

## مقدمة عامة General Introduction

### المقدمة

الكيمياء التحليلية فرع هام من فروع الكيمياء هدفه الأساسي تحليل المواد الكيميائية غير العضوية والعضوية تحليلًا كيميائيًا، والتحليل الكيميائي عملية يتم بواسطتها تحديد المادة كميًا وكيفيًا، ويشتمل هذا التعريف التحليل الكيفي والكمي للمركبات الكيميائية المختلفة وكذلك العناصر. كما يتضمن تحديد شكل المركب وصيغته الكيميائية حيث يمكن التعرف على المركبات حديثة التحضير، كما يمكن بواسطته التعرف على مكونات المادة المجهولة والتي ربما تتكون من عدة عناصر على هيئة أيونات

موجبة Cations أو أيونات سالبة Anions .

### فوائد الكيمياء التحليلية:

من أهم فوائد الكيمياء التحليلية ما يلي:

- ١- التعرف على المواد الكيميائية العضوية وغير العضوية، وكذلك العناصر المختلفة.
- ٢- تحديد شكل المركب وصيغته الكيميائية.
- ٣- إيجاد الصفات الطبيعية لتحديد صلاحية المواد.
- ٤- إيجاد الأوزان الجزيئية للمركبات الكيميائية.
- ٥- خدمة الصناعة والزراعة والطب وغيرها وذلك بالاستفادة من المحللين الكيميائيين.

فروع الكيمياء التحليلية:

هناك فرعان أساسيان للكيمياء التحليلية وهما:

١ - التحليل الكيفي Qualitative Analysis

يهدف هذا التحليل إلى معرفة مكونات العينة، والكشف عن العناصر الموجودة فيها، وهذا يتضمن الكشف المبدئي على العينة والاستفادة من خواصها الفيزيائية أولاً ثم إتباع طرق كيميائية مختلفة للتعرف عليها، وتأكيد ذلك بتجارب إضافية تسمى التجارب التأكيدية، وقد يكون الكشف عن عنصر معين فيسمى تحليل عنصري Elemental Analysis حيث يتم التعرف على العناصر مثل الصوديوم والنحاس والرصاص وغيرها، أو يُستغل في التحليل العضوي للتعرف على العناصر الرئيسية الموجودة في المركبات العضوية مثل الكربون والهيدروجين والهاليدات والكبريت والنيتروجين وغيرها، ويجب التنويه إلى أن هناك طرقاً مختلفة للكشف عن الأيونات السالبة حيث قُسمت إلى مجاميع مختلفة لتسهيل عملية الكشف. كما أن المواد العضوية لها طرق كيميائية للتعرف عليها وعلى مجاميعها الفعالة.

٢ - التحليل الكمي Quantitative Analysis :

ويهدف التحليل الكمي إلى معرفة كمية المواد الموجودة، وليس هناك داع للكشف عليها وإنما السؤال هنا: كم من المكون موجود بالعينة؟ أي: كم تركيز المادة؟ وما نسبتها في العينة المجهولة؟. وللإجابة على هذا السؤال يجب إتباع عدة طرق لمعرفة ذلك. ومن هذه الطرق التحليل الكمي الكيميائي وهو التحليل المعتمد على التفاعل الكيميائي، فإذا كان لدينا التفاعل التالي:



حيث ان A المادة المتفاعلة المعلومة والتي تسمى بالكاشف Reagent و B تمثل المادة المجهولة والمطلوب معرفتها. أما C فهي الناتج المتكون Product من تفاعل المادتين A و B . فإذا كان دالة التحليل هو الوزن أي معرفة المجهول بحساب وزن المادة الناتجة C فإن هذا التحليل يسمى التحليل الوزني Gravimetric Analysis . أما إذا كانت المادة B تحدد من قبل ما استهلك حجمياً من الكاشف A عند نقطة نهاية التفاعل فإن ذلك يسمى بالتحليل الحجمي Volumetric Analysis . وهاتان الطريقتان هما أساس التحليل الكيميائي، ولا يستخدم فيهما أجهزة معقدة بل تعتمدان على الميزان لذا فإن مهارة المحلل ودقته مطلوبتان للحصول على نتائج بشكل دقيق.

أما الآن وفي هذا العصر فإن الإنسان أخذ في الاعتماد على طرق التحليل الآلي Instrumental Analysis . وهذه الطرق تعتمد على الصفات الفيزيائية للمادة، وهي تعتمد كذلك على الآلة والأجهزة المعقدة التي تقيس الخواص الطبيعية بدرجة عالية من الدقة ولا يشترط هنا أن يكون التفاعل الكيميائي تاماً Complete لأن الطرق الآلية تقيس الطاقة بدلاً من الكتلة لذا فإنها تستخدم في التحليل الدقيق Microanalysis .

### خطوات التحليل الكمي:

#### ١- طريقة أخذ العينة الممثلة:

العينة المطلوبة هنا هي العينة المعبرة التي تمثل تمام التمثيل نفس مكونات الكمية الكلية. والحصول على هذه العينة من المواد المتجانسة كالماء والنفط والهواء أمر ميسور ولكن تزداد صعوبة أخذ العينة الممثلة كلما قل تجانس المواد مثل الحديد والمعادن والتربة وغيرها ففي هذه الحالة يتم أخذ عدة عينات من أماكن مختلفة وتخلط جيداً وتقسّم بالطريقة الهرمية حيث تخلط العينات مع بعضها ثم تصب على شكل هرم مخروطي وتقسّم إلى أربعة أقسام ويؤخذ القسمان المتقابلان (وليس المتجاوران)

ويخلطان ويصبان على شكل هرم مخروطي وتكرر العملية حتى الحصول على عينة صغيرة مناسبة للتحليل. وهناك أدوات خاصة تساعد على أخذ عينات من حاويات كبيرة محملة بالقمح أو الدقيق أو الإسمنت أو غيرها من المواد بحيث تأخذ كميات صغيرة من مستويات مختلفة من الحاوية.

## ٢- تجفيف ووزن العينة:

بعد الحصول على العينة الصغيرة المعبرة وقبل عملية التحليل يجب تجفيف هذه العينة لمدة ساعة على الأقل في فرن درجة حرارته من ١٠٠ إلى ١١٠°م (عدا المواد التي تتحطم تحت هذه الحرارة مثل الغازات والسوائل) وذلك للتخلص من أكبر جزء ممكن من الماء الموجود بالعينة، وذلك لأن الماء عامل غير ثابت ويصعب التحكم به ويعتمد على رطوبة الجو المحيط، ثم بعد ذلك توزن العينة بدقة.

## ٣- إذابة العينة:

وبعد عملية تجفيف ووزن العينة يتم إذابتها في المذيب المناسب حسب التسلسل التالي:

- الماء: يعتبر الماء مذيب جيد لكثير من المركبات غير العضوية وربما يضاف إلى الماء كمية بسيطة من الحامض لمنع التمييه ولمنع الترسيب الجزئي لبعض الأيونات الفلزية.

- الأحماض المعدنية: تذيب الأحماض المخففة والمركزة مثل حمض النيتريك  $\text{HNO}_3$  أو الهيدروكلوريك  $\text{HCl}$  أكثر المعادن والسبائك المعدنية وربما يلزم أحياناً لإذابة بعض العينات الماء الملكي والذي هو مزيج من حمض الهيدروكلوريك المركز والنيتريك المركز بنسبة حجميه ٣ : ١ كما يستعمل حمض الكبريتيك  $\text{H}_2\text{SO}_4$  وأحياناً حمض الفوسفوريك  $\text{H}_3\text{PO}_4$  وحمض البيروكلوريك  $\text{HClO}_4$  لإذابة بعض العينات.

- الصهر: تصهر العينات التي لا يمكن إذابتها في الأحماض السابقة عند درجات حرارة عالية مع مواد حامضية مثل بيروكبريتات البوتاسيوم  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$  ، أو مواد قاعدية مثل كربونات الصوديوم  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ، أو مواد مؤكسدة مثل فوق أكسيد الصوديوم  $\text{Na}_2\text{O}_2$  وبعد التبريد تذاب نواتج الصهر بالماء المقطر أو بحامض مخفف.

**٤ - فصل المكونات المتداخلة:**

تعتبر عملية فصل المكونات المتداخلة في التعيين خطوة غاية في الأهمية حيث أن كثيراً من طرق التحليل ليست نوعية Specific ولكنها مختارة Selective بمعنى أنها تستعمل في تعيين عدد من المكونات في وقت واحد ولا بد من عملية فصل كل مكون على حدة عند الرغبة في تعيين كل منهما.

**٥ - القياس النهائي:**

في هذه الخطوة تقاس كمية المادة المراد تعيينها أو كمية مادة مكافئة لها أو صفة فيزيائية ترتبط معها بعلاقة كمية. ويتم اختيار الطريقة المناسبة للتحليل بالاعتماد على مقدرة المحلل على اتخاذ القرار مستنداً بخبرته وخلفيته التحليلية، وهذا لا يمنع من القول أن هناك اعتبارات عدة تعين المحلل على اختياره الناجح ومن أهمها:

السرعة - الدقة والمصادقية - سهولة تطبيق الطريقة وتوفير الأجهزة والمواد - عدد التحاليل المطلوبة فإذا كان عدد العينات المطلوب تحليلها كبير فإننا نضطر إلى استخدام الطرق السهلة التحويل إلى طرق ذاتية Automatic methods .

**٦ - حساب النتائج:**

تعطي القياسات المشار إليها في الخطوة السابقة المعلومات الضرورية لحساب النتائج التي يمكن أن يعبر عنها بالنسبة المئوية الوزنية أو بأي صورة من الصور الأخرى التي تعبر عن التركيز وسنتعرض لها فيما بعد.

**٧- معالجة النتائج التحليلية : Treatment of Analytical Data**

- ليست مهمة المحلل الكيميائي مقصورة فقط على إجراء التجارب بدقة عدداً من المرات بل عليه أن يحلل النتائج التي حصل عليها لتصبح ذات معنى ولتحقيق ذلك عليه إتباع ما يلي:
- ١- أن يسجل نتائج كل تحليل بصورة مناسبة ويحسبها بطريقة صحيحة.
  - ٢- أن يكرر التجربة ثلاث مرات ويحسب متوسط القراءات مع استبعاد النتيجة الشاذة.
  - ٣- على المحلل أن يقيم النتائج التي حصل عليها وأن يعين حدود الأخطاء التي يضمنها النتائج النهائية ومما يساعد على ذلك إجراء بعض الحسابات البسيطة.

**الدقة والمصادقية Precision and Accuracy**

**الدقة Precision** تعرف بأنها مدى توافق النتائج التي نحصل عليها من تجربة واحدة أعيدت أكثر من مرة مع بعضها البعض.

**المصادقية Accuracy** تعرف بأنها قرب كل نتيجة من النتائج التي تم الحصول عليها من القيمة الصحيحة للمكون في العينة.

والعامل المشترك المؤثر على الدقة والمصادقية هو مقدار الخطأ المقترف أثناء إجراء التجربة، وينقسم الخطأ إلى نوعين:

**الخطأ المنتظم Determinate or Systematic Error : وهذا النوع من الأخطاء ينتج بسبب عجز في**

الطريقة المتبعة أو خلل في الجهاز المستخدم أو في المحلل نفسه، ويؤثر بشكل مباشر على مصادقية التجربة، ولكنه لا يؤثر على الدقة إذا كان ثابتاً. والأخطاء المنتظمة عادة تكون كبيرة وذات اتجاه واحد سلبي أو إيجابي ويمكن التعرف على مسبباتها وبالتالي تلافيها.

**الخطأ العشوائي Random Error : ومصدر هذا النوع من الأخطاء مجهول، لذا لا يمكن التحكم بها،**

ولكنها لحسن الحظ ذات قيم صغيرة وتمتاز بالعشوائية (أي أنها قد تكون سالبة مرة وموجبة مرة أخرى)، لذا يمكن تقديرها بإتباع طرق الإحصاء كما يلي:

طرق التعبير عن الدقة والمصادقية:

أي التعبير عن الأخطاء العشوائية ويجري التعبير عن الدقة كالتالي:

**أ- المدى Range :** وهو مقدار الفرق بين أكبر قراءة وأصغر قراءة من مجموع القراءات المتحصل عليها أثناء إعادة التجربة لعدة مرات، وبطبيعة الحال كلما كان المدى صغيراً كلما دل على دقة التجربة والمحلل.

**ب- الحيدود القياسي لمجموعة صغيرة من القراءات Sample Standard Deviation :** وهو مصطلح إحصائي جرى تطويره بحيث يمكن أن يطبق على مجموعة محدودة من القراءات ويرمز له بالرمز  $s$  ويحسب من القانون التالي:

$$s = \pm \sqrt{\sum \left( \frac{xi - \bar{x}}{(n-1)} \right)^2}$$

حيث أن  $\bar{x}$  = المعدل ويساوي حاصل جمع القراءات مقسوماً على عددها.

$X_i$  = القراءة.  $N$  = عدد القراءات.

ويأخذ الحيدود القياسي إشارة  $\pm$  ويحمل وحدة القراءات المستخدمة في حسابه، وكلما صغرت قيمته دل على دقة جيدة. ولكي يسهل استنتاج نسبة التفاوت الحاصلة حول المعدل الحسابي فإنه يلجأ إلى استخدام

ما يعرف بالحيدود القياسي النسبي (r.s.d.) Relative Standard Deviation

$$r.s.d. = s/\bar{x} \times 100$$

وللتعبير عن المصادقية يجب الحصول على القيمة الصحيحة التي عادة ما تكون مجهولة، ولذلك يلجأ إلى مقارنة النتيجة المتحصل عليها باستخدام الطرق المعروفة جيداً (الطرق القياسية)، حيث يستخدم الخطأ المطلق والخطأ النسبي للتعبير عن مصادقية القراءة أو المعدل.

الخطأ المطلق:

$$E_{xi} = x_i - \mu$$

$$E_{x-} = \bar{x} - \mu$$

حيث  $E_{xi}$  الخطأ المطلق للقراءة و  $E_{x-}$  الخطأ المطلق للمعدل و  $\mu$  القيمة الصحيحة.

بينما الخطأ النسبي للقراءة:

$$\%E_{xi} = ((x_i - \mu) / \mu) \times 100$$

وكذلك الخطأ النسبي للمعدل:

$$\%E_{x-} = ((\bar{x} - \mu) / \mu) \times 100$$

ويلاحظ الإبقاء على إشارة الناتج دلالة على كون الخطأ سلبياً أو إيجابياً.

مثال (١-١):

بمعايرتك لمحلول قياسي ثانوي من حمض الهيدروكلوريك تركيزه  $N = 0.1$  بواسطة كربونات الصوديوم

حصلت على النتائج الآتية بوحدة العيارية: 0.110, 0.080, 0.095, 0.100, 0.090 عبر عن دقة معايرتك

باستخدام الحيود القياسي ثم أحسبي الخطأ النسبي لمعدل المعايرة؟

الحل:

$$\text{المعدل } \bar{x} = (0.110, 0.080, 0.095, 0.100, 0.090) / 5 = 0.095 \text{ عياري.}$$

$$s = \text{الحيود القياسي}$$

$$= \sqrt{(0.095-0.095)^2 + (0.100-0.095)^2 + (0.090-0.095)^2 + (0.080-0.095)^2 + (0.110-0.095)^2} / (5-1)$$

$$= \pm 0.011 N$$

$$\% \text{ الخطأ النسبي لمعدل المعايرة } E_{x-} \% = 100 \times (0.1-0.095)/0.095 = 5.3 \%$$

مثال (٢-١):

جسم وزنه يساوي 0.1000 g وكان وزنه على الميزان 0.1001 g أوجدني النسبة المئوية للخطأ؟



الحل:

$$\%e_{xi} = ((x_i - \mu) / \mu) \times 100$$

$$= (0.1001 - 0.1000) / 0.1000 \times 100 = 0.10 \%$$

أما أنواع الحسابات ، فتتمحور حول الموضوعات التالية:

1. تحضير تركيز معين من مادة ما (باستخدام المولية)
2. حساب كمية المادة الموجودة في حجم معين من مادة معروفة التركيز
3. التعبير عن تركيز مادة ما في محلول معين باستخدام وحدات مختلفة
4. حساب التركيز الأصلي لمادة مركزة باستخدام كثافة المحلول ، والنسبة المئوية للمادة الذائبة فيه
5. العلاقة بين المولية والعيارية
6. الحسابات الكمية في التفاعلات التامة (باستخدام المولية والعيارية)
7. المعايير بأنواعها

التركيز:

يعرف بأنه النسبة بين كمية المذاب Solute إلى كمية المذيب Solvent أو المحلول Solution ويمكن التعبير عن التركيز بطريقتين حسب الوحدات المستخدمة لوزن المذاب.

في البداية ، لا بد من الإشارة إلى ان العينات قد تختلف في طبيعتها ، بحسب طبيعة المذاب (سائل أم صلب) وطبيعة المذيب (سائل أو صلب). ومن الجدير بالذكر أنه يوجد هناك ثلاثة أنواع من العينات:

1. عينة صلبة تتكون من مذاب صلب في مذيب صلب ، ومن أمثلتها النحاس في قطعة ذهبية ، أو الزنك في قطعة نقدية ، وغيرها. ويطلق على هذا النوع صلب/صلب (أو W/W ، أي وزنة معينة من المذاب في وزنة معينة من العينة الصلبة).

2. عينة سائلة تتكون من مذاب صلب في مذيب سائل ، وهي الأكثر شهرة في الكيمياء التحليلية ، ومن أمثلتها المواد المختلفة المذابة في الماء لتحضير محاليل مختلفة. ويطلق على هذا النوع صلب/سائل (أو W/V ، أي وزنة معينة من المذاب في حجم معين من العينة السائلة).

3. عينة سائلة تتكون من مذاب سائل في مذيب سائل ، وهي الأقل استخداماً في الكيمياء التحليلية ، ومن أمثلتها إذابة كمية معينة من الكحول المركز في الماء لتحضير محاليل أقل تركيزاً. ويطلق على هذا النوع سائل/سائل (أو V/V ، أي حجم معين من المذاب في حجم معين من العينة السائلة).

ومن الممكن اشتقاق معادلات مختلفة لحساب تركيز المذاب في العينة ، وذلك لجميع أنواع العينات السابقة ، باستخدام تعريف النسبة المئوية كعلاقة مرجعية

#### ١ - الطريقة الطبيعية Physical Method :

وهنا نستخدم وحدات الوزن كالجرام g ومشتقاته المليجرام  $10^{-3}g = mg$  ، الميكروجرام  $10^{-6}g = \mu g$  والنانوجرام  $10^{-9}g = ng$  لوزن المذاب، بينما تكون وحدة حجم المحلول باللتر l أو مشتقاته المليتر  $10^{-3}l = ml$  ، الميكروليتر  $10^{-6}l = \mu l$  والنانولتر  $10^{-9}l = nl$  ، ويمكن تمييز الأشكال التالية من طرق التعبير عن التركيز:

#### أ- جم/لتر :

ويعبر عن عدد الجرامات المذابة من المذاب في لتر من المحلول ومنه تعبير الجزء من الألف ppt والجزء من المليون ppm والجزء من البليون ppb :

جزء من ألف (ppt) Parts per thousand = وزن المذاب بالجرام / حجم المحلول باللتر

= وزن المذاب بالملجم / حجم المحلول بالمليتر

جزء من مليون (ppm) Parts per million = وزن المذاب بالملجم / حجم المحلول باللتر

= وزن المذاب بالميكروجم / حجم المحلول بالمليتر

جزء من بليون (ppb) Parts per billion = وزن المذاب بالميكروجم / حجم المحلول باللتر

= وزن المذاب بالنانوجم / حجم المحلول بالمليتر

most common equations used in calculations of weight and volume ratios units.

Concentration Unit	Equations
% w/w	$= \frac{\text{g of solute}}{100 \text{ g of Solution}} = \frac{\text{g of solute}}{\text{g of Solution}} \times 100 \%$
%v/v	$= \frac{\text{mL of solute}}{100 \text{ mL of Solution}} = \frac{\text{mL of solute}}{\text{mL of Solution}} \times 100 \%$
%w/v	$= \frac{\text{g of solute}}{100 \text{ mL of Solution}} = \frac{\text{g of solute}}{\text{mL of Solution}} \times 100 \%$
Part per million (ppm) w/v	$= \frac{\text{mg of solute}}{\text{L of Solution}} = \frac{\mu\text{g of solute}}{\text{mL of Solution}} = \frac{\text{ng of solute}}{\mu\text{L of Solution}}$
Part per million (ppm) w/w	$= \frac{\text{mg of solute}}{\text{kg of Solution}} = \frac{\mu\text{g of solute}}{\text{g of Solution}} = \frac{\text{ng of solute}}{\text{mg of Solution}}$
Part per billion (ppb) w/v	$= \frac{\mu\text{g of solute}}{\text{L of Solution}} = \frac{\text{ng of solute}}{\text{mL of Solution}} = \frac{\text{pg of solute}}{\mu\text{L of Solution}}$
Part per billion (ppb) w/w	$= \frac{\mu\text{g of solute}}{\text{kg of Solution}} = \frac{\text{ng of solute}}{\text{g of Solution}} = \frac{\text{pg of solute}}{\text{mg of Solution}}$

w/w: Weight by weight

w/v: Weight by volume

v/v: Volume by volume

$$\text{part per thousand (ppt)} \left( \frac{\text{wt}}{\text{V}} \right) = \frac{\text{wt solute (g)}}{\text{V solution (sample)(mL)}} \times 10^3 = \frac{\text{wt (mg)}}{\text{V (mL)}} = \frac{\text{wt (g)}}{\text{V (L)}}$$

$$\text{part per million (ppm)} \left( \frac{\text{wt}}{\text{V}} \right) = \frac{\text{wt solute (g)}}{\text{V solution (sample)(mL)}} \times 10^6 = \frac{\text{wt (}\mu\text{g)}}{\text{V (mL)}} = \frac{\text{wt (mg)}}{\text{V (L)}}$$

$$\text{part per billion (ppb)} \left( \frac{\text{wt}}{\text{V}} \right) = \frac{\text{wt solute (g)}}{\text{V solution (sample)(mL)}} \times 10^9 = \frac{\text{wt (ng)}}{\text{V (mL)}} = \frac{\text{wt (}\mu\text{g)}}{\text{V (L)}}$$

$$\text{part per trillion (ppt)} \left( \frac{\text{wt}}{\text{V}} \right) = \frac{\text{wt solute (g)}}{\text{V solution (sample)(mL)}} \times 10^{12} = \frac{\text{wt (pg)}}{\text{V (mL)}} = \frac{\text{wt (ng)}}{\text{V (L)}}$$

### ب- النسب المئوية:

وتنقسم إلى ثلاثة أنواع:

النسبة المئوية الوزنية: وتعرف بأنها عدد الجرامات المذابة من المذاب في 100 g من المحلول.

وعادة تستخدم في التعبير عن تراكيز المحاليل المائية التجارية فمثلاً زجاجة حمض الهيدروكلوريك

تحتوي محلولاً للحمض تركيزه 36% بمعنى أن كل 100 g من المحلول فيها 36 g من كلوريد

الهيدروجين الذائب.

$$\% \text{ w/w} = 100 \times \text{وزن المذاب بالجـم} / \text{وزن المحلول بالجـم}$$

**النسبة المئوية الحجمية:** وهي عدد المليلترات من المذاب الموجودة في 100 ml من المحلول.

وتستخدم للتعبير عن تركيز السوائل في السوائل مثلاً محلول الإيثانول في الماء بتركيز 60% بمعنى

أن كل 60 ml من الإيثانول تم تخفيفها بـ 100 ml من الماء.

$$\text{حجم المذاب بالمليتر} / \text{حجم المحلول بالمليتر} \times 100 = \% \text{ v/v}$$

**النسبة المئوية الوزنية الحجمية:** وتعرف بعدد الجرامات من المذاب في 100 ml من المحلول

وتستخدم للتعبير عن محاليل المواد الصلبة في الماء. فمثلاً محلول 2 % من نيتريت الصوديوم يعني أن

كل 100 ml من المحلول تحتوي على 2 g من الملح.

$$\text{وزن المذاب بالجرام} / \text{حجم المحلول بالمليتر} \times 100 = \% \text{ w/v}$$

## **٢- الطريقة الكيميائية Chemical Methods :**

وهنا يعبر عن كمية المذاب بوحدات التعبير الكيميائية وهي:

**المول mole :** وهو عبارة عن الوزن الجزيئي للمادة أو الوزن الذري بالنسبة للذرات أو الأيونات

(الوزن الذري الجرامي للذرات والوزن الأيوني للأيونات) ويحتوي المول الواحد على عدد أفوجادرو

من الجزيئات  $6.02 \times 10^{23}$  جزيء أو ذرة أو أيون ويأخذ وحدات الوزن الجرامية وكميته المطلقة تختلف

بإختلاف التركيب الذري للجزيء.

عدد المولات = وزن المركب بالجرام / الوزن الجزيئي للمركب

$$\text{moles} = \frac{\text{weight}}{FW} = \frac{g}{FW (g/mol)}$$

وحيث أننا في أغلب الأحيان نستخدم كميات قليلة من المادة ، فإنه من المفيد أكثر أن نستخدم  
ال mmol عوضاً عن ال mol ، حيث:

$$mol = 10^3 \text{ mmol}$$

وبالتالي يمكن كتابة المعادلة التالية:

$$\text{mmol} = \frac{mg}{FW}$$

وتمكننا هذه المعادلة البسيطة من التحويل من mg إلى mmol والعكس.

**الوزن المكافئ Equivalent Weight :** وهو عبارة عن الوزن المكافئ الجرامي كما تمليه معادلة

تفاعل الكيميائي كما سيتضح فيما بعد.

وحسب هذه الوحدات يمكن تمييز الطرق التالية للتعبير عن التركيز:

#### ١ - الشكلية Formality :

هي عدد الأوزان الشكلية الجرامية من المادة المذابة في واحد لتر من المحلول ويرمز لها

بالرمز F

التركيز الشكلي = وزن المادة المذابة بالجرام / (الوزن الشكلي الجرامي × حجم المحلول باللتر)

#### ٢ - المولارية Molarity :

هي عدد الأوزان الجزيئية الجرامية من المذاب في لتر واحد من المحلول ويرمز لها بالرمز M

التركيز المولاري = عدد الأوزان الجزيئية الجرامية من المادة / حجم المحلول باللتر

التركيز المولاري = وزن المادة المذابة بالجرام / (الوزن الجزيئي × حجم المحلول باللتر)

فإنه من الممكن التعبير عن المولارية بالشكل التالي:

$$M = \frac{\text{mol}}{L} = \frac{\text{mmol}}{\text{mL}}$$

أو أن:

$$\text{mmol} = M * V_{\text{mL}}$$

وعليه فإنه يبدو واضحاً أنه يمكن التعبير عن ال mmol بطريقتين ، حيث:

$$\text{mmol} = \frac{\text{mg}}{\text{FW}}$$

وأيضاً:

$$\text{mmol} = M * V_{\text{mL}}$$

### ٣- المولالية Molality :

هي عدد الأوزان الجزيئية الجرامية من المذاب في الف جرام من المذيب. ويرمز لها بالرمز m  
التركيز المولالي = وزن المادة المذابة بالجرام / (الوزن الجزيئي × وزن المذيب بالكيلوجرام)

### ٤- العيارية Normality :

هي عبارة عن عدد الأوزان المكافئة الجرامية من المذاب في لتر واحد من المحلول. ويرمز لها  
بالرمز N

التركيز العياري = عدد الأوزان المكافئة الجرامية / حجم المحلول باللتر

التركيز العياري = وزن المادة المذابة بالجرام / (الوزن المكافئ × حجم المحلول باللتر)

$$N = \frac{\text{eq}}{L} = \frac{\text{meq}}{\text{mL}}$$

إذاً ، فالمولارية تتعامل مع عدد المولات ، بينما تتعامل العيارية مع عدد المكافئات. لكن ما هو  
المكافئ؟

يمكن تعريف المكافئ بطريقتين مختلفتين ، فالأولى ما رأيناه أعلاه ، حيث أن:

$$meq = N * V_{mL}$$

أما الثانية فتستخدم وزن العينة ، حيث أن حاصل قسمة وزن العينة على الوزن المكافئ (equivalent weight, eqw) يساوي عدد المكافئات:

$$eq = \frac{g}{eqw}$$

أيضاً تواجهنا مشكلة جديدة ، إذ لا نعلم ما هو ال eqw ، والذي يمكن أن نحصل عليه من العلاقة:

$$eqw = \frac{FW}{n}$$

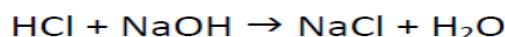
لكن مرة أخرى ، ما هي طبيعة القيمة n ، وكيف يمكن إيجاد قيمتها ، حتى نتمكن من إيجاد قيمة ال eqw ، ومن ثم نتمكن من إيجاد قيمة عدد ال eq ، والتي منها يمكن حساب العيارية (normality)؟

يمكن تعريف n على أنها عدد الوحدات المتفاعلة لكل مول من المادة ، وتتوقف على نوع التفاعل. ففي تفاعلات الأحماض والقواعد ، تعبر n عن عدد ال  $H^+$  أو ال  $OH^-$  التي تنتقل خلال تفاعل مول واحد من المادة. بينما في تفاعلات الأكسدة والاختزال ، يتم تعريف n على أنها عدد الإلكترونات التي تنتقل أثناء التفاعل لكل مول من المادة. من أجل ذلك ، كان لا بد من معرفة التفاعل الذي ستشارك فيه المادة لمعرفة قيمة n ، وبالتالي لنتمكن من تحضير محلول له عيارية معينة!!!.

**أمثلة على تحديد قيمة n في تفاعلات الأحماض والقواعد**

بداية ، يمكن القول أنه في تفاعلات الأحماض والقواعد الأحادية تكون قيمة n دائماً واحد صحيح ، ذلك لأن هذه الأنواع من الأحماض والقواعد لا يمكنها أن تعطي أو تأخذ أكثر من  $H^+$  أو  $OH^-$  ، لأنها أحادية ، ومن أمثلتها ال HCl وال NaOH ، وال  $NH_3$  وال  $HNO_3$  ، وما شابهها. أنظر إلى الأمثلة التالية:

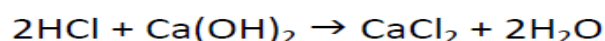




$$eqw = \frac{FW}{n}$$

$$eqw (\text{HCl}) = \frac{FW (\text{HCl})}{1}$$

$$eqw (\text{NaOH}) = \frac{FW (\text{NaOH})}{1}$$



$$eqw = \frac{FW}{n}$$

### القوة Strength :

وتعرف قوة المحلول بأنها عدد الجرامات المذابة من المادة في لتر واحد من المحلول ويعبر عنها

بالجرام / لتر (g/l)

القوة = وزن المذاب بالجرام / حجم المحلول باللتر

القوة = العيارية × الوزن المكافئ = جم / لتر.

**The relationship between molarity, normality and part per million:-**

$$M = \frac{\text{ppm}}{\text{M. wt} \times 1000}$$

$$N = \frac{\text{ppm}}{\text{Eq. wt} \times 1000}$$

### معامل المحلول المعايير Titer :

هو وزن المادة المراد تعيينها والتي تكافئ كيميائياً 1 ml من المحلول المعايير.

وللتسهيل يمكن استخدام القانون العام للتركيز وهو:

وزن المادة المذابة = الوزن المكافئ × التركيز العياري × الحجم باللتر

أو وزن المادة المذابة = الوزن الجزيئي × التركيز المولاري × الحجم باللتر

أو وزن المادة المذابة = الوزن الشكلي × التركيز الشكلي × الحجم باللتر

مثال (٣-١):

احسبي عدد المليمولات الموجودة في الآتي: 10 mg من اليوريا - 1 g من كلوريد الصوديوم -

1 kg من الإديتا EDTA

الحل:

عدد المليمولات = وزن المركب بالمليجرام / الوزن الجزيئي للمركب

$$\text{الوزن الجزيئي لليوريا (H}_2\text{NCONH}_2\text{)} = (14 \times 2) + (1 \times 4) + (16 \times 1) + (12 \times 1) = 60$$

$$\text{عدد المليمولات} = 60 / 10 = 0.17 \text{ m mole} = \text{مليمول من اليوريا في 10 mg}$$

$$\text{عدد المليمولات من كلوريد الصوديوم (NaCl)} = 58.5 / 1 = 17.09 \text{ m mole}$$

$$\text{عدد المليمولات من الإديتا (Na}_2\text{N}_2\text{C}_{10}\text{O}_8\text{H}_{14}\text{)} = 336 / 10^6 = 2976.2 \text{ m mole}$$

مثال (٤-١):

احسبي التركيز المولاري لأيونات الصوديوم في المحاليل الآتية:

أ- محلول هيدروكسيد الصوديوم NaOH نسبته 0.1 % (نسبة مئوية وزنية حجمية).

ب- محلول كبريتات الصوديوم Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> الذي يحتوي اللتر منه على 14.2 mg من الملح.

الحل:

يحسب التركيز المولاري للأملاح

$$\text{أ- عدد المليمولات} = 40 / 100 = 2.5 \text{ m mole}$$

$$\text{التركيز المولاري} = 100 / 2.5 = 0.025 \text{ M}$$

$$\text{ب- عدد المليمولات} = 14.2 / 142 = 0.1$$

$$\text{التركيز المولاري} = 1000 / 0.1 = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$$

تحضير محاليل مخففة من محاليل مركزة

يمكن تحضير محاليل مخففة من أخرى مركزة بسهولة ، وذلك عن طريق التخفيف. إن أساس فهمنا للحسابات المتعلقة بهذا النوع من المسائل أن عدد المولات المنقولة من المحلول المركز يجب أن تساوي عدد المولات في المحلول المخفف ، وذلك لأن المادة لا تفنى ولا تستحدث.

وهذا يعني أنه لو تم نقل مول واحد من المادة إلى لتر ، أو 10 لترات ، أو ألف لتر من المحلول

، فإن عدد المولات في أي من تلك المحاليل يجب أن يكون مولاً واحداً فقط ، وهذا يعني:

$$mmol (from conc. soln) = mmol (in dilute soln)$$

أو بالتعويض:

$$M_i V_i (conc) = M_f V_f (dil)$$

حيث أن  $M_i, V_i$  تعبر عن المولارية والحجم من المحلول الأصلي المركز ، بينما  $M_f, V_f$

تعبران عن المولارية النهائية والحجم النهائي للمحلول المخفف.

تخفيف المحاليل

عدد مولات المذاب قبل التخفيف = عدد مولات المذاب بعد التخفيف  
 ( التركيز × الحجم ) قبل التخفيف = ( التركيز × الحجم ) بعد التخفيف  
 $C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2$   
 ويسمى هذا القانون بقانون التخفيف .

وللتطبيق على هذا القانون انظر الى التطبيق الآتي :

إذا اردت تحضير محلول مخفف من حمض الكبريتيك حجمه 250 مل وتركيزه 1,8 مول/لتر ،  
 وكان لديك محلولاً مركزاً من الحمض ويبلغ تركيزه 18 مول/لتر . فكم يلزمك من حجم  
 الحمض المركز لتحضير محلول الحمض المخفف المطلوب ؟

الجواب :

$$\begin{aligned}
 C_1 &= \text{حجم المحلول المركز} . \\
 V_1 &= \text{تركيز المحلول المركز} = 18 \text{ مول/لتر} . \\
 C_2 &= \text{حجم المحلول المخفف} = 250 \text{ مل} . \\
 V_2 &= \text{تركيز المحلول المخفف} = 1,8 \text{ مول/لتر} . \\
 C_1 \times V_1 &= C_2 \times V_2 \\
 18 \times V_1 &= 1,8 \times 250 \\
 V_1 &= 25 \text{ مل} .
 \end{aligned}$$

**Molarity concentration for solution prepared from dissolved liquid solute in liquid solvent.**

$$M = \frac{\% \times \text{density} \times 1000}{\text{M. wt}} = \frac{\% \times \text{sp. gr.} \times 1000}{\text{M. wt}} =$$

$$\% = \left( \frac{\text{wt}}{\text{wt}} \% \right) = \frac{\text{wt solute (g)}}{\text{wt solution (g)}} \times 100$$

**Density:** is the weight per unit volume at the specified temperature, usually (gm/mL) or (gm/cm<sup>3</sup>) or (gm.cm<sup>-3</sup>) in 20°C (is the ratio of the mass in (gm) and volume (mL)).

**Specific gravity (sp. gr.):** defined as the ratio of the mass of a body (e.g. a solution) usually at 20°C to the mass of an equal volume of water at 4°C (or sometimes 20°C) or (is the ratio of the densities of the two substances).

**Example (9):-**Calculate the molarity of 28.0% NH<sub>3</sub>, specific gravity 0.898.

**Solution:**

$$\text{M. wt NH}_3 = 14 + (3 \times 1) = 17$$

$$M = \frac{\% \times \text{sp. gr. or (density)} \times 1000}{\text{M. wt}}$$

$$M = \frac{\frac{28}{100} \times 0.898 \times 1000}{17} = 16.470 \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 16.470 \frac{\text{mmol}}{\text{mL}} = 16.470 \text{ M}$$

**Example (10) :-**How many millilitres of concentrated sulphuric acid, 94.0% (g/100g solution), density 1.831 g/cm<sup>3</sup>, are required to prepare 1 liter of a 0.100 M solution.

**Solution:**

$$M = \frac{\frac{94}{100} \times 1.831 \times 1000}{98.1} = 17.5 \left( \frac{\text{mmol}}{\text{mL}} \right)$$

$$\text{no. of mmol (conc.)} = \text{no. mmol (dilu.)}$$

$$(M_1 \times V_1)_{\text{conc.}} = (M_2 \times V_2)_{\text{dilu.}}$$

$$17.5 \times V_1 = 0.1 \times 1000$$

$$V_1 = 5.71 \text{ mL}$$

Of concentrated H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> must be diluted to 1L (1000mL) to prepare (become) 0.1M.

## مسائل

١- احسبي التركيز المولاري للمحاليل الآتية:

أ- محلول حجمه 500 ml ماء مذاب به 6 g من غاز كلوريد الهيدروجين HCl

ب- محلول من كربونات الصوديوم  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  تركيزه 1.06 mg/ml

ج- محلول من هيدروكسيد البوتاسيوم KOH يحتوي ربع اللتر منه على 56.11 g؟

٢- أذيب 2 g من NaCl في الماء وأكمل الحجم إلى 100 ml احسبي التركيز بوحدة g/l ؟

٣- احسبي وزن المادة A اللازم لتحضير محلول 50 ml ذي التركيز 5 g/l ؟

٤- 2.6 g من عينة تحتوي على 3.6  $\mu\text{g}$  من الزنك. احسبي تركيز الزنك في العينة بوحدة ppm

وبوحدة ppb ؟

٥- زجاجة تحتوي على 500 ml من الكحول مكتوب عليها 30 % v/v احسبي حجم الكحول النقي فيها؟

٦- أذيب 1.26 g من  $\text{AgNO}_3$  في الماء وأكمل الحجم إلى 250 ml احسبي التركيز المولاري لـ

$\text{AgNO}_3$  في هذا المحلول؟

٧- 10 ml من محلول المادة A الذي تركيزه 0.1 M خفف إلى 500 ml احسبي تركيز A في المحلول

المخفف؟

٨- احسبي عدد جرامات NaCl في المليلتر الواحد لمحلول 0.25 M NaCl ؟

المصادر: اسس الكيمياء التحليلية دوغلاس سكوج