

الكيمياء التحليلية

اول علوم حياة 2017/2018 المحاضرة الاولى

الأربعاء 2017/11/22

أ.م.د. محمد حامد سعيد

المصادر :-

- 1- الأساسيات النظرية للكيمياء التحليلية اللاعضوية – التحليل الكمي والوزني والحجمي تأليف د. هادي كاظم عوض د. صالح محمد سعيد د. جواد سلمان البدري د. عبد الكريم هاشم الشلال
- 2- أسس الكيمياء التحليلية تأليف د. مؤيد قاسم العبايجي د. ثابت سعيد الغبشة

3- Fundamental of analytical chemistry by Skoog and Douglas

الحوامض والقواعد

الأحماض : هي المواد التي تتفكك في المحلول المائي لتعطي بروتونات.
القواعد : هي المواد التي تتفكك في المحاليل المائية لتعطي أيونات الهيدروكسيد، أو التي تتفاعل مع البروتونات المائية.
الملح : هو المادة الناتجة من تفاعل حمض مع قاعدة.

نظريات الأحماض والقواعد :-

لافوازييه (1777 م) :- اقترح أن الأحماض تحتوي أكسجين.
ديفي (1816 م) :- اكتشف أن حمض الهيدروكلوريك (HCl) لا يحتوي على الأكسجين، وهذا يعني قصور نظرية لافوازييه. واقترح ديفي أن الأحماض تحتوي على هيدروجين.
ليبج (1838 م) :- عرف الحمض بأنه المركب الكيميائي الذي يحتوي على الهيدروجين الذي يمكن أن يحل محله عنصر فلزي.

وهناك ثلاث نظريات حديثة لتعريف الحامض والقاعدة ، هي نظرية أرينيوس ونظرية برونشتد-لوري ونظرية لويس.
أرينيوس :- (الحامض) مادة تذوب في الماء وتعطي أيون الهيدروجين (بروتون) و (القاعدة) مادة تذوب في الماء وتتفكك معطية أيون هيدروكسيد
برونشتد-لوري :- (الحامض) مادة تمنح بروتون أو أكثر (القاعدة) مادة تستقبل بروتون أو أكثر
لويس :- (الحامض) مادة تستقبل زوج أو أكثر من الإلكترونات (القاعدة) مادة تمنح زوج أو أكثر من الإلكترونات

الخواص العامة للأحماض والقواعد :-

- أ- معظم الأحماض تذوب في الماء وتكوّن محاليل مخففة، ولها طعم حامض.
- ب- بعض الأحماض خصوصاً المركزة مثل حمض الكبريتيك تأثيرها متلف وحارق لجلد الإنسان والملابس.
- ج- تؤثر محاليل الأحماض والقواعد على بعض الصبغات فتغير من ألوانها ، فمثلاً تؤثر الأحماض في صبغة عباد الشمس فتغير لونه إلى اللون الأحمر وكذلك تؤثر القواعد في صبغة عباد الشمس فتغير لونه إلى الأزرق.
- د - تتفاعل الأحماض المخففة مع الفلزات التي تسبق الهيدروجين في السلسلة الكهروكيميائية وينتج ملح الحامض ويتصاعد غاز الهيدروجين.
- هـ- تتفاعل الأحماض مع القواعد وينتج ملح الحامض والماء غالباً.
- و- تتفاعل الأحماض مع أملاح الكربونات والكربونات الهيدروجينية وينتج ملح الحامض وماء وغاز ثاني أكسيد الكربون.

ز- تتفاعل محاليل القواعد القلوية مع أملاح الأمونيوم وينتج ملح وماء وغاز الأمونيا ذو الرائحة المميزة، وهذا يستخدم للكشف عن أملاح الأمونيوم.

ح - تتفاعل بعض القواعد مع الأملاح وينتج هيدروكسيد الفلز وملح.

ط - تتميز هيدروكسيدات بعض الفلزات بصفة التردد حيث يمكنها التفاعل مع الأحماض كقواعد ومع القواعد كأحماض منتجة ملحاً وماء. مثل هيدروكسيد الخارصين وهيدروكسيد الألومنيوم.

التحليل الكيميائي

يهدف التحليل الكيميائي إلى التعرف على المادة العضوية أو الغير عضوية المراد تحليلها كيميا وكيفيا وهو ما يسمى بالتحليل الكمي Quantitative Analysis والتحليل الكيفي Qualitative Analysis كما يتضمن هذا التحليل التعرف على شكل المركب وصيغته الكيميائية للاستفادة منه في الصناعة والزراعة والطب. ويتم التحليل الكيميائي إما بالوسائل التقليدية باستخدام الكواشف أو من خلال إجراء المعايير المختلفة أو باستخدام الأجهزة العلمية الحديثة وهو ما يسمى بالتحليل الآلي Instrumental Analysis

إذا هناك فرعان أساسيان للتحليل الكيميائي :

التحليل الكيفي Qualitative Analysis :

ويهدف هذا النوع من التحليل إلى معرفة مكونات المادة والكشف عن العناصر الموجودة فيها وذلك باتباع طرق كيميائية مختلفة وعندما يراد الكشف عن عنصر معين يسمى ذلك بالتحليل العنصري Elemental Analysis حيث يتم التعرف على العناصر مثل الصوديوم والبوتاسيوم والكالسيوم والباريوم وغيرها وقد يستخدم التحليل العنصري في التحليل العضوي للتعرف على العناصر الرئيسية في المركبات العضوية مثل الكربون والهيدروجين والنيتروجين والهاليدات وغيرها.

التحليل الكمي Quantitative Analysis:

ويهدف هذا النوع من التحليل إلى معرفة كمية المواد الموجودة في عينة ما أي التعرف على تركيز المادة وذلك باستخدام عدة طرق منها التحليل الكمي المعتمد على وزن المواد المتفاعلة ووزن المواد الناتجة من التفاعل ويسمى بالتحليل الوزني Gravimetric Analysis أو بالتحليل الكمي المعتمد على حساب حجوم المواد المتفاعلة عند نهاية التفاعل وهو ما يسمى بالتحليل الحجمي Volumetric Analysis .

وكلا النوعين من هذا التحليل يعتمدان على مهارة المحلل ودقته للوصول إلى النتائج الصحيحة وذلك بخلاف التحليل الآلي الذي يتسم بالدقة العالية

التحليل الكمي

يهدف هذا النوع من التحليل إلى معرفة كمية المكون الموجودة في عينة ما بغد تحليلها كيفيا (نوعيا)

ينقسم التحليل الكمي إلى قسمين :

1. التحليل الكمي الحجمي .

2. التحليل الكمي الوزني

التحليل الكمي الحجمي

أسس التحليل الكمي الحجمي :

يهدف هذا النوع من التحليل إلى تحديد تركيز المواد المتفاعلة من خلال إجراء المعايرات بين الحجم معلومة من محاليل معلومة التركيز وأخرى معلومة الحجم غير معلومة التركيز. المحلول المعلوم التركيز بالضبط يسمى المحلول القياسي وهو يحتوي على عدد معين من الجزيئات الجرامية في اللتر و بمعرفة حجم المحلول القياسي الذي يتفاعل تماما مع محلول المادة الأخرى ذات التركيز المجهول عند نقطة التكافؤ (نقطة النهاية) و بتطبيق قوانين التكافؤ الكيميائي يمكن حساب قوة المحلول المجهولة .
يمكن الكشف عن نقطة النهاية (نقطة التكافؤ) عن طريق ملاحظة التغير في إحدى الخواص الطبيعية للمحلول المعايير الناتج عن التغير في تركيز إحدى المواد المتفاعلة بالقرب من تلك النقطة ويمكن تقسيم الخواص التي يعتمد عليها في الكشف عن نقطة النهاية إلى قسمين :

(أ) خواص مرئية : وهي الخواص التي يمكن ملاحظتها بالعين المجردة مثل التغير في لون المحلول أو ظهور تعكر أو اختفاء هذه التغيرات وعادة ما يستخدم الدليل حيث يتغير لون الدليل بشكل مميز للعين عند نقطة النهاية وهذا ما سنتناوله بالتفصيل في هذا الفصل

(ب) خواص قابلة للقياس : وهذا النوع من الخواص لا يمكن كشفها بالعين المجردة وإنما يمكن متابعة تغيرها أثناء المعايرة عن طريق قياسها باستخدام الطرق الآلية وسوف نتناول هذا النوع باختصار :

• المعايرات التوصيلية Conductometric Titration :

وهي المعايرات التي يستدل فيها على نقطة النهاية عن طريق قياس التوصيل الكهربائي أثناء المعايرة ومن ثم رسم العلاقة بين حجم الكاشف المضاف والتوصيل الكهربائي وتكون نقطة النهاية عند الارتفاع المفاجئ أو الثبات في قيمة التوصيل الكهربائي (شكل)

• المعايرات الجهدية Potentiometric Titration :

وهي المعايرات التي يستدل فيها على نقطة النهاية عن طريق قياس الفرق في الجهد بين زوج من الأقطاب (أحدهما معلوم الجهد) مغموسة في المحلول المعايير ويستخدم فيها جهاز مقياس الجهد الكهربائي POTENTIOMETER للدلالة على قيمة الجهد الكهربائي (مقاسا بالميللي فولت mV أو الأس الهيدروجيني pH) عند إضافة أي نقطة من الكاشف.

• المعايرات التيارية Amperometric Titration :

وهي المعايرات التي يستدل فيها على نقطة النهاية من خلال التغير المفاجئ في قيمة شدة التيار (مقاسا بالميلي أمبير) عند نقطة النهاية

• المعايرات الحرارية Thermometric Titration :

وهي المعايرات التي يستدل فيها على نقطة النهاية عن طريق التغير المفاجئ في درجة حرارة المحلول المعايير عند نقطة النهاية

• المعايرات الطيفية Spectrophotometric Titration :

وهي المعايرات التي يستخدم فيها التغير في امتصاص المحلول المعايير للأشعة المرئية أو فوق البنفسجية عند نقطة النهاية

أولاً : أساليب التعبير عن التركيز:

تحضر المحاليل عادة بإذابة وزن معين من المادة المطلوب تحضيرها في حجم معين من المذيب (كما في الشكل) وبالتالي تنقسم أساليب التعبير عن التركيز الى :

التركيز بدلالة وحدات كتلة / وحدات حجم

- 1 القوة (ق): (حجم / لتر)
- 2 النسبة المئوية الحجمية $w/v\%$
- 3 المولارية (م)
- 4 العيارية (ع)

التركيز بدلالة وحدات كتلة / وحدات كتلة

- 1 المولالية (ل)
- 2 النسبة المئوية الوزنية $w/w\%$

أ- التركيز بدلالة وحدات كتلة / وحدات حجم :

1- القوة (ق) : (حجم / لتر):

هي عد الجرامات من المادة الذائبة في 1 لتر من المذيب
5 جرام (NaCl) ذائبة في 100 مل ← محلول قوته 5 جم / لتر.

2- النسبة المئوية الحجمية

هي عدد الجرامات من المادة الذائبة في 100 مل من المذيب .
10 جرام (Na_2CO_3) ذائبة في 100 مل ماء ← محلول 10% (جم / حجم).

3- المولارية (م) :

هي عدد المولات من المادة الذائبة في 1 لتر من المذيب
مثال: 1 مول من هيدروكسيد الصوديوم يزن 40 جرام .
40 جرام من NaOH ذائبة في 1 لتر ← محلول 1 مولاري (م).
20 جم من NaOH ذائبة في 1 لتر ← محلول 0.5 مولاري (م) .

4- العيارية:

تعريف : هي عدد الأوزان المكافئة من المادة الذائبة في 1 لتر من المحلول .

الوزن المكافئ لحمض = الوزن الجزيئي ÷ عدد أيونات الهيدروجين
--

أحسب الوزن المكافئ لحمض الكبريتيك H_2SO_4 .

حيث: H=1, S=32, O=16

الوزن المكافئ لحمض الكبريتيك = الوزن الجزيئي

$$\text{عدد أيونات } H^+ = \frac{(16 \times 4) + 32 + (1 \times 2)}{2} = 49 \text{ جرام}$$

49 جرام (H_2SO_4) ذائبة في 1 لتر ← محلول 1 ع (عيارى)

4.9 جرام (H_2SO_4) ذائبة في 1 لتر ← محلول 0.1 ع (عيارى)

الوزن المكافئ لقاعدة = الوزن الجزيئى / عدد مجموعات OH

مثال: Na_2CO_3

حيث: $Na=23, C=12, O=16$
 الوزن المكافئ لكربونات الصوديوم Na_2CO_3
 $= \frac{(16 \times 3) + 12 + (23 \times 2)}{2}$

$$53 \text{ جرام} = \frac{106}{2} = \frac{48 + 12 + 46}{2}$$

53 جرام من Na_2CO_3 ذائبة في ← محلول 1 ع 1 لتر
 5.3 جرام من Na_2CO_3 ذائبة في ← محلول 0.01 ع 1 لتر

وزن المادة المطلوب = العيارية (ع) × الوزن المكافئ × الحجم باللتر

س / أحسب التركيز العيارى لمحلول مكون من إذابة 0.53 من كربونات الصوديوم Na_2CO_3 حيث $Na=23, C=12, O=16$:

$$\frac{\text{الوزن الجزيئى}}{\text{عدد أيونات الفلز} \times \text{تكافؤ الفلز}} = \text{الوزن المكافئ}$$

$$53 \text{ جرام} = \frac{106}{1 \times 2}$$

$$\text{عدد الأوزان المكافئة} = \frac{5.3}{53}$$

$$\text{العيارية (ع)} = \frac{\text{وزن المادة}}{\text{الوزن المكافئ} \times \text{الحجم باللتر}}$$

5- التركيز بدلالة وحدات كتلة / وحدات كتلة:

المولالية (ل): وتمثل عدد الجرامات الجزيئية (المولات) من المادة الذائبة في 1000 جرام من المذيب .

النسبة المئوية الوزنية: وتمثل عدد الجرامات من المادة الذائبة في 100 جرام من المذيب