوزنية) كما هو مبين في العلاقة الاتية:

$$(1) \quad m_{\text{المكون المراد تقديره}} (g) = G_f \times m_{\text{الصيغة الوزنية}} (g)$$

أو يستفاد منه لحساب النسبة المئوية للمكون المراد تقديره في العينة باستعمال العلاقة الاتية:

$$(2) \quad \text{المكون المراد تقديره } \% = \frac{m_{\text{المكون المراد تقديره}} (g)}{m_{\text{العينة}} (g)} \times 100 \%$$

وبتعويض المكون المراد تقديره m من المعادلة (1) في المعادلة (2) نحصل على:

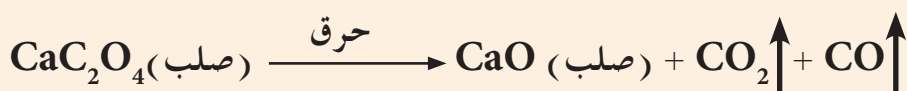
$$\text{المكون المراد تقديره } \% = \frac{G_f \times m_{\text{الصيغة الوزنية}} (g)}{m_{\text{العينة}} (g)} \times 100 \%$$

مثال 5-6

تم ترسيب 3.164g من أوكزالات الكالسيوم، ثم تم احراقها بشكل تام، ما كتلة أوكسيد الكالسيوم الناتجة عن عملية احتراقها.

الحل:

تكتب المعادلة الكيميائية الموزونة التي تمثل عملية الحرق



ثم يحسب المعامل الوزني لأوكسيد الكالسيوم CaO ($M = 56 \text{ g/mol}$) في أوكزالات الكالسيوم CaC_2O_4 ($M = 128 \text{ g/mol}$). ويتم تحديد قيمة $a = 1$ وقيمة $b = 1$ (لان عدد ذرات الكالسيوم متساوية في الصيغتين).

$$G_f = \frac{a}{b} \times \frac{M_{\text{CaO}} (g/mol)}{M_{\text{CaC}_2\text{O}_4} (g/mol)} = \frac{56 (g/mol)}{128 (g/mol)} = 0.4375$$

وللحصول على كتلة CaO تضرب قيمة المعامل الوزني المحسوب في كتلة CaC_2O_4 وبحسب العلاقة الاتية:

$$m_{\text{CaO}} (g) = G_f \times m_{\text{CaC}_2\text{O}_4} (g)$$

ونجد كتلة أوكسيد الكالسيوم الناتجة كالآتي:

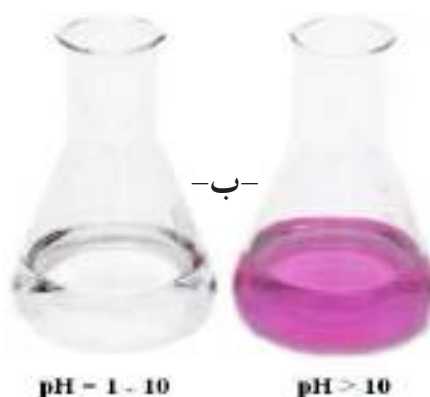
$$m_{\text{CaO}} (g) = 0.4375 \times 3.164 (g) = 1.384 \text{ g}$$

يعدُّ التحليل الحجمي من طرائق التحليل الكيميائي الكمي التي تعتمد بالأساس على قياس الحجم الذي يستهلك من محلول لكاشف كيميائي (ذي تركيز معلوم بدقة) عند تفاعله كميًا مع محلول المكون المراد تقديره (محلول ذو تركيز مجهول). يدعى المحلول ذو التركيز المعلوم بدقة بالمحلول القياسي وهو لذلك يعرف على أنه ذلك المحلول الذي يحوي حجمًا معيناً منه على كمية محددة ومعلومة من الكاشف (عدد غرامات مكافئة أو عدد مولات و عدد غرامات ... الخ). وبعد إكمال عملية التحليل الحجمي، يمكن حساب كمية المكون المراد تقديره من معرفة حجم المحلول القياسي المستهلك في التفاعل وحسب قوانين التكافؤ الكيميائي. يمكن الحصول على محاليل قياسية إما عن طريق التحضير المباشر للمحلول وذلك بإذابة كتلة معلومة من مادة قياسية في حجم معلوم من المذيب (عادة ما يستعمل الماء المقطر كمذيب) ويدعى المحلول الذي نحصل عليه بهذه الطريقة بالمحلول القياسي الأولي. ومن ناحية أخرى، فغالباً ما يتم الحصول على محاليل قياسية بعملية المعايرة وهي تلك العملية التي يتم بواسطتها تعيين تركيز المحلول بشكل مضبوط عن طريق القياس الدقيق للحجم المستهلك منه والذي يتفاعل كميًا مع كمية معلومة من مادة قياسية، ويدعى المحلول القياسي عند ذاك بالمحلول القياسي الثانوي. ومن المعلوم أن ليست جميع المواد الكيميائية المستعملة لتحضير المحاليل هي مواد قياسية، فللمواد القياسية شروط معينة هي:

1. يجب أن تكون مستقرة ذات نقاوة عالية.
2. يجب أن لا تتفاعل أو تمتص مكونات الهواء الجوي (الرطوبة أو الاوكسجين أو ثنائي اوكسيد الكربون) ولا تتأثر بالضوء.
3. يفضل أن يكون لها كتلة مكافئة عالية لتقليل الخطأ الذي قد ينتج في أثناء عملية الوزن اللازمة لتحضير المحلول.
4. يجب أن تكون قابلة للذوبان في المذيب المستعمل في عملية التحليل (غالباً ما يكون الماء المقطر).
5. يفضل أن لا تكون سامة.
6. يفضل أن تكون رخيصة الثمن ومتوفرة.

6-6-1 عملية التسحيح Titration

تنجز - غالباً - عملية التحليل الحجمي في المختبر عن طريق قياس حجم احد المحاليل (القياسي مثلاً) اللازم ليتفاعل كميًا مع حجم معين من المحلول المجهول، ومن ثم يحسب تركيز المحلول المجهول بدقة. تجرى هذه العملية بالإضافة التدريجية للمحلول القياسي من حاوية على شكل انبوبة زجاجية مدرجة، مصممة لهذا الغرض، تدعى السحاحة (Burette) إلى المحلول المجهول الموجود في دورق مخروطي يسمى بدورق إيرلنماير [الشكل (6-2)]. وتدعى عملية الإضافة



الشكل 2-6

أ- الأدوات المستعملة في عملية التسحيح.

ب- تغير لون دليل الفينولفثالين من عديم اللون إلى الوردي عند $pH \approx 10$.

هذه والتي تستمر حين اكتمال التفاعل بين الكاشف الكيميائي المضاف والمكون المراد تقديره بعملية التسحيح، أما النقطة التي يكتمل فيها التفاعل في عملية التسحيح فتدعى من الناحية النظرية بنقطة التكافؤ (Equivalent point). تحدد هذه النقطة عملياً من خلال حدوث تغير ما في إحدى صفات المحلول (كتغير لون المحلول أو تكون راسباً) يمكن تمييزه بسهولة بالعين المجردة، ولهذا الغرض عادة ما تضاف كواشف كيميائية تساعد في ذلك تدعى الدلائل (Indicators) وهي مواد كيميائية لا تشترك عادة في تفاعل التسحيح بل يتغير لونها أو إحدى صفاتها الفيزيائية بشكل واضح عند نقطة التكافؤ النظرية أو بالقرب منها، ولهذا السبب تدعى النقطة التي يحدث عندها هذا التغير وإيقاف عملية التسحيح (الإضافة من السحاحة) بنقطة نهاية التفاعل (End point) والتي يفترض من الناحية النظرية أن تنطبق مع نقطة التكافؤ النظرية، ولكن قد يحصل اختلاف بسيط بين النقطتين (النظرية والعملية) حيث يمثل ذلك خطأ التسحيح.

وفي الكثير من الأحيان يستعاض عن مصطلح التحليل الحجمي بمصطلح آخر هو التحليل التسحيحي لكون إن عملية التسحيح هي العملية الأكثر شيوعاً واستعمالاً، لكن يبقى مصطلح التحليل الحجمي أكثر شمولاً يتضمن إضافة إلى التحليل باستعمال عمليات التسحيح، عمليات التحليل الكمي التي تتضمن تحليل الغازات أيضاً.

يشترط في التفاعلات الكيميائية بين الكواشف القياسية و المكونات المراد تقديرها في عمليات التحليل الحجمي بطريقة التسحيح أن تخضع لشروط معينة هي:

1. يجب أن يكون التفاعل بسيطاً ويمكن التعبير عنه بمعادلة كيميائية موزونة تمثل تفاعل المكون المراد تقديره كميًا مع الكاشف القياسي.
2. أن يتجه التفاعل باتجاه واحد (تفاعل غير انعكاسي).
3. يجب أن يحدث التفاعل من الناحية العملية بشكل أني (تفاعل سريع جدا)، وفي بعض الأحيان يمكن إضافة عامل مساعد لزيادة سرعة التفاعل.
4. يجب أن تتوفر وسيلة لتعيين نقطة نهاية التفاعل من الناحية العملية، وذلك عن طريق حصول تغير ملحوظ في إحدى صفات المحلول، عند نقطة التكافؤ أو بالقرب منها، يؤدي إلى تحديد نقطة انتهاء التفاعل.

وعلى هذا الأساس، يمكن تقسيم التفاعلات الكيميائية التي يمكن استعمالها بنجاح في عمليات التسحيح، لأنطباق الشروط السابقة عليها، إلى أربعة أقسام هي:

1. تفاعلات الحوامض والقواعد (تفاعلات التعادل): يتضمن هذا النوع تسحيح محلول لقاعدة قوية (أو المحاليل الناتجة من التحلل المائي لأملح الحوامض الضعيفة) مقابل محلول قياسي لحامض قوي أو بالعكس أي تسحيح محلول لحامض قوي (أو المحاليل الناتجة من التحلل المائي لأملح القواعد الضعيفة) مقابل محلول قياسي لقاعدة قوية، حيث يتحد أيون الهيدروجين مع أيون الهيدروكسيد لتكوين الماء.

تعرفت سابقاً على معنى مصطلح التحلل المائي للاملاح المشتقة من الحوامض والقواعد الضعيفة. وكذلك على معنى عمليتي التأكسد والاختزال والاستفادة من تفاعلاتها في عملية التحليل الكيميائي.

2. تفاعلات التأكسد و الاختزال: يتضمن هذا النوع جميع التفاعلات التي يحدث فيها تغير للأعداد التأكسدية للمواد المشتركة فيها (تتضمن انتقال الالكترونات)، ويكون فيها المحلول القياسي إما عاملاً مؤكسداً أو عاملاً مختزلاً.

3. تفاعلات الترسيب: يتضمن هذا النوع اتحاد الايونات (عدا H^+ و OH^-) لتكوين رواسب بسيطة كما هو في تفاعل ايون الفضة مع ايون الكلوريد.



4. تفاعلات تكوين معقد: يتضمن هذا النوع اتحاد أيونات (عدا H^+ و OH^-) لتكوين مركبات معقدة (يتضمن الاتحاد تكوين آصرة تناسقية) ذائبة في المحلول ولكنها قليلة التفكك مثل التفاعل الآتي:



2-6-6 طرق التعبير عن تراكيز المحاليل المستعملة في عمليات التسحيح

يعرف المحلول القياسي، كما عرفنا سابقاً، على انه ذلك المحلول الذي يحوي حجم محدد منه على كتلة معلومة من الكاشف المذاب فيه. وهناك طرائق كثيرة للتعبير عن تركيز المحلول، ومن اهم تلك الطرائق الشائعة الاستعمال في التحليل الحجمي هي:

التركيز المولاري (M)

المحلول ذو تركيز واحد مولاري هو ذلك المحلول الذي يحوي على مول واحد من المذاب في لتر واحد من المحلول، اي ان:

$$M (\text{mol/L}) = \frac{n(\text{mol})}{V(L)} = \frac{n(\text{mmol})}{V(\text{mL})} = \frac{\frac{m(g)}{M(g/mol)}}{V(L)}$$

حيث ان n عدد المولات و M الكتلة المولية للمذاب و V حجم المحلول والتي تم ذكرها سابقاً.

التركيز العياري (النورمالي) (N)

تعرفت عزيزي الطالب على طرائق مختلفة للتعبير عن تركيز مادة مذابة في محلول، وستتعرف هنا على طريقة جديدة للتعبير عن التركيز تدعى التركيز العياري (النورمالي) وهناك تعابير اخرى مختلفة ستتعرف عليها لاحقاً.

المحلول ذو تركيز واحد عياري هو ذلك المحلول الذي يحوي على مكافئ غرامي واحد من المذاب في لتر واحد من المحلول، اي ان:

النتيجة !

لاحظ هنا انه تم استخدام الكتلة المكافئة $EM (g/eq)$ بدلاً من الكتلة المولية $M (g/mol)$.

$$N(eq/L) = \frac{Eq (eq)}{V(L)} = \frac{Eq (m eq)}{V(mL)} = \frac{\frac{m (g)}{EM (g/eq)}}{V(L)}$$

حيث ان Eq عدد المكافآت الغرامية و EM الكتلة المكافئة.

وكما هو معلوم فالكتلة المولية M لأي مادة تساوي مجموع الكتل الذرية للذرات التي تكون تلك المادة وهي كمية ثابتة ويعبر عنها بوحدات غرام\مول $(g/mole)$ ، اما الكتلة المكافئة EM للمادة فتمثل كتلة المادة التي تنتج او تستهلك مولاً واحداً من المكون الفعال (الذي يشترك في التفاعل) وهي كمية غير ثابتة وقد تتغير مع تغير نوع التفاعل الكيميائي الذي تشترك فيه المادة وهذا يعني انه يمكن أن يكون لمركب واحد أكثر من كتلة مكافئة واحدة تبعاً لنوع التفاعل الذي يشترك فيه ويعبر عنها بوحدات غرام\مكافئ (g/eq) . يستعمل التركيز العياري (النورمالي) عادة لتجنب الالتباس الذي قد يحصل من احتواء مول واحد من المادة على مول واحد او اكثر من الصنف الفعال (الذي يشترك في التفاعل) فيها، لذلك يفضل استعماله في الحسابات التي تتضمنها طرائق التحليل الحجمي المعتمدة على التسحيح.

3-6-6 حساب الكتلة المكافئة (EM)

تختلف طريقة حساب الكتلة المكافئة لأي مركب تبعاً لنوع التفاعل الذي يشترك فيه المركب وكما هو مبين فيما يأتي :

1. تفاعلات التعادل

تعرف الكتلة المكافئة للحامض على انها كتلة الحامض التي تحوي على مول واحد من ذرات الهيدروجين ($1.008 g$ من الهيدروجين) القابلة للإبدال (الاشتراك) في التفاعل، ويمكن التعبير عن ذلك حسابياً :

$$\frac{\text{الكتلة المولية للحامض}}{\text{عدد ذرات الهيدروجين المتأينة (H}^+) \text{}} = \text{الكتلة المكافئة للحامض}$$

$$EM = \frac{M_a}{\text{عدد ذرات الهيدروجين المتأينة (H}^+) \text{}}$$

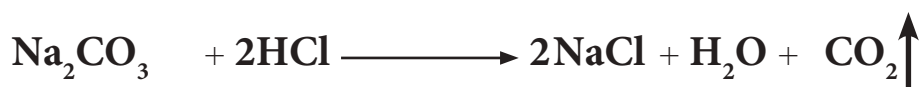
حيث a من acid وتعني حامض.

الكتلة المكافئة للقاعدة هي كتلة القاعدة التي تحوي على مول واحد من مجاميع الهيدروكسيد القابلة للإبدال (أي على $17.0081g$ من جذر الهيدروكسيد المتأين).

$$EM = \frac{M_b}{\text{عدد مجاميع الهيدروكسيد (OH⁻) المتأينة}}$$

حيث **b** من **base** وتعني قاعدة.

أما الأملاح المشتقة من حوامض ضعيفة وقواعد قوية أو بالعكس ، والتي تعاني من تحلل مائي ، فيمكن حساب كتلتها المكافئة عند اشتراكها في هذا النوع من التفاعلات وذلك بكتابة المعادلة الكيميائية الموزونة لتفاعلها مع الحامض أو القاعدة و إيجاد عدد المولات التي تكافئها من الحامض أو القاعدة واستعماله لغرض حساب الكتلة المكافئة كما هو في المثال التالي :



ملح لحامض ضعيف

$$\frac{\text{الكتلة المولية لملح Na}_2\text{CO}_3}{2} = \frac{\text{الكتلة المولية لملح Na}_2\text{CO}_3}{\text{عدد مولات الجزء الفعال من الحامض (عدد مولات H⁺)}} = \text{الكتلة المكافئة لـ Na}_2\text{CO}_3$$

$$EM_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{2}$$

2. تفاعلات الترسيب و تفاعلات تكوين المعقد

الكتلة المكافئة لمادة تشترك في تفاعل الترسيب هي تلك الكتلة من المادة التي تحوي أو تتفاعل مع مول واحد من ايون موجب أحادي الشحنة (الذي يكافئ 1.008 g من الهيدروجين) وعليه :

$$\frac{\text{الكتلة المولية للمادة}}{\text{عدد الايونات الموجبة} \times \text{تكافؤها}} = \text{الكتلة المكافئة}$$

$$EM = \frac{M}{\text{عدد الايونات الموجبة} \times \text{تكافؤها}}$$

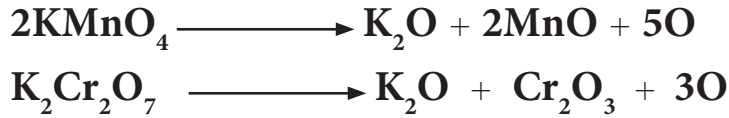
اما الكتلة المكافئة لمادة تشترك في تفاعل تكوين معقد (الذي يكون فيه الجزء الفعال من المادة هي المزدوجات الالكترونية) فتمثل كتلة المادة التي تهب او تكتسب مزدوج الكتروني وعليه :

$$EM = \frac{M}{\text{عدد المزدوجات الالكترونية الموهوبة او المكتسبة}}$$

3. تفاعلات التأكسد والاختزال

تعرف الكتلة المكافئة للعامل المؤكسد أو العامل المختزل على أنها تلك الكتلة من الكاشف التي تتفاعل أو تحتوي على 1.008 g من الهيدروجين أو 8.000 g من الاوكسجين، فعلى سبيل المثال يمكن حساب الكتل المكافئة لبرمنكنات البوتاسيوم وثنائي كرومات البوتاسيوم اللتين تشتركان في تفاعلات التأكسد والاختزال كما يلي:

لحساب الكتلة المكافئة لبرمنكنات البوتاسيوم KMnO_4 وثنائي كرومات البوتاسيوم $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ يكتب تفاعل افتراضي لتعيين كمية الاوكسجين الذي يتضمنه تفاعل كل جزئي منهما وكما يأتي:



وهذا يعني أن جزيئين من برمنكنات البوتاسيوم تنتج 5 ذرات من الاوكسجين ولذلك يمكن حساب الكتلة المكافئة لهذه المادة باستعمال العلاقة الآتية:

$$\frac{\text{الكتلة المولية} \times 2}{10} = \text{الكتلة المكافئة لـ } \text{KMnO}_4$$

وبنفس الطريقة نستنتج إن الكتلة المكافئة لـ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$:

$$\frac{\text{الكتلة المولية}}{6} = \text{الكتلة المكافئة لـ } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$$

ولتبسيط المسألة، يمكن بشكل عام حساب الكتلة المكافئة لأي مادة تشترك في تفاعلات التأكسد والاختزال على وفق العلاقتين الحسابيتين الآتيتين:

$$\frac{\text{الكتلة المولية}}{\text{عدد الالكترونات المكتسبة}} = \text{الكتلة المكافئة للعامل المؤكسد}$$

$$\frac{\text{الكتلة المولية}}{\text{عدد الالكترونات المفقودة}} = \text{الكتلة المكافئة للعامل المختزل}$$

يتضح مما سبق أن الكتلة المكافئة للمادة تساوي كتلتها المولية مقسومة على عدد (n)، يمثل عدد مولات الجزء الفعال من المادة (الذي يشترك في التفاعل)، ولهذا فعند تحديد الجزء الفعال في المادة (بالاعتماد على نوع التفاعل الذي تشترك فيه المادة) يمكن تعيين قيمة (n) حيث تكون قيمته $1 \leq$ ويمكن كتابة علاقة عامة تربط بين الكتلة المكافئة و الكتلة المولية للمادة.

النتيجة !

الحرف (n) اللاتيني يُقرأ (إيتا).

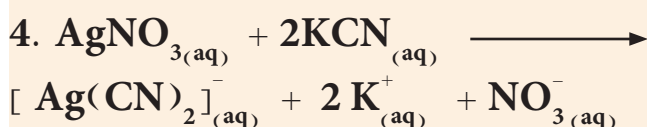
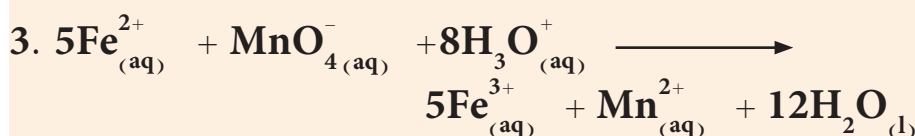
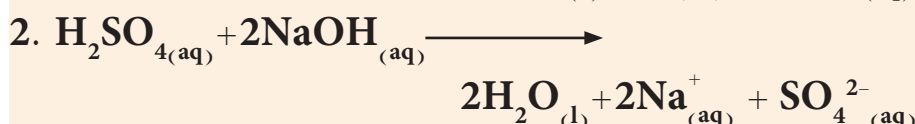
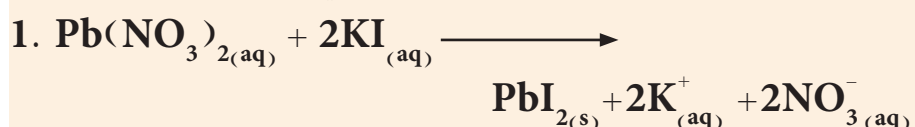
$$EM = \frac{M_{(g/mol)}}{n_{(eq/mol)}} = \frac{M}{n} \text{ (g/eq)}$$

$$= \frac{M}{n} \text{ (mg/meq)}$$

n = عدد ايونات الملح الموجبة المستبدلة $\times$ مقدار شحنة الايون الفلزي

مثال 6-6

احسب الكتلة المكافئة لكل من المواد المشتركة في التفاعلات الاتية :



الحل:

1. لحساب الكتلة المكافئة للمادة يجب معرفة كتلتها المولية و قيمة n بالاعتماد على نوع التفاعل الذي تشترك فيه .

$$EM_{\text{Pb(NO}_3)_2} = \frac{M_{\text{Pb(NO}_3)_2}}{n}$$

تحتسب الكتلة المولية لـ $\text{Pb(NO}_3)_2$ وذلك بجمع الكتل الذرية للذرات المكونة له .

$$M [\text{Pb(NO}_3)_2] = 1 \times 207 + [2 \times 1 \times 14] + [2 \times 3 \times 16]$$

$$= 331 \text{ g/mol}$$

ثم يتم تحديد قيمة n حسب التفاعل الذي تمثله المعادلة الكيميائية الموزونة



تبين المعادلة ان $\text{Pb(NO}_3)_2$ قد اشترك بتفاعل ترسيب بسبب تكون ملح PbI_2 شحيح الذوبان لذلك فان قيمة n تحسب كالآتي :

النتيجة !

لقد تم اختيار الرمز (n) كعدد مولات الجزء الفعال من المادة للتمييز بينه وبين عدد المولات (n) .

$$\eta = \text{عدد الايونات الموجبة} \times \text{تكافؤها} = 2 \times 1 = 2 \text{ eq/mol}$$

$$EM_{\text{Pb(NO}_3)_2} = \frac{M_{\text{Pb(NO}_3)_2}}{\eta} = \frac{331 \text{ (g/mol)}}{2 \text{ (eq/mol)}} = 165.5 \text{ g/eq}$$

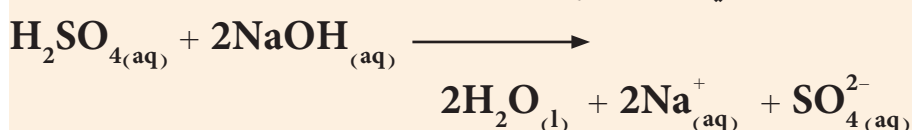
وبنفس الطريقة تحسب الكتلة المكافئة لملح KI

$$M(\text{KI}) = 1 \times 39 + 1 \times 127 = 166 \text{ g/mol}$$

$$\eta = \text{عدد الايونات الموجبة} \times \text{تكافؤها} = 1 \times 1 = 1 \text{ eq/mol}$$

$$EM_{\text{KI}} = \frac{M_{\text{KI}}}{\eta} = \frac{166 \text{ (g/mol)}}{1 \text{ (eq/mol)}} = 166 \text{ g/eq}$$

2. التفاعل الاتي هو من نوع حامض - قاعدة:



الكتلة المكافئة لحامض الكبريتيك

$$M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \times 1 + 1 \times 32 + 4 \times 16 = 98 \text{ g/mol}$$

$$\eta = \text{عدد ذرات الهيدروجين المتأينة} = 2 \text{ eq/mol}$$

$$EM_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{\eta} = \frac{98 \text{ (g/mol)}}{2 \text{ (eq/mol)}} = 49 \text{ g/eq}$$

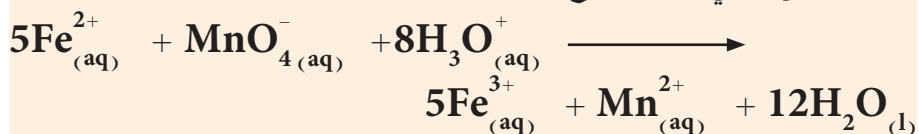
الكتلة المكافئة لهيدروكسيد الصوديوم

$$M(\text{NaOH}) = 1 \times 23 + 1 \times 16 + 1 \times 1 = 40 \text{ g/mol}$$

$$\eta = \text{عدد مجاميع الهيدروكسيد المتأينة} = 1 \text{ eq/mol}$$

$$EM_{\text{NaOH}} = \frac{M_{\text{NaOH}}}{\eta} = \frac{40 \text{ (g/mol)}}{1 \text{ (eq/mol)}} = 40 \text{ g/eq}$$

3. التفاعل الاتي هو من نوع تأكسد واختزال:



الكتلة المكافئة لايون Fe^{2+} (يسلك هذا الايون سلوك عامل مختزل في هذا التفاعل).

$$M(\text{Fe}) = 56 \text{ g/mol}$$

$$\eta = \text{عدد الالكترونات المفقودة} = 1 \text{ eq/mol}$$

عدد الالكترونات المفقودة تحسب من الفرق بين الاعداد التأكسدية لـ Fe^{2+} و Fe^{3+}

$$EM_{\text{Fe}} = \frac{M_{\text{Fe}}}{\eta} = \frac{56 (\text{g/mol})}{1 (\text{eq/mol})} = 56 \text{ g/eq}$$

الكتلة المكافئة لايون MnO_4^- (يسلك هذا الايون سلوك عامل مؤكسد في هذا التفاعل)

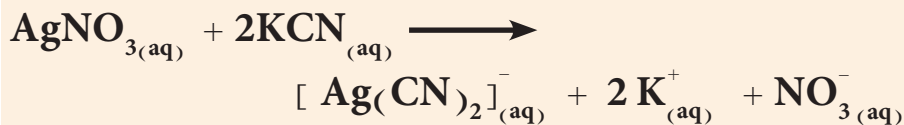
$$M(\text{MnO}_4) = 1 \times 55 + 4 \times 16 = 119 \text{ g/mol}$$

$$\eta = \text{عدد الالكترونات المكتسبة} = 5 \text{ eq/mol}$$

عدد الالكترونات المكتسبة تحسب من الفرق بين الاعداد التأكسدية لـ MnO_4^- و Mn^{2+}

$$EM_{\text{MnO}_4} = \frac{M_{\text{MnO}_4}}{\eta} = \frac{119 (\text{g/mol})}{5 (\text{eq/mol})} = 23.8 \text{ g/eq}$$

4. التفاعل الاتي هو من نوع تكوين معقد :



الكتلة المكافئة لنترات الفضة AgNO_3

$$M(\text{AgNO}_3) = 1 \times 108 + 1 \times 14 + 3 \times 16 = 170 \text{ g/mol}$$

$$\eta = \text{عدد المزدوجات الالكترونية المكتسبة} = 2 \text{ eq/mol}$$

$$EM_{\text{AgNO}_3} = \frac{M_{\text{AgNO}_3}}{\eta} = \frac{170 (\text{g/mol})}{2 (\text{eq/mol})} = 85 \text{ g/eq}$$

الكتلة المكافئة لسيانيد البوتاسيوم KCN

$$M(\text{KCN}) = 1 \times 39 + 1 \times 12 + 1 \times 14 = 65 \text{ g/mol}$$

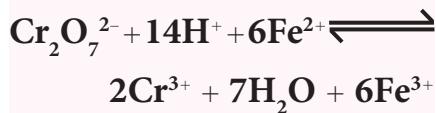
$$\eta = \text{عدد المزدوجات الالكترونية الموهوبة} = 1 \times 1 = 1 \text{ eq/mol}$$

$$EM_{\text{KCN}} = \frac{M_{\text{KCN}}}{\eta} = \frac{65 (\text{g/mol})}{1 (\text{eq/mol})} = 65 \text{ g/eq}$$

تمرين 5-6

ما الكتلة اللازمة من ثنائي كرومات البوتاسيوم $K_2Cr_2O_7$ ($M = 294 \text{ g/mole}$) لتحضير

محلول بحجم 2 L وتركيز 0.12 N من هذا الكاشف ليستعمل كعامل مؤكسد بحسب التفاعل التالي؟



ج : 11.76 g

تمرين 6-6

ما هي الكتلة اللازمة من هيدروكسيد الصوديوم NaOH لتحضير

500 mL من محلول تركيزه 0.2 M ؟

ج : 4 g

تمرين 6-7

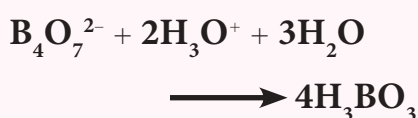
احسب كتلة المذاب الموجود في كل من المحاليل الآتية :

1. 350 mL من 0.125 M نترات الفضة.

2. 250 mL من 0.1N محلول

البوراكس $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ($M = 381 \text{ g/mole}$)

ويستعمل حسب التفاعل الآتي :



ج : 1. 7.44 g ; 2. 4.76 g

عند استعمال حامض الكبريتيك في تفاعلات التعادل تكون قيمة $n = 2$ eq/mol . احسب عيارية محلول هذا الحامض تركيزه 0.23 mol/L .

الحل :

يتضح من مراجعة مصطلحات مكافئ وكتلة مكافئة وتركيز عياري هي مناظرة لمصطلحات مول وكتلة مولية وتركيز مولاري . ومن مراجعة العلاقتين الرياضيتين الخاصتين بحساب عيارية و مولارية المحلول ، يتبين انه بالامكان ايجاد عيارية محلول بشرط معرفة مولاريته وقيمة n (eq/mol) بحسب العلاقة التالية :

$$N \text{ (eq/L)} = n \text{ (eq/mol)} \times M \text{ (mol/L)}$$

لذلك :

$$N = 2 \text{ (eq/mol)} \times 0.23 \text{ (mol/L)} = 0.46 \text{ eq/L}$$

6-6-4 الأدوات المستعملة في التحليل الحجمي

قبل البدء بالتعرف على الادوات المستعملة في التحليل الحجمي لابد ان نذكر ان اللتر (L) يستعمل كوحدة أساسية لقياس حجوم المحاليل المستعملة في عملية التحليل الحجمي ، ويستعمل المللتر (mL) ايضاً ويمثل جزء من الألف من اللتر (1L = 1000 mL) . وعند إجراء القياسات الخاصة بحجوم المحاليل بشكل دقيق (وهي الاساس الذي تعتمد عليه عملية التحليل الحجمي) تستعمل أدوات زجاجية معينة ، دون غيرها ، لهذا الغرض وهي :

1. الدورق الحجمي : يستعمل لقياس حجم المحلول بشكل دقيق في أثناء عملية تحضيره .
2. السحاحة : تستعمل لقياس حجم المحلول المستهلك في عملية التسحيح بدقة .
3. الماصة : تستعمل لقياس حجم معلوم ومضبوط من المحلول لغرض نقله من وعاء إلى وعاء آخر ، الشكل (6-3) .

6-6-5 حساب نتائج التحليل الحجمي

إن الهدف من إجراء أي عملية تحليل حجمية ، بطريقة التسحيح ، هو إضافة محلول قياسي بكمية مكافئة كيميائياً للمادة مجهولة الكمية ، وهذا الشرط يتحقق في عملية التسحيح ، كما هو معلوم ، فقط عند نقطة معينة في عملية التسحيح تدعى من الناحية النظرية بنقطة التكافؤ (النقطة التي تتكافأ عندها كمية المادة القياسية مع كمية المادة المراد تقديرها في تفاعل التسحيح) ويمكن تعيين هذه النقطة عملياً بتحديد نقطة نهاية التفاعل (نقطة التكافؤ العملية) وهي النقطة التي تتغير فيها إحدى صفات المحلول كاللون مثلاً .

يستخدم الكيميائيون عادة التركيز العياري (النورمالي) للتعبير عن التراكيز عند تحضير المحاليل المستعملة في عمليات التسحيح ، والذي يعتمد في

الأساس ، كما تعلمنا ، على الكتلة المكافئة للمواد في الحسابات المتعلقة بالتحليل الحجمي .

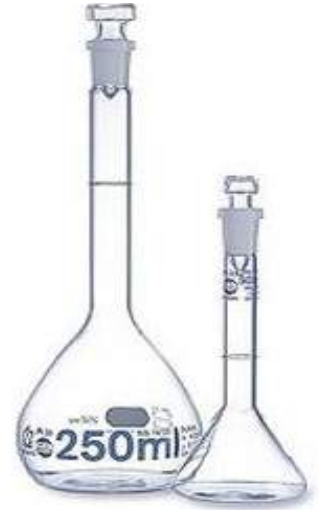
يبين المثال الاتي عملية تحليل حجمية ، بالاعتماد على عملية التسحيح ، والحسابات اللازمة لإيجاد كتلة هيدروكسيد الباريوم $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ($M = 171 \text{ g/mol}$) في عينة وذلك باتباع الخطوات الاتية :

1. إذابة هذه العينة في الماء المقطر بشكل تام ، ثم إكمال حجم المحلول الناتج إلى 25 mL بالماء المقطر في دورق حجمي (تستعمل هذه الأداة لقياس حجم المحلول المحضر بشكل دقيق) .

2. تجرى عملية التسحيح وذلك بنقل 20 mL من المحلول المحضر للعينة ، باستعمال ماصة (وهي أداة تستعمل لنقل حجم من المحلول مقاس بشكل دقيق) ، إلى دورق مخروطي ذي حجم مناسب .

3. إضافة بضع قطرات من محلول دليل المثيل الأحمر ، وهي مادة عضوية خاملة لا تشترك في تفاعل التسحيح ، يتغير لونها من الأصفر إلى الأحمر عند نقطة نهاية هذا التفاعل نتيجة لتغير قيمة pH للمحلول ، فيتلون المحلول باللون الأصفر .

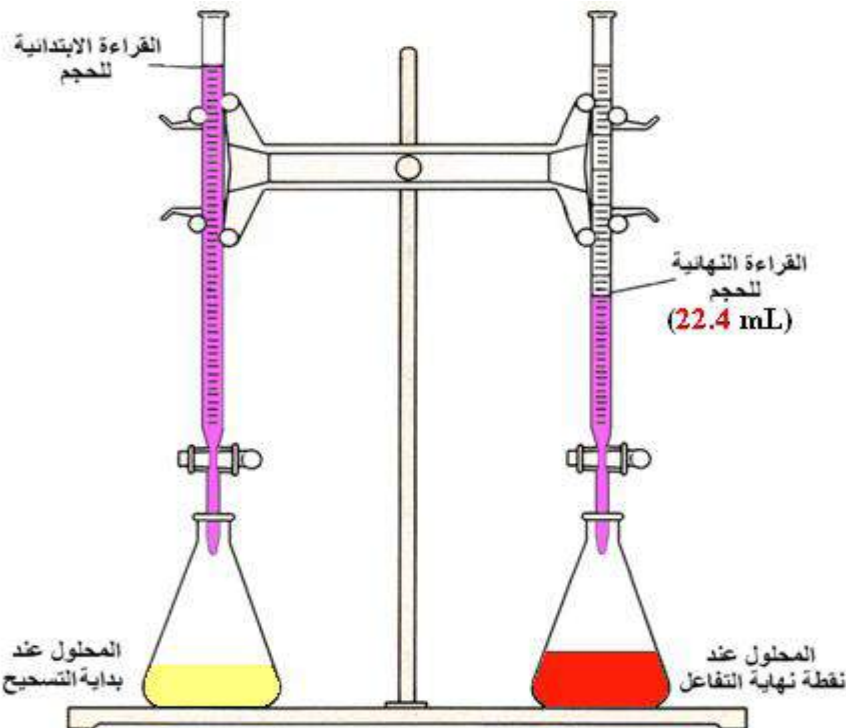
4. بدء عملية تسحيح محلول هيدروكسيد الباريوم (الموجود في الدورق المخروطي) مقابل محلول حامض الهيدروكلوريك القياسي (ذو تركيز 0.098 M أو 0.098 N) ، وذلك بالإضافة التدريجية لمحلول هذا الحامض ، الموجود في سحاحة ، إلى محلول العينة ، الموجود في الدورق المخروطي مع التحريك المستمر لمزج المحلولين بشكل جيد . وقد تطلب إضافة 22.4 mL من محلول الحامض لحين تغير لون المحلول (لون الدليل المضاف اليه) من اللون الأصفر إلى اللون الأحمر (أي الوصول إلى نقطة نهاية التفاعل) .



دورق حجمية



سحاحة ماصات مختلفة



الشكل 3-6

ادوات مختبرية لقياس حجوم اخلاليل
بشكل دقيق

5. الحسابات :

من المعلوم انه عند نقطة نهاية التفاعل (نقطة التكافؤ العملية) ، تتكافأ كمية المادة المجهولة (المطلوب قياسها) مع كمية المادة القياسية . يمكن التعبير عن كمية أي مادة مذابة في محلول (معبرا عنها بدلالة عدد المولات او بعدد المكافئات الغرامية ... الخ) وذلك بضرب حجم المحلول (mL) × تركيز المحلول (معبرا عنه بوحدة mol / L أو eq / L على التوالي) ، أي ان :

$$(mmol) = V_{\text{المحلول}} (mL) \times M (mmol / mL)$$

وان

$$(meq) = V_{\text{المحلول}} (mL) \times N (meq / mL)$$

وبشكل عام وفي أي عملية تسحيح ، فعند الوصول الى نقطة نهاية التفاعل يمكن كتابة العلاقة الاتية :

$$\text{كمية المادة المجهولة} = \text{كمية المادة القياسية}$$

$$\text{عدد ملي مكافئات (meq) المادة المجهولة} = \text{عدد ملي مكافئات (meq) المادة القياسية}$$

$$(N \times V)_{\text{HCl}} = (N \times V)_{\text{Ba(OH)}_2}$$

$$N_{\text{HCl}} \times V_{\text{HCl}} = N_{\text{Ba(OH)}_2} \times V_{\text{Ba(OH)}_2}$$

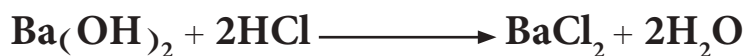
$$0.098 (meq / mL) \times 22.4 (mL) = N_{\text{Ba(OH)}_2} \times 20 (mL)$$

ومن هذه العلاقة يمكن حساب التركيز العياري لمحلول Ba(OH)_2 .

$$N_{\text{Ba(OH)}_2} = \frac{0.098 (meq / mL) \times 22.4 (mL)}{20 (mL)} = 0.1097 meq / mL = 0.1097 eq / L$$

ولحساب كتلة المادة المذابة في حجم معين من المحلول (الحجم المستعمل لاذابة العينة يساوي 25 mL) ، تحسب أولا الكتلة المكافئة لهيدروكسيد الباريوم كالاتي :

التفاعل المستعمل في التسحيح



نستنتج من هذا التفاعل ان قيمة $n = 2 eq / mol$ ، لذلك :

$$EM_{\text{Ba(OH)}_2} = \frac{EM_{\text{Ba(OH)}_2}}{n} = \frac{171 (g / mol)}{2 (eq / mol)} = 85.5 g / eq$$

النتيجة !

ان وحدة mmole / mL تكافئ وحدة mole / L وكلاهما يمثلان وحدة المولارية M .

تمرين 6-8

تستعمل برمنغنات البوتاسيوم KMnO_4 في تفاعلات التأكسد والاختزال، فإذا تفاعلت هذه المادة في محيط متعادل كعامل مؤكسد لنتج MnO_2 ، ما قيمة n لبرمنغنات البوتاسيوم وكم هي عيارية محلول هذه المادة الذي تركيزه المولاري يساوي 0.05 M .

ج : 3 ; 0.15 eq/L

$$N (\text{eq/L}) = \frac{Eq (\text{eq})}{V (\text{L})} = \frac{\frac{m (\text{g})}{EM (\text{g/eq})}}{\frac{V (\text{mL})}{1000 (\text{mL/L})}}$$

وبإعادة ترتيب حدود المعادلة ينتج :

$$m (\text{g}) = \frac{N (\text{eq/L}) \times V (\text{mL}) \times EM (\text{g/eq})}{1000 (\text{mL/L})}$$

$$m (\text{g}) = \frac{0.1097 (\text{eq/L}) \times 25 (\text{mL}) \times 85.5 (\text{g/eq})}{1000 (\text{mL/L})}$$

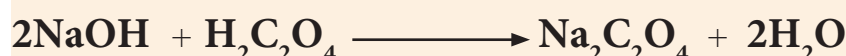
$$m (\text{g}) = 0.235 \text{ g}$$

مثال 6-8

في عملية تسحيح حامض الاوكزاليك $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ($M = 90 \text{ g/mol}$) مع محلول هيدروكسيد الصوديوم، تطلب تسحيح 0.1743 g من عينة غير نقية لهذا الحامض إضافة 39.82 mL من 0.09 M من محلول القاعدة للوصول إلى نقطة نهاية التفاعل. احسب النسبة المئوية لحامض الاوكزاليك في العينة.

الحل :

معادلة التفاعل هي :



تظهر المعادلة الكيميائية الموزونة ان مول واحد من الحامض يكافئ مولين من القاعدة، وهذا يعني انه عند نقطة نهاية التفاعل :

$$(\text{mmol}) \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = \frac{1}{2} \times (\text{mmol}) \text{NaOH}$$

تحسب كمية (mmol) هيدروكسيد الصوديوم المتفاعلة :

$$(\text{mmol})_{\text{NaOH}} = V_{\text{المحلول}} (\text{mL}) \times M (\text{mmol/mL})$$

$$\begin{aligned} \text{mmol}_{\text{NaOH}} &= 39.82 (\text{mL}) \times 0.09 (\text{mmol/mL}) \\ &= 3.584 \text{ mmol} \end{aligned}$$

تمرين 6-9

تم تقدير محتوى النيكل في عينة بعملية تسحيح تعتمد على التفاعل الآتي :



فإذا علمت ان 160 mg من العينة قد استهلكت في تسحيح 38.3 mL من محلول KCN القياسي بتركيز 0.137 N للوصول الى نقطة نهاية التفاعل. احسب النسبة المئوية لأوكسيد النيكل Ni_2O_3 ($M=165 \text{ g/mole}$) في العينة.

ج : 67.5%

النتيجة !

عند الاعتماد على استعمال التركيز المولاري في تحضير المحاليل المستعملة في عمليات التسحيح يتم الاعتماد على المعادلة الكيميائية الموزونة في تحديد الكميات المتكافئة من المحلول القياسي و محلول المكون المراد تقديره. ولكن عند استعمال التركيز العياري لنفس الغرض يمكن مباشرة تطبيق العلاقة الآتية عند نقطة نهاية التفاعل دون الحاجة لكتابة المعادلة الكيميائية الموزونة للتفاعل :

$$N_1 \times V_1 = N_2 \times V_2$$

ولهذا السبب يفضل استخدام التركيز العياري للتعبير عن تراكيز المحاليل المستعملة في عمليات التسحيح.

تمرين 6-10

تمت معايرة 0.958 g من عينة تحوي حامض الخليك CH_3COOH (M=60 g/mol) بالتسحيح مع محلول هيدروكسيد الصوديوم القياسي بتركيز 0.225 N، فإذا علمت أن حجم محلول القاعدة المضاف من السحاحة اللازم للوصول إلى نقطة نهاية التفاعل بلغ 33.6 mL. احسب النسبة المئوية لحامض الخليك في العينة.

ج : 47.34 %

ومن كمية NaOH يمكن حساب كمية حامض الاوكزاليك المتفاعل والمكافئ لهيدروكسيد الصوديوم :

عند نقطة نهاية التفاعل (نقطة التكافؤ العملية)

نصف كمية هيدروكسيد الصوديوم = كمية حامض الاوكزاليك

$$\text{كمية هيدروكسيد الصوديوم المتفاعلة} \\ (\text{mmol H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{2}{2}$$

$$\frac{3.584 \text{ mmol}}{2} = 1.79 \text{ mmol} = 1.79 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$M (\text{mol/L}) = \frac{\frac{m (\text{g})}{M (\text{g/mol})}}{V (\text{mL})}$$

وباعادة ترتيب حدود المعادلة ينتج :

$$m (\text{g}) = M (\text{mol/L}) \times V (\text{L}) \times M (\text{g/mol})$$

يعوض في هذه العلاقة عن حاصل ضرب حجم المحلول (L) × تركيزه المولاري (mol/L) بكمية الحامض معبرا عنه بعدد مولاته (mol).

$$m (\text{g}) = 1.79 \times 10^{-3} (\text{mol}) \times 90 (\text{g/mol}) = 0.16 \text{ g.}$$

وتحسب النسبة المئوية لحامض الاوكزاليك في العينة غير النقية بعد ذلك حسب العلاقة الآتية :

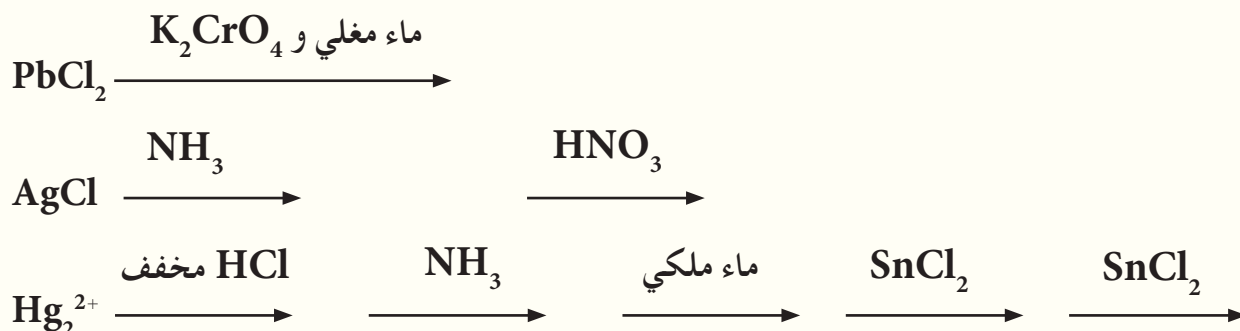
$$\% \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = \frac{m_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} (\text{g})}{m_{\text{العينة}} (\text{g})} \times 100$$

$$= \frac{0.16 (\text{g})}{0.1743 (\text{g})} \times 100 = 91.8 \%$$

1-6 كيف يمكن الفصل بين الايونات الموجبة الأكثر شيوعا؟

2-6 عدد الايونات الموجبة المصنفة ضمن المجموعة الثانية مع ذكر العامل المرسب لها، ثم بين كيف يمكن فصل أيون النحاس عن أيون الحديدك عند وجودهما في نفس المحلول .

3-6 أكمل التفاعلات التالية مع ذكر صفات النواتج في كل مما يأتي :



4-6 كيف يمكن الفصل بين ايوني Hg_2^{2+} و Hg^{2+}

5-6 اكمل الفراغات الاتية :

- 1- ايون Cr^{3+} يصنف ضمن الايونات الموجبة للمجموعة و يترسب عند اضافة بوجود
- 2- العامل المرسب للأيونات الموجبة في المجموعة الرابعة هو بوجود العوامل المساعدة و
- 3- محلول من $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ عيارته 0.3N فإن مولارية المحلول =
- 4- محلول من مركب مولاريته 0.2M وعيارته 1 eq / L فإن قيمة η للمركب =

6-6 كم هو عدد غرامات يودات البوتاسيوم KIO_3 اللازمة لترسيب 1.67 g من يودات الرصاص $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ ؟

ج : 1.283 g

7-6 عند حرق 5.7 mg من مركب عضوي نتج 14.4 mg من غاز ثنائي اوكسيد الكربون و 2.5 mg من بخار الماء . احسب النسبة المئوية للكربون و الهيدروجين في المركب .

ج : 68.9 % ; 4.9 %

8-6 ما هي مولارية محلول حامض الهيدروكلوريك ؟ إذا علمت أن 36.7 mL من محلول هذا الحامض تكافئ 43.2 mL من محلول 0.236 M هيدروكسيد الصوديوم ؟

ج : 0.278 M

9-6 ما هي مولارية و عيارية محلول هيدروكسيد الباريوم المخضر بإذابة 9.5 g من هذه المادة في 2 L من المحلول والمستعمل في تفاعل حامض - قاعدة ؟

ج : 0.027 M ; 0.054 eq/L

10-6 عند حرق 5.7mg من مركب عضوي هيدروكربوني ينتج من عملية احتراقه التام 15.675mg من غاز CO₂ . ما النسبة المئوية للهيدروجين في المركب ؟

11-6 ما حجم محلول برمنغنات البوتاسيوم الذي تركيزه 0.2 M اللازم لتسحيح (تفاعل تأكسد واختزال) 40 mL من محلول 0.1 M كبريتات الحديد (II) في محيط حامضي ؟ معادلة تفاعل التسحيح هي :



ج : 4 mL

12-6 اختر الجواب الصحيح في كل مما يأتي :

- 1- قيمة η لملح كبريتات الحديد (III) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ المستعمل في تفاعل ترسيب أيون الرصاص هي :
- (أ) 4 eq / mol .
- (ب) 5 eq / mol .
- (ج) 6 eq / mol .

2- يمكن فصل أيون Cu^{2+} عن أيون Ca^{2+} وذلك بإضافة :

- (أ) حامض HCl المخفف .
- (ب) إمرار غاز H_2S بوجود NH_4OH و NH_4Cl في المحلول .
- (ج) إمرار غاز H_2S بوجود HCl المخفف في المحلول .

3- النسبة المئوية لمبيد الحشرات $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{Cl}_5$ (DDT) في عينة غير نقية منه ، تم تحليل 0.74 g منها وزنيا لتعطي 0.253 g من AgCl هي :

- (أ) 17 % .
- (ب) 19 % .
- (ج) 21 % .

4- تدعى الطريقة الوزنية المعتمدة على تسخين او حرق كتلة معينة من عينة في جو من الهواء المفتوح ثم ايجاد كتلة المكون المتطاير من الفرق الحاصل في كتلة العينة بـ :

- (أ) طريقة التطاير المباشرة .
- (ب) طريقة التطاير غير المباشرة .
- (ج) طريقة الترسيب .

5- في عمليات التحليل الوزني المعتمد على تفاعلات الترسيب :

(أ) يفضل ان يتم الحصول على راسب بشكل عالق غروي .

(ب) يفضل ان يتم الحصول على راسب متبلور .

(ج) لا يهم نوع الراسب الذي يتم الحصول عليه .

6- تمثل النسبة بين الكتلة المولية للمكون المراد تقديره إلى الكتلة المولية للصيغة الوزنية على شرط أن تحتوي كلتا الصيغتين

على نفس العدد من ذرات العنصر (أو جزيئات المكون) المراد تقديره :

(أ) صيغة الترسيب .

(ب) الصيغة الوزنية .

(ج) بالمعامل الوزني .

7- تعرف كتلة المادة التي تنتج أو تستهلك مول واحد من المكون الفعال بـ :

(أ) الكتلة المكافئة .

(ب) الكتلة المولية .

(ج) الكتلة القياسية .

8- عيارية الخلول الناتج من اذابة 13 g من العامل المؤكسد $K_2Cr_2O_7$ في 500 mL من الماء النقي هي :

(أ) 0.53 mole / L .

(ب) 0.53 eq / L .

(ج) 3.18 eq / L .

13-6 احسب المعامل الوزني لـ $Na_5P_3O_{10}$ ($M=368$ g / mole) في $Mg_2P_2O_7$ ($M=222$ g / mole)

ج : 1.11

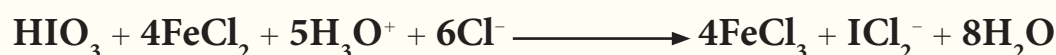
14-6 تمت معايرة 50 mL من محلول حامض HIO_3 ($M=176$ g / mole) بالتسحيح مع محلول

هيدروكسيد الصوديوم القياسي بتركيز 0.145 N ، فإذا علمت ان حجم محلول القاعدة المضاف من السحاحة اللازم

للوصول الى نقطة نهاية التفاعل بلغ 45.8 mL احسب :

أ . التركيز العياري لحامض HIO_3 .

ب . ماهي عيارية محلول الحامض نفسه عند استعماله في تقدير الحديد حسب التفاعل الاتي .



ج : أ . 0.13 N ; ب . 0.52 N

15-6

لمعايرة محلول NaOH وإيجاد تركيزه بشكل مضبوط ، تم تسحيح 25 mL منه مع محلول حامض الكبريتيك H_2SO_4 ذو تركيز 0.08 M وكان الحجم المضاف من الحامض اللازم للوصول الى نقطة النهاية هو 47.1 mL . احسب التركيز المولاري لمحلول هيدروكسيد الصوديوم ، ثم جد عدد غرامات NaOH المذابة في 500 mL من هذا المحلول .

ج : 0.3 M ; 6 g

16-6

عند اذابة 0.5 g من ملح غير نقي ليوديد الصوديوم NaI ($M = 150 \text{ g / mole}$) في الماء واضافة زيادة من محلول نترات الفضة $AgNO_3$ لترسيب ايون اليوديد بشكل تام ، تم الحصول على 0.744 g من يوديد الفضة AgI ($M = 235 \text{ g / mole}$) . احسب النسبة المئوية ليوديد الصوديوم في الملح غير النقي .

ج : 95 %

17-6

اذيب 4.29g من بلورات كاربونات الصوديوم المائية $NaCO_3 \cdot x H_2O$ في قليل من الماء المقطر ثم اكمل حجم المحلول الى 250mL ، فإذا علمت ان 25mL من المحلول الاخير يحتاج الى 15mL من محلول HCl عيارته 0.2N لمكافئته . ما عدد جزيئات الماء (x) في الصيغة الكيميائية لكاربونات الصوديوم المائية ؟

ج : $NaCO_3 \cdot 10 H_2O$

18-6

أضيف 20 mL من محلول برمنغنات البوتاسيوم $KMnO_4$ تركيزه 0.3 N الى كمية وافية من محلول يوديد البوتاسيوم KI الحمض ، فتحررت كمية من اليود I_2 التي تم تسحيحها مع محلول ثايوكبريتات الصوديوم $Na_2S_2O_3$ ($M = 158 \text{ g / mole}$) حسب التفاعل الاتي :



حيث استهلك 25 mL من هذا المحلول للوصول الى نقطة نهاية التفاعل . احسب :

أ- عيارية محلول $Na_2S_2O_3$.

ب- عدد غرامات ثايوكبريتات الصوديوم المذابة في 1L من هذا المحلول .

ج : أ. 0.24 N ؛ ب. 37.92 g

ما كتلة كبريتات الباريوم BaSO_4 ($M = 233\text{g/mol}$) التي تترسب تماماً عند مزج كمية كافية من محلول BaCl_2 ($M = 208\text{g/mol}$) مع 100mL من حامض الكبريتيك ($M = 98\text{g/mol}$). علماً بأن 20mL من نفس الحامض تحتاج إلى 16mL من NaOH تركيزها 0.10M لمعادلته.

ج: 0.932g