الفصل الرابع

مبادئ أساسية في التحليل الكمي

1- مقدمة :

يعتبر التحليل الكيميائي الكمي أحد فروع الكيمياء التحليلية الذي يهدف إلى تقدير المادة كمياً ، ويقسم إلى : التحليل الحجمي – التحليل الوزني – التحليل الآلي .

2- الوزن الذري الغرامي : Gram – Atomic weight:

يعتبر الوزن الحقيقي للذرة صغيراً جداً ، وكان لا بد من اتخاذ وحدة وزنية صغيرة يتم الاعتماد عليها كاساس تنتسب إليه كافة العناصر ، فكان الهيدروجين ، ثم اختير بعد ذلك الأوكسجين ، حيث تم وضع الأوزان الذرية لبقية العناصر على هذا الأساس . ويقصد بالوزن الذري من العنصر بأنه الوزن الذري من ذلك العنصر الذي يحوي على عدد أفوغادرو فمثلاً 1 غ ذرة أوكسجين يساوي 16 غ وهو عبارة عن وزن لـ 6.023×10^{23} ذرة من الأوكسجين .

3- الوزن الجزيئي :

هو عبارة عن وزن عدد أفوكادرو 6.023×10^{23} من جزيئات المركب الحقيقية ، فمثلاً الوزن الجزيئي في حالة مول واحد من الأوكسجين O_2 يساوي 32 . وعندما يكون الجزيء مكوناً من عدة عناصر ، فإن الوزن الجزيئي يساوي مجموع الأوزان الذرية للعناصر المكونة للجزيء .

4- المكافيء الغرامي أو الوزن المكافيء Equivalent Weight :

هو عبارة عن كمية المادة مقدرة بالغرام تكافيء شاردة غرامية واحدة من الهيدروجين أو شاردة غرامية واحدة من شوارد الهيدروكسيل في التفاعلات الحمضية – الأساسية ، أو الكترون واحد يكسبه أو يفقده جزيء أو شاردة المادة في تفاعلات الأكسدة والإرجاع ، أو شاردة واحدة لمعدن وحيد التكافؤ أو نصف شاردة معدن ثنائي التكافؤ في التفاعلات المصحوبة بتشكل رواسب أو معقدات .

ويختلف المكافىء الغرامي من مادة إلى أخرى وبالرغم من أن التفاعل الكيميائي هو الذي يحدد المكافىء الغرامي للمادة ، إلا أننا بشكل عام نستطيع تحديد المكافئات الغرامية لبعض المواد .

4-1- المكافىء الغرامي لحمض :

$$E_{Acid} = \frac{M_S}{nH^+}$$

حيث E – المكافىء الغرامي للحمض .

M_S – الوزن الجزيئي للحمض .

nH^+ – عدد ذرات الهيدروجين الحمضية .

ونصادف في حالة الحموض الحالات التالية :

4-1-1- حمض وحيد الوظيفة الحمضية مثل HCl $\quad E_{HCl} = \frac{M_S}{1}$

4-1-2- حمض ثنائي الوظيفة الحمضية وكلتا الوظيفتين جيدتا التشرد مثل H_2SO_4 .

$$E_{H_2SO_4} = \frac{M_S}{2}$$

4-1-3- حالة حمض ثلاثي الوظيفة الحمضية مثل H_3PO_4 .

يمكن أن يتفاعل حمض الفوسفور كحمض أحادي أو ثنائي ، أو ثلاثي الوظيفة الحمضية ، ويكون عندها المكافىء الغرامي مساوياً $\frac{M_S}{1}$ ، $\frac{M_S}{2}$ ، $\frac{M_S}{3}$ على التوالي وذلك حسب التفاعلات التالية :

$H_3PO_4 + NaOH \rightleftharpoons H_2NaPO_4 + H_2O$ (أحادي الوظيفة الحمضية)

$H_3PO_4 + 2\,NaOH \rightleftharpoons Na_2HPO_4 + H_2O$ (ثنائي الوظيفة الحمضية)

$H_3PO_4 + 3\,NaOH \rightleftharpoons Na_3PO_4 + H_2O$ (ثلاثي الوظيفة الحمضية)

4-2- المكافىء الغرامي لأساس :

$$E_{Base} = \frac{M_S}{nOH^-}$$

حيث : nOH^- – عدد شوارد الـ OH^- المتفاعلة .

M_S – الوزن الجزيئي للأساس . E_{Base} المكافىء الغرامي للأساس .

$$E_{NaOH} = \frac{40}{1} = 40$$

$$E_{Ca(OH)_2} = \frac{74}{2} = 37$$

4-3- المكافىء الغرامي لملح :

$$E_{Salt} = \frac{M_S}{nMe \cdot e}$$

حيث : M_S – الوزن الجزيئي للملح .

nMe – عدد ذرات المعدن ضمن جزيء الملح .

e – تكافؤ المعدن .

$$E_{AlCl_3} = \frac{187.5}{1 \times 3} = 62.5$$

$$E_{FeSO_4} = \frac{152}{1 \times 2} = 76$$

$$E_{Fe_2(SO_4)_3} = \frac{400}{2 \times 3} = 66.667$$

4-4- المكافىء الغرامي لأوكسيد :

$$E_{Oxide} = \frac{M_S}{nMe \cdot e}$$

$$E_{Fe_2O_3} = \frac{160}{2 \times 3} = 26.667$$

$$E_{FeO} = \frac{72}{1 \times 2} = 36$$

4-5- المكافىء الغرامي للمواد المؤكسدة أو المرجعة :

$$E_{OX,Red} = \frac{M_S}{ne^-}$$

حيث : $E_{OX,Red}$ – المكافىء الغرامي للمادة المؤكسدة أو المرجعة .

M_S – الوزن الجزيئي للمادة المؤكسدة أو المرجعة .

ne^- – عدد الإلكترونات المكتسبة أو الممنوحة في أثناء التفاعل .

فمثلاً تتأكسد كبريتات الحديدي بوساطة ثنائي كرومات البوتاسيوم في وسط حامضي حسب التفاعلات التالية :

$$Cr_2O_7^{-2} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{+3} + 7H_2O$$

$$Fe^{+2} - e^- \rightarrow Fe^{+3}$$

وبالتالي فإن المكافىء الغرامي لثنائي كرومات البوتاسيوم يساوي وزنها الجزيئي مقسوماً على 6 لأنها ضمنت ستة الكترونات ، بينما المكافىء الغرامي لكبريتات الحديدي يساوي وزنها الجزيئي ، لأنها فقدت إلكتروناً واحداً في أثناء التفاعل .

5- طرائق التعبير عن تركيز المحاليل :

تعبر واحدة التركيز على عدد يدل على كمية المادة المذابة في وحدة الوزن أو الحجم من المحلول . ويتم التعبير عن تركيز المحاليل بطرائق عدة نذكر منها :

5-1- تركيز المحلول بالنسبة المئوية :

5-1-1- التركيز بالنسبة المئوية الحجمية (وزن / حجم) :

تعتبر هذه النسبة الأكثر شيوعاً واستخداماً في مخابر الكيمياء التحليلية عند استخدام النسبة المئوية للدلالة على التركيز . وهي عبارة عن كتلة المادة مقدرة بالغرام والمنحلة في حجم قدره 100 مل من المحلول . فالمحلول ذي التركيز 5% (وزن / حجم) من أية مادة يعني وجود 5 غ في كل 100 مل من المحلول .

مثال 1 : تم حل 2.5 غ من ملح كلوريد الصوديوم في دورق حجمي سعته 50 مل والمطلوب حساب النسبة المئوية الحجمية (وزن / حجم).

الحل : 2.5 غ NaCl منحلة في حجم قدره 50 مل

X 100 مل

$$X = \frac{100 \times 2.5}{50} = 5\%$$

5-1-2- التركيز بالنسبة المئوية الوزنية (وزن / وزن) :

تعبر هذه النسبة عن كمية المادة بالغرام والمنحلة في 100 غرام من المحلول ، فمحلول كلوريد الصوديوم 5 % ، يدل على وجود 5 gr من الملح في كل 100 gr من المحلول . وتستخدم هذه النسبة على نطاق واسع على عبوات الحموض المركزة HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 وغيرها (المواد السائلة) .

وتحسب النسبة المئوية من القانون : $$C_{\%} = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \times 100$$

حيث : m_1 – كتلة المادة المذابة بالغرام .

m_2 – كتلة المذيب بالغرام .

مثال 2 : تم إذابة 5 غ من نترات الصوديوم في 20 غ من الماء المقطر ، والمطلوب حساب النسبة المئوية الوزنية(وزن / وزن) .

الحل : $$C_{\%} = \frac{5}{5 + 20} \times 100 = 20\%$$

5-1-3- التركيز بالنسبة المئوية (حجم / حجم) :

وتعبر هذه الواحدة عن عدد ميليليترات المادة المنحلة في 100 مل من المحلول. تستخدم هذه الواحدة على نطاق ضيق ويقتصر استخدامها على بعض المواد الموجودة بحالة سائلة كالكحول ، فعندما نقول بأن تركيز الإيتانول مساوٍ 70%، فهذا يعني وجود 70 مل من الإيتانول و30 مل من الماء المقطر في كل 100 مل من المحلول .

ويتم حساب النسبة المئوية (حجم / حجم) من القانون :

$$C_{\%} = \frac{V_1}{V_1 + V_2} \times 100$$

حيث : V_1 - حجم المادة المذابة بالمل .

V_2 - حجم المذيب بالمل .

5-1-4- النسبة المئوية (حجم / وزن) :

وهي نادرة الاستعمال ، وتعبر عن عدد ميليليترات المادة المنحلة في 100 غ من المحلول .

5-2- التركيز الجزيئي الحجمي (المولية) Molarity : M

ويعبر عنه بعدد الجزيئات الغرامية (المولات) من المادة المنحلة في 1 ليتر من المحلول ، فمثلاً المحلول ذي التركيز 1M من مادة معينة ، يعني وجود كمية من المادة مقدرة بالغرامات تكافىء وزن جزيئي واحد من المادة والمنحلة في 1 ليتر من المحلول .

والمحلول **عشر المولي** هو عبارة عن المحلول الذي يحتوي الليتر منه على $\frac{1}{10}$ وزن جزيئي غرامي واحد من المادة .

$$C_M = \frac{m \times 1000}{M_S \times V}$$

حيث : C_M التركيز مول / ل .

m - وزن المادة المنحلة بالغرام .

M_S – الوزن الجزيئي للمادة .

V – حجم المحلول بالمليليتر .

مثال 3 : ما التركيز المولي لمحلول NaCl إذا علمت أن 5.85 غ من المادة قد حلت في حجم مقداره 250 مل ، إذا علمت أن الوزن الجزيئي لـ NaCl يساوي 58.5

الحل :

$$C_M = \frac{5.85 \times 1000}{58.5 \times 250} = 0.4M$$

مثال 4 : ما الوزن الواجب أخذه من Na_2CO_3 لتحضير 500 مل محلول منها بتركيز 1M إذا علمت أن الوزن الجزيئي لـ Na_2CO_3 يساوي 106 .

الحل :

$$a = M.M_S \frac{V}{1000}$$

$$a = 1 \times 106 \frac{500}{1000} = 53gr$$

5-3-النظامية أو العيارية N: Normality

هي عبارة عن عدد المكافئات الغرامية (الأوزان المكافئة) المنحلة في ليتر واحد من المحلول . والمحلول النظامي هو المحلول الذي يحوي الليتر منه على مكافىء غرامي واحد من المادة المنحلة .

$$C_N = \frac{eq}{V} = \frac{m}{E.V}$$

حيث : eq – عدد المكافئات الغرامية .

V – حجم المحلول بالليتر .

m – وزن المادة المذابة .

E – المكافىء الغرامي للمادة المذابة .

أو

$$N = \frac{a \times 1000}{E \times V}$$

حيث V – حجم المحلول مقدر بالميليتر .

مثال 5 : أحسب نظامية حمض الكبريت إذا علمت أن 500 مل منه تحوي على 9.808 غ وأن الوزن الجزيئي لحمض الكبريت يساوي 98.08 .

الحل :

$$N = \frac{9.808 \times 1000}{49.04 \times 500} = 0.4$$

مثال 6 : أحسب عدد الغرامات الواجب أخذها من كربونات الصوديوم لتحضير 2 ليتر منها بتركيز 2N إذا علمت أن الوزن الجزيئي لها 106 .

الحل :

$$a = N.E.V$$

$$a = 2 \times 53 \times 2 = 212 gr$$

5-4- التركيز غ / ليتر :

وهو عبارة عن عدد غرامات المادة المنحلة في ليتر واحد من المحلول فمثلاً محلول كلور الصوديوم 5 غ / ليتر يعني وجود 5 غرامات في كل 1 ليتر من المحلول .

$$gr/L = N.E = M.M_S = \%_{gr/100ml} \times 10$$

مثال 7 : ما هو تركيز محلول كلوريد الصوديوم مقدراً بـ غ / ليتر إذا علمت أن نظامية المحلول تساوي 0.5 وأن الوزن الجزيئي لـ NaCl يساوي 58.5 .

الحل :

$$gr/L_{NaCl} = 0.5 \times 58.5 = 29.25$$

5-5-التركيز المولالي L (التركيز الجزيئي الوزني) Molality

وهو عبارة عن عدد الجزيئات الغرامية من المادة المنحلة في 1 كغ من المحـــل (المذيب) .

مثال 8 : أحسب التركيز الجزيئي الوزني L لمحلول حمض الكبريت إذا علمت أن تركيز الحمض كان مساوياً M2.5 وكثافته 1.18 غ / سم^3 .

الحل : تحسب أولاً كتلة ليتر واحد من المحلول والتي تساوي حجـــم المحلـــول بالمل × كثافته $1.18\times1000=1180\ gr$

يحتوي المحلول ذي التركيز M 2.5 على كتلة من حمض الكبريت قدرها :

$$2.5\times98=245\ gr$$

نحسب الآن كمية الماء في ليتر من المحلول :

$$(1.18\times1000)-(98\times2.5)=935\ gr$$

كل 2.5 مول من حمض الكبريت منحلة في 935 غ ماء

كل X = = = = = = 1000 غ ماء

$$X=\frac{2.5\times1000}{935}=2.66L$$

5-6- التركيز بالـ ppm (جزء بالمليون) Parts per million

وهو عبارة عن عدد ميللغرامات المادة المنحلة في 1 كغ أو عدد الغرامات فـــي طن أو عدد الميكرغرامات في 1 غ من المادة الأصلية وتستخدم هذه الواحـــدة عندما يكون تركيز المادة قليلاً جداً .

وبالرغم من أن النسبة السابقة تعبر عن جزء وزني واحد في كل مليون جـــزء وزني من المادة فإنه يتم التعبير أحياناً عن واحدة ملـــغ / ل بالـــــ ppm فـــي الحالات التي يكون فيها وزن الليتر من محلول المادة يساوي 1 كغ .

مثـــال 9 : احسب تركيز كل من حمض كلور الماء 0.001M وحمض الكبريت 0.001M بواحدة ملغ / ليتر علماً أن $M_S HCl = 36.5$, $M_S H_2SO_4 = 98$

$$1000 = 36.5 \times 36.5 \times HCl\ (mgr/L) = M \cdot M_S \cdot 1000 = 0.001$$

$$1000 = 98 \times 98 \times H_2SO_4 (mgr/L) = M \cdot M_S \cdot 1000 = 0.001$$

5-7-العيار Titer T

وهو عبارة عن عدد غرامات المادة المذابة في 1 ميليلتر من المحلول .

$$T = \frac{N.E}{1000} = \frac{M.M_S}{1000}$$

$$N = \frac{T \times 1000}{E}$$

$$M = \frac{T \times 1000}{M_S}$$

مثال 10 : ما هو عيار حمض الكبريت N12 إذا علمت أن الـوزن الجزيئـي للحمض يساوي 98 ؟

الحل :

$$T = \frac{N.E}{1000} = \frac{12 \times 49}{1000} = 0.588 gr/ml$$

6- تمديد المحاليل :

تتطلب الأعمال المخبرية في مخابر الكيمياء التحليلية إجـراء تمديـد للمحاليـل الكيميائية بغية الحصول على تركيز مناسب يمكن استخدامه في التحليـل ، فقـد يتطلب الأمر تمديد العينة إلى حد معين ، ليتناسب تركيزها مـع تركيـز مـادة قياسية معينة ، ستتم المعايرة بها ، كما أن تحضير محاليل(N 0.1 , N 0.01) ، يتم بالأساس بتحضير محلول ذي تركيز أعلى بعشر مرات ، ثم يقتطع جزء منه وتجرى عملية التمديد المناسبة . فعندما يتطلب الأمر تحضير محلول حمضـي بتركيز معين فإن ذلك يتطلب أخذ حجم محدد من محلول أو أي تركيز أعلى ثم تمديده للحصول على التركيز المطلوب . ويمكن أن نصادف الحالات التالية في أثناء عملية التمديد :

حالة أولى : تمديد حجم محدد من محلول ذي تركيز معلوم ، إلى حجم محـدد آخر ويطلب معرفة التركيز الجديد .

مثال 11 : تم تمديد 25 مل من NaOH 1 N إلى حجم 1 ليتر .

أحسب نظامية المحلول بعد التمديد .

بعد التمديد $(N.V)_{NaOH}$ = قبل التمديد $(N.V)_{NaOH}$

$$N_{NaOH} \text{ بعد التمديد} = \frac{(N \cdot V)_{NaOH} \text{ قبل التمديد}}{V_{NaOH} \text{ بعد التمديد}}$$

$$N = \frac{1 \times 25}{1000} = 0.025$$

مثال 12 : ماهي النسبة المئوية لكلوريد الصوديوم في المحلول بعد تمديد 100 مل من كلوريد الصوديوم 10 % (وزن / حجم) إلى حجم مقداره 500 مل .

الحل :

$$10 \times 100 = X.500 \implies$$

$$X = \frac{10 \times 100}{500} = 2\%$$

حالة ثانية : تحديد حجم المحلول الأصلي قبل التمديد إذا علـم حجـم وتركيـز المحلول بعد التمديد ونظامية المحلول الأصلي .

مثال 13 : تم تمديد حجم معين من محلول تركيزه 2N من مادة معينة إلى حجم مقداره 2 ليتر فكانت نظامية المحلول بعد التمديد مساوية 0.1 N .

نطبق أيضاً قانون مور :

$$2N.X = 2000 \times 0.1N$$

$$X = \frac{200}{2} = 100\ ml.$$

حالة ثالثة : تحضير محلول بحجم وتركيز محددين اعتباراً من محلول ذي تركيز معلوم أعلى .

مثال 14 : يراد تحضير 100 مل من محلول تركيزه 30 % اعتباراً من محلول تركيزه 80 % . احسب الحجم الواجب أخذه من المحلول 80 % وكيف يتم تحضير المحلول 30 % .

$$100 \times 30 = 80V$$

$$V = \frac{100 \times 30}{80} = 37.5$$

حيث : V – الحجم الواجب أخذه من المحلول 80 % .

يؤخذ 37.5 مل من المحلول 80 % وتوضع في دورق حجمي سعة 100 مل ويكمل الحجم بالماء المقطر حتى إشارة التدريج 100 مل ويمزج جيداً .

حالة رابعة : مزج عدة محاليل مواد مع بعض . بحجم وتركيز محدد لكل مادة، ويطلب معرفة تركيز كل مادة بعد المزج (بفرض أن هذه المواد لا تتفاعل مع بعضها)

مثال 15 : تم مزج 5 مل من المادة A ذات التركيز 1N مع 10 مل من المادة B ذات التركيز 0.5 N ثم أضيف إليهما 5 مل من المادة D ذات التركيز 2N والمطلوب حساب تركيز كل من A , B , D بعد المزج .

يلاحظ بأن حجم المحلول بعد المزج هو 20 مل ، وينخفض تركيز كل مادة بشكل متناسب مع نسبة المزج فالمادة الأولى A ينخفض تركيزها بعد المزج أربع مرات بسبب أن تركيزها أصبح في حجم مقداره 20 مل ، ومن أجل حساب تركيز كل مادة بعد المزج نضرب كل تركيز بالحجم الموافق له قبل المزج ثم يقسم على الحجم الجديد ، وبناءً عليه نجد أن تراكيز المواد D, B , A

بعد المزج هي كما يلي :

$$C_A = \frac{5\times 1}{20} = 0.25\,N\ ,\ C_B = \frac{10\times 0.5}{20} = 0.25\,N$$

$$C_D = \frac{5\times 2}{20} = 0.5\,N.$$

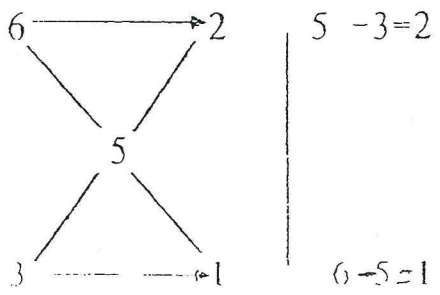
حالة خامسة : الحصول على تركيز معين لمادة اعتباراً من تركيزين يقع التركيز المطلوب بينهما .

يتم حل المسائل المتعلقة بهذا النمط باستخدام ما يسمى مربع بيرسون أو قاعدة التصالب .

تتم الحسابات وفق هذه الطريقة برسم قطري مربع ، يوضع التركيز المطلوب تحضيره عند نقطة تقاطع القطرين ، وفي الزاوية اليسارية العليا أحد التركيزين، وفي الزاوية اليسارية السفلى التركيز الآخر ، ثم نقوم بطرح العدد الأصغر من العدد الأكبر قطرياً ، ويسجل ناتج الطرح في الزاوية المقابلة .

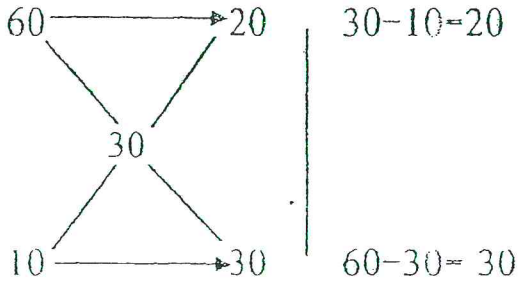
نقيم سهم من الأعلى يتجه من اليسار إلى اليمين يشير إلى الأمثال الواجب أخذها من المحلول الأول ، ثم نقيم سهم من الأسفل يتجه من اليسار إلى اليمين يشير إلى الأمثال الواجب أخذها من المحلول الثاني .

مثال 16 : ما هي نسبة المزج لمحلولين تركيز الأول 3N والثاني 6N لتحصل على محلول تركيزه 5N .



لتحقيق ذلك يمزج حجمين من المحلول ذي التركيز 6N مع حجم واحد من المحلول 3N .

مثال 17 : ما هو الحجم الواجب أخذه من محلولين أحدهما بتركيز 60 % والآخر بتركيز 10 % (وزن / حجم) لتحضير 500 من محلول تركيزه 30% (وزن / حجم)



أي يمزج 20 جزء حجمي من المحلول ذي التركيز 60 % مع 30 جزء حجمي من المحلول ذي التركيز 10 % .

يحسب الحجم الواجب أخذه من المحلول 60 % كما يلي :

$$\frac{500 \times 20}{20+30} = 200\,ml$$

وبشكل مماثل للتركيز 10%

$$\frac{500 \times 30}{20+30} = 300\,ml$$

7- التحليل الحجمي Volumetric Analysis :

هو طريقة من طرائق التحليل الكيمياني الكمي ، التي تعتمد على تعيين حجم المادة العيارية (المعلومة التركيز) اللازمة للتفاعل تفاعلاً تاماً مع حجم معين من المادة المراد معايرتها . ومن الضروري أن تحقق طريقة التحليل تفاعلاً تاماً بين المواد المتفاعلة .