

251- chem

Analytical Chemistry for non major

First Mid Term
(15 marks)

Second Mid Term
(15 marks)

Lab
(30 marks)

Mid term
(30 marks)

Final
(40 marks)

المرجع : مبادئ الكيمياء التحليلية، أ.د. سعد الطمره

251-Chem

Instructor: **Dr. Amal AL-Mohaimeed**

Office location: Blg. **5**, T floor, Room No. **188**

Office hours: **Sun, Tues, Thurs 9:00-10:00** Email address:
muhemeed@ksu.edu.sa

Total Contact Hours: **14 weeks x 2 hrs Theory**

(Sun, Tues, 8-9)

14x 2 hrs Lab (Thurs 11-1)

Mid Term Exam: (First mid-term: Sun, 19/5, 8-9)

(Second mid-term: Sun, 25/6, 8-9)



الكيمياء التحليلية

**Analytical Chemistry for
non major**

فوائد الكيمياء التحليلية

- ✓ التعرف على المواد الكيميائية العضوية وغير العضوية وكذلك العناصر المختلفة.
- ✓ تحديد شكل المركب وصيغته الكيميائية.
- ✓ ايجاد الأوزان الجزيئية للمركبات الكيميائية
- ✓ خدمة الصناعة والزراعة والطب وغيرها

فروع الكيمياء التحليلية

```
graph TD; A[فروع الكيمياء التحليلية] --> B[التحليل الكيفي  
Qualitative Analysis]; A --> C[التحليل الكمي  
Quantitative Analysis]; C --> D[تحليل وزني  
Gravimetric Analysis]; C --> E[تحليل حجمي  
Volumetric Analysis];
```

التحليل الكيفي

Qualitative Analysis

التحليل الكمي

Quantitative Analysis

تحليل وزني

Gravimetric Analysis

تحليل حجمي

Volumetric Analysis

المحاليل

Solutions



تكوين المحلول Solution formation

المحلول خليط متجانس يتكون من مادتين أو أكثر حيث تتشتت الجزيئات، ويتكون المحلول من مذيب solvent ومذاب solute يعتبر الماء من أشهر المذيبات. هناك مذيبات أخرى مثل الأحماض المخففة والمذيبات العضوية



الذوبانية Solubility

عملية تسبق تكوين المحلول حيث يجب إذابة المادة في المذيب المناسب.

وتعرّف الذوبانية بأنها كمية المادة اللازمة لإشباع ١٠٠ جرام من المذيب عند درجة حرارة معينة.

العوامل المؤثرة على الذوبانية

✓ درجة الحرارة

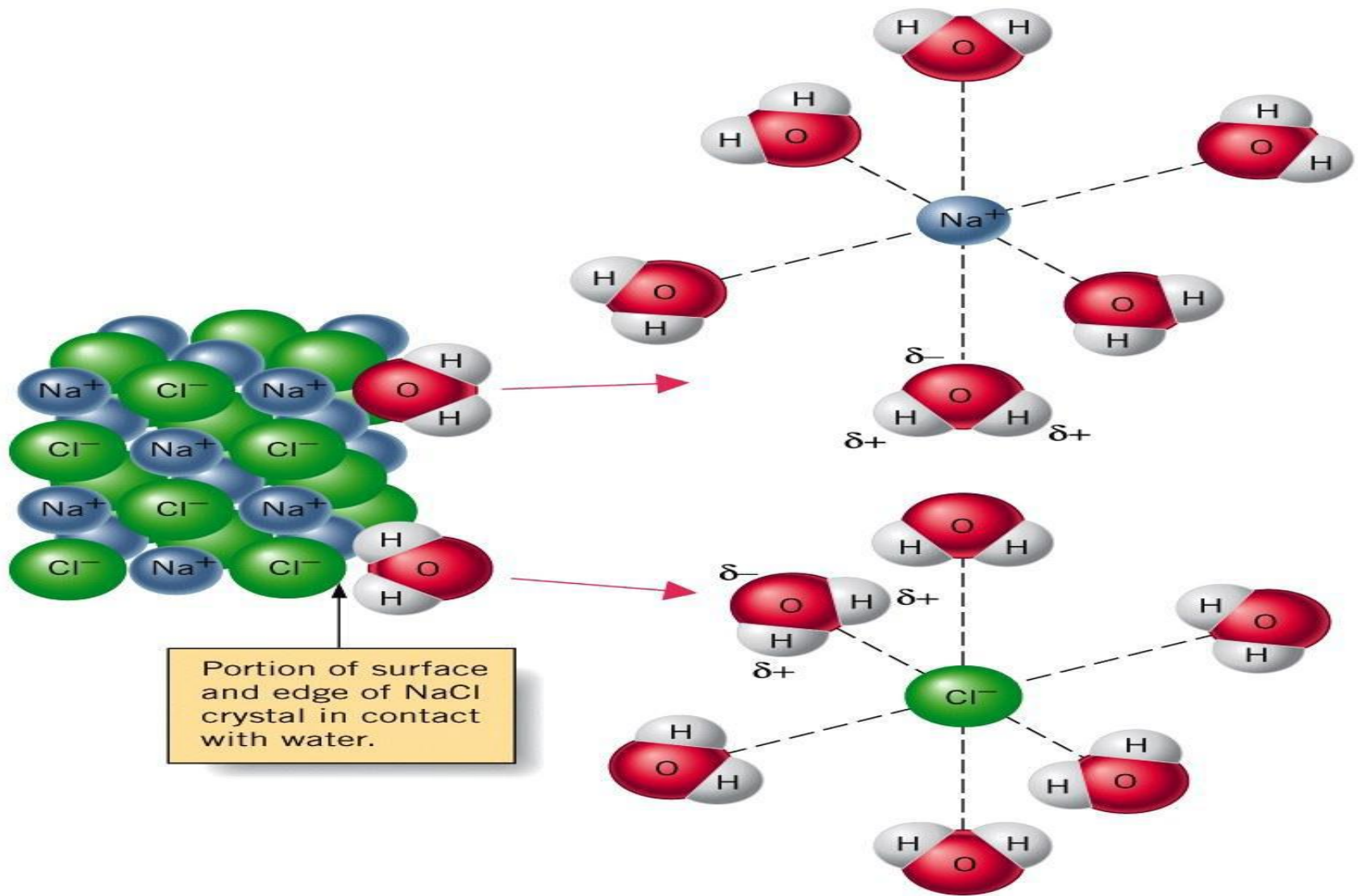
✓ خواص المذاب والمذيب

✓ الضغط



ذوبانية المحاليل المائية

- ✓ الماء اهم المذيبات، وهو وسط جيد لكثير من التفاعلات الكيميائية.
- ✓ جزيء الماء يتكون من ذرتي هيدروجين وذرة أكسجين.
- ✓ جزيء الماء قطبي نظرا لأختلاف السالبية الكهربائية بين الأكسجين والهيدروجين.
- ✓ الروابط في جزيء الماء روابط هيدروجينية
- ✓ في عملية الأذابة تتحطم الروابط الهيدروجينية في الماء والشبكة البلورية في المادة المذابة وتقترب جزيئات المذاب الى جزيء الماء.
- ✓ اذا كان تجاذب جزيئات المذاب الى جزيء الماء أقل من انجذاب ذرات المادة نفسها فإنها لاتذوب في الماء والعكس بالعكس.
- ✓ هناك مركبات أيونية (ايونات موجبة وسالبة) ومركبات غير أيونية ترتبط بقوى بين جزيئية Intermolecular forces



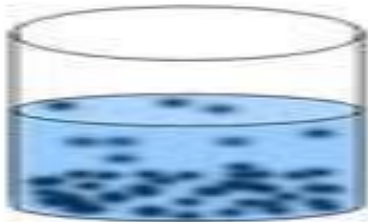
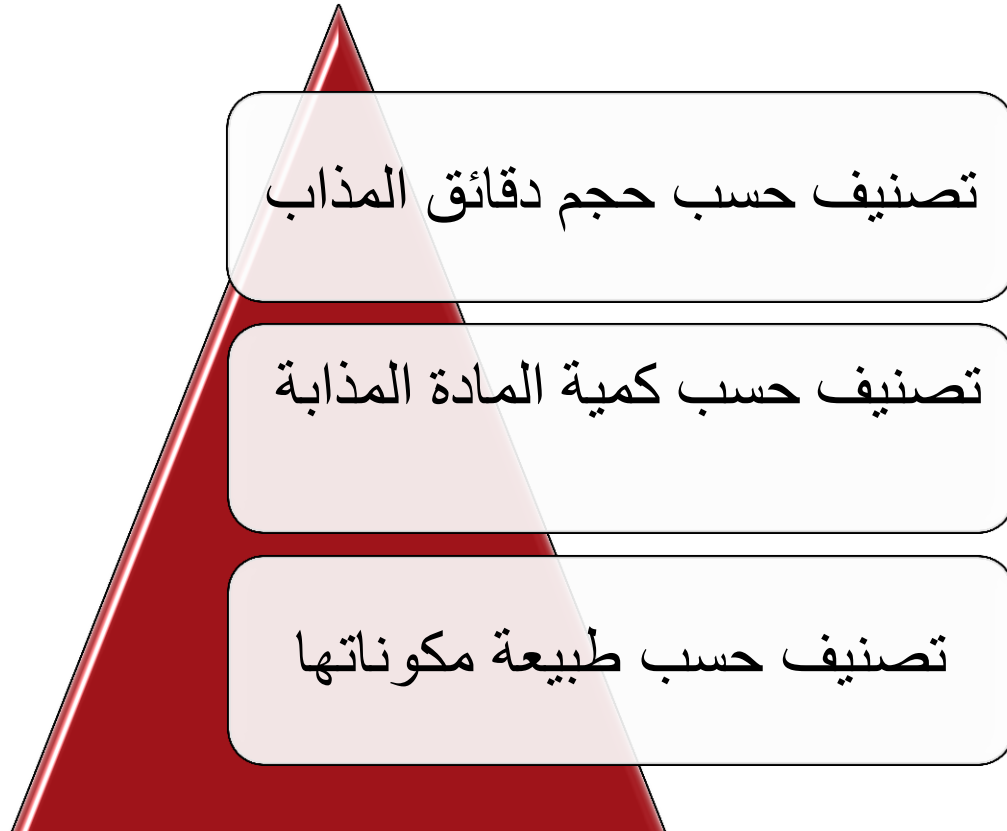
الإلكتروليتات واللاإلكتروليتات

▶ عندما تتأين المركبات الأيونية في الماء، فإنه ينتج أيونات موجبة وسالبة ولذا فإن محاليلها موصلة للتيار الكهربائي وتسمى **الإلكتروليتات**.

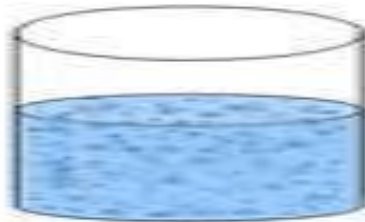
الإلكتروليتات Electrolytes نوعان:

- ▶ الكتروليتات قوية تتأين تأين كامل ولها قوة توصيل كبيرة
- ▶ الكتروليتات ضعيفة لا تتأين تأين كامل وقوة توصيلها ضعيفة
- ▶ المركبات التي لا تتأين في الوسط المائي تسمى باللاإلكتروليتات ومحاليلها غير موصلة.

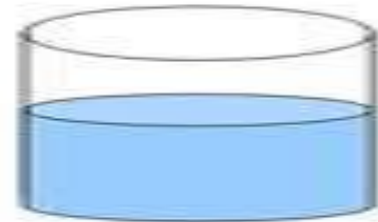
تصنيف المحاليل Classification of solutions



المعلق



الغروي



المحلول الحقيقي

تصنيف المحاليل Classification of solutions

المحلول الحقيقي

Real solution

تصنيف المحاليل
حسب حجم دقائق
المذاب

المحلول الغروي

Colloidal solution

المحلول المعلق

Suspended solution

تصنيف المحاليل Classification of solutions

المحلول غير المشبع

Unsaturated
solution

تصنيف المحاليل
حسب كمية المادة
المذابة

المحلول فوق التشبع

Super saturated
solution

المحلول المشبع

Saturated
solution

تصنيف المحاليل Classification of solutions

تصنيف المحاليل حسب
طبيعة مكوناتها

غاز في غاز (الهواء الجوي)

غاز في سائل (ماء + CO_2)

غاز في صلب ($\text{H}_2 + \text{Pt}$)

سائل في سائل (ماء + كحول)

صلب في سائل (سكر + ماء)

صلب في صلب (السبائك المعدنية)

طرق التعبير عن التركيز للمحاليل

الطرق الفيزيائية Physical methods

✓ **التركيز جرام/ لتر** وهو يعبر عن عدد الجرامات من المذاب في لتر من المحلول، ويرمز له g/L ويسمى بالقوة Strength ويحسب من العلاقة التالية:

$$\text{القوة} = \frac{\text{وزن المذاب بالجرام}}{\text{حجم المحلول باللتر}}$$

التركيز بالجزء من المليون ppm وهو عدد المليجرامات من المذاب في كيلوجرام من المحلول أو عدد الميكروجرامات من المذاب في مللي لتر من المذيب ويحسب من العلاقة التالية:

$$\text{الجزء من المليون } \mu g/ml = \frac{\text{وزن المذاب بالميكروجرام}}{\text{حجم المحلول بالمللي لتر}}$$

▶ **التركيز بالجزء من البليون ppb** وهو عدد الميكروجرامات في الكيلوجرام ويحسب من العلاقة التالية

$$\text{الجزء من البليون } \mu\text{g/kg} = \frac{\text{وزن المذاب بالميكروجرام}}{\text{وزن المحلول بالكيلوجرام}}$$

النسبة المئوية Percentage

وهنا يكون حجم المذيب مئوياً وينقسم الى عدة أقسام:

❖ النسبة المئوية الحجمية (v/v) وهي عدد ملل من المذاب في ١٠٠ جرام من المذيب.

❖ النسبة المئوية الوزنية (w/w) عدد الجرامات المذابة في ١٠٠ جرام من المذيب.

❖ النسبة المئوية الوزنية الحجمية (w/v) عدد الجرامات المذابة في ١٠٠ ملل من المحلول.

الطرق الكيميائية Chemical Methods

- ▶ التركيز الفورمالي
- ▶ التركيز العياري
- ▶ التركيز المولاري

نستنتج مما سبق العلاقات الآتية :

عدد المولات = التركيز المولارى \times حجم المحلول باللتر

$$n = M \times V$$

عدد المليمولات = التركيز المولارى \times حجم المحلول بالملييلتر

الوزن بالجرام = عدد المولات \times الوزن الجزيئي

الوزن بالجرام = التركيز المولارى \times حجم المحلول باللتر \times الوزن الجزيئي

الوزن بالمليجرام = عدد المليمولات \times الوزن الجزيئي

الوزن بالمليجرام = التركيز المولارى \times حجم المحلول بالملييلتر \times الوزن الجزيئي

التركيز المولارى = عدد المولات

الحجم باللتر

التركيز المولارى = عدد المليمولات

الحجم بالملييلتر

تمرين ١ : احسب عدد المليمولات الموجودة في ٢٠ ملجم من اليوريا

- ▶ No. of moles = m/MM
- ▶ Molar mass of $NH_2CONH_2 = 60 \text{ mg/mmol}$
- ▶ No. of moles = $20/60 = 0.33 \text{ mmol}$

تمرين ٢ : احسب عدد المليمولات الموجودة في ١١,٧ جم من كلوريد الصوديوم

- ▶ No. of moles = m/MM
- ▶ Molar mass of $NaCl = 40 \text{ mg/mmol}$
- ▶ No. of moles = $11.7 \times 1000/58.5 = 200 \text{ mmol}$

تمرين ٣: احسب التركيز المولاري لمحلول كربونات الصوديوم
(1.06 mg/mL)

$$MM \text{ NaCO}_3 = 106 \text{ g/mol} = \text{mg/mmol}$$

$$M = n/V$$

$$n = m/MM$$

$$n = 1.06/106 = 0.01 \text{ mmol}$$

$$M = 0.01/1 = 0.01 \text{ molar}$$

تمرين ٤: كم جراماً من اليود يلزم لتحضير ١٠٠ مل من محلول تركيزه 0.1 N من اليود

الوزن المكافئ = الوزن الجزيئي / عدد الإلكترونات

$$127 = 254 / 2 =$$

عدد الأوزان المكافئة = العيارية × الحجم بالملل

الوزن بالملجم = العيارية × الحجم بالملل × الوزن المكافئ
الوزن المكافئ

$$100 \times 0.1 \times 127 =$$

$$1270 = \text{ملليجرام}$$

$$1270 / 1000 = \text{الوزن بالجرام}$$

تمرين ٥: ما حجم الكحول في محلول يحتوي على ٢٠ منه إذا كان حجم المحلول يساوي ٢٥٠ مل.

$$\% \text{ of alcohol} = 20$$

$$20 = V_{\text{ml}} / 250 \times 100$$

$$V = 20 \times 250 / 100 = 50 \text{ mL}$$

تمرين ٦: كم عدد جرامات كلوريد الصوديوم في اللتر الواحد لمحلول تركيزه 0.2M

$$0.2\text{M} = 0.2 \text{ moles/L}$$

$$m = MM \times M \times V$$

$$58.5 \times 0.2 \times 1 = 117 \text{ g/L}$$

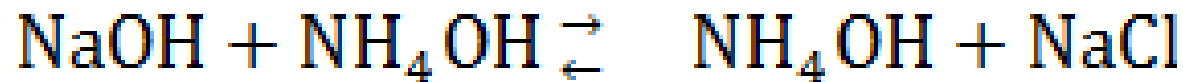
الاتزان الكيميائي

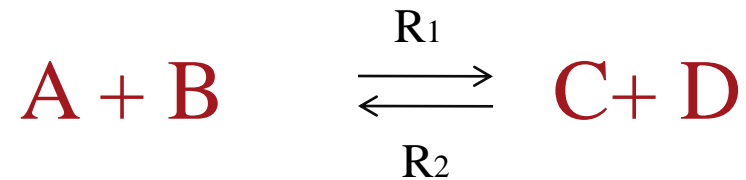
Chemical Equilibrium

الاتزان الكيميائي

نستدل على انتهاء التفاعل بـ :

- ▶ تنتج مادة صلبة
- ▶ يتصاعد غاز
- ▶ انواع التفاعلات :
- ▶ تفاعلات عكسية Irreversible reactions
- ▶ تفاعلات غير عكسية Reversible reactions





$$R_1 \propto [A][B]$$

$$R_2 \propto [C][D]$$

$$R_1 = K_1 [A][B]$$

$$R_2 = K_2 [C][D]$$

$$K_1 [A][B] = K_2 [C][D]$$

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{[C][D]}{[A][B]} = K$$

الاتزان الكيميائي

- ❖ التفاعل الكيميائي إما ان يكون عكسي أو غير عكسي
- ❖ ثابت الاتزان لايعطي فكرة عن سرعة التفاعل وانما يدل على اكتمال التفاعل
- ❖ ثابت الاتزان قيمة ثابتة بحيث اذا زاد احد التراكيز قل الآخر
- ❖ الوصول الى حالة الاتزان يعتمد على سرعة التفاعل وتختلف من تفاعل الى آخر

العوامل المؤثرة على سرعة التفاعل

درجة الحرارة

زيادة درجة الحرارة تزيد الطاقة الحركية للمواد المتفاعلة وتزيد فرص التصادم

الحوافز

الحفاز مادة تضاف الى المتفاعلات لزيادة سرعة التفاعل ويمكن ان تقلل من سرعة التفاعل

التركيز

زيادة تركيز المواد المتفاعلة يزيد من سرعة التفاعل

العوامل المؤثرة على الاتزان

التركيز

زيادة التركيز أو نقصانه لا تُغير من قيمة ثابت الاتزان ولكن وضع الاتزان سوف يتغير

درجة الحرارة

درجة الحرارة تؤثر على السرعة وبالتالي تؤثر على قيمة ثابت الاتزان

عندما يكون التفاعل الامامي ماص للحرارة ***endothermic***

تزداد قيمة ثابت الاتزان بزيادة درجة الحرارة والعكس صحيح للتفاعلات

الطاردة للحرارة ***exothermic***

العوامل المؤثرة على الاتزان

الحوافز

لها تأثير على سرعة التفاعل وبالتالي سرعة الوصول الى حالة الاتزان الا أنها لا تؤثر على قيمة ثابت الاتزان النهائية

الضغط

يؤثر على قيمة ثابت الاتزان وعلى وضعه وخاصة في تفاعلات الغازات حيث يتجه التفاعل مع زيادة الضغط الى تقليل الحجم

الأملاح

تزيد الأملاح من تفكك الإلكتروليتات الضعيفة وذوبانية الرواسب نتيجة للتجاذب الأيوني

المذيب

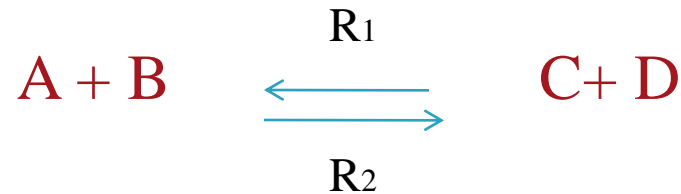
تعتمد قيمة ثابت الاتزان على طبيعة المذيب

قانون فعل الكتلة

law of Mass Action

ينص قانون فعل الكتلة لـ جيلدبرج-واجي Guldberg and waage
على أن معدل سير التفاعل يتناسب تناسبا طرديا مع حاصل ضرب تراكيز
المواد المتفاعلة كل مرفوع الى قوة تساوي عدد الجزيئات أو الأيونات
الظاهرة في معادلة التفاعل

قانون فعل الكتلة



$$R_1 \propto [A]^a [B]^b$$

$$R_1 = K_1 [A]^a [B]^b$$

$$R_2 \propto [C]^c [D]^d$$

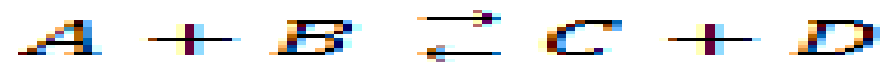
$$R_2 = K_2 [C]^c [D]^d$$

$$K_1 [A]^a [B]^b = K_2 [C]^c [D]^d$$

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = K$$

قاعدة لو شاتولييه le chatelier principle

تنص هذه القاعدة على أنه إذا تعرّض أي تفاعل في حالة اتزان كيميائي إلى تأثير خارجي مثل تغيير أحد تراكيز المواد المتفاعلة أو الضغط أو درجة الحرارة فإن التفاعل سيحفظ اتزانه الحقيقي ويُزيل هذا التأثير وتبقى K ثابتة



$$R_1 \propto [A]^a [B]^b$$

$$R_2 \propto [C]^c [D]^d$$

$$R_1 = K_1 [A]^a [B]^b$$

$$R_2 = K_2 [C]^c [D]^d$$

$$K_1 [A]^a [B]^b = K_2 [C]^c [D]^d$$

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = K$$



لديك التفاعل التالي:
 احسب ثابت الاتزان K له عندما:

$$[A] = 8 \times 10^{-2} \text{ g/mol/L}$$

$$[B] = 5.1 \times 10^{-2} \text{ g/mol/L}$$

$$[C] = 1.2 \times 10^{-3} \text{ g/mol/L}$$

$$[D] = 6.8 \times 10^{-2} \text{ g/mol/L}$$

$$K = \frac{[C]^2[D]^d}{[A]^2[B]^b}$$

$$K = \frac{[1.2 \times 10^{-3}]^2 [6.8 \times 10^{-2}]^d}{[8 \times 10^{-2}]^2 [5.1 \times 10^{-2}]^b}$$

$$K = 3 \times 10^{-4}$$

▶ **تمرين ٢** يتأين حمض الخل بنسبة ١,٧٣ % فإذا كان تركيز الحمض يساوي 0.058 M، احسب قيمة ثابت الاتزان K_a

▶ معادلة الاتزان: $CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$

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

▶ تركيز الخلات $[CH_3COO^-] = \frac{1.73}{100} \times 0.058 = 1.004 \times 10^{-3} M$

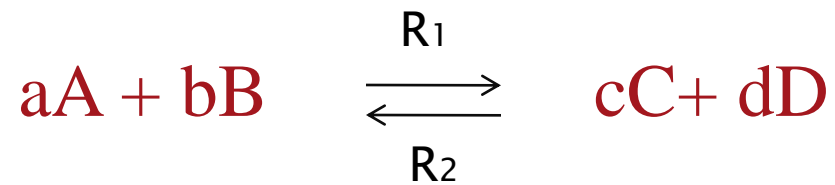
▶ ومن المعادلة يتضح: $[CH_3COO^-] = [H^+]$

▶ تركيز الحمض المتبقي = تركيز الحمض الأصلي - تركيز الخلات

$$[CH_3COOH] = 0.058 - 1.004 \times 10^{-3} = 5.69 \times 10^{-2} M$$

▶ ونحسب K_a

$$K_a = \frac{(1.004 \times 10^{-3})(1.004 \times 10^{-3})}{5.69 \times 10^{-2}} = 1.76 \times 10^{-5}$$



$$R_1 \propto [A][B]$$

$$R_2 \propto [C][D]$$

$$R_1 = K_1 [A][B]$$

$$R_2 = K_2 [C][D]$$

$$K_1 [A][B] = K_2 [C][D]$$

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{[C][D]}{[A][B]} = K$$

الاتزان في الأحماض والقواعد
Acid-Base Equilibrium



▶ الأحماض والقواعد Acids & Bases

▶ الأحماض من أهم المواد الكيميائية وتم دراستها وتعريفها

▶ تعريف أرهينيوس

▶ تعريف برونستد ولوري للأحماض

الأملاح Salts

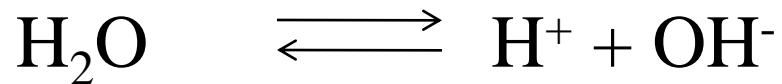
ملح مشتق من حمض قوي
وقاعدة ضعيفة (NH_4Cl)

ملح مشتق من حمض قوي
وقاعدة قوية (NaCl)

ملح مشتق من حمض
ضعيف وقاعدة ضعيفة
($\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$)

ملح مشتق من حمض
ضعيف وقاعدة قوية
(CH_3COONa)

الماء



- تأين الماء
- يتفاعل الماء كحمض وكقاعدة

الرقم الهيدروجيني

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] \quad \bullet$$

الرقم الهيدروجيني للماء

$$\begin{aligned} K_w &= [\text{H}^+] [\text{OH}^-] \quad \bullet \\ \text{p}K_w &= \text{pH} + \text{pOH} \quad \bullet \\ \text{pH} &= \text{pOH} = 7 \quad \bullet \end{aligned}$$

تأين الأحماض

تأين الأحماض
عديدة القاعدة

تأين الأحماض
الضعيفة

تأين الأحماض
القوية

تأين القواعد

تأين القواعد
عديدة
الحامضية

تأين القواعد
الضعيفة

تأين القواعد
القوية

تأين الأملاح

الأملاح
الهيدروجينية

الأملاح المشتقة
من حمض
ضعيف وقاعدة
ضعيفة

الأملاح
المشتقة من
حمض ضعيف
وقاعدة قوية

الأملاح
المشتقة من
حمض قوي
وقاعدة
ضعيفة

الأملاح
المشتقة من
حمض قوي
وقاعدة قوية



- هي محاليل تتميز بمقاومتها للتغير الهيدروجيني عند إضافة حمض قوي أو قاعدة قوية

المحاليل المنظمة

أنواعها

- محلول منظم حمضي
- محلول منظم قاعدي

تعريفها

- المنظم الحمضي:
حمض ضعيف وملحه لقاعدة قوية
- المنظم القاعدي:
قاعدة ضعيفة وملحها لحمض قوي

الترسيب وحاصل الإذابة

Precipitation and Solubility product

عملية الترسيب

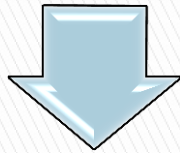
- تتم بتكوين مادة صلبة من تفاعل معين يحدث بين مادتين أو أكثر في الحالة السائلة وعند ظروف معينة

أمثلة

- ترسيب كلوريد الفضة بحمض الهيدروكلوريك
- ترسيب كبريتات الباريوم بمحلول الكبريتات



المرسبات الغير
عضوية



ترسيب أملاح
الحموض الضعيفة
شحيحة الذوبان



H_2S
 HCl
 NH_4OH

المرسبات
العضوية



ترسيب
الفلزات



ثنائي ميثيل
الجليوكسيم

حاصل الضرب
أكبر من حاصل
الإذابة = ترسيب

حاصل الضرب
أكبر من حاصل
الإذابة = ترسيب

حاصل الضرب
يساوي حاصل
الإذابة = محلول
مشبع

هو حاصل
ضرب تركيز
الأيونات السالبة
في الموجبة

حاصل
الإذابة

ترسب
الهيدروكسيدات: تترسب
العناصر ضمن مجاميع
كثيرة على هيئة
هيدروكسيدات بإضافة
هيدروكسيد الأمونيوم

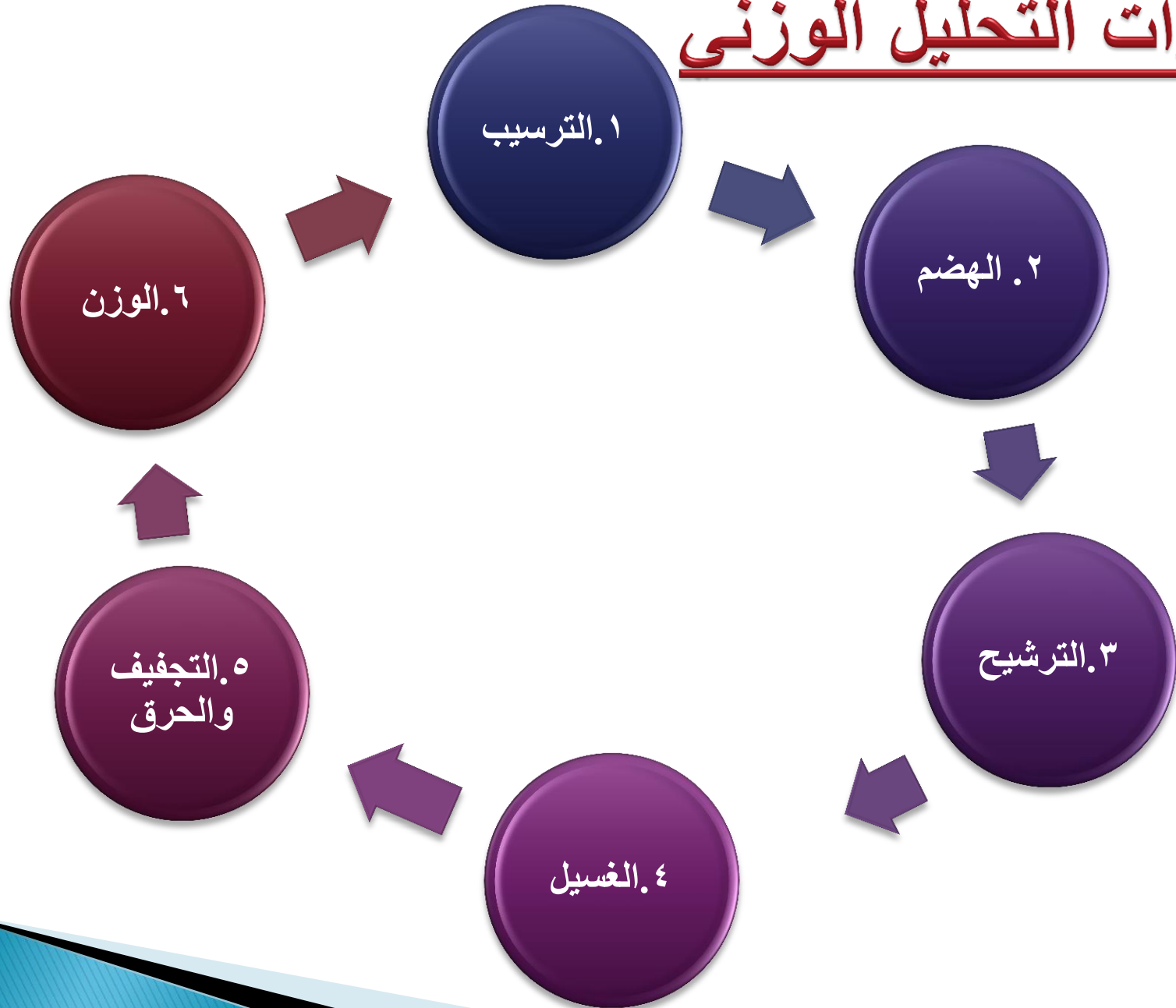
ترسب
الكبريتيدات:
تترسب عناصر
المجموعة الثانية
والرابعة على
هيئة كبريتيدات
بواسطة كبريتيد
الهيدروجين

أهمية حاصل
الذابة: فصل
العناصر بمعرفة
قيم حاصل الذابة

العوامل المؤثرة على الذوبانية

- تأثير الأيون المشترك
- تأثير المرسب
- تأثير الأملاح
- تأثير المذيب
- تأثير المركبات المعقدة
- تأثير الإذابة الجزيئية
- تأثير درجة الحرارة
- تأثير الرقم الهيدروجيني

خطوات التحليل الوزني

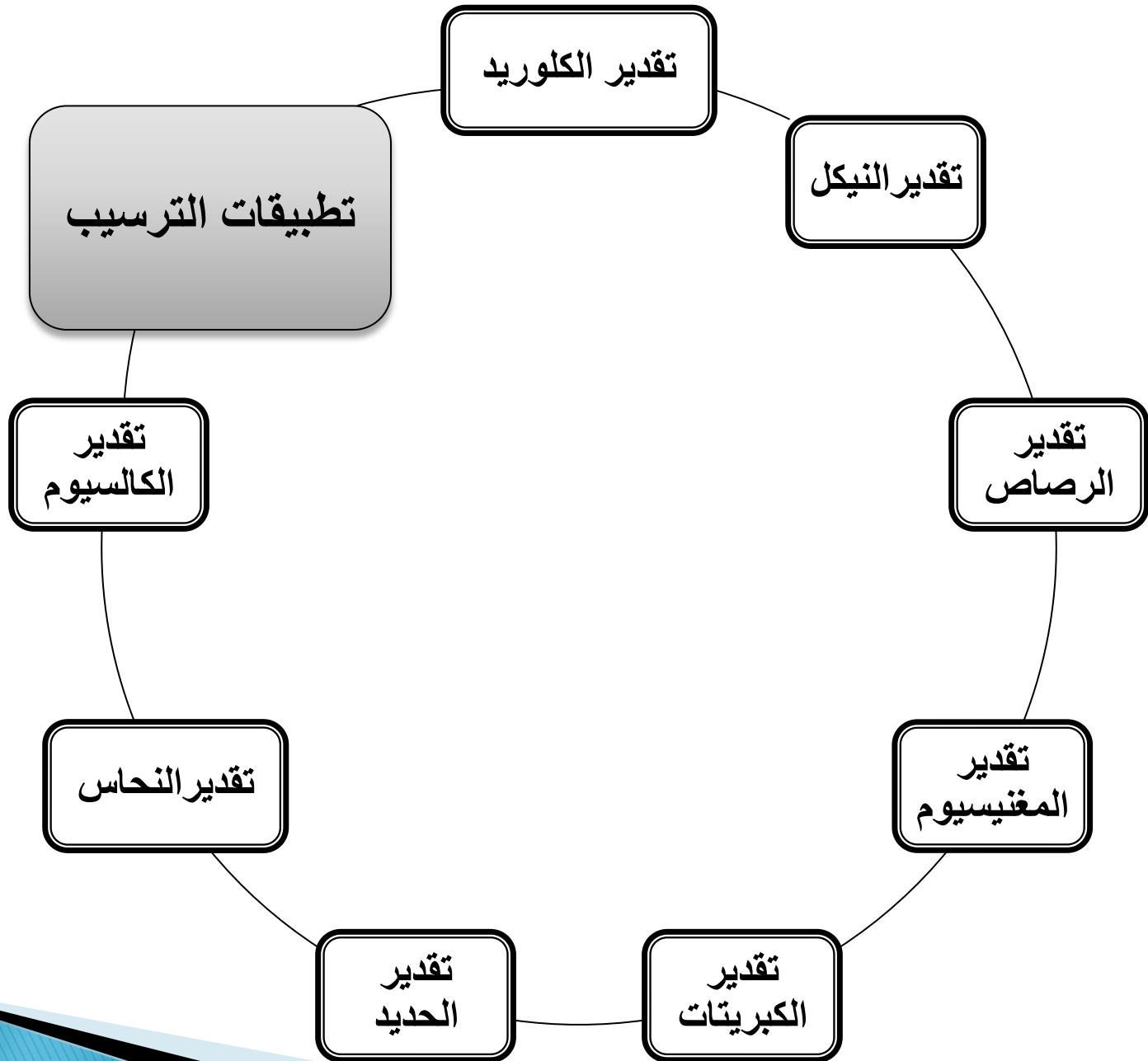


الحسابات

- العملية النهائية لحساب التركيز للمادة المراد تقديرها وذلك بعد معرفة وزن الراسب ومعامل التحليل الوزني

معامل التحليل الوزني

- الوزن الذري أو الوزن الجزيئي للمكون مقسوماً على الوزن الجزيئي للراسب



مسائل

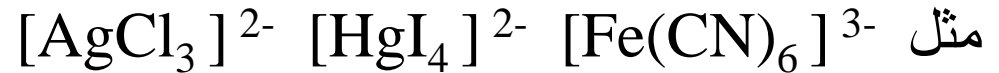
- إذا كانت قيمة ذوبانية فوسفات الفضة تساوي 6.5×10^{-11} احسب حاصل إذابتها.
- احسب ذوبانية هيدروكسيد المغنيسيوم إذا كان حاصل إذابته يساوي $1.2 \times 10^{-11} \text{ g/L}$ عند درجة حرارة 25°C ثم احسب التركيز بالجرام/١٠٠ مل
- حاصل الإذابة ليوديد الفضة يساوي 8.5×10^{-17} عند درجة حرارة 25°C . احسب تركيز أيون الفضة واليوديد في محلول مشبع من AgI ثم احسب الإذابة المولارية ليوديد الفضة
- متركيز الفضة اللازم اضافته لبدء عملية الترسيب ليوديد الفضة من محلول يوديد الصوديوم ذي التركيز $1.2 \times 10^{-4} \text{ M}$ علماً بأن حاصل إذابة يوديد الفضة $1.2 \times 10^{-4} \text{ M}$

المعقدات والاتزان

Complexes and equilibrium

تكوين المعقدات Formation of complexes

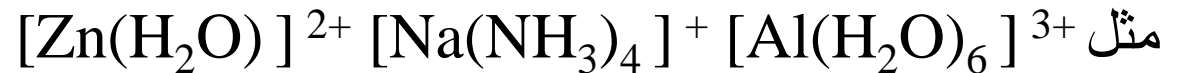
▶ معقدات ناتجة من اتحاد الكاتيونات بأيون غير عضوى



▶ معقدات ناتجة من اتحاد الكاتيونات بمادة عضوية

مثل EDTA او الجلايوكسيمات والكوينولين

▶ معقدات ناتجة من اتحاد الكاتيونات بجزئ



اقسام المعقدات

- ▶ **معقدات احادية الاسنان** (فيها الليجند يحتوى على مجموعة واحدة له القدرة على منح زوج من الالكترونات للايون الفلزى وترتبط معه برابطة تناسقية واحدة) مثل $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$
- ▶ **معقدات ثنائية الاسنان** (فيها الليجند يحتوى على مجموعتين مانحتين للالكترونات للايون الفلزى وترتبط معه برابطتين تناسقيتين) مثل اتحاد العناصر مع 8-هيدروكسى كوينولين
- ▶ **معقدات عديدة الاسنان** (فيها الليجند يحتوى على اكثر من مجموعتين مانحتين للالكترونات للايون الفلزى وترتبط معه بأكثر من رابطة تناسقية) مثل اتحاد العناصر مع EDTA

فوائد المعقدات

- ▶ منع التداخل
- ▶ التقدير اللوني
- ▶ الاستخلاص
- ▶ التبادل الايوني
- ▶ الكشف عن العناصر
- ▶ الفصل

الاتزان فى المعقدات

▶ عندما يتكون المعقد فأنه يمر بعدة خطوات ولكل خطوة ثابت اتزان خاص بها
مثال المعادلة العامة لتكوين معقدا رباعيا من يوديد الكاديوم CdI_4^{2-}



الخطوة الاولى

$$K_1 = \frac{[Cd^+]}{[Cd^{2+}][I^-]}$$



الخطوة الثانية

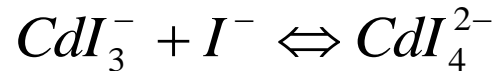
$$K_2 = \frac{[CdI_2]}{[CdI^+][I^-]}$$

الخطوة الثالثة ▶



$$K_3 = \frac{[CdI_3^-]}{[CdI_2][I^-]}$$

الخطوة الرابعة



$$K_4 = \frac{[CdI_4^{2-}]}{[Cd^{2+}][I^-]^4}$$

لحساب ثابت التكوين للمعقد بضرب ثوابت التكوين للخطوات الاربع

$$K = K_1 K_2 K_3 K_4$$

ويمكن حسابة من المعادلة العامة للتكوين *

$$K_4 = \frac{[CdI_4^{2-}]}{[Cd^{2+}][I^-]^4}$$

كلما كانت قيمة ثابت التكوين كبيرة كلما كان المعقد الناتج اكثر ثباتا

الاتزان فى الاكسدة والاختزال

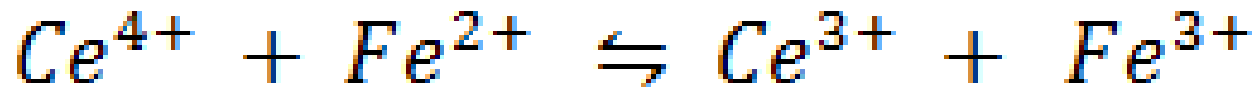
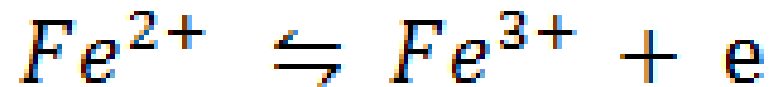
Equilibrium in oxidation and reduction

الاتزان فى الأكسدة والاختزال

- عملية الأكسدة oxidation
- فقد العنصر للإلكترونات
- عملية الاختزال Reduction
- اكتساب العنصر للإلكترونات



Electrochemical cell الخلية الكهروكيميائية ▶



► يمكن حساب جهد القطب بشكل عام من معادلة نيرنست

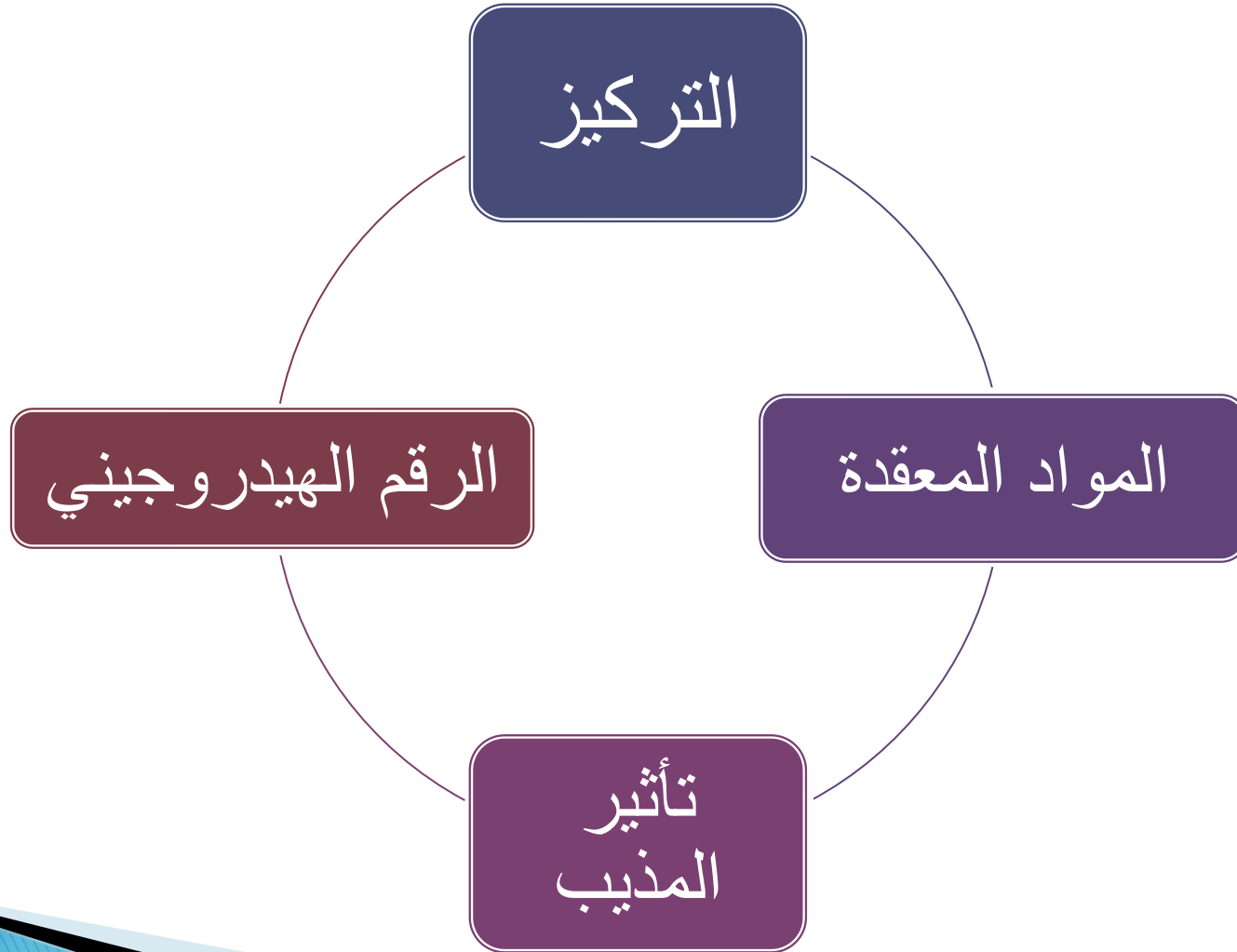
$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \log \frac{[A_{ox}]}{[A_{red}]}$$

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[A_{ox}]}{[A_{red}]}$$

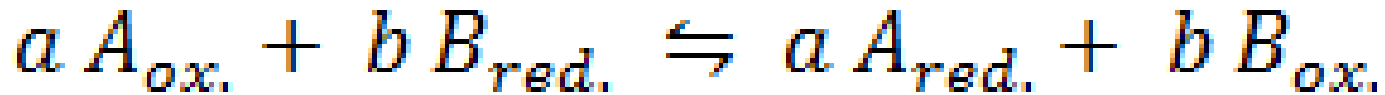
► وبالتعويض عن قيمة الثوابت نحصل على

$$E = E^{\circ} + \frac{0.0591}{n} \log \frac{[A_{ox}]}{[A_{red}]}$$

العوامل المؤثرة على الجهد



الأتزان في تفاعلات الأكسدة والأختزال



وعند تطبيق معادلة الأتزان

$$K_{aq.} = \frac{[A_{red.}]^a [B_{ox.}]^b}{[A_{ox.}]^a [b B_{red.}]^b}$$

$$E_{cell} = E_{cathode} - E_{anode}$$

at equilibrium

$$E_{cell} = 0$$

► من المعادلة التالية يمكن حساب قيمة ثابت الاتزان K لأي تفاعل أكسدة واختزال

$$\log K = \frac{n (E_c^{\circ} - E_a^{\circ})}{0.059}$$

تمارين

► حدد التفاعل العام للخلية التي يمكن تكوينها من انصاف التفاعلات التالية:



احسب جهد الخلية ؟

▶ محلول يحتوي على ايون الكرومات بتركيز يساوي 0.02M وعلى ايون Cr^{3+} بتركيز يساوي 0.02M فإذا كانت قيمة الرقم الهيدروجيني لهذا المحلول تساوي $pH = 3$ كم تكون قيمة جهد نصف هذا التفاعل؟

▶ احسب جهد نصف الخلية التي تتكون من قطبي الكاديوم المغموس في محلول من ايونات الكاديوم تركيزه 0.1M حيث:

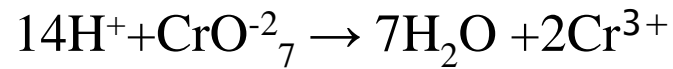


▶ احسب ثابت الأتزان للتفاعل التالي :



حيث

$$E^{\circ} Ce^{4+}, Fe^{3+} = 1.61 V$$



$$E = E^o + \frac{0.0591}{n} \log \frac{[A_{ox}]}{[A_{red}]}$$

$$E = E^o - \frac{0.0591}{n} \log \frac{[A_{red}]}{[A_{ox}]}$$

$$E = E^o - \frac{0.0591}{n} \log \frac{[\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{H}^+]^{14} [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}$$

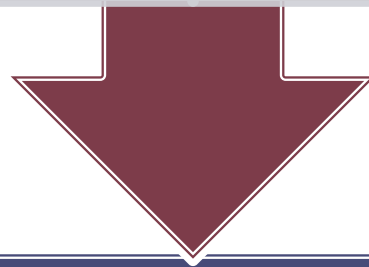
التحليل الحجمي

volumetric Analysis

التحليل الحجمي Volumetric Analysis

تقدير تركيز مادة بقياس حجم محلول
معروف التركيز لمادة تتفاعل معها

معايرة مادة مجهولة بمادة معلومة



يحسب التركيز من القانون

أو يحسب من عدد المليمولات

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

المعايير



```
graph TD; A[المعايير] --> B[معايير الترسيب]; A --> C[معايير التعقيد]; A --> D[معايير الاختزال والأكسدة]; A --> E[معايير الأحماض والقواعد];
```

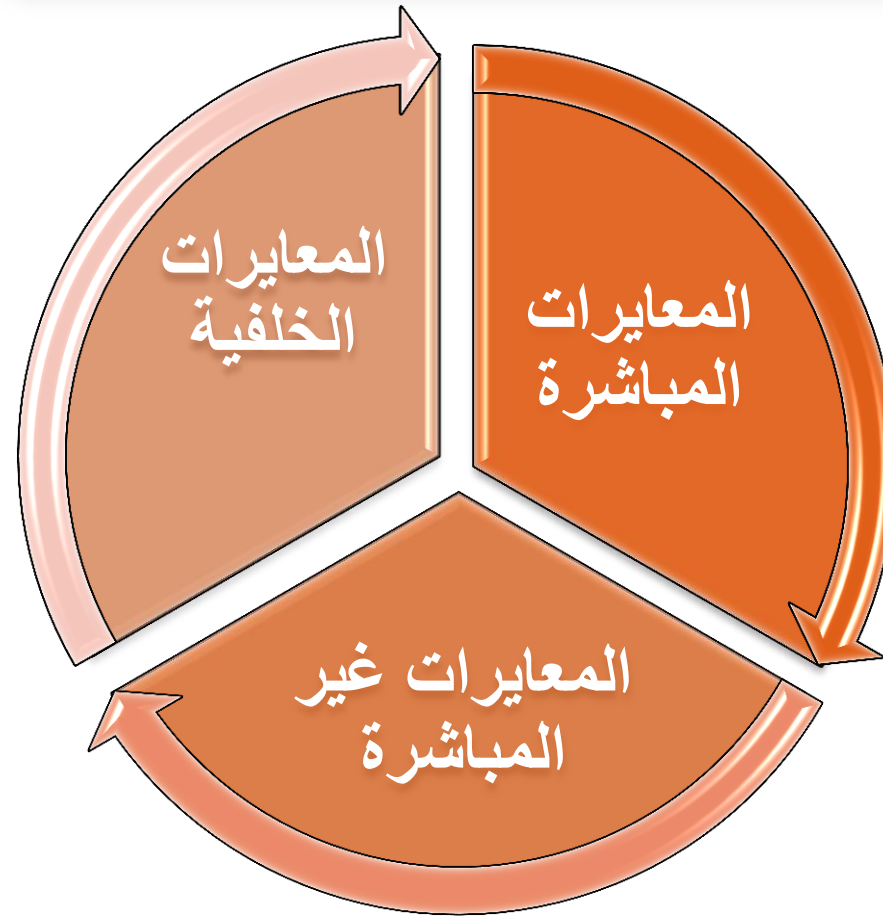
معايير الترسيب

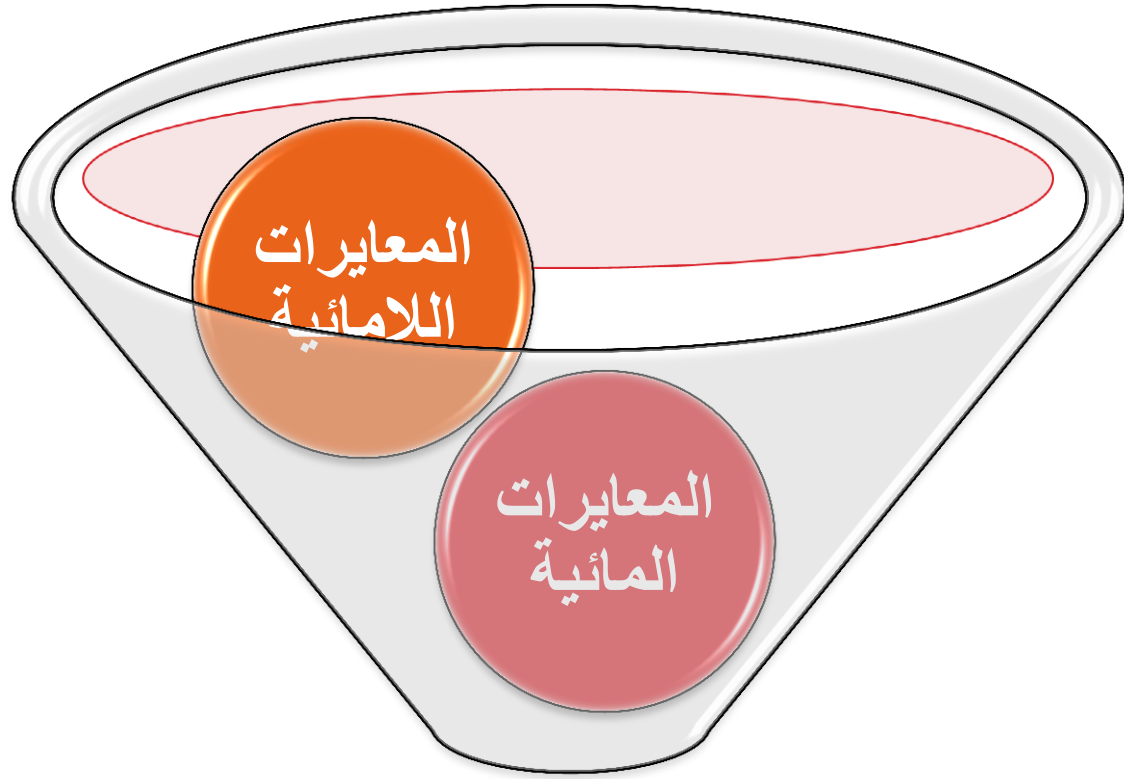
معايير التعقيد

معايير الاختزال والأكسدة

معايير الأحماض والقواعد

طرق المعايرة





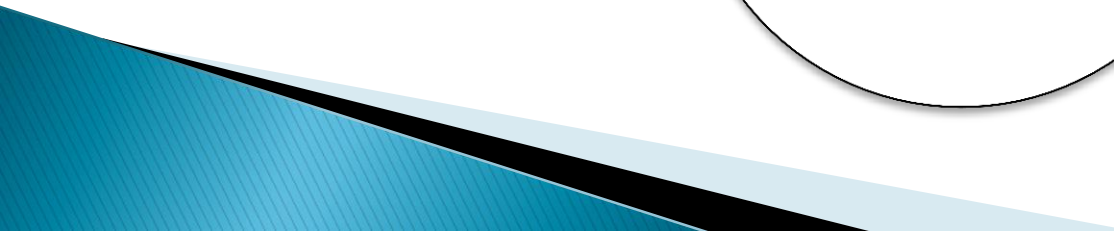
وسط المعايرة

مذبيات
قاعدية

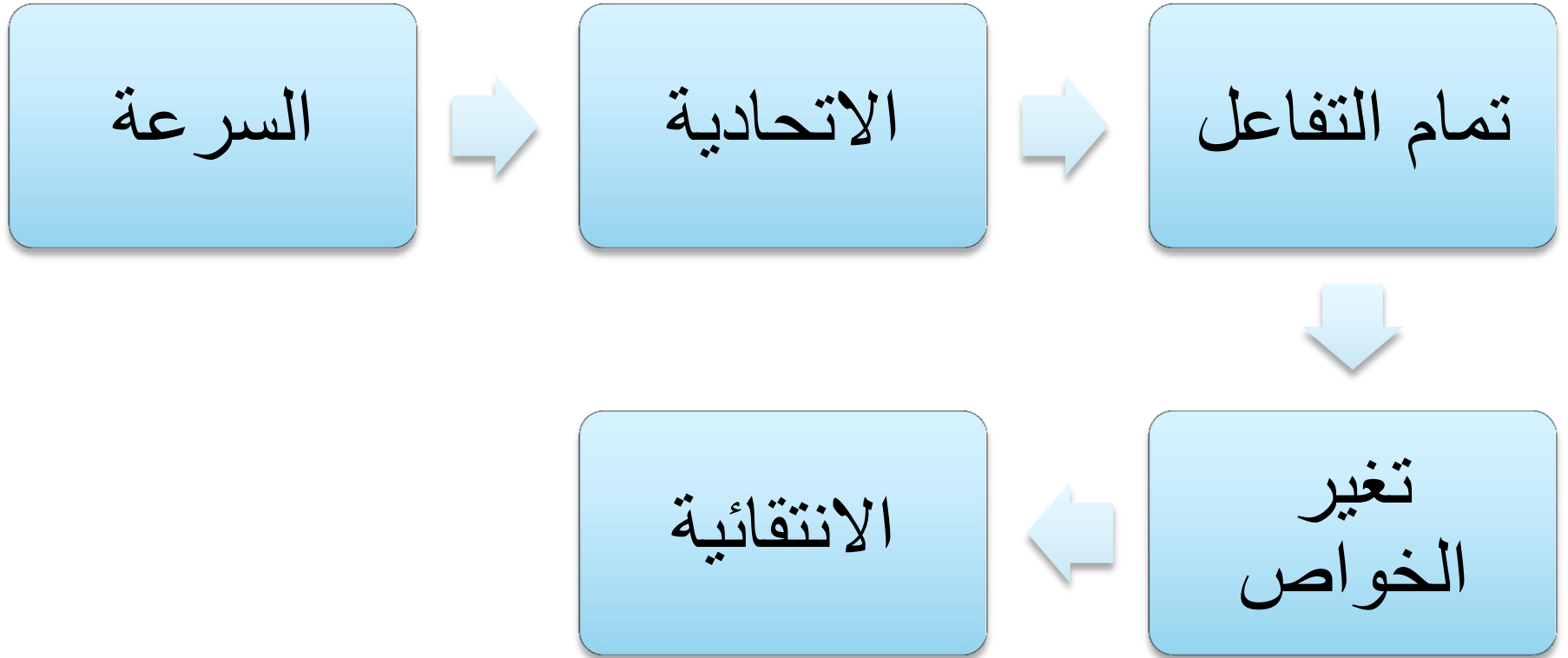
مذبيات
خاملة

مذبيات
مترددة

المذبيات
اللامائية



شروط المعايرة

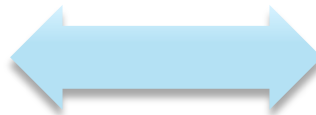




النقطة التي ينتهي عندها التفاعل



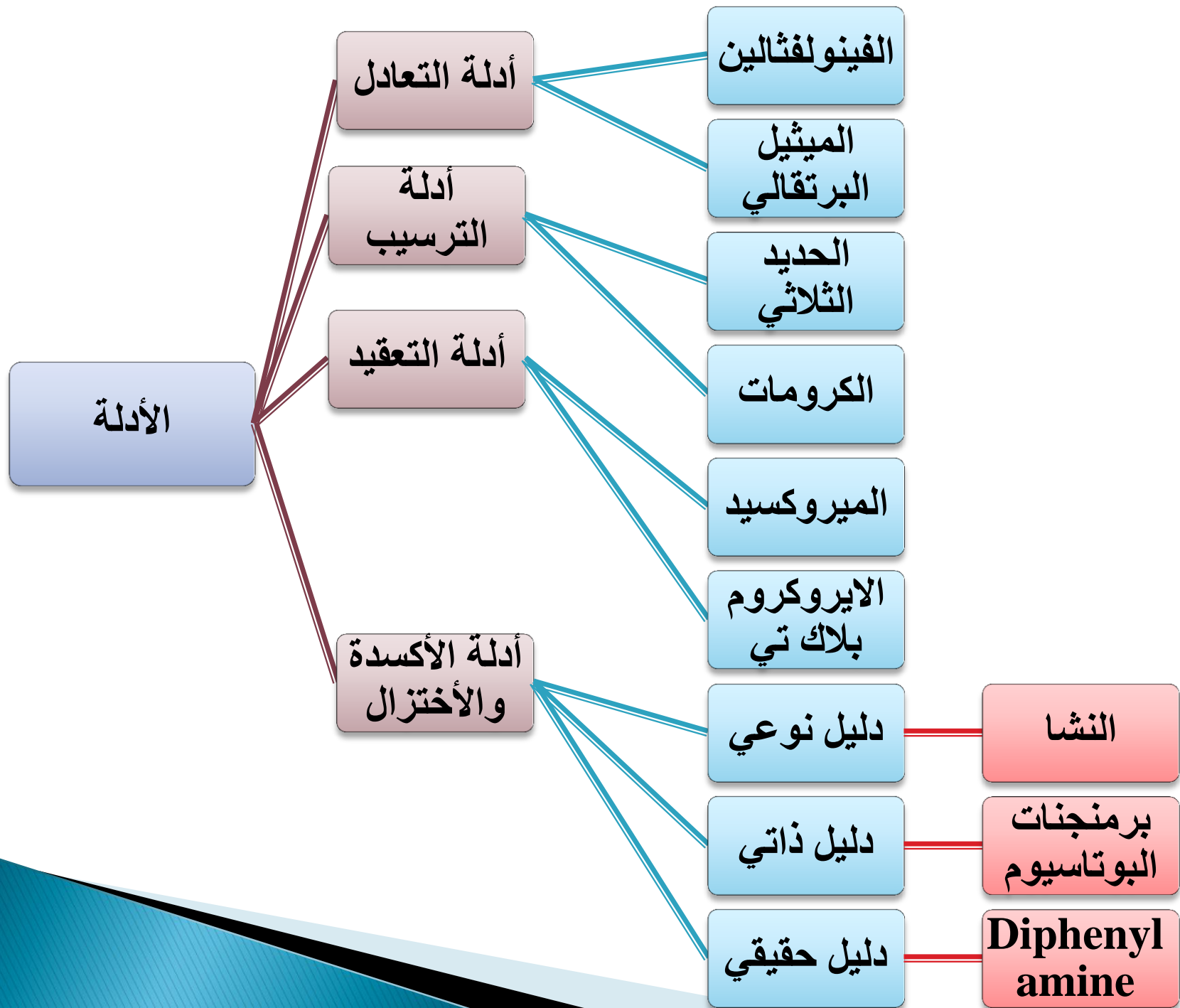
نقطة التكافؤ



نقطة النهاية

الأدلة Indicators

مواد مهمتها ووظيفتها تحديد نقطة النهاية
أو التكافؤ لتفاعل المعايرة ويختلف الدليل
 باختلاف نوع المعايرة



معايرات الأحماض والقواعد

Acid Base Titrations

معايير الأحماض والقواعد

معايير
الأحماض
والقواعد

- معايير التعادل
- تتم بين حمض وقاعدة
- نواتج المعايرة أملاح وماء
- وتشمل أيضا معايير
أحماض وقواعد قوية مع
أملاح

أنواع معايرات التعادل

معايرات الأحماض
والقواعد

معايرة مزيج
من الحموض
والقواعد

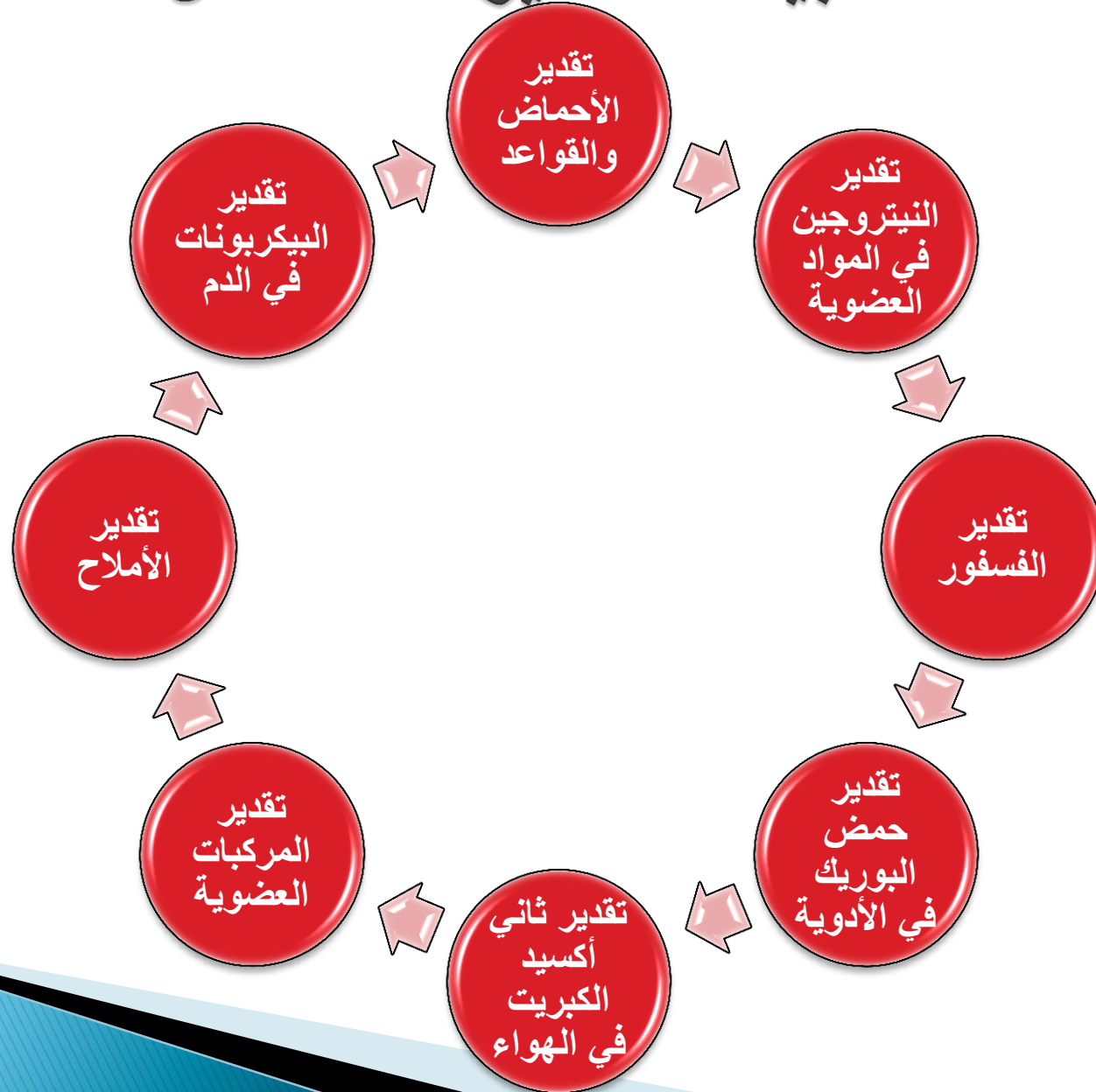
معايرة الأملاح

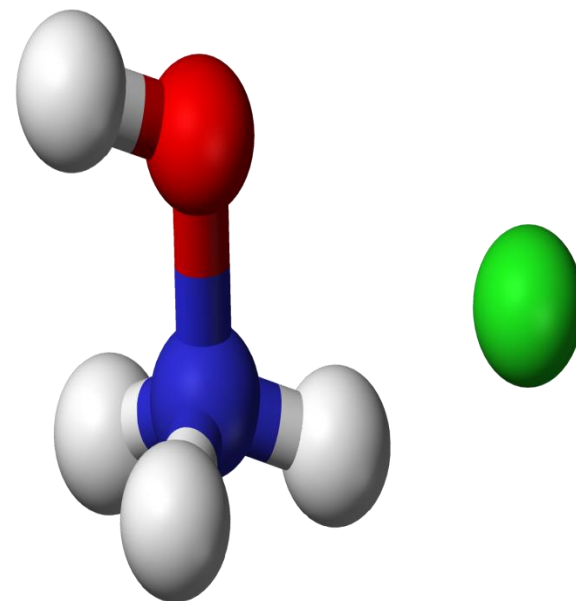
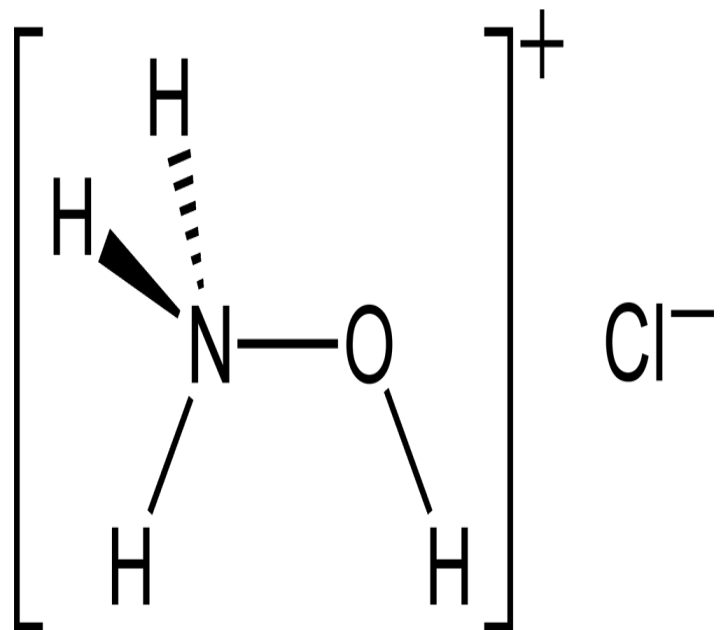
قاعدة
ضعيفة
بحمض
قوي

حمض
ضعيف
بقاعدة قوية

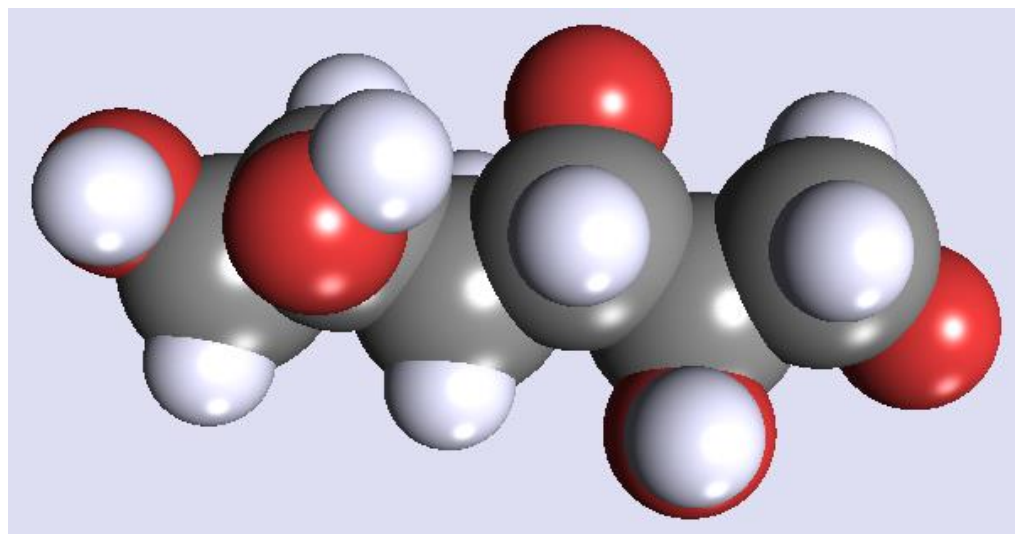
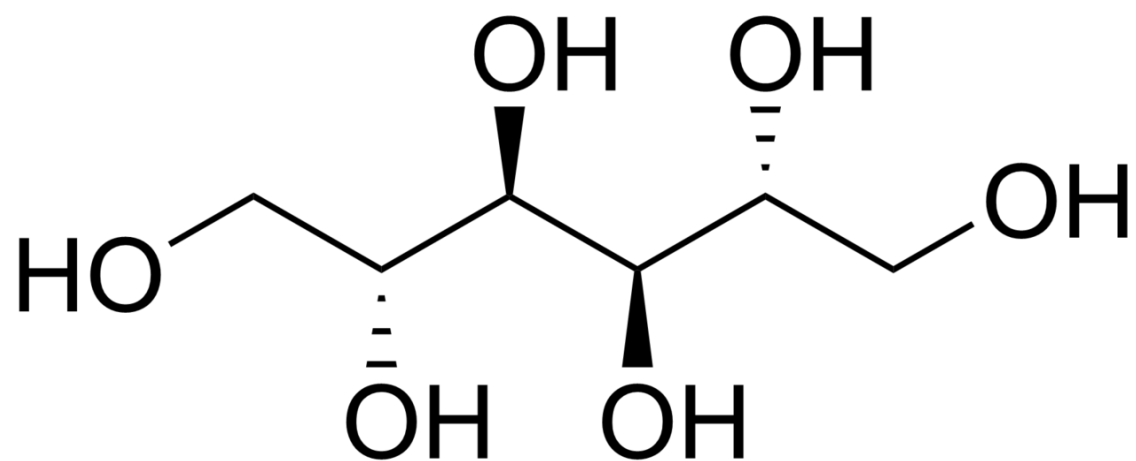
حمض قوي
بقاعدة
قوية

تطبيقات معايير التعادل





Hydroxylammonium chloride



Mannitol

معايرات الترسيب
precipitation Titrations

- يتكون راسب عند إضافة الكاشف كأساس للمعايرة

شروط المعايرة

- يشترط ان يكون حاصل اذابة الراسب قليلا جدا $K_{sp} < 10^{-10}$
- ان تكون عملية الترسيب سريعة والاثوثر عملية الامتزاز على الراسب المتكون

- تقدير الكلوريد + كلوريد الباريوم، دليل الأليزارين الأحمر
- الفلوريد + نترات الثوريوم، دليل ميثل ثايمول بلو
- الفوسفات + الرصاص
- هاليدت + نترات الزئبق الأحادي
- هاليدات + نترات الفضة

طريقة
موهر

اشهر الطرق
لمعايرة الهاليدات
(معايرات
الفضة)

طريقة
فاجان

طريقة
فولهارد



تطبيقات
معايير
الترسيب

تقدير
الزنك



تقدير
الرصاص



تقدير
الهاليدات



تقدير
الفلوريد



تقدير
الأكزالات



تقدير
الفضة



تقدير
الكبريتات



معايرات التعقيد

Complexmetric Titrations

معايير التقييد

تستخدم لتقدير الفلزات عن طريق معاييرها بمحالييل قياسية قادرة على تكوين معقدات بحيث تتميز هذه المعقدات بالثباتية وهذا يعتمد على ما يسمى بثابت التكوين

كلما كان ثابت التكوين للمعقد الناتج كبيرا كلما كان التفاعل اقرب الى التمام يمكن الكشف عن نقطة التكافؤ بتكوين او اختفاء راسب او تغير لون الدليل

يمكن استخدام ادلة التعادل والأدلة الفلزية في معايير التقييد

ايونات العناصر تتفاعل مع المواد المانحة للإلكترونات (ligands) مكونة معقدات تناسقية وهذه المعقدات قد تكون

متعادلة الشحنة مثل معقد النحاس الثنائي مع الجلايسين

موجبة الشحنة مثل معقد النحاس الأميني

سالبة الشحنة مثل معقد النحاس مع الكلوريد

تطبيقات معايير الترسيب

- ▶ تقدير الهاليدات عن طريق (طريقة موهر وفاجان) او باستخدام نترات الزئبق الاحادى
- ▶ تقدير الفضة عن طريق (طريقة فولهارد)
- ▶ تقدير الكبريتات عن طريق معاييرها بمحلول قياسي من كلوريد الباريوم باستخدام دليل الاليزارين الاحمر
- ▶ تقدير الفلوريد عن طريق معاييرها بمحلول قياسي من نترات الثوريوم باستخدام دليل ميثيل ثيمول الازرق
- ▶ تقدير الزنك عن طريق معاييرها بمحلول قياسي من حديدو سيانيد البوتاسيوم باستخدام دليل حديدى السيانيد او ثنائى فينيل الامين
- ▶ تقدير الرصاص عن طريق معاييرها بمحلول قياسي من كرومات البوتاسيوم باستخدام دليل اورثو كروم تى
- ▶ تقدير الاكزالات عن طريق معاييرها بمحلول قياسي من الرصاص باستخدام دليل الفلورسين

أشهر المواد المستخدمة في معايير التعقيد

- ▶ نترات الزئبق الثنائي $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ تستخدم لتقدير الكلوريد والبروميد والثيوسيانات والسيانيد
- ▶ نترات الفضة AgNO_3 تستخدم لتقدير السيانيد
- ▶ كبريتات النيكل NiSO_4 تستخدم لتقدير السيانيد
- ▶ سيانيد البوتاسيوم KCN تستخدم لتقدير النحاس الثنائي والزرنيق الثنائي والنيكل الثنائي

الاحماض عديدة الكربوكسيل الامينية (معقدات)

مشتقات امينية تحتوى على مجاميع كربوكسيلية عديدة منها

▶ الايثلين ثنائى امين رباعى حمض الخل (EDTA)

▶ نتريلو ثلاثى حمض الخل (NTA)

▶ ثلاثى الايثلين رباعى الامين (Trien)

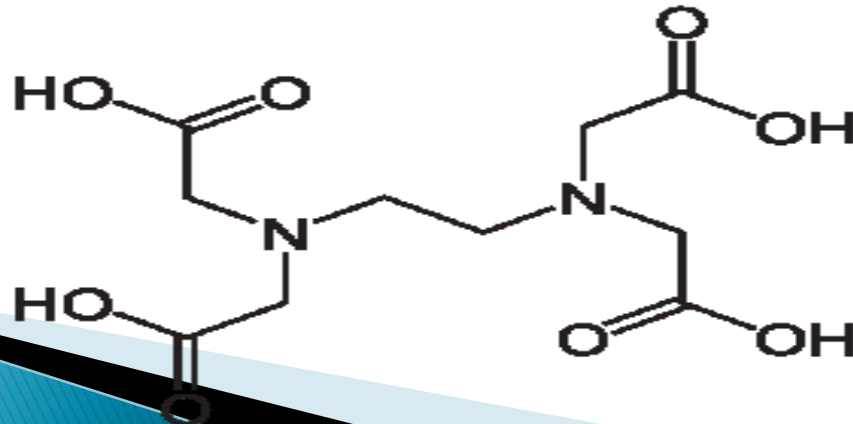
▶ ثلاثى الايثلين رباعى الامين رباعى حمض الخل

الايثلين ثنائى امين رباعى حمض الخل (EDTA)

▶ حمض عضوى ضعيف يعتبر من عديدات الاسنان حيث يكون مع الايون الفلزى ست روابط تناسقية لأنه يحتوى على (اربع مجاميع كربوكسيلية – ذرتين نيتروجين)

▶ قليل الذوبان فى الماء إلا ان ملح الصوديومى يذوب فى الماء

▶ تتحرر ايونات الهيدروجين اثناء معايرة الفلزات بمحلول قياسي من ملح ال EDTA الصوديومى الثنائى لهذا لابد من اضافة محلول منظم لمنع تغيير الرقم الهيدروجينى اثناء المعايرة



Conditional Formation Constant for EDTA

EDTA = ethylen diamine tetra acetic acid, hexaprotic acid!

H_4Y or Na_2H_2Y



$$K_{a3} = 1.02 \times 10^{-2}$$



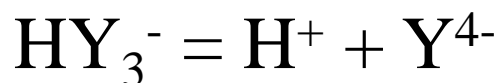
pH=3-6

$$K_{a4} = 2.14 \times 10^{-3}$$



pH 6-10

$$K_{a5} = 6.92 \times 10^{-7}$$



pH = strong base $K_{a6} = 5.50 \times 10^{-11}$

▶ EDTA عامل تعقيد غير انتقائي لأنه يكون معقدات مع العديد من ايونات الفلزات

يمكن زياد الانتقائية:

التحكم بالضروف والرقم الهيدروجيني
إضافة عامل حجب

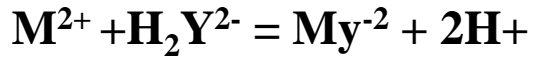
التحكم في الحالة التأكسدية مثل الحديد يختزل للثنائي

- ▶ لايمكن تقدير الانيونات مثل (الكبريتات) مع ال EDTA مباشرة ولكن يمكن بطريقة غير مباشرة باضافة كمية زائدة من محلول كاتيون فيتفاعل مع الانيون المراد تقديره وبعد نهاية التفاعل تعاير الزيادة من الكاتيون بمحلول قياسى من ال EDTA فى وجود دليل مناسب
- ▶ من تطبيقات ال EDTA تقدير الكالسيوم والماغنسيوم فى الماء

طرق معايرات EDTA

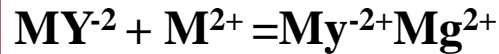
معايرات قاعدية

يضاف الى محلول الفلز كمية زائدة من الاديتا وبعد التفاعل تعاير ايونات الهيدروجين بهيدروكسيد الصوديوم



معايرات احلال

يضاف لمحلول الفلز زيادة من محلول يحوي على الاديتا على هيئة معقد ماغنيسيوم او زنك



ثم يعاير الايون المتحرر والذي يكافئ الايون المجهول بالاديتا

معايرات خلفية

عندما يترسب الايون عند الرقم الهيدروجيني المطلوب على هيئة هيدروكسيد

عندكما يكون التفاعل بطئ او لعدم وجود دليل مناسب

معايرات مباشرة

باضافة محلول منظم ودليل فلزي مناسب وقد نلجأ للتسخين عندما يكون التفاعل بطيئاً

عسر الماء

- ▶ السبب أملاح الكالسيوم والماغنيسيوم ويقاس بعدد مليجرامات كربونات الكالسيوم في لتر من الماء
- ▶ ينقسم الى
- ▶ **عسر مؤقت** يمكن تقديره بالمعايرة بحمض الهيدرو كلوريك
- ▶ بسبب بيكربونات الكالسيوم والماغنيسيوم ويمكن ازالته بالغليان حيث تترسب على هيئة كربونات
- ▶ **عسر دائم:**
- ▶ كبريتات وكلوريدات الكالسيوم والماغنيسيوم
- ▶ وتقدر باضافة كمية من كربونات الصوديوم ثم معايرة الزائد بحمض الهيدروكلوريك وتترسب على هيئة كربونات يتم ترشيحها
- ▶ يمكن التخلص منها

معايرات الاكسدة والاختزال
Oxidation– Reduction Titrations

معايير الأكسدة والاختزال

معايير الأكسدة والاختزال

- المفهوم السابق للأكسدة كان إضافة أكسجين أو حذف هيدروجين
- المفهوم السابق للاختزال كان حذف أكسجين أو إضافة هيدروجين
- عملية الأكسدة والاختزال هي عدد الإلكترونات المكتسبة والمفقودة وهي عمليتان متلازمتان
- أي عنصر حر يعتبر عدد الأكسدة له صفر

معايير الأكسدة والاختزال

▶ تفاعلات الأكسدة والاختزال بطيئة وهناك عدة طرق لإسراعها من أهمها

١. رفع درجة الحرارة

٢. استخدام العوامل الحفازة

٣. زيادة التركيز

▶ لتقدير المواد المختزلة تستخدم عوامل مؤكسدة والعكس يحدث

▶ من عيوب العوامل المؤكسدة القوية محاليلها غير ثابتة كما أن عوامل الاختزال محاليلها غير ثابتة وتستخدم المعايير الخلفية في معاييرها

مثال: تقدير الحديد في
سبيكة معدنية مكونه
من حديد ثلاثي وثنائي

عوامل تضاف قبل
المعايرة لتحويل
العنصر الى حالة
تأكسدية واحدة

- الشروط:
- ١- ان تكون قادرة
على تحويل العنصر
المراد تقديره الى
الحالة التأكسدية
المطلوبة
 - ٢- أن يكون تفاعلها
سريعا كيميا
 - ٣- يجب التخلص من
الزيادة منها حتى
لا تتفاعل مع الكاشف

**عوامل
الأكسدة
والأختزال
المساعدة**

عوامل مساعدة متجانسة

مؤكسدة HClO_4
يتم التخلص منه بالتخفيف
مختزلة:

SnCl_2 يتخلص منه
بإضافة كلوريد الزئبق
الثنائي

العوامل المساعدة

عوامل مساعدة غازية

- عوامل مؤكسدة مساعدة
مثل الكلور والأوزون

- عوامل مختزلة مساعدة

ثاني أكسيد الكبريت

وكبريتيد الهيدروجين

- يمكن التخلص منها

بالغليان

عوامل مساعدة صلبة

مؤكسدة بزموتات
الصوديوم (بالترشيح)
مختزلة الفلزات لاحتاج
إلى عملية فصل أو إزالة

تتقسم معايير الأكسدة والاختزال الى قسمين

معايير
أكسدة

- تعابير المواد المختزلة بمحلول قياسي
لمادة مؤكسدة

معايير
اختزال

- تعابير المواد المؤكسدة بمحلول قياسي
من مادة مختزلة



عوامل الاختزال

الحديد الثنائي

الثيوكبريتات

أكزالات
الصوديوم

الزرنିخ الثلاثي

