التحليل الحجمي
Volumetric Analysis

- التسحيح Titration
- الحوامض والقواعد Acids and Bases
- ثابت التاين الذاتي للماء Kw

Volumetric Analysis عمليات التحليل الحجمي

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 .

A- 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 .

$$\text{Acid} + \text{Base} \rightarrow \text{Salt} + \text{Water}$$
$$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$$

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

الحوامض والقواعد Acids and Bases

1. مفهوم أرينيوس :- Arrhenius

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

$$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$$

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

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

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

أي إن صفة القاعدية في المحاليل المائية للقواعد تعزى الى وجود ايون الهيدروكسيد 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 .

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

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 .

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

- 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 .

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

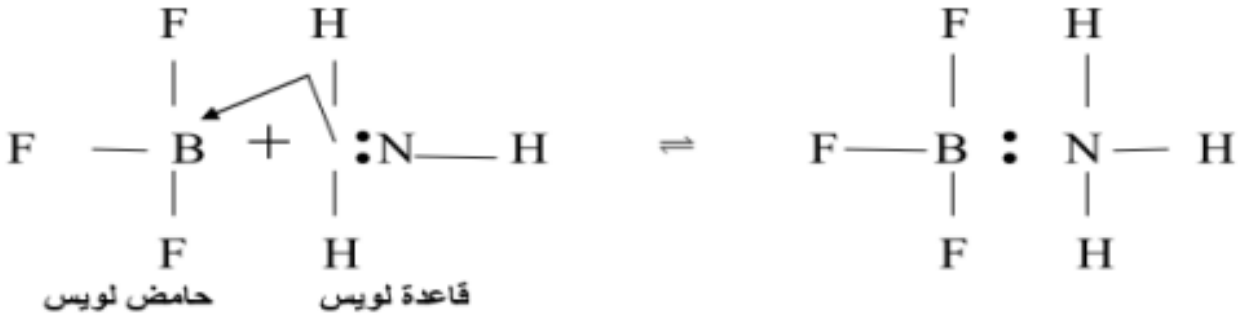
قسمت الحوامض حسب برونشتد الى:-

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		

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 .

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 :

- يسلك سلوك قاعدي عند تفاعله مع الحوامض

$$\underset{\text{حامض}}{HNO_3} + \underset{\text{قاعدة}}{H_2O} \rightleftharpoons H_3O^+ + NO_3^-$$

- يسلك سلوك حامضي عند تفاعله مع القواعد

$$\underset{\text{قاعدة}}{NH_3} + \underset{\text{حامض}}{H_2O} \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

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 .

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

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 ؟

$$C_1 \times V_1\ (eq._1)\ (Mg(OH)_2) = C_2\ (H_2SO_4) \times V_2\ (Eq_2)$$

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

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 ؟

$$C_1 \times V_1\ (eq._1)\ (NaOH) = C_2\ (Acid) \times V_2\ (Eq_2)$$

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

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

$$0.08125 = \frac{0.320}{\text{M.Wt}} \times \frac{1000}{50}$$

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

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 $[H^+] > 10^{-7}$ or $[OH^-] < [H^+]$

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

الأس الهيدروجيني (الدالة الحامضية) PH Value

$$PH = -\text{Log}\,[H^+]$$

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

$$POH = -\text{Log}\,[OH^-]$$

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

$$PH + POH = 14$$

$$PK_W = PH + POH = 14$$

$$-\text{Log}\,K_W = -\text{Log}\,[H^+] + (-\text{Log}\,[OH^-])$$

$$PK_W = -\text{Log}\,K_W$$

في المحاليل المتعادلة $7 = POH = PH$

في المحاليل الحامضية $(0 \rightarrow 7)$ $7 > PH$

في المحاليل القاعدية $(7 \rightarrow 14)$ $7 < PH$

مثال// أحسب P^H ، P^{OH} وتركيز ايون الهيدروكسيل لمحلول التركيز المولاري لأيون الهيدروجين = 5×10^{-3} M ؟

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

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

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

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

or $\quad PH + POH = 14$

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

أصناف للأملاح :-

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

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

$$Na_2SO_4 + 2H_2O \rightarrow 2NaOH + H_2SO_4$$

ملح متعادل — قاعدة قوية — حامض قوي

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

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

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

$$PH = POH = 7$$

(ب) **الأمـلاح القاعديـة** : وهـي الأمـلاح المشـتقة مـن حـامض ضـعيف وقاعـدة قويـة (ويكـون محلولها المائي قاعديا")مثل خلات الصوديوم و فورمات الصوديوم:-

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

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

معادلة عامة $\underset{\text{ملح حامضي}}{CuSO_4} + H_2O \rightarrow \underset{\text{قاعدة ضعيفة}}{Cu(OH)_2} + \underset{\text{حامض قوي}}{H_2SO_4}$

(د) **الأملاح المشتقة من قاعدة ضعيفة وحامض ضعيف مثل خلات الأمونيوم و فورمات الأمونيوم حيث يكون محلولها المائي أما (متعادلا" إذا كان $K_a = K_b$) أو أن يكون حامضيا" أو قاعديا" (إذا كان K_a لايساوي K_b) وان K_h لا يعتمد على تركيز الملح C ؟**

مع أطيب الأمنيات