مثال// جد السنتمترات المكعبة (ملليترات) من حامض الكبريتيك المركز الذي كثافته (وزنه النوعي) 1.84 والذي تكون نسبة الحامض فيه 96% اللازمة لتحضير 5لتر من حامض الكبريتيك الذي عياريته 0.1N ؟

$$N = \frac{\% \times sp.gr \times 1000}{M.wt} = \frac{100 \times 1.84 \times 1000}{\frac{98}{2}} = 36.04\ N\ \left(\frac{mEq.}{ml}\right)$$

$$(N_1\ V_1)_{conc.} = (N_2\ V_2)_{diln.}$$
$$36.04 \times V_1 = 0.1 \times 5000$$
$$V_1 = 13.8\ ml$$

((العلاقة بين المولارية والعيارية))

$$N = M \times Eq$$

مثال// احسب عيارية محلول $Bi(NO_3)_3$ الذي مولاريته 0.2 مولاري ؟

$$N = M \times Eq$$
$$N = 3 \times 0.2 = 0.6\ N$$

مثال// احسب مولارية محلول $Al_2(SO_4)_3$ الذي عياريته 0.3 N . ؟

5. **التركيز بالنسبة المئوية الوزنية** Weight Percentage Conc. %W/W

التركيز المئوي الوزني أو النسبة المئوية الوزنية %w/w هو عدد غرامات المذاب في 100 غم من المحلول .

$$\%W/W = \frac{\text{Wt. of Solute}}{\text{Wt. of Solution}} \times 100$$

مثال// احسب النسبة المئوية الوزنية لمحلول حضر بإذابة 5,0غم من نترات الفضة في 100مل من الماء مفترضاً كثافة الماء تساوي (1غم/سم^3) ؟

$$\frac{wt}{wt}\ \% = \frac{\text{wt. gm (solute)}}{\text{wt. gm (solution)}} \times 100$$

$$\frac{wt}{wt}\ \% = \frac{5.0\ gm}{5.0gm + 100ml \times 1gm/ml} \times 100 = 4.76\ \%$$

6. **التركيز بالنسبة المئوية الحجمية** Volume Percentage Conc. %V/V

التركيز المئوي الحجمي أو النسبة المئوية الحجمية %v/v هو عدد ملليلترات المذاب في 100 مل من المحلول .

$$V/V\% = \frac{\text{V. of Solute(ml)}}{\text{V. of Solution(ml)}} \times 100$$

مثال// احسب النسبة المئوية الحجمية لمحلول حضر بإذابة 50,0 مل من الكحول المثيلي إلى 200مل من الماء مع الافتراض إن الحجوم قابلة للإضافة ؟

$$\frac{V}{V}\ \% = \frac{50.0}{50.0 + 200} \times 100 = 20\ \%$$

7. **التركيز بالنسبة المئوية للوزن /الحجم** W/V Percentage Conc. %W/V

$$\%W/V = \frac{\text{Wt. of Solute(gm)}}{\text{V. of Solution(ml)}} \times 100$$

مثال: احسب مولارية محلول NaCl إذا كانت النسبة المئوية للوزن/الحجم w/v%تساوي 0.85% ؟

الحل: M.Wt. of NaCl = 58.5 gm/mole

بما ان w/v% تعني عدد غرامات المذاب في 100مل من المحلول لذلك فان 100 مل من المحلول يحتوي على 0.85 غم من NaCl

أو أن يتم استخدام العلاقة التالية :

$$\%W/V = \frac{\text{Wt. of Solute(gm)}}{\text{V. of Solution(ml)}} \times 100$$

ويتم بعدها حساب المولارية من العلاقة التالية :

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

$$M = \frac{0.85}{58.5} \times \frac{1000}{100} = 0.145 \text{ Mole/L (Molar)}$$

مثال// ما عدد غرامات NaCl الذي يحتوي حجم مقداره 500مل من محلول السلاين الاعتيادي الذي نسبة الوزن الى الحجم فيه 0,859 % ؟

8.التركيز بالجزء لكل مليون **Part Per Million Conc. ppm**

$$ppm = \frac{\text{Wt. of Solute}}{\text{V. of Solution (ml)}} \times 1000000$$

ويقاس بوحدات(mg/L , microgram /ml , microgram µg /gm , ppm)

مثال: تم إذابة 16 غم من HNO3 في 84 مل من الماء ليعطي محلول16% . ماهو التركيز بوحدات الـ ppm ؟

الحل :

إن محلول16% HNO_3 يعني انه يتكون من (16غم HNO_3 +84غم H_2O)

$$ppm = \frac{\text{Wt. of Solute}}{\text{V. of Solution (ml)}} \times 1000000$$

$$ppm = \frac{16}{85} \times 1000000 = 10^6 \times 0.1905 \text{ (µg /ml) or (mg/L)}$$

9.التركيز بالجزء لكل بليون Part Per Billion Conc. ppb

$$ppb = \frac{\text{Wt. of Solute}}{\text{V. of Solution (ml)}} \times 1000000000$$

ويقاس بوحدات (nanogram ng/ml , nanogram ng/ml ,microgram µg/L)

الكسر المولي : **Mole Fraction (X)**

هو النسبة بين عدد مولات المذاب أو المذيب إلى العدد الكلي لمولات المذاب والمذيب .

$$X\ (\text{Solute}) = \frac{n\ (\text{Solute})}{n\ (\text{Solute}) + n\ (\text{Solvent})}$$

$$X\ (\text{Solvent}) = \frac{n\ (\text{Solvent})}{n\ (\text{Solute}) + n\ (\text{Solvent})}$$

$$X\ (\text{Solute}) + X\ (\text{Solvent}) = 1$$

مثال (1) :

احسب الكسر المولي لمكونات المحلول المكون من إذابة 20 غم من هيدروكسيد الصوديوم في 500 مل من الماء ؟

الحل :

عدد مولات $NaOH = \frac{20}{40} = 0.5$ مول

عدد مولات الماء $= \frac{500}{18} = 27.8$ مول

الكسر المولي لـ $NaOH = \frac{0.5}{0.5 + 27.8} = 0.0176$

الكسر المولي للماء $1 - 0.0176 = 0.983$

أو التعويض في القانون $\frac{27.8}{0.5 + 27.8} = 0.983$

مثال : لديك محلول ($C_6H_{12}O_6$ +ماء) وكان تركيز السكر فيه(15% by weight) . احسب وزن السكر والكسر المولي له ؟

عمليات التحليل الحجمي Volumetric Analysis

التسحيح:- Titration

تتضمن عملية التسحيح تفاعل حجم معين من المادة المراد تحليلها Analyte مع 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) .

وباستخدام معادلة التكافؤ الكيميائية : $C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2$

حيث ان C_1= تركيز المحلول القياسي (في السحاحة)
V_1 =حجم المحلول القياسي (النازل من السحاحة) اللازم لبلوغ نقطة التكافؤ
C_2= تركيز المادة المراد تحليلها
V_2 =حجم المادة المراد تحليلها

أنواع التسحيحات

1. **التسحيحات التعادلية أو تسحيح حامض - قاعدة Acid-Base Titration**

يتم تسحيح مركبات عضوية، لاعضوية، حوامض، أو قواعد (Analyte) مع محلول قياسي (حامض قوي مع قاعدة قوية) ويتم تعيين نقطة النهاية في هذه التسحيحات أما بإستخدام:-

أ. دليل مناسب Indication .

ب. متابعة التغيير الحاصل في الحامضية (الأس الهيدروجيني) PH .

2. **الترسيب Precipitation**

في هذا النوع من التسحيحات يتم تفاعل المادة المراد تحليلها مع المحلول القياسي فتتكون نواتج غير ذائبة (مترسبة) .

مثل تسحيح أيونات الكلوريد Cl^{-1} مع محلول نترات الفضة $AgNO_3$.

$$AgNO_3 + Cl^{-1} \rightarrow AgCl + NO_3^{-1}$$

ويمكن استخدام دلائل لمتابعة نقطة النهاية كما يمكن متابعة فرق الجهد الكهربائي للمحلول

3. **تكوين المعقدات** Complex Formation

في هذه الحالة يدعى المحلول القياسي (المسحح Titrant) بالكاشف المعقد Complexing Agent أو (كاشف مخلبي Chelating Agent) يعمل على تكوين معقدات ذائبة في الماء مع المادة المراد تحليلها .

كما يمكن استخدام بعض الدلائل مثل EDTA (اثيلين ثنائي الأمين رباعي الخليك) لتكوين معقدات ملونة مع أيون الفلز.

4. **تسحيحات التأكسد – الأختزال .Oxidation-Red**

وتتضمن تسحيح العامل (الكاشف) المؤكسد Oxidizing Agent مع الكاشف (العامل) المختزل Reducing Agent .والعكس صحيح .. وهنا يجب أن يكون فرق الجهد بينهما كبير لغرض جعل التفاعل متكاملاً ويعطي نقطة نهاية حادة .

ويمكن استخدام دلائل مناسبة أو وسائل كهربائية لتمييز نقطة النهاية .

1. التسحيحات التعادلية Neutralization Titration :-

وتسمى أيضا" بـ تسحيحات الحامض – القاعدة Acid-Base Titration :-

وهي التسحيحات المتضمنة تفاعل حامض أو ملح حامضي مع قاعدة أو ملح قاعدي لتكوين ملح وماء أي حتى الوصول الى وسط متعادل (PH≈7) لذلك سميت بتسحيحات التعادل .

$$Acid + Base \rightarrow Salt + Water$$

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

وبهذا الصدد نجد من المفيد مراجعة بعض المعلومات الخاصة بالحوامض والقواعد .

الحوامض والقواعد

1. مفهوم أرينيوس :- Arrhenius

الحامض هو المادة التي تطلق ايون الهيدروجين H^+ في محلولها المائي.

$$\mathbf{HCl \rightarrow H^+ + Cl^-}$$

أي إن صفة الحامضية في المحاليل المائية للحوامض تعزى الى وجود ايون الهيدروجين $\mathbf{H^+}$ الناتج من تفكك جزيئات الحامض .

القاعدة:- هي المادة التي تطلق على ايون الهيدروكسيد OH^- في محلولها المائي .

$$\mathbf{NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-}$$

أي إن صفة القاعدية في المحاليل المائية للقواعد تعزى الى وجود ايون الهيدروكسيد $\mathbf{OH^-}$ الناتج من تفكك جزيئات القاعدة .

كما يتحد الماء مع نفسه حيث إن جزيئة من الماء تفقد بروتوناً (H^+) الى الجزيئة الثانية بتفاعل عكسي (يصل الى حالة التوازن الديناميكي) ويسمى هذا التفاعل بالتحلل البروتوني الذاتي Autoprotolysis .

$$\mathbf{H_2O + H_2O \rightleftharpoons \underset{\text{ايون موجب cation}}{H_3O^+} + \underset{\text{ايون سالب anion}}{OH^-}}$$

2 . مفهوم برونشتد ولوري:- Bronsted and Lowry

الحامض:- هي المادة التي لها ميل لفقدان بروتون (H^+) ايون الهيدروجين .

القاعدة:- هي المادة التي لها ميل لاكتساب بروتون (H^+) ايون الهيدروجين .

مثال: في جزيئة كلوريد الهيدروجين HCL تعتبر جزيئة HCL حامض حيث تفقد بروتون أما جزيئة الماء H_2O فتعتبر قاعدة لاكتساب بروتون .

$$\underset{\text{حامض}}{\mathbf{HCl}} + \underset{\text{قاعدة}}{\mathbf{H_2O}} \leftrightarrow \underset{\text{حامض قرين}}{\mathbf{H_3O^+}} + \underset{\text{قاعدة قرينة}}{\mathbf{Cl^-}}$$

- وبنفس الطريقة للمعادلة (التفاعل العكسي) فإن ايون الهيدرونيوم H_3O^+ يعتبر حامض لأنه يفقد بروتون ويسمى بالحامض القرين للقاعدة (جزيئة الماء) وكذلك يميل ايون الكلوريد Cl^- لاكتساب البروتون فهو قاعدة ويسمى بالقاعدة القرينة للحامض HCl .

- **الحامض القرين**:- هو المادة الناتجة بعد اكتساب القاعدة (برونشتد) لبروتون .
- **القاعدة القرينة**:- هي المادة الناتجة بعد فقدان الحامض (برونشتد) لبروتون .

ملاحظة:- يشابه سلوك حامض الهيدروكلوريك HCl مع الماء حامض النتريك وحامض الكبريتيك والخليك والهيدروبروميك والحوامض الأخرى .

- كلما كان الحامض مستعداً لفقدانه بروتونه أكثر كان الحامض (أقوى) وتكون قاعدة القرينة أضعف. كذلك كلما كانت القاعدة قوية فحامضها القرين ضعيف .

$$\underset{\text{حامض قوي}}{HCl} + \underset{\text{قاعدة ضعيفة}}{H_2O} \rightarrow \underset{\text{حامض قرين قوي}}{H_3O^+} + \underset{\text{قاعدة قرينة ضعيفة}}{Cl^-}$$

قسمت الحوامض حسب برونشتد الى:-

حوامض قوية	حوامض متوسطة القوة	حوامض ضعيفة
حامض الكبريتيك H_2SO_4	حامض الكبريتوز H_2SO_3	حامض الخليك CH_3COOH
حامض النتريك HNO_3	حامض النتروز HNO_2	حامض هيدروسيانيك HCN
حامض والهيدروبروميك HBr	حامض الفسفوريك H_3PO_4	حامض هيدروفلوريك HF
حامض الهيدروكلوريك HCl		

س// كيف يتفكك حامض الكبريتيك بالماء ؟

يتفكك حامض الكبريتيك بالماء كما يلي :-

$$\underset{\text{حامض}}{H_2SO_4} + \underset{\text{قاعدة}}{H_2O} \rightarrow \underset{\text{قاعدة قرينة}}{HSO_4^-} + \underset{\text{حامض قرين}}{H_3O^+}$$

$$\underset{\text{حامض}}{HSO_4^-} + \underset{\text{قاعدة}}{H_2O} \rightarrow \underset{\text{قاعدة قرينة}}{SO_4^{-2}} + \underset{\text{حامض قرين}}{H_3O^+}$$

أجب عن الأسئلة التالية :-

1. ما القاعدة القرينة لـ H_2SO_4 (ج) HSO_4^- .

2. ما الحامض القرين لجزيئة الماء (ج) H_3O^+ .

س // بين الحوامض والقواعد وقارنهما في ضوء مفهوم برونشتد :-

$$HNO_3 + H_2O \rightarrow H_3O^+ + NO^-_3$$

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH^+_4 + OH$$

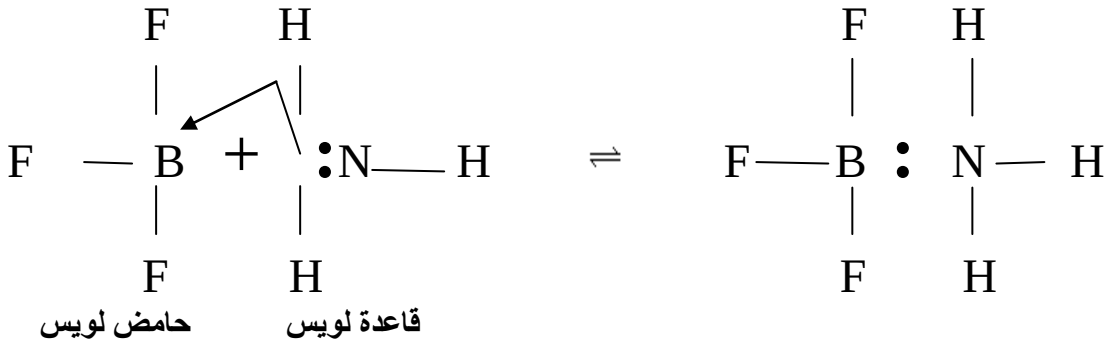
س // ما القاعدة القرينة للجزيئات والايونات التالية:-

CH_3COOH , H_2O , H_3PO_4 , HNO_2 , HI , $H_2PO_4^{-1}$, HPO_4^{-2} , NH_4^{+1} , HSO_4^{-1} , H_2CO_3 ?

3. مفهوم لويس:- Lewis

الحامض:- هو المادة التي تستطيع أن تتقبل زوج من الالكترونات .

القاعدة:- هي المادة التي تستطيع تقديم زوج من الالكترونات الحرة .



تعتبر جزيئة الأمونيا قاعدة بمفهوم لويس لوجود زوج حر (غير مشترك) من الالكترونات على ذرة النتروجين . ويعتبر ثلاثي فلوريد البورون حامض لأن ذرة البورون غير مكتملة الالكترونات حيث تحتوي على (6 الكترونات) في غلافها الخارجي فهي بحاجة الى إلكترونين لإشباع غلافها الخارجي ويتم ذلك بتقبلها الزوج الحر من الالكترونات على ذرة نتروجين الأمونيا وإشباع غلافها الخارجي بتكوين آصرة تناسقية .

ملاحظة:- إن ذرة النتروجين في جزيئة الأمونيا لم تفقد زوج الالكترونات الحر وإنما شاركت بهذا الزوج ذرة البورون في BF_3 .

المواد الامفوتيرية:- هي المواد التي تسلك سلوكاً حامضياً عند تفاعلها مع القواعد وتسلك سلوكاً قاعدياً عند تفاعلها مع الحوامض . مثل(هيدروكسيدات بعض الفلزات ــ هيدروكسيد الخارصين $Zn(OH)_2$ ، هيدروكسيد الألمنيوم $Al(OH)_3$ ، هيدروكسيد الرصاص $Pb(OH)_2$ ، وهيدروكسيد الكروم $Cr(OH)_3$).

السلوك الامفوتيري للماء:-

يعتبر الماء مادة امفوتيرية حيث :

1- يسلك سلوك قاعدي عند تفاعله مع الحوامض $HNO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + NO_3^-$
حامض قاعدة

2- يسلك سلوك حامضي عند تفاعله مع القواعد $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$
قاعدة حامض

لاحظ إن الماء يسلك سلوك حامض ثم قاعدة لذلك يسمى بـ (مادة امفوتيرية) Amphoteric (المادة التي لها القابلية على فقدان وأكتساب البروتونات في تفاعلات منفصلة مع مادتين مختلفتين في الخواص) مثل الماء والكحولات وبعض الهيدروكسيدات الفلزية .

$$\underset{\text{Acid}}{H_2O} + \underset{\text{Base}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{Acid}}{H_3O^+} + \underset{\text{Base}}{OH^-}$$

أما الامفوليتات Ampholytes (هي المواد التي تحتوي مجموعتين حامضية وقاعدية في نفس الجزيئة كالحوامض الأمينية Amino Acid) .

$$NH_2RCOOH + H_3O^+ \rightleftharpoons N^+H_3RCOOH + H_2O$$
$$NH_2RCOOH + OH^- \rightleftharpoons NH_2RCOO^- + H_2O$$

الالكتروليت (المادة الالكتروليتية)Electrolyte :- هي المادة التي تتأين الى ايونات موجبة وسالبة لذلك توصل التيار الكهربائي وتصنف الى :-

أ- **الكتروليات قوية Strong Electrolyte** :- تتفكك تفككاً تاماً (تأين تام) الى ايونات موجبة وسالبة أي حتى تنتهي المادة تماماً .

$$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$$
$$NaOH \rightarrow Na^+ + OH$$

-

ب- **الكتروليات ضعيفة Weak Electrolyte** :- هي المادة التي تتفكك (تتأين) بصورة جزئية Partial (نسبة معينة) الى ايونات موجبة وسالبة لذلك فهي ضعيفة أو رديئة التوصيل الكهربائي .

$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$$
$$NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$
$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$
$$HCl + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Cl^-$$

مثال// وجد أن 15مل من محلول حامض الكبريتيك يتعادل بإضافة 10مل من محلول هيدروكسيد المغنيسيوم 0.1 مولاري فما هي مولارية الحامض ؟

$$C_1 \times V_1 \text{ (eq.}_1\text{)} = C_2 \times V_2 \text{ (Eq.}_2\text{)}$$
$$Mg(OH)_2 \qquad H_2SO_4$$

$$1 \times 10 \times 2 = C_2 \times 15 \times 2 \rightarrow C_2 = \frac{0.1 \times 10 \times 2}{15 \times 2} = 0.066 \text{ Mole/l}$$

مثال// تعادل 0.320 غم من حامض مذاب في 50مل من الماء مع 32.5مل محلول 0.125 مولاري هيدروكسيد الصوديوم فإذا علمت بأن الحامض يحتوي على ذرة هيدروجين واحدة قابلة للتأين فما وزنه الجزيئي ؟

$$C_1 \times V_1 \text{ (eq.}_1\text{)} = C_2 \times V_2 \text{ (Eq.}_2\text{)}$$
$$\text{NaOH} \qquad \text{Acid}$$

$$0.125 \times 32.5 \times 1 = C2 \times 50 \times 1 \rightarrow C_2 = 0.08125 \text{ M الحامض}$$

$$\text{Molarity} = \frac{\text{Wt(gm)}}{\text{M.Wt}} \times \frac{1000}{\text{V (ml or cm}^3\text{)}}$$

$$\text{Molarity} = \frac{0.320}{\text{M.Wt}} \times \frac{1000}{50}$$

$$\text{M.Wt} = 78.77 \text{ gm/mole}$$

أسئلة

س1// سحح 20مل من حامض الكبريتيك تركيزه 0.2 مولاري مع 0.8 مولاري هيدروكسيد الصوديوم فكم مللتر من القاعدة استهلك للتعادل ؟

س2// تعادل 10مللتر من محلول حامض ثلاثي البروتون تركيزه 0.1 مولاري مع 15مللتر من محلول هيدروكسيد الصوديوم احسب وزن القاعدة المتفاعلة ؟
و.ذ Na=32 , H=1 , O=16

س3// احسب عدد مولات ايونات الهيدروكسيد في مول واحد من محلول قاعدة تركيزه 0،1 مولاري يتعادل 10مل منها مع 20مل من حامض ثنائي البروتون تركيزه 0،5 مولاري ؟

ثابت التأين الذاتي للماء K_W

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

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

$$K\,[H_2O] = [H^+][OH^-]$$

$$K_W = K\,[H_2O]$$

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

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

الأس الهيدروجيني (الدالة الحامضية) PH Value

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

$POH = -Log [OH^-]$
$[OH^-] = 10^{-POH}$

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

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

ثابت التوازن لزوج حامض- قاعدة :-
يمكن كتابة قانون ثابت التوازن لأي تفاعل عكسي وتميله بالعلاقة التالية:

$$aXY \rightleftharpoons bX + cY$$

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

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

ثابت تفكك (تأين) الحامض Ka

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

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