

الكيمياء التحليلية الكمية

أ.د. منذر سليم عبد اللطيف

قسم الكيمياء

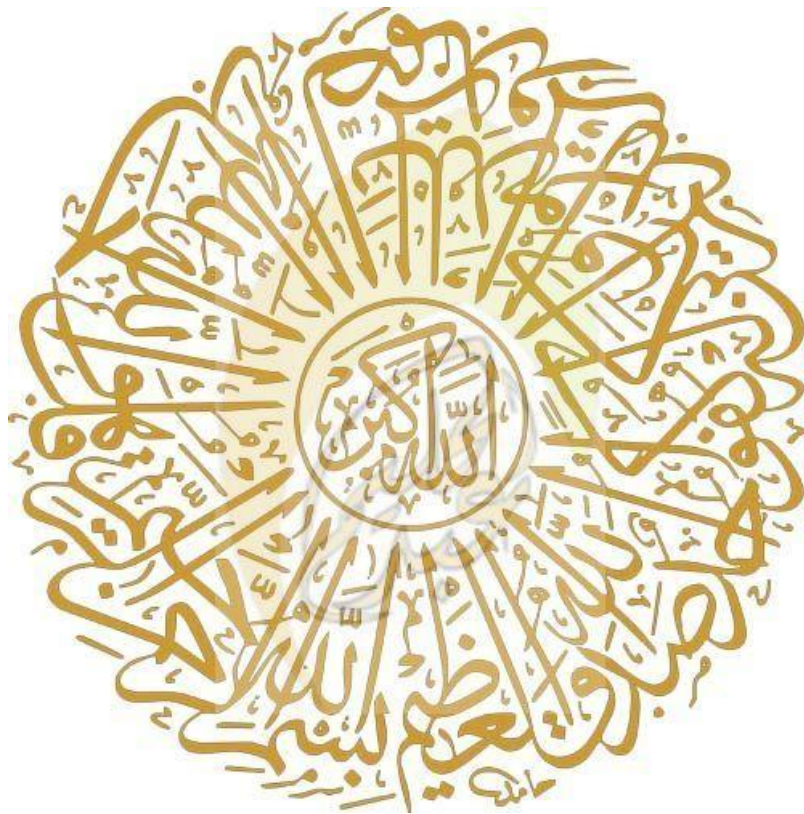
الجامعة الإسلامية بغزة

2018

**All Rights Reserved. Direct your inquiries, comments, and
suggestions to:**

mlatif@iugaza.edu.ps

monzir394@gmail.com



وقل زِدْنِي عِلْمًا

المحتويات

1	مقدمة
	الفصل الأول: معالجة البيانات ، 3
3	الدقة والصحة
5	التعبير عن الأخطاء
5	الخطأ المنهجي والعشوائي
6	الخطأ المطلق والنسبي
9	الأرقام ذات الدلالة
10	الأرقام المعنوية في القيم اللوغاريتمية
12	القيم المضبوطة (Exact Numbers)
17	العمليات الحسابية باستخدام مفهوم الأرقام ذات الدلالة
18	أولاً: الجمع والطرح
20	ثانياً: الضرب والقسمة
31	الانحراف المعياري
32	أنواع الانحراف المعياري
32	الانحراف المعياري لمجتمع إحصائي
33	الانحراف المعياري لعينة إحصائية
35	الانحراف المعياري المشترك
37	الانحراف المعياري للفروق
39	الزيادة في الخطأ الناتج عن الحساب
44	علاقة الأرقام ذات الدلالة بقيمة عدم التأكد المحسوبة
49	حدود الثقة
51	الاختبارات ذات الدلالة
51	اختبار F
53	اختبار t

54	حساب $t_{calculated}$ إذا كانت النتيجة الصحيحة معلومة
55	حساب قيمة t بالمقارنة بين المتوسطين
60	حساب $t_{calculated}$ في حالة العينات المتعددة
62	اختبار Q
65	معادلة الخط المستقيم
67	معامل الارتباط

الفصل الثاني: التحضيرات والتفاعلات التامة ، 69

73	التعبير عن التركيز باستخدام وحدات ال ppm وال ppb وغيرها
78	التحويل من مولارية إلى ppm or ppb والعكس
83	حساب تراكيز المحاليل بمعلومية الكثافة والنسبة المئوية
85	أمثلة على الحسابات المتعلقة بتحضير المحاليل
91	المحلول القياسي الأولي
98	المعايير غير المباشرة
101	العيارية
119	مفهوم المعايير الوزني (titer)

الفصل الثالث: الاتزان الكيميائي

126	ال activity ومعاملاتها
128	القوة الأيونية للمحلول
131	مفهوم ثابت الاتزان
146	التركيز الكلي والتركيز عند الاتزان
147	الطريقة المنهجية في حل مسائل الاتزان
515	الفصل الرابع: التحليل الوزني ،

155	خطوات التحليل الوزني
164	الشوائب المصاحبة للرواسب
168	حسابات التحليل الوزني

الفصل الخامس: الاتزان في محاليل الأحماض والقواعد ، 173

173	نظريات تعريف الحمض والقاعدة
176	الأحماض والقواعد القوية
184	أملاح الأحماض والقواعد القوية

185	الأحماض والقواعد الضعيفة (الأحادية)
188	أملاح الأحماض والقواعد الضعيفة (الأحادية)
193	المحاليل المنظمة
206	محاليل الأحماض متعددة الهيدروجين
210	محاليل أملاح الأحماض متعددة الهيدروجين
221	مخاليط محاليل الأحماض والقواعد
231	أجزاء الأحماض الضعيفة عند pH معينة
	الفصل السادس: معايير الأحماض والقواعد ، 237
237	الكواشف المستخدمة في معايير الأحماض والقواعد
242	معايير الأحماض القوية مع القواعد القوية
244	معايير الأحماض القوية مع القواعد الضعيفة ، والعكس
256	معايرة قاعدة متعددة الشحنات السالبة مع حمض قوي
265	معايير مخاليط الأحماض والقواعد
282	طريقة كلدال لتعيين النيتروجين العضوي
	الفصل السابع: اتزانات ومعايير ال complexes ، 287
288	ثبات ال complex
290	مركبات ال EDTA
292	علاقة تكوين ال complex بال pH
294	الكواشف المستخدمة في معايير ال EDTA
298	الحسابات المتعلقة باتزانات ومعايير ال EDTA
303	الأجزاء المتفككة في محاليل ال complexes متعددة ال ligands
	الفصل الثامن: اتزانات ومعايير تفاعلات الترسيب ، 309
310	الذوبانية في الماء النقي
311	الذوبانية في محلول أيون مشترك
313	الذوبانية في المحاليل التي تحتوي على أيونات غريبة
314	الذوبانية في وجود حمض
316	الذوبانية في وجود <i>Complexing agent</i>
318	معايير الترسيب
318	طريقة Mohr

320	طريقة Fajan
320	طريقة Volhard
323	منحنيات المعايرة والمعالجة الحسابية لمعايير الترسيب
	الفصل التاسع: تفاعلات ومعايير الأكسدة والاختزال ، 329
329	الخلايا الكهروكيميائية
330	قطب الهيدروجين القياسي
334	الأقطاب المرجعية
337	تمثيل الخلية كتابياً
339	تأثير تغير التركيز على جهد الخلية
340	معايير الأكسدة والاختزال
340	الكواشف المستخدمة في معايير الأكسدة والاختزال
355	امتحانات سابقة

مقدمة

يعالج هذا الكتاب طرق التحليل ، باستخدام مفاهيم الكيمياء التحليلية الكمية التقليدية ، حيث يعتبر هذا المساق مقدمة ضرورية وأساسية لجميع الطرق التحليلية. ومن المعروف أن الكيمياء التحليلية الكمية (Quantitative Analytical Chemistry) تناقش الطرق التحليلية الكمية التقليدية ، ممثلة بالتحليل الوزني (Gravimetric Analysis) والحجمي (المعايير ، Titrations) . ومن المعايير التي يتضمنها المساق ما يلي:

1. معايير الأحماض والقواعد بأنواعها
2. المعايير التي يتم خلالها تكوين Complexes
3. معايير الترسيب
4. معايير الأكسدة والاختزال

إلا أن مساق الكيمياء التحليلية الكمية لا يقتصر على هذه الموضوعات ، بل يشتمل على الكثير من التفاصيل ، مثل أسس الاتزان ، واتزان الأحماض والقواعد ، والاتزان في وجود Complexes ومكوناتها ، واتزان تفاعلات الترسيب ، إضافة إلى أسس التحليل الكهروكيميائي ، بما في ذلك أنواع تفاعلات الأكسدة والاختزال ، والأسس النظرية لقياس جهد القطب والخلية ، والأقطاب المرجعية ، وخلافه.

كما يتضمن مساق الكيمياء التحليلية الكمية تفاصيل التعامل مع النتائج الرقمية ، وطرق التعبير عنها ، وآليات تقييم تلك النتائج ، والأخطاء المصاحبة لها ، والتعامل الإحصائي مع كل ذلك.

إن أساس مساق الكيمياء التحليلية الكمية قائم على حل المسائل الحسابية في الموضوعات المذكورة أعلاه ، أكثر بكثير من اعتماده على الأسئلة المقالية ، التي عادة ما تكون غائبة في اختبارات المساق.

وقد راعيت في سرد الموضوعات نفس السياق المعتمد في الكتب التي تقدم هذا النوع من العلوم ، كما راعيت التطرق لشتى أنواع الأسئلة التي يمكن أن يواجهها الطالب في الاختبارات المختلفة

، والأسئلة التي تعبر عن مشاكل تحليلية حقيقية يحتاجها الكيميائي في المختبر بشكل متكرر. ويستطيع القارئ ملاحظة مدى تشعب بعض الموضوعات (مثل الأحماض والقواعد) ، ومدى الاختصار والمحدودية في بعض الموضوعات الأخرى (مثل التحليل الوزني) ، كما أنني أضفت بعض أنواع المسائل التي لا بد للطالب أو الكيميائي من معرفتها وإتقان طرق حلها ، إذ لا يخلو اختبار من بعضها.

ولكي تتم الاستفادة من هذا الكتاب بالشكل الأمثل ، فإنني أنصح الطالب بداية بحضور المحاضرات ، وإعادة دراسة كل موضوع من الموضوعات من الكتاب المقرر ، ومن ثم الاطلاع على المحاضرات المكتوبة ، وحل أمثلتها بشكل واضح ، بالتزامن مع البدء بتقليب صفحات هذا الكتاب ومحاولة حل الأمثلة والأسئلة الواردة فيه ، وإن كنت بذلت ما أستطيع لجعل الكتاب مرجعاً مستقلاً ، ومصدراً للتعلم الذاتي الخاص بآليات ومنهجيات محددة لحل المسائل في الموضوعات المختلفة للكيمياء التحليلية الكمية ، وطرق معالجة البيانات (النتائج) المستقاة من التجارب العملية ، وحرصت أن يتمكن الطلبة من متابعة الحلول بشكل مبسط ، ودون الحاجة لخلفية مسبقة واسعة.

في النهاية ، آمل أن يكون الكتاب إضافة جديدة لمصادر دراسة مساق الكيمياء التحليلية الكمية ، إذ إن الدارس يستطيع الوصول بسهولة إلى مصادر أخرى عديدة ، قمت بترتيبها وتنظيمها ، بما في ذلك المحاضرات المصورة ، والمسائل المحولة ، والاختبارات السابقة ، والمحاضرات المكتوبة في عروض التقديم ، وجميعها في صفحة المساق على الشبكة العنكبوتية.

وحيث أن هذه هي الطبعة الأولى ، فإنني أتمنى من الأخوة والأخوات الزملاء والطلبة الأعزاء تنبيهي لأية أخطاء موجودة حتى أتلافها في الطبعة القادمة ، وأشكر الجميع سلفاً علي مشاركتهم ، عبر التواصل معي على البريد الإلكتروني:

mlatif@iugaza.edu.ps

والله الموفق

الفصل الأول

معالجة البيانات

بداية وقبل الخوض في معالجة البيانات ، دعونا نحدد مفهومي الصحة (*accuracy*) والدقة (*precision*). ونعني بصحة النتائج مدى قرب متوسط تلك النتائج من القيمة الصحيحة أو المقبولة. فمثلاً في تحليل عينة ما وجد أن نسبة الكربونات كانت 24 ، 26 ، 25 ، 23 ، 27 % ومتوسط تلك القراءات هو 25% ، فإذا كانت نتيجة التحليل الصحيحة أو المقبولة قريبة من 25% فإننا نصف النتائج التي حصلنا عليها بأنها صحيحة (*accurate*). بينما لو كانت النتيجة الصحيحة مثلاً 37% فإننا نصف النتائج بأنها غير صحيحة (*inaccurate*).

بينما نعني بالدقة (*precision*) مدى قرب النتائج التي نحصل عليها من بعضها البعض ، فكلما كانت النتائج متقاربة أكثر كلما كانت النتائج أكثر دقة (*more precise*). فمثلاً نتائج تحليل نفس العينة السابقة من خلال شخص آخر كانت 25.2 ، 25.0 ، 24.6 ، 25.4 ، 24.8 % تعتبر أكثر دقة من نتائج المجموعة الأولى ، لكن المتوسط أيضاً كان 25.0% وعليه فالنتائج لا زالت غير صحيحة (باعتبار أن النتيجة الصحيحة هي 37%) مع أنها في هذه الحالة أكثر دقة (*more precise*).

ومن الممكن للنتائج أن توصف بإحدى الصفات الآتية:

1. صحيحة ودقيقة: وفيها تكون النتائج متقاربة من بعضها البعض ، ومتوسطها قريب من القيمة الحقيقية أو المقبولة.
2. صحيحة لكن غير دقيقة: وفيها يكون متوسط النتائج قريب من القيمة الصحيحة (أو المقبولة) ، بينما النتائج متباعدة عن بعضها البعض (مثلاً 27 ، 37 ، 47%) ، حيث أن المتوسط 37% يساوي القيمة الحقيقية للتحليل ، لكن النتائج متباعدة عن بعضها البعض.

3. دقيقة لكن غير صحيحة: وفيها تكون النتائج متقاربة لكن متوسطها بعيد عن القيمة الصحيحة ، مثلاً النتائج 25.2 ، 25.0 ، 24.6 ، 25.4 ، 24.8% تعتبر إلى حد ما دقيقة ، لكنها ليست صحيحة حيث أن القيمة الحقيقية كانت 37% ، على سبيل المثال.
4. غير صحيحة وغير دقيقة: وفيها تكون النتائج متباعدة عن بعضها البعض ، ومتوسطها بعيد عن القيمة الحقيقية. ومثال ذلك النتائج 17 ، 27 ، 22 ، 30 ، 14% فالمتوسط يساوي 22% بينما النتيجة الصحيحة هي 37% مثلاً.

التعبير عن الأخطاء

لا شك بأن العمل التجريبي تنتابه العديد من الأخطاء ، التي قد يكون مصدرها ناشئاً عن الأدوات والأجهزة ، أو التحضيرات ، أو الإهمال ، أو حتى بسبب استخدام طرق قليلة الجودة ، وغير ذلك. ومن الممكن بداية تقسيم الأخطاء إلى نوعين:

1. **خطأ منهجي:** يمكن تقديره وتتبع مصدره ، وفي معظم الأحيان من الممكن تصحيحه. وهذا النوع من الأخطاء يتميز عن غيره بأن له اتجاه ، بمعنى أن النتائج دائماً ما تكون جميعها أعلى من القيمة المقبولة ، أو أن جميعها أقل من القيمة المقبولة. ومن ذلك مثلاً الأخطاء الناتجة عن ميزان غير قياسي ، فمثلاً إذا كان ذلك الميزان يقرأ كتلة قياسية معروفة (مثلاً 1.000 جم) على أنها 0.765 جم ، فبديهي أن تكون جميع النتائج التي نحصل عليها باستخدام هذا الميزان أكبر من المتوقع ، وذلك لأن وزن العينة الحقيقي سيكون دائماً أكبر من ذلك الذي يقرأه الميزان. وبنفس الطريقة ، على فرض أننا في معايرة ما يجب أن ننقل 20.00 مل باستخدام الماصة ، فإذا كان الحجم الحقيقي (بخلاف التدرج على الماصة) هو 17.00 مل ، فإن جميع قراءاتنا ونتائجنا ستكون أقل من المتوقع ، لأن الحجم الذي تم معايرته أقل من 20.00 مل. وفي الحالتين السابقتين من الممكن أن نتتبع الخطأ لنصل إلى أنه بسبب الميزان أو الماصة ، وعند استخدام أدوات قياسية تزول المشكلة.

2. **خطأ عشوائي:** لا يمكن تقديره ولا تتبع مصدره بدقة ، وذلك لأنه ليس له اتجاه. وقد ينشأ هذا النوع من الأخطاء نتيجة للطابع البشري للشخص الذي يقوم بعملية التحليل ، خاصة أن – بالرغم من أن كافة الأدوات والأجهزة قياسية – جميع تلك الأدوات والأجهزة تم تصنيعها بواسطة الإنسان ، وهي بذلك تشتمل على درجة من الخطأ. أضف إلى ذلك فإن قلة الخبرة والإهمال في اتباع الإجراءات والخطوات المختلفة بدقة ، وبالذات غسل الزجاجيات بالشكل السليم ، واستخدام نفس الكمية من الكاشف ، والالتزام بالأوقات المقررة لكل عملية ، وغيره ، كله يؤدي إلى أخطاء قد لا تتكرر بنفس الكيفية والمقدار. وعليه فلا شك أن الأخطاء العشوائية ستكون دائماً موجودة ، ولا يمكن تلافيها ، لكن الخبرة التحليلية واتباع الأساليب والخطوات التحليلية بكل دقة ، يجعل هذا النوع من الأخطاء أقل ما يمكن.

الخطأ المطلق

نسمي الفرق بين النتيجة التجريبية والنتيجة الصحيحة (أو المقبولة) الخطأ المطلق ، ونحتفظ بالإشارة لتوضيح ما إذا كان الخطأ سالباً أم موجباً ، بمعنى إذا ما كانت النتيجة التجريبية أقل أو أكبر من القيمة الصحيحة.

$$\text{Absolute error} = \text{experimental result} - \text{true result}$$

فمثلاً إذا حصلنا على نتيجة لتحليل ما تساوي 7.88% بينما النتيجة الصحيحة كانت 8.22% ، فإنه يمكن حساب الخطأ المطلق كما يلي:

$$\text{absolute error} = 7.88\% - 8.22\% = -0.34\%$$

ومن الجدير بالذكر أن استخدام الخطأ المطلق بمعزل عن القيمة المصاحبة له ليس مفيداً على الإطلاق ، وقد يكون مضللاً. فمثلاً إذا كان الخطأ المطلق في نتيجة تبلغ 2% هو 1% فكيف يمكن مقارنة مدلوله بخطأ مطلق له نفس القيمة (1%) لكن لنتيجة تبلغ 88% مثلاً؟ . أو أن الخطأ في وزنة قدرها 2 مجم هو 1 مجم ، كيف يقارن بخطأ قدره أيضاً 1 مجم لكن في وزنة قدرها 1000 مجم!! لذلك من الأفضل استخدام ما يسمى بالخطأ النسبي.

الخطأ النسبي

هو النسبة المئوية للقيمة الناشئة عن قسمة الخطأ المطلق على القيمة الصحيحة ، ويعتبر أكثر دلالة على الخطأ من الخطأ المطلق.

$$\text{relative error} = \frac{\text{Absolute error}}{\text{true value}} * 100\%$$

ومن المثال السابق يمكن حساب الخطأ النسبي كما يلي:

$$\text{relative error} = \frac{-0.34}{8.22} * 100\% = -4.1\%$$

وبديهى أن الخطأ النسبي يعتبر ذو دلالة تحليلية ، وإن كان لا يخبرنا عن طبيعة النتائج واتساعها أو مدى قربها بعضها من بعض.

الدقة النسبية

هي النسبة المئوية التي نحصل عليها بقسمة القيمة التجريبية على القيمة الحقيقية أو المقبولة أو العكس ، على أن تكون النتيجة أقل من 100% ، فيتم عادة قسمة القيمة الأقل على الأكبر.

$$relative\ accuracy = \frac{True\ or\ experimental\ value}{Experimental\ or\ true\ value} * 100\%$$

ويمكن تطبيق ذلك على المسألة أعلاه ، فنحصل على النتيجة:

$$relative\ accuracy = \frac{7.88}{8.22} * 100\% = 95.9\%$$

ومن قيمة الخطأ النسبي والدقة النسبية في المثالين السابقين يتبين أن مجموعهما المطلق دائماً (بغض النظر عن الإشارة) يجب أن يكون 100%.

الأرقام ذات الدلالة (Significant Figures)

كما نعلم فإن الكيمياء التحليلية الكمية يتم فيها الحصول على بيانات ونتائج رقمية متعددة ومتنوعة. إذ إن نتيجة كل تجربة يتم إجراؤها في المختبر تتضمن عدة عمليات منها - على سبيل المثال - تحديد الوزن أو الحجم أو التركيز أو النسبة المئوية ، وكل قيمة من تلك القيم تنتج عن متوسط ثلاثة قراءات على الأقل. لذلك من البديهي أن نتعلم الطرق العلمية المتعلقة بتصدير البيانات ومعالجتها ، كي تعبر تعبيراً صادقاً عن النتائج التي حصلنا عليها ، وما يرتبط بها من دقة (Precision) أو عدم تأكد (Uncertainty). لكن قبل أن نبدأ مشوارنا في التعرف على ماهية الأرقام ذات الدلالة والحسابات المتعلقة بها ، لنبدأ بكيفية تحديد عدد الأرقام المعنوية في القيم المختلفة ، وطريقة تعيينها:

1. جميع الأرقام الصحيحة (1-9) تعتبر ذات دلالة ، وعليه يجب عدها من ضمن الأرقام

المعنوية. فمثلاً القيمة 592 تحتوي على 3 أرقام معنوية.

2. القيم التي تحتوي على أصفار ، وتشمل عدة أنواع:

أ. الأصفار البينية ، أي التي تقع بين الأرقام الصحيحة ، جميعها ذات دلالة. فمثلاً القيمة

400105 تحتوي على 6 أرقام معنوية.

ب. إذا لم تكن هناك علامة عشرية في القيمة المراد تحديد عدد الأرقام المعنوية فيها ، تعتبر

الأصفار على يمين ويسار الأرقام الصحيحة غير ذات دلالة. فمثلاً القيمة 320000

تحتوي على رقمين ذات دلالة فقط ، وأيضاً القيمة 00274 تحتوي على 3 أرقام ذات

دلالة.

ت. إذا احتوت القيمة المراد معرفة عدد الأرقام ذات الدلالة فيها على علامة عشرية ، فإن

الأصفار التي تقع على يمين الرقم الصحيح تعتبر ذات دلالة ، بينما الأصفار التي تقع

بين العلامة العشرية والرقم الصحيح ليست ذات دلالة. فمثلاً القيمة 0.002601000

تتكون من 7 أرقام ذات دلالة ، بينما القيمة 0.0023 تتكون من رقمين ذات دلالة فقط.

الأرقام المعنوية في القيم اللوغاريتمية

من الممكن تحويل قيمة طبيعية (أسية) إلى قيمة لوغاريتمية والعكس ، وذلك باستخدام المعادلة:

$$b^x = y$$

$$\log_b y = x$$

$$\text{antilog}_b x = y$$

حيث b هي الأساس و y هي القيمة الأسية (الطبيعية) بينما x هي القيمة اللوغاريتمية ، وفي هذا المساق سنتعامل مع الأساس 10 فقط.

فمثلاً يمكن تحويل القيمة الطبيعية 118 إلى قيمة لوغاريتمية (الأساس 10) ، وتساوي 2.072 ، وسنرى كيف يمكن تحديد عدد الأرقام ذات الدلالة في الجواب عند إجراء مثل هذا التحويل.

في البداية لا بد من الإشارة إلى أن للقيم اللوغاريتمية معاملة خاصة من حيث معرفة عدد الأرقام ذات الدلالة ، وذلك بسبب طبيعة تلك القيم ، حيث:

1. تعتبر الأصفار بين العدد الصحيح والعلامة العشرية أرقام ذات دلالة ، إذ إن تلك الأصفار هي جزء من القيمة ، وليست موضوعة لتحديد موضع العلامة العشرية ، كما هو الحال في القيم العادية.

2. تعتبر الأعداد الصحيحة على يسار العلامة العشرية غير ذات دلالة ، إذ إنها انعكاس لكتابة القيمة بالطريقة العلمية (10^x).

فمثلاً لننظر إلى القيمة الطبيعية 4.67 وهي تحتوي على 3 أرقام ذات دلالة ، فإذا نظرنا إلى القيمة اللوغاريتمية لها نجد أن:

$$\log 4.67 = 0.66932$$

وعليه فإن الجواب يجب أن يتضمن نفس العدد من الأرقام ذات الدلالة (أي 3) ، مع مراعاة ما ورد في الشرطين أعلاه ، أي أن الجواب = 0.669 .

وبنفس الطريقة ننظر إلى $\log 467$ أو لنكتبها مثلاً $\log 4.67 \times 10^2$ وفي كلتا الحالتين فإن القيمة 467 تتكون من 3 أرقام ذات دلالة لأنها قيمة طبيعية ، وبالتالي فإن الجواب يجب أن يتضمن أيضاً 3 أرقام ذات دلالة. وباستخدام الآلة الحاسبة نجد أن $\log 467 = 2.66932$ ، وبما أن الأعداد الصحيحة على يسار العلامة العشرية ليست ذات دلالة ، فإن الجواب = 2.669 ويتضمن 3 أرقام ذات دلالة فقط لا أربعة.

ولننظر أيضاً إلى نفس المسألة ولكن بصيغة كسرية ، مثلاً $\log 0.000467$ نجد أن الآلة الحاسبة تعطينا النتيجة -3.33068 ، وحيث أن الأعداد الصحيحة على يسار العلامة العشرية (في القيمة اللوغاريتمية) ليست ذات دلالة ، فإن الجواب الصحيح هو -3.331 ، ويتضمن أيضاً 3 أرقام ذات دلالة وليس 4.

وبالعكس فإنه من الممكن تحويل قيمة لوغاريتمية إلى قيمة طبيعية ، باتباع نفس القوانين والقواعد:

فمثلاً إذا كانت القيمة 2.6620 هي قيمة لوغاريتمية فإننا نعلم أنها تتضمن 4 أرقام ذات دلالة (لأن الأعداد الصحيحة على يسار العلامة العشرية ليست ذات دلالة ، وجميع الأرقام التي على يمين العلامة العشرية هي ذات دلالة) ، وعليه فالقيمة الطبيعية يجب أن تتكون من 4 أرقام فقط. وباستخدام الآلة الحاسبة نجد أن الجواب:

$$\text{antilog } 2.6620 = 459.2$$

أيضاً فإن antilog_b للقيمة اللوغاريتمية 0.0065 (هذه القيمة اللوغاريتمية تحتوي على 4 أرقام ذات دلالة (لأن جميع الأرقام التي على يمين العلامة العشرية هي ذات دلالة ، بما فيها الأصفار). وعليه فإن القيمة الطبيعية = 1.015

مثال: إذا كان تركيز أيون الهيدروجين لمحلول ما يبلغ 2.463×10^{-3} ، أوجد ال pH.

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

$$\text{pH} = -\log 2.463 \times 10^{-3} = 2.608535588$$

بالطبع تتضمن قيمة تركيز أيون الهيدروجين (2.463×10^{-3}) أربعة أرقام ذات دلالة ، وعليه فإن القيمة اللوغاريتمية يجب أن تتكون من نفس العدد من الأرقام ذات الدلالة. وحيث أن الأعداد الصحيحة إلى يسار العلامة العشرية لا تحسب ، بينما جميع الأرقام على يمين العلامة العشرية - بما فيها الأصفار - هي ذات دلالة ، فالجواب الصحيح = 2.6085

القيم المضبوطة (Exact Numbers)

القيم المضبوطة هي القيم التي تحتوي على عدد لا نهائي من الأرقام ذات الدلالة ، وعليه فإنها لا تدخل في تحديد عدد الأرقام ذات الدلالة عند القيام بالعمليات الحسابية المختلفة. وهي ثلاثة أنواع:

1. الأرقام المعدودة ، كأن نقول أن صفًا ما يحتوي على 19 شخصاً ، فالعدد 19 هو عدد مضبوط بمعنى أنه ليس من الممكن أن يكون عدد الأشخاص 19.2 أو 18.9 مثلاً ، وعليه فإن العدد 19 يحتوي على عدد لا نهائي من الأرقام المعنوية. ومثله عند القيام بعدد معين من التجارب ، فهذا العدد لا يمكن إلا أن يكون مضبوطاً. وكذلك عند حساب متوسط قيم معينة فإننا نقسم مجموع القيم على عددها ، فهذا العدد أيضاً مضبوط ، أي يحتوي على عدد لا نهائي من الأرقام ذات الدلالة.
2. العلاقات المتكافئة ، كأن نقول 1 م = 100 سم أو 1 كجم = 1000 جم ، فعدد الأرقام ذات الدلالة في 1 م هو لا نهائي وكذلك الحال في ال 100 سم ، ومن الممكن كتابة العلاقة بإضافة أي عدد من الأصفار بعد العلامة العشرية ، أي 1.0000 م = 100.00000 سم.

3. عند كتابة القيمة باستخدام الطريقة العلمية فإن ال 10^5 لا تدخل في حساب عدد الأرقام ذات الدلالة. فمثلاً القيمة 340000 تحتوي على رقمين ذات دلالة فقط ومن الممكن كتابة القيمة باستخدام الطريقة العلمية بالشكل 3.4×10^5 وهنا أيضاً تحتوي القيمة على رقمين ذات دلالة فقط بينما ال 10^5 لا تدخل ضمن حساب عدد الأرقام المعنوية.

في المحصلة وببساطة فإن القيم المضبوطة تُستثنى ، ولا تعتبر عند القيام بالحسابات المتعلقة بتحديد عدد الأرقام المعنوية في الجواب.

والآن لننظر في إجراء بعض القياسات والتعبير عن نتائجها باستخدام العدد الصحيح من الأرقام ذات الدلالة ، وكأمثلة على ذلك دعونا نحاول قياس طول جسم ما باستخدام مسطرة مدرجة كما هو في الشكل أدناه:

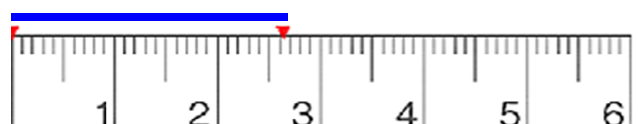


في البداية لنستخدم المسطرة في الشكل السفلي ولنلاحظ أن التدرج يشتمل على الأعداد الصحيحة فقط (1، 2، 3، ...) ، من الواضح أن الجسم المراد قياس طوله يمتد من الصفر ويتجاوز الرقم 2 بينما هو بالتأكيد أقل من 3. في هذه الحالة نحن واثقون أن طول الجسم يزيد عن 2 بكل تأكيد ، أو بمعنى آخر فإن القيمة 2 مؤكدة. والآن من الضروري أن نقدر أين تقع نهاية الجسم بين 2 و 3. ويتم ذلك عبر تقسيم المسافة نظرياً إلى عشرة أجزاء ، ومن ثم تحديد موقع نهاية الجسم. وأنا أقدر ذلك أنه تقريباً في المنتصف ، وعليه فإن طول الجسم باستخدام المسطرة السفلى يكون 2.5 علماً بأن القيمة 2 مؤكدة بينما الـ 0.5 مقدرة (أو غير مؤكدة). كما تجب الإشارة إلى أنه لا يمكننا الاحتفاظ في الإجابة بأكثر من رقم مقدر واحد ، أي أنه لا يمكننا بأي حال من الأحوال قبول إجابة تحتوي على رقمين عشريين (مثل 2.53 أو غيرها) باستخدام المسطرة السفلى. أو بمعنى آخر فيما أن المسطرة السفلى مدرجة بالأعداد الصحيحة فإن الرقم التقديري لا بد أن يكون في الجزء العشري ، ولا يمكن مطلقاً أن نعبر عن النتيجة بدقة أفضل من ذلك.

أما باستخدام المسطرة العليا فنجد أن طول الجسم بالتأكيد أكبر من 2.5 بينما هو أقل من 2.6 ، وذلك لأن المسطرة مدرجة بالأعشار ، ومن المؤكد هنا أن طول الجسم أكبر من 2.5 أي أن

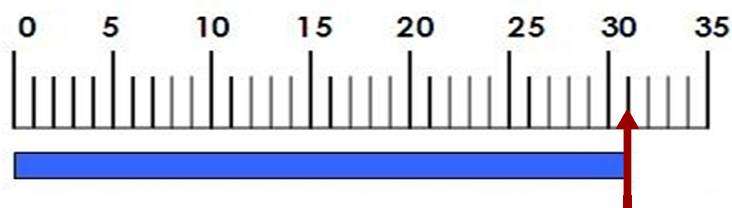
العدد الصحيح والجزء العشري كلاهما مؤكدان ، وعليه فالتقدير يجب أن يكون في الجزء من مائة. ومهمتنا الآن أن نقدر أين موقع نهاية الجسم بين ال 0.5 و 0.6. وأنا أقدر ذلك بأنه في المنتصف أي أن النتيجة ستكون 2.55 وتكون ال 5 التي في الجزء المئوي مقدرة. وهنا أيضاً لا بد من الانتباه أنه نظراً لأن المسطرة مدرجة بالأعشار فإن المنطق يقضي أن يكون الجزء المقدر من مئة ، ولا يمكن مثلاً أن يكون جزءاً من ألف أو جزءاً من عشرة آلاف ، كما لا يمكن التعبير عن النتيجة باستخدام رقم عشري واحد لأن ذلك يتنافى مع دقة المسطرة (أداة القياس).

وكمثال آخر لننظر إلى قياس طول جسم ما باستخدام مسطرة مدرجة بالأعشار أيضاً ، كما في الشكل أدناه:



أرجو أن تكون قد توقعت أن الجواب لا بد أن يحتوي على رقمين عشريين لأن المسطرة مدرجة بالأعشار ، أي أن الجزء العشري معروف والتقدير يجب أن يكون للجزء من مائة. ولقراءة النتيجة أقول بأننا متأكدون أن الجسم أكبر من 2.6 بينما هو أقل من 2.7 ، ومن الممكن تقدير نهاية موقع الجسم بين ال 0.6 و ال 0.7 بتقسيم المسافة بينهما إلى عشرة أجزاء ، وعليه تكون النتيجة 2.62 أو 2.61 أو 2.63 لأن ال 2 أو ال 1 أو ال 3 على يمين النتيجة قيمة مقدرة أو بمعنى آخر فهي غير مؤكدة.

مثال آخر: لننظر إلى الشكل التالي لنحدد طول الجسم في الشكل:



بداية بما أن المسطرة مدرجة بالأعداد الصحيحة فيجب أن تكون النتيجة محتوية على جزء عشري مقدر. وبالنظر إلى طول الجسم نستطيع القول أنه من المؤكد أن طول الجسم هو 31 بالضبط ، إذ ينطبق السهم على ذلك التدرج تماماً. لكن كما تقدم فليس من الصحيح القول بأن طول الجسم هو 31 لأن الإجابة يجب أن تحتوي على جزء عشري مقدر ، وعليه فإن الإجابة الصحيحة هي 31.0 ، لأن تقديم الإجابة على أنها 31 فقط تعني أن المسطرة المستخدمة مدرجة بالعشرات (0، 10، 20، 30، 40،) وليس بالآحاد. إذاً الجواب يعطينا فكرة عن دقة أداة القياس ، ومن الواضح أن الصفر على يمين القيمة 31 له دلالة هامة.

ومن المهم في هذا المساق أن ننظر إلى قياس الحجم باستخدام الماصة أو السحاحة ، فالسحاحة مثلاً مقسمة إلى أعشار ، كما في الشكل أدناه:



عند قياس الحجم فإنه يجب النظر إلى التقعر السفلي ، ومن الصورة يتضح أن الحجم أكثر من 20.9 مل بينما هو أقل من 21.0 مل ، أي أن الأرقام المكونة للقيمة 20.9 مل كلها مؤكدة ، ولذلك علينا تقدير الرقم الأخير (في الجزء من مائة). وعليه يمكن التعبير عن النتيجة على أن الحجم هو 20.96 مل على سبيل المثال ، ولنتذكر أنه لا يمكن الاحتفاظ بأكثر من رقم مقدر

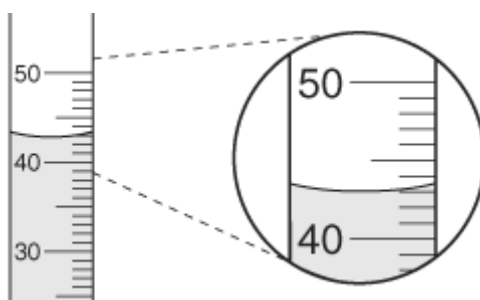
واحد. كما تجدر الإشارة إلى أنه لا يجوز قراءة الحجم باستخدام هكذا سحاحة إلا أن تشمل القراءة على رقمين عشريين.

أما قراءة الحجم في الشكل أدناه فيجب أن تكون قادراً على استيعابه كما ورد في الحوار أعلاه:



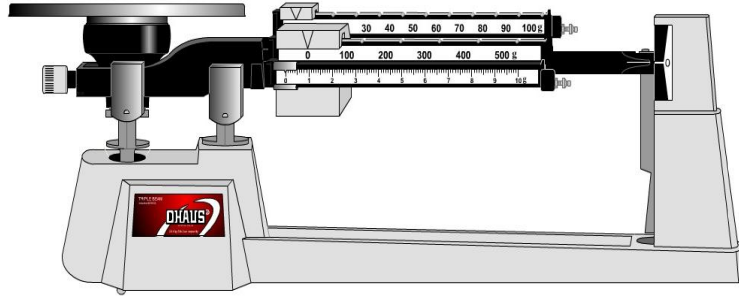
من الملاحظ أن التقعر يقع على القيمة 20.7 تماماً ، لذلك فالقراءة الصحيحة يجب أن تكون 20.70 مل.

أما المخبر المدرج فإن تدرجه عادة يكون بالآحاد ، وعليه فإن قيمة قياس الحجم باستخدام هكذا مخبر يجب أن تحتوي على جزء عشري مقدر:

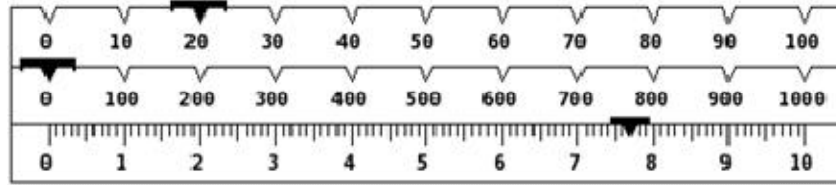


يمكن التعبير عن الحجم على أنه 43 تماماً ، وحيث أن التقعر ينطبق تماماً على 43 ، حيث أن الإجابة يجب أن تحتوي على رقم عشري مقدر (للتعبير عن دقة المخبر) ، وعليه فإن قراءة الحجم يجب أن تكون 43.0 مل.

ولعله من المفيد أيضاً النظر إلى الميزان ذو الأذرع الثلاثة ، كما في الشكل أدناه:



وبتكبير قياسات الأذرع الثلاثة نستنتج أن هذا النوع من الموازين مدرج بالأعشار ، وعليه فمن المؤكد أن الأوزان باستخدام هذا الميزان يجب أن تحتوي على جزء من مائة ، لأن الجزء العشري مؤكد:



في هذه الحالة نجد أن الوزن الصحيح هو 27.70 جم. والآن هل يمكنك تغيير موضع القطع السوداء على الأذرع الثلاثة للحصول على الأوزان: 377.75 ، 287.00 و 4.23 جم؟

بعد هذا التقديم نرى أن التعبير عن نتيجة أي قياس أو تجربة يجب أن يكون باستخدام العدد الصحيح من الأرقام المعنوية (ذات الدلالة) ، لأن تلك الإجابات - في الحقيقة - تعطينا فكرة عن دقة أداة القياس التي تم استخدامها في الحصول على النتيجة.

العمليات الحسابية باستخدام مفهوم الأرقام ذات الدلالة

قبل الخوض في القوانين التي تحكم العمليات الحسابية المختلفة من المفيد أن نتكلم قليلاً عن التقريب. من المعلوم بداهة أن الرقم إذا تجاوز النصف فإنه يقرب بإضافة واحد إلى ما قبله ، ولا خلاف في ذلك ، حيث أن هناك احتمال 50% أن يكون الرقم المراد تقريبه أكثر من النصف ، واحتمال 50% أن يكون الرقم المراد تقريبه أقل من النصف ، وهذا يؤدي إلى تقريب نصف الحالات ، وعدم تقريب النصف الآخر ، مما يحافظ على صدقية النتائج وتقليل الخطأ. لكن ماذا لو كان الرقم الذي يحتاج إلى تقريب يساوي النصف تماماً؟ مثلاً نرغب في تقريب القيمة 14.75 لتحتوي على رقم عشري واحد ، فهل يتم حذف ال 5 أم إضافة 1 إلى ال 7؟ في هذه الحال

ننظر إلى الرقم الذي يسبق ال 5 فإن كان فردياً فإن ال 5 تقرب ، وإن كان زوجياً فإن ال 5 لا تقرب. وعليه فتقريب القيمة 14.75 إلى رقم عشري واحد تعطينا 14.8. وبالمثل فإن تقريب القيمة 14.85 إلى رقم عشري واحد تعطينا أيضاً 14.8 ، تطبيقاً للقاعدة المذكورة. وقد نشأت هذه القاعدة من الإحصاء حيث أنه ليس من الصواب تقريب ال 5 دائماً لأن ذلك سيؤدي إلى خطأ إيجابي بالضرورة ، بينما هناك احتمال 50% أن يكون ما قبل ال 5 فردياً و 50% أن يكون ما قبلها زوجياً ، وعليه فإن ال 5 تقرب في 50% من المرات بينما لا تقرب في ال 50% الأخرى ، وهذا منطقي.

ويخطئ بعض الطلبة في تطبيق المفهوم ، فمثلاً عند تقريب القيمة 12.45001 إلى رقم عشري واحد ، قد يظن الطالب أن هكذا مسألة تتبع قانون ال 5 بينما هي لا تتبعه ، لأن ال 5001 بالتحديد أكبر من 5000 وهو بذلك يقرب دائماً ، وتصبح النتيجة 12.5 هي الجواب الصحيح لأقرب رقم عشري. أما ال 5 منفردة (أو مهما احتوت عليه من أصفار على يمينها دون أرقام صحيحة) فهي تتبع لقانون تقريب ال 5.

والآن لننظر في كيفية إجراء العمليات الحسابية باستخدام الأرقام ذات الدلالة:

أولاً: الجمع والطرح

تتبع عمليتا الجمع والطرح نفس الطريقة ، ولهذا فمن الممكن التعامل معهما كعملية حسابية واحدة. وتتلخص فكرة هذا النوع من الحسابات بالنظر إلى القيمة التي تتضمن أعلى درجة من عدم التأكد ، فمثلاً لننظر إلى المسألة التالية (علماً بأن جميع القيم هي قيم تجريبية):

أوجد حاصل جمع التالي: $25 + 1.223 + 3.68 + 4.5 = 34.403$ (من الحاسب)

ولتحليل المسألة نقول بأن عدم التأكد في القيمة 25 هو ± 1 (أي في العدد الصحيح) وعدم التأكد في القيمة 1.223 هو ± 0.001 (أي جزء من ألف) بينما عدم التأكد في القيمة 3.68 هو ± 0.01 (أي جزء من مائة) ، وأخيراً فإن عدم التأكد في القيمة 4.5 هو ± 0.1 (أي جزء من عشرة). وبديهي أن عدم التأكد في العدد الصحيح يعتبر أعلى قيمة لعدم التأكد في القيم المذكورة ، وعليه فالجواب يجب أن يحتوي على عدم تأكد في العدد الصحيح ، ولا يمكن أن

يحتوي على عدم تأكد في الجزء من عشرة أو المائة أو الألف ، وعليه فالإجابة الصحيحة للمسألة المذكورة يجب أن يكون 34 فقط (34 = 4.5 + 3.68 + 1.223 + 25).

ولننظر إلى مسألة أخرى ونحاول إيجاد ناتج العملية الحسابية التالية (من الحاسب):

$$6.445 + 1.2 - 2.60 = 5.045$$

ولتحليل المسألة نقول بأن عدم التأكد في القيمة 6.445 هو ± 0.001 (أي جزء من ألف) ، وعدم التأكد في القيمة 1.2 هو ± 0.1 (أي جزء من عشرة) ، بينما عدم التأكد في القيمة 2.60 هو ± 0.01 (أي جزء من مائة). وبديهي أن عدم التأكد في الجزء من عشرة يعتبر أعلى قيمة لعدم التأكد في القيم المذكورة ، وعليه فالجواب يجب أن يحتوي على عدم تأكد في الجزء العشري فقط ، ولا يمكن أن يحتوي على عدم تأكد في الجزء من المائة أو الألف ، وعليه فالإجابة الصحيحة للمسألة المذكورة يجب أن يكون 5.0 فقط (5.0 = 2.60 - 1.2 + 6.445) ، ويجب الانتباه إلى أنه لا يمكن كتابة الإجابة بدون المنزلة العشرية كأن تتم كتابة الجواب على أنه 5 ، على سبيل المثال.

ومن الممكن فهم المعنى والمدلول الفيزيائي لمعالجات مسائل الجمع والطرح وذلك بدراسة المسألة التالية:

إحسب كتلة الصيغة للمركب KrF_2 علماً بأن الوزن الذري للكربتون هو 83.80 جم/مول بينما الوزن الذري للفلور هو 18.9984 جم/مول.

يحتوي المركب على مول كربتون واحد و 2 مول من الفلور ، وعليه تكون كتلة الصيغة كما يلي:

$$1 * 83.80 + 2 * 18.9984 = 121.7968 \text{ g/mol}$$

لكن باستخدام ما تعلمناه سابقاً فإننا يجب أن نعبر عن الإجابة الصحيحة على أنها 121.80 جم/مول وذلك لأن عدم التأكد في الوزن الذري للكربتون هو في الجزء من مائة ، وهو أعلى بكثير من عدم التأكد في الوزن الذري للفلور (جزء من عشرة آلاف). لكن ما هي المشكلة التي قد تترتب على تصدير النتيجة على أنها 121.7968 وليست 121.80؟ المشكلة ببساطة أن الإجابة تنافي الواقع وهو أن الوزن الذري للكربتون ليس معروفاً إلا لرقمين عشريين ، بينما نفهم

من تقديم الجواب على أنه 121.7968 جم/مول بأن الوزن الذري للكربيتون والفلور كلاهما معروف لأقرب جزء من عشرة آلاف ، وهو غير صحيح البتة بالنسبة للكربيتون.

ثانياً: الضرب والقسمة

رأينا أن عمليتي الجمع والطرح تخضعان لنفس المفهوم وبالتالي تعالجان بنفس الطريقة. كذلك فإن عمليتي الضرب والقسمة يتم التعامل معهما بطريقة واحدة وكأنهما أيضاً مسألة واحدة. وفي هذه العملية يتم تحديد عدد الأرقام ذات الدلالة في الجواب بناء على عدد الأرقام ذات الدلالة فيما يسمى بالقيمة المفتاحية ، وهي القيمة التي تحتوي على أقل عدد من الأرقام ذات الدلالة (وفي حالة تساوي قيمتين في عدد الأرقام ذات الدلالة تكون القيمة الأصغر - بغض النظر عن العلامة العشرية - هي القيمة المفتاحية). أيضاً في حالات الضرب والقسمة فإنه من الضروري مقارنة قيمة النتيجة مع قيمة القيمة المفتاحية (دون النظر إلى العلامات العشرية في كليهما) وذلك لجعل قيمة عدم التأكد بين الجواب والقيمة المفتاحية متقارباً.

ومن الممكن بداية مساواة عدم التأكد النسبي في القيمة المفتاحية بتلك التي من المفترض أن تكون في الجواب ، وذلك كما يلي:

$$\text{relative uncertainty in answer} = \text{relative uncertainty in key number}$$

$$\frac{\pm \text{absolute uncertainty in answer}}{\text{answer}} = \frac{\pm \text{absolute uncertainty in key number}}{\text{key number}}$$

$$\begin{aligned} & \pm \text{absolute uncertainty in answer} \\ &= \frac{\text{answer} * (\pm \text{absolute uncertainty in key number})}{\text{key number}} \end{aligned}$$

وحيث أنه يمكن اعتبار أن عدم التأكد المطلق في القيمة المفتاحية ± 1 من آخر رقم على يمين القيمة المفتاحية (دون اعتبار للعلامة العشرية) ، فهذا يعني أن العلاقة أعلاه تصبح:

$$\pm \text{absolute uncertainty in answer} (S_a) = \mp \frac{\text{answer}}{\text{key number}}$$

أي أن عدم التأكد في الجواب يمكن حسابه ببساطة من قسمة الجواب على القيمة المفتاحية ، وسنرى أمثلة على ذلك أدناه.

ولنبداً ببعض الأمثلة:

$$2.5 * 3.42 = 8.55$$

القيمة المفتاحية هي القيمة 25 (دون اعتبار العلامة العشرية) ، حيث أنها تحتوي على أقل عدد من الأرقام ذات الدلالة. وعليه فالجواب أيضاً من المفروض أن يحتوي على نفس عدد الأرقام ذات الدلالة للقيمة المفتاحية ، وحيث أن ما قبل ال 5 في الجواب فردياً فإن الجواب هو 8.6. لكن نظراً لأن الجواب قد يكون أكبر أو أصغر من القيمة المفتاحية (دون اعتبار العلامة العشرية) فإن عدم التأكد في الجواب قد يزيد بدرجة كبيرة عن عدم التأكد المصاحب للقيمة المفتاحية. وحيث أن الغرض من الحسابات أصلاً هو الحصول على جواب بعدم تأكد نسبي مقارب لذلك المصاحب للقيمة المفتاحية (أكبر عدم تأكد في القيم المختلفة) فمن الواجب التدقيق في الأمر بشكل جدي. ومن الممكن الاستدلال على عدم التأكد المطلق في الجواب من قسمة قيمة الجواب كما هو على القيمة المفتاحية (دون النظر إلى العلامة العشرية). وسنتبع دائماً الطريقة التالية في الحل:

1. نحسب قيمة الجواب باستخدام الآلة الحاسبة ، أو أي وسيلة أخرى ، وفي هذه الحالة:

$$2.5 * 3.42 = 8.55$$

2. نحسب عدم التأكد المطلق في الجواب ، وذلك من العلاقة:

$$S_a = \mp \frac{\text{answer}}{\text{key number}}$$

$$S_a = \mp \frac{8.55}{25} = \pm 0.342$$

ومن قيمة ال S_a نستدل على أن عدم التأكد المطلق في الجواب يقع في الأعشار ، أي أن

الجواب يجب أن يحتوي على جزء عشري فقط

3. نقوم بتقريب الجواب ليعكس عدم التأكد المطلق المحسوب

$$2.5 * 3.42 = 8.6$$

ومن المهم الانتباه أن قيمة عدم التأكد (± 0.342) يجب أن يفهم منها أنه يوجد عدم تأكد في الأجزاء العشرية ، وعليه فعدم التأكد في الجزء من مائة أو من ألف بديهي أنه موجود لكن لا قيمة له ، نظراً لوجود عدم التأكد في الجزء العشري.

إن الوصول إلى الجواب أعلاه ، بخانة عشرية واحدة ، يجعل الخطأ النسبي في الجواب مساوياً للخطأ النسبي في القيمة المفتاحية ، وهو الغرض من هذه المعالجة الرياضية. ويمكن رؤية ذلك من خلال تتبع ما يلي:

1. عدم التأكد النسبي المصاحب للقيمة المفتاحية:

$$\frac{\pm 1}{25} = 0.04$$

والتي يجب أن تكون أقرب ما يمكن أو تساوي عدم التأكد النسبي في الجواب

2. عدم التأكد النسبي في الجواب $\pm 0.04 = \pm \frac{0.342}{8.55}$ ، أي أن عدم التأكد النسبي في

الجواب يساوي تماماً عدم التأكد النسبي في القيمة المفتاحية ، وهو المراد ، وعليه يكون

الجواب 8.6 (لاحظ أنه تم تقريب ال 5 لأن ما قبلها فردي ، بحسب القانون).

مسألة أخرى:

$$2.33 * 6.085 * 2.1 = 29.773905$$

القيمة المفتاحية هي 21 وتحتوي على رقمين ذات دلالة ، وعليه فالمفروض أن يحتوي الجواب أيضاً على رقمين ذات دلالة ، بشرط أن يكون عدم التأكد النسبي المصاحب للجواب قريباً من ذلك المصاحب للقيمة المفتاحية.

1. نحسب قيمة الجواب باستخدام الآلة الحاسبة ، أو أي وسيلة أخرى ، وفي هذه الحالة:

$$2.33 * 6.085 * 2.1 = 29.773905$$

2. نحسب عدم التأكد المطلق في الجواب ، وذلك من العلاقة:

$$S_a = \mp \frac{\text{answer}}{\text{key number}}$$

$$S_a = \pm \frac{29.77}{21} = \pm 1.42$$

ومن قيمة ال S_a نستدل على أن عدم التأكد المطلق في الجواب يقع في العدد الصحيح ، أي أن الجواب يجب أن يحتوي على أعداد صحيحة فقط

3. نقوم بتقريب الجواب ليعكس عدم التأكد المطلق المحسوب

$$2.33 * 6.085 * 2.1 = 30$$

وبذلك يكون الجواب بعد التقريب 30 ، لكن كتابة القيمة على صورة 30 تشير إلى رقم واحد ذات دلالة ، وعليه يجب كتابة القيمة على الصورة $3.0 * 10^1$ ، أو بإضافة علامة عشرية على يمين الصفر (30.) ، دون تضمين أية أصفار على يمين العلامة العشرية.

إن الوصول إلى الجواب أعلاه ، بوجود عدم تأكد في العدد الصحيح ، يجعل الخطأ النسبي في الجواب مساوياً للخطأ النسبي في القيمة المفتاحية ، وهو الغرض من هذه المعالجة الرياضية. ويمكن رؤية ذلك من خلال تتبع ما يلي:

$$1. \text{ عدم التأكد النسبي المصاحب للقيمة المفتاحية } \pm 0.0476 = \frac{\pm 1}{21}$$

$$2. \text{ عدم التأكد النسبي في الجواب } \pm 0.0476 = \pm \frac{1.42}{29.77} ، \text{ أي أن عدم التأكد النسبي في}$$

الجواب يساوي تماماً عدم التأكد النسبي في القيمة المفتاحية ، وهو المراد.

وعليه يكون الجواب في هذه الحالة $3.0 * 10^1$

في المثالين السابقين وبقسمة القيمة الحقيقية للجواب على القيمة المفتاحية (دون اعتبار العلامة العشرية في القيمة المفتاحية) فإننا نحصل على عدم التأكد المطلق في الجواب ، وبذلك نستطيع كتابة الجواب بكل سهولة. أرجو أن تلاحظ أنه في المثالين السابقين كانت قيمة الجواب (دون اعتبار العلامة العشرية ، واستخدام نفس عدد الأرقام ذات الدلالة كما في القيمة المفتاحية) أكبر من القيمة المفتاحية (دون اعتبار العلامة العشرية) ، في هذه الحالة وضمن تلك الشروط فإن الجواب دائماً يحتوي على نفس العدد من الأرقام ذات الدلالة مثله مثل القيمة المفتاحية.

والآن لنتناول نوعاً آخر من المسائل التي يكون فيها الجواب بالشروط أعلاه أقل وليس أكبر من القيمة المفتاحية. وبالرغم من أنه سابق لأوانه قليلاً إلا أنني أشير بكل بساطة إلى أن عدم التأكد في الجواب سيكون بلا شك أكبر من عدم التأكد في القيمة المفتاحية ، ذلك لأن عدم التأكد في القيمة الأصغر بديهي أنه أكبر من عدم التأكد في القيمة

الأكبر ، وهذه مشكلة عويصة لا بد من حلها ، ببساطة لأنها تعني أننا نراكم ونزيد الخطأ ليس نتيجة للتجربة أو أدوات القياس ، ولكن بسبب العمليات الحسابية. لنحاول الآن النظر في المثال التالي:

$$3.10 * 4.520 = 14.012$$

والسؤال: كم عدد الأرقام المعنوية التي يجب أن يتضمنها الجواب؟ إذا قلنا بأن القيمة المفتاحية هي 310 وتحتوي على 3 أرقام ذات دلالة ، وأن الجواب يجب أن يحتوي على نفس العدد من الأرقام ذات الدلالة مثل القيمة المفتاحية ، فإن الجواب في هذه الحالة يجب أن يكون 14.0 وهو أقل (دون اعتبار العلامة العشرية) من القيمة المفتاحية ، مما يجعل عدم التأكد في الجواب أكبر من ذلك الذي تتضمنه القيمة المفتاحية.

$$\pm \frac{1}{310} = \pm 3.2 * 10^{-3} = \text{عدم التأكد النسبي في القيمة المفتاحية}$$

$$\pm \frac{1}{140} = \pm 7.1 * 10^{-3} = \text{عدم التأكد النسبي في الجواب}$$

أي أن عدم التأكد في الجواب أكبر بكثير من عدم التأكد في القيمة المفتاحية. لكن دعونا نقوم بنفس المعالجة كما في الأمثلة السابقة لتحديد عدم التأكد في الجواب:

1. نحسب قيمة الجواب باستخدام الآلة الحاسبة ، أو أي وسيلة أخرى ، وفي هذه الحالة:

$$3.10 * 4.520 = 14.012$$

2. نحسب عدم التأكد المطلق في الجواب ، وذلك من العلاقة:

$$S_a = \mp \frac{\text{answer}}{\text{key number}}$$

$$S_a = \pm \frac{14.0}{310} = \pm 0.045$$

ومن قيمة ال S_a نستدل على أن عدم التأكد المطلق في الجواب يقع في الجزء من مائة ، أي أن الجواب يجب أن يحتوي على جزء من مائة فقط

3. نقوم بتقريب الجواب ليعكس عدم التأكد المطلق المحسوب

$$3.10 * 4.520 = 14.01$$

لكن في هذه الحالة تكون عدد الأرقام ذات الدلالة في الجواب أكبر من تلك التي في القيمة المفتاحية ، ولذلك نضيف الرقم ذو الدلالة الإضافي إلى الجواب على شكل رقم صغير أسفل يمين الجواب للدلالة على أنه ليس أصلياً ، وإن كان ذلك الرقم الإضافي دالاً (ذو دلالة) ، ونتعامل معه كغيره من الأرقام في العمليات الحسابية المختلفة ، لكننا نحافظ على صورته الصغيرة كما تقدم. وعليه يكون محصلة العملية الحسابية أعلاه هو 14.0_1 وليس 14.0 .

إن الوصول إلى الجواب أعلاه ، بوجود عدم تأكد في الجزء من مائة ، يجعل الخطأ النسبي في الجواب مساوياً للخطأ النسبي في القيمة المفتاحية ، وهو الغرض من هذه المعالجة الرياضية. ويمكن رؤية ذلك من خلال تتبع ما يلي:

1. عدم التأكد النسبي المصاحب للقيمة المفتاحية هو

$$\pm \frac{1}{310} = \pm 3.2 * 10^{-3}$$

2. عدم التأكد النسبي في الجواب هو

$$\pm \frac{0.045}{14.012} = \pm 3.2 * 10^{-3}$$

أي أن عدم التأكد النسبي في الجواب يساوي تماماً عدم التأكد النسبي في القيمة المفتاحية ، وهو المراد ، لكن بشرط أن يتضمن الجواب عدم تأكد في الجزء من مائة.

ولننظر إلى مثال آخر يتبع نفس الحالة السابقة:

$$\frac{4.52 * 10^{-4}}{3.980 * 10^{-6}} = 113.568$$

عدم التأكد النسبي في القيمة المفتاحية $= \pm \frac{1}{452} = 2.2 * 10^{-3}$

عدم التأكد النسبي في الجواب $= \pm \frac{1}{113} = 8.8 * 10^{-3}$

أي أن عدم التأكد النسبي في الجواب أكبر بكثير من عدم التأكد في القيمة المفتاحية. لكن دعونا نقوم بنفس المعالجة كما في المثال السابق وذلك لتحديد عدم التأكد في الجواب:

1. نحسب قيمة الجواب باستخدام الآلة الحاسبة ، أو أي وسيلة أخرى ، وفي هذه

الحالة:

$$\frac{4.52 * 10^{-4}}{3.980 * 10^{-6}} = 113.568$$

2. نحسب عدم التأكد المطلق في الجواب ، وذلك من العلاقة:

$$S_a = \mp \frac{\text{answer}}{\text{key number}}$$

$$S_a = \pm \frac{113.57}{452} = \pm 0.25$$

ومن قيمة ال S_a نستدل على أن عدم التأكد المطلق في الجواب يقع في الجزء العشري ، أي أن الجواب يجب أن يحتوي على أعشار فقط

3. نقوم بتقريب الجواب ليعكس عدم التأكد المطلق المحسوب

$$\frac{4.52 * 10^{-4}}{3.980 * 10^{-6}} = 113.568$$

في هذه الحالة تكون عدد الأرقام ذات الدلالة في الجواب أكبر من تلك في القيمة المفتاحية ، ولذلك نضيف الرقم ذو الدلالة الإضافي إلى الجواب على شكل رقم صغير أسفل يمين الجواب للدلالة على أنه ليس أصلياً ، وإن كان ذلك الرقم الإضافي دالاً ونتعامل معه كغيره من الأرقام في العمليات الحسابية المختلفة ، وعليه يكون محصلة العملية الحسابية أعلاه = 113.6 وليس 114.

إن الوصول إلى الجواب أعلاه ، بوجود عدم تأكد في الجزء العشري ، يجعل الخطأ النسبي في الجواب مساوياً للخطأ النسبي في القيمة المفتاحية ، وهو الغرض من هذه المعالجة الرياضية. ويمكن رؤية ذلك من خلال تتبع ما يلي:

1. عدم التأكد النسبي المصاحب للقيمة المفتاحية هو:

$$\pm \frac{1}{452} = \pm 2.2 * 10^{-3}$$

2. عدم التأكد النسبي في الجواب هو

$$\pm \frac{0.25}{113} = \pm 2.2 * 10^{-3}$$

أي أن عدم التأكد النسبي في الجواب يساوي تماماً عدم التأكد النسبي في القيمة المفتاحية ، وهو المراد ، لكن بشرط أن يتضمن الجواب عدم تأكد في الجزء من عشرة.

لكن - مرة أخرى - من المثالين السابقين واللدان سبقهما يتبين لنا أن العدد الصحيح من الأرقام ذات الدلالة في الجواب إنما يتوقف على ما إذا كانت قيمة الجواب (بغض النظر عن العلامة العشرية ، واحتوائه على نفس عدد الأرقام ذات الدلالة كما في القيمة المفتاحية) أكبر أو أصغر من القيمة المفتاحية (دون اعتبار العلامة العشرية في القيمة المفتاحية). ومن الواضح أنه في حالة ما إذا كان الجواب بشروطه السابقة أكبر من القيمة المفتاحية دون اعتبار العلامة العشرية ، فإن عدد الأرقام ذات الدلالة في الجواب يساوي نفس عدد الأرقام ذات الدلالة في القيمة المفتاحية. ومن ناحية أخرى ، ففي حالة كون الجواب (دون اعتبار العلامة العشرية) بشروطه المذكورة أقل من القيمة المفتاحية بغض النظر عن العلامة العشرية ، فإنه في مثل هذه الحالات تتم إضافة رقم ذو دلالة للجواب ، ويكتب بخط صغير إلى يمين الجواب ، وذلك لجعل عدم التأكد النسبي في الجواب أقرب ما يكون لذلك الذي في القيمة المفتاحية.

والآن لنحاول حل بعض المسائل باستخدام النتيجة السابقة ، دون الخوض في المعالجة الرياضية للموضوع كما في الأمثلة السابقة.

لننظر إلى المسألة التالية:

$$4.20 * 3.52 = 14.78$$

ولنسأل أنفسنا كم عدد الأرقام ذات الدلالة التي يجب أن يتضمنها الجواب؟

بداية من المهم أن نحدد القيمة المفتاحية ، وبالنظر إلى القيم في المسألة نلاحظ أن كلا منهما تحتوي على 3 أرقام ذات دلالة ، فكيف إذاً نحدد القيمة المفتاحية؟ في هذه الحالة نقارن بين قيم البيانات دون اعتبار العلامة العشرية ، فنقول بأن ال 352 أصغر من ال 420 وعليه فإن ال 352 هي القيمة المفتاحية (يجب أن تلاحظ دائماً أن القيمة الأصغر تتضمن أعلى درجة من عدم التأكد). والآن نقارن الجواب الذي يحتوي على نفس عدد الأرقام ذات الدلالة كما القيمة المفتاحية (وفي هذه الحال 147) بالقيمة المفتاحية (352) وذلك ضمن الشروط سالفة الذكر.

ومن الواضح أن الجواب أقل من القيمة المفتاحية ، وعليه لا بد من إضافة رقم ذو دلالة للجواب ليصبح 14.7₈.

والآن لنحاول حل المسألة التالية ، والتي تتضمن عمليتي ضرب وقسمة:

$$\frac{35.63 * 0.5481 * 0.05300}{1.1689} * 100\% = 88.5471\%$$

وبالنظر إلى البيانات المكونة للمسألة نستدل على أن القيمة 3563 هي القيمة المفتاحية (4 أرقام ذات دلالة ، وهي أصغر قيمة ، بغض النظر عن العلامة العشرية). وبمقارنة الجواب (4 أرقام ذات دلالة كما في القيمة المفتاحية) نجد أن الجواب 8854 أكبر من القيمة المفتاحية. وبالتالي فإن الجواب يجب أن يتضمن نفس العدد من الأرقام ذات الدلالة كما في القيمة المفتاحية ، وذلك انسجاماً مع الاستنتاج أعلاه ، أي أن الجواب الصحيح = 88.55%.

مثال آخر:

$$\frac{42.68 * 891}{132.6 * 0.5247} = 546.57$$

لا شك بأن القيمة المفتاحية هي 891 وتتضمن 3 أرقام ذات دلالة. وبمقارنة الجواب (546) بالقيمة المفتاحية نجد أن الجواب أقل من القيمة المفتاحية ، وبالتالي يجب أن يتضمن الجواب 4 أرقام ذات دلالة بدلاً من 3 كما هو في القيمة المفتاحية ، ويكتب بخط صغير أسفل يمين الجواب ، أي أن الجواب الصحيح = 546.6

أخيراً ، لننظر في كيفية حل المسألة التالية ، والتي تتضمن أكثر من عملية حسابية:

$$\frac{\frac{97.7 * 100.0}{32.42} + 36.06}{687} = ??$$

بدايةً لا بد من إيجاد قيمة العملية:

$$\frac{97.7 * 100.0}{32.42} = 301.36$$

القيمة المفتاحية هي 977 وتحتوي على 3 أرقام ذات دلالة ، وبمقارنة الجواب (3 أرقام ذات دلالة ، أي (301) بالقيمة المفتاحية نجد أن الجواب أصغر من القيمة المفتاحية ، وعليه يجب إضافة رقم ذو دلالة للجواب ليصبح 301.4. لكن من المهم الإشارة هنا إلى أن عمليات التقريب المتكررة في كل خطوة تراكم الخطأ ، وعليه لا يجب التقريب في كل خطوة بل نترك ذلك للخطوة النهائية. لذلك فإن نتيجة العملية الحسابية السابقة يجب أن تكتب 301.36 ، مع التأكيد على أن الرقم 6 لا يعتبر ذي دلالة ، والجواب (301.36) يتضمن 4 أرقام ذات دلالة فقط.

الآن نستطيع الاستمرار في حل المسألة وذلك بإيجاد جواب عملية الجمع كما في المعادلة:

$$\frac{301.36 + 36.06}{687} = \frac{337.42}{687}$$

مرة أخرى فإن جواب عملية الجمع يجب أن يتضمن رقماً عشرياً واحداً ، لأن القيمة 301.36 تحتوي على رقم عشري واحد (ذو دلالة) ، لأن ال 6 على يمين القيمة (في الجزء من مائة) ليس ذو دلالة ، كما تقدم. وكما نعلم فإن عملية الجمع تتبع القيمة ذات عدم التأكد الأكبر ، وطبعي أن عدم التأكد في القيمة الأخرى (36.06 (جزء من مائة)) أصغر من ذلك الذي في القيمة السابقة (301.36 (جزء من عشرة)).

أما عملية القسمة الأخيرة فهي مباشرة حيث أن البسط يحتوي على أربعة أرقام ذات دلالة بينما يتضمن المقام القيمة المفتاحية ، والتي تتضمن 3 أرقام ذات دلالة. والنتيجة كما يلي:

$$\frac{337.42}{687} = 0.4911$$

وبمقارنة الجواب (3 أرقام ذات دلالة) مع القيمة المفتاحية نجد أن الجواب 491 أصغر من القيمة المفتاحية 687 ، وعليه لا بد أن يتضمن الجواب رقماً إضافياً ذا معنى ليصبح 0.491₁.

مسألة:

Perform the following calculation and report the answer using the correct number of significant figures (show your calculations):

$$\frac{682.8}{0.0412} = ??$$

من المهم أن تصل إلى الجواب الصحيح باتباع ما تعلمناه في الفقرات السابقة ، وهو :

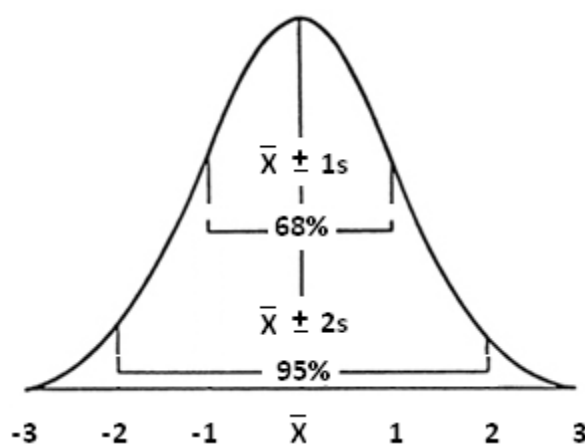
$$\frac{682.8}{0.0412} = 1.657 * 10^4$$

بهذه المسألة ننهي هذا الجزء من دراسة الأرقام ذات الدلالة والحسابات الرياضية المختلفة التي من الممكن أن تصادفنا في دراسة مساق الكيمياء التحليلية ، وإن كنا سنعود لتفصيل بعض الحسابات باستخدام الأرقام ذات الدلالة ، وذلك للقيم التي تتضمن عدم تأكد معروف ، لكن بعد فترة وجيزة.

الانحراف المعياري

من أهم طرق التعبير عن الدقة مفهوم الانحراف المعياري ، الذي يعطينا دلالة واضحة جداً عن مدى اتساع النتائج التجريبية التي نحصل عليها بتكرار تجربة ما. ويعبر الانحراف المعياري تحديداً عن عدم التأكد (وبالتالي الدقة المطلقة) المصاحبة للمتوسط التجريبي. وعليه فإن حساب الانحراف المعياري للنتائج يعتبر من أهم الممارسات التي يقوم بها الكيميائي عند معالجة النتائج والبيانات التي يحصل عليها ، ذلك لأنه يلخص أكثر أنواع عدم التأكد المصاحبة لنتائج تجربة ما ، بما ينعكس على قيمة الجواب كما يجب أن يكون.

وعند تحليل عدد كبير من العينات فإن توزيع النتائج حول المتوسط يأخذ شكل الجرس التقليدي ، أو Gaussian distribution كما هو معروف في علم الإحصاء ، والشكل أدناه يبين ذلك:



فإذا كان \bar{X} هو متوسط النتائج و s هو الانحراف المعياري فإن النتائج - من الناحية الإحصائية - تتوزع حول المتوسط بحيث تكون حوالي 68% من النتائج واقعة بين قيمة المتوسط $\pm 1s$ ، بينما تقع حوالي 95% من النتائج بين قيمة المتوسط $\pm 2s$. وكمثال على ما سبق لو فرضنا أننا نرغب في معرفة توزيع أوزان عدد 100 طالب حول متوسط أوزانهم البالغ 65 كجم ، وإذا كان الانحراف المعياري (ستأتي طريقة حسابه بعد قليل) يبلغ ± 3 كجم فإننا نعلم من البيانات الإحصائية للتوزيع الطبيعي أن:

1. من بين الطلبة ال 100 من المتوقع وجود حوالي 68 طالباً تقع أوزانهم بين $(65-1*3)$ و $(65+1*3)$ كجم ، أي بين 62-68 كجم.

2. أيضاً ، من بين الطلبة ال 100 من المتوقع وجود حوالي 95 طالباً تقع أوزانهم بين $(3 \times 2 - 65)$ و $(3 \times 2 + 65)$ كجم ، أي بين 59-71 كجم.
3. أيضاً يمكننا الاستدلال إحصائياً على أن أكثر من 99% من النتائج تقع بين قيمة المتوسط $\pm 3s$ ، وغير ذلك.

أنواع الانحراف المعياري

هناك أربعة أنواع من أنواع الانحراف المعياري التي سنتعرض لدراستها في هذا المساق. ولكل منها طبيعة معينة وشروط استخدام ومدلول ، إضافة إلى ظروف استخدام معينة.

أولاً: الانحراف المعياري لمجتمع إحصائي

Population standard deviation (σ)

وهو نوع من أنواع الانحراف المعياري الذي يتضمن (بمعناه الحرفي) استخدام كافة أفراد العينة (أو كل العينة) في التحليل ، وليس عينة محدودة منها ، وهو غير مستخدم في الكيمياء التحليلية. فمثلاً إذا رغبت في تحليل عينة دوائية معينة فإنه يجب لحساب الانحراف المعياري الكلي أن يتم تحليل كامل العينة ، وإذا أردنا - على سبيل المثال - تحليل الكالسيوم في دم مريض فإنه لا بد من تحليل كامل دم المريض!! ، وهو أمر غير ممكن. أضف إلى ذلك أن هذا النوع من الانحراف المعياري يشترط وجود ما يزيد على عشرين عينة ، بينما في الكيمياء التحليلية نستخدم من 3-5 عينات مكررة. والعلاقة الرياضية التي تستخدم للحصول على الانحراف المعياري لمجتمع إحصائي هي:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \mu)^2}{N}}$$

حيث أن x_i هي قيمة النتيجة i ، μ هو المتوسط الحقيقي للنتائج ، و N تعبر عن عدد العينات ، بينما σ هي الانحراف المعياري الكلي.

ثانياً: الانحراف المعياري لعينة إحصائية

ويسمى أيضاً *Sample or estimated standard deviation* ، وهذا النوع من الانحراف المعياري يعالج عدداً قليلاً من العينات بدلاً من المجتمع الإحصائي كاملاً ، وهو بذلك مناسب للاستخدام في الكيمياء التحليلية. والعلاقة الرياضية التي تستخدم لحسابه هي:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N - 1}}$$

حيث x_i هي قيمة النتيجة i ، و \bar{x} هو المتوسط التجريبي ، بينما N هي عدد التجارب ، و s هو الانحراف المعياري للعينة. كما يطلق على القيمة $(N - 1)$ مصطلح درجات التحرر *(degrees of freedom)*.

ويجب أن يكون معلوماً أن الانحراف المعياري إنما يعبر عن الدقة (*Precision*) في المتوسط (*mean*) ، أو بمعنى آخر فإن الانحراف المعياري هو القيمة المطلقة لعدم التأكد في المتوسط. فمثلاً كيف يمكن التفريق بين مجموعات النتائج التالية (10 ، 15 ، 20) و (14 ، 15 ، 16) ، (14.9 ، 15.0 ، 15.1)؟ من الملاحظ أن المتوسط دائماً لرقمين ذات دلالة هو 15 ، لكن من الواضح أن الانتشار والدقة وعدم التأكد في المجموعة الأولى أكبر من الثانية والثانية أكبر من الثالثة. أما قيمة عدم التأكد الذي يجب أن يصاحب متوسط كل مجموعة فما هو إلا الانحراف المعياري للقيم المكونة للمجموعة ، والذي يمكن حسابه من المعادلة أعلاه.

ومن المفيد هنا أن نعرف بعض المصطلحات المرتبطة بهذا النوع من الانحراف المعياري ، وذلك كما يلي:

الانحراف المعياري للمتوسط (*s(mean)*)

$$s(mean) = \frac{s}{\sqrt{N}}$$

الانحراف المعياري النسبي (*Relative standard deviation (RSD)*)

$$RSD = \frac{s}{\bar{x}} * 100\%$$

وأيضاً يطلق على هذا المصطلح (*Coefficient of variation (CV)*).

الانحراف المعياري النسبي للمتوسط

Relative standard deviation (RSD(mean))

$$RSD = \frac{s(\text{mean})}{\bar{X}} * 100\%$$

والآن من الممكن النظر في مثال تطبيقي للتدرب على كيفية استخدام العلاقات أعلاه في الحسابات المختلفة المتعلقة بالانحراف المعياري لعينة من هذا النوع ، أنظر المثال التالي:

تم وزن عينة بشكل متكرر ، فتم الحصول على النتائج التالية: 29.8 ، 30.2 ، 28.6 ، 29.7. احسب المتوسط ، الانحراف المعياري ، الانحراف المعياري للمتوسط ، الانحراف المعياري النسبي والانحراف المعياري النسبي للمتوسط.

أولاً: لحساب المتوسط يتم جمع القيم والقسمة على عددها ، وذلك كما يلي:

$$\bar{X} = \frac{29.8 + 30.2 + 28.6 + 29.7}{4} = 29.6$$

تذكر أن العدد 4 لا يتدخل في تحديد عدد الأرقام المعنوية في الجواب لأنه عدد مضبوط ، يعبر عن عدد التجارب. وحيث أن عدم التأكد في جميع القيم في الجزء العشري فيجب أن يكون الجواب محتوياً جزءاً عشرياً لا أكثر ولا أقل.

ثانياً: لحساب الانحراف المعياري نكون الجدول التالي (فقط للتوضيح هذه المرة):

x_i	$(x_i - \bar{X})$	$(x_i - \bar{X})^2$
29.8	0.2	0.04
30.2	0.6	0.36
28.6	1.0	1.0
29.7	0.1	0.01
		$\sum (x_i - \bar{X})^2 = 1.41$

لاحظ أن القيمة الأقل دقة تتضمن جزءاً عشرياً ، وبالتالي فإن الجواب يجب أن يتضمن جزءاً عشرياً أيضاً ، وليس جزءاً من مائة ، وعليه فالمجموع يحتوي على رقمين عشريين.

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N - 1}}$$

$$s = \sqrt{\frac{1.41}{4 - 1}} = 0.69 \text{ mg}$$

ثالثاً: الانحراف المعياري للمتوسط

$$s(\text{mean}) = \frac{s}{\sqrt{N}} = \frac{0.69}{2} = 0.34 \text{ mg}$$

لاحظ أننا لم نقرب الـ 5 لأن ما قبلها عدداً زوجياً.

رابعاً: الانحراف المعياري النسبي

$$RSD = \frac{s}{\bar{x}} * 100\% = \frac{0.69}{29.6} * 100\% = 2.3\%$$

خامساً: الانحراف المعياري النسبي للمتوسط

$$RSD(\text{mean}) = \frac{s(\text{mean})}{\bar{x}} * 100\% = \frac{0.345}{29.6} * 100\% = 1.2\%$$

لاحظ أننا عوضنا عن الانحراف المعياري للمتوسط بـ 0.345 وليس 0.34 وذلك تماشياً مع قاعدتنا بعدم التقريب إلا في الخطوة الأخيرة ، قليلاً للخطأ الناشئ عن ذلك.

ثالثاً: الانحراف المعياري المشترك

(Pooled standard deviation, s_p)

هذا النوع من الانحراف المعياري يستخدم في حالة وجود أكثر من مجموعة من النتائج ، كل مجموعة منها عبارة عن نتائج لنفس العينة المكررة ، مع العلم أن عدد النتائج في كل مجموعة ليس شرطاً أن يكون متساوياً مع عدد النتائج في المجموعات الأخرى. ومن الجدير بالذكر أننا في هذا المساق سنعالج النتائج لعينة مكررة عبر مجموعتين فقط لا أكثر. ومن الممكن اشتقاق

القانون المستخدم لحساب s_p مباشرة من قانون الانحراف المعياري لعينة ، وذلك بإضافة المصطلحات المناسبة في البسط والمقام ، كما هو أدناه:

$$s_p = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N_1} (x_{i1} - \bar{x}_1)^2 + \sum_{i=1}^{N_2} (x_{i2} - \bar{x}_2)^2}{N_1 + N_2 - 2}}$$

حيث s_p الانحراف المعياري المشترك ، \bar{x}_1 متوسط نتائج المجموعة الأولى ، \bar{x}_2 متوسط نتائج المجموعة الثانية ، N_1 و N_2 هما عدد تجارب المجموعة الأولى والثانية ، بالترتيب.

مثال: تم تحليل عينة ما لمعرفة تركيز الزئبق فيها ، وذلك 5 مرات متكررة باستخدام طريقة قياسية و 5 مرات أخرى باستخدام طريقة جديدة مقترحة ، والجدول التالي يبين ملخص النتائج:

الطريقة الجديدة (ppm)	الطريقة القياسية (ppm)
10.5	10.1
9.9	10.3
10.4	10.2
11.2	10.3
10.5	10.4

والمطلوب حساب s_p .

لحساب s_p يجب بداية حساب متوسط نتائج المجموعة الأولى والثانية:

$$\bar{x}_1 = \frac{10.5 + 9.9 + 10.4 + 11.2 + 10.5}{5} = 10.5$$

$$\bar{x}_2 = \frac{10.1 + 10.3 + 10.2 + 10.3 + 10.4}{5} = 10.3$$

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^{N_1} (x_{i1} - \bar{x}_1)^2 &= (10.5 - 10.5)^2 + (9.9 - 10.5)^2 + (10.4 - 10.5)^2 \\ &+ (11.2 - 10.5)^2 + (10.5 - 10.5)^2 = 0.86 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^{N_2} (x_{i2} - \bar{x}_2)^2 &= (10.1 - 10.3)^2 + (10.3 - 10.3)^2 + (10.2 - 10.3)^2 \\ &+ (10.3 - 10.3)^2 + (10.4 - 10.3)^2 = 0.06 \end{aligned}$$

$$\sum_{i=1}^{N1} (x_{i1} - \bar{x}_1)^2 + \sum_{i=1}^{N2} (x_{i2} - \bar{x}_2)^2 = 0.86 + 0.06 = 0.92$$

$$s_p = \sqrt{\frac{0.92}{5 + 5 - 2}} = 0.34 \text{ ppm}$$

رابعاً: الانحراف المعياري للفروق

(Standard deviation of the difference, s_d)

وهو نوع من الانحراف المعياري المستخدم في حساب الانحراف المعياري لمجموعتين من النتائج التي يتم الحصول عليها من عينات متعددة بطريقتين مختلفتين ، ويتميز بأن المجموعتين في هذه الحالة يجب أن تتكونان من نفس العدد من النتائج ، حيث يتم تحليل كل عينة على حدة باستخدام الطريقة الأولى ثم الثانية ، وبذلك نحصل على نتيجة واحدة (الفرق) لكل منهما. ومن الممكن التعبير عن الانحراف المعياري للفروق بالعلاقة التالية:

$$s_d = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (D_i - \bar{D})^2}{N - 1}}$$

حيث D_i الفرق بين نتيجة التحليل لكل عينة على حدة (باستخدام الطريقة الأولى والثانية) ، \bar{D} هو متوسط مجموع الفروق ، بينما N عدد العينات و s_d الانحراف المعياري للفروق.

مثال: إحسب s_d (الانحراف المعياري للفروق) لعدد 6 عينات تحتوي على الرصاص ، حيث تم تحليل تلك العينات بالطريقة القياسية وطريقة جديدة مقترحة ، فتم الحصول على النتائج التالية ، :ppm

العينة	نتائج الطريقة الجديدة	نتائج الطريقة القياسية
1	10.3	10.5
2	12.7	11.9
3	8.6	8.7
4	17.5	16.9
5	11.2	10.9
6	11.5	11.1

الحل: في البداية من المفيد إيجاد الفروق من الجدول ووضعها في عمود جديد ، لكن مع المحافظة على الإشارة:

رقم العينة	نتائج الطريقة الجديدة	نتائج الطريقة القياسية	D_i
1	10.3	10.5	-0.2
2	12.7	11.9	0.8
3	8.6	8.7	-0.1
4	17.5	16.9	0.6
5	11.2	10.9	0.3
6	11.5	11.1	0.4
		$\sum D_i$	1.8

$$\bar{D} = \frac{1.8}{6} = 0.30$$

والآن لنوجد $\sum_{i=1}^N (D_i - \bar{D})^2$

$$\sum_{i=1}^6 (D_i - \bar{D})^2 = (-0.2 - 0.30)^2 + (0.8 - 0.30)^2 + (-0.1 - 0.30)^2 + (0.6 - 0.30)^2 + (0.3 - 0.30)^2 + (0.4 - 0.30)^2 = 0.76$$

$$s_d = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (D_i - \bar{D})^2}{N - 1}}$$

$$s_d = \sqrt{\frac{0.76}{6 - 1}} = 0.34$$

الزيادة في الخطأ الناتج عن الحساب (Propagation of error)

تحدثنا في مرحلة سابقة عن العمليات الحسابية التي تتعلق بالجمع والطرح والضرب والقسمة ، لكن للقيم المطلقة (أي التي لا تصاحبها قيم معروفة لعدم التأكد). لكن في هذا الوقت ، وبعد أن تم توضيح مفهوم الانحراف المعياري ، وكيف أنه يعبر عن القيمة المطلقة لعدم التأكد في الجواب ، وتم التعرف على طريقة حسابه ، فإنه يمكننا البدء بمعالجة بياناتنا التي تتضمن عدم تأكد معروف من خلال العمليات الحسابية المختلفة ، آخذين بعين الاعتبار القوانين التي تحكم التعبير عن عدم التأكد في الجواب وكيفية حسابها.

ولننظر إلى العمليات الحسابية المختلفة ، بحيث تحتوي كل نتيجة من النتائج على جزأين ، قيمة مطلقة إضافة إلى قيمة عدم تأكد في القيمة المطلقة:

أولاً: الجمع والطرح

كما ذكرنا سابقاً فقد تبين أن عمليتي الجمع والطرح لهما نفس القوانين التي تحكمهما. حيث أنه يمكن معالجة حساب القيم المطلقة عن طريق الجمع الجبري ، وفي حالة القيم التي تصاحبها قيمة عدم التأكد المطلقة ، لا داعي للنظر إلى القيمة ذات عدم التأكد الأكبر ، وذلك بشكل مؤقت ، وحتى نقوم بحساب عدم التأكد المطلق في الجواب ، كما سنرى أدناه. أي أنه لا مشكلة في حساب القيمة المطلقة للجواب ، أما عدم التأكد في الجواب فيمكن حسابه كما يلي:

$$s_a = \sqrt{s_b^2 + s_c^2 + s_d^2 + s_e^2 + \dots}$$

حيث s_b^2 ، s_c^2 ، s_d^2 ، s_e^2 مربع عدم التأكد في القيم b, c, d, e ، بينما s_a هو عدم التأكد المطلق في الجواب.

مثال: إحسب جواب العملية التالية:

$$(1.23 \pm 0.03) + (5.406 \pm 0.005) =$$

بداية نقوم بحساب نتيجة القيم المطلقة ، وذلك من الآلة الحاسبة ، دون النظر إلى عدم التأكد في القيم المختلفة ، ويجب أن نحرص على وجود عدد من الأرقام في الجواب أكثر من اللازم ، مؤقتاً. وفي حالتنا هذه يمكن كتابة القيمة المطلقة المؤقتة للجواب على أنها:

$$(1.23 \pm 0.03) + (5.406 \pm 0.005) = 6.636 \pm s_a$$

والآن نقوم بحساب s_a من القانون ، كالتالي:

$$s_a = \sqrt{(\pm 0.03)^2 + (\pm 0.005)^2} = \pm 0.0304$$

وحيث أن عدم التأكد المحسوب في ال s_a يقع في الجزء من مائة ، وهو الآن معلوم عن طريق الحساب ، إذاً لا معنى للاحتفاظ بعدم تأكد في الجواب في الجزء من ألف أو أقل ، وعليه فإن عدم التأكد في الجواب يجب أن يكون في الجزء من مائة أيضاً (أي ± 0.03 فقط) ، لأن عدم التأكد أصبح معروفاً ، ويكون الجواب كاملاً كما يلي:

$$(1.23 \pm 0.03) + (5.406 \pm 0.005) = 6.64 \pm 0.03$$

مثال آخر:

احسب متوسط النسبة المئوية لخام حديد وذلك باستخدام نتائج العينات التالية:

$$(65.06 \pm 0.07) , (56.33 \pm 0.01) , (62.68 \pm 0.02)$$

$$\bar{x} = \frac{(65.06 \pm 0.07) + (56.33 \pm 0.01) + (62.68 \pm 0.02)}{3}$$

$$\bar{x} = \frac{184.07}{3} \pm s_a = 61.3567 \pm s_a$$

الآن نحسب قيمة s_a من العلاقة السابقة:

$$s_a = \sqrt{(\pm 0.07)^2 + (\pm 0.01)^2 + (\pm 0.02)^2} = \pm 0.073$$

وحيث أن عدم التأكد موجود في الجزء من مائة ، فلا معنى للاحتفاظ بعدم تأكد في الجواب في الجزء من ألف أو أقل ، وعليه يكون الجواب:

$$\text{Answer} = 61.36 \pm 0.07\%$$

ثانياً: الضرب والقسمة

كما أشرنا في حالة الجمع والطرح أعلاه فإن معالجة البيانات المطلقة في عمليات الضرب والقسمة أيضاً تتم مباشرة عن طريق الحاسب (مع استخدام عدد أكثر من اللازم من الأرقام

(بشكل مؤقت فقط) ، لحين حساب عدم التأكد المطلق في الجواب) ، حيث لا داعي للبحث عن القيمة المفتاحية ومن ثم مقارنة الجواب بتلك القيمة. لكن فيما يتعلق بحساب عدم التأكد المطلق في الجواب ، فعلى خلاف القاعدة المعمول بها في حالة الجمع والطرح ، فإنه لا يمكن حسب تلك القيمة بشكل مباشر ، ولا بد من حساب عدم التأكد النسبي أولاً ، ثم تحويل ذلك إلى عدم التأكد المطلق ، حيث:

$$(s_a)_{rel} = \pm \frac{s_a}{answer}$$

$$s_a = answer * (s_a)_{rel}$$

ويمكن حساب $(s_a)_{rel}$ من العلاقة التالية:

$$(s_a)_{rel} = \sqrt{(s_b)_{rel}^2 + (s_c)_{rel}^2 + (s_d)_{rel}^2 + (s_e)_{rel}^2 + \dots}$$

مثال: احسب جواب العملية الحسابية التالية:

$$(1.23 \pm 0.02) * (3.527 \pm 0.006) =$$

كما ذكرت أعلاه ، في البداية نحسب القيمة المطلقة ، من الحاسب مباشرة ، مع الحرص على وجود عدد زائد من الأرقام ، بشكل مؤقت ، لحين حساب قيمة عدم التأكد المطلق في الجواب ، فتصبح نتيجة عملية الضرب (جواب هذه العملية) هو 4.3382:

لكن لا يمكن حساب s_a مباشرة وإنما يجب بداية حساب $(s_a)_{rel}$

$$(1.23 \pm 0.02) * (3.527 \pm 0.006) = 4.3382 \pm s_a$$

ولحساب ال $(s_a)_{rel}$ نعوض في العلاقة ذات الصلة أعلاه:

$$(s_a)_{rel} = \sqrt{\left(\frac{\mp 0.02}{1.23}\right)^2 + \left(\frac{\mp 0.006}{3.527}\right)^2} = \mp 0.0163$$

والآن نوجد قيمة s_a من العلاقة:

$$s_a = answer * (s_a)_{rel}$$

$$s_a = 4.33821 * (\mp 0.0163) = \mp 0.07063$$

وبذلك يمكن كتابة الجواب بشكل مبدئي كما يلي:

$$(1.23 \pm 0.02) * (3.527 \pm 0.006) = 4.3382 \pm 0.07063$$

ويتضح من الجواب أن عدم التأكد مكتوب ليعبر عن جزء من مائة (7) وجزء من ألف (0) وجزء من عشرة آلاف (6) و... . وحيث أنه يوجد عدم تأكد في الجزء من مائة ، فإنه لا معنى للاحتفاظ بعدم تأكد في الجزء من ألف أو أقل في الجواب ، وبذلك يكون الجواب النهائي هو:

$$(1.23 \pm 0.02) * (3.527 \pm 0.006) = 4.34 \pm 0.07$$

مثال آخر:

احسب نتيجة العملية الحسابية التالية:

$$\frac{(2.2 \pm 0.1) * (3.58 \pm 0.07)}{(1.623 \pm 0.003)} = 4.8527 \pm s_a$$

يمكن معالجة القيم المطلقة بنفس الطريقة أعلاه ، وكما هو واضح ، فقد احتفظنا بأرقام أكثر من اللازم في الجواب (مؤقتاً ، لحين حساب عدم التأكد المطلق في الجواب):

$$\frac{(2.2 \pm 0.1) * (3.58 \pm 0.07)}{(1.623 \pm 0.003)} = 4.8527 \pm s_a$$

لكن لا يمكن حساب s_a مباشرة وإنما يجب بداية حساب $(s_a)_{rel}$

ولحساب ال $(s_a)_{rel}$ نعوض في العلاقة ذات الصلة أعلاه:

$$(s_a)_{rel} = \sqrt{\left(\frac{\mp 0.1}{2.2}\right)^2 + \left(\frac{\mp 0.07}{3.58}\right)^2 + \left(\frac{\mp 0.003}{1.623}\right)^2} = \mp 0.04952$$

والآن نوجد قيمة s_a من العلاقة:

$$s_a = answer * (s_a)_{rel}$$

$$s_a = 4.8527 * (\mp 0.04952) = \mp 0.2405$$

، وعليه يمكن كتابة الجواب بشكل مبدئي كما يلي:

$$\frac{(2.2 \pm 0.1) * (3.58 \pm 0.07)}{(1.623 \pm 0.003)} = 4.8527 \pm 0.2405$$

ويتضح من الجواب أن عدم التأكد المطلق مكتوب ليعبر عن جزء من عشرة (2) وجزء من مائة (4) وجزء من ألف (0) وجزء من عشرة آلاف (5) و... . وحيث أنه يوجد عدم تأكد في الجزء من عشرة ، فإنه لا معنى للاحتفاظ بعدم تأكد في الجزء من مائة أو أقل. وبذلك يكون الجواب النهائي هو:

$$\frac{(2.2 \pm 0.1) * (3.58 \pm 0.07)}{(1.623 \pm 0.003)} = (4.9 \pm 0.2)$$

مثال آخر:

تم تقدير الكلورايد في عينة حجمها 25.00 مل ، وذلك باستخدام نترات الفضة التي تركيزها 0.1167 مولر حيث احتاجت المعايرة إلى 36.78 مل. فإذا علمت أن عدم التأكد المطلق في تحديد تركيز نترات الفضة كان ± 0.0002 وأن الانحراف المعياري في الحجم هو 0.04 مل ، إحسب عدم التأكد في عدد مليمولات الكلورايد في عينة حجمها 250.00 مل.

نحن نعلم من دراستنا السابقة أن عدد ال mmols يساوي:

$$mmol = molarity * volume(mL)$$

وعليه يمكن بناء المسألة الحسابية كما يلي:

$$mmol \text{ chloride} = (0.1167 \pm 0.0002) * (36.78 \pm 0.04)$$

$$mmol \text{ chloride} = (0.1167 \pm 0.0002) * (36.78 \pm 0.04) = 4.29223 \mp s_a$$

وحيث أننا لا نستطيع حساب ال s_a بشكل مباشر فإننا نقوم بحساب ال $(s_a)_{rel}$ وذلك بالتعويض في العلاقة ذات الصلة أعلاه:

$$(s_a)_{rel} = \sqrt{\left(\frac{\mp 0.0002}{0.1167}\right)^2 + \left(\frac{\mp 0.04}{36.78}\right)^2} = \mp 0.00203$$

والآن نوجد قيمة s_a من العلاقة:

$$s_a = answer * (s_a)_{rel}$$

$$s_a = 4.29223 * 0.00203 = \pm 0.00871$$

وبذلك يمكن كتابة الجواب بشكل مبدئي كما يلي:

$$(0.1167 \pm 0.0002) * (36.78 \pm 0.04) = 4.29223 \pm 0.00871$$

ويتضح من الجواب أن عدم التأكد مكتوب ليعبر عن جزء من ألف (8) وجزء من عشرة آلاف (7) وجزء من مائة ألف (1) و... . وحيث أنه يوجد عدم تأكد في الجزء من ألف ، فإنه لا معنى للاحتفاظ بعدم تأكد في الجواب في الجزء من عشرة آلاف أو أقل. وبذلك يكون الجواب النهائي هو:

$$(0.1167 \pm 0.0002) * (36.78 \pm 0.04) = 4.292 \pm 0.009$$

لكن هذه القيمة لعدم التأكد فقط في حجم قدره 25.00 مل ، لذلك في عينة حجمها 250 مل فإن عدم التأكد يصبح:

$$\begin{aligned} Uncertainty in 250 \text{ mL} &= 10 * (4.292 \pm 0.009) \\ &= (42.92 \pm 0.09) \text{ mmol} \end{aligned}$$

علاقة الأرقام ذات الدلالة بقيمة عدم التأكد المحسوبة

رأينا في الأمثلة السابقة كيف يمكن حساب عدم التأكد المطلق في القيم المختلفة (الانحراف المعياري) ، وفي العمليات الحسابية بنوعها ، الجمع والطرح والضرب والقسمة.

وقد تم اختيار الأمثلة بعناية بحيث يكون هناك توافق بين عدم التأكد المطلق وعدد الأرقام ذات الدلالة المشتقة من القيمة المفتاحية. لكن السؤال: ماذا لو كان هناك اختلاف بين عدم التأكد المحسوب والدقة في القيمة المطلقة المشتقة من القيمة المفتاحية؟

لننظر في حل الأمثلة التالية:

$$(931.0 \pm 0.4) * (9.245 \pm 0.008) = 8607.095 \pm s_a$$

ولنترك القيمة المطلقة على حالها (كما هي العادة في مثل هذه المسائل) في الوقت الحالي ،
والآن لنحسب قيمة $(s_a)_{rel}$ كي نتمكن بعدها من حساب ال s_a .

$$(s_a)_{rel} = \sqrt{\left(\frac{\mp 0.4}{931.0}\right)^2 + \left(\frac{\mp 0.008}{9.245}\right)^2} = \mp 9.66 * 10^{-4}$$

$$s_a = 8607.095 * 9.66 * 10^{-4} = \mp 8.319$$

والآن نقول بأن عدم التأكد المحسوب يقع في العدد الصحيح ، حيث لا معنى لعدم التأكد في
الأعشار أو الجزء من مائة في الجواب ، ما دام هناك عدم تأكد في العدد الصحيح. وعليه لا
يمكن للجواب أن يحتوي على أعشار (لأن عدم التأكد المحسوب هو في العدد الصحيح) ، لذلك
لا بد لعدم التأكد المطلق في الجواب أن يكون أيضاً في العدد الصحيح. وبالتالي فالجواب
الصحيح هو:

$$(931.0 \pm 0.4) * (9.245 \pm 0.008) = 8607 \pm 8$$

ولا مانع من كتابته على صورة:

$$(931.0 \pm 0.4) * (9.245 \pm 0.008) = 8.607 * 10^3 \pm 0.008$$

حيث احتوى الجواب على قيمة مطلقة تتضمن عدد من الأرقام ذات الدلالة أقل مما تقترحه
القيمة المفتاحية.

مثال آخر:

$$(73.1 \pm 0.2) * (2.245 \pm 0.008) = 164.11 \pm s_a$$

مرة أخرى لنترك جواب القيمة المطلقة حتى نهاية حل المسألة ، ولنبدأ في حساب $(s_a)_{rel}$
حيث أننا لا نستطيع حساب s_a مباشرة ، وذلك كما يلي:

$$(s_a)_{rel} = \sqrt{\left(\frac{\mp 0.2}{73.1}\right)^2 + \left(\frac{\mp 0.008}{2.245}\right)^2} = \mp 4.493 * 10^{-3}$$

$$s_a = 164.11 * 4.493 * 10^{-3} = \mp 0.737$$

من قيمة s_a المحسوبة نعلم أن عدم التأكد في الجواب معروف لأقرب جزء عشري وبالتالي فإن الجواب يجب أن يكون معلوماً لأقرب جزء عشري أيضاً ، والنتيجة الصحيحة هي:

$$(73.1 \pm 0.2) * (2.245 \pm 0.008) = 164.1 \pm 0.7$$

ليس بسبب أن الجواب أصغر من القيمة المفتاحية ، ولكن بسبب أن قيمة عدم التأكد المحسوبة كانت في الجزء العشري.

مثال آخر:

$$(73.1 \pm 0.7) * (2.245 \pm 0.008) = 164.11 \pm s_a$$

مرة أخرى لنترك جواب القيمة المطلقة حتى نهاية حل المسألة ، ولنبدأ في حساب $(s_a)_{rel}$ حيث أننا لا نستطيع حساب s_a مباشرة ، وذلك كما يلي:

$$(s_a)_{rel} = \sqrt{\left(\frac{\mp 0.7}{73.1}\right)^2 + \left(\frac{\mp 0.008}{2.245}\right)^2} = \mp 0.0102$$

$$s_a = 164.11 * 0.0102 = \mp 1.68$$

وهذا يعني أن عدم التأكد المحسوب يقع في العدد الصحيح ، وبالتالي فإن القيمة المطلقة للجواب يجب أيضاً أن تكون في العدد الصحيح (كي تتوافق مع قيمة عدم التأكد المحسوبة) ، وعليه تكون النتيجة الصحيحة:

$$(73.1 \pm 0.7) * (2.245 \pm 0.008) = 164 \pm 2$$

وبالرغم من أن الجواب أصغر من القيمة المفتاحية ، إلا أن الجواب احتوى على قيمة مطلقة تضمنت عدد من الأرقام ذات الدلالة أقل مما تقترحه القيمة المفتاحية.

مثال آخر: أوجد نتيجة ما يلي:

$$(101.1 \pm 0.9) * (1.562 \pm 0.008) = 157.918 \pm s_a$$

مرة أخرى لنترك جواب القيمة المطلقة حتى نهاية حل المسألة ، ولنبدأ في حساب $(s_a)_{rel}$ حيث أننا لا نستطيع حساب s_a مباشرة ، وذلك كما يلي:

$$(s_a)_{rel} = \sqrt{\left(\frac{\mp 0.9}{101.1}\right)^2 + \left(\frac{\mp 0.008}{1.562}\right)^2} = \mp 0.01027$$

$$s_a = 157.918 * 0.01027 = \mp 1.62$$

وهذا يعني أن عدم التأكد المحسوب يقع في العدد الصحيح ، وبالتالي فإن القيمة المطلقة للجواب يجب أيضاً أن تكون في العدد الصحيح (كي تتوافق مع قيمة عدم التأكد المحسوبة) ، وعليه تكون النتيجة الصحيحة:

$$(73.1 \pm 0.2) * (2.245 \pm 0.008) = 158 \pm 2$$

بالرغم من أن الجواب أصغر من القيمة المفتاحية وكان المفروض أن نضيف رقم ذو دلالة جديد على الجواب ، إلا أننا لم نفعل بسبب أن قيمة عدم التأكد المطلق المحسوبة كانت في العدد الصحيح.

لذلك يمكن أن نستنتج التالي:

أولاً: عمليات الضرب والقسمة للقيم المطلقة

إذا كانت العملية الحسابية (الضرب والقسمة) تتضمن قيماً مطلقة فقط ، فإن القيمة المفتاحية هي التي تحدد عدد الأرقام ذات الدلالة في الجواب ، آخذين بعين الاعتبار قيمة الجواب ومقارنتها بالقيمة المفتاحية. فإذا كانت قيمة الجواب أكبر من القيمة المفتاحية (بغض النظر عن العلامة العشرية في كليهما) فإن الجواب يحتوي على نفس العدد من الأرقام ذات الدلالة كما في القيمة المفتاحية ، وأما إن كان الجواب أصغر من القيمة المفتاحية فإننا نضيف رقم ذو دلالة جديد للجواب ويكتب بخط صغير أسفل اليمين.

ثانياً: العمليات الحسابية بأنواعها المختلفة للقيم التي تتضمن عدم تأكد مطلق معروف

إذا كانت القيم تتضمن عدم تأكد مطلق محسوب ، فإننا لا ننظر إلى القيمة المفتاحية ، ولكن نحسب عدم التأكد المطلق ، والأرقام ذات الدلالة في الجواب حينها يجب أن تتوافق مع عدم التأكد المطلق المحسوب (أي تتبعه) ، مهما كانت العملية الحسابية (جمع ، طرح ، قسمة ، ضرب).

أو بمعنى أشمل فإننا نقول أنه في القيم التي يصابها عدم تأكد معروف ، فإن أعلى قيمة لعدم التأكد المطلق المحسوب هي التي تحدد عدد الأرقام ذات الدلالة في الجواب.

مثال:

$$(273.1 \pm 0.9) + (2.5 \pm 0.4) = 275.345 \pm s_a$$

$$s_a = \sqrt{(\mp 0.9)^2 + (\mp 0.4)^2} = \pm 0.985$$

وهذا يعني أن عدم التأكد المحسوب يقع في العدد الصحيح إذ لا يمكن إلا أن يتم تقريب عدم التأكد إلى 1 ، وبالتالي فإن القيمة المطلقة للجواب يجب أيضاً أن تكون في العدد الصحيح ، وعليه تكون النتيجة الصحيحة:

$$\text{Answer} = 275 \pm 1$$

بالرغم من أن كلتا القيمتين تحتويان على عدم تأكد في الجزء العشري وكان الجواب من المفروض أن يحتوي على جزء عشري حسب قوانين الجمع والطرح للقيم المطلقة ، غير أن القاعدة التي تعلمناها أخيراً وهي محصلة الموضوع تنص على أن أعلى قيمة لعدم التأكد المحسوب هي التي تحدد عدد الأرقام ذات الدلالة في الجواب ، وعليه فإن جواب هذه المسألة يجب أن لا يحتوي على أعشار بل أعداد صحيحة فقط ، لأن عدم التأكد المحسوب هو في العدد الصحيح.

حدود الثقة

يعطي الانحراف المعياري لمجموعة من النتائج المتكررة معلومات مهمة عن الدقة (*precision*) المتضمنة في تلك النتائج ، وهو - كما رأينا - يعتبر عدم الدقة المطلقة في المتوسط الحسابي للنتائج. لكن لا يعطينا الانحراف المعياري أدنى فكرة عن مدى قرب متوسط تلك النتائج من القيمة الصحيحة أو المقبولة. لذلك من الناحية الإحصائية يمكن حساب المدى ، أو فترة ما ، نتوقع أن تكون القيمة الصحيحة تقع فيها. وبمعنى آخر فإن حدود الثقة تعبر عن المدى (*range*) أو الفترة (*interval*) التي نتوقع أن تقع القيمة الحقيقية ضمنها عند مستوى ثقة معين (بالطبع في غياب أي خطأ منهجي). ويمكن حساب حدود الثقة باستخدام العلاقة التالية:

$$\text{confidence limit} = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}}$$

جدول *t* عند مستويات ثقة متعددة

	Confidence Level					
	80%	90%	95%	98%	99%	99.8%
1	3.078	6.314	12.706	31.821	63.656	318.289
2	1.886	2.920	4.303	6.965	9.925	22.328
3	1.638	2.353	3.182	4.541	5.841	10.214
4	1.533	2.132	2.776	3.747	4.604	7.173
5	1.476	2.015	2.571	3.365	4.032	5.894
6	1.440	1.943	2.447	3.143	3.707	5.208
7	1.415	1.895	2.365	2.998	3.499	4.785
8	1.397	1.860	2.306	2.896	3.355	4.501
9	1.383	1.833	2.262	2.821	3.250	4.297
10	1.372	1.812	2.228	2.764	3.169	4.144

حيث \bar{x} هو متوسط النتائج ، s هو الانحراف المعياري للنتائج ، N عدد النتائج ، بينما t هو معامل إحصائي يأخذ قيم مختلفة عند مستويات ثقة مختلفة ويتغير أيضاً بتغير عدد درجات التحرر ، ويمكن معرفة قيمته بمعلومية مستوى الثقة المطلوب ودرجات التحرر من الجداول

الإحصائية الخاصة بذلك. وعليه من الممكن حساب المدى أو الفترة من العلاقة السابقة ، ونعبر عن النتيجة كالتالي:

$$confidence\ interval = \left(\bar{x} - \frac{ts}{\sqrt{N}} \right) to \left(\bar{x} + \frac{ts}{\sqrt{N}} \right)$$

مثال: عند تحليل عينة كربونات صوديوم حصلنا على النتائج التالية: 93.50 ، 93.58 ، 93.43 ، فإذا كان الانحراف المعياري لهذه النتائج هو 0.075% احسب حدود الثقة عند مستوى ثقة 95% ، علماً بأن $t_{95\%} = 4.303$.

هذا النوع من المسائل بسيط للغاية إذ يمكن التعويض مباشرة في العلاقة:

$$confidence\ limit = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}}$$

لكن يجب أن نحسب \bar{x} حيث:

$$\bar{x} = \frac{93.50 + 93.58 + 93.43}{3} = 93.50$$

$$confidence\ limit = 93.50 \pm \frac{4.303 * 0.075}{\sqrt{3}} = 93.50 \pm 0.19\%$$

ويكون المدى

$$range = (93.50 - 0.19\%) to (93.50 + 0.19\%)$$

$$range = (93.31 - 93.69)\%$$

أي أننا متأكدون بمستوى ثقة 95% ، وفي غياب أي خطأ منهجي ، أن القيمة الحقيقية للتحليل تقع بين (93.31 - 93.69)%.

الاختبارات ذات الدلالة (Tests of significance)

في كثير من الأحيان ، نتيجة للخبرات المتراكمة أو رغبة في تجاوز بعض سلبيات طريقة ما ، أو محاولة لتحسين النتائج التي يمكن الحصول عليها ، فإننا قد نجرب استخدام طريقة جديدة بدلاً من الطريقة القياسية. لكن يجب أن يخضع ذلك لمعايير صارمة إذ من البديهي أن تكون الطريقة الجديدة مكافئة للطريقة القياسية في الأداء ، كي نبرر استخدامها بدلاً من الطريقة القياسية. لكن ما هي المعايير التي على أساسها يمكننا القول بأن طريقة ما مكافئة للطريقة القياسية؟

هناك معياران واضحا ، ألا وهما:

1. أن تكون الطريقة الجديدة مكافئة للطريقة القياسية في الدقة (precision) ، وهذا يعني أنه يجب ألا يكون هناك فرق ذو دلالة إحصائية بين ال (variances) للطريقتين ، أو بمعنى آخر فإن الانحراف المعياري للطريقتين يجب أن يكون متقارباً. ونستنتج ذلك بتطبيق اختبار F .
2. أن تكون الطريقة الجديدة مكافئة للطريقة القياسية في قيمة النتائج (results) ، بمعنى أن تكون النتائج التي نحصل عليها باستخدام الطريقة الجديدة قريبة من نتائج الطريقة القياسية (النتائج الصحيحة أو المقبولة). ونستنتج ذلك بتطبيق اختبار t .

أولاً: اختبار F

يعطينا اختبار F فكرة عن وجود أو عدم وجود فرق إحصائي جوهري بين ال (variances) للنتائج التي نحصل عليها باستخدام الطريقة القياسية والجديدة ، ويمكن حساب قيمة F من العلاقة:

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2} > 1$$

قيمة F يجب أن تكون أكبر من 1 ، وعليه فإن ال variance الأكبر يوضع في البسط بغض النظر ما إذا كان للطريقة الجديدة أو القياسية.

بعد ذلك نقارن قيمة F المحسوبة من العلاقة أعلاه مع قيمتها المجدولة عند مستوى الثقة المطلوب.

Values for the F Statistic at the 95% Confidence Level										
Degrees of Freedom (denominator)	Degrees of Freedom (numerator)									
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	20
2	19.00	19.16	19.25	19.30	19.33	19.35	19.37	19.38	19.40	19.45
3	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.89	8.85	8.81	8.79	8.66
4	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	6.00	5.96	5.80
5	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.77	4.74	4.56
6	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.10	4.06	3.87
7	4.74	4.35	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.68	3.64	3.44
8	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.39	3.35	3.15
9	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.18	3.14	2.94
10	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22	3.14	3.07	3.02	2.98	2.77
20	3.49	3.10	2.87	2.71	2.60	2.51	2.45	2.39	2.35	2.12

ونعتبر أنه ليس هناك فرق إحصائي جوهري بين الـ ($variances$) للطريقتين إذا كانت قيمة F المحسوبة أقل من قيمتها المجدولة:

$$F_{calc} < F_{tab}$$

وإلا فإن الطريقة الجديدة لا يمكن استخدامها لأنها تفقر إلى الدقة.

مثال: في تحليل للذهب باستخدام طريقة جديدة وأخرى قياسية ، إذا كانت الـ $variances$ للطريقتين 2.34 و 3.62 بالترتيب. فإذا علمت أنه تم الحصول على الـ $variance$ للطريقة الجديدة عن طريق إجراء 7 تحاليل مكررة ، بينما تم إجراء 5 تحاليل مكررة باستخدام الطريقة القياسية ، هل هناك فرق إحصائي جوهري بين الـ $variances$ للطريقتين عند مستوى ثقة 95%؟

في البداية نوجد قيمة F بحيث تكون أكبر من 1، وذلك من العلاقة:

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2} = \frac{3.62}{2.34} = 1.54_7$$

حيث أن ال *variance* الأكبر نتج عن 5 تجارب (4 درجات تحرر) بينما نتج ال *variance* الأصغر عن 7 تجارب (6 درجات تحرر) فيمكن معرفة قيمة *F* من الجدول السابق ، وتساوي 4.53 ، وبمقارنة القيمة المحسوبة مع القيمة المجدولة نجد أن قيمة *F* المحسوبة أقل من قيمتها المجدولة

$$F_{calc} < F_{tab}$$

وعليه نستنتج أنه لا يوجد فرق إحصائي جوهري بين ال (*variances*) للطريقتين ، بمعنى أن الطريقة الجديدة تعطي *precision* مقاربة لتلك التي حصلنا عليها من الطريقة القياسية.

ثانياً: اختبار *t*

أشرنا أعلاه أنه يمكن تطبيق اختبار *t* لمعرفة إذا ما كان هناك أي فرق إحصائي جوهري بين قيمة متوسط النتائج التي حصلنا عليها باستخدام طريقة جديدة وتلك التي حصلنا عليها باستخدام الطريقة القياسية. وبنفس المعالجة التي ذكرناها عند حديثنا عن اختبار *F* ، فإننا نقارن بين قيمة *t* المحسوبة بقيمتها المجدولة عند درجات التحرر المستخدمة ومستوى الثقة المطلوب. فإذا كان:

$$t_{calculated} < t_{tabulated}$$

فإنه في هذه الحالة لا يكون هناك فرق إحصائي جوهري بين قيمة متوسط نتائج الطريقة الجديدة والقياسية ، بمعنى أنه يمكن استخدام الطريقة الجديدة بدلاً من القياسية (بشرط نجاح اختبار *F*).

لكن كيف يمكن الحصول على *t_{calculated}*؟

من الممكن القول أن هناك ثلاثة أحوال قد تصادفنا عند رغبتنا في حساب *t_{calculated}* ، ويجب أن نتعلم كيف نحسب قيمة *t_{calculated}* في كل حالة. وهذه الأحوال هي:

1. حساب قيمة *t_{calculated}* في حالة معرفتنا للقيمة الصحيحة للنتيجة.

2. في حالة عدم معرفتنا للنتيجة الصحيحة ، فإننا نفترض أن نتيجة التحليل بالطريقة القياسية تعطينا القيمة الصحيحة. وعليه فإن حساب $t_{calculated}$ في هذه الحالة يتطلب المقارنة بين متوسطي النتائج التي حصلنا عليها باستخدام الطريقتين (الجديدة والقياسية).

3. أما الحالة الثالثة فتعالج حساب قيمة $t_{calculated}$ عندما يكون لدينا عينات متعددة ، لا عينة واحدة مكررة.

أولاً: حساب $t_{calculated}$ إذا كانت النتيجة الصحيحة معلومة

في جميع حالات حساب ال $t_{calculated}$ باستخدام ال t test فإننا نستخدم العلاقة الخاصة بحدود الثقة لاشتقاق العلاقة الخاصة بالحالة تحت الدراسة وعليه يمكن أن نصوغ العلاقة في حالة معرفة القيمة المعلومة كما يلي:

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}}$$

حيث أن μ هي القيمة الصحيحة أو المقبولة ، ومنها يمكن الوصول إلى قيمة t :

$$\pm t = (\bar{x} - \mu) \frac{\sqrt{N}}{s}$$

مثال: عندما تم تحليل 5 عينات متكررة لخام الحديد فإن نتائج التحليل أشارت إلى أن نسبة الحديد كانت 14.1 ، 14.6 ، 15.5 ، 13.9 ، 15.4%. فإذا علمت أن النتيجة الصحيحة للتحليل كانت 14.3% ، هل هناك فرق إحصائي جوهري بين النتائج في الطريقتين عند مستوى ثقة 95%؟

حيث أننا نريد مقارنة النتائج ، وبما أن النتيجة الصحيحة معلومة ، فإننا نستخدم العلاقة أعلاه ، لكن في البداية نحن بحاجة لمعرفة المتوسط والانحراف المعياري:

$$\bar{x} = \frac{14.1 + 14.6 + 15.5 + 13.9 + 15.4}{5} = 14.7$$

أما الانحراف المعياري فيمكن حسابه ، حيث نحصل على قيمة (s = 0.73) ، والآن نحسب قيمة t من العلاقة:

$$\pm t = (14.7 - 14.3) \frac{\sqrt{5}}{0.73}$$

$$\pm t = 1.22$$

وبمقارنة $t_{calculated}$ مع $t_{tabulated}$ نجد أن المحسوبة (1.22) أقل من المجدولة (2.776) ، عند أربع درجات تحرر ومستوى ثقة 95% ، لذلك نستنتج أنه لا يوجد فرق إحصائي جوهري بين نتائج الطريقتين ، وإذا نجح إختبار F فإنه يمكن استخدام الطريقة الجديدة بدلاً من القياسية ، واعتبارهما متكافئتان.

ثانياً: حساب قيمة t بالمقارنة بين المتوسطين

من الممكن الوصول إلى العلاقة التالية لحساب قيمة t :

$$\pm t = (\bar{x}_1 - \bar{x}_2) \frac{\sqrt{\frac{N_1 N_2}{N_1 + N_2}}}{s_p}$$

حيث \bar{x}_1, \bar{x}_2 هما متوسطي النتائج التي حصلنا عليها باستخدام الطريقة الجديدة والقياسية ، N_1, N_2 هما عدد التجارب (المكررة) باستخدام الطريقتين الجديدة والقياسية ، بينما s_p هو الانحراف المعياري المشترك لمجموعتي النتائج.

مثال:

تم تحليل عينة تحتوي على الرصاص بالطريقة القياسية وبطريقة مقترحة ، وتم الحصول على النتائج التالية:

الطريقة المقترحة	الطريقة القياسية
27.1	23.6
25.4	24.5
26.3	23.8
24.4	24.2
26.5	23.7
	23.9

والسؤال: هل هناك فرق إحصائي جوهري بين الطريقتين عند مستوى ثقة 95%؟.

في الحقيقة عندما تكون صيغة السؤال عامة كما في هذا المثال ، فإننا لا نستطيع الإجابة على السؤال إلا بتطبيق الاختبارين ، ونبدأ عادة (للسهولة) بتطبيق اختبار F لمعرفة إذا ما كان هناك فرق إحصائي جوهري في ال *precision* للطريقتين ، ثم إذا ما نجح الاختبار فإننا نحسب قيمة t لمعرفة إذا ما كانت النتائج من الطريقتين متكافئة. وفي حالة نجاح الاختبارين لا يكون هناك فرق إحصائي جوهري بين الطريقتين عند مستوى ثقة 95% ، بينما لو فشل أحدهما فمن المؤكد وجود فرق إحصائي جوهري بين الطريقتين عند مستوى ثقة 95%.

لذلك لنبدأ بحساب قيمة F من العلاقة:

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2}$$

ومن النتائج نحصل على القيم التالية:

القيمة	المتغير
25.94	\bar{x}_1
23.95	\bar{x}_2
1.113	s_1^2
0.115	s_2^2
0.75	s_p

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2}$$

$$F = \frac{1.113}{0.115} = 9.68$$

لكن بالنظر إلى قيمة F_{tab} عند مستوى ثقة 95% نجد أنها تساوي 5.192 ، أي أن $F_{calc} = 9.65 > F_{tab}$ ، مما يعني فشل الاختبار ، وبالتالي نستنتج أنه يوجد فرق إحصائي جوهري بين الـ *variances* للطريقتين ، لذلك لا فائدة من تطبيق اختبار t .

مثال: تم تحليل عينة تحتوي على الرصاص بالطريقة القياسية وبطريقة مقترحة ، وتم الحصول على النتائج التالية:

الطريقة المقترحة	الطريقة القياسية
24.7	23.6
25.4	24.5
25.3	23.8
24.8	24.2
25.5	23.7
	23.9

والسؤال: هل هناك فرق إحصائي جوهري بين الطريقتين عند مستوى ثقة 95%؟.

أيضاً في هذه الحالة نجد أن صيغة السؤال عامة كما المثال السابق ، وبالتالي فإننا لا نستطيع الإجابة على السؤال إلا بتطبيق الاختبارين ، ونبدأ عادة (للسهولة) بتطبيق اختبار F لمعرفة إذا ما كان هناك فرق إحصائي جوهري في الـ *precision* للطريقتين ، ثم إذا ما نجح الاختبار فإننا نحسب قيمة t لمعرفة إذا ما كانت النتائج من الطريقتين متكافئة. وفي حالة نجاح الاختبارين لا يكون هناك فرق إحصائي جوهري بين الطريقتين عند مستوى ثقة 95% ، بينما لو فشل أحدهما فمن المؤكد وجود فرق إحصائي جوهري بين الطريقتين عند مستوى ثقة 95%.

لذلك لنبدأ بحساب قيمة F من العلاقة:

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2}$$

ومن النتائج نحصل على القيم التالية:

المتغير	القيمة
\bar{x}_1	25.14
\bar{x}_2	23.95
s_1^2	0.133
s_2^2	0.115
s_p	0.35

$$F = \frac{0.133}{0.115} = 1.16$$

لكن بالنظر إلى قيمة F_{tab} عند مستوى ثقة 95% نجد أنها تساوي 5.192 ، أي أن $F_{Calc} = 1.16 < F_{tab}$ ، مما يعني نجاح الاختبار ، وبالتالي فإنه لا يوجد فرق إحصائي جوهري بين الـ *variances* للطريقتين ، لذلك نطبق اختبار t .

$$\pm t = (\bar{x}_1 - \bar{x}_2) \frac{\sqrt{\frac{N_1 N_2}{N_1 + N_2}}}{s_p}$$

$$\pm t = (25.14 - 23.95) \frac{\sqrt{\frac{5 * 6}{5 + 6}}}{0.35}$$

$$\pm t = 5.61$$

ومن الجدول ، عند مستوى ثقة 95% و 9 درجات تحرر $(N_1 + N_2 - 2)$ ، نجد أن قيمة t المجدولة هي 2.262 ، ويعني ذلك أن:

$$t_{calc} = 5.61 > t_{tab}$$

وعليه فإن اختبار t يفشل هذه المرة ، والنتيجة مرة أخرى أنه يوجد فرق إحصائي جوهري بين الطريقتين ، وبذلك لا يمكن استخدام الطريقة الجديدة بدلاً من القياسية.

مثال: تم تحليل عينة تحتوي على الرصاص بالطريقة القياسية وبطريقة مقترحة ، وتم الحصول على النتائج التالية:

الطريقة المقترحة	الطريقة القياسية
24.7	24.6
25.4	24.5
25.3	24.8
24.8	25.2
25.5	24.7
	24.9

والسؤال: هل هناك فرق إحصائي جوهري بين الطريقتين عند مستوى ثقة 95%؟.

في الحقيقة عندما تكون صيغة السؤال عامة كما في هذا المثال أيضاً ، فإننا لا نستطيع الإجابة على السؤال إلا بتطبيق الاختبارين ، ونبدأ بتطبيق اختبار F لمعرفة إذا ما كان هناك فرق إحصائي جوهري في ال *precision* للطريقتين ، ثم إذا ما نجح الاختبار فإننا نحسب قيمة t لمعرفة إذا ما كانت النتائج من الطريقتين متكافئة. وفي حالة نجاح الاختبارين لا يكون هناك فرق إحصائي جوهري بين الطريقتين عند مستوى ثقة 95% ، بينما لو فشل أحدهما فمن المؤكد وجود فرق إحصائي جوهري بين الطريقتين عند مستوى ثقة 95%.

لذلك لنبدأ بحساب قيمة F من العلاقة:

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2}$$

ومن النتائج نحصل على القيم التالية:

القيمة	المتغير
25.14	\bar{x}_1
24.78	\bar{x}_2
0.133	s_1^2
0.062	s_2^2
0.31	s_p

$$F = \frac{0.133}{0.062} = 2.16$$

لكن بالنظر إلى قيمة F_{tab} عند مستوى ثقة 95% نجد أنها تساوي 5.192 ، أي أن $F_{calc} = 2.16 < F_{tab}$ ، مما يعني نجاح الاختبار ، وبالتالي فإنه لا يوجد هناك فرق إحصائي جوهري بين ال $variances$ للطريقتين ، لذلك نطبق اختبار t .

$$\pm t = (\bar{x}_1 - \bar{x}_2) \frac{\sqrt{\frac{N_1 N_2}{N_1 + N_2}}}{s_p}$$

$$\pm t = (25.14 - 24.78) \frac{\sqrt{\frac{5 * 6}{5 + 6}}}{0.31}$$

$$\pm t = 1.93$$

ومن الجدول ، عند مستوى ثقة 95% و 9 درجات تحرر $(N_1 + N_2 - 2)$ ، نجد أن قيمة t المجدولة هي 2.262 ، ويعني ذلك أن:

$$t_{calc} = 1.93 < t_{tab}$$

وعليه فإن اختبار t ينجح هذه المرة ، والنتيجة أن كلاً من اختبار t و F قد نجح ، مما يعني أنه لا يوجد هناك فرق إحصائي جوهري بين $(variances)$ وأيضاً ال $(results)$ للطريقتين ، وبذلك نستنتج أنه يمكن استخدام الطريقة الجديدة بدلاً من القياسية ، إذ أنها مكافئة لها في الدقة والنتائج.

ثالثاً: حساب $t_{calculated}$ في حالة العينات المتعددة

أخيراً لننظر إلى حساب قيمة t_{calc} وذلك في حالة وجود عينات متعددة وليس عينة واحدة متكررة يتم تحليلها بطرق مختلفة. وعليه فمن الواضح هنا أننا يجب أن نستخدم الانحراف المعياري للفروق ، وبذلك يمكن أن نكتب صيغة العلاقة اللازمة لحساب t_{calc} بالصورة:

$$\pm t = (\bar{D}) \frac{\sqrt{N}}{s_d}$$

حيث أن \bar{D} هي متوسط فروق الطريقتين ، N عدد العينات ، بينما s_d الانحراف المعياري للفروق.

مثال: في تحليل الجلوكوز في 6 عينات من الدم باستخدام طريقة جديدة وأخرى قياسية ، تم الحصول على النتائج التالية (مجم جلوكوز/100 سم³):

رقم العينة	الطريقة الجديدة	الطريقة القياسية
1	82	79
2	120	115
3	94	92
4	89	91
5	172	181
6	245	241

هل هناك فرق إحصائي جوهري بين نتائج الطريقتين عند مستوى ثقة 95%؟ علماً بأن

$$t_{tab,95\%} = 2.571$$

في البداية نحسب \bar{D} و s_d كي نتمكن من حساب t_{calc} :

رقم العينة	الطريقة الجديدة	الطريقة القياسية	D_i
1	82	79	3+
2	120	115	5+
3	94	92	2+
4	89	91	2-
5	172	181	9-
6	245	241	4+

$$\bar{D} = \frac{3}{6} = 0.5$$

$$s_d = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (D_i - \bar{D})^2}{N - 1}}$$

$$\sum_{i=1}^6 (D_i - \bar{D})^2 = (3 - 0.5)^2 + (5 - 0.5)^2 + (2 - 0.5)^2 + (-2 - 0.5)^2 + (-9 - 0.5)^2 + (4 - 0.5)^2 = 137.5$$

$$s_d = \sqrt{\frac{137.5}{6-1}} = 5.24$$

والآن لنحسب قيمة t :

$$\pm t = (\bar{D}) \frac{\sqrt{N}}{s_d}$$

$$\pm t = (0.5) \frac{\sqrt{6}}{5.24} = 0.23$$

ومن الجدول ، عند مستوى ثقة 95% و 5 درجات تحرر ، نجد أن قيمة t المجدولة هي 2.571 ، ويعني ذلك أن:

$$t_{calc} = 0.23 < t_{tab}$$

وعليه فإن اختبار t قد نجح ، مما يعني أنه لا يوجد هناك فرق إحصائي جوهري بين ال (results) للطريقتين.

اختبار Q للاستبعاد

في بعض الأحيان نحصل على نتائج مقارنة لتحليل ما ، عدا نتيجة نشك في مصداقيتها ، وهنا لا بد من الإجابة على التساؤل: هل نحتفظ بتلك القيمة "الشاذة" أم نستبعدها؟. وللإجابة على هذا التساؤل فإننا نطبق قانون الاستبعاد أو الرفض ، وهو ما يسمى اختبار Q ، وفيه نحسب قيمة Q من العلاقة:

$$Q = \frac{a}{w}$$

حيث أن a هو الفرق الموجب بين القيمة الشاذة (المشكوك فيها) وأقرب قيمة لها ، و w هو الفرق الموجب بين القيمة الشاذة وأبعد قيمة عنها ، بينما Q هي معامل إحصائي تعتمد قيمته على مستوى الثقة وعدد النتائج. ويمثل الجدول التالي بعض قيم Q :

Q values at different confidence levels (CL)

n	CL at 90%	CL at 95%	CL at 99%
3	0.941	0.970	0.994
4	0.765	0.829	0.926
5	0.642	0.710	0.821
6	0.560	0.625	0.740
7	0.507	0.568	0.680

مع العلم أن n تمثل عدد النتائج ، وليس عدد درجات التحرر كما هو الحال في اختبارات F و t .

مثال: في معايرة ما حصلنا على النتائج التالية: 12.13 ، 12.25 ، 12.40 ، 12.24 ، و 15.25 مل. ويبدو واضحاً أن القيمة 15.25 مشكوك فيها ، فهل يتم الاحتفاظ بها أم استبعادها عند مستوى ثقة 95%.

في البداية نقوم بترتيب النتائج إما تصاعدياً أو تنازلياً ، ومن ثم نستخدم العلاقة المذكورة أعلاه لحساب قيمة Q .

$$\begin{array}{c} \boxed{a} \\ 15.25 , 12.40 , 12.25 , 12.24 , 12.13 \\ \boxed{w} \end{array}$$

$$Q = \frac{a}{w}$$

$$Q = \frac{(15.25 - 12.40)}{(15.25 - 12.13)} = 0.913$$

لكن قيمة $Q_{tab} = 0.71$ عند مستوى ثقة 95% لخمس نتائج ، وبما أن $Q_{calc} > Q_{tab}$ فهذا يعني أن القيمة 15.25 يجب استبعادها ، لأن السبب في قيمتها الشاذة عن القيم الأخرى لا يمكن أن يكون إحصائياً عند مستوى الثقة المطلوب ، وإنما نتيجة لوجود خطأ ما.

مثال: في تحليل نسبة الفضة في عينة ما حصلنا على النتائج التالية:

41.3 ، 45.0 ، 42.5 ، 42.4 ، 43.1 ، 42.2 ، 41.9 % ، ويبدو واضحاً أن القيمة 45.0 تبدو شاذة ، فهل يتم الاحتفاظ بها أم استبعادها عند مستوى ثقة 95%.

في البداية نقوم بترتيب النتائج إما تصاعدياً أو تنازلياً ، ومن ثم نستخدم العلاقة المذكورة أعلاه لحساب قيمة Q .

$$41.3 ، 41.9 ، 42.2 ، 42.4 ، 42.5 ، 43.1 ، 45.0 \%$$

$$Q = \frac{a}{w}$$

$$Q = \frac{(45.0 - 43.1)}{(45.0 - 41.3)} = 0.514$$

لكن قيمة $Q_{tab} = 0.568$ عند مستوى ثقة 95% (سبع نتائج) ، ومن الواضح أن $Q_{calc} < Q_{tab}$ فهذا يعني أنه يجب الاحتفاظ بالقيمة 45.0 ، لأن السبب في قيمتها الشاذة عن القيم الأخرى من الممكن أن يكون إحصائياً عند مستوى الثقة المطلوب.

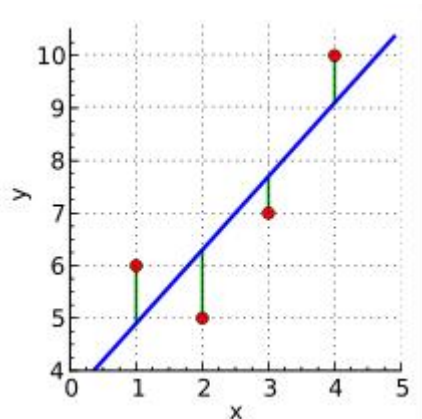
معادلة الخط المستقيم

في الكثير من الأحيان تواجهنا في الكيمياء التحليلية مشكلة الحاجة إلى رسم البيانات التي نحصل عليها على صورة خط مستقيم. وقد تعلمنا في المراحل السابقة كيف نفعل ذلك باستخدام الرسم البياني ، على أن يمر الخط المستقيم بأكبر عدد من النقاط ، بينما يمر مثالياً من بين النقاط الأخرى. لكن للأسف هذه الطريقة في الرسم تعتمد على الطالب وتقديره لوضعية الخط المستقيم ، ولا تخضع لأسس علمية صحيحة ، إذ لا بد من اختلاف النتائج باختلاف الأشخاص ، بالرغم من أن الجميع يستخدم نفس البيانات. لهذا السبب علينا منذ هذه اللحظة التوقف عن استخدام هذه الطريقة ، وأن نستخدم معادلة الخط المستقيم بدلاً منها. ومن الممكن إيجاد معادلة الخط المستقيم بطرق مختلفة من أهمها linear least squares والتي من خلالها نجعل مربعات المسافات بين النقاط المختلفة والخط المستقيم (residuals) أقل ما يمكن ، وهذا لا يتحقق إلا لخط مستقيم واحد ، هو الأنسب (best fit).

ولإيجاد معادلة الخط المستقيم ، التي تأخذ الشكل العام:

$$Y = mX + b$$

حيث m هو الميل (slope) بينما b القاطع (intercept) ، علينا بداية أن نحسب قيمة m و b وحينها يمكن معرفة X (concentration) وذلك بمعلومية Y (signal).



وهناك عدة صيغ لحساب m بهذه الطريقة ، مثل العلاقة:

$$m = \frac{\{\sum(x_i y_i) - (\sum x_i \sum y_i)/n\}}{\{\sum x_i^2 - ((\sum x_i)^2)/n\}}$$

بينما يمكن حساب b من العلاقة:

$$\bar{Y} = m\bar{X} + b$$

حيث \bar{X} متوسط قيم x ، بينما \bar{Y} متوسط قيم y .

مثال: في تجربة لتعيين تركيز فيتامين ب2 في عينة دوائية تم قياس الوميض الناشئ عن بعض المحاليل القياسية للفيتامين فكانت النتائج كما يلي:

التركيز (ng/L)	الوميض
0.000	0.000
0.100	5.4
0.200	12.2
0.400	22.3
0.800	43.3

فإذا أعطت العينة مجهولة التركيز إشارة ووميض بقيمة 15.4 ، احسب تركيز الفيتامين في العينة ، دون استخدام الرسم البياني.

في البداية نحسب m من المعادلة:

$$m = \frac{\{\sum(x_i y_i) - (\sum x_i \sum y_i)/n\}}{\{\sum x_i^2 - ((\sum x_i)^2)/n\}}$$

$$m = 53.75$$

ومن المعادلة:

$$\bar{Y} = m\bar{X} + b$$

$$b = 0.6$$

وبذلك تكون معادلة الخط المستقيم:

$$Y = 53.75X + 0.60$$

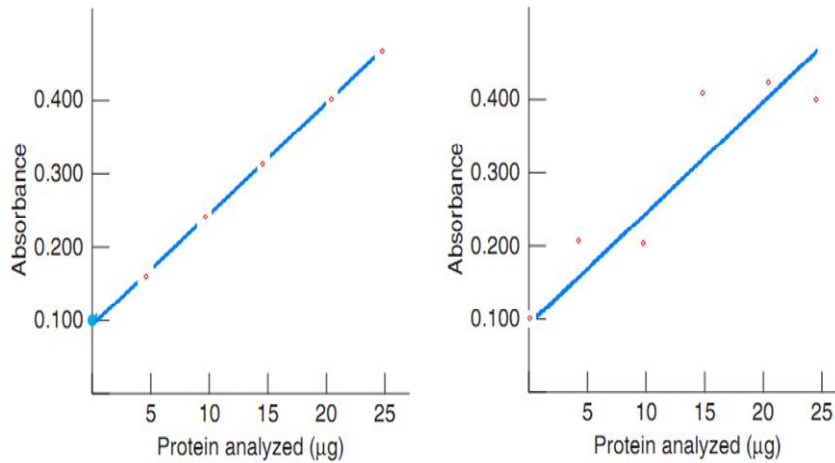
وبالتعويض في معادلة الخط المستقيم بقيمة الوميض الناشئ عن العينة ، فإنه يمكننا حساب تركيز العينة المجهولة:

$$15.4 = 53.75X + 0.60$$

$$X = 2.75 \text{ ng/L ومنها}$$

معامل الارتباط (*correlation coefficient (r)*)

رأينا في المثال السابق كيف يمكن التعبير عن التغير في التركيز كدالة في الإشارة باستخدام معادلة الخط المستقيم. لكن للأسف فإن معادلة الخط المستقيم لا يمكن أن تتنبأ بمدى ارتباط المتغيرين (التركيز والإشارة) ببعضهما البعض ، أو بمعنى آخر مدى قرب النقاط من الخط المستقيم ذاته. ومن الممكن النظر إلى المثال التالي لفهم المراد ، حيث تم الحصول على نفس معادلة الخط المستقيم من مجموعتين من النتائج ، حيث كان معامل الارتباط كبيراً في الأولى (النقاط تقع على أو قريبة جداً من الخط المستقيم ، الشكل الأيسر) ، بينما كان صغيراً في الأخرى (نقاط مشتتة حول الخط المستقيم ، الشكل الأيمن).



ويأخذ معامل الارتباط القيم من $r = \text{from}(-1) \text{ to } (+1)$ حيث تقترب r من 1 كلما كان الارتباط أكبر (الرسم الأيسر) ، بينما تتجه ناحية الصفر كلما قل الارتباط ، حتى ينعدم عند الصفر.

ويستخدم الكثير من العلماء والبرامج الإحصائية مربع معامل الارتباط ، بدلاً من معامل الارتباط نفسه ، ويحقق ذلك هدفين مهمين:

1. بتربيع r نتخلص من القيمة السالبة في حالة كانت قيمة r سالبة.

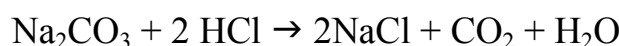
2. بتربيع r نحصل عادة على قيمة اقل ، فإذا كان مربع r قريباً من $(+1)$ فإن هذا يعني أن معامل الارتباط كبير للغاية ، وبذلك فإن قيمة r^2 تعتبر أكثر مصداقية ودلالة على الارتباط ، وهي تستخدم لتوضيح مدى دقة النتائج وتوافقها.

ومن الجدير بالذكر أن اشتقاق معادلة الخط المستقيم ومعامل الارتباط لمجموعة من النتائج يتم بشكل تلقائي وبسيط للغاية باستخدام العديد من البرامج الإحصائية ، وفي مقدمتها برنامج EXCEL الشهير.

الفصل الثاني

التحضيرات والتفاعلات التامة (Stoichiometry)

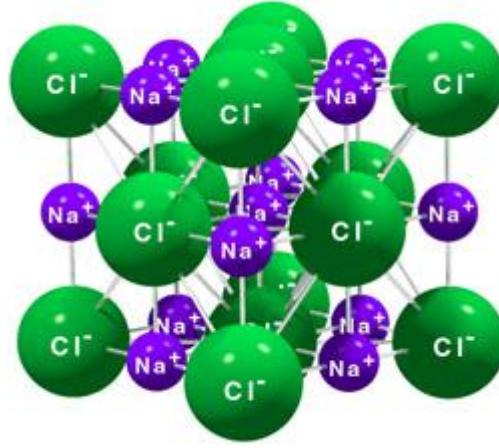
بالطبع يمكن تعريف stoichiometry على أنها العلاقة بين عدد المولات ، سواء لمادة واحدة (كأن تكون في محلول أو تم تخفيفها) ، أو لمواد مختلفة في معادلة كيميائية. إن عدد المولات التي يتم كتابتها قبل صيغة المادة في المعادلة الكيميائية إنما تعبر عن stoichiometry ، فمثلاً بالنظر إلى المعادلة التالية:



يمكن القول أن عدد مول واحد من كربونات الصوديوم يتفاعل مع عدد 2 مول من HCl ، أو أن عدد مولات HCl يساوي ضعف عدد مولات كربونات الصوديوم ، وهذه هي stoichiometry في هذا التفاعل. ويمكن التعبير عن ذلك رياضياً (وهو المهم في الحسابات لاحقاً) كما يلي:

$$\# \text{ of mol HCl} = 2 * \# \text{ of mol Na}_2\text{CO}_3$$

وعندما نتحدث عن المواد الكيميائية وكتلتها المولية ، فإننا نتحدث عن الكتلة المولية للصيغة الكيميائية ، ونعبر عنها بوزن الصيغة (أو formula weight (FW) ، وذلك لتجنب الوقوع في الخطأ باستخدام مصطلح الوزن الجزيئي (molecular weight) ، إذ من المعلوم أن هناك فرقاً بين المركبات الأيونية والمركبات التساهمية ، ففي حين أن الذرات في المركبات الجزيئية (كالماء والسكر وما شابهها) ترتبط مع بعضها البعض بروابط تساهمية تجعل من أي مركب وحدة واحدة مستقلة عن غيرها ، فإننا نجد أن أي ذرة في المركبات الأيونية لا ترتبط بذرة معينة عن طريق رابطة كاملة ، وإنما تتوزع الرابطة في الحقيقة على عدة ذرات ، وعليه تتواجد المركبات الأيونية على شكل بلورات لا يمكن وصفها بأنها جزيئات مستقلة ، كما في الشكل البلوري التالي لملح الطعام:



وفي الشكل لا يمكن تخصيص أيون كلوريد معين على أنه مرتبط بأيون صوديوم معين ، وإنما تتوزع الرابطة على عدة ذرات. لهذا سنستخدم مصطلح وزن الصيغة (FW) لأن الصيغة تعبر عن المركب سواء كان أيونياً أو تساهمياً.

أيضاً ، لعله من المفيد تقسيم هذا الفصل إلى الموضوعات التالية:

- i. تحضيرات وحسابات تتعلق بمادة واحدة (البند من 1 إلى 4 ، أدناه)
- ii. تحضيرات وحسابات تتعلق بأكثر من مادة (عادة مادتين فقط ، البنود من 5 إلى 7 ، أدناه)

أما أنواع الحسابات ، فنتمركز 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

والآن ، لننظر إلى التحضيرات والتعبير عن تركيز مادة معينة ، حيث من المعلوم أن:

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

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

$$mol = 10^3 mmol$$

وبالتالي يمكن كتابة المعادلة التالية:

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

وتمكننا هذه المعادلة البسيطة من التحويل من mg إلى mmol والعكس. أيضاً ، لعله من المفيد أن نذكر هنا أن المولارية ما هي إلا عدد المولات من المادة المذابة من المادة ، في حجم مقداره لتر من المحلول. وحيث أننا لا نستخدم حجوماً كبيرة (لترات) بل مللترات على الأغلب ، فإنه من الممكن التعبير عن المولارية بالشكل التالي:

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

أو أن:

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

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

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

وأيضاً:

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

وهما المعادلتان اللتان تستخدمان في التحضيرات المختلفة المتعلقة بالمولارية ، وحساب كمية المادة الذاتية في محلول معين. وحيث أننا نتحدث عن نفس المادة في محلول معين (وليس تفاعلاً كيميائياً) ، فإنه يمكن القول أن:

$$\frac{mg}{FW} = M * V_{mL}$$

وبالتالي ، يمكن استخدام تلك المعادلة في حل المسائل في البنود من 1 إلى 4 ، أعلاه.

أمثلة:

1. Find the number of mmol of NaBr (FW = 102.89 g/mol) present in 1.2664 g of NaBr.

$$\text{mmol} = \frac{\text{mg}}{\text{FW}} = \frac{1.2664 * 10^3}{102.89} = 12.308$$

2. How many mg of NaCl (FW = 58.44 g/mol) are contained in 2.35 mmol of the compound?

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

$$2.35 = \frac{\text{mg NaCl}}{58.44}$$

$$\text{mg NaCl} = 2.35 * 58.44 = 137.3 \text{ mg}$$

أمثلة على النوع الأول:

1. Find the weight of Na₂C₂O₄ (FW = 134.00 g/mol) required to prepare 250 mL of 0.1000 M Na₂C₂O₄ solution.

$$\frac{\text{mg}}{\text{FW}} = M * V_{\text{mL}}$$

$$\frac{\text{mg}}{134.00} = 0.1000 * 250$$

$$\text{mg Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 0.1000 * 250 * 134.00 = 3350 \text{ mg}$$

2. What is the molarity of a Na₂CO₃ (FW = 106.00 g/mol) solution resulting when 0.3625 g of Na₂CO₃ are dissolved in 100 mL solution?

$$\frac{mg}{FW} = M * V_{mL}$$

$$\frac{0.3625 * 10^3}{106.00} = M * 100$$

$$M = 0.0342 \text{ mol/L}$$

3. How many mmol of Na_2CO_3 (FW = 106.00 g/mol) are present in each mL of a 0.1 M Na_2CO_3 solution?

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

$$\text{mmol} = 0.1 * 1 = 0.1 \text{ mmol}$$

4. How many mg of Na_2CO_3 (FW = 106.00 g/mol) are present in each mL of a 0.1 M Na_2CO_3 solution?

$$\frac{mg}{FW} = M * V_{mL}$$

$$\frac{mg}{106.00} = 0.1 * 1$$

$$\text{mg Na}_2\text{CO}_3/\text{mL} = 106.00 * 0.1 = 10.6 \text{ mg}$$

التعبير عن التركيز باستخدام وحدات ال ppm وال ppb وغيرها

في البداية ، لا بد من الإشارة إلى أن 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 ، وذلك كما يلي:

أولاً: العينات الصلبة (W/W)

$$\text{part per hundred (pph)} = \frac{g \text{ solute}}{g \text{ sample}} * 10^2$$

ومنها يمكن كتابة المعادلات التالية للجزء من ألف أو مليون أو بليون:

$$\text{part per thousand (ppt)} = \frac{g \text{ solute}}{g \text{ sample}} * 10^3$$

$$\text{part per million (ppm)} = \frac{g \text{ solute}}{g \text{ sample}} * 10^6$$

$$\text{part per billion (ppb)} = \frac{g \text{ solute}}{g \text{ sample}} * 10^9$$

ومن الممكن أيضاً التعبير عن تلك التركيزات باستخدام الاختصارات مثل:

$$\text{ppm} = \frac{mg}{kg} = \frac{\mu g}{g}$$

ثانياً: العينات السائلة (W/V)

$$\text{part per hundred (pph)} = \frac{g \text{ solute}}{mL \text{ sample}} * 10^2$$

ومنها يمكن كتابة المعادلات التالية للجزء من ألف أو مليون أو بليون:

$$\text{part per thousand (ppt)} = \frac{g \text{ solute}}{mL \text{ sample}} * 10^3$$

$$\text{part per million (ppm)} = \frac{g \text{ solute}}{mL \text{ sample}} * 10^6$$

$$\text{part per billion (ppb)} = \frac{g \text{ solute}}{mL \text{ sample}} * 10^9$$

ومن الممكن أيضاً التعبير عن تلك التركيزات باستخدام الاختصارات مثل:

$$ppm = \frac{mg}{L} = \frac{\mu g}{mL}$$

ثالثاً: العينات السائلة (V/V)

$$\text{part per hundred (pph)} = \frac{mL \text{ solute}}{mL \text{ sample}} * 10^2$$

ومنها يمكن كتابة المعادلات التالية للجزء من ألف أو مليون أو بليون:

$$\text{part per thousand (ppt)} = \frac{mL \text{ solute}}{mL \text{ sample}} * 10^3$$

$$\text{part per million (ppm)} = \frac{mL \text{ solute}}{mL \text{ sample}} * 10^6$$

$$\text{part per billion (ppb)} = \frac{mL \text{ solute}}{mL \text{ sample}} * 10^9$$

ومن الممكن أيضاً التعبير عن تلك التركيزات باستخدام الاختصارات مثل:

$$ppm = \frac{\mu L}{L} = \frac{nL}{mL}$$

والآن ، لننظر إلى العلاقات المكافئة التالية ، فيما يتعلق بحساب التركيز بال ppm للعينات

W/V كي نتمكن من فهم أصولها:

$$ppm = \frac{\mu g \text{ solute}}{mL \text{ solution}} * 1$$

$$ppm = \frac{mg \text{ solute}}{L \text{ solution}} * 1$$

$$ppm = \frac{mg \text{ solute}}{mL \text{ solution}} * 10^3$$

$$ppm = \frac{g \text{ solute}}{L \text{ solution}} * 10^3$$

$$ppm = \frac{g \text{ solute}}{mL \text{ solution}} * 10^6$$

وسنستخدم بعض هذه العلاقات مستقبلاً للحصول على علاقات جديدة هامة.

أمثلة:

1. Find the concentration in ppm of SO_2 (FW = 64.06 g/mol) in a 200 mL solution containing 1.549 mg of SO_2 .

يمكننا استخدام عدة طرق للتعامل مع مثل هذه المسائل ، ومن ضمنها استخدام العلاقة

التالية:

$$ppm = \frac{\mu g \text{ solute}}{mL \text{ solution}} * 1$$
$$ppm = \frac{1.549 * 10^3 \mu g SO_2}{200 mL \text{ solution}} = 7.745$$

أو يمكن استخدام العلاقة التالية:

$$ppm = \frac{mg \text{ solute}}{mL \text{ solution}} * 10^3$$
$$ppm = \frac{1.549 mg SO_2}{200 mL \text{ solution}} * 10^3 = 7.745$$

أو يمكن استخدام العلاقة التالية:

$$ppm = \frac{g \text{ solute}}{mL \text{ solution}} * 10^6$$
$$ppm = \frac{1.549 * 10^{-3} g SO_2}{200 mL \text{ solution}} * 10^6 = 7.745$$

أو يمكن استخدام العلاقة التالية:

$$ppm = \frac{mg \text{ solute}}{L \text{ solution}} * 1$$
$$ppm = \frac{1.549 mg SO_2}{0.200 L \text{ solution}} * 1 = 7.745$$

المهم أنه يمكنك الوصول إلى نفس الإجابة باستخدام أي من العلاقات السابقة ، كما يمكن

حساب التركيز بال ppb بنفس الطريقة ، مع مراعاة التعريف الخاص بذلك:

$$ppb = \frac{ng \text{ solute}}{mL \text{ solution}} * 1$$

$$ppb = \frac{\mu g \text{ solute}}{L \text{ solution}} * 1$$

$$ppb = \frac{\mu g \text{ solute}}{mL \text{ solution}} * 10^3$$

$$ppb = \frac{mg \text{ solute}}{L \text{ solution}} * 10^3$$

$$ppb = \frac{mg \text{ solute}}{mL \text{ solution}} * 10^6$$

2. Find the concentration in ppb of Hg if a 1 L solution contains 0.53 mg Hg.

باستخدام نفس الأسلوب في الحل المذكور أعلاه ، من الممكن حل المسألة بعدة طرق ، سأحاول

استخدام اثنين منها:

$$ppb = \frac{ng \text{ solute}}{mL \text{ solution}} * 1$$

$$ppb = \frac{0.53 * 10^6 \text{ ng solute}}{1000 \text{ mL solution}} * 1 = 530$$

أو من الممكن استخدام العلاقة:

$$ppb = \frac{mg \text{ solute}}{L \text{ solution}} * 10^3$$

$$ppb = \frac{0.53 \text{ mg solute}}{1 \text{ L solution}} * 10^3 = 530$$

ويمكنك المحاولة باستخدام العلاقات الأخرى.

3. How many grams of NH₃ (FW = 17.00 g/mol) are there in a 500 mL of 4.85 ppm NH₃ solution?

من الممكن استخدام العلاقة التالية في الحل:

$$ppm = \frac{g \text{ solute}}{mL \text{ solution}} * 10^6$$

$$4.85 = \frac{? \text{ g solute}}{500 \text{ mL solution}} * 10^6$$

$$? g \text{ solute} = \frac{4.85 * 500}{10^6} = 2.425 * 10^{-3}$$

Or simply 2.425 mg

ويمكن حل المسألة باستخدام أي من العلاقات السابقة ، عن طريق التعويض أيضاً.

التحويل من المولارية إلى ال ppm أو ال ppb والعكس

من المهم أن نتذكر من التعبير عن تركيز أي مادة باستخدام الوحدات المطلوبة ، وكذلك التحويل من وحدة إلى أخرى. ولننظر إلى العلاقة التالية مثلاً:

$$ppm = \frac{mg \text{ solute}}{mL \text{ solution}} * 10^3$$

نعلم أن:

$$mg \text{ solute} = mmol * FW$$

والآن بالتعويض عن ال mg في العلاقة السابقة:

$$ppm = \frac{mmol * FW}{mL \text{ solution}} * 10^3$$

لكن من المعلوم أيضاً أن:

$$M = \frac{mmol \text{ solute}}{mL \text{ solution}}$$

وبالتعويض أيضاً نحصل على العلاقة الجوهرية التالية:

$$ppm = M * FW * 10^3$$

وهذه العلاقة تمكننا من التحويل بحرية ويسر من مولارية إلى ppm والعكس صحيح.

كما يمكن الوصول إلى العلاقة التالية بنفس الطريقة:

$$ppb = M * FW * 10^6$$

أمثلة:

1. What is the molarity of a 4.85 ppm NH_3 solution (FW = 17.00 g/mol)?

بالطبع هناك عدة أساليب لحل المسألة ، ومنها أن نقوم بتحويل الـ mg إلى mmol ، حيث أن:

4.85 ppm تعني 4.85 mg/L أو 4.85 mg/1000 mL ، والآن نقسم على الـ FW لتحويل الـ mg إلى mmol ، لنحصل على المولارية:

$$M = \frac{4.85/17.00}{1000} = 2.85 \times 10^{-4}$$

أو يمكن باختصار استخدام العلاقة التي وصلنا إليها سابقاً ، حيث:

$$ppm = M * FW * 10^3$$

وبالتعويض المباشر:

$$4.85 = M * 17.00 * 10^3$$

$$M = 2.85 \times 10^{-4}$$

2. Express the concentration of a $1.394 \times 10^{-3} \text{ M Na}^+$ (AW = 23.00 g/mol) as ppm and ppb.

أيضاً ، من الممكن أن نحل المسألة بعدة أساليب ، منها:

نعلم أن المولارية هي عدد المولات من المذاب في لتر من المحلول ، وأن الـ ppm تعني عدد الـ mg من المذاب في لتر من المحلول. وعليه فالمسألة بسيطة ، حيث يمكن تحويل المولات إلى mmol عن طريق الضرب في 1000 ، ومن ثم نضرب الـ mmol في الـ AW للتحويل على mg ، لنحصل على الـ ppm:

$$ppm = 1.394 \times 10^{-3} * 10^3 * 23.00 = 32.06$$

$$ppb = 32.06 * 10^3$$

كما يمكن الحصول على نفس النتيجة باستخدام العلاقة:

$$ppm = M * FW * 10^3$$

$$ppm = 1.394 \times 10^{-3} * 23.00 * 10^3 = 32.06$$

$$ppb = M * FW * 10^6$$

$$ppb = 1.394 \times 10^{-3} * 23.00 * 10^6 = 32.06 * 10^3$$

تحضير محلول له تركيز معين بال ppm

عادة ما يتم التعبير عن تركيزات الأيونات العنصرية وبعض المجموعات الأيونية (مثل ال NO_3^-) باستخدام وحدات ال ppm أو ال ppb ، لكن للأسف ، لا يمكن الحصول على تلك الأيونات منفردة ، وإنما ضمن مركب ما. فمثلاً ، قد نضطر إلى تحضير محلول له تركيز ppm معين من ال Na^+ وذلك باستخدام مركب ال NaCl ، أو ال Na_2CO_3 أو ال Na_3PO_4 ، أو غيرها ، فكيف إذاً يمكن أن نعرف الوزن التي يجب أخذها من المركب من أجل تحضير تركيز معين من الأيون (بوحدة ال ppm)؟

في الواقع يمكن النظر في حل مثل هذه المسائل بطرق مختلفة ، لعل أبسطها تحويل ال ppm للأيون إلى مولارية ، كما تعلمنا سابقاً ، ومن ثم تحويل المولارية للأيون إلى مولارية للمركب ، وأخيراً من السهل معرفة وزن المركب التي يجب إذابتها في الحجم المطلوب للحصول على المولارية.

أمثلة:

1. How many grams of NaCl (FW = 58.44 g/mol) are needed to prepare 250 mL of 1000 ppm Na^+ (FW = 23.00 g/mol)?

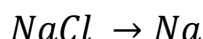
نستخدم العلاقة:

$$\text{ppm}(\text{Na}^+) = M(\text{Na}^+) * AW(\text{Na}^+) * 10^3$$

وبالتعويض:

$$1000 = M(\text{Na}^+) * 23.00 * 10^3$$

$$M(\text{Na}^+) = 0.0435$$



$$\text{mol}(\text{Na}^+) = \text{mol NaCl}$$

$$M(\text{Na}^+) = M \text{ NaCl} = 0.0435$$

إذاً ، أصبحت المسألة الآن كما يلي:

كم عدد جرامات ال NaCl اللازمة لتحضير 250 mL من محلول تركيزه 0.0435 M؟

وهي مسألة من أبسط ما يكون ، حيث أن:

$$\frac{\text{mg}}{\text{FW}} = M * V_{\text{mL}}$$

$$\frac{? \text{ mg}}{58.44} = 0.0435 * 250$$

$$? mg NaCl = 636 \text{ or } 0.636 g$$

2. How many mg of Na_3PO_4 (FW = 164.00 g/mol) are required to prepare 500 mL of 25 ppm Na^+ (AW = 23.00 g/mol) solution?

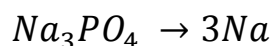
بنفس الطريقة السابقة ، نحاول بداية تحويل ال ppm من ال Na^+ إلى مولارية الأيون ، ومن ثم تحويل مولارية الأيون إلى مولارية المركب (Na_3PO_4) ، وأخيراً الحصول على وزن المركب ، وذلك كما يلي:

$$ppm (Na^+) = M(Na^+) * AW(Na^+) * 10^3$$

وبالتعويض:

$$25 = M(Na^+) * 23.00 * 10^3$$

$$M (Na^+) = 1.087 * 10^{-3}$$



$$mol (Na^+) = 3 mol Na_3PO_4$$

$$M Na_3PO_4 = \frac{1}{3} M (Na^+) = 3.63 * 10^{-4}$$

إذاً ، أصبحت المسألة الآن كما يلي:

كم عدد جرامات ال Na_3PO_4 اللازمة لتحضير 500 mL من محلول Na_3PO_4 تركيزه $3.63 * 10^{-4} M$ ؟

وهي مسألة من أبسط ما يكون ، حيث أن:

$$\frac{mg}{FW} = M * V_{mL}$$

$$\frac{? mg}{164.00} = 3.63 * 10^{-4} * 500$$

$$? mg Na_3PO_4 = 29.7$$

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.

أمثلة:

1. What volume of 2.0 M NaOH should be transferred to prepare 250 mL of a 0.1 M solution?

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

$$2.0 * V_i (conc) = 0.1 * 250$$

$$V_i (conc) = 12.5 mL$$

2. How many mL of 0.54 M Ba(OH)₂ should be diluted to obtain 500 mL solution that is 0.3 M in OH⁻ ion?

عليك بداية أن تعلم أن تركيز ال OH⁻ في ال Ba(OH)₂ يساوي ضعف تركيز ال Ba(OH)₂

، لأن عدد مولات ال OH⁻ في ال Ba(OH)₂ يساوي ضعف عدد مولات ال Ba(OH)₂:

$$mmol OH^- = 2 mmol Ba(OH)_2$$

$$[OH^-] = 2 * 0.54 = 1.08$$

Now, we can proceed solving the problem:

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

$$1.08 * V_i (conc) = 0.3 * 500$$

$$V_i (conc) = 139 mL$$

حساب تراكيز المحاليل بمعلومية الكثافة والنسبة المئوية

في أغلب الأحيان ، تواجهنا في المختبر مشكلة في تحضير محاليل مخففة من المركزة ، حيث ان تراكيزات المحاليل المركزة غير معروفة بوحدة المولارية المتداولة عادة ، حيث يتم التعبير عن تراكيزات تلك المحاليل المركزة باستخدام الكثافة والنسبة المئوية. فنجد على سبيل المثال عدة تراكيزات من حمض الهيدروكلوريك ، حيث أن أحدها يأتي بتركيز 37% وكثافة مقدارها 1.19 g/mL ، بينما يمكن أن نجد تركيزاً آخر يحتوي على نسبة مئوية من الحمض تبلغ 25% وكثافة قدرها 1.12 g/mL ، وغير ذلك من التراكيزات للمادة الواحدة. والسؤال ، كيف يمكن تحضير محلول مخفف له مولارية معلومة ، من مثل تلك المواد؟

في الحقيقة يمكن القول أن المسألة بسيطة للغاية ، حيث:

1. يمكن الحصول على عدد الجرامات المذابة من المادة في المليلتر الواحد من المحلول ، وذلك عن طريق ضرب كثافة المحلول في النسبة المئوية للمادة في المحلول:

$$\frac{g \text{ solute}}{mL \text{ solution}} = d * \% = \frac{g \text{ solution}}{mL \text{ solution}} * \frac{g \text{ solute}}{g \text{ solution}}$$

2. ثم يتم تحويل الجرام إلى ملجرام عن طريق الضرب في 1000. فنحصل على:

$$\frac{mg \text{ solute} * 10^3}{mL \text{ solution}}$$

3. وأخيراً بالقسمة على ال FW فإننا نحصل على المولارية ، حيث يمكن كتابة العلاقة النهائية بالشكل:

$$M = \frac{d * \% * 10^3}{FW}$$

لكن يجب الانتباه أنه يتم كتابة النسبة المئوية ككسر ، أي أن نسبة مثل 28% تكتب 0.28 ، ونسبة مثل 94% تكتب 0.94 ، وهكذا ، لأن كمية المادة المذابة هي جزء من وزن المحلول ، وليست أضعافاً مضاعفة منه.

أمثلة:

1. Find the molarity of a 70% nitric acid solution (d = 1.41 g/mol, and FW = 63.01 g/mol).

$$M = \frac{d * \% * 10^3}{FW}$$

$$M = \frac{1.41 * 0.70 * 10^3}{63.01} = 15.67$$

2. How many mL of 98% sulfuric acid (d=1.84 g/mL, FW = 98.08 g/mol) should be diluted to obtain 1.00 L of a 2.00 M solution?

في البداية ، من المهم إيجاد مولارية الحمض المركز ، وبعدها يمكن استخدام علاقة التخفيف للوصول إلى الحل:

$$M = \frac{d * \% * 10^3}{FW}$$

$$M = \frac{1.84 * 0.98 * 10^3}{98.08} = 18.38$$

والآن ، من العلاقة:

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

$$18.38 * V_i (conc) = 2.00 * 1000$$

$$V_i (conc) = 109 \text{ mL}$$

أمثلة تدريبية متنوعة على الحسابات المتعلقة بتحضير المحاليل

1. Assume you are asked to prepare 250 mL of 0.1 M MgSO_4 (FW = 120.37g/mol). How many grams of MgSO_4 are needed?

من السهولة بمكان حل المسألة باستخدام علاقتي ال mmol ، حيث أن:

$$\text{mmol} = \text{Molarity} * \text{Volume (mL)}$$

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

وهذا يعني:

$$\frac{mg}{FW} = \text{Molarity} * \text{Volume (mL)}$$

والآن ، ما علينا سوى التعويض في العلاقة أعلاه:

$$\frac{mg}{120.37} = 0.1 * 250$$

$$mg \text{ MgSO}_4 = 3009.25 \text{ mg or } 3.00925 \text{ g}$$

ومن الممكن أيضاً اتباع نفس الأسلوب في حالة أن يتم تحديد المولارية لمحلول ما نتج عن إذابة وزنة معينة من المادة في حجم معلوم. ودائماً يكون لدينا مجهول واحد يمكن الوصول إلى قيمته من العلاقة أعلاه.

2. Find the molarity of a MgSO_4 (FW = 120.37 g/mol) in a 2.354g/100 mL.

بنفس الطريقة يمكن كتابة المعطيات بالصورة:

$$\frac{mg}{FW} = \text{Molarity} * \text{Volume (mL)}$$

$$\frac{2.354 * 10^3}{120.37} = \text{Molarity} * 100$$

$$\text{Molarity} = 0.196 \text{ M}$$

3. Assume you are asked to prepare 500 mL of 2.5 M HCl solution, from a stock HCl solution that has a density of 1.145 g/mL and a percentage of 32% (FW of HCl = 36.5 g/mol). How many mL of the concentrated HCl solution will be needed?

أولاً ، يتم تحديد مولارية الحمض المركز من العلاقة:

$$M = \frac{\text{density} * \text{percentage} * 1000}{FW}$$

لعل من المهم بداية أن نستذكر منشأ هذه العلاقة ، حيث أن الكثافة تعبر عن كتلة المحلول لكل 1 mL ، لكن ليس كل المحلول عبارة عن HCl ، لأن نسبة ال HCl هي 32% منه فقط ، مما يحتم علينا ضرب الكثافة بالنسبة المئوية ، لنحصل على عدد الجرامات من ال HCl لكل 1 mL من المحلول. ومن ثم تحويل عدد الجرامات إلى mg عن طريق ضرب قيمة الجرامات في 1000 لتصبح $\frac{mg}{mL}$ ، ومن ثم فإن القسمة على ال FW يعطي $\frac{mmol}{mL}$ ، أو المولارية.

$$M = \frac{1.145 * 0.32 * 1000}{36.5} = 10.04$$

والآن من السهل للغاية إكمال الحل ، حيث أن:

$$M_i V_i = M_f V_f$$

$$10.04 * V_i = 2.5 * 500$$

$$V_{HCl} = 124.5 \text{ mL}$$

وهذا يعني أن تحضير المحلول المطلوب يقتضي تخفيف 124.5 mL من الحمض المركز ، عن طريق إضافة الحمض إلى كمية من الماء المقطر ، ومن ثم إكمال المحلول حتى حجم 500 mL بإضافة المزيد من الماء المقطر.

التحويل من مولارية إلى ppm or ppb والعكس

يتبع مسائل التحضير إمكانية التحويل بين وحدات التركيز ، وبالذات من مولارية إلى ppm والعكس ، وأساس عملية التحويل تعتمد على تعريف ال ppm ، كما رأينا سابقاً ، حيث:

$$ppm = M * FW * 1000$$

$$M = \frac{ppm}{FW * 1000}$$

4. Assume a fluoride (AW = 19.0 g/mol) solution that is a 54.66 ppm. Express the concentration as molarity.

$$M = \frac{\left(\frac{54.66}{19}\right)}{1000} = 0.0029$$

5. Assume a 3.2×10^{-3} M Na^+ solution, express the concentration as ppm Na^+ (AW = 23.0 g/mol).

رأينا طريقة حل سابقاً ، والآن دعونا نفكر في الحل بطريقة أخرى:

$$\frac{mg Na^+}{mL} = \left(\frac{0.0032 * 23.0}{mL} \right) = 0.0736 \frac{mg Na^+}{mL}$$

أي أن كل mL يحتوي على 0.0736 mg أو يمكن القول بأن كل 1L يحتوي على 73.6 mg

أو 73.6 ppm

$$ppm = 0.0736 * 1000 = 73.6 \left(\frac{mg Na^+}{1000mL} \right)$$

أو يمكن الحل ببساطة الحل باستخدام العلاقة المباشرة :

$$ppm = M * FW * 1000$$

$$ppm = 0.0032 * 23 * 1000 = 73.6$$

تحضير محلول من أيون معين بحيث يكون تركيزه بال ppm ، وذلك باستخدام ملح من أملاح الأيون:

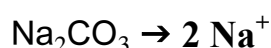
6. How many mg of Na_2CO_3 (FW = 106 g/mol) are needed to prepare 500 mL of a 10.00 ppm Na^+ (AW = 23.0 g/mol).

هناك عدة أساليب لحل مثل هذا النوع من المسائل ، منها:

نبدأ بحساب ال M لمحلول ال Na^+ ، ومن ثم نقوم بتحويل ال M للصوديوم إلى M من المادة المراد استخدامها في التحضير ، وفي حالتنا هذه فالمادة هي Na_2CO_3 ، وبعدها يتم إيجاد الوزن:

وزنة ال Na^+ في ال 500 mL هي 5.00 mg ، لذلك:

$$M_{\text{Na}^+} = \frac{5.00/23.0}{500 \text{ mL}} = 4.35 * 10^{-4} \frac{\text{mmol}}{\text{mL}}$$



من الواضح في المعادلة أعلاه أن عدد مولات الصوديوم ضعف عدد مولات ال Na_2CO_3 ، مما يعني أن تركيز الصوديوم ضعف تركيز ال Na_2CO_3 .

$$M (\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{4.35 * 10^{-4}}{2} = 2.17 * 10^{-4}$$

والآن أصبحت المسألة كيف نحسب وزنة ال Na_2CO_3 في محلول حجمه 500 mL وتركيزه $M = 2.17 * 10^{-4}$ ، وهي مسألة سهلة ، حيث نوجد ال mmol Na_2CO_3 ومن ثم نضرب ال mmol بال FW لنحصل على الوزن المطلوبة ، أو نفعل ذلك باستخدام العلاقة المباشرة:

$$\frac{\text{mg Na}_2\text{CO}_3}{\text{FW}} = \text{Molarity} * \text{Volume (mL)}$$

$$\frac{\text{mg Na}_2\text{CO}_3}{106} = 2.17 * 10^{-4} * 500$$

$$\text{mg Na}_2\text{CO}_3 = 11.53$$

ومن الممكن النظر في حل المسألة بفلسفة مختلفة قليلاً ، وذلك بحساب ال mmol Na^+ ، ومن ثم حساب ال mmol Na_2CO_3 ، وبعدها حساب الوزن المطلوبة ، كالتالي:

$$\text{ppm} = M_{\text{Na}^+} * \text{AW} * 1000$$

$$10.00 = M_{\text{Na}^+} * 23 * 1000$$

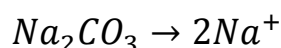
$$M_{Na^+} = 4.35 \times 10^{-4}$$

$$mmol Na^+ = 4.35 \times 10^{-4} \times 500 = 0.2175$$

$$mmol Na_2CO_3 = 1/2 mmol Na^+ = 0.10875$$

$$mg Na_2CO_3 = 0.10875 \times 106 = 11.53 \text{ mg}$$

لكن حيث أننا نتعامل مع تحضير مادة ، فربما كان من المناسب أكثر أن نستخدم العلاقة المولية التي يمكن الحصول عليها من المعادلة:



ومنها:

$$mmol Na_2CO_3 = \frac{1}{2} mmol Na^+$$

وبالتعويض:

$$\frac{mmol Na_2CO_3}{FW(Na_2CO_3)} = \frac{1}{2} * M_{Na^+} * V_{Na^+}$$

لكننا نعلم أن:

$$M_{Na^+} = \frac{ppm_{Na^+}}{AW_{Na^+} * 1000}$$

وبالتالي فإن:

$$\frac{mg Na_2CO_3}{FW(Na_2CO_3)} = \frac{1}{2} * \frac{ppm_{Na^+}}{AW_{Na^+} * 1000} * V_{Na^+}$$

وبالتعويض المباشر عن القيم المختلفة ، يمكن الوصول إلى الوزن المطلوبة بسهولة.

$$\frac{mg Na_2CO_3}{106} = \frac{1}{2} * \frac{10.0}{23 * 1000} * 500$$

$$mg Na_2CO_3 = 11.52$$

ثانياً: النوع الثاني من المسائل التامة

وهي تلك المسائل المتعلقة بالتفاعلات الكيميائية التامة ، إضافة إلى مسائل العيارية. لكن لننظر في البداية إلى ماهية التفاعلات التي يمكن اعتبارها تامة ، والتي تتميز بكونها تفاعلات معايرة. في الحقيقة ، لا يمكن اعتبار أي تفاعل تام أنه تفاعل معايرة ، إذ لا بد من وجود طريقة ما للتعرف على انتهاء التفاعل ، كي نتمكن من إجراء الحسابات اللازمة. وعليه لا بد من تحديد الشروط التي يجب توافرها في التفاعل كي يكون تفاعل معايرة ، وهذه الشروط هي:

1. أن يكون التفاعل تاماً ، بمعنى أن يتم بنسبة 100% ، أي ان كل المتفاعلات تتحول إلى نواتج.

2. أن لا تكون هناك أية تفاعلات جانبية

3. أن تكون المتفاعلات ثابتة مع الوقت والظروف البيئية لزمان معقول (عدة دقائق على الأقل).

4. أن يكون التفاعل سريعاً (لحظياً) ، وذلك حتى نتمكن من ملاحظة نقطة النهاية بدقة.

5. أن تكون معادلة التفاعل معروفة تماماً ، وذلك حتى نتمكن من عمل الحسابات الكمية.

6. أن يتوفر كاشف مناسب لتمييز نقطة النهاية بدقة.

7. أن تتوافق نقطة النهاية مع نقطة التكافؤ ، وذلك للحصول على نتائج دقيقة. ونعني

بنقطة التكافؤ تلك النقطة النظرية التي يمكن الحصول عليها حسابياً ، أما نقطة النهاية

فهي تلك النقطة التي يتغير عندها لون الكاشف ، وهي نقطة لا يمكن الحصول عليها

إلا تجريبياً.

وسنرى أن تلك الشروط المذكورة أعلاه تعتبر جوهرية ، ولا بد من توافرها في التفاعل كي نطلق

عليه أنه "تفاعل معايرة" ، وإن كان من الممكن إجراء بعض التعديلات للتغلب على عدم توفر

بعضها ، وبالذات الكاشف.

كما تجدر الإشارة إلى ضرورة أن يكون أحد المتفاعلات معلوم التركيز ، حتى نتمكن من إيجاد تركيز المتفاعل الآخر. وهنا لا بد إذاً من تحضير محلول قياسي من المادة معلومة التركيز .

المحلول القياسي الأولي (primary standard solution)

المحلول القياسي الأولي هو المحلول الذي يمكن تحضيره عبر إذابة وزنة معينة من المادة النقية الجافة في حجم معين من المحلول. لكن ، ما هي خصائص المادة التي يمكن أن تستخدم لمثل هذا الغرض؟

يجب أن تتمتع المادة المراد تحضير محلول قياسي أولي منها بالخصائص التالية:

1. درجة نقاوة عالية للغاية ، تتجاوز 99.98%.
2. أن تكون ثابتة في الظروف البيئية العادية ، وأيضاً تحت ظروف التجفيف عند حرارة متوسطة.
3. لا تمتص الرطوبة أو ثاني أكسيد الكربون من الجو ، وبالتالي لا يمكن اعتبار ال NaOH وما شابهها مادة يمكن تحضير محلول قياسي أولي منها.
4. أن تتميز بوزن صيغة عالي ما أمكن ، وذلك لتقليل الخطأ الناشئ عن الوزن.
5. أن تتصف عند تفاعلها مع المادة المراد تقديرها بجميع صفات وخصائص تفاعل المعايرة المذكورة أعلاه.

ويجب الانتباه إلى أن عدداً قليلاً من المواد يمكن أن يتصف بتلك الصفات مجتمعة ، وإننا في أغلب الأحيان لا يمكننا تحضير محاليل قياسية أولية من معظم المواد ، ولكن يمكن استخدام المحاليل القياسية الأولية المناسبة لمعايرة محاليل مواد مجهولة وتقدير تركيزها ، وفي هذه الحالة تسمى المحاليل من النوع الأخير محاليل قياسية ثانوية (secondary standard solutions) ، ومن الممكن أيضاً معايرة محلول مجهول باستخدام محلول قياسي ثانوي ، ويسمى المحلول الجديد في هذه الحالة (tertiary standard solution) ، وهكذا.

كما يجب الانتباه إلى أنه لا يمكن تحضير محاليل قياسية أولية من ال HCl وال NaOH ، وال NH_3 وأننا بحاجة لمعايرة محاليل تلك المواد مع محاليل قياسية لتحديد تركيزها.

والآن ، لننظر إلى التفاعلات التي تتضمن استخدام التركيز بالمولارية ، حيث نعلم أن:

المولارية (Molarity, M): تعبر عن عدد مولات المذاب الموجودة في لتر من المحلول. ومنها
أمكننا القول أن:

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

وكنا قد عرفنا سابقاً أن:

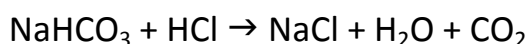
$$mmol = \frac{mg}{FW}$$

وسنرى في هذا الجزء من الفصل أن استخدام أي من مصطلحي ال mmol في العلاقتين أعلاه سيكون كافياً لحل أية مسألة تتعلق بتفاعل كيميائي تام بين مادتين ، أو أكثر. وسنقوم بدراسة بعض الأمثلة التي تتضمن نسب مختلفة للتفاعلات ، وذلك كما يلي:

أمثلة:

1. Find the molarity of a HCl solution if 25.00 mL of the acid react with 0.2114 g of NaHCO₃ (FW = 84.00 g/mol)?

في البداية وبشكل دائم ، لا بد من كتابة معادلة التفاعل بشكل صحيح وموزون ، وإلا فإنه لا يمكننا حل أية مسألة:



والآن يمكن القول أن عدد مولات ال HCl يساوي 1 ، وعدد مولات ال NaHCO₃ يساوي 1 أيضاً. أو بمعنى آخر يمكن أن نقول بأن عدد مولات ال HCl يساوي عدد مولات ال NaHCO₃ ، ويمكن كتابة ذلك على الصورة:

$$mmol \text{ HCl} = mmol \text{ NaHCO}_3$$

والآن ، بالتعويض من علاقات ال mmol أعلاه ، فإنه يمكن التعويض عن ال mmol لل HCl باستخدام العلاقة:

$$mmol\ HCl = M_{HCl} * V_{mL(HCl)}$$

بينما يمكن التعويض عن ال mmol لل $NaHCO_3$ باستخدام العلاقة:

$$mmol(NaHCO_3) = \frac{mg\ (NaHCO_3)}{FW\ (NaHCO_3)}$$

وبالتالي:

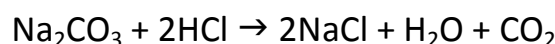
$$M_{HCl} * V_{mL(HCl)} = \frac{mg\ (NaHCO_3)}{FW\ (NaHCO_3)}$$

$$M_{HCl} * 25.00 = \frac{0.2114 * 10^3}{84.00}$$

$$M_{HCl} = 0.1007$$

2. Calculate the percentage of Na_2CO_3 (FW = 106.0 g/mol) if a 0.5327 g sample containing Na_2CO_3 required 21.55 mL of 0.0958 M HCl.

أولاً: كتابة المعادلة



ثانياً: العلاقة بين أعداد ال mmols للمتفاعلات

$$2mmol\ NaHCO_3 = mmol\ HCl$$

لأن عدد مولات ال HCl في المعادلة ضعف عدد مولات ال Na_2CO_3

ثالثاً: التعويض عن ال mmol لكل منهما باستخدام العلاقة المناسبة

$$2 * \frac{mg\ (Na_2CO_3)}{FW\ (Na_2CO_3)} = M_{HCl} * V_{mL(HCl)}$$

$$2 * \frac{mg\ (Na_2CO_3)}{106.0} = 0.0958 * 21.55$$

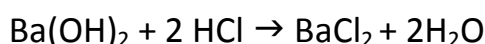
$$mg\ (Na_2CO_3) = 109.42$$

$$\% (Na_2CO_3) = \frac{109.42}{0.5327 * 10^3} * 100 = 20.5\%$$

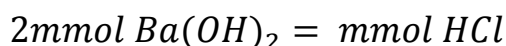
لاحظ أننا حولنا وزن العينة من جم إلى ملجم ، نظراً لأننا حسبنا وزن Na_2CO_3 بالملجم.

3. How many mL of 0.241 M $Ba(OH)_2$ will react with 25.00 mL of 0.115 M HCl?

أولاً: كتابة المعادلة



ثانياً: العلاقة بين أعداد ال mmols للمتفاعلات



لأن عدد مولات ال HCl في المعادلة ضعف عدد مولات ال $Ba(OH)_2$

ثالثاً: التعويض عن ال mmol لكل منهما باستخدام العلاقة المناسبة

$$2 * M_{Ba(OH)_2} * V_{mL (Ba(OH)_2)} = M_{HCl} * V_{mL(HCl)}$$

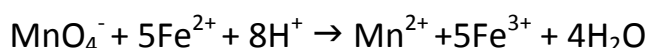
$$2 * 0.241 * V_{mL (Ba(OH)_2)} = 0.115 * 25.00$$

$$V_{mL (Ba(OH)_2)} = 5.96 mL$$

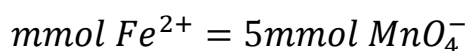
4. Iron in a 0.4752 g sample was acidified and reduced to Fe^{2+} . The resulting solution required 14.88 mL of 0.0325 M $KMnO_4$ solution. Find %Fe (AW = 55.847 g/mol), and % Fe_2O_3 (FW = 159.7 g/mol) in the sample.

في البداية ، لإيجاد %Fe في العينة ، يجب إيجاد وزن ال Fe

أولاً: كتابة المعادلة



ثانياً: العلاقة بين أعداد ال mmols للمتفاعلات



لأن عدد مولات ال Fe^{2+} في المعادلة يساوي 5 أضعاف عدد مولات ال MnO_4^-

ثالثاً: التعويض عن ال mmol لكل منهما باستخدام العلاقة المناسبة

$$\frac{mg Fe^{2+}}{AW Fe^{2+}} = 5 * M_{MnO_4^-} * V_{MnO_4^-}$$

$$\frac{mg Fe^{2+}}{55.847} = 5 * 0.0325 * 14.88$$

$$mg Fe^{2+} = 135.04$$

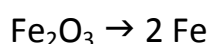
$$\% (Fe^{2+}) = \frac{135.04}{0.4752 * 10^3} * 100 = 28.4\%$$

والآن ، كيف يمكن إيجاد Fe_2O_3 % مع أنها لا تظهر في المعادلة؟

في البداية ، نعلم أن العلاقة بين أعداد ال mmols للمتفاعلات من المعادلة هي:

$$mmol Fe^{2+} = 5mmol MnO_4^-$$

والآن نحاول إيجاد العلاقة المولية بين ال Fe^{2+} وال Fe_2O_3 ، وذلك عن طريق تكوين معادلة بسيطة بينهما ، كما يلي:



أي أن عدد مولات ال Fe يساوي ضعف عدد مولات ال Fe_2O_3 ، وبالتالي يمكن القول أن:

$$mmol Fe^{2+} = 2 mmol Fe_2O_3$$

والآن ، بالتعويض عن ال $mmol Fe^{2+}$ في المعادلة:

$$mmol Fe^{2+} = 5mmol MnO_4^-$$

$$2 mmol Fe_2O_3 = 5mmol MnO_4^-$$

ثالثاً: التعويض عن ال mmol لكل منهما باستخدام العلاقة المناسبة

$$2 * \frac{mg Fe_2O_3}{FW Fe_2O_3} = 5 * M_{MnO_4^-} * V_{MnO_4^-}$$

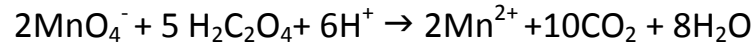
$$2 * \frac{mg Fe_2O_3}{159.7} = 5 * 0.0325 * 14.88$$

$$mg Fe_2O_3 = 193.08$$

$$\% (Fe_2O_3) = \frac{193.08}{0.4752 * 10^3} * 100 = 40.6$$

5. Find the molarity of $KMnO_4$ solution if 0.5112 g of $H_2C_2O_4$ (FW = 90.0 g/mol) react with 25 mL of the $KMnO_4$.

أولاً: كتابة المعادلة



ثانياً: العلاقة بين أعداد ال mmols للمتفاعلات

$$mmol MnO_4^- = \frac{2}{5} mmol H_2C_2O_4$$

لأن عدد مولات ال $H_2C_2O_4$ في المعادلة يساوي 2.5 ضعف عدد مولات ال MnO_4^- ، أو أن عدد مولات ال MnO_4^- يساوي $\frac{2}{5}$ من عدد مولات ال $H_2C_2O_4$.

ثالثاً: التعويض عن ال mmol لكل منهما باستخدام العلاقة المناسبة

$$M_{MnO_4^-} * V_{MnO_4^-} = \frac{2}{5} * \frac{mg H_2C_2O_4}{FW H_2C_2O_4}$$

$$M_{MnO_4^-} * 25.0 = \frac{2}{5} * \frac{511.2}{90.0}$$

$$M_{MnO_4^-} = 0.091 \text{ mol/L}$$

6. Find the % Al_2O_3 (FW = 101.97 g/mol) in a sample if a 0.6553 g sample required 12.05 mL of 0.0477 M EDTA solution.

أولاً: كتابة المعادلة

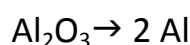
في الحقيقة ، لا داعي لكتابة المعادلة في تفاعلات ال EDTA حيث أن مركب ال EDTA يتفاعل مع أيونات المعادن بنسبة 1:1.

ثانياً: العلاقة بين أعداد ال mmols للمتفاعلات

في تفاعلات ال EDTA دائماً يكون عدد مولات أيون المعدن مساوياً لعدد مولات ال EDTA ، وعليه:

$$mmol Al = mmol EDTA$$

والآن نحاول إيجاد العلاقة المولية بين ال Al وال Al_2O_3 ، وذلك عن طريق تكوين معادلة بسيطة بينهما ، كما يلي:



أي أن عدد مولات ال Al يساوي ضعف عدد مولات ال Al_2O_3 ، وبالتالي يمكن القول أن:

$$mmol Al^{3+} = 2 mmol Al_2O_3$$

والآن ، بالتعويض عن ال $mmol Al^{3+}$ في المعادلة:

$$mmol Al^{3+} = mmol EDTA$$

$$2 mmol Al_2O_3 = mmol EDTA$$

ثالثاً: التعويض عن ال mmol لكل منهما باستخدام العلاقة المناسبة

$$2 * \frac{mg Al_2O_3}{FW Al_2O_3} = M_{EDTA} * V_{EDTA}$$

$$2 * \frac{mg Al_2O_3}{101.97} = 0.0477 * 12.05$$

$$mg Al_2O_3 = 29.31$$

$$\% (Al_2O_3) = \frac{29.31}{0.6553 * 10^3} * 100 = 4.47$$

المعايرات غير المباشرة (Back titrations)

قد لا تكون المعايرة المباشرة (كأن نأخذ حجم معين من المادة مجهولة التركيز ونضعها في وعاء ، ومن ثم نستخدم مادة معلومة التركيز في السحاحة لإتمام عملية المعايرة) ممكنة ، أو أنها تنضوي على أخطاء كبيرة ، مما يحتم علينا اللجوء إلى عملية معايرة غير مباشرة. ونعني بعملية المعايرة غير المباشرة أننا نضع المادة المراد معايرتها في الوعاء ، ومن ثم نضيف عليها زيادة من مادة معايرة قياسية ، وأخيراً يتم معايرة ما تبقى من المادة المضافة باستخدام مادة معايرة قياسية ثانية. ويتم حساب تركيز المادة المرادة عن طريق حساب المتبقي من المادة المضافة ومعلومية الكمية الكلية من المادة القياسية المضافة.

ويتم اللجوء إلى تقنية استخدام المعايرات غير المباشرة في الأحوال التالية:

1. إذا لم يتوفر كاشف مناسب للمعايرة المباشرة
2. إذا كان التفاعل بين المادة المراد تقدير تركيزها والمادة المعايرة بطيئاً
3. إذا كانت المادة المراد معايرتها أو المادة المعايرة المناسبة لها غير مستقرة مع الزمن أو في وجود الضوء ، وما إلى ذلك

فمثلاً ، من المعلوم أن تفاعل الكروم مع الـ EDTA بطيء ، وبالتالي لا يمكن إجراء معايرة مباشرة لأنه لا يمكننا الحصول على نقطة نهاية واضحة وسريعة. لذلك إذا أردنا معايرة الكروم باستخدام الـ EDTA فإننا نضيف كمية زائدة من الـ EDTA على عينة الكروم ، مما يؤدي إلى التفاعل الفوري بينهما ، مع وجود زيادة من الـ EDTA القياسية التي لم تتفاعل. عندها يمكن معايرة تلك الزيادة مع أيون آخر معروف التركيز ، ويتفاعل بسرعة مع الـ EDTA ، وله كاشف ممتاز. أما عملية الحساب فتعتمد على المادة المضافة ، حيث يمكن القول أن:

$$mmol \text{ reagent added} = mmol \text{ reagent reacted} + mmol \text{ reagent titrated}$$

أو بصورة أفضل:

$$mmol \text{ reagent reacted} = mmol \text{ reagent added} - mmol \text{ reagent titrated}$$

إن عملية الحساب تتم بتحويل ال *mmol reagent reacted* إلى *mmol analyte* ,
وال *mmol reagent titrated* إلى *mmol titrant*. وعليه ، فمن الواضح أن مسائل
المعايرات غير المباشرة يجب أن تتضمن تفاعلين ، أحدهما للمادة المضافة بزيادة (للتفاعل مع
ال analyte) ، والآخر لمعايرة الزيادة من المادة المضافة ، لذا وجب الانتباه.

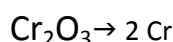
مثال:

1. Chromium in a 0.3514 g sample was dissolved and reacted with 25 mL of 0.0224 M EDTA. The excess EDTA required 17.44 mL of 0.0195 M $MgCl_2$. Find % Cr_2O_3 (FW = 152.0 g/mol).

ما دام الأمر يتعلق بال EDTA فلن نقوم بكتابة أية معادلات ، حيث ان تفاعل ال EDTA مع
أيونات المعادن يتم دائماً بنسبة 1:1.

$$mmol\ EDTA\ reacted = mmol\ EDTA\ added - mmol\ EDTA\ titrated$$

$$mmol\ EDTA\ reacted = mmol\ Cr$$



$$mmol\ Cr = 2\ mmol\ Cr_2O_3$$

$$mmol\ EDTA\ reacted = 2\ mmol\ Cr_2O_3$$

$$mmol\ EDTA\ titrated = mmol\ MgCl_2$$

أي أن:

$$2\ mmol\ Cr_2O_3 = mmol\ EDTA\ added - mmol\ MgCl_2$$

والآن ، نقوم بعملية التعويض باستخدام مصطلحي ال mmols كالعادة:

$$2 * \frac{mg\ Cr_2O_3}{FW} = M_{EDTA} * V_{EDTA} - M_{MgCl_2} * V_{MgCl_2}$$

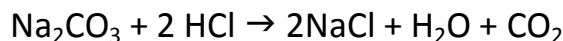
$$2 * \frac{mg\ Cr_2O_3}{152.0} = 0.0224 * 25 - 0.0195 * 17.44$$

$$mg\ Cr_2O_3 = 16.71$$

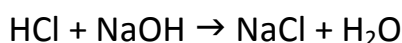
$$\% (Cr_2O_3) = \frac{16.71}{0.3514 * 10^3} * 100 = 4.76$$

لننظر في مثال آخر ، ونعالج تفاعل لا تكون النسبة بين المتفاعلات 1:1.

2. A 0.8345 g sample containing Na_2CO_3 (FW = 106.0 g/mol) was dissolved and treated with 20.00 mL of 0.20 M HCl.



The excess HCl required 5.75 mL of 0.10 M NaOH.



Calculate the % Na_2CO_3 in the sample.

نعلم أن مفتاح الحل في الزيادة ، التي يمكن ترجمتها إلى العلاقة المولية:

$$mmol\ HCl\ reacted = mmol\ HCl\ added - mmol\ HCl\ titrated$$

$$mmol\ HCl\ reacted = 2 * mmol\ Na_2CO_3$$

$$mmol\ HCl\ titrated = mmol\ NaOH$$

أي أن:

$$2 * mmol\ Na_2CO_3 = mmol\ HCl\ added - mmol\ NaOH$$

والآن ، نقوم بعملية التعويض باستخدام مصطلحي ال mmols كالعادة:

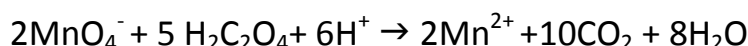
$$2 * \frac{mg\ Na_2CO_3}{FW\ Na_2CO_3} = M_{HCl} * V_{HCl} - M_{NaOH} * V_{NaOH}$$

$$2 * \frac{mg\ Na_2CO_3}{106.0} = 0.20 * 20.0 - 0.10 * 5.75$$

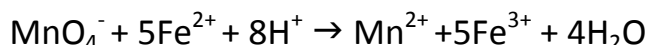
$$mg\ Na_2CO_3 = 181.5$$

$$\% (Na_2CO_3) = \frac{181.5}{0.8345 * 10^3} * 100 = 21.8$$

3. A 30.0 mL $H_2C_2O_4$ acidified solution, was treated with 25.0 mL of 0.102 M $KMnO_4$ solution. The reaction:



The excess permanganate required 8.34 mL of 0.053 M Fe^{2+} solution, the reaction:



Find the molarity of the $H_2C_2O_4$ solution.

نعلم أن مفتاح الحل في الزيادة ، التي يمكن ترجمتها إلى العلاقة المولية:

$$mmol MnO_4^- \text{ reacted} = mmol MnO_4^- \text{ added} - mmol MnO_4^- \text{ titrated}$$

$$mmol MnO_4^- \text{ reacted} = \frac{2}{5} * mmol H_2C_2O_4$$

$$mmol MnO_4^- \text{ titrated} = \frac{1}{5} mmol Fe^{2+}$$

أي أن:

$$\frac{2}{5} * mmol H_2C_2O_4 = mmol MnO_4^- \text{ added} - \frac{1}{5} * mmol Fe^{2+}$$

والآن ، نقوم بعملية التعويض باستخدام مصطلحي ال mmols كالعادة:

$$\frac{2}{5} * M_{H_2C_2O_4} * V_{H_2C_2O_4} = M_{MnO_4^-} * V_{MnO_4^-} - \frac{1}{5} * M_{Fe^{2+}} * V_{Fe^{2+}}$$

$$\frac{2}{5} * M_{H_2C_2O_4} * 30.0 = 0.102 * 25.0 - \frac{1}{5} * 0.053 * 8.34$$

$$M_{H_2C_2O_4} = 0.205$$

العيارية (Normality, N): تعبر عن عدد المكافئات (equivalents) من المذاب الموجودة في لتر من المحلول.

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

ومنها:

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

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:

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

ويمكن كتابة المعادلة أيضاً بالشكل الأكثر استخداماً:

$$meq = \frac{mg}{eqw}$$

لأننا نستخدم عادة كميات قليلة من المادة.

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

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

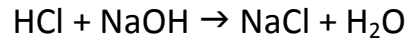
لكن مرة أخرى ، ما هي طبيعة القيمة n ، وكيف يمكن إيجاد قيمتها ، حتى نتمكن من إيجاد قيمة ال eqw ، ومن ثم نتمكن من إيجاد قيمة عدد ال eq ، والتي يمكن حساب العيارية (normality)؟

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

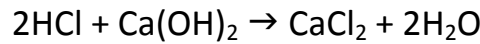
بداية ، يمكن القول أنه في تفاعلات الأحماض والقواعد الأحادية تكون قيمة n دائماً واحد صحيح ، ذلك لأن هذه الأنواع من الأحماض والقواعد لا يمكنها أن تعطي أو تأخذ أكثر من H^+ أو OH^- ، لأنها أحادية ، ومن أمثلتها ال HCl وال $NaOH$ ، وال NH_3 وال HNO_3 ، وما شابهها. أنظر إلى الأمثلة التالية:



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

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

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



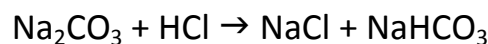
$$eqw = \frac{FW}{n}$$

عدد 2 مول من ال HCl شاركوا ب 2 مول من ال H^+ وعليه كل مول HCl يكون قد شارك بواحد مول من ال H^+ (أي أن $n=1$) ، بينما كل مول من ال $Ca(OH)_2$ شارك ب 2 مول من OH^- وبالتالي فإن $n=2$:

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

$$eqw (Ca(OH)_2) = \frac{FW (Ca(OH)_2)}{2}$$

وفي التفاعل:

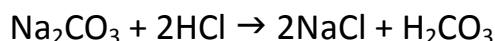


يمكن القول أن عدد 1 مول من الـ HCl شارك بـ 1 مول من الـ H^+ (أي أن $n=1$ ، وأيضاً كل مول من الـ Na_2CO_3 تفاعل مع 1 مول من H^+ وبالتالي فإن $n=1$:

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

$$eqw (Na_2CO_3) = \frac{FW (Na_2CO_3)}{1}$$

بينما في التفاعل:

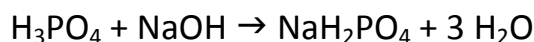


يمكن القول أن عدد 2 مول من الـ HCl شاركوا بـ 2 مول من الـ H^+ وعليه كل مول HCl يكون قد شارك بواحد مول من الـ H^+ (أي أن $n=1$ ، بينما كل مول من الـ Na_2CO_3 تفاعل مع 2 مول من H^+ وبالتالي فإن $n=2$:

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

$$eqw (Na_2CO_3) = \frac{FW (Na_2CO_3)}{2}$$

إذاً من الواضح أن قيمة n تتوقف على التفاعل. ومن أمثلة ذلك أيضاً تفاعل مول واحد من الـ NaOH مع مول واحد من الـ H_3PO_4 :

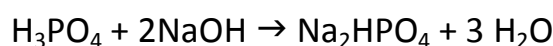


حيث يكون:

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

$$eqw (H_3PO_4) = \frac{FW (H_3PO_4)}{1}$$

بينما يمكن أن يتم التفاعل باستهلاك 2 مول من الـ NaOH ومول واحد من الـ H_3PO_4 :

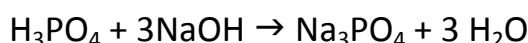


حيث يكون:

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

$$eqw (H_3PO_4) = \frac{FW (H_3PO_4)}{2}$$

ويمكن أيضاً أن يتم التفاعل باستهلاك 3 مول من الـ NaOH ومول واحد من الـ H_3PO_4 :



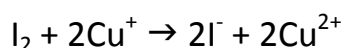
حيث يكون:

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

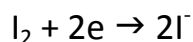
$$eqw (H_3PO_4) = \frac{FW (H_3PO_4)}{3}$$

أمثلة على تحديد قيمة n في تفاعلات الأكسدة والاختزال

ذكرنا أن قيمة n في تفاعلات الكسدة والاختزال تتوقف على عدد الإلكترونات التي تم تبادلها في التفاعل لكل مول من المادة ، فمثلاً بالنظر إلى التفاعل التالي:



من الممكن قسمة التفاعل إلى نصفين:



وأيضاً:



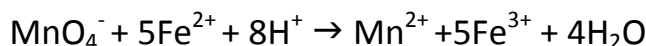
فتكون قيمة n في التفاعل الأول تساوي 2 في تحديد الوزن المكافئ للـ I_2 ، نظراً لأن كل مول من الـ I_2 يأخذ 2 مول من الـ e. وعليه نقول بأن:

$$eqw (I_2) = \frac{FW (I_2)}{2}$$

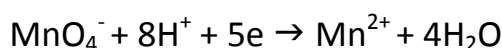
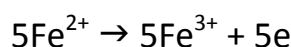
بينما تكون قيمة n في التفاعل الثاني تساوي 1 في تحديد الوزن المكافئ للـ Cu^+ ، نظراً لأن كل 2 مول من الـ Cu^+ تفقد 2 مول من الـ e^- . وعليه نقول بأن:

$$eqw (\text{Cu}^+) = \frac{FW (\text{Cu}^+)}{1}$$

مثال آخر ، في التفاعل التالي بين البرمنجنات والحديد:



يمكن حساب قيمة n لكل من البرمنجنات والحديد ، حيث نقوم بقسمة التفاعل إلى نصفين:



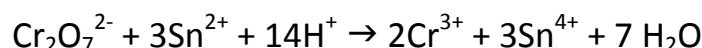
ومن المعادلة الأولى ، $n = 1$ لأن 5 مول من الـ (Fe^{2+}) تعطي 5 مول من الـ إلكترونات ، أو أن كل مول من الـ (Fe^{2+}) يعطي مول واحد من الـ إلكترونات ، ويمكن حساب الوزن المكافئ للـ Fe^{2+} ويساوي:

$$eqw (\text{Fe}^{2+}) = \frac{FW (\text{Fe}^{2+})}{1}$$

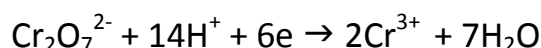
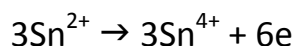
وبنفس الطريقة ، من الممكن حساب n والوزن المكافئ للبرمنجنات (يمكن كتابتها على الشكل MnO_4^- أو KMnO_4 ، حيث أن كل مول من البرمنجنات يستهلك 5 مولات من الـ إلكترونات ، أي أن $n=5$:

$$eqw (\text{MnO}_4^-) = \frac{FW (\text{MnO}_4^-)}{5}$$

ويمكن النظر أيضاً إلى التفاعل التالي:



يمكن حساب قيمة n لكل من الـ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ والـ Sn^{2+} ، حيث نقوم بقسمة التفاعل إلى نصفين:



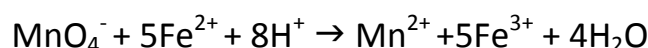
ومن المعادلة الأولى ، $n = 2$ لأن 3 مول من ال (Sn^{2+}) تعطي 6 مول من الالكترونات ، أو أن كل مول من ال (Sn^{2+}) يعطي 2 مول من الالكترونات، ويمكن حساب الوزن المكافئ لل Sn^{2+} ويساوي:

$$eqw (\text{Sn}^{2+}) = \frac{FW (\text{Sn}^{2+})}{2}$$

وبنفس الطريقة ، من الممكن حساب n والوزن المكافئ لل $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (يمكن كتابتها على الشكل $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ أو $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ، حيث أن كل مول من ال $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ يستهلك 6 مول من الالكترونات ، أي أن $n=6$:

$$eqw (\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = \frac{FW (\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})}{6}$$

ومن الممكن أيضاً استخدام عدد التأكسد للوصول إلى قيمة n ، فمثلاً في المعادلة السابقة:



فإن عدد التأكسد للحديد قد تغير من $2+$ إلى $3+$ ، أي أن الكترون واحد فقط تم استخدامه في العملية ، وبالتالي فإن $n=1$ فيما يتعلق بالحديد.

أما عدد التأكسد للمنجنيز في البرمنجنات ، فيساوي $7+$ ، وقد تغير إلى $2+$ في النواتج ، وبالتالي فإن التغير يبلغ 5 الكترونات ، أي أن $n=5$ للمنجنيز في البرمنجنات.

ويمكن حساب عدد التأكسد من المعلومات السابقة حيث راينا أن:

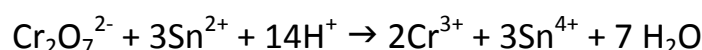
شحنة المركب = مجموع أعداد التأكسد للذرات المكونة للمركب

وفيما يتعلق بالبرمنجنات:

$$-1 = 4 * (2 -) + ON \text{ of } Mn$$

$$ON \text{ of } Mn = -1 + (8 +) = 7 +$$

وكذلك فيما يتعلق بالتفاعل:



إن تحول ال Sn^{2+} الذي له عدد تأكسد يساوي 2 إلى ال Sn^{4+} الذي له عدد تأكسد يساوي 4 يتطلب انتقال الكترونين ، أي أن $n=2$.

كذلك فيما يتعلق بالكروم في المركب $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ، حيث يمكن حساب عدد التأكسد للكروم في المركب:

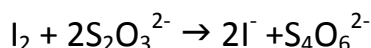
$$-2 = 7 * (2 -) + 2 * ON \text{ of } Cr$$

$$2 * ON \text{ of } Cr = -1 + (14 +) = 12 +$$

$$ON \text{ of } Cr = 6 +$$

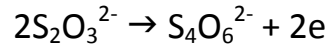
وحيث أن المول الواحد من ال $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ يحتوي على 2 مول من ال Cr ، إذاً عدد التأكسد على اليمين هو $12+$ ، أما الناتج فهو 2 مول من ال Cr^{3+} ، أي عدد تأكسد كلي مقداره 6 في النواتج ، وبالتالي فإن التغير من عدد تأكسد مقداره $12+$ إلى عدد تأكسد مقداره $6+$ لكل مول من ال $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ يعني أن $n=6$ لحساب الوزن المكافئ لل $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

أما التفاعل:



فإنه يمكن معالجة الموضوع كما بيناه سابقاً بقسمة التفاعل إلى نصفين ، ومن ثم معالجة كل نصف على حدة. إلا أنه من الممكن أيضاً النظر في تحديد قيمة n بحسب التغير في أعداد التأكسد. فمثلاً عدد التأكسد لل I_2 يساوي صفر (لأنه عنصر) ، أما في النواتج فإننا حصلنا على 2I^- ، أي أنه تم انتقال مولين من الالكترونات لكل مول من اليود ، وبالتالي فإن $n=2$. أما ال $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ فإن حساب عدد التأكسد للكبريت في المتفاعلات ($2+$) ، وحيث أن المول الواحد من المتفاعلات فيه 2 مول من ال S ، فهذا يجعل عدد التأكسد الكلي للكبريت $4+$ ، وبمقارنته بعدد التأكسد للكبريت في النواتج ($2.5+$ لكل مول S) ، أي أن عدد التأكسد الكلي للكبريت في النواتج هو $5+$ (لكل مول من المتفاعلات) ، أي أن الفرق في عدد التأكسد هو $1+$ ، لكل مول من ال $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ، أي أن $n=1$.

وحيث ان هذه المسألة قد لا تبدو واضحة ، فدعونا ننظر إلى نصف التفاعل:



ويبدو الآن أن الأمر بسيط إذ أن 2 مول من الـ $S_2O_3^{2-}$ تعطي 2 مول من الإلكترونات ، أي أن المول الواحد من الـ $S_2O_3^{2-}$ يعطي مول واحد من الإلكترونات ، وبالتالي فإن $n=1$ فيما يتعلق بالـ $S_2O_3^{2-}$ ، أي أنه من الممكن أن تكون إحدى الطرق أبسط من غيرها في تحديد قيمة n .

والآن ، دعونا نراجع بعض العلاقات ، في محاولة للوصول إلى أسلوب جديد لحساب قيمة n ، حيث نعلم أن:

$$meq = \frac{mg}{eqw}$$

وأن:

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

بالتعويض عن الـ eqw في المعادلة السابقة ، نحصل على:

$$meq = \frac{mg}{FW/n}$$

وبالترتيب ، نحصل على:

$$meq = n * \frac{mg}{FW}$$

لكن:

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

والمحصلة أن:

$$meq = n * mmol$$

وحيث أن:

$$N = \frac{meq}{mL}$$

فبالتعويض عن ال meq من المعادلة السابقة نحصل على:

$$N = \frac{n * mmol}{mL} = n * M$$

وبالتالي ، يمكن القول أنه بغض النظر عن عدد مولات المتفاعلات (في المعادلة الموزونة بشكل صحيح) ، فإنه دائماً:

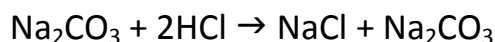
$$meq (A) = meq (B)$$

$$meq (A) = n_A * mmol (A)$$

$$meq (B) = n_B * mmol (B)$$

والآن ، لننظر في المعادلات الماضية ، ونحاول معرفة النسبة بين قيمة n للمتفاعلات مباشرة (وبمعلومية n لأحد طرفي المتفاعلات ، فإنه يمكن إيجاد n للمتفاعل الآخر بسهولة):

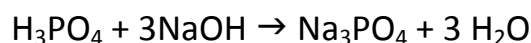
في المعادلة:



meq (Na ₂ CO ₃) = meq (HCl)				
Na ₂ CO ₃	2HCl	→	2NaCl	H ₂ CO ₃
2 mmol Na ₂ CO ₃ = mmol HCl				
n = 2	n = 1	قيمة n من المعادلة		
n = 2	n = 1	قيمة n الحقيقية		

حيث من الواضح أن ال حمض ال HCl أحادي (أي أنه يحتوي على بروتون (H⁺) واحد ولا يمكنه إعطاء أكثر) ، أي أن n=1 دائماً ، وحيث أن قيمة n صحيحة لأحد المتفاعلات فبالضرورة تكون قيمة n التي في الجدول صحيحة للمتفاعل الآخر.

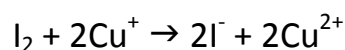
وفي المعادلة:



meq (H ₃ PO ₄) = meq (NaOH)				
H ₃ PO ₄	3NaOH	→	Na ₃ PO ₄	3 H ₂ O
3 mmol H ₃ PO ₄ = mmol NaOH				
n = 3	n = 1	قيمة n من المعادلة		
n = 3	n = 1	قيمة n الحقيقية		

حيث من الواضح أن ال NaOH قاعدة أحادية لها n=1 دائماً ، وعليه فإن قيمة n لكلا المتفاعلين صحيحة في الجدول.

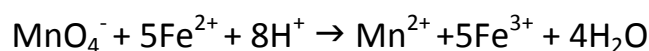
وفي المعادلة:



meq (I ₂) = meq (Cu ⁺)				
I ₂	2 Cu ⁺	→	2I ⁻	2Cu ²⁺
2 mmol I ₂ = mmol Cu ⁺				
n = 2	n = 1	قيمة n من المعادلة		
n = 2	n = 1	قيمة n الحقيقية		

حيث من الواضح أن تحول ال Cu⁺ إلى ال Cu²⁺ يتطلب إلكترون واحد ، وعليه فإن قيمة n لكلا المتفاعلين صحيحة في الجدول.

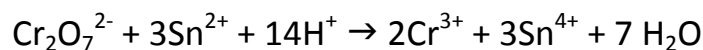
وفي المعادلة:



meq (MnO ₄ ⁻) = meq (Fe ²⁺)						
MnO ₄ ⁻	5Fe ²⁺	8H ⁺	→	Mn ²⁺	5Fe ³⁺	4H ₂ O
5 mmol MnO ₄ ⁻ = mmol Fe ²⁺						
n = 5	n = 1	قيمة n من المعادلة				
n = 5	n = 1	قيمة n الحقيقية				

حيث من الواضح أن ال Fe²⁺ إلى ال Fe³⁺ يتطلب إلكترون واحد ، وعليه فإن قيمة n لكلا المتفاعلين صحيحة في الجدول.

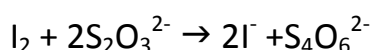
وفي المعادلة:



meq ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) = meq (Sn^{2+})						
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	3Sn^{2+}	8H^+	\rightarrow	2Cr^{3+}	3Sn^{4+}	$7\text{H}_2\text{O}$
$3 \text{ mmol } \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} = \text{mmol } \text{Sn}^{2+}$						
$n = 3$	$n = 1$	قيمة n من المعادلة				
$n = 6$	$n = 2$	قيمة n الحقيقية				

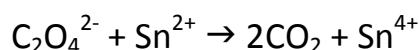
حيث من الواضح أن تحول الـ Sn^{2+} إلى الـ Sn^{4+} يتطلب فقد الكترونين ، إذاً لا بد من ضرب قيمة n في الجدول في 2 ، وعليه فإن قيمة n للـ Sn^{2+} تكون 2 بينما قيمة n للـ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ تكون $2 \times 3 = 6$ ، ويجب مراعاة ذلك في الجدول.

وفي المعادلة:



meq (I_2) = meq ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$)					
I_2	$2 \text{ S}_2\text{O}_3^{2-}$	\rightarrow	2I^-	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	
$2 \text{ mmol } \text{I}_2 = \text{mmol } \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$					
$n = 2$	$n = 1$	قيمة n من المعادلة			
$n = 2$	$n = 1$	قيمة n الحقيقية			

من الواضح أن الـ I_2 عندما تتحول إلى الـ 2I^- فإنه بحاجة إلى الكترونين ، وبالتالي ($n=2$) ، وهو ما هو موجود في الجدول ، إذاً الـ $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ لها $n=1$ كما في الجدول.



meq ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) = meq (Sn^{2+})					
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	Sn^{2+}	\rightarrow	2CO_2	Sn^{4+}	
$\text{mmol } \text{C}_2\text{O}_4^{2-} = \text{mmol } \text{Sn}^{2+}$					
$n = 1$	$n = 1$	قيمة n من المعادلة			
$n = 2$	$n = 2$	قيمة n الحقيقية			

من الواضح أن تحول الـ Sn^{2+} إلى الـ Sn^{4+} يتطلب فقد الكترونين ، إذاً لا بد من ضرب قيمة n في الجدول في 2 ، وعليه فإن قيمة n للـ Sn^{2+} تكون 2 وأيضاً فإن قيمة n للـ $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ تكون $2 \times 1 = 2$ ، ويجب مراعاة ذلك في الجدول.

أمثلة على حسابات العيارية (Normality)

نعلم بداية أن ال normality هي عدد ال equivalents من المذاب الموجودة في لتر واحد من المحلول ، ونعلم أيضاً أن عدد ال equivalents عبارة عن كتلة المذاب مقسومة على وزنه المكافئ (ال equivalent weight) ، وأن ال equivalent weight ما هو إلا ال FW مقسومة على n ، حيث أن n هي عدد الوحدات المتفاعلة من المادة لكل مول منها. من ذلك نستطيع استنتاج ما يلي:

1. يجب معرفة التفاعل الذي تشارك فيه المادة حتى نعرف قيمة n ومن ثم نستطيع حساب ال equivalent weight ومنها عدد ال equivalents ، وأخيراً ال normality.
2. تبدأ حساباتنا لل normality بتحديد قيمة n ، وهي تساوي عدد ال H^+ or OH^- في تفاعلات الأحماض والقواعد ، بينما تساوي عدد الالكترونات في تفاعلات الأكسدة والاختزال.
3. يتم حساب قيمة n لكل مول من المادة ، بمعنى أن:

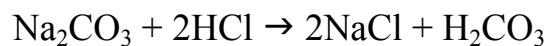
$$n = \frac{\text{No. of moles of substance in stoichiometric equation}}{\text{No. of reacting units}}$$

4. تذكر دوماً أن $n=1$ للحمض أو القاعدة عندما يكون الحمض أو القاعدة لا يحتوي إلا على H^+ واحد (مثل ال HCl, HNO_3 , (HOAc, etc ، أو يتفاعل فقط مع H^+ واحد مثل (NaOH, KOH, LiOH, NH_3).

لننظر إلى المسائل التالية:

1. Find the normality of 1.4552g/L Na_2CO_3 (FW = 106 g/mol) solution, to be used in the reaction with excess HCl.

بداية نكتب المعادلة لنستنتج قيمة n:



$$N = n \cdot M$$

ما علينا سوى تحويل التركيز إلى مولارية ، ومن ثم ضربه في 2 ، لأن $n=2$ ، وذلك لأن كل مول من ال Na_2CO_3 يتفاعل مع 2 مول من ال H^+ :

$$M * V_{mL} = \frac{mg}{FW}$$

$$M * 1000 = \frac{1.4552 * 10^3}{106}$$

$$M = 0.0137$$

$$\text{Normality} = 2 * 0.0137 = 0.0275 \text{ N}$$

2. Find the normality of the solution resulting from dissolving 0.6681g of $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (FW = 294 g/mol) in 250 mL of water. The solution will be used in the following reaction:



$$N = n * M$$

ما علينا سوى تحويل التركيز إلى مولارية ، ومن ثم ضربه في 6 ، حيث أن $n=6$ ، وذلك لأن كل مول من ال $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ يحتاج إلى 6 مولات من الالكترونات ، لإتمام التفاعل:

$$M * V_{mL} = \frac{mg}{FW}$$

$$M * 250 = \frac{0.6681 * 10^3}{294}$$

$$M = 9.0898 * 10^{-3}$$

$$\text{Normality} = 6 * 9.0898 * 10^{-3} = 0.0545 \text{ N}$$

3. Find the normality of a 200 mL of Na_2CO_3 (FW = 106.0 g/mol) solution containing 0.6392 g of Na_2CO_3 . The solution is intended to be used for the complete reaction with HCl.

في الحقيقة ، يجب أن نعلم أن التفاعل التام للمول الواحد من ال Na_2CO_3 يعني تفاعلها مع 2 مول من ال HCl ، حيث يتفاعل 2 مول من ال H^+ ، أي أن $n=2$.

ويمكن أيضاً كتابة المعادلة واستخدام الجدول الذي تم توضيحه أعلاه ، وذلك لإيجاد قيمة n ،
كالتالي:

meq (Na ₂ CO ₃) = meq (HCl)				
Na ₂ CO ₃	2HCl	→	2NaCl	H ₂ CO ₃
2 mmol = mmol HCl				
$n = 2$	$n = 1$	قيمة n من المعادلة		
$n = 2$	$n = 1$	قيمة n الحقيقية		

وحيث أننا نعلم أن $n=1$ لل HCl ، فهذا يعني أن $n=2$ للكربونات ، في هذا التفاعل.

$$N = \frac{meq}{mL}$$

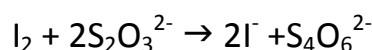
$$N = \frac{n * mmol}{mL}$$

$$n * \frac{mg_{Na_2CO_3}}{FW_{Na_2CO_3}}$$

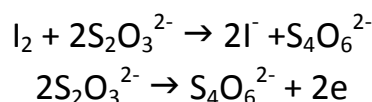
$$N_{Na_2CO_3} = \frac{\quad}{mL}$$

$$N_{Na_2CO_3} = \frac{2 * 0.6392 * 10^3 / 106.0}{200} = 0.06$$

4. Find the normality of a 500 mL solution containing 0.8224 g of Na₂S₂O₃ (FW = 158.1 g/mol). The solution is to be used in the reaction:



من الممكن النظر مباشرة إلى المعادلة وقسمتها إلى نصفين:



ومنها نعلم أن $n=1$ لأن عدد 2 مول من ال $S_2O_3^{2-}$ يعطي 2 مول من الالكترونات ، وعليه
فإن المول الواحد من ال $S_2O_3^{2-}$ يعطي مول واحد من الالكترونات. ويمكن أيضاً استخدام
الجدول:

meq (I ₂) = meq (S ₂ O ₃ ²⁻)				
I ₂	2 S ₂ O ₃ ²⁻	→	2I ⁻	S ₄ O ₆ ²⁻
2 mmol I ₂ = mmol S ₂ O ₃ ²⁻				
n = 2	n = 1	قيمة n من المعادلة		
n = 2	n = 1	قيمة n الحقيقية		

حيث يظهر بوضوح أن n=2 لليود ، أي أن قيمة n من المعادلة تساوي قيمة n الحقيقية ، أي أن n=1 لل S₂O₃²⁻.

$$N = \frac{meq}{mL}$$

$$N = \frac{n * mmol}{mL}$$

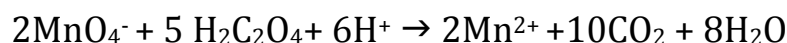
$$n * \frac{mg_{Na_2S_2O_3}}{FW_{Na_2S_2O_3}}$$

$$N_{Na_2S_2O_3} = \frac{mL}{mL}$$

$$1 * 0.8224 * 10^3 / 158.1$$

$$N_{Na_2S_2O_3} = \frac{500}{500} = 0.01$$

5. How many grams of H₂C₂O₄ (FW = 90.0 g/mol) will be required to react with 200 mL of 0.05 N KmnO₄, in the reaction:



$$meq H_2C_2O_4 = meq KMnO_4$$

$$n * mmol H_2C_2O_4 = N * V_{mL}$$

إذاً ، يجب علينا الحصول على قيمة n لل H₂C₂O₄ ، حيث بقسمة المعادلة إلى نصفين ، ووزنها ، نجد أن:



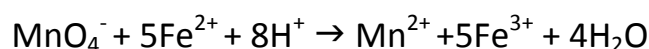
أي أنه يحدث انتقال لعدد 2 مول من الالكترونات لكل مول من ال H₂C₂O₄ ، أي أن n=2 لل H₂C₂O₄. والآن ، بالتعويض:

$$n * \frac{mg_{H_2C_2O_4}}{FW_{H_2C_2O_4}} = N * V_{mL}$$

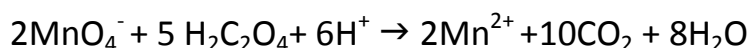
$$2 * \frac{mg_{H_2C_2O_4}}{90.0} = 0.05 * 200$$

$$mg_{H_2C_2O_4} = 450 \text{ or } 0.450 \text{ g}$$

6. A 50.0 mL of Fe sample solution was acidified and reduced to Fe^{2+} , then treated with 25.0 mL of 0.102 N $KMnO_4$ solution. The reaction:



The excess permanganate required 5.35 mL of 0.042 M $H_2C_2O_4$ solution, the reaction:



Find the normality of the Fe^{2+} solution.

$$\text{meq } KMnO_4 \text{ reacted} = \text{meq } KMnO_4 \text{ added} - \text{meq } KMnO_4 \text{ titrated}$$

$$\text{meq } KMnO_4 \text{ reacted} = \text{meq } Fe^{2+}$$

$$\text{meq } KMnO_4 \text{ titrated} = \text{meq } H_2C_2O_4$$

لذلك يمكن كتابة المعادلة:

$$\text{meq } Fe^{2+} = \text{meq } KMnO_4 \text{ added} - \text{meq } H_2C_2O_4$$

$$N_{Fe^{2+}} * V_{Fe^{2+}} = N_{KMnO_4} * V_{KMnO_4} - N_{H_2C_2O_4} * V_{H_2C_2O_4}$$

لكننا لا نعلم الـ $N_{H_2C_2O_4}$ ، وإنما الـ M فقط ، لذلك نوجد $N_{H_2C_2O_4}$ ، حيث:

$$N_{H_2C_2O_4} = n * M$$

وقد رأينا في المثال الماضي أن $n=2$ للـ $H_2C_2O_4$ ، لنفس التفاعل ، ومنه:

$$N_{H_2C_2O_4} = 2 * 0.042 = 0.084$$

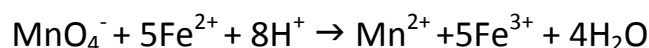
والآن ، نقوم بالتعويض في المعادلة:

$$N_{Fe^{2+}} * V_{Fe^{2+}} = N_{KMnO_4} * V_{KMnO_4} - N_{H_2C_2O_4} * V_{H_2C_2O_4}$$

$$N_{Fe^{2+}} * 50 = 0.102 * 25.0 - 0.084 * 5.35$$

$$N_{Fe^{2+}} = 0.042$$

7. A 2.3582 g sample containing iron was dissolved, acidified and reduced to Fe^{2+} . This solution required 25.0 mL of 0.102 M $KMnO_4$. The reaction:

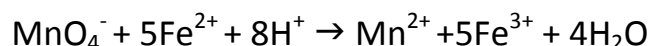


Use NORMALITIES to find the % Fe (AW = 55.8 g/mol) in the sample.

أولاً يمكننا تحويل مولارية الـ $KMnO_4$ إلى N باستخدام العلاقة:

$$N = n * M$$

وقد رأينا سابقاً كيف يمكن الحصول على قيمة n ، ومن ذلك استخدام المعادلة:



meq (MnO_4^-) = meq (Fe^{2+})						
MnO_4^-	$5Fe^{2+}$	$8H^+$	\rightarrow	Mn^{2+}	$5Fe^{3+}$	$4H_2O$
5 mmol MnO_4^- = mmol Fe^{2+}						
n = 5	n = 1	قيمة n من المعادلة				
n = 5	n = 1	قيمة n الحقيقية				

حيث من الواضح أن تحول الـ Fe^{2+} إلى الـ Fe^{3+} يتطلب إلكترون واحد ، وعليه فإن قيمة n لكلا المتفاعلين صحيحة في الجدول ، أي أن n = 5 للبرمنجنات.

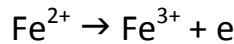
$$N = 5 * 0.102 = 0.510$$

والآن يمكن القول:

$$meq Fe^{2+} = meq KMnO_4$$

$$\frac{mg_{Fe^{2+}}}{eqw_{Fe^{2+}}} = N_{KMnO_4} * V_{KMnO_4}$$

وحيث أن ال n=1 لل Fe^{2+} ، من التفاعل:



فإن ال $eqw_{Fe^{2+}}$ يساوي ال $AW_{Fe^{2+}}$ ، وبالتعويض نحصل على:

$$\frac{mg_{Fe^{2+}}}{AW_{Fe^{2+}}} = N_{KMnO_4} * V_{KMnO_4}$$

$$\frac{mg_{Fe^{2+}}}{55.8} = 0.510 * 25.0$$

$$mg_{Fe^{2+}} = 711.4$$

$$\% Fe = \frac{711.45}{2.3582 * 10^3} * 100 = 30.2$$

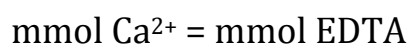
مفهوم المعاير الوزني (Titer)

في كثير من الأحيان نجد أنفسنا مضطرين للقيام بنفس التحليل مراراً وتكراراً ، كأن يعمل الكيميائي في مختبر لتحليل المياه وتقدير عسرها ، بدلالة عدد ملجرامات كربونات الكالسيوم الموجودة في اللتر ، وذلك بمعايرة عينات الماء مع ال EDTA. ومن الواضح أن نفس الحسابات ستكرر لكل عينة من العينات التي يتم تحليلها. والسؤال: ماذا لو تم حساب عدد ملجرامات كربونات الكالسيوم التي تتفاعل مع ملتر واحد من ال EDTA؟ عندها نعلم أن كل ملتر من ال EDTA المستهلكة في المعايرة ، سيتفاعل مع x ملجم من الكربونات ، وما علينا سوى ضرب حجم ال EDTA الذي نحصل عليه من المعايرة بتلك القيمة من الملجرامات المحسوبة في الخطوة السابقة (ال titer) لمعرفة عدد ملجرامات كربونات الكالسيوم في الحجم الذي تم معايرته ، دون الحاجة إلى إجراء نفس الحسابات كل مرة.

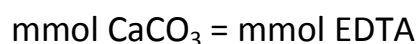
أمثلة:

1. Calculate the titer of 0.0605 M EDTA in terms of mg $CaCO_3$ (FW = 100.0 g/mol). Use the calculated titer to find the number of mg $CaCO_3$ contained in 25 mL water sample if the titration required 14.55 mL EDTA.

هنا ليس من الضروري كتابة المعادلة الكيميائية ، إذ من المعلوم أن ال EDTA تتفاعل بنسبة 1:1 مع أيونات المعادن ، أي أن:



ويمكن القول أيضاً أن:



وبالتعويض:

$$\frac{mg_{CaCO_3}}{FW_{CaCO_3}} = M_{EDTA} * V_{EDTA}$$

وهنا يجب أن نتذكر أن ال titer هو عدد ملجرات ال CaCO_3 في المل الواحد من ال EDTA.

$$\frac{mg_{CaCO_3}}{100.0} = 0.0605 * 1$$

$$mg_{CaCO_3} = 6.05$$

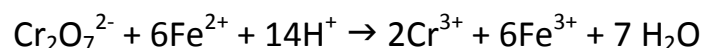
إذاً ، ال titer يساوي 6.05 ملجم CaCO_3 لكل مل EDTA.

والآن ، بما أن معايرة عينة الماء استهلكت 14.55 مل ، فإنه يمكن حساب عدد ملجرات ال CaCO_3 الموجودة فيها مباشرة:

$$mg_{CaCO_3} = \text{titer} * V_{EDTA}$$

$$mg_{CaCO_3} \text{ in the sample} = 6.05 * 14.55 = 88.0$$

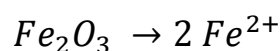
2. A 200 mL solution of $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (FW = 294.1 g/mol) contains 0.7692 g of $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, calculate its titer in terms of Fe_2O_3 (FW = 159.7 g/mol). If the titration of an iron sample required 2.88 mL of the dichromate solution, use the calculated titer to report how many grams of Fe_2O_3 are present in the sample.



يمكن القول مباشرة أن:

$$mmol Fe^{2+} = 6 * mmol Cr_2O_7^{2-}$$

لكن:



$$mmol Fe^{2+} = 2 * mmol Fe_2O_3$$

$$2 * mmol Fe_2O_3 = 6 * mmol Cr_2O_7^{2-}$$

$$2 * \frac{mg_{Fe_2O_3}}{FW_{Fe_2O_3}} = 6 * M_{Cr_2O_7^{2-}} * V_{Cr_2O_7^{2-}}$$

$$2 * \frac{mg_{Fe_2O_3}}{159.7} = 6 * \frac{0.7692 * 10^3 / 294.1}{200} * 1$$

$$mg_{Fe_2O_3} = 6.27$$

وعليه ، فإن ال titer لمحلول ال $K_2Cr_2O_7$ يساوي (6.27 mg Fe_2O_3) لكل مل من ال $K_2Cr_2O_7$.

والآن ، من الممكن حساب عدد الملجرامات من ال Fe_2O_3 الموجودة في العينة باستخدام قيمة ال titer ، دون الحاجة إلى تكرار الحسابات التفصيلية:

$$mg_{Fe_2O_3} = \text{titer} * V_{Cr_2O_7^{2-}}$$

$$mg_{Fe_2O_3} \text{ in the sample} = 6.27 * 2.88 = 18.0$$

3. In the titration of a soda ash sample using HCl, if the titer of the HCl solution is equal to 9.54 mg Na_2O , How many mg of Na_2O are present in the soda ash sample if the titration required 12.56 mL of HCl?

الحل مباشر للغاية:

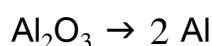
$$mg_{Na_2O} = \text{titer} * V_{HCl}$$

$$mg_{CaCO_3} = 9.54 * 12.56 = 119.8$$

4. Find the titer of 0.1 M EDTA in terms of mg Al_2O_3 (FW = 102 g/mol).

لحل مثل هذه المسائل يجب في البداية الحصول على قيمة ال molarity للمادة التي نرغب في التعبير عن تركيزها باستخدام ال titer ، ومن ثم التعويض عن ال mmols:

في البداية نعلم أن ال EDTA تتفاعل مع أي metal ion بنسبة 1:1 ، لكن في المسألة المطلوب هو Al_2O_3 وليس Al ، لذلك:



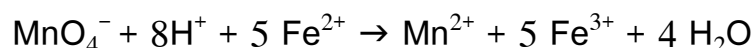
$$\text{mmol EDTA} = \text{mmol Al} = 2 \text{ mmol Al}_2\text{O}_3$$

$$0.1 * 1 = 2 * \frac{\text{mg Al}_2\text{O}_3}{102}$$

$$\text{mg Al}_2\text{O}_3 = 5.1 \text{ mg}$$

إذاً ، ال titer لل EDTA هو (5.1 mg Al_2O_3) لكل 1 mL من ال EDTA.

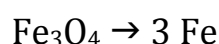
5. Find the titer of a 3.226 g/L of KMnO_4 (FW = 158 g/mol) in terms of mg Fe_3O_4 (FW = 231 g/mol).



كما ذكرنا فإنه لحل مثل هذه المسائل يجب في البداية الحصول على قيمة ال molarity للمادة التي نرغب في التعبير عن تركيزها باستخدام ال titer ، ومن ثم التعويض عن ال mmols:

في البداية نعلم أن ال MnO_4^- تتفاعل مع ال Fe^{2+} بنسبة 5:1 ، إلا أن المطلوب هو Fe_3O_4 وليس Fe ، لذلك:

$$\text{mmol Fe} = 5 * \text{mmol MnO}_4^-$$



$$\text{mmol Fe} = 3 \text{ mmol Fe}_3\text{O}_4$$

$$3 \text{ mmol Fe}_3\text{O}_4 = 5 * \text{mmol MnO}_4^-$$

$$\frac{mg \text{ Fe}_3\text{O}_4}{231}$$

$$M_{\text{MnO}_4^-} = \frac{3.226}{158} = 0.0204 \text{ M}$$

$$3 * \frac{mg \text{ Fe}_3\text{O}_4}{231} = 5 * 0.0204 * 1$$

$$mg \text{ Fe}_3\text{O}_4 = 7.854 \text{ mg/mL MnO}_4^-$$

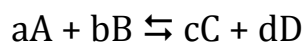
إذاً ، ال titer لل KMnO_4 هو (7.854 mg Fe_3O_4) لكل 1 mL من ال KMnO_4 .

الفصل الثالث

الاتزان الكيميائي

في الفصل السابق ، تحدثنا عن التعامل مع الحالات المتعلقة بتحضير المحاليل باستخدام مادة وحيدة ، أو التفاعلات التي تتم بنسبة 100% ، وآليات الحسابات التي يمكن استخدامها في حل المسائل المتعلقة بها ، لكن في الحقيقة ليست كل التفاعلات تتصف بهذه الخصائص ، بل إن معظم التفاعلات تتم بنسب أقل من 100% ، ولا بد من اخذ ذلك بعين الاعتبار. إن أي تفاعل (كيميائي أو فيزيائي) يتم بنسبة أقل من 100% هو تفاعل اتزان ، ولا بد من معرفة كيفية التعامل مع مثل تلك التفاعلات من الناحية الحسابية.

إن أهم ما يمكن الاستفادة منه في حسابات تفاعلات الاتزان هو قيمة ثابت الاتزان ، حيث أنه كلما زادت قيمة ثابت الاتزان ، كلما كان التفاعل أقرب إلى التمام ، أي تزداد قيمة النواتج على حساب المتفاعلات ، والعكس صحيح.



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

حيث أن k_c هو ثابت الاتزان المحسوب من التركيز (concentration equilibrium) (constant thermodynamic equilibrium). لكن ، من جانب آخر فإنه بإمكاننا الحصول على قيمة ثابت الاتزان من معادلات الديناميكا الحرارية (thermodynamics) ويسمى thermodynamic equilibrium constant أو k_{th} ، ويمكن الحصول على قيمته من العلاقة:

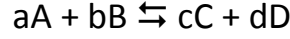
$$\Delta G^o = -RT \ln k_{th}$$

مع العلم أن ΔG^o هي *Gibb's standard free energy* و R هو ثابت قيمته 8.314 لكل كلفن لكل مول ، أما T فهي الحرارة المطلقة بالكلفن.

ومنها يمكن حساب قيمة k_{th} ، حيث:

$$k_{th} = e^{-\Delta G^0/RT}$$

لكن ، هل $k_c = k_{th}$ ؟ والجواب ليس دائماً ، بل إن هناك شروطاً يجب توافرها ليكون الثابتان متساويين. ولننظر في معنى k_{th} ، بدراسة التفاعل السابق:



$$k_{th} = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}$$

حيث أن ال a_A^a تساوي تركيز A مرفوعاً أسياً لعدد مولات A فقط تحت ظروف معينة ، وبالذات في غياب أي أيونات غير مشابهة لأيونات التفاعل (*diverse ions*) ، ويطلق على a_A ال *activity* للأيون A ، حيث يمكن القول أن ال *activity* للأيون A تساوي:

$$a_A = [A] * f_A$$

حيث أن f_A هو معامل ال *activity* ، ويتصف هذا المعامل بالخصائص التالية:

1. معامل ال *activity* ل A يساوي 1 ($f_A = 1$) إذا كان A غير مشحون (أي أنه ليس أيوناً)

2. معامل ال *activity* ل A يساوي 1 ($f_A = 1$) إذا كان المحلول لا يوجد به أية أيونات غريبة (*diverse ions*) أي أنه محلول للمادة المتفككة في ماء مقطر ، أو أن تركيز الأيونات الغريبة أقل من $10^{-4}M$.

إذا تحقق أحد الشرطان أعلاه فإن $a_A = [A]$ ، وبالتالي فإن $k_c = k_{th}$ ، وهو الشرط الذي يتحقق فعلاً في معظم حساباتنا ، حيث أن الاتزان للمادة أو المواد المتفاعلة يتم في الماء المقطر.

3. معامل ال *activity* ل A يقل عن 1 ($f_A < 1$) كلما زاد تركيز الأيونات الغريبة

4. معامل ال *activity* ل A يقل عن 1 كثيراً ($f_A \ll 1$) كلما زادت الشحنة على الأيونات الغريبة

ومن العلاقات أعلاه يمكن الوصول إلى المعادلة التالية:

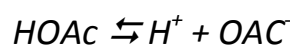
$$k_{th} = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} * \frac{f_C^c f_D^c}{f_A^a f_B^b}$$

وبالتعويض نحصل على العلاقة:

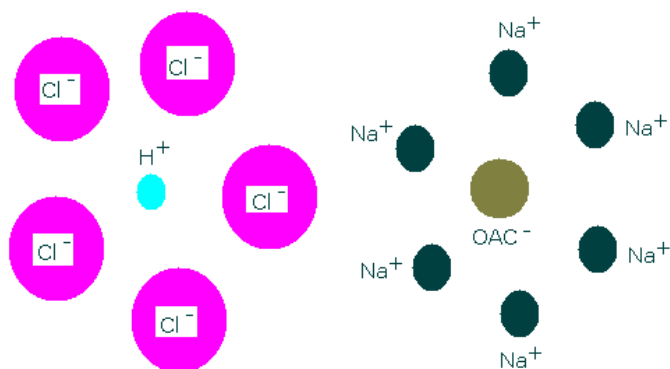
$$k_{th} = k_c * \frac{f_C^c f_D^c}{f_A^a f_B^b}$$

من ذلك يتبين لنا أن قيمة k_{th} ستختلف عن k_c فقط في حالة وجود أيونات غريبة عن أيونات التفاعل ، وبتركيز أعلى من $10^{-4} M$ ، حيث يكون $f_i \neq 1$. وستزداد درجة الاختلاف بينهما بزيادة تركيز الأيونات الغريبة ، بينما يصبح الفرق في القيمة أكبر بكثير في حالة الأيونات الغريبة متعددة الشحنات. وبمعنى آخر فإن الفرق بين الثابتين يتلاشى عندما يكون $f_i = 1$ ، أي في الماء المقطر ، أو عندما يكون تركيز الأيونات الغريبة مهملاً. كما تجدر الإشارة إلى أن ثابت الاتزان للتفاعلات المختلفة المعروف في المسائل (والجداول في ملحقات الكتب) هو k_{th} دائماً ، وفي حالة حدوث التفاعلات في محاليل تحتوي على أيونات غريبة ، فإنه يتم استخدام ال $activity$ للتعويض في علاقة ثابت الاتزان. أما في غياب الأيونات الغريبة فإننا نستخدم التركيز بدلاً من ال $activity$ ، حيث يكون $k_c = k_{th}$ (لأن $f_i = 1$ للأيونات القادمة من المادة ضعيفة التفكك).

لكن كيف يمكن أن تتغير قيمة ثابت الاتزان في وجود الأيونات الغريبة؟ إن مبدأ السيد *LeChatelier* لا يصف تأثير الأيونات الغريبة على الاتزان ، حيث تعامل هذا المبدأ مع الأيونات المشتركة (*common ions*) التي تدفع بالاتزان إلى السير في الاتجاه المعاكس ، لتقليل تأثير الأيونات المشتركة. وعليه لا بد من النظر إلى تأثير الأيونات الغريبة على الاتزان بشكل مختلف ، حيث أن أبسط صورة لفهم ذلك أن نتخيل تكوين شكل كروي من الأيونات الغريبة حول الأيون القادم من المادة ضعيفة التفكك ، والمخالف لها في الشحنة. ففي حالة تفكك الحمض الضعيف *HOAc* في الماء ، يمكن كتابة الاتزان:



لكن في وجود أيونات غريبة من الـ $NaCl$ مثلاً ، فإن أيونات الـ Cl^- السالبة تكون غطاءً كروياً حول أيون الـ H^+ المخالف لها في الشحنة ، وكذلك بالنسبة إلى أيون الـ Na^+ فإنه يكون غطاءً كروياً حول الـ OAc^- ، كما في الشكل.



وهذا بالضرورة يزيد من تفكك الـ $HOAc$ ، نظراً لأن أيونات الحمض أصبحت محجوبة. أي أن وجود الأيونات الغريبة يزيد من قيمة الـ k_c لأنه يزيد من قيمة تركيزات النواتج ، حيث يتم حجب أيونات المادة الضعيفة بوجود تركيز عالٍ من الأيونات الغريبة. وهنا يصبح مفهوماً لماذا يكون $k_c = k_{th}$ عندما يكون تركيز الأيونات الغريبة أقل من $10^{-4}M$ ، حيث لا يمكن لهذا العدد القليل من الأيونات الغريبة تكوين تركيبات كروية حاجبة لأيونات المادة الضعيفة التفكك.

إن قيمة k_{th} و k_c ستعتمد على قيمة معامل الـ $activity$ ، والذي بدوره يعتمد على التركيز وعدد الشحنات التي يحملها كل أيون من الأيونات الغريبة ، أو ما يمكن أن نطلق عليه القوة الأيونية للمحلول.

إذاً ، لا بد من تحديد قيمة معامل الـ $activity$ لحساب التركيزات عند الاتزان ، وهذا بدوره يتطلب تحديد قيمة القوة الأيونية للمحلول. وهنا يمكن تعريف القوة الأيونية للمحلول على النحو التالي:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2$$

حيث أن μ هي القوة الأيونية للمحلول ، بينما C_i و Z_i هما تركيز كل أيون من الأيونات الغريبة وشحنته.

أمثلة:

1. Find the ionic strength of a 0.1 M KCl solution.

نطبق القانون:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2$$
$$\mu = \frac{1}{2} \sum C_{K^+} Z_{K^+}^2 + C_{Cl^-} Z_{Cl^-}^2$$
$$\mu = \frac{1}{2} \sum 0.1 * 1^2 + 0.1 * 1^2 = 0.1$$

2. Find the ionic strength of a 0.1 M K₂SO₄.

$$\mu = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2$$
$$\mu = \frac{1}{2} \sum C_{K^+} Z_{K^+}^2 + C_{SO_4^{2-}} Z_{SO_4^{2-}}^2$$
$$\mu = \frac{1}{2} \sum 2 * 0.1 * 1^2 + 0.1 * 2^2 = 0.3$$

لاحظ أن تركيز الـ K⁺ ضعف تركيز الـ K₂SO₄ ، لأن كل مول من الـ K₂SO₄ يحتوي على 2 مول من الـ K⁺ ، (أي أن عدد مولات الـ K⁺ ضعف عدد مولات الـ K₂SO₄).

أيضاً ، بمقارنة قيمة القوة الأيونية في المثالين السابقين حيث كان التركيز واحداً ، نجد أن القوة الأيونية للمحلول الثاني ثلاثة أضعاف القوة الأيونية للمحلول الأول ، وذلك فقط لوجود أيون الكبريتات الذي يحمل شحنتين بدلاً من واحدة.

3. Find the ionic strength of the solution containing 0.1 M KCl, 0.1 M K₂SO₄, and 0.1 M Ca(OH)₂.

$$\mu = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2$$
$$\mu = \mu_{KCl} + \mu_{K_2SO_4} + \mu_{Ca(OH)_2}$$

ومن الممكن الآن حساب القوة الأيونية لكل محلول على حدة وجمع الناتج ، أو استخدام معادلة واحدة ، كالتالي:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum \{ (C_{K^+} Z_{K^+}^2 + C_{Cl^-} Z_{Cl^-}^2) + (C_{K^+} Z_{K^+}^2 + C_{SO_4^{2-}} Z_{SO_4^{2-}}^2) + (C_{Ca^{2+}} Z_{Ca^{2+}}^2 + C_{OH^-} Z_{OH^-}^2) \}$$

$$\mu = \frac{1}{2} \sum \{ (0.1 * 1^2 + 0.1 * 1^2) + (2 * 0.1 * 1^2 + 0.1 * 2^2) + (0.1 * 2^2 + 2 * 0.1 * 1^2) \} = 0.7$$

لاحظ أيضاً أن تركيز الـ OH^- ضعف تركيز الـ $Ca(OH)_2$ ، لأن عدد مولات الـ OH^- في الـ $Ca(OH)_2$ يساوي ضعف عدد مولات الـ $Ca(OH)_2$.

والآن ، كيف يمكن استخدام القوة الأيونية للمحلول في حساب معامل الـ activity؟

لقد أجاب السيدان Debye و Huckel عن ذلك في معادلتهم المشهورة:

$$-\log f_i = \frac{0.51 Z_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + 0.33 \alpha_i \sqrt{\mu}}$$

حيث أن α_i تعبر عن حجم الأيون المتميئ بالأنجستروم. وفي حالة ما إذا كان هذا الحجم عبارة عن 3 أنجستروم ، فإن المعادلة تصبح:

$$-\log f_i = \frac{0.51 Z_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}$$

لكن يجب الانتباه إلى أن هذه حالة خاصة ، ويجب استخدام المعادلة الأولى في الحل بشكل عام.

مثال:

1. Find the activity coefficients of H^+ and OAc^- in the weakly dissociated acetic acid solution, if the solution contains 0.1 M KCl. Assume the size of the hydrated H^+ and OAc^- ions is 3 and 6 angstroms, respectively.

في البداية ، لا بد من حساب القوة الأيونية للمحلول ، حيث رأينا في مثال سابق أن القوة الأيونية لمحلول $0.1 M KCl$ هي 0.1 ، وعليه نطبق المعادلة المختصرة لحساب معامل ال $activity$ لل H^+ (لأن حجم الأيون الممتئ منه يبلغ 3 انجستروم ، كما هو في المسألة):

$$-\log f_{H^+} = \frac{0.51 * Z_{H^+}^2 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}$$

$$-\log f_{H^+} = \frac{0.51 * 1^2 \sqrt{0.1}}{1 + \sqrt{0.1}}$$

$$-\log f_{H^+} = 0.1225$$

$$f_{H^+} = 0.75$$

ولحساب معامل ال $activity$ لل OAc^- نستخدم المعادلة:

$$-\log f_{OAc^-} = \frac{0.51 * Z_{OAc^-}^2 \sqrt{\mu}}{1 + 0.33 \alpha_{OAc^-} \sqrt{\mu}}$$

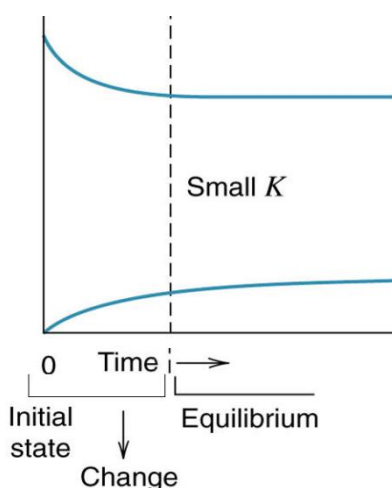
$$-\log f_{OAc^-} = \frac{0.51 * 1^2 \sqrt{0.1}}{1 + 0.33 * 6 \sqrt{0.1}}$$

$$\log f_{OAc^-} = -0.0992$$

$$f_{OAc^-} = 0.80$$

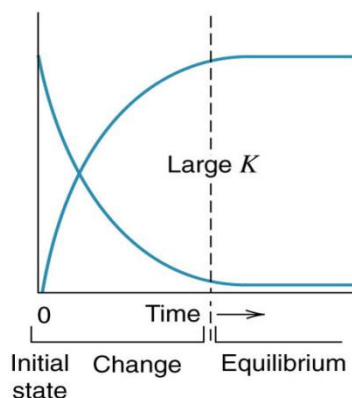
مفهوم ثابت الاتزان

إن قيمة ثابت الاتزان هي ما تحدد طريقة الحل ، حيث من الممكن القول أنه:

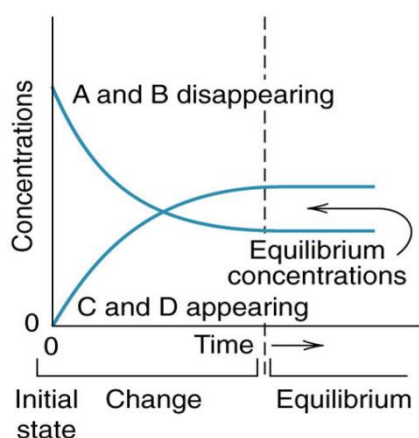


1. إذا كانت قيمة ثابت الاتزان صغيرة جداً ($k < \frac{1}{100}$) ، فإنه من الممكن القول أن المتفاعلات بقيت كما هي ولم تتحول إلى نواتج بكميات محسوسة. أو أنه من الممكن افتراض أن تركيز النواتج المتكونة (x) هي كمية قليلة جداً ، وفي الواقع هي مهملة بالمقارنة مع تركيز المتفاعلات.

2. إذا كانت قيمة ثابت الاتزان كبيرة جداً ($k > 100$) ، فإنه من الممكن القول أن كل المتفاعلات تقريباً إلى نواتج تحولت إلى نواتج. أو أنه من الممكن افتراض أن تركيز المتفاعلات الباقية (x) هي كمية قليلة جداً ، وفي الواقع هي مهملة بالمقارنة مع تركيز النواتج.



3. إذا كانت قيمة ثابت الاتزان متوسطة ($0.01 < k < 100$) ، فإنه من الممكن القول أن كلا من المتفاعلات والنواتج تتواجد بكميات محسوسة ، ولا يمكن إهمال تركيز أي منها بالمقارنة مع الآخر.



إلا أنه ، ولغرض الحسابات فقط ، سنعتبر أن:

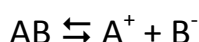
1. إما أن تكون قيمة ثابت الاتزان كبيرة ($k > 100$) ، وبالتالي فإن تركيز المتفاعلات المتبقية يعتبر قيمة مهملة بالنسبة إلى تركيز النواتج ، وفي هذه الحالة يتضمن الحل خطوتين ، أحدهما كمية لحساب التركيزات قبل الاتزان ، بينما الثانية تتضمن حساب التركيزات عند الاتزان ، وذلك باستخدام خطوة الاتزان.
2. أو أن تكون قيمة ثابت الاتزان صغيرة (أي أن $k < 100$) ، وبالتالي فإن تركيز النواتج المتكونة يعتبر قيمة مهملة بالنسبة إلى تركيز المتفاعلات ، وفي الحقيقة يمكن حل المسألة باستخدام خطوة الاتزان فقط.

ملاحظات هامة:

1. سنقوم بحل أي مسألة اتزان باستخدام إحدى الفرضيتين أعلاه ، وسنعتبر أن قيمة ثابت الاتزان هي مفتاح حل أي مسألة اتزان.
2. يتم التعويض في معادلة ثابت الاتزان باستخدام التركيز ، إلا في الحالات التي يحتوي المحلول فيها على أيونات غريبة.

أمثلة:

1. Find the concentration of all species at equilibrium of 0.1 mol of AB in 500 mL of solution. $K = 2.4 \times 10^{-5}$



في الحقيقة ، لا بد من التأكد من أنه لدينا جميع التركيزات بالمولارية ، لذلك نحول عدد المولات في ال 500 mL إلى مولارية:

$$M = \frac{mmol}{mL}$$

$$M = \frac{0.1 \times 10^3 \text{ mmol}}{500 \text{ mL}} = 0.2$$

والآن ، بالنظر إلى قيمة ثابت الاتزان نلاحظ أن قيمة ثابت الاتزان صغيرة (أي أن $k < 100$) ، وبالتالي فإن تركيز النواتج المتكونة يعتبر قيمة مهملة بالنسبة إلى تركيز المتفاعلات. من ذلك يمكن أن نبنى الجدول التالي:

Before Equil	0.2		0		0
Equation	AB	\rightleftharpoons	A ⁺	+	B ⁻
After Equil	0.2-x		x		x

والآن بالتعويض في علاقة ثابت الاتزان:

$$K = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]}$$

$$2.4 \times 10^{-5} = \frac{x * x}{0.2 - x}$$

والآن ، لتبسيط الحل ، ولمعرفتنا أن كمية النواتج (x) هي قيمة مهملة بالنسبة للمتفاعلات ، فإنه يمكننا افتراض أن $x \gg 0.2$ ، فتصبح العلاقة كما يلي:

$$2.4 \times 10^{-5} = \frac{x * x}{0.2}$$

ومنها فإن: $x = 2.19 \times 10^{-3}$

لكن ، لننتذكر أننا كي نحصل على قيمة x ، فإننا فرضنا أن $x \gg 0.2$ ، وعليه لا بد من التأكد من صحة الفرضية ، وذلك بحساب الخطأ النسبي الناتج عن الفرضية ، كالتالي:

$$\text{Relative error} = \frac{\text{neglected value}}{\text{actual value}} * 100\%$$

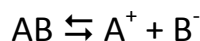
$$\text{Relative error} = \frac{2.19 \times 10^{-3}}{0.2} * 100\% = 1.1\%$$

إن الخطأ النسبي المقبول في هذا المساق هو الخطأ الذي تكون قيمته أقل من 5% ، وعليه فإن الفرضية صحيحة في هذه الحالة ، وبالتالي فإن تركيزات المواد المختلفة عند الاتزان تكون كما يلي:

$$[A^+] = [B^-] = 2.19 \times 10^{-3} M$$

$$[AB] = 0.2 M$$

- Find the concentration of all species at equilibrium of 0.1 mol of AB in 500 mL of solution containing 0.10 M B⁻. $K=2.4 \times 10^{-5}$



في البداية ، نقوم بحساب جميع التركيزات بالمولارية ، لذلك نحول عدد المولات في ال 500 mL إلى مولارية:

$$M = \frac{mmol}{mL}$$

$$M = \frac{0.1 * 10^3 mmol}{500 mL} = 0.2$$

والآن ، بالنظر إلى قيمة ثابت الاتزان نلاحظ أن قيمة ثابت الاتزان صغيرة (أي أن $k < 100$) ، وبالتالي فإن تركيز النواتج المتكونة يعتبر قيمة مهملة بالنسبة إلى تركيز المتفاعلات. من ذلك يمكن أن نبني الجدول التالي:

Before Equil	0.2		0		0.1
Equation	AB	\rightleftharpoons	A ⁺	+	B ⁻
After Equil	0.2-x		x		0.1+x

والآن بالتعويض في علاقة ثابت الاتزان:

$$k = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]}$$

$$2.4 * 10^{-5} = \frac{x * (0.1 + x)}{0.2 - x}$$

والآن ، لتبسيط الحل ، ولمعرفتنا أن كمية النواتج (x) هي قيمة مهملة بالنسبة للمتفاعلات ، فإنه يمكننا افتراض أن $x \gg 0.1$ ، فتصبح العلاقة كما يلي:

$$2.4 * 10^{-5} = \frac{x * 0.1}{0.2}$$

ومنها فإن: $x = 4.8 * 10^{-5}$

لكن ، لننتذكر أننا كي نحصل على قيمة x ، فإننا فرضنا أن $x \gg 0.1$ ، وعليه لا بد من التأكد من صحة الفرضية ، وذلك بحساب الخطأ النسبي الناتج عن الفرضية ، كالتالي:

$$Relative\ error = \frac{neglected\ value}{actual\ value} * 100\%$$

$$\text{Relative error} = \frac{4.8 * 10^{-5}}{0.1} * 100\% = 0.05\%$$

الخطأ النسبي أقل من 5% ، وعليه فإن الفرضية صحيحة في هذه الحالة ، وبالتالي فإن تركيزات المواد المختلفة عند الاتزان تكون كما يلي:

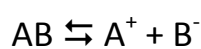
$$[A^+] = 4.8 * 10^{-5} M$$

$$[B^-] = 0.1 M$$

$$[AB] = 0.2 M$$

أرجو أن يكون واضحاً أن التفكك قد قل بشكل كبير (قارن قيمة تركيز A^+ في هذا المثال مع القيمة في المثال الذي سبقه) نتيجة لوجود الأيون المشترك ، وذلك انسجاماً مع مبدأ LeChatelier.

3. Find the concentration of all species at equilibrium of 0.2 mol of AB in 1000 mL of solution. $K=2.4*10^5$



في الحقيقة ، لا بد من التأكد من أنه لدينا جميع التركيزات بالمولارية ، لذلك نحول عدد المولات في ال 1000 mL إلى مولارية:

$$M = \frac{mmol}{mL}$$

$$M = \frac{0.2 * 10^3 mmol}{1000 mL} = 0.2$$

بالنظر إلى قيمة ثابت الاتزان ، نجد أنها أكبر من مائة ، وبالتالي فإن الحل يتضمن خطوتين ، الأولى كمية ، كالتالي:

Initial Conc	0.2		0		0
Equation	AB	→	A^+	+	B^-
before Equil	0		0.2		0.2

أما الخطوة الثانية ، فهي خطوة الاتزان ، وذلك كما يلي:

Before Equil	0		0.2		0.2
Equation	AB	↔	A^+	+	B^-
After Equil	x		0.2-x		0.2-x

والآن بالتعويض في علاقة ثابت الاتزان:

$$k = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]}$$

$$2.4 * 10^5 = \frac{(0.2 - x)(0.2 - x)}{x}$$

والآن ، لتبسيط الحل ، ولمعرفتنا أن كمية المتفاعلات المتبقية (x) هي قيمة مهملة بالنسبة للنواتج ، فإنه يمكننا افتراض أن $x \gg 0.2$ ، فتصبح العلاقة كما يلي:

$$2.4 * 10^5 = \frac{0.2 * 0.2}{x}$$

ومنها فإن: $x = 1.67 * 10^{-7}$

لكن ، لننتذكر أننا كي نحصل على قيمة x ، فإننا فرضنا أن $x \gg 0.2$ ، وعليه لا بد من التأكد من صحة الفرضية ، وذلك بحساب الخطأ النسبي الناتج عن الفرضية ، كالتالي:

$$\text{Relative error} = \frac{\text{neglected value}}{\text{actual value}} * 100\%$$

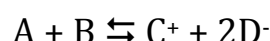
$$\text{Relative error} = \frac{1.67 * 10^{-7}}{0.2} * 100\% = 8.3 * 10^{-5}\%$$

من الواضح أن الخطأ النسبي قليل للغاية ، وبالتالي فإن تركيزات المواد المختلفة عند الاتزان تكون كما يلي:

$$[A^+] = [B^-] = 0.2M$$

$$[AB] = 1.67 * 10^{-7}M$$

4. Compare between the equilibrium concentrations of all species when 0.2 M A reacts with 0.7 M B according to the reaction $k = 3.5 * 10^6$:



بالنظر إلى قيمة ثابت الاتزان ، نجد أنها أكبر من مائة ، وبالتالي فإن الحل يتضمن خطوتين ، الأولى كمية ، كالتالي:

Initial Conc	0.2		0.7		0		0
Equation	A	+	B	→	C ⁺	+	2D ⁻
Before Equil	0		0.5		0.2		0.4

أما الخطوة الثانية ، فهي خطوة الاتزان ، وذلك كما يلي:

Before Equil	0		0.5		0.2		0.4
Equation	A	+	B	⇌	C ⁺	+	2D ⁻
After Equil	x		0.5+x		0.2-x		0.4-2x

وبالتعويض في علاقة ثابت الاتزان:

$$K = \frac{[C^+][D^-]^2}{[A][B]}$$

$$3.5 * 10^6 = \frac{(0.2 - x)(0.4 - 2x)^2}{(x)(0.5 + x)}$$

والآن ، لتبسيط الحل ، ولمعرفتنا أن كمية النواتج (x) هي قيمة مهملة بالنسبة للمتفاعلات ، فإنه يمكننا افتراض أن $x \gg 0.2$ ، فتصبح العلاقة كما يلي:

$$3.5 * 10^6 = \frac{3.2 * 10^{-2}}{0.5x}$$

ومنها فإن: $x = 1.8 * 10^{-8}$

لكن ، لننتذكر أننا كي نحصل على قيمة x ، فإننا فرضنا أن $x \gg 0.2$ ، وعليه لا بد من التأكد من صحة الفرضية ، وذلك بحساب الخطأ النسبي الناتج عن الفرضية ، كالتالي:

$$\text{Relative error} = \frac{\text{neglected value}}{\text{actual value}} * 100\%$$

$$\text{Relative error} = \frac{1.8 * 10^{-8}}{0.2} * 100\% = \text{very small}$$

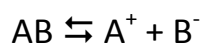
$$[A] = 1.8 * 10^{-8} M$$

$$[B] = 0.5 M$$

$$[C^+] = 0.2 M$$

$$[D^-] = 0.4 M$$

5. Find the concentration of all species at equilibrium of 0.02 mol of AB in 100 mL of solution. K=2.4



في الحقيقة ، لا بد من التأكد من أنه لدينا جميع التركيزات بالمولارية ، لذلك نحول عدد المولات في ال 100 mL إلى مولارية:

$$M = \frac{mmol}{mL}$$

$$M = \frac{0.02 * 10^3 mmol}{100 mL} = 0.2$$

والآن لنتذكر أننا لغرض الحل فقط يجب أن ننظر إلى قيمة ثابت الاتزان ، ونقرر هل هي كبيرة أم صغيرة ، ولكل حالة من الحالتين طريقتها في الحل ، كما رأينا أعلاه. وبالنظر إلى قيمة ثابت الاتزان نلاحظ أن قيمة ثابت الاتزان صغيرة (أي أن $k < 100$) ، وبالتالي فإن تركيز النواتج المتكونة يعتبر قيمة مهملة بالنسبة إلى تركيز المتفاعلات. من ذلك يمكن أن نبني الجدول التالي:

Before Equil	0.2		0		0
Equation	AB	\rightleftharpoons	A ⁺	+	B ⁻
After Equil	0.2-x		x		x

والآن بالتعويض في علاقة ثابت الاتزان:

$$k = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]}$$

$$2.4 = \frac{x * x}{0.2 - x}$$

والآن ، لتبسيط الحل ، ولمعرفتنا أن كمية النواتج (x) هي قيمة مهملة بالنسبة للمتفاعلات ، فإنه يمكننا افتراض أن $x \gg 0.2$ ، فتصبح العلاقة كما يلي:

$$2.4 = \frac{x * x}{0.2}$$

$$x = 0.693$$

لكن ، لنتذكر أننا كي نحصل على قيمة x ، فإننا فرضنا أن $x \gg 0.2$ ، وعليه لا بد من التأكد من صحة الفرضية ، وذلك بحساب الخطأ النسبي الناتج عن الفرضية ، كالتالي:

$$\text{Relative error} = \frac{\text{neglected value}}{\text{actual value}} * 100\%$$

$$\text{Relative error} = \frac{0.693}{0.2} * 100\% = 346\%$$

حيث أن الخطأ النسبي كبير جداً ، فإن الفرضية غير صحيحة في هذه الحالة ، وبالتالي يجب عدم إهمال قيمة x .

$$2.4 = \frac{x * x}{0.2 - x}$$

ومنها:

$$x^2 + 2.4x - 0.693 = 0$$

وهي المعادلة التربيعية التي يمكن حلها باستخدام العلاقة القادرة على حل المعادلات من هذا النوع:

$$ax^2 + bx + c = 0$$

وهذه العلاقة هي:

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

إلا أننا في الحالات التي تتطلب فيها المسألة استخدام المعادلة التربيعية ، لن نقوم بإكمال الحل ، وإنما سنشير إلى أن الفرضية كانت خاطئة ، وأنه يجب حل المعادلة التربيعية للوصول إلى التركيزات عند الاتزان ، لكن دون حساب تلك التركيزات ، فقط لاختصار الوقت.

6. Find the concentration of all species at equilibrium of 0.2 mol of AB_2 in 500 mL of solution. $K=3.5*10^{-6}$



كما هي العادة ، في البداية لا بد من التأكد من أنه لدينا جميع التركيزات بالمولارية ، لذلك نحول عدد المولات في ال 500 mL إلى مولارية:

$$M = \frac{mmol}{mL}$$

$$M = \frac{0.2 * 10^3 \text{ mmol}}{500 \text{ mL}} = 0.4$$

والآن ، بالنظر إلى قيمة ثابت الاتزان نلاحظ أن قيمة ثابت الاتزان صغيرة (أي أن $k < 100$) ، وبالتالي فإن تركيز النواتج يعتبر قيمة مهملة بالنسبة إلى تركيز المتفاعلات. من ذلك يمكن أن نبني الجدول التالي:

Before Equil	0.4		0		0
Equation	AB_2	\rightleftharpoons	A^+	+	2B^-
After Equil	$0.4-x$		x		$2x$

والآن بالتعويض في علاقة ثابت الاتزان:

$$k = \frac{[\text{A}^+][\text{B}^-]^2}{[\text{AB}]}$$

$$3.5 * 10^{-6} = \frac{(x)(2x)^2}{0.4 - x}$$

والآن ، لتبسيط الحل ، ولمعرفتنا أن كمية النواتج (x) هي قيمة مهملة بالنسبة للمتفاعلات ، فإنه يمكننا افتراض أن $x \gg 0.4$ ، فتصبح العلاقة كما يلي:

$$3.5 * 10^{-6} = \frac{4x^3}{0.4}$$

ومنها فإن: $x = 7.0 * 10^{-3}$

لكن ، لننتذكر أننا كي نحصل على قيمة x ، فإننا فرضنا أن $x \gg 0.4$ ، وعليه لا بد من التأكد من صحة الفرضية ، وذلك بحساب الخطأ النسبي الناتج عن الفرضية ، كالتالي:

$$\text{Relative error} = \frac{\text{neglected value}}{\text{actual value}} * 100\%$$

$$\text{Relative error} = \frac{7.0 * 10^{-3}}{0.4} * 100\% = 1.8\%$$

من الواضح أن الخطأ النسبي قليل ، وبالتالي فإن تركيزات المواد المختلفة عند الاتزان تكون كما يلي:

$$[\text{A}^+] = 7.0 * 10^{-3} \text{ M}$$

$$[B^-] = 2 * 7.0 * 10^{-3} = 3.5 * 10^{-3} M$$

$$[AB_2] = 0.4 M$$

7. Find the concentration of all species at equilibrium of 0.2 mol of AB_2 in 500 mL of solution containing 0.1 M NaCl where f_{A^+} and f_{B^-} are 0.9 and 0.86, respectively. $K=3.5*10^{-6}$



هذا المثال هو تماماً المثال السابق مع ملاحظة أن المادة AB_2 موجودة في محلول يحتوي على أيونات غريبة ، مما يعني أنه يجب استخدام ال activity ، وليس التركيز. ويمكن أن نفهم أنه يجب استخدام ال activity عندما يعطينا في المسألة قيمة تركيز الأيونات الغريبة ، أو أن يعطينا القوة الأيونية للمحلول ، وفي كلتا الحالتين يجب علينا حساب قيمة معامل ال activity كي نتمكن من حل المسألة ، وأخيراً من الممكن أن يعطينا قيمة معامل ال activity ، وهي أسهل الحالات ، كما هو الوضع في هذه المسألة.

وكما هي العادة ، في البداية لا بد من التأكد من أنه لدينا جميع التركيزات بالمولارية ، لذلك نحول عدد المولات في ال 500 mL إلى مولارية:

$$M = \frac{mmol}{mL}$$

$$M = \frac{0.2 * 10^3 mmol}{500 mL} = 0.4$$

والآن ، بالنظر إلى قيمة ثابت الاتزان نلاحظ أن قيمة ثابت الاتزان صغيرة (أي أن $k < 100$) ، وبالتالي فإن تركيز النواتج يعتبر قيمة مهملة بالنسبة إلى تركيز المتفاعلات. من ذلك يمكن أن نبني الجدول التالي:

Before Equil	0.4		0		0
Equation	AB_2	\rightleftharpoons	A^+	+	$2B^-$
After Equil	$0.4-x$		x		$2x$

والآن بالتعويض في علاقة ثابت الاتزان:

$$k = \frac{a_{A^+} a_{B^-}^2}{a_{AB_2}}$$

$$k = \frac{[A^+][B^-]^2}{[AB]} \frac{f_{A^+}f_{B^-}^2}{f_{AB_2}}$$

$$3.5 * 10^{-6} = \frac{(x)(2x)^2}{0.4 - x} * \frac{0.9 * 0.86^2}{1}$$

والآن ، لتبسيط الحل ، ولمعرفتنا أن كمية النواتج (x) هي قيمة مهملة بالنسبة للمتفاعلات ، فإنه يمكننا افتراض أن $x \gg 0.4$ ، فتصبح العلاقة كما يلي:

$$3.5 * 10^{-6} = \frac{4x^3}{0.4} * \frac{0.9 * 0.86^2}{1}$$

ومنها فإن: $x = 8.1 * 10^{-3}$

لكن ، لننتذكر أننا كي نحصل على قيمة x ، فإننا فرضنا أن $x \gg 0.4$ ، وعليه لا بد من التأكد من صحة الفرضية ، وذلك بحساب الخطأ النسبي الناتج عن الفرضية ، كالتالي:

$$\text{Relative error} = \frac{\text{neglected value}}{\text{actual value}} * 100\%$$

$$\text{Relative error} = \frac{8.1 * 10^{-3}}{0.4} * 100\% = 2.0\%$$

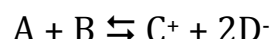
من الواضح أن الخطأ النسبي قليل ، وبالتالي فإن تركيزات المواد المختلفة عند الاتزان تكون كما يلي:

$$[A^+] = 8.1 * 10^{-3} M$$

$$[B^-] = 2 * 8.1 * 10^{-3} = 1.6 * 10^{-2} M$$

$$[AB_2] = 0.4 M$$

8. Compare between the equilibrium concentrations of all species when 0.2 M A reacts with 0.6 M B according to the reaction:



In water and in a solution containing diverse ions where f_{C^+} and f_{D^-} are 0.6 and 0.8, respectively. $k = 3.5 * 10^{-6}$

أولاً: في الماء

بالنظر إلى قيمة ثابت الاتزان نلاحظ أن قيمة ثابت الاتزان صغيرة ($k < 100$) ، وبالتالي فإن تركيز النواتج يعتبر قيمة مهملة بالنسبة إلى تركيز المتفاعلات. من ذلك يمكن أن نبني الجدول التالي:

Before Equil	0.2		0.6		0		0
Equation	A	+	B	\rightleftharpoons	C ⁺	+	2D ⁻
After Equil	0.2-x		0.6-x		x		2x

والآن بالتعويض في علاقة ثابت الاتزان:

$$k = \frac{[C^+][D^-]^2}{[A][B]}$$

$$3.5 * 10^{-6} = \frac{(x)(2x)^2}{(0.2 - x)(0.6 - x)}$$

والآن ، لتبسيط الحل ، ولمعرفتنا أن كمية النواتج (x) هي قيمة مهملة بالنسبة للمتفاعلات ، فإنه يمكننا افتراض أن $x \gg 0.2$ ، فتصبح العلاقة كما يلي:

$$3.5 * 10^{-6} = \frac{4x^3}{0.2 * 0.6}$$

ومنها فإن: $x = 4.7 * 10^{-3}$

لكن ، لننتذكر أننا كي نحصل على قيمة x ، فإننا فرضنا أن $x \gg 0.2$ ، وعليه لا بد من التأكد من صحة الفرضية ، وذلك بحساب الخطأ النسبي الناتج عن الفرضية ، كالتالي:

$$\text{Relative error} = \frac{\text{neglected value}}{\text{actual value}} * 100\%$$

$$\text{Relative error} = \frac{4.7 * 10^{-3}}{0.2} * 100\% = 2.4\%$$

من الواضح أن الخطأ النسبي قليل ، وبالتالي فإن تركيزات المواد المختلفة عند الاتزان تكون كما يلي:

$$[C^+] = 4.7 * 10^{-3} M$$

$$[D^-] = 2 * 4.7 * 10^{-3} = 9.4 * 10^{-3} M$$

$$[A] = 0.2 M$$

$$[B] = 0.6 M$$

ثانياً: في وجود الأيونات الغريبة (diverse ions)

مرة أخرى ، بالنظر إلى قيمة ثابت الاتزان نلاحظ أن قيمة ثابت الاتزان صغيرة (أي أن $k < 100$) ، وبالتالي فإن تركيز النواتج يعتبر قيمة مهملة بالنسبة إلى تركيز المتفاعلات. من ذلك يمكن أن نبني الجدول التالي:

Before Equil	0.2		0.6		0		0
Equation	A	+	B	\rightleftharpoons	C ⁺	+	2D ⁻
After Equil	0.2-x		0.6-x		x		2x

والآن بالتعويض في علاقة ثابت الاتزان (باستخدام ال activities لوجود الأيونات الغريبة):

$$k = \frac{a_{C^+} a_{D^-}^2}{a_A a_B}$$

$$k = \frac{[A^+][B^-]^2}{[AB]} \frac{f_{A^+} f_{B^-}^2}{f_A f_B}$$

$$3.5 * 10^{-6} = \frac{(x)(2x)^2}{(0.2 - x)(0.6 - x)} * \frac{0.6 * 0.8^2}{1 * 1}$$

والآن ، لتبسيط الحل ، ولمعرفتنا أن كمية النواتج (x) هي قيمة مهملة بالنسبة للمتفاعلات ، فإنه يمكننا افتراض أن $x \gg 0.2$ ، فتصبح العلاقة كما يلي:

$$3.5 * 10^{-6} = \frac{4x^3}{0.2 * 0.6} * \frac{0.6 * 0.8^2}{1 * 1}$$

ومنها فإن: $x = 6.5 * 10^{-3}$

لكن ، لننتذكر أننا كي نحصل على قيمة x ، فإننا فرضنا أن $x \gg 0.2$ ، وعليه لا بد من التأكد من صحة الفرضية ، وذلك بحساب الخطأ النسبي الناتج عن الفرضية ، كالتالي:

$$Relative\ error = \frac{neglected\ value}{actual\ value} * 100\%$$

$$\text{Relative error} = \frac{6.5 * 10^{-3}}{0.2} * 100\% = 3.2\%$$

من الواضح أن الخطأ النسبي قليل ، وبالتالي فإن تركيزات المواد المختلفة عند الاتزان تكون كما يلي:

$$[C^+] = 6.5 * 10^{-3} M$$

$$[D^-] = 2 * 6.5 * 10^{-3} = 1.3 * 10^{-2} M$$

$$[A] = 0.2 M$$

$$[B] = 0.6 M$$

ولنحسب الزيادة في تركيز الـ C^+ مثلاً:

$$\% \text{ increase in } [C^+] = \frac{6.5 * 10^{-3} - 4.7 * 10^{-3}}{4.7 * 10^{-3}} * 100\% = 38\%$$

ومن هذه النتيجة ، نلاحظ أن الاتزان سار إلى اليمين بشكل كبير ، كما هو متوقع.

التركيز الكلي والتركيز عند الاتزان

من المهم أن نعلم أن تركيز المواد التي تتفكك تفككاً كاملاً تختلف عن تلك التي لا تتفكك تفككاً كاملاً ، وبالذات عند الاتزان. ومن الممكن تعريف نوعين من أنواع التركيز ، الأول يُعرف بالتركيز الكلي (أو الـ analytical concentration) ويرمز له بالرمز C ، ويعبر عن عدد المولات من المادة المذابة في لتر من المحلول. بينما النوع الآخر من التركيز ، هو ذلك التركيز الموجود على نفس صورة المادة لكن عند الاتزان (equilibrium concentration) ، ويرمز له بالرمز $[solute]$ ، داخل الأقواس المربعة.

فمثلاً ، عندما نأخذ مول واحد من حمض الخليك في لتر من المحلول ، فإن التركيز الكلي للحمض يكون 1 مولار ، أو أن:

$$C_{HOAc} = 1 M$$

لكن من المعلوم أن هذا الحمض ضعيف التفكك ، وعليه لن يتواجد بصورة كلية على الشكل $HOAc$ ، وإنما سيتفكك جزئياً بحسب المعادلة:



ومن الممكن القول أن:

$$C_{\text{HOAc}} = [\text{HOAc}] + [\text{OAc}^-]$$

أي أن التركيز الكلي للحمض يساوي تركيز الحمض الذي لم يتفكك (أي عند الاتزان) ، مضافاً له تركيز الحمض الذي تفكك ، ويساوي في هذه الحالة تركيز الـ OAc^- .

لكن من الممكن أن يكون التركيز الكلي مساوياً للتركيز عند الاتزان ، وذلك للمواد التي لا تتفكك في الماء ، مثل الجلوكوز. بينما يمكن أن يكون التركيز عند الاتزان مساوياً للصفر ، في حالة المواد التي تتفكك بنسبة 100% ، كالمركبات الأيونية على سبيل المثال. حيث يمكن القول أنه في محلول 0.1 M NaCl فإن:

$$C_{\text{NaCl}} = 0.1 \text{ M}$$

بينما:

$$[\text{NaCl}] = 0$$

إذ من المعلوم أن مثل تلك المواد تتفكك بشكل كامل ، وعليه يجب الانتباه إلى أنه سيكون هناك فرق بين التركيز الكلي والتركيز عند الاتزان للمواد ضعيفة التفكك.

الطريقة المنهجية في حل مسائل الاتزان

عادة ما يمكن حل مسائل الاتزان بالطريقة التي تقدم شرحها ، والتي تعتمد على قيمة ثابت الاتزان ، بينما توجد طريقة أخرى (الطريقة المنهجية ، أو الـ systematic approach) تأخذ بعين الاعتبار جميع الاتزانات الموجودة في المحلول ، وتعتمد على تكوين معادلات بعدد المجاهيل المختلفة. لذلك ، كان لا بد لنا كي نستخدم الطريقة المنهجية أن نبرع في تكوين معادلات يمكن الاستفادة منها في حل المسألة. فعلى سبيل المثال ، يتفكك حمض الخليك في الماء كما يلي:



وأيضاً يعتبر الماء مادة ضعيفة التفكك ، حيث تتفكك جزئياً كما يلي:



أي أن المحلول للمائي الحمض ينتج عنه أيونات ال H^+ و OAc^- و OH^- ، وبالطبع سيحتوي المحلول على الحمض الذي لم يتفكك (HOAc). ولمعرفة تركيزات تلك المواد فإننا سنحتاج بالضرورة إلى أربعة معادلات على الأقل (نظراً لوجود أربعة مجاهيل). لكن من ثوابت الاتزان نعلم أنه يمكننا الحصول على معادلتين فقط ، مما يعني عدم قدرتنا على حل المسألة ، باستخدام معادلتين الاتزان فقط. لكن ، هل من الممكن تكوين معادلات إضافية؟ الجواب بالتأكيد نعم ، وذلك باستخدام مبدئين يتفق عليهما الجميع وهما:

1. المحاليل متعادلة كهربياً ، مما يعني أن تركيز الشحنات الموجبة دائماً يساوي تركيز الشحنات السالبة (charge balance).

2. المادة لا تفنى ولا تستحدث ، بمعنى أن التركيز الكلي من مادة ما يجب أن يساوي مجموع تركيزات الأجزاء المختلفة منها (قانون بقاء المادة (mass balance)).

والآن لنحاول الاستفادة من هذين المبدئين لتكوين معادلات إضافية:

باستخدام مفهوم ال charge balance يمكن تكوين المعادلة التالية:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{OAc}^-]$$

وكذلك باستخدام مفهوم ال mass balance ، فإنه يمكن تكوين المعادلة التالية:

$$C_{\text{HOAc}} = [\text{HOAc}] + [\text{OAc}^-]$$

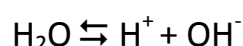
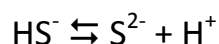
ومن الواضح الآن أنه أصبح لدينا أربعة معادلات ، اثنتان من ثوابت الاتزان للحمض والماء ، وواحدة من مفهومنا لتعادل المحاليل كهربياً ، أما الرابعة فمن مفهومنا لبقاء الكتلة. وهذه المعادلات الأربعة يجب أن تكون كافية لحل المسألة ، التي تحتوي على أربعة مجاهيل.

والآن ، دعونا نقوم بتكوين معادلات سواء كانت باستخدام ال mass balance أو ال charge balance.

أمثلة:

1. Formulate mass and charge balance equations for the dissociation of 0.01 M H₂S in water.

Equilibria:



Mass balance equation:

$$C_{\text{H}_2\text{S}} = 0.01 \text{ M} = [\text{H}_2\text{S}] + [\text{HS}^-] + [\text{S}^{2-}]$$

Charge balance equation:

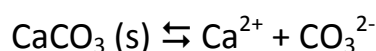
$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HS}^-] + 2[\text{S}^{2-}]$$

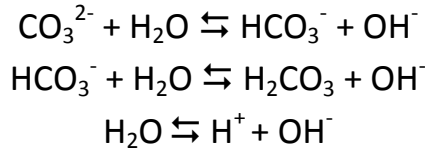
لاحظ في معادلة ال charge balance أننا ضربنا تركيز ال S^{2-} في 2 وذلك لأننا ننظر إلى تركيز الشحنات ، وحيث أن تركيز الشحنات على ال S^{2-} يساوي ضعف تركيز ال S^{2-} فقد كان ضرورياً أن نقوم بالضرب في 2. ومن المفيد أن نتعلم كيف نقرأ مكونات معادلة ال charge balance ، حيث يمكن قراءتها كما يلي:

تركيز الشحنات الموجبة على ال H^+ يساوي تركيز ال H^+ (لأن كل مول من ال H^+ يحتوي على مول واحد من الشحنة الموجبة) ، ومثله فإن تركيز الشحنات السالبة على كل من ال HS^- و ال OH^- يساوي تركيز كل من ال $[\text{HS}^-]$ و ال $[\text{OH}^-]$ ، بالترتيب ، حيث أن كل مول منهما يحتوي على مول واحد من الشحنات السالبة ، أما ال S^{2-} فمن البديهي أن كول مول من ال S^{2-} يحتوي على 2 مول من الشحنات السالبة ، أو أن تركيز الشحنات السالبة على ال S^{2-} تساوي ضعف تركيز ال S^{2-} .

2. Write mass and charge balance equations for the dissociation of CaCO₃ in water.

Equilibria:





Mass balance equation:

$[\text{Ca}^{2+}]$ = Sum of concentrations of all carbonate species

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3]$$

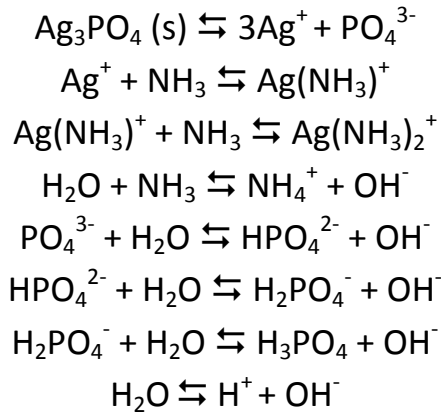
Charge balance equation:

$$[\text{H}^+] + 2[\text{Ca}^{2+}] = 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{OH}^-]$$

لاحظ أن كل مول من الكالسيوم يحتوي على 2 مول من الشحنات الموجبة ، أو أن تركيز الشحنات الموجبة يساوي ضعف تركيز الكالسيوم ، وكذلك فإن تركيز الشحنات السالبة على الكربونات يساوي ضعف تركيز الكربونات. بينما تركيز الشحنات السالبة على كل من الهيدروكسيد والبيكربونات يساوي تركيز كل منهما ، بالترتيب.

3. Write mass and charge balance equations for the dissociation of Ag_3PO_4 in ammonia solution.

Equilibria:



Mass balance equation for Ag:

C_{Ag} = Sum of all Ag species

$$C_{\text{Ag}} = [\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$$

Mass balance equation for phosphate:

$$C_{\text{PO}_4} = [\text{PO}_4^{3-}] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{H}_3\text{PO}_4]$$

كما يجب أن نعلم أن:

$$C_{\text{Ag}} = 3 C_{\text{PO}_4}$$

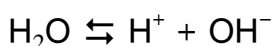
Charge balance equation:

$$[\text{H}^+] + [\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] + [\text{NH}_4^+] = 3[\text{PO}_4^{3-}] + 2[\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{OH}^-]$$

والآن ، لنحاول حل بعض المسائل باستخدام الطريقة المنهجية:

1. Find the concentration of H^+ in a 0.1 M HOAc ($k_a = 1.8 \times 10^{-5}$) using the systematic approach.

Equilibria:



واضح أن لدينا أربعة مجاهيل ، وبالتالي لا بد من تكوين معادلات إضافية باستخدام المفاهيم التي ذكرناها أعلاه:

Mass balance equation:

$$C_{HOAc} = [HOAc] + [OAc^-]$$

لكننا نعلم أن حمض ال HOAc هو حمض ضعيف للغاية (من قيمة ال k_a) ، وعليه فإن:

$$[HOAc] \gg [OAc^-]$$

وبالتالي يمكن القول بكل تأكيد أن:

$$0.1 = [HOAc]$$

كما يمكن كتابة معادلة لل charge balance ، حيث:

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

لكن تفكك الماء قليل جداً ، وبالتالي فإن قيمة ال $[OH^-]$ التي تساوي ال $[H^+]$ الناتج عن تفكك الماء يكون مهملاً للغاية في وجود الحمض ، وذلك بسبب القيمة القليلة جداً لثابت الاتزان ، إضافة إلى تأثير الأيون المشترك (ال H^+ الناتج عن تفكك الحمض) ، مما يجعل العلاقة تؤول إلى ما يلي:

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

والآن بالتعويض في معادلة التفكك للحمض:

$$k_{a1} = \frac{[OAc^-][H^+]}{[HOAc]}$$

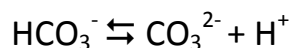
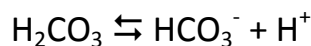
$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{[H^+]^2}{0.1}$$

ومنها نجد أن:

$$[H^+] = 1.3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

2. Using the systematic approach, find the concentration of H^+ in a 0.1 M H_2CO_3 ($k_{a1} = 4.3 \cdot 10^{-7}$ and $k_{a2} = 4.8 \cdot 10^{-11}$).

Equilibria:



بالنظر إلى الاتزانات الموجودة في المحلول ، نجد أن هناك خمسة مجاهيل ، مما يتطلب وجود خمسة معادلات ، كي نتمكن من حل المسألة. ومن الواضح أن هناك ثلاثة معادلات يمكن الحصول عليها بسهولة من علاقات ثابت الاتزان ، وعليه نحتاج إلى استنتاج معادلات أخرى باستخدام مفاهيم ال mass وال charge balance ، وذلك كما يلي:

Mass balance equation:

$$0.1 = [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]$$

لكننا نعلم أن تفكك ال H_2CO_3 ضعيف للغاية ، مما يعني أن:

$$[H_2CO_3] \gg ([HCO_3^-] + [CO_3^{2-}])$$

وعليه نستنتج أن:

$$0.1 = [H_2CO_3]$$

Charge balance equation:

$$[H^+] = [OH^-] + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}]$$

لكننا نعلم أيضاً أن تركيز ال CO_3^{2-} أقل بكثير من تركيز ال HCO_3^- وذلك بالتمعن في قيمة ثابتي الاتزان ، كما أن تفكك الماء قليل جداً ، وبالتالي فإن قيمة ال $[OH^-]$ التي تساوي ال $[H^+]$ الناتج عن تفكك الماء يكون مهملاً للغاية في وجود الحمض ، وذلك بسبب الأيون المشترك ، مما يجعل العلاقة تؤول إلى ما يلي:

$$[H^+] = [HCO_3^-]$$

والآن بالتعويض في معادلة التفكك الأول للحمض:

$$k_{a1} = \frac{[HCO_3^-][H^+]}{[H_2CO_3]}$$

$$4.3 * 10^{-7} = \frac{[H^+]^2}{0.1}$$

ومنها نجد أن:

$$[H^+] = 2.1 * 10^{-4} \text{ M}$$

وبالرغم من وجاهة الطريقة المنهجية في الحل ، إلا أننا لن نستخدمها في هذا المساق ، بل سنعمد طريقتنا التي تركز على قيمة ثابت الاتزان فقط ، وانعكاسه على تركيزات المتفاعلات والنواتج ، وأيهما يمكن إهماله بالنسبة إلى الآخر .

الفصل الرابع

التحليل الوزني

في هذا النوع من التحليل ، يتم إضافة مادة مرسبة على المادة المراد معرفة كميتها ، فيتم تحويل المادة المجهولة إلى راسب ، من الممكن ترشيحه وغسله وتجفيفه ومعرفة وزنه ، ومن قيمة وزنة الراسب يتم حساب كمية المادة المجهولة. وهذا النوع من التحاليل يعتبر مفيداً جداً ، حيث أن التحليل الوزني يعتبر من أدق طرق التحليل الكيميائي المعروفة (إذا تم إجراء التحليل بالشكل الصحيح) ، كما أنه من طرق التحليل القليلة التي لا تتطلب وجود مادة قياسية. لكن لا بد من الإشارة - للأسف - أن طريقة التحليل الوزني تستهلك وقتاً طويلاً (عدة ساعات على الأقل ، مقارنة بدقائق معدودة للتحليل عن طريق المعايرة) ، كما أنها عرضة للتداخلات ، ولا تصلح إلا للعينات المركزة نسبياً (أي التي تحتوي على كمية من المادة المجهولة تكفي لتكوين كمية من الراسب يمكن وزنها بدقة).

خصائص الراسب المرغوبة

هناك عدداً من الخصائص التي يجب أن يتحلى بها الراسب ، كي تتجح طريقة التحليل الوزني ، ومنها:

1. أن تكون ذوبانيته في الوسط قليلة جداً ، وذلك حتى لا يتم فقد كمية معتبرة منه تؤثر على نتيجة التحليل
2. يجب أن يكون التركيب الكيميائي للراسب معلوم بشكل مؤكد
3. يجب أن يتمتع الراسب بدرجة نقاوة عالية ، وذلك كي نتمكن من استخدام وزنه في الحسابات بشكل دقيق
4. يجب أن يتميز الراسب بحجم حبيبات كبير نسبياً ، مما يسهل عملية فصله عن بقية المكونات ، وكذلك التخلص من أي شوائب عالقة على سطحه
5. يجب أن يكون ثابتاً عند درجات الحرارة اللازمة لتجفيفه ومعالجته ليكون جاهزاً للوزن

خطوات التحليل الوزني

من البديهي أنه لا بد بداية من معرفة كيفية إجراء التحليل بالشكل السليم ، لضمان الحصول على نتائج مرضية. ويتضمن ذلك خطوات محددة ، لا بد من الانتباه أثناء تنفيذها ، ويمكن تلخيصها بما يلي:

1. تحضير العينة للتحليل (Preparation of sample)

ويندرج ضمن هذه الخطوة إذابة العينة في المذيب المناسب ، حيث يجب أن يكون مذيباً نقياً لا يحتوي على أي نسبة من المادة المراد تقديرها. كما يجب أن يكون تركيز المادة المذابة مناسباً للحصول على وزنة معقولة (من 0.5 – 1 g) كي يتم وزنها بسهولة ودقة عالية. أضف إلى ذلك ضرورة ضبط ال pH للمحلول كي نضمن ترسيباً كاملاً للمادة المطلوبة ، كما يجب الانتباه إلى ضرورة التخلص من أية مواد موجودة في العينة تتفاعل مع المادة المرسبة ، وبالتالي ينتج عنها أكثر من راسب. فمثلاً ، إذا أردنا قياس تركيز الباريوم في مياه البحر عن طريق ترسيبه على صورة كربونات الباريوم ، فمن المؤكد أن الكربونات المضافة إلى العينة ستفاعل مع السترانسيوم والكالسيوم وغيرها من العناصر ، لتعطي رواسب إضافة إلى كربونات الباريوم. أي أن وزنة الراسب لا تعبر عن الباريوم فقط ، وإنما عن مجموع العناصر التي يمكن أن تترسب على صورة كربونات ، لذلك لا بد من فصل الباريوم عن بقية العناصر قبل إضافة الكربونات ، للحصول على راسب من كربونات الباريوم ، الذي يمكن استخدامه لاحقاً لتقدير كمية الباريوم في مياه البحر. إن تحضير العينة للتحليل يعتبر من الخطوات الجوهرية التي لا بد من عملها بشكل صحيح ، وإلا فلا فائدة من المضي في الخطوات اللاحقة.

2. عملية الترسيب (Precipitation process)

الخطوة التالية لعملية تحضير العينة هي إضافة المادة المرسبة إلى العينة ، حتى يتم تكوين الراسب المطلوب ، وهي خطوة هامة للغاية ، حيث من المعلوم أنه عند إضافة كمية قليلة جداً من المادة المرسبة ، فإنه تبدأ بعض "جزيئات" الراسب بالتكون ، لكنها تكون ذائبة في المحلول ، حيث أن حاصل ضرب تركيزات الأيونات يكون أقل من ثابت الذوبانية (K_{sp}) ، وبالتالي لا نشاهد الراسب في المحلول ، وإنما تتكون أنوية متعددة (كل نواة عبارة عن عدد محدود من "جزيئات" الراسب ، في عملية تسمى nucleation) ، والتي تكون القاعدة التي ستبني عليها بلورات الراسب في المستقبل. وبعد إضافة كمية أخرى من المادة المرسبة ، يكون هناك خياران ، إما أن تتكون أنوية جديدة (وهو أمر غير مرغوب) ، أو أن تتكون "جزيئات" الراسب الجديدة على الأنوية الموجودة أصلاً ، وبالتالي تبدأ حبيبات الراسب بالنمو. وحيث أننا نرغب في الحصول على الراسب بشكل يمكن ترشيحه والتعامل معه دون فاقد يُذكر ، فإنه من المهم معرفة الظروف التي تسمح لحبيبات الراسب بالنمو ، بدلاً من الاستمرار في تكوين الأنوية. لقد بحث

العلماء في الظروف المشجعة لنمو حبيبات الراسب على حساب تكوين المزيد من الأنوية ، حيث أمكن توقع ذلك من خلال استخدام ما يسمى بنسبة Von Weimarn ، فقد لوحظ أن حجم حبيبات الراسب المتكون تتناسب عكسياً مع فوق التشبع النسبي في المحلول relative (supersaturation) ، والتي يمكن تعريفها كما في العلاقة التالية:

$$Relative\ supersaturation = \frac{Q - S}{S}$$

حيث أن Q تعبر عن تركيز المتفاعلات ، بينما S تعبر عن ذوبانية الراسب في الوسط الموجود فيه (أي المحلول). ونظراً لأن حجم الحبيبة (particle size) يتناسب عكسياً مع الـ *Relative supersaturation* فمن الواضح أنه لا بد من تقليل تركيز المتفاعلات ، وزيادة ذوبانية الراسب في المحلول. لكن كيف يمكن القيام بذلك؟ لفعل ذلك يجب أن نحرص على ما يلي:

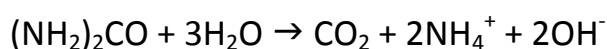
(a) استخدام محاليل مخففة

(b) إضافة المادة المرسبة على العينة ببطء

(c) تحريك المحلول أثناء إضافة المادة المرسبة

(d) الترسيب من محلول متجانس

ونعني بذلك توليد المادة المرسبة في المحلول مع الوقت ، عوضاً عن إضافتها إليه. وبمعنى آخر فإن تركيز المادة المرسبة سيكون أقل ما يمكن إذا تم توليده في المحلول بجميع أجزائه (in situ generation) ، وهو إجراء مفيد جداً في حالات الرواسب الغروية (colloidal) أو الجيلاتينية (gelatinous) ، حيث تتميز تلك الرواسب بحجم حبيبات صغير للغاية في مدى الـ μm أو أقل، والتي يصعب ترشيحها وغسلها ، مما يؤدي إلى أخطاء جسيمة. إن استخدام الترسيب من محلول متجانس يعتبر حلاً ممتازاً – إن أمكن – لمثل تلك الرواسب. ومن أمثلة هذا النوع من الترسيب ، ترسيب الـ Fe^{3+} على صورة $Fe(OH)_3$ ، وذلك عن طريق توليد الـ OH^- ببطء مباشرة في المحلول الذي يحتوي على الـ Fe^{3+} ، وذلك من خلال تحلل اليوريا بالحرارة ، حيث:



إن تكون راسب ال Fe(OH)_3 بهذه الطريقة يؤدي إلى حجم حبيبات معقول يمكن ترشيحه بسهولة ، كما أن قابليته لادمصاص الأيونات من المحلول تقل بشكل ملحوظ ، مما يسهم في سهولة غسله وتنقيته ، كما سنرى لاحقاً.

كل ذلك يساهم في تقليل Q ، لكن ما هي الإجراءات التي تسهم في زيادة الذوبانية؟

(e) الترسيب باستخدام محاليل ساخنة

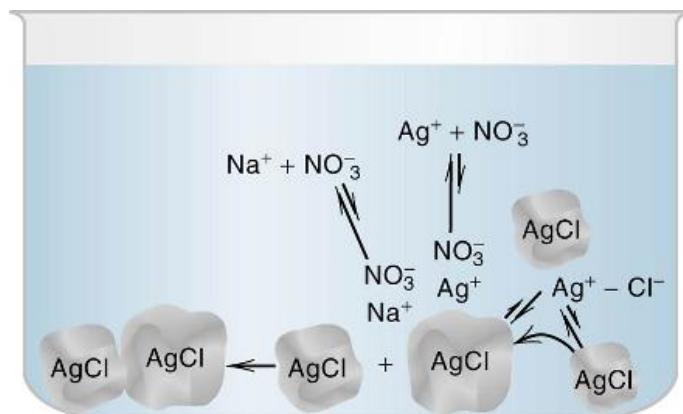
(f) ضبط ال pH للمحلول بحيث تزيد الذوبانية (مع الانتباه أن المقصود بتلك الزيادة ليس زيادة كبيرة في الذوبانية ، وإنما زيادة لا تتجاوز ال 0.1% ، لأننا بالتأكيد لا نرغب في فقد كميات محسوسة من الراسب ، لأن هذا يؤدي إلى خطأ مؤكد)

(g) يجب إضافة كمية قليلة زائدة من المادة المرسبة ، لدفع التفاعل إلى الأمام ، وإجبار التفاعلات لإنتاج راسب بشكل كمي. مع الانتباه إلى عدم إضافة زيادة كبيرة من المادة المرسبة ، إذ أنه في كل الأحوال هي زيادة غير مبررة ، وتكلفة إضافية ، وفي بعض الأحيان قد تضر ولا تنفع ، لأن بعض الرواسب تذوب في وجود كميات وافرة من المادة المرسبة ، حيث من المعلوم مثلاً أن ال AgCl راسب ممتاز ، لكن في وجود المزيد من ال Cl^- فإنه يذوب مكوناً ال AgCl_2^- ، وبفس الصورة فإن الراسب من ال Al(OH)_3 يتحول إلى مادة ذائبة من ال Al(OH)_4^- في وجود زيادة كبيرة من ال OH^- ، وعليه يجب الانتباه إلى عدم إضافة زيادة كبيرة من المادة المرسبة ، والاكتفاء بعدة قطرات فقط.

3. الهضم الحراري (Digestion)

بعد أن تتم عملية الترسيب بالشكل الموصوف أعلاه ، فإن الخطوة التالية تتضمن تسخين الراسب في محلول الترسيب عند درجة أقل من درجة الغليان (عادة من 60°C - 80°C) لمدة تتراوح بين 30 إلى 45 دقيقة. وخلال هذه العملية ، نلاحظ ذوبان الحبيبات الصغيرة من الراسب ، وحفاظاً على الاتزان ، تترسب أيونات الراسب الذائبة في المحلول على الحبيبات الكبيرة ، مما يؤدي في النهاية إلى تلاشي الحبيبات الصغيرة ، وزيادة الحبيبات الكبيرة في الحجم (يطلق على هذه العملية Ostwald ripening) ، وهي عملية مرغوبة للغاية. كما أن هذه العملية تجبر الحبيبات المختلفة على الحركة والتصادم ، مما ينشأ عنه أيضاً حبيبات أكبر ، وهذا يؤدي بدوره إلى فائدة إضافية حيث يقل ادمصاص الشوائب من الأيونات الذائبة في المحلول على السطوح ،

لأن المساحة السطحية للراسب (ككل) تقل كلما زاد حجم حبيباته. والشكل التالي يوضح هذه العملية لراسب ال AgCl :



4. عملية الترشيح (Filtration process)

في الحقيقة ، تتوقف عملية الترشيح على طبيعة الراسب ، وهل سنقوم بوزن الراسب كما هو (أي أن يكون له صيغة كيميائية معروف عند تجفيفه) ، أم أننا سنقوم بحرق الراسب عند درجات حرارة عالية لتحويله إلى مادة معلومة التركيب الكيميائي. إن من البديهي أن نعلم التركيب الكيميائي للراسب حتى نتمكن من عمل الحسابات الكيميائية لمعرفة كمية المادة المجهولة ، وبدون معرفة ذلك التركيب ، فإنه لا يمكننا المضي في عملية التحليل. نعم ، هناك رواسب تكون ثابتة ومعروفة التركيب عند تجفيفها مثل ال AgCl وال BaSO_4 وال nickel $\text{dimethylglyoximate}$ ، وكثير غيرها. لكن على الجانب الآخر فإن هناك رواسباً أخرى لا تكون معروفة التركيب الكيميائي بمجرد تجفيفها ، فمثلاً لا يمكن وزن راسب ال Fe(OH)_3 بمجرد تجفيفه ، لأن تركيبته الكيميائية غير معروفة ($\text{FeO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$) ، حيث تتغير x بتغير درجة الحرارة ، فهي غير معلومة بدقة ، وبالتالي فإننا نضطر إلى حرق ال Fe(OH)_3 إلى التركيبة المعروفة والثابتة على صورة Fe_2O_3 . وعليه فإن آليات الترشيح ستختلف باختلاف مآل الراسب ، هل هو التجفيف أم الحرق:

a) الرواسب التي بحاجة إلى تجفيف يتم ترشيحها من خلال مصفاة زجاجية (glass goosh):

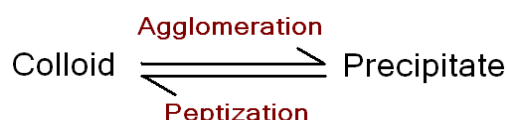


ومن الجدير بالذكر أن هناك مرشحات زجاجية مختلفة المسامية (من 1-4) ، ومن المفيد اختيار المرشح ذو المسام المناسب ، لتسهيل عملية الترشيح.

(b) الرواسب التي بحاجة إلى حرق يتم ترشيحها باستخدام ورق ترشيح خاص ، لا يترك عند حرقه أي مخلفات أو رماد (ashless filter paper) ، أي أن ورقة الترشيح تتطاير بالكامل على صورة CO_2 .

5. غسل الراسب (Washing the precipitate)

من المهم تنظيف سطح الراسب مما يعلق به من الأيونات المدمصة عليه ، وذلك من خلال غسله ، عادة باستخدام دفعات قليلة (عدة مللترات) من الماء المقطر. لكن يجب الانتباه أن الرواسب التي كان أصلها غروباً أو جيلاتينياً ، لا يمكن غسلها بالماء المقطر ، إذ إن عملية تجميع حبيبات تلك الرواسب (agglomeration or coagulation) والتي تمت عن طريق الحرارة ، تتعكس مرة أخرى إذا تم غسل الراسب بالماء المقطر ، مما يؤدي إلى تحول الراسب مرة أخرى إلى الحالة الغروية أو الجيلاتينية ، وبالتالي يستحيل ترشيحه (عملية تسمى peptization):



لذلك من المهم غسل مثل تلك الرواسب باستخدام حمض النتريك المخفف ، حيث تتبخر بقايا الحمض عند تجفيف الراسب.

6. التجفيف (Drying) أو الحرق (Ignition)

قلنا سابقاً أن خيار تجفيف الراسب أو حرقه يتوقف على طبيعة تركيبه الكيميائي ، ونعلم كيف انعكس ذلك على ترشيحه. ففي حالة التجفيف ، يتم ذلك باستخدام فرن تجفيف يمكن رفع حرارته إلى حوالي 250°C ، إلا أن درجة الحرارة المستخدمة غالباً ما تكون أقل من 150°C ، والفرن المستخدم كالذي يظهر في الصورة:



أما الحرق فيتم في فرن خاص يسمى muffle furnace ، قد تصل درجة حرارته إلى 1200°C ، كالذي يظهر في الصورة:



لكن يجب الانتباه إلى ضرورة معالجة الراسب على ورقة الترشيح عن طريق الحرارة ، وذلك بنقل ورقة الترشيح إلى بوتقة من البورسيلان:

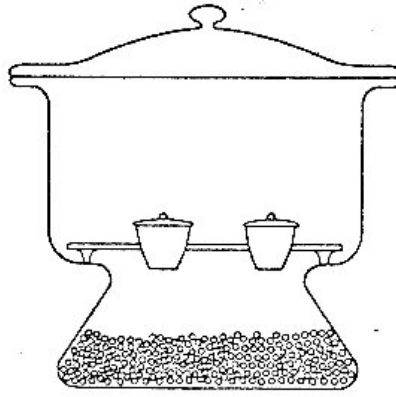


ومن ثم وضعها ببطء وبشكل مائل على اللهب ، حتى يتصاعد المذيب وتبدأ الورقة بالتهتك. عندها يتم نقل البوتقة إلى الفرن بواسطة ملقط ذو ذراع طويل ، حيث أنه ليس من الحكمة الاقتراب كثيراً من منطقة التسخين ، بسبب الحرارة العالية التي قد تؤذي اليدين.



وتترك البوتقة في الفرن عند درجة الحرارة المطلوبة إلى أن يتم التخلص من كامل مكونات ورقة الترشيح ، وإلى أن يتحول الراسب إلى الصيغة الكيميائية المقررة ، وقد يستغرق ذلك من 20-30 دقيقة.

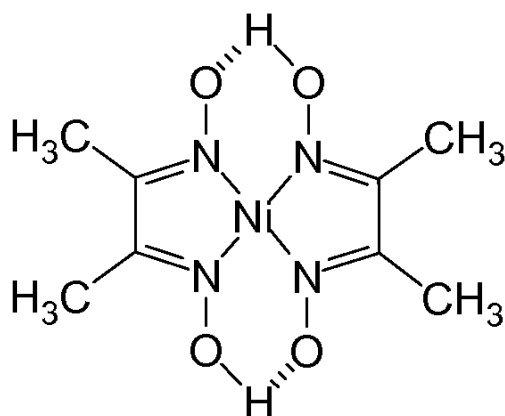
وبعد انتهاء التجفيف أو الحرق ، يتم نقل الوعاء الذي يحتوي الراسب إلى المجفف ، حيث لا يجوز ترك الراسب والوعاء الساخن في الجو العادي ، لأنه سيمتص حينها كمية كبيرة من بخار الماء ، وبالتالي سيؤدي ذلك إلى خطأ واضح في تحديد الوزن.



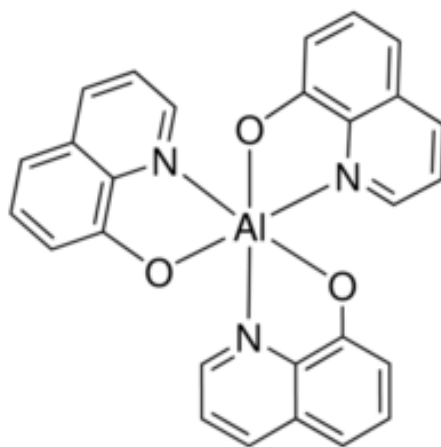
ويتم الانتظار فترة كافية إلى أن يبرد الوعاء والراسب ، ومن ثم يكون جاهزاً للوزن. ومن المؤكد أنه يمنع بتاتاً وزن الراسب ساخناً لأن ذلك يتسبب في خطأ كبير ، وقد يتلف الالكترونييات المنظمة لعمل الميزان.

ومن الواضح هنا أنه يتم وزن الراسب مع الوعاء ، وهذا يعني أنه يجب أن يكون وزن الوعاء الفارغ معلوماً سلفاً ، حتى نتمكن من إيجاد وزنة الراسب. وفي الحقيقة ، فإنه قبل نقل الراسب إلى وعاء الترشيح أو الحرق ، فإنه يجب غسل الوعاء جيداً ، وبعدها يتم وضع الوعاء في الفرن المناسب ، فترة زمنية كافية (ساعة مثلاً لل glass goosh ونصف ساعة لل porcelain crucible) ، ومن ثم يتم نقل الوعاء إلى المجفف (desiccator) حتى يصل إلى درجة حرارة المختبر ، ومن ثم يتم قياس الوزن. وبعد ذلك نقوم بتكرار العملية مرة أخرى ، فإذا حصلنا على نفس الوزنة السابقة ، فإن تلك الوزنة هي وزنة الوعاء فارغاً ، وإن لم نحصل على نفس الوزنة نكرر عملية وضع الوعاء في الفرن ثم المجفف ثم الوزن ، إلى أن نحصل على وزنتين متتاليتين متطابقتين ، وهكذا أيضاً مع الوعاء الذي يحتوي على الراسب. لذلك يبدو جلياً أن عملية التحليل الوزني تتطلب وقتاً طويلاً في الوزن ، خاصة وإننا نعمل ثلاثة اختبارات بثلاثة أوعية للعينة الواحدة ، أضف إلى ذلك الزمن اللازم لتحضير وتجهيز العينة ، والزمن اللازم لعملية الترسيب والهضم والترشيح والغسل وغيرها. لذا بالفعل تتطلب طريقة التحليل الوزني وقتاً طويلاً ، إذا أردنا عمل التحليل بدقة ، وإن تجاوزنا عن بعض ذلك فقد لا تمت النتائج بصلة لواقع النتيجة الحقيقية للتحليل.

ومن الجدير بالذكر أنه يوجد نوعان من المواد المرسبة ، أحدهما عضوي ، ولا يجوز أن يتم حرقه ، بل دائماً يتم استخدام التجفيف لمعالجته ، ومن أشهرها ال dimethylglyoxime المستخدم لترسيب النيكل:



وكذلك ال 8-hydroxyquinoline الذي يستخدم بكثرة لترسيب الألمنيوم والزنك:



أما النوع الآخر من المواد المرسبة فهو المرسبات غير العضوية ، ويجوز فيها التجفيف أو الحرق ، بحسب طبيعة الراسب ، وصيغته الكيميائية المعروفة.

7. الحسابات (Calculations)

إن الحسابات المتعلقة بالتحليل الوزني هي آخر خطوات التحليل ، وهي أسهل خطوة ، كما سنرى بعد قليل ، حيث سنفرد لها مساحة كافية.

الشوائب المصاحبة للرواسب

هناك عدة أنواع من أنواع الشوائب التي تؤثر على دقة التحليل الوزني ، ومن أهمها ما يلي:

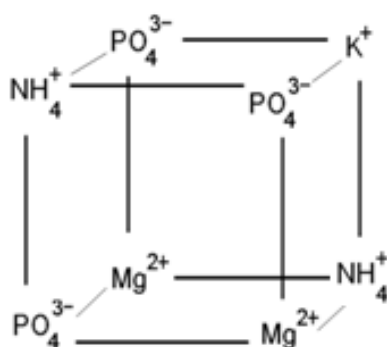
1. الاحتجاز (Occlusion)

من المشاكل التي تواجهنا في عملية الترسيب وجود بعض مكونات المحلول محتجزة داخل حبيبات الراسب. ومن أهم أسباب ذلك سرعة إضافة المادة المرسبة ، حيث ينمو

الراسب بسرعة ويحتجز داخله بعضاً من مكونات المحلول. وبحسب الأيونات المحتجزة ، يمكن ان يؤدي ذلك إلى خطأ إيجابي أو سلبي. لكن يجب أن يكون معلوماً أنه لا يمكن تصحيح ذلك عن طريق غسل الراسب ، لأن المواد المحجزة ليست موجودة على السطح ، وإنما داخل الحبيبات. أما الحرارة ، ففي أحسن الأحوال يمكن أن تؤدي إلى تبخير الماء والسوائل الأخرى ، بينما تتحول الأيونات الذائبة إلى صلبة ، يتم وزنها مع الراسب.

2. الإحلال (Inclusion)

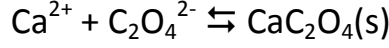
وفيه يحل احد أيونات المحلول محل أحد أيونات الراسب ، ويحدث ذلك بشكل واضح إذا كان الأيون الغريب في المحلول له نفس حجم وشحنة الأيون في الراسب. فمثلاً يمكن لل K^+ أن يحل محل أيون ال NH_4^+ في الراسب $MgNH_4PO_4$ ، ذلك لأن حجم أيون البوتاسيوم قريب جداً من حجم أيون الأمونيوم ، والأيونان لهما نفس الشحنة. وفي هذه الحالة يدخل أيون ال K^+ ليصبح احد مكونات الشبكة البلورية للراسب ، ولا يمكن التخلص منه عن طريق الغسل. لكننا نعلم أن الوزن الجزيئي لأيون الأمونيوم هو 18 ، بينما الوزن الذري لأيون البوتاسيوم هو 39 ، أي أن الإحلال ينشأ عنه (في هذه الحالة) خطأً إيجابياً. ويسمى هذا النوع من الإحلال isomorphous replacement.



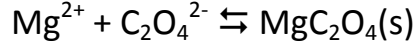
ومن الجدير بالذكر أنه من الممكن تجنبه ، وذلك من خلال عدم استخدام أملاح البوتاسيوم ، والاستعاضة عنها بأملاح الصوديوم ، مثلاً. والشكل أدناه فقط للتوضيح ، ولا يعبر عن التركيب البلوري الحقيقي للمركب.

3. تكون راسب فوق الراسب الأصلي (postprecipitation)

في بعض الحالات التي يحتوي فيها المحلول على مادة لا تعطي راسباً فورياً مع المادة المرسبة ، فإنه من الممكن تكون راسب من تلك المادة مع الوقت. فمثلاً ، يمكن ترسيب الكالسيوم على صورة أكسالات الكالسيوم:



إلا أنه في حالة وجود ال Mg^{2+} في المحلول ، وبالرغم من أن ال Mg^{2+} لا يكون راسباً فورياً مع ال $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ إلا أنه لو ترك الراسب في المحلول فترة طويلة فإننا نلاحظ أن التفاعل التالي يتم (وإن كان ببطء):

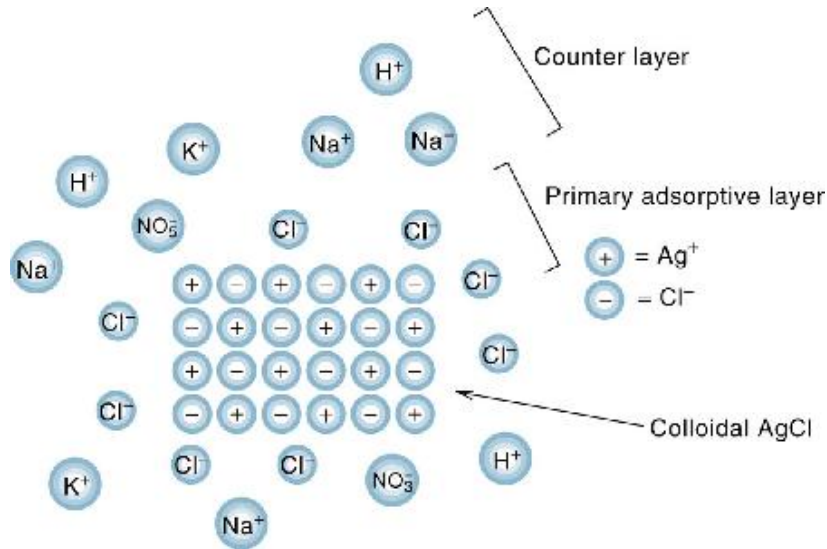


وبالتالي تتكون طبقة من راسب ال MgC_2O_4 فوق الراسب الأصلي من ال CaC_2O_4 ، مما يؤدي إلى خطأ إيجابي بالطبع.

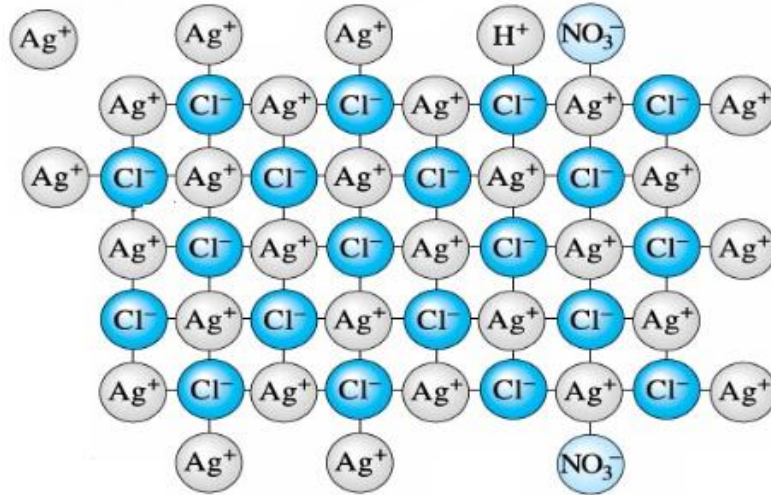
وبنفس الكيفية ، فإن ترسيب ال Cu^{2+} على صورة CuS يعتبر ممتازاً ، لكن في وجود ال Zn^{2+} وبالرغم من أن تفاعل هذا الأيون مع ال S^{2-} بطيء جداً ، إلا أنه مع الوقت يتكون راسب من ال ZnS فوق الراسب الأصلي من ال CuS ، والخطأ جسيم لا يمكن تحمله. من أجل ذلك ، لا بد من معرفة مكونات العينة قبل المضي في إجراء التحليل الوزني ، وفي الحالات التي يكون فيها احتمال تكون راسب فوق الراسب ، فإنه علينا عدم الانتظار ، ومباشرة الترشيح فوراً لفصل الراسب الأساسي عن مكونات المحلول ، وبديهي أنه لا يصلح مع هذا النوع من الأخطاء أن نقوم بغسل الراسب للتغلب على المشكلة.

4. الادمصاص (adsorption)

إن ادمصاص الأيونات على سطح الرواسب هو أمر طبيعي ، إذ أن للراسب قابلية لادمصاص أيوناته الموجودة بوفرة ، فمثلاً في حالة ترسيب الكلوريد عن طريق إضافة أيون الفضة ، فإنه قبل انتهاء عملية الترسيب يحدث ادمصاص لأيون الكلوريد على سطح كلوريد الفضة (مكوناً طبقة الادمصاص الأولية) ، لأنه موجود بوفرة:



أما عند انتهاء الكلورايد (بعد انتهاء عملية الترسيب) فإنه يحدث ادمصاص لأيونات الفضة الناتجة عن أول نقطة زائدة من أيون الفضة ، كما في الشكل:



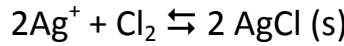
إن عملية الادمصاص تؤدي دائماً إلى خطأ إيجابي ، لكن لحسن الحظ فإنه يمكن التغلب عليها عن طريق الغسل الجيد للراسب. كما تجدر الإشارة إلى أن تأثير الادمصاص وشدته (على كمية الراسب الإجمالية) تزداد كلما قل حجم حبيبات الراسب ، وذلك للزيادة الكبيرة في مساحة الراسب السطحية التي نحصل عليها كلما قل حجم الحبيبات. لذلك ، فإن تأثير الادمصاص يكون كبيراً جداً على الرواسب الغروية والجيلاتينية ، أكثر بكثير من الرواسب ذات الحبيبات الأكبر حجماً.

حسابات التحليل الوزني

تاريخياً ، تعتبر أول خطوة من خطوات الحسابات هي الوصول إلى العامل الوزني (gravimetric factor) ، حيث أن:

$$GF = \left(\frac{a}{b}\right) * \left(\frac{FW \text{ analyte}}{FW \text{ precipitate}}\right)$$

حيث أن a و b يعبران عن معاملات تستخدم لتصحيح عدد المولات في البسط والمقام بالنسبة لل $analyte$. فمثلاً ، عند ترسيب الكلور على صورة $AgCl$ ، بحسب المعادلة:



فإن التعويض في العلاقة أعلاه يعطي:

$$GF = \left(\frac{a}{b}\right) * \left(\frac{FW Cl_2}{FW AgCl}\right)$$

لكن ، بالنظر إلى البسط فإن كل مول من ال Cl_2 يحتوي على 2 مول من ال Cl ، بينما في المقام كل مول من ال $AgCl$ يحتوي على مول واحد من ال Cl ، وعليه فإننا بحاجة لضرب عدد المولات في المقام في 2 ، وذلك لمساواة عدد المولات في البسط والمقام ، وعليه فإن:

$$\frac{a}{b} = \frac{1}{2}$$

ويصبح العامل الوزني:

$$GF = \left(\frac{1}{2}\right) * \left(\frac{FW Cl_2}{FW AgCl}\right)$$

وبعد حساب العامل الوزني ، يمكن الوصول إلى وزنة ال $analyte$ من العلاقة:

$$\text{weight of analyte} = \text{weight of precipitate} * GF$$

وبالرغم مما يبدو عليه الأمر من بساطة الحسابات بهذه الطريقة ، إلا أنها لا تصلح إلا للمسائل المباشرة ، بينما سيكون الأمر صعباً جداً في حالات المسائل غير المباشرة. أضف إلى ذلك أن مسائل التحليل الوزني تعتبر من أنواع المسائل الكمية التامة المتعلقة بمادة واحدة ، وقد تمرسنا في حسابات هذا النوع من المسائل باستخدام مفهوم ال $mmol$ ، وسنستمر بنفس الطريقة ،

حيث لا داعي لحفظ أية مصطلحات جديدة غير لازمة البتة ، وربما كانت عائناً جوهرياً في بعض الأحيان.

أمثلة:

1. The chloride (AW = 35.45 g/mol) in a 0.5342 g sample was precipitated as AgCl (FW = 143.3 g/mol), weighing 0.3321 g. Find percentage chloride in the sample.

$$mmol Cl = mmol AgCl$$

$$\frac{mg Cl}{AW} = \frac{mg AgCl}{FW}$$

$$\frac{mg Cl}{35.45} = \frac{332.1}{143.3}$$

$$mg Cl = 82.2$$

$$\%Cl = \frac{82.2 mg}{534.2 mg} * 100\% = 15.4\%$$

2. What weight of AgNO₃ (FW = 169.9 g/mol) is needed to quantitatively precipitate the chloride in a 200 mL of 0.020 M BaCl₂ (FW = 208.2 g/mol)? What is the weight of the AgCl (FW = 143.3 g/mol) precipitate?

- a. Weight of AgNO₃

$$mmol Ag^+ = mmol Cl = AgNO_3$$

$$mmol AgNO_3 = mmol Cl$$

$$mmol Cl = M_{Cl^-} * V_{mL, Cl^-}$$

$$mmol Cl = 2 * 0.020 * 200 = 8.0$$

$$\frac{mg AgNO_3}{169.9} = 8.0$$

$$mg AgNO_3 = 1359.2$$

- b. Weight of precipitate

$$mmol AgCl = mmol Cl$$

$$\frac{mg AgCl}{143.3} = 8.0$$

$$mg AgCl = 1146.4$$

3. Assume that excess AgNO_3 was added to a 2.2226 g of a sample containing CrO_4^{2-} . if a 0.3251 g of Ag_2CrO_4 (FW = 331.73g/mol) was obtained, calculate % Cr_2O_3 in the sample.

أول شيء يجب أن نفعله هو بناء علاقة نسبية لعدد مولات الراسب إلى المادة التي نرغب بتعيينها ، والمشتقة تركيبياً من الراسب. ومن الممكن كتابة المعادلة التالية:



ويجب ملاحظة أننا ضربنا عدد مولات الراسب في 2 وذلك لأن مول واحد منه يحتوي على مول واحد من الكروم ، بينما الطرف الآخر من المعادلة يحتوي على 2 مول من الكروم ، لهذا يجب في البداية وزن المعادلة بالنسبة للمادة المراد تحليلها ، ولا داعي للانتباه للمواد أو المكونات الأخرى ، لأننا مهتمون فقط بحساب المادة المجهولة:

والآن نكتب العلاقة الخاصة بعدد المولات ، وذلك كما يلي:

من الواضح أن عدد مولات الـ Ag_2CrO_4 هو 2 ، بينما عدد مولات Cr_2O_3 هو 1 ، وهذا يعني أن عدد مولات الـ Ag_2CrO_4 ضعف عدد مولات الـ Cr_2O_3 (FW = 152.3 g/mol) . أو:

$$\text{mmol Ag}_2\text{CrO}_4 = 2 * \text{mmol Cr}_2\text{O}_3$$

أو ببساطة ، نأخذ طرفي المعادلة كما هما ونقسم كل طرف على عدد مولاته ، كما يلي:

$$\text{mmol Cr}_2\text{O}_3 = \frac{1}{2} \text{mmol Ag}_2\text{CrO}_4$$

وفي الحالتين نحصل على نفس المعادلة أعلاه. والآن تعتبر المسألة منتهية ، حيث أن علينا أن نعوض باستخدام علاقة الـ mmol المعروفة:

$$\frac{\text{mg Cr}_2\text{O}_3}{\text{FW}(\text{Cr}_2\text{O}_3)} = \frac{1}{2} * \frac{\text{mg Ag}_2\text{CrO}_4}{\text{FW}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}$$

$$\frac{\text{mg Cr}_2\text{O}_3}{152.3} = \frac{1}{2} * \frac{325.1}{331.73}$$

$$\text{mg Cr}_2\text{O}_3 = 74.6$$

$$\%Cr_2O_3 = \frac{74.6 \text{ mg}}{2222.6 \text{ mg}} * 100\% = 3.4\%$$

وهناك مسائل من نوع آخر يتم من خلالها حساب ال atomic weight لأحد مكونات الراسب ، وقد تم استخدام الطريقة لتحديد ال atomic weights للعديد من عناصر الجدول الدوري ، وفيما يلي مثال على ذلك:

4. A 0.5000 g of pure lead wire was dissolved in nitric acid and Pb^{2+} was precipitated as $PbSO_4$ (FW ($PbSO_4$) = (FW(Pb) + 96.00 g/mol). Find the atomic weight of Pb if the precipitate weighed 0.7318 g.

$$\text{mmol Pb} = \text{mmol PbSO}_4$$

$$\frac{\text{mg Pb}}{AW(Pb)} = \frac{\text{mg PbSO}_4}{FW(Pb) + FW(SO_4)}$$

$$\frac{500.0}{AW(Pb)} = \frac{731.8}{FW(Pb) + 96.00}$$

$$AW \text{ of Pb} = 207.08 \text{ g/mol}$$

ومن الممكن أيضاً النظر في مسألة مشابهة يتم فيها استخدام مركب نقي للعنصر ، بغرض حساب الوزن الذري له:

5. Silver in a 0.7877 g of pure silver nitrate ($AgNO_3$, FW = ??, Assuming atomic weight of silver is unknown) was dissolved and treated with excess NaBr where Ag^+ was precipitated as $AgBr$ (AW (Br) = 79.9 g/mol). Find the atomic weight of Ag if the precipitate weighed 0.8706 g. (assume the atomic weights of N and O are 14.000 and 16.000 g/mol, respectively)

$$\text{mmol Ag} = \text{mg AgBr}$$

$$\text{mmol AgNO}_3 = \text{mg Ag}$$

$$\text{mmol AgNO}_3 = \text{mg AgBr}$$

$$\frac{mg\ AgNO_3}{FW\ AgNO_3} = \frac{mg\ AgBr}{FW\ AgBr}$$

$$\frac{787.7}{AW\ Ag + (14.00 + 3 \times 16.00)} = \frac{870.1}{AW\ Ag + 79.9}$$

$$FW\ AgNO_3 = 169.990\ g/mol$$

AW of silver = 108.0 g/mol

الفصل الخامس

الاتزان في محاليل الأحماض والقواعد

في البداية ، لعله من المفيد مراجعة النظريات المختلفة التي تعرف ماهية الحمض والقاعدة ، حيث توجد عدة نظريات نسردها بالترتيب ، وذلك كما يلي:

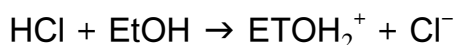
1. نظرية السيد أرهينيوس (Arrhenius theory)

في هذه النظرية يعتبر السيد أرهينيوس أن الحمض هو المادة التي تتفكك في الماء لتعطي أيون الهيدروجين ، أما القاعدة فهي المادة التي تتفكك في الماء لتعطي أيون الهيدروكسيد. فال HCl وال HOAc وال H_2CO_3 وغيرها من الأحماض تعتبر أحماضاً لأنها تعطي أيونات ال H^+ عندما تتفكك في الماء. بينما القواعد مثل ال NaOH وال KOH وال $Ba(OH)_2$ والأمونيا وغيرها من القواعد ، فهي تعتبر قواعد لأنها تعطي أيونات ال OH^- عند تفككها في الماء.

2. نظرية السيد فرانكلين (Franklin theory)

حيث أن المذيب قد لا يكون ماء طوال الوقت ، أو في جميع الحالات ، فقد عالجت نظرية السيد فرانكلين هذه المسألة من خلال تعريف ماهية الحمض والقاعدة في المذيبات التي يمكن أن تتأين ، مثل الكحولات. وقد عرف السيد فرانكلين الحمض على أنه المادة التي تعطي الأيون الموجب من المذيب (cation) ، بينما القاعدة فعرّفها على أنها المادة التي تعطي الأيون السالب من المذيب (anion).

فمثلاً ، ال HCl في الإيثانول يعطي:



وعليه ، فإن ال HCl يعتبر حمض ، لأنه أعطى الأيون الموجب من المذيب. وعلى الجانب الآخر فإن قاعدة مثل ال NaOH تعتبر قاعدة لأنها تعطي الأيون السالب من المذيب ، كما في المعادلة:



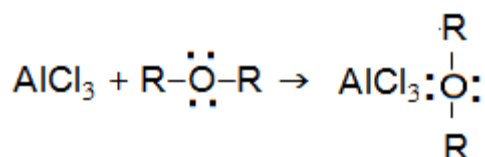
3. نظرية السيدان برونستد ولوري (Bronsted-Lowry theory)

في هذه النظرية ، يتحدث أصحابها عن تعريف الحمض والقاعدة ، ليس فقط في الماء أو المذيبات المتأينة ، ولكن في أي مذيب ، حتى لو لم يتأين ، مثل الهكسان والبنزين ورابع كلوريد الكربون وغيرها. أما تعريف الحمض بحسب هذه النظرية فهو أي مادة تعطي H^+ في المذيب ، بينما القاعدة هي أي مادة تقبل (H^+ أو تأخذ) في المحلول. وعليه (في أي مذيب) يعتبر ال HCl حمض لأنه يعطي H^+ ، بينما تعتبر مادة كالأمونيا قاعدة لأنها تأخذ H^+ من المحلول. كما أوضحت هذه النظرية أن لكل حمض قاعدة مرافقة له ، ولكل قاعدة حمض مرافق لها ، وهو المفهوم الذي سنستخدمه في المستقبل لتوضيح قوة الحمض والقاعدة وارتباط ذلك بطبيعة المرافق. فمثلاً ، حمض مثل ال HOAc له قاعدة مرافقة هي ال OAc^- ، وقاعدة مثل الأمونيا لها حمض مرافق هو ال NH_4^+ ، مع العلم أن الفرق بين الحمض ومرافقه ، أو القاعدة ومرافقها هو دائماً H^+ واحد. ومن ذلك نفهم أن مرافق حمض ال H_2CO_3 هو ال HCO_3^- وليس ال CO_3^{2-} ، على سبيل المثال.

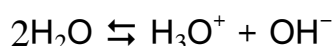
4. نظرية السيد لويس (Lewis theory)

في بعض الأحيان ، تواجهنا مشكلة عويصة حيث أن مادة مثل ال AlCl_3 لها خواص حامضية ، بينما لا تمتلك أي H^+ لتعطيها ، ومادة مثل الإيثر تنصرف كقاعدة ، بالرغم من عدم قدرتها على إعطاء أيونات هيدروكسيد!! من أجل ذلك تحتل نظرية السيد لويس مكانة خاصة ، حيث تم تعريف الحمض على أنه المادة التي تقبل إلكترونات ، بينما القاعدة هي المادة التي تعطي إلكترونات ، بغض النظر عن المذيب وطبيعته.

فمثلاً ، نلاحظ أن ال AlCl_3 هو حمض لأنه يقبل إلكترونات من مادة كإيثر أو الماء ، وفي هذه الحالة يتصرف الإيثر والماء كقاعدة (لأنه يعطي إلكترونات):



وحيث أننا سندرس اتزانات الأحماض والقواعد في المحاليل المائية فقط ، فلعله من المفيد النظر إلى تفكك الماء ، حيث:



ومن ثابت الاتزان ، يمكن القول:

$$k = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

وحيث أن تركيز الماء ثابت (حوالي 56 M) ، فإنه يمكن الوصول إلى العلاقة:

$$k_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

ويسمى ثابت الاتزان k_w ثابت اتزان الماء ، أو ثابت التفكك التلقائي للماء (autoprotolysis constant of water). ومن الجدير بالذكر أن قيمة ثابت اتزان الماء (k_w) عند 25°C تبلغ 10^{-14} . وتتغير هذه القيمة بتغير درجة الحرارة ، إلا أننا سنستخدم هذه القيمة دائماً في حل المسائل ، على أساس أننا نعالج تلك المسائل عند درجة الحرارة المذكورة.

أيضاً لتسهيل كتابة النصوص ، فإننا سنستخدم $[\text{H}^+]$ بدلاً من استخدامنا لـ $[\text{H}_3\text{O}^+]$ ، مع علمنا أن أيون الهيدروجين لا يمكن أن يوجد في الماء دون ارتباطه بعدد من جزيئات الماء. وعليه يمكن كتابة المعادلة:

$$k_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

أو أن:

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

ومنها:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

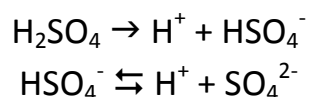
والآن ، لنبدأ بدراسة المحاليل المختلفة للأحماض والقواعد ، حيث سندرس الأنواع التالية:

1. الأحماض والقواعد القوية
2. أملاح الأحماض والقواعد القوية
3. الأحماض الضعيفة أحادية الهيدروجين ، والقواعد الضعيفة أحادية القاعدية
4. أملاح الأحماض والقواعد الأحادية الضعيفة
5. المحاليل المنظمة
6. الأحماض متعددة الهيدروجين ، والقواعد متعددة القاعدية
7. أملاح الأحماض متعددة الهيدروجين
8. مخاليط الأحماض ومخاليط القواعد المختلفة
9. أجزاء الحمض المختلفة عند pH معينة

الأحماض والقواعد القوية

يمكن تعريف الحمض القوي بأنه الحمض الذي يتفكك بنسبة 100% في الماء ، وبالمثل يمكن تعريف القاعدة القوية على أنها القاعدة التي تتفكك بنسبة 100% في الماء ، أما ما عدا ذلك من الأحماض والقواعد فهي ضعيفة. والأحماض القوية المعروفة محدودة ، ويجب تذكرها ، وهي:

HCl, HBr, HI, HNO₃, HClO₄ إضافة إلى الـ H₂SO₄ (فقط التفكك الأول ، أما التفكك الثاني فضعيف):



أما القواعد القوية ، فهي أيضاً محدودة ، وهي تلك التي تذوب في الماء وتحتوي على أيون الـ OH⁻ ، مثل:

NaOH or MOH حيث M عنصر من عناصر المجموعة الأولى ، وكذلك الـ Ba(OH)₂ وأمثالها من هيدروكسيدات العناصر الذائبة ، أما ما عداها فكلها قواعد ضعيفة ، وبالذات مشتقات الأمونيا والأمينات.

حساب الرقم الهيدروجيني للأحماض والقواعد القوية

1. Find the $[H^+]$ of a 0.1 M HCl solution.

$$[H^+]_{\text{soln}} = [H^+]_{\text{HCl}} + [H^+]_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$[H^+]_{\text{soln}} = 0.1 + [OH^-]$$

Equation:



Before equil		0.1		0
Reaction	H_2O	\rightleftharpoons	H^+	$+$ OH^-
After equil			$0.1 + x$	x

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

$$10^{-14} = (0.1 + x)(x)$$

ومن الواضح أن x هي قيمة الـ OH^- وتساوي قيمة الـ H^+ القادم من الماء ، وحيث أن:

1. لا يعقل أن يكون المحلول حمضياً في حالة وجود كمية محترمة من الـ OH^- ، ولذلك فإن قيمة x ستكون مهملة

2. يعطي الماء كمية قليلة من الـ H^+ ، لكن في وجود أيون الـ H^+ المشترك فإن تفكك الماء يقل بشكل كبير ، وبالتالي فإن كمية الـ H^+ القادمة من الماء ستكون قليلة جداً ، أي أن قيمة x ستكون مهملة

وبالتعويض في المعادلة باعتبار أن $0.1 \gg x$ يمكن الحصول على قيمة x ، حيث:

$$10^{-14} = (0.1)(x)$$

$$x = 10^{-13}$$

وبالتعويض يمكن الوصول إلى أن الخطأ النسبي قليل جداً:

$$RE = \frac{10^{-13}}{0.1} * 100\% = \text{very small value}$$

وبالتالي فإن قيمة الـ H^+ والـ OH^- في المحلول تساوي:

$$[H^+] = 0.1 \text{ M}$$

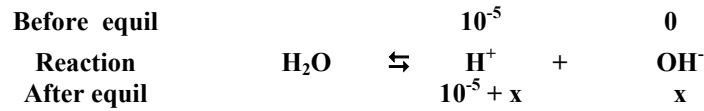
$$[OH^-] = 10^{-13} \text{ M} = [H^+]_{H_2O}$$

2. Find the pH of a 10^{-5} M HNO_3 solution.

هذا الحمض هو أحد الأحماض القوية ، أي أن ال H^+ القادمة منه تساوي تركيز الحمض ، ومن الممكن حل المسألة كما هو الحال في المسألة السابقة ، حيث:

$$[H^+]_{\text{soln}} = [H^+]_{HNO_3} + [H^+]_{H_2O}$$

$$[H^+]_{\text{soln}} = 10^{-5} + [OH^-]$$



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

$$10^{-14} = (10^{-5} + x)(x)$$

ومن الواضح أن x هي قيمة ال OH^- وتساوي قيمة ال H^+ القادم من الماء ، وحيث أن:

1. لا يعقل أن يكون المحلول حمضياً في حالة وجود كمية محترمة من ال OH^- ، ولذلك

فإن قيمة x ستكون مهملة

2. يعطي الماء كمية قليلة من ال H^+ ، لكن في وجود أيون ال H^+ المشترك فإن تفكك

الماء يقل بشكل كبير ، وبالتالي فإن كمية ال H^+ القادمة من الماء ستكون قليلة جداً ،

أي أن قيمة x ستكون مهملة

وبالتعويض في المعادلة باعتبار أن $x \gg 10^{-5}$ يمكن الحصول على قيمة x وتساوي:

$$10^{-14} = (10^{-5})(x)$$

$$x = 10^{-9}$$

وبالتعويض يمكن الوصول إلى أن الخطأ النسبي قليل:

$$RE = \frac{10^{-9}}{10^{-5}} * 100\% = 0.01\%$$

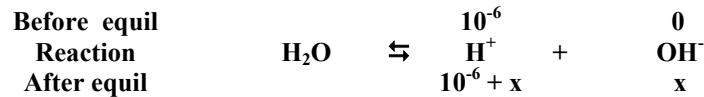
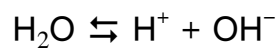
وبالتالي فإن قيمة الـ H^+ والـ OH^- في المحلول تساوي:

$$[H^+] = 10^{-5} \text{ M}, \text{pH} = 5$$

$$[OH^-] = 10^{-9} \text{ M} = [H^+]_{H_2O}$$

3. Find the pH of a 10^{-6} M HClO_4 solution.

هذا الحمض هو أحد الأحماض القوية ، أي أن الـ H^+ القادمة من الحمض تساوي تركيز الحمض ، ومن الممكن حل المسألة كما هو الحال في المسألة السابقة ، حيث:



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

$$10^{-14} = (10^{-6} + x)(x)$$

ومن الواضح أن x هي قيمة الـ OH^- وتساوي قيمة الـ H^+ القادم من الماء ، وحيث أن:

1. لا يعقل أن يكون المحلول حمضياً في حالة وجود كمية محترمة من الـ OH^- ، ولذلك

فإن قيمة x ستكون مهملة

2. يعطي الماء كمية قليلة من الـ H^+ ، لكن في وجود أيون الـ H^+ المشترك فإن تفكك

الماء سيقبل بشكل كبير ، وبالتالي فإن كمية الـ H^+ القادمة من الماء ستكون قليلة جداً ،

أي أن قيمة x ستكون مهملة

وبالتعويض في المعادلة باعتبار أن $x \gg 10^{-6}$ يمكن الحصول على قيمة x وتساوي:

$$10^{-14} = (10^{-6})(x)$$

$$x = 10^{-8}$$

وبالتعويض يمكن الوصول إلى أن الخطأ النسبي قليل:

$$RE = \frac{10^{-8}}{10^{-6}} * 100\% = 1.0\%$$

وبالتالي فإن قيمة الـ H^+ والـ OH^- في المحلول تساوي:

$$[H^+] = 10^{-6} \text{ M}, \text{pH} = 6$$

$$[OH^-] = 10^{-8} \text{ M} = [H^+]_{H_2O}$$

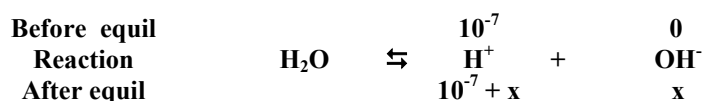
لكن لننظر الآن إلى حل المسألة التالية حيث يقل تركيز الـ H^+ عن 10^{-6} M :

4. Find the pH of a 10^{-7} M HCl solution.

هذا الحمض هو حمض قوي ، أي أن الـ H^+ القادمة من الحمض تساوي تركيز الحمض ، ومن الممكن حل المسألة كما هو الحال في المسألة السابقة ، حيث:

$$[H^+]_{\text{soln}} = [H^+]_{\text{HCl}} + [H^+]_{H_2O}$$

$$[H^+]_{\text{soln}} = 10^{-7} + [OH^-]$$



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

$$10^{-14} = (10^{-7} + x)(x)$$

ومن الواضح أن x هي قيمة الـ OH^- وتساوي قيمة الـ H^+ القادم من الماء ، وحيث أن كمية الـ H^+ القادمة من الحمض تقريباً تساوي كمية الـ H^+ القادمة من الماء (في غياب الحمض) ، لذا ليس من الحكمة إلغاء قيمة الـ H^+ القادمة من الماء ، والتي تساوي الـ OH^- ، إلا أننا سنحاول حل المسألة باتباع نفس الخطوات المستخدمة في حل المسائل السابقة.

وبالتعويض في المعادلة باعتبار أن $x \gg 10^{-7}$ يمكن الحصول على قيمة x وتساوي:

$$10^{-14} = (10^{-7})(x)$$

$$x = 10^{-7}$$

وبالتعويض يمكن الوصول إلى أن الخطأ النسبي كبير ، ولا يمكن التسامح معه:

$$RE = \frac{10^{-7}}{10^{-7}} * 100\% = 100\%$$

وبالتالي فإنه لا يمكن قبول الفرضية ، ويجب حل المعادلة التربيعية لإيجاد قيمة الـ H^+ والـ OH^- في المحلول.

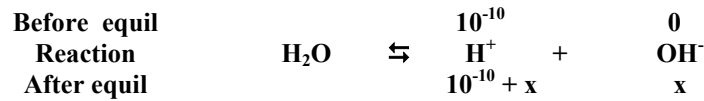
ولننظر إلى المسألة التالية لفهم المراد بشكل أفضل:

5. Find the pH of a 10^{-10} M HCl solution.

هذا الحمض هو حمض قوي ، أي أن الـ H^+ القادمة من الحمض تساوي تركيز الحمض ، ومن الممكن حل المسألة كما هو الحال في المسائل السابقة ، حيث:

$$[H^+]_{\text{soln}} = [H^+]_{\text{HCl}} + [H^+]_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$[H^+]_{\text{soln}} = 10^{-10} + [OH^-]$$



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

$$10^{-14} = (10^{-10} + x)(x)$$

وبالتعويض في المعادلة باعتبار أن $x \gg 10^{-10}$ يمكن الحصول على قيمة x وتساوي:

$$10^{-14} = (10^{-10})(x)$$

$$x = 10^{-4}$$

وبالتعويض يمكن الوصول إلى أن الخطأ النسبي كبير جداً:

$$RE = \frac{10^{-4}}{10^{-7}} * 100\% = 10^5\%$$

وبالتالي فإنه لا يمكن قبول الفرضية ، حيث أن الخطأ النسبي كبير جداً جداً ، بل إن قيمته توحي بأن عكس الفرضية هو الصحيح ، وهو ما يظهر أيضاً من القيم ، والآن لنعكس الفرضية ونفرض أن الـ $x \gg 10^{-10}$ ، ومن ثم لنقم بالتعويض:

$$10^{-14} = (10^{-10} + x)(x)$$

$$10^{-14} = (x)(x)$$

ومنها:

$$x = 10^{-7}$$

وبالتعويض يمكن الوصول إلى الخطأ النسبي:

$$RE = \frac{10^{-10}}{10^{-7}} * 100\% = 0.1\%$$

وهو خطأ نسبي قليل جداً مما يؤكد صحة الفرضية ، وبالتالي فإن قيمة الـ H^+ والـ OH^- في المحلول تساوي:

$$[H^+] = 10^{-7} M$$

$$[OH^-] = 10^{-7} M$$

مما يعني أن جل الـ H^+ في المحلول هو الـ H^+ القادم من الماء ، أما الـ H^+ القادم من الحمض فهو قيمة مهملة بالنسبة إلى الـ H^+ القادم من الماء.

ويمكن تطبيق نفس الأسلوب لحل المسائل في حالة القواعد القوية ، حيث يكون فيها قيمة تركيز الـ OH^- يساوي تركيز القاعدة في القواعد أحادية الـ OH^- ، أما في القواعد ثنائية الـ OH^- فيكون تركيز الـ OH^- فيها ضعف تركيز القاعدة ، وهكذا.

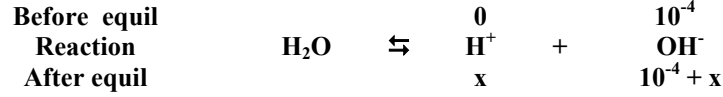
مثال:

6. Find the pH of a $10^{-4} M Ba(OH)_2$ solution.

يعتبر الـ $Ba(OH)_2$ قاعدة قوية ، وفيها تركيز الـ OH^- يساوي ضعف تركيز الـ $Ba(OH)_2$ لأن كل مول من الـ $Ba(OH)_2$ يحتوي على 2 مول من الـ OH^- ، أو أن عدد مولات الـ OH^- في الـ $Ba(OH)_2$ يساوي ضعف عدد مولات الـ $Ba(OH)_2$. ومن الممكن حل المسألة بنفس الطريقة التي عالجنا فيها المسائل السابقة ، لكن يجب أن نتنبه أن تركيز الـ OH^- يساوي $2 * 10^{-4} M$:

$$[\text{OH}^-]_{\text{soln}} = [\text{OH}^-]_{\text{Ba(OH)}_2} + [\text{OH}^-]_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$[\text{OH}^-]_{\text{soln}} = 2 \times 10^{-4} + [\text{H}^+]$$



$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

$$10^{-14} = (x)(2 \times 10^{-4} + x)$$

ومن الواضح أن x هي قيمة الـ H^+ وتساوي قيمة الـ OH^- القادم من الماء ، وحيث أن:

1. لا يعقل أن يكون المحلول قاعدياً في حالة وجود كمية محترمة من الـ H^+ ، ولذلك فإن

قيمة x ستكون مهملة

2. يعطي الماء كمية قليلة من الـ OH^- لكن في وجود أيون الـ OH^- المشترك فإن تفكك

الماء يقل بشكل كبير ، وبالتالي فإن كمية الـ OH^- القادمة من الماء ستكون قليلة جداً

، أي أن قيمة x ستكون مهملة

وبالتعويض في المعادلة باعتبار أن $x \gg 2 \times 10^{-4}$ يمكن الحصول على قيمة x ، حيث:

$$10^{-14} = (x)(2 \times 10^{-4})$$

$$x = 5 \times 10^{-9}$$

وبالتعويض يمكن الوصول إلى أن الخطأ النسبي قليل:

$$RE = \frac{5 \times 10^{-9}}{10^{-5}} \times 100\% = 0.05\%$$

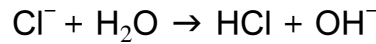
مما يؤكد صحة الفرضية ، وبالتالي فإن قيمة الـ H^+ والـ OH^- في المحلول تساوي:

$$[\text{H}^+] = 5 \times 10^{-9} \text{ M} = [\text{OH}^-]_{\text{H}_2\text{O}}$$

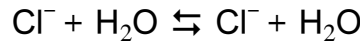
$$[\text{OH}^-] = 2 \times 10^{-4} \text{ M}$$

أملاح الأحماض والقواعد القوية

في الواقع يمكن القول أن أملاح الأحماض القوية هي تلك المرافقات المرتبطة بال H^+ للأحماض القوية ، وهي ال Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , and ClO_4^- ، وبالمناسبة فإن هذه المرافقات قاعدية ، وهي ضعيفة للغاية لدرجة أنها لا تتفاعل مع الماء ، وبالتالي لا ينتج عنها أي OH^- ، فمثلاً:

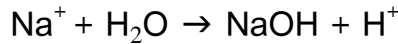


هو تفاعل لا يتم ، لأن الناتج هو HCl ومن المعروف أن ال HCl حمض قوي لا يوجد على الصورة الجزيئية في الماء ، وعليه فالإتزان يجب أن يكون:

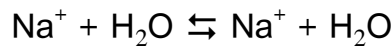


أي أن الماء يبقى متعادلاً في وجود المرافقات القاعدية المشتقة من الأحماض القوية.

كذلك ، فإن المرافقات الحمضية المرتبطة بالقواعد القوية (مثل ال Na^+ , K^+ , Ca^{2+} وأيونات المعادن الأخرى) ، تعتبر مرافقات حمضية ضعيفة جداً ، بمعنى أنها لا تتفاعل مع الماء أيضاً ، فمثلاً التفاعل:



هو تفاعل لا يتم ، لأن الناتج هو NaOH ومن المعروف أن ال NaOH قاعدة قوية لا يمكن أن تتواجد على الصورة الجزيئية في الماء ، وعليه فالإتزان يجب أن يكون:



أي أن الماء يبقى متعادلاً في وجود المرافقات الحمضية المشتقة من القواعد القوية. وهذا يعني أن أيونات المرافقات القاعدية المرتبطة بالأحماض القوية ، والمرافقات الحمضية المرتبطة بالقواعد القوية تبقى في المحلول كأيونات متفرجة (spectator ions) ، ولا تؤثر على تعادل المحلول أي يبقى $[H^+]_{H_2O} = [OH^-]_{H_2O}$.

لكن يجب عدم إغفال تأثير تلك الأيونات على قيمة ال pH (تركيز ال H^+ يساوي دائماً تركيز ال OH^- في وجود تلك الأيونات) ، حيث أن لتلك الأيونات تأثير ال diverse ions ، والتي تسهم في زيادة تركيز النواتج ، مع الإشارة إلى تساوي تركيز أيونات الماء.

كما يمكن القول أن الأحماض القوية تعتبر قوية نظراً للضعف الشديد في قاعدية المرافق القاعدي المرتبط بها ، كما أن القواعد القوية تعتبر قوية نظراً للضعف الشديد في حموضية المرافق الحامضي المرتبط بها.

الأحماض والقواعد الضعيفة

على خلاف الأحماض والقواعد القوية ، فإن الأحماض والقواعد الضعيفة لا تتفكك بنسبة 100% في الماء ، وهي ضعيفة نظراً لأن المرافق للحمض الضعيف يعتبر قاعدة لها قوة معتبرة (تستطيع التفاعل مع الماء ، وبالتالي تؤثر على تركيز أيون الهيدروجين في المحلول) ، وأن الشق الحمضي المرافق للقاعدة الضعيفة له أيضاً قوة معتبرة (أي أنه يتفاعل مع الماء ، وبالتالي يؤثر على تركيز أيون الهيدروجين في المحلول). فالأحماض الضعيفة هي جميع الأحماض عدا أولئك المذكورين في الفقرة الماضية ، وكذلك فإن القواعد الضعيفة هي جميع القواعد عدا تلك التي تم وصفها في الفقرة الماضية أيضاً.

وحيث أن تلك المواد ضعيفة التفكك في الماء (بحسب قيمة ثابت الاتزان لكل منها) ، فإن حساب قيمة تركيز أيون الهيدروجين يتطلب استخدام علاقة ثابت الاتزان ، مع مراعاة أن قيمة الثابت تكون أقل من 100 ، مما يدعونا لاعتبار تركيز النواتج قيمة مهملة بالنسبة لتركيز المتفاعلات ، وبالتالي يمكن إهمال الأولى بالمقارنة مع الثانية لتسهيل الحسابات ، كما رأينا في حسابات الفصل الخاص بالاتزان.

أمثلة:

1. Find the $[H^+]$ of a 0.1 M NH_3 ($K_b = 1.8 \times 10^{-5}$) solution.

$$[OH^-]_{\text{soln}} = [OH^-]_{NH_3} + [OH^-]_{H_2O}$$

لاحظ أنه لا يمكننا التعويض عن تركيز الهيدروكسيد الناتج عن الأمونيا بتركيز الأمونيا ، لأن الأمونيا هي قاعدة ضعيفة. لكن يمكن القول أن تركيز الـ OH^- القادم من الماء يعتبر كمية مهملة بالمقارنة مع تركيز الهيدروكسيد الناتج عن الأمونيا ، للأسباب التالية:

1) تركيز الهيدروكسيد القادم من الماء يساوي تركيز الـ H^+ في المحلول ، وحيث أن المحلول قاعدي فإنه لا يعقل أن يكون تركيز الـ H^+ ذا بال ، ومن المؤكد أنه يمكن إهمال تركيز الـ H^+ في المحلول القاعدي.

(2) في الأصل ، يمكن اعتبار تركيز الهيدروكسيد القادم من الماء مهملاً ، لأن ثابت تفكك الماء قليل للغاية. وفي وجود الأيون المشترك (ال OH^- الناتج عن الأمونيا) ، فإن تفكك الماء يقل بشكل ملحوظ ، مما يؤكد أن كمية ال OH^- القادمة من الماء يمكن إهمالها.

ولحل المسألة ، نقوم بداية بكتابة المعادلة ، وبناء جدول الحل ، وذلك كما يلي:



$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

$$1.8 * 10^{-5} = \frac{x * x}{0.1 - x}$$

وكالعادة ، لتسهيل حل المسألة من المبرر أن نفترض أن $0.1 \gg x$ ، وبحل المعادلة نحصل على قيمة x ، حيث $x = 1.3 * 10^{-3}$ ، ومن الضروري حساب الخطأ النسبي لفرضيتنا ، وذلك كما يلي:

$$\text{Relative error} = \frac{3.3 * 10^{-3}}{0.1} * 100\% = 1.3\%$$

وعليه ، بما ان الخطأ النسبي أقل من 5% فإن فرضيتنا (أن $0.1 \gg x$ صحيحة) ، وبالتالي فإن $x = [\text{OH}^-]$ ، حيث:

$$[\text{OH}^-] = 1.3 * 10^{-3} \text{ M}$$

ومن الممكن الآن حساب قيمة ال $[\text{H}^+]$ (وهي تساوي تركيز الهيدروكسيد القادم من الماء) من المعادلة:

$$10^{-14} = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

$$10^{-14} = [\text{H}^+] * 1.34 * 10^{-3}$$

$$[\text{H}^+] = 7.5 * 10^{-12} \text{ M} = [\text{OH}^-]_{\text{H}_2\text{O}}$$

وهي بالفعل قيمة مهمة للغاية بالمقارنة مع تركيز الهيدروكسيد القادم من الأمونيا.

2. Find the $[H^+]$ of a 0.1 M weak acid, HA, solution, where $K_a = 1.1 \cdot 10^{-4}$.

$$[H^+]_{\text{soln}} = [H^+]_{\text{HA}} + [H^+]_{\text{H}_2\text{O}}$$

لاحظ أنه لا يمكننا التعويض عن تركيز الـ H^+ الناتج عن الحمض بتركيز الحمض ، لأن الـ HA حمض ضعيف ، لكن يمكن القول أن تركيز الـ H^+ القادم من الماء يعتبر كمية مهمة بالمقارنة مع تركيز الـ H^+ الناتج عن الحمض ، للأسباب التالية:

(1) تركيز الـ H^+ القادم من الماء يساوي تركيز الـ OH^- في المحلول ، وحيث أن المحلول حمضي فإنه لا يعقل أن يكون تركيز الـ OH^- ذا بال ، ومن المؤكد أنه يمكن إهمال تركيز الـ OH^- في المحلول الحمضي.

(2) في الأصل ، يمكن اعتبار تركيز الـ H^+ القادم من الماء مهماً ، لأن ثابت تفكك الماء قليل للغاية. وفي وجود الأيون المشترك (الـ H^+ الناتج عن الحمض) ، فإن تفكك الماء يقل بشكل ملحوظ ، مما يؤكد أن كمية الـ H^+ القادمة من الماء مهمة.

ولحل المسألة ، نقوم بداية بكتابة المعادلة ، وبناء جدول الحل ، وذلك كما يلي:



$$K_b = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

$$1.1 \cdot 10^{-4} = \frac{x \cdot x}{0.1-x}$$

وكالعادة ، لتسهيل حل المسألة نفترض أن $0.1 \gg x$ ، ومن حل المعادلة نحصل على قيمة x ، حيث $x = 3.3 \cdot 10^{-3}$ ، ومن الضروري حساب الخطأ النسبي لفرضيتنا ، وذلك كما يلي:

$$\text{Relative error} = \frac{3.3 \cdot 10^{-3}}{0.1} \cdot 100\% = 3.3\%$$

وعليه ، بما ان الخطأ النسبي أقل من 5% فإن فرضيتنا أن $x \gg 0.1$ صحيحة ، وبالتالي فإن x $[H^+] =$ ، حيث:

$$[H^+] = 3.3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

ومن الممكن الآن حساب قيمة الـ $[OH^-]$ (وتساوي تركيز الـ H^+ القادم من الماء) ، من المعادلة:

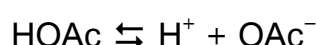
$$10^{-14} = [H^+][OH^-]$$

$$10^{-14} = 3.3 \cdot 10^{-3} \cdot [OH^-]$$

$$[OH^-] = 3.0 \cdot 10^{-12} \text{ M} = [H^+]_{H_2O}$$

أملاح الأحماض والقواعد الضعيفة

ذكرنا فيما سبق أن لكل حمض مرافق قاعدي ، ولكل قاعدة مرافق حمضي (acid-base conjugate) ، ومن المهم أن نتذكر هنا أن ما يجعل الحمض ضعيفاً هو ارتباطه بمرافق قاعدي قوي (أي يتفاعل مع الماء ليعطي هيدروكسيد) ، وما يجعل القاعدة ضعيفة هو ارتباطها بمرافق حمضي قوي (أي يتفاعل مع الماء ليعطي H^+). لذلك فمن المتوقع أن تكون محاليل أملاح الأحماض والقواعد الضعيفة قاعدية أو حمضية أو متعادلة ، بحسب ماهية الشق المكمل للملح. لكن قبل الاستفاضة في هذا الموضوع ، دعونا ننظر إلى الاتزان الحاصل لحمض ضعيف ومرافقه (ومثله أيضاً القاعدة الضعيفة ومرافقها):



$$k_a = \frac{[H^+][OAc^-]}{[HOAc]}$$



$$k_b = \frac{[OH^-][HOAc]}{[OAc^-]}$$

والآن ، لنحاول إيجاد حاصل الضرب:

$$k_a * k_b = \frac{[H^+][OAc^-]}{[HOAc]} * \frac{[OH^-][HOAc]}{[OAc^-]}$$

$$k_a * k_b = [H^+][OH^-] = k_w = 10^{-14}$$

وعليه ، فإنه يمكن الحصول على قيمة ثابت الاتزان للمرافق الحمضي أو القاعدي ، من العلاقة:

$$k_a * k_b = 10^{-14}$$

لكن يجب أن ننتبه أن تلك العلاقة صحيحة فقط لل acid-base conjugates. وهناك نوعان من أنواع أملاح الأحماض والقواعد الضعيفة بحسب تكوينها:

1. الأملاح التي تتكون من شق مرافق قوي (مصدره حمض ضعيف أو قاعدة ضعيفة) ، بينما الشق الآخر ضعيف جداً (يكون مصدره إما حمض قوي أو قاعدة قوية) وفي هذه الحالة يتم إهمال الشق القادم من الحمض القوي أو القاعدة القوية لأنه ضعيف جداً ، ولا يغير من نسبة ال H^+ إلى الهيدروكسيد. فمثلاً ال NH_4Cl يتكون من ال NH_4^+ وهو حمض مرافق للقاعدة الضعيفة (الأمونيا) ، وبالتالي فهو قوي من ناحية تفاعله مع الماء وإنتاجه لل H^+ ، ويجب حساب كمية ال H^+ الناتجة عنه ، بينما ال Cl^- قاعدة مرافقة ضعيفة جداً ولا تتفاعل مع الماء لأن مصدرها حمض قوي (ال HCl) ، لذلك لن تشارك في إنتاج ال H^+ أو ال OH^- ، وبالتالي نهمل وجودها. أي أنه إذا كان لدينا ملح مثل ال NH_4Cl ففي الواقع كأنه لدينا NH_4^+ فقط. أيضاً ، ما يتعلق بملح مثل ال $NaOAc$ فإننا نعلم أن ال Na^+ لا يتفاعل مع الماء لأنه حمض مرافق ضعيف جداً (مصدره القاعدة القوية $NaOH$) وبالتالي فإنه لا يؤثر على قيمة تركيز ال H^+ ، أما ال OAc^- فإنها قاعدة مرافقة قوية (حيث أن مصدرها هو الحمض الضعيف $HOAc$) ، وبالتالي فهي تتفاعل مع الماء لتنتج محلولاً قاعدياً.

2. الأملاح التي تتكون من شقين مرافقين أقوى (كل منهما يتفاعل مع الماء ، حيث ينتج أحدهما ال H^+ بينما ينتج الآخر ال OH^-) ، أي أن مصدر أحدهما حمض ضعيف بينما مصدر الآخر هو قاعدة ضعيفة وفي هذه الحالة يشارك كل منهما في تحديد قيمة ال H^+ في المحلول ، ويجب أخذ اتزان كل منهما في المحلول بعين الاعتبار. فمثلاً ال NH_4CN يتكون من ال NH_4^+ وهو حمض مرافق للقاعدة الضعيفة (الأمونيا) ، وبالتالي فهو قوي من ناحية تفاعله مع الماء وإنتاجه لل H^+ ، ويجب حساب كمية ال H^+ الناتجة عنه ، بينما ال CN^- قاعدة مرافقة قوية أيضاً وتتفاعل مع الماء لأن مصدرها حمض ضعيف (ال HCN) ، لذلك تشارك في إنتاج ال OH^- ، وبالتالي يجب اعتبار وجودها. أي أنه إذا كان لدينا ملح مثل ال NH_4CN ففي الواقع كأنه لدينا محلول

يحتوي على NH_4^+ و CN^- في اتزان ، ويجب حساب ال pH باستخدام كل منهما ،
لأن كلاهما قوي يتفاعل مع الماء وله القدرة على تغيير ال pH.

أمثلة:

1. Find the $[\text{H}^+]$ of a 0.05 M NH_4Cl solution. ($K_b = 1.8 \times 10^{-5}$)

لا بد أن نقوم بكتابة المعادلة وبناء جدول الحل ، كما تعلمنا في السابق:



نلاحظ من المعادلة أن الناتج هو H^+ ، مما يعني أنه يجب استخدام k_a وليس k_b ، لكن ال NH_4^+ هو حمض مرافق ، ولا يتم إعطاء قيمة ثابت الاتزان للمرافق في المسائل ، وإنما يجب حسابه من العلاقة التي تم اشتقاقها قبل قليل:

$$k_a * k_b = 10^{-14}$$

$$k_a * 1.8 * 10^{-5} = 10^{-14}$$

$$k_a = 5.6 * 10^{-10}$$

$$k_a = \frac{x * x}{0.05 - x}$$

وكالعادة ، نفترض أن $(0.05 \gg x)$ ، وبحل المعادلة نحصل على:

$$x = 5.3 * 10^{-6}$$

وبحساب الخطأ النسبي:

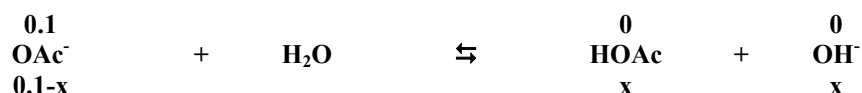
$$\text{Relative error} = \frac{5.3 * 10^{-6}}{0.05} * 100\% = \text{very small}$$

نجد أنه صغير جداً ، مما يبرر الفرضية ، وعليه فإن:

$$x = [\text{H}^+] = 5.3 * 10^{-6} \text{ M}$$

2. Find the $[H^+]$ of a 0.1 M NaOAc solution. ($K_a = 1.8 \times 10^{-5}$)

لا بد أن نقوم بكتابة المعادلة وبناء جدول الحل ، كما تعلمنا في السابق:



نلاحظ من المعادلة أن الناتج هو OH^- ، مما يعني أنه يجب استخدام k_b وليس k_a ، لكن الـ OAc^- هو قاعدة مرافقة ، ولا يتم إعطاء معلومات عن قيمة ثابت الاتزان للمرافق في المسائل ، وإنما يجب حسابه من العلاقة:

$$k_a * k_b = 10^{-14}$$

$$k_b * 1.8 * 10^{-5} = 10^{-14}$$

$$k_b = 5.6 * 10^{-10}$$

$$k_b = \frac{x * x}{0.1 - x}$$

وكالعادة ، نفترض أن $(0.1 \gg x)$ ، وبحل المعادلة نحصل على:

$$x = 7.5 * 10^{-6}$$

وبحساب الخطأ النسبي:

$$\text{Relative error} = \frac{7.5 * 10^{-6}}{0.1} * 100\% = \text{very small}$$

نجد أنه صغير جداً ، مما يبرر الفرضية ، وعليه فإن:

$$[OH^-] = 7.5 * 10^{-6} M$$

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{7.5 * 10^{-6}} = 1.3 * 10^{-9} M$$

$$pH = 8.88$$

3. Find the pH of a 0.2 M NH_4CN ($k_a(\text{HCN}) = 4 \times 10^{-10}$, $k_b(\text{NH}_3) = 1.8 \times 10^{-5}$) solution.

نلاحظ من البداية أن شقي الملح مصدرهما حمض ضعيف (ال HCN) وقاعدة ضعيفة هي الأمونيا. وعليه لا يمكن إهمال أي منهما في هذه المرحلة ، ولا بد من كتابة معادلة الاتزان ، وحساب قيمة ثابت الاتزان ، لكل منهما:

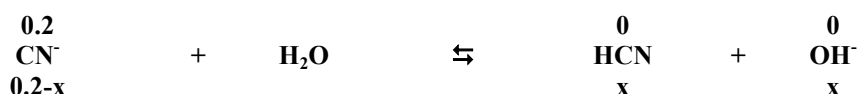


بالنظر إلى قيم ثوابت الاتزان لشقي الملح ، من الممكن بسهولة التنبؤ أن الاتزان الثاني أقوى بكثير من الاتزان الأول ، أي أن كمية ال OH^- الناتجة عن الثاني ستكون أكبر بكثير من ال H^+ الناتج عن الاتزان الأول ، ويمكن الحصول على نسبة الأفضلية عن طريق قسمة قيمة ثابت الاتزان الأعلى على الأقل:

$$\frac{k_b}{k_a} = \frac{2.5 \times 10^{-5}}{5.6 \times 10^{-10}} = 44643$$

أي أن k_b أكبر بحوالي 45000 مرة من ال k_a ، مما يبرر إهمال تفكك الأمونيوم ، واعتباره غير موجود ، لأغراض حساب ال pH ، ومن المؤكد أيضاً أن المحلول سيكون قاعدياً.

وبناء على ذلك نقوم ببناء جدول الحل ، كما فعلنا في الأمثلة السابقة:



نقوم بالتعويض في علاقة ثابت الاتزان

$$k_b = \frac{x * x}{0.2 - x} = 2.5 \times 10^{-5}$$

وكالعادة ، نفترض أن $(0.2 \gg x)$ ، ويحل المعادلة نحصل على:

$$x = 2.2 \times 10^{-3}$$

وبحساب الخطأ النسبي:

$$\text{Relative error} = \frac{2.2 \times 10^{-3}}{0.2} * 100\% = 0.01$$

نجد أنه صغير جداً ، مما يبرر الفرضية ، وعليه فإن:

$$[OH^-] = 2.2 * 10^{-3} M$$

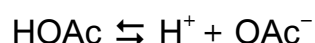
$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{2.2 * 10^{-3}} = 4.5 * 10^{-12} M$$

مما يعني أن الـ $[H^+]$ القادم من الـ NH_4^+ والماء مجتمعين يساوي $4.5 * 10^{-12} M$ وهي كمية مهملة للغاية.

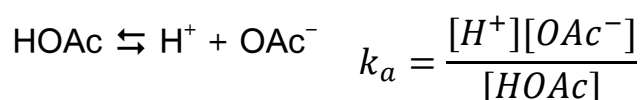
$$pH = 11.34$$

المحاليل المنظمة (buffer solutions)

المحلول المنظم هو المحلول الذي يقاوم التغير في الـ pH عند إضافة كميات قليلة من حمض أو قاعدة ، ويتكون من حمض ضعيف مع قاعدته المرافقة ، أو قاعدة ضعيفة مع الحمض المرافق لها. وفي الحقيقة ، تقاوم تلك المحاليل التغير في الـ pH نظراً لأن الحمض يثبط من تفكك القاعدة المرافقة ، والقاعدة المرافقة أيضاً تثبط تفكك الحمض (في حالة المحلول المنظم الذي يتكون من حمض ضعيف وقاعدته المرافقة) ، مما يجعل التغير في تراكيزات الحمض الضعيف وقاعدته المرافقة قليلاً جداً ، ويمكن تخيل ذلك بالنظر إلى الاتزان التالى لمحلول منظم من الـ HOAc والـ OAc^- :



نلاحظ أن تفكك الحمض يعطي الأسيتات ، لكن يوجد كمية معتبرة من الأسيتات لزوم تكون المحلول المنظم ، لذا يمكن اعتبار تفكك الحمض مهماً. وبالمثل فإن التفكك الثاني يعطي الحمض ، لكن الحمض موجود بكمية معتبرة لزوم تكون المحلول المنظم ، وبالتالي يمكن اعتبار الأسيتات لا تتفكك. كما تجدر الإشارة إلى أنه من الممكن استخدام أي من الاتزانين لحساب الـ pH ، مع العلم دائماً أن استخدام الأصل (وليس المرافق) يعتبر أقصر الطرق للوصول إلى النتيجة. والآن لنحاول التفصيل أكثر ، بدراسة المحلول المنظم المذكور:



بترتيب علاقة ثابت الاتزان ، نحصل على التالي:

$$[H^+] = k_a \frac{[HOAc]}{[OAc^-]}$$

$$pH = pk_a + \log \frac{[OAc^-]}{[HOAc]}$$

$$pH = pk_a + \log \frac{[Salt]}{[Acid]}$$

ويطلق على هذه المعادلة Hasselbalch–Henderson equation ، وبالرغم من أنها تستخدم على نطاق واسع في حل مسائل المحاليل المنظمة ، إلا أننا لن نستخدمها في حل المسائل في هذا المساق ، بل سنستمر في معالجة تلك المحاليل وحل مسائلها باستخدام مفهوم قيمة ثابت الاتزان ، لأنها ببساطة أقرب ما تكون إلى محاليل الاتزان في وجود أيون مشترك.

ومن الجدير بالذكر أن المحلول المنظم يجب أن يحتوي على كميات معتبرة من الحمض وقاعدته المرافقة ، أو القاعدة وحمضها المرافق ، وفي أسوأ الأحوال ، يجب أن تكون النسبة بين الحمض وقاعدته المرافقة ، أو القاعدة وحمضها المرافق لا تتجاوز 1 إلى 10. وعليه بالتعويض في المعادلة الأخيرة أعلاه ، يمكن استنتاج أن:

$$pH = pk_a \mp 1$$

حيث يمكن القول أن أي محلول منظم لا يعمل إلا ضمن وحدتين من ال pH حول قيمة ال pk_a ، أي أنه لا يوجد محلول منظم واحد يعمل في مدى غير محدود من ال pH. كما أن اختيار الحمض أو القاعدة لتحضير محلول منظم ما يتوقف على ال pH للمحلول المراد تحضيره ، حيث يجب أن يكون ال pk_a قريباً جداً من ال pH للمحلول المنظم.

سعة المحلول المنظم (buffer capacity)

بديهي أن المحاليل المنظمة تختلف في قدرتها على مقاومة التغير في ال pH ، أو بمعنى آخر فإنها تختلف في سعتها. حيث تتوقف سعة المحلول المنظم (قدرته على مقاومة التغير في ال pH) على عاملين:

1. تركيز الحمض والقاعدة المرافقة (أو القاعدة والحمض المرافق) ، حيث أنه بزيادة التركيز تزداد السعة.

2. مدى قرب ال pH للمحلول المنظم من ال pK_a للحمض ، حيث أنه كلما اقتربت ال pH للمحلول من ال pK_a للحمض ، كلما زادت السعة.

أما رياضياً ، فمن الممكن حساب قيمة سعة المحلول المنظم من العلاقة:

$$\beta = 2.303 * \left\{ \frac{[acid] * [conjugate base]}{[acid] + [conjugate base]} \right\}$$

أمثلة:

1. Find the pH of the buffer formed by combining 20 mL of 0.2 M HOAc ($K_a = 1.8 \times 10^{-5}$) with 20 mL of 0.2 M NaOAc. Calculate the buffer capacity.

نتبع نفس الطرق السابقة في حل المسألة:



لكن يجب في البداية معرفة التركيزات النهائية الناتجة عن خلط المحلولين ، حيث:

$$M_{HOAc} = \frac{mmol HOAc}{Total volume}$$

حيث أن الحمض لا يتفاعل مع مرافقه (وكذلك القاعدة لا تتفاعل مع مرافقها) ، فإن خلط المحلولين يؤدي إلى التخفيف فقط:

$$M_{HOAc} = \frac{0.2 * 20}{40} = 0.1 M$$

وبنفس الطريقة ، نجد أن:

$$M_{OAc^-} = \frac{0.2 * 20}{40} = 0.1 M$$

والآن ، يمكن بناء جدول الحل ، كالتالي:



$$k_a = \frac{[H^+][OAc^-]}{[HOAc]}$$

وبالتعويض:

$$1.8 * 10^{-5} = \frac{(x) * (0.1 + x)}{(0.1 + x)}$$

وعلى فرض أن $x \gg 0.1$ ، فإن:

$$x = 1.8 * 10^{-5}$$

ومن الممكن التأكد أن الخطأ النسبي قليل للغاية ، وعليه فإن:

$$[H^+] = 1.8 * 10^{-5} M$$

$$pH = 4.74$$

والآن ، نقوم بحساب سعة المحلول المنظم بالتعويض في العلاقة:

$$\beta = 2.303 * \left\{ \frac{[acid] * [conjugate base]}{[acid] + [conjugate base]} \right\}$$

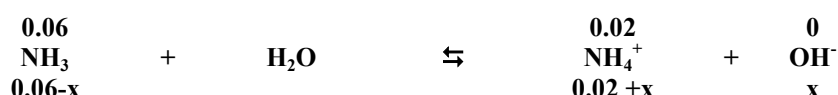
$$\beta = 2.303 * \left\{ \frac{0.1 * 0.1}{0.1 + 0.1} \right\} = 0.12$$

وبديهي أنه كلما زادت قيمة β ، كلما زادت قدرة المحلول المنظم على مقاومة التغير في ال pH. ومن الممكن إعادة حل نفس السؤال ، لكن باستخدام تركيز 2M لكل من الحمض وقاعدته المرافقة (يصبح تركيز الحمض والقاعدة المرافقة بعد الخلط 1 M) ، بدلاً من التركيز الذي تم استخدامه في المسألة السابقة ، وهذا يؤدي إلى نفس ال pH ، إلا أن السعة تزداد عشرة أضعاف ، انسجماً مع الزيادة في التركيز:

$$\beta = 2.303 * \left\{ \frac{1 * 1}{1 + 1} \right\} = 1.2$$

2. Find the $[H^+]$ of a buffer solution having 0.06 M NH_3 ($k_b = 1.8 \cdot 10^{-5}$) and 0.02 M NH_4Cl .

من الواضح أن لدينا محلول منظم ، وحتى لو لم نعلم ذلك ، يبقى السؤال: كيف نحسب قيمة تركيز أيون الهيدروجين في المحلول الذي يحتوي على خليط من الـ NH_3 and NH_4^+ ؟ والإجابة بسيطة ، وتتطلب الحصول على أي اتران يحتوي تلك المواد ، فنقوم ببناء جدول الحل كما هو معتاد:



ومن الممكن أيضاً التعويض مباشرة باستخدام التركيزات المحسوبة دون إضافة أو طرح قيمة x لأن ثابت الاتزان أصلاً صغير ، وسيكون التفكك أقل بكثير في وجود الأيون المشترك (NH_4^+).

$$k_b = 1.8 \cdot 10^{-5} = \frac{(0.02 + x) * x}{0.06 - x}$$

والآن ، نفترض أن $(0.02 \gg x)$ ، وبحل المعادلة نحصل على:

$$x = 5.4 \cdot 10^{-5}$$

وبحساب الخطأ النسبي نجد أنه صغير جداً ، مما يبرر الفرضية ، وعليه فإن:

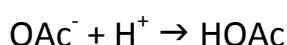
$$X = [OH^-] = 5.4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{And } [H^+] = 1.9 \cdot 10^{-10} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 9.72$$

3. Find the weight of NaOAc (FW = 84 g/mol) and volume of 5 M HCl, required to prepare 100 mL of a buffer solution at pH 5, and has a salt concentration of 0.4 M. Calculate the change in pH when 10 mL of 0.01 M HCl is added to 10 mL of the buffer. $k_a = 1.8 \cdot 10^{-5}$

عند إضافة الـ HCl إلى محلول الـ OAc^- يتكون الحمض (HOAc) ، ويقل تركيز الـ OAc^- :



من المعلومات الواردة في المسألة ، نقوم بداية بحساب تركيز الـ HOAc في المحلول المنظم المطلوب ، حيث نجد أن:

$$[H^+] = 10^{-5} \text{ M}$$
$$[OAc^-] = 0.4 \text{ M}$$

$$k_a = \frac{[H^+][OAc^-]}{[HOAc]}$$

$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{10^{-5} * 0.4}{[HOAc]}$$

$$[HOAc] = 0.222 \text{ M}$$

ومن قيمة تركيز الـ HOAc يمكن حساب عدد الـ mmols من الـ HOAc وبالتالي يتم حساب حجم الـ HCl الذي يجب إضافته ، حيث أن كل mmol من الـ HCl المضاف ينتج عنه mmol من الـ HOAc ، وبمعنى آخر فإن:

$$\text{mmol HOAc} = \text{mmol HCl}$$

$$0.222 * 100 = 5 * V_{\text{mL}}$$

$$V_{\text{mL}}(\text{HCl}) = 4.44 \text{ mL}$$

ولحساب وزنة الـ NaOAc فإننا يجب أن ننتبه إلى أن:

$$\text{Total mmol NaOAc} = (\text{mmol NaOAc} + \text{mmol HOAc})_{\text{in solution at equilibrium}}$$

وذلك لأن الـ HOAc أصلاً نشأ عن تحول جزء من الـ NaOAc إلى الـ HOAc.

$$\text{Total mmol NaOAc in solution} = 0.4 * 100 + 0.222 * 100 = 62.2$$

$$\frac{\text{mg NaOAc}}{84} = 62.2$$

$$\text{mg NaOAc} = 5226 \text{ mg or } 5.226 \text{ g}$$

والآن ، لنقوم بحساب التغير في الـ pH بعد إضافة الحمض:

في البداية نعلم أن محلول ال buffer يحتوي على:

$$[HOAc] = 0.222 \text{ M}$$

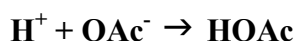
$$[OAc^-] = 0.4 \text{ M}$$

وحيث أن حجم المحلول المنظم هو 10 mL ، فإنه من الممكن حساب ال mmols من ال HOAc وال OAc^- ، حيث:

$$\text{mmol HOAc} = 0.222 \times 10 = 2.22$$

$$\text{mmol } OAc^- = 0.4 \times 10 = 4$$

عند إضافة ال HCl إلى المحلول المنظم فإنه يتفاعل كميّاً مع ال OAc^- ، ليعطي HOAc:



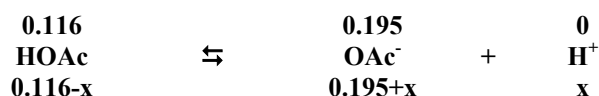
mmol before reaction	0.1		4		2.22
reaction	H^+	+	OAc^-	\rightarrow	HOAc
mmol after reaction	0		3.9		2.32

ومنها يمكن حساب التركيزات النهائية للحمض والقاعدة المرافقة ، كما يلي:

$$[HOAc] = \frac{2.32}{20} = 0.116 \text{ M}$$

$$[OAc^-] = \frac{3.9}{20} = 0.195 \text{ M}$$

وبالتعويض في معادلة الاتزان:



$$k_a = \frac{[OAc^-][H^+]}{[HOAc]}$$

$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{[H^+] \times 0.195}{0.116}$$

$$[H^+] = 1.1 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 4.97$$

$$\Delta pH = 4.97 - 5.00 = -0.03$$

أي أن ال pH قلت بمقدار ضئيل للغاية (0.03 وحدة) ، وبالطبع فقد قلت ال pH نتيجة لإضافة الحمض.

4. Find the weight of NH_4Cl (FW = 53.5 g/mol) and the volume of 6 M NH_3 , needed to prepare 200 mL of a buffer solution at pH 10 and has a salt concentration of 0.1 M. $k_b = 1.8 \times 10^{-5}$

مرة أخرى ، لننتذكر أن:

في المسائل التي يصرح فيها السائل أن المحلول هو عبارة عن محلول buffer فإنه عادة من المفيد أن ننتبه لما يلي:

1. عدم اعتبار تفكك أي من مكونات ال buffer ، وبالتالي اعتبار أن $x=0$.
2. البدء بحل المسألة من نقطة الاتزان ، بمعنى أن يتم كتابة المعادلة التي تشتمل على مكونات ال buffer ومن ثم كتابة ثابت الاتزان ، وذلك لمعرفة التركيزات المختلفة التي تؤدي إلى ال pH المنصوص عليها في المسألة.

من المسألة نعلم أن تركيز الأمونيا في المحلول غير معلوم ، وعلينا إيجاداه من الاتزان:

$$[\text{H}^+] = 10^{-10} \text{ M}, [\text{OH}^-] = 10^{-4} \text{ M}$$

$$? = [\text{NH}_3]_{\text{soln}}$$

$$\text{Salt is } \text{NH}_4^+, [\text{NH}_4^+] = 0.1 \text{ M}$$

$$k_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{0.1 \times 10^{-4}}{[\text{NH}_3]}$$

$$[\text{NH}_3] = 0.56 \text{ M}$$

والآن يمكن إيجاد حجم الأمونيا المركزة التي يجب إضافتها إلى الـ NH_4Cl للحصول على 200 mL من المحلول المنظم عند $\text{pH} = 10$.

$$\begin{aligned} M_i V_i &= M_f V_f \\ 6 * V_{\text{mL}} &= 0.56 * 200 \\ V_{\text{mL}} &= 18.5 \text{ mL} \end{aligned}$$

أما وزن الـ NH_4Cl فيمكن إيجادها بسهولة:

$$\frac{mg}{FW} = \text{Molarity} * \text{Volume (mL)}$$

$$\frac{mg \text{ NH}_4\text{Cl}}{53.5} = 0.1 * 200$$

$$\text{mg NH}_4\text{Cl} = 1070 \text{ mg or } 1.07 \text{ g}$$

5. Find how many mL of 8 M NH_3 ($k_b = 1.8 * 10^{-5}$), and how many mL of 5 M HCl are needed to prepare 200 mL of a buffer solution at pH 10, and has an NH_3 concentration of 0.6 M.

من المسألة نعلم أن تركيز الأمونيا في المحلول هو 0.6 M ، بينما تركيز الأمونيوم في المحلول غير معلوم ، وعلينا إيجاداه من الاتزان:

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= 10^{-10} \text{ M}, [\text{OH}^-] = 10^{-4} \text{ M} \\ [\text{NH}_3]_{\text{soln}} &= 0.6 \text{ M} \\ [\text{NH}_4^+] &= ? \text{ M} \end{aligned}$$

$$k_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

$$1.8 * 10^{-5} = \frac{[\text{NH}_4^+] * 10^{-4}}{0.6}$$

$$[\text{NH}_4^+] = 0.108 \text{ M}$$

والآن يمكن إيجاد حجم ال HCl الذي يجب إضافته إلى ال NH₃ للحصول على 200 mL من المحلول المنظم عند pH = 10 ، حيث أن:

$$\text{mmol HCl} = \text{mmol NH}_4^+$$

$$M_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}} = M_{\text{NH}_4^+} V_{\text{NH}_4^+}$$

$$5 * V_{\text{HCl}} = 0.108 * 200$$

$$V_{\text{HCl}} = 4.32 \text{ mL}$$

أما حجم الأمونيا اللازم فيمكن الحصول عليه من مجموع ال mmols للأمونيا والأمونيوم في المحلول ، حيث أن مصدرهما هو الأمونيا المركز:

$$\text{Total mmol NH}_3 = (\text{mmol NH}_4^+ + \text{mmol NH}_3)_{\text{in soln}}$$

$$\text{total mmol NH}_3 = (M_{\text{NH}_3} V_{\text{NH}_3} + M_{\text{NH}_4^+} V_{\text{NH}_4^+})_{\text{in soln}}$$

$$\text{total mmol NH}_3 = (0.6 * 200 + 0.108 * 200)_{\text{in soln}} = 141.6$$

$$\text{total mmol NH}_3 = 141.6 = (M_{\text{NH}_3} V_{\text{NH}_3})_{\text{conc}}$$

$$141.6 = (8 * V_{\text{NH}_3})_{\text{conc}}$$

$$V_{\text{NH}_3} = 17.7 \text{ mL}$$

المحاليل المنظمة بقوة أيونية ثابتة

في بعض الأحيان ، نحتاج إلى تحضير محلول منظم له قوة أيونية (ionic strength) معينة ، بالذات في تجارب الكيمياء الكهربائية. وبالتالي ، يجب الانتباه ليس فقط إلى تركيز الحمض والقاعدة المرافقة (أو القاعدة والحمض المرافق) بل إلى القوة الأيونية للمحلول أيضاً.

أمثلة:

1. How many mL of 12.0 M acetic acid and how many grams of sodium acetate (FW = 82 g/mol) are needed to prepare a 500 mL buffer solution at pH 5.0, and having an ionic strength of 0.2. $k_a = 1.8 \times 10^{-5}$

علينا في البداية أن نحسب تركيز القاعدة المرافقة ، لأنها الالكتروليت القوي الذي سيساهم في ضبط القوة الأيونية للمحلول (تذكر أن الأحماض والقواعد الضعيفة لا تسهم في القوة الأيونية للمحلول) ، حيث:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2$$

$$0.2 = \frac{1}{2} (C_{Na^+} * 1^2 + C_{OAc^-} * 1^2)$$

لكن:

$$C_{Na^+} = C_{OAc^-}$$

$$0.2 = \frac{1}{2} (2C_{OAc^-})$$

$$C_{OAc^-} = 0.2 M$$

والآن ، من الممكن إيجاد وزنة ال $NaOAc$ حيث:

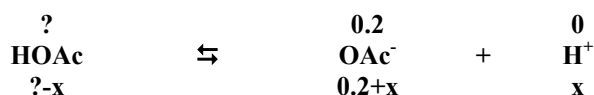
$$mmol NaOAc = M_{NaOAc} * V_{buffer}$$

$$\frac{mg_{NaOAc}}{FW_{NaOAc}} = M_{NaOAc} * V_{buffer}$$

$$\frac{mg_{NaOAc}}{82.0} = 0.2 * 500$$

$$mg_{NaOAc} = 8200 \text{ or } 8.2 g$$

والآن ، نقوم بحساب تركيز ال $HOAc$ من الاتزان ، حيث أن:



$$K_a = \frac{[H^+][OAc^-]}{[HOAc]}$$

وبالتعويض ، باعتبار x مهملة لأن هذا محلول منظم:

$$1.8 * 10^{-5} = \frac{0.2 * 10^{-5}}{[HOAc]}$$

$$[HOAc] = 0.111 M$$

$$mmol HOAc = M_{HOAc} * V_{buffer}$$

$$mmol HOAc = 0.111 * 500 = 55.6$$

$$mmol HOAc (conc) = mmol HOAc (buffer)$$

$$12 * V_{mL} = 55.6$$

$$V_{mL} = 4.6 mL$$

2. How many mL of 5.0 M acetic acid and how many grams of sodium acetate (FW = 82 g/mol) and how many grams of NaNO₃ (FW = 85 g/mol) are needed to prepare a 500 mL buffer at pH 5.0, and a salt concentration of 0.1 M and an ionic strength of 0.15 . $k_a = 1.8 * 10^{-5}$

علينا في البداية أن نحسب تركيز القاعدة المرافقة ، لأنها الالكتروليت القوي الذي سيشارك في ضبط القوة الأيونية للمحلول ، حيث:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2$$

لكن من المهم أن نعلم أن كلاً من ال NaOAc وال NaNO₃ يساهمان في تحديد القوة الأيونية للمحلول ، لأنهما من الالكتروليتات الأيونية القوية ، بينما ال HOAc لا يساهم في ذلك ، كونه الكتروليتاً ضعيفاً. لذلك ، يمكن القول أن:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2 (NaOAc) + \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2 (NaNO_3)$$

$$0.15 = \frac{1}{2} (C_{Na^+} * 1^2 + C_{OAc^-} * 1^2) + \frac{1}{2} (C_{Na^+} * 1^2 + C_{NO_3^-} * 1^2)$$

لكن:

$$C_{Na^+ \text{ in } NaNO_3} = C_{NO_3^-} = C_{NaNO_3}$$

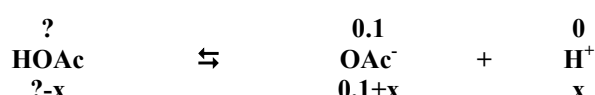
$$0.15 = \frac{1}{2}(0.1 * 1^2 + 0.1 * 1^2) + \frac{1}{2}(2C_{NaNO_3})$$

$$C_{NaNO_3} = 0.05 M$$

$$mg_{NaNO_3} = mmol_{NaNO_3} * FW$$

$$mg_{NaNO_3} = 0.05 * 500 * 85 = 2125mg$$

والآن ، نكمل حل المسألة ، حيث أن تركيز الأسيتات وقيمة ال pH معروفة:



$$k_a = \frac{[H^+][OAc^-]}{[HOAc]}$$

وبالتعويض ، باعتبار x مهملة ، لأن هذا محلول منظم:

$$1.8 * 10^{-5} = \frac{0.1 * 10^{-5}}{[HOAc]}$$

$$[HOAc] = 0.056 M$$

$$mmol HOAc = M_{HOAc} * V_{buffer}$$

$$mmol HOAc = 0.056 * 500 = 27.8$$

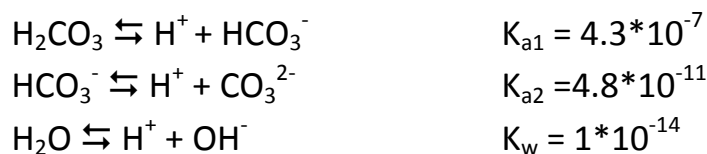
$$mmol HOAc (conc) = mmol HOAc (buffer)$$

$$5.0 * V_{mL} = 27.8$$

$$V_{mL} = 5.56 mL$$

محاليل الأحماض متعددة الهيدروجين (polyprotic acids)

تتميز هذه الأحماض بأنها أحماض ضعيفة (عدا التفكك الأول من حمض ال H_2SO_4 فهو تفكك تام) ، فمثلاً يمكن النظر إلى محلول حمض الكربونيك (H_2CO_3) حيث نلاحظ الاتزان التالي:



من الواضح أنه يوجد ثابت اتزان للحمض بعدد أيونات الهيدروجين التي يملكها ، وهنا يوجد ثابتي اتزان. لكن من الملاحظ دائماً أن ثابت الاتزان الأول يكون أكبر من الثاني ، وفي حالة الأحماض التي تحتوي على 3 ذرات هيدروجين حمضية فإن ثابت الاتزان الثاني يكون أكبر من الثالث ، وهكذا. وهذا يعني أنه يمكن الحصول على عدد من أيونات الهيدروجين من التفكك الأول أكبر من تلك التي يمكن الحصول عليها من التفكك الثاني أو الثالث أو الرابع ، وهو أمر في غاية الأهمية عند حديثنا عن كيفية حل المسائل المتعلقة بالأحماض متعددة الهيدروجين.

أما عن تركيز الـ H^+ في المحلول ، فإنه يساوي:

$$[\text{H}^+]_{\text{soln}} = [\text{H}^+]_{\text{H}_2\text{CO}_3} + [\text{H}^+]_{\text{HCO}_3^-} + [\text{H}^+]_{\text{H}_2\text{O}}$$

لكن يمكن القول أن الـ $[\text{H}^+]_{\text{H}_2\text{O}}$ مهمل ، لأن المحلول حمضي ، وأن الـ $[\text{H}^+]_{\text{H}_2\text{O}}$ يساوي الـ OH^- في المحلول ، ولا يعقل وجود كمية محترمة من OH^- في المحلول الحمضي. لذلك فإن المعادلة أعلاه تؤول إلى:

$$[\text{H}^+]_{\text{soln}} = [\text{H}^+]_{\text{H}_2\text{CO}_3} + [\text{H}^+]_{\text{HCO}_3^-}$$

والآن ، بمقارنة القيمة الأسية للتفككين في حمض الـ H_2CO_3 فإنه يمكن القول أن التفكك الثاني مهمل للأسباب التالية:

1. التفكك الأول يسير إلى الأمام أسرع من التفكك الثاني بحوالي 9000 مرة ، أي أكثر من مائة مرة بكثير ، حيث أن:

$$\frac{k_{a1}}{k_{a2}} = 8958$$

وهذا يعني أيضاً أننا كلما حصلنا على حوالي 9000 من الـ H^+ من التفكك الأول فإننا نحصل على H^+ واحد من التفكك الثاني. وبالطبع هذا تبسيط للمسألة لأن الواقع أننا نحصل على نسبة أكبر بكثير من التفكك الأول على حساب التفكك الثاني ، أنظر إلى السبب الهام الإضافي أدناه.

2. الكمية الكبيرة من ال H^+ الناتج عن التفكك الأول تثبط التفكك الثاني ، وتجعل من كمية ال H^+ التي ينتجها ضئيلة ، ولا تكاد تذكر ، وبالتأكيد ستكون أقل بكثير من $\frac{1}{10000}$ ، وبالتالي فإن التفكك الأول فقط هو المهم ، ومن الممكن إهمال التفككات الأخرى ، دون توقع حدوث أخطاء. لذلك فإن العلاقة أعلاه تؤول إلى:

$$[H^+]_{\text{soln}} = [H^+]_{H_2CO_3} \text{ ، وهو ما يبسط الحل بطريقة جوهريّة ، كما سنرى أدناه.}$$

وفي حسابات ال pH للأحماض متعددة الهيدروجين ، سنعتبر أن التفككات اللاحقة للتفكك الأول مهملة إذا كان:

$$\frac{k_{a1}}{k_{a2}} > 100$$

1. Find the pH of a 0.1 M H_2CO_3 ($k_{a1} = 4.3 \cdot 10^{-7}$, $k_{a2} = 4.8 \cdot 10^{-11}$) solution.

في البداية ، لا بد من إيجاد حاصل قسمة ثابت الاتزان الأول على الثاني ، وإن كانت النتيجة أكبر من 100 فإننا نقوم بإهمال التفكك الثاني ، لأن تأثيره على قيمة تركيز أيون الهيدروجين - في هذه الحالة - لا يكاد يذكر.

$$\frac{k_{a1}}{k_{a2}} = \frac{4.3 \cdot 10^{-7}}{4.8 \cdot 10^{-11}} = 8958$$

وبالفعل ، فإن حاصل القسمة أكبر من مائة ، وبالتالي نهمل التفكك الثاني ، حيث أن تركيز أيون الهيدروجين في المحلول ينتج بشكل شبه كامل من التفكك الأول:



$$k_{a1} = \frac{[HCO_3^-][H^+]}{[H_2CO_3]}$$

$$k_{a1} = \frac{x * x}{0.1 - x}$$

وبالتعويض بعد فرض أن $x \gg 0.1$ يمكن إيجاد قيمة x :

$$x = 2.1 * 10^{-4}$$

وبحساب قيمة الخطأ النسبي نجد أنه قيمة مهملة:

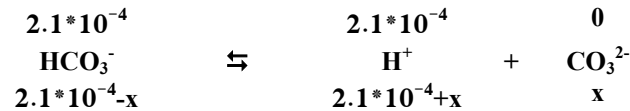
$$RE = \frac{2.1 * 10^{-4}}{0.1} * 100\% = 0.21\%$$

وعليه فإن:

$$[H^+] = 2.1 * 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 3.68$$

والآن ، فقط للتأكد من أن ال H^+ الناتج عن التفكك الثاني مهمل ، لنحاول إيجاد قيمته:



$$k_{a2} = \frac{[HCO_3^-][H^+]}{[H_2CO_3]}$$

$$4.8 * 10^{-11} = \frac{(2.1 * 10^{-4} + x) * x}{2.1 * 10^{-4} - x}$$

وبالتعويض بعد فرض أن $x \gg 2.1 * 10^{-4}$ يمكن إيجاد قيمة x :

$$x = 4.8 * 10^{-11}$$

وبحساب قيمة الخطأ النسبي الناشئ عن إلغاء التفكك الثاني نجد أنه قيمته مهملة:

$$RE = \frac{4.8 * 10^{-11}}{2.1 * 10^{-4}} * 100\% = \text{very small}$$

وعليه فإن:

$$[CO_3^{2-}] = 4.8 * 10^{-11} \text{ M} = [H^+]_{HCO_3^-}$$

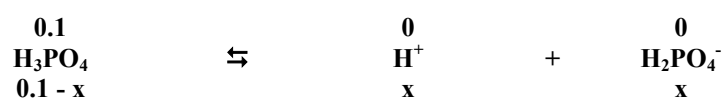
أي أن تركيز ال H^+ الناتج عن التفكك الثاني بالفعل قيمة مهملة.

2. Find the $[H^+]$ of a 0.1 M H_3PO_4 ($k_{a1} = 1.1 \cdot 10^{-2}$, $k_{a2} = 7.5 \cdot 10^{-8}$, $k_{a3} = 4.8 \cdot 10^{-13}$)

في البداية ، لا بد من إيجاد حاصل قسمة ثابت الاتزان الأول على الثاني ، وإن كانت النتيجة أكبر من 100 فإننا نقوم بإهمال التفكك الثاني والثالث ، لأن تأثيرهما على قيمة تركيز أيون الهيدروجين - في هذه الحالة - لا يكاد يذكر .

$$\frac{k_{a1}}{k_{a2}} = \frac{1.1 \cdot 10^{-2}}{7.5 \cdot 10^{-8}} = \text{very large}$$

وبالفعل ، فإن حاصل القسمة أكبر من مائة بكثير ، وبالتالي نهمل التفكك الثاني والثالث ، حيث أن تركيز أيون الهيدروجين في المحلول ينتج بشكل شبه كامل من التفكك الأول:



$$k_{a1} = \frac{[H_2PO_4^-][H^+]}{[H_3PO_4]}$$

$$1.1 \cdot 10^{-2} = \frac{x \cdot x}{0.1 - x}$$

وعلى فرض أن $x \gg 0.1$ ، يمكن حل المعادلة وإيجاد قيمة x

$$x = 0.033$$

وبحساب الخطأ النسبي يتبين أنه كبير جداً:

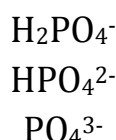
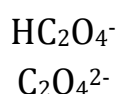
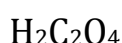
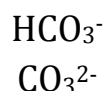
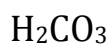
$$RE = \frac{0.033}{0.1} \cdot 100\% = 33\%$$

مما يشير إلى خطأ الفرضية ، حيث أن قيمة x ليست مهملة بالمقارنة مع القيمة 0.1 ، وعليه لا بد من استخدام المعادلة التربيعية لإيجاد الـ pH .

أملاح الأحماض متعددة الهيدروجين (salts of polyprotic acids)

بالنظر إلى أملاح بعض الأحماض متعددة الهيدروجين يمكن أن نلاحظ التالي:

Polyprotic acid	Salts
H_2CO_3	HCO_3^- CO_3^{2-}
$H_2C_2O_4$	$HC_2O_4^-$ $C_2O_4^{2-}$
H_3PO_4	$H_2PO_4^-$ HPO_4^{2-} PO_4^{3-}



من الواضح وجود نوعين من الأملاح لكل حمض ، نوع مرتبط بالهيدروجين (يطلق عليه protonated) ، مثل ال HCO_3^- وال $HC_2O_4^-$ وال $H_2PO_4^-$ وال HPO_4^{2-} ، أما النوع الآخر فلا يحتوي على أي هيدروجين (ويطلق عليه unprotonated) ، حيث يوجد فقط ملح واحد من هذا النوع لكل حمض ، مثل ال CO_3^{2-} وال $C_2O_4^{2-}$ وال PO_4^{3-} . ويجب الانتباه إلى نوع الملح ، حيث أن لكل نوع من هذين النوعين طريقة مختلفة في الحل.

أولاً: أملاح الأحماض المتعددة الخالية من الهيدروجين

ليس أمام هذا النوع من الأملاح الخالية من الهيدروجين سوى التصرف كقاعدة ، إذ يستحيل أن تتصرف كحمض ، لعدم احتوائها على هيدروجين. فمثلاً ، الكربونات تتفكك في الماء كأني قاعدة مرافقة قوية (لأن حمض الكربونيك ضعيف) ، وتعطي OH^- :



ومن الجدير بالذكر أن ثابت الاتزان هنا غير معروف ، ويجب حسابه من العلاقة التي توصلنا إليها سابقاً:

$$k_a * k_b = 10^{-14}$$

لكن لحمض الكربونيك ثابتي اتزان وليس ثابتاً واحداً فقط ، فأيهما نستخدم؟

نعلم أن ثابت الاتزان الذي يجمع بين الـ CO_3^{2-} والـ HCO_3^- هو الـ k_{a2} (كما هو واضح من المعادلات أعلاه) ، ولذلك فإن ثابت الاتزان لهذا التفكك هو:

$$k_b = \frac{10^{-14}}{k_{a2}}$$

أو ربما كان من الأسهل في أي اتزان النظر إلى أعلى شحنة يحملها أي مكون (بغض النظر موجبة أم سالبة) ، فهي تدل على درجة ثابت الاتزان. وفي التفكك أعلاه نلاحظ أن أعلى شحنة (CO_3^{2-}) هي 2 ، لهذا نستخدم k_{a2} .

أمثلة:

1. Find the pH of a 0.1 M Na_2CO_3 ($k_{a1} = 4.3 \times 10^{-7}$, $k_{a2} = 4.8 \times 10^{-11}$) solution.

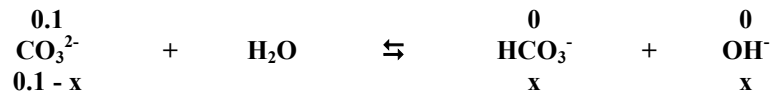
كما نرى فإن هذا الملح لا يحتوي على أي هيدروجين ، وبالتالي يتصرف كقاعدة فقط ، حيث يكون الاتزان كما يلي:



ومن المهم أن ننتبه هنا إلى أن ثابت الاتزان غير معروف ، ويجب حسابه ، حيث أن:

$$k_b = \frac{k_w}{k_{a2}} = 2.1 \times 10^{-4}$$

والآن ، إلى جدول الحل:



$$k_b = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{OH}^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]}$$

$$2.1 \times 10^{-4} = \frac{x * x}{0.1 - x}$$

وعلى فرض أن $x \gg 0.1$ يمكن حساب قيمة x ،

$$x = 4.6 * 10^{-3} M$$

وبحساب الخطأ النسبي نجد أنه حوالي 4.6% ، وهو قيمة مقبولة ، حيث يمكن إهمال قيمة x ، ومنها:

$$[OH^-] = 4.6 * 10^{-3} M$$

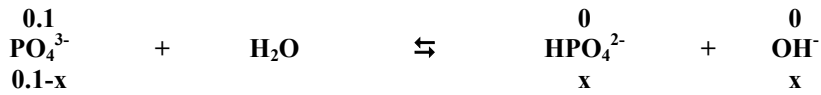
$$pOH = 2.34, \text{ and } pH = 11.66$$

2. Find the $[H^+]$ of a 0.1 M Na_3PO_4 solution ($k_{a1} = 1.1*10^{-2}$, $k_{a2} = 7.5*10^{-8}$, $k_{a3} = 4.8*10^{-13}$).

في البداية ، لا بد أن نعلم أننا نتعامل مع محلول Na_3PO_4 ، وهو محلول قاعدة مرافقة هي الـ PO_4^{3-} وهي متعددة الشحنات السالبة ، ولا تحتوي على أي هيدروجين ، وبذلك يمكن حساب تركيز أيون الهيدروجين في المحلول بشكل مباشر من تفكك الملح في الماء:

وبالطبع ، لا بد من حساب قيمة ثابت الاتزان أولاً ، حيث:

$$k_b = \frac{k_w}{k_{a3}} = 2.1 * 10^{-2}$$



$$k_b = \frac{x * x}{0.1 - x}$$

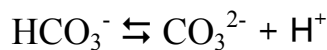
وبالتعويض بعد فرض أن $x \gg 0.1$ يمكن إيجاد قيمة x :

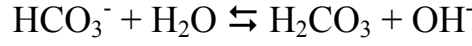
$$x = 0.045$$

وبحساب قيمة الخطأ النسبي نجد أنه قيمة كبيرة (حوالي 45%) ، وعليه فإن الفرضية خاطئة ، ويجب استخدام المعادلة التربيعية لحل المسألة ، وإيجاد قيمة الـ H^+ .

أملاح الأحماض المتعددة التي تحتوي على هيدروجين

هذا النوع من الأملاح له طبيعة خاصة ، إذ يمكن (وهو بالفعل ما يحدث) أن يتفكك الملح في الماء ليعطي H^+ ، أو لينتزع H^+ من الماء ويعطي OH^- ، أي أنه يتصرف كحمض وقاعدة في الوقت نفسه ، أو بالمعنى الدارج هو مادة مترددة (amphoteric). فمثلاً ، ماذا يحدث لمثل الـ HCO_3^- في الماء؟





وحيث أن الملح يتصرف كحمض وقاعدة في نفس الوقت ، فليس من الحكمة إهمال H^+ الناتج عن الماء ، وعليه يمكن القول أن:

$$[\text{H}^+]_{\text{soln}} = [\text{H}^+]_{\text{HCO}_3^-} - [\text{OH}^-]_{\text{HCO}_3^-} + [\text{H}^+]_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$[\text{H}^+]_{\text{soln}} = [\text{CO}_3^{2-}] - [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{OH}^-]$$

وبالتعويض عن CO_3^{2-} من ال k_{a2} ، والتعويض عن ال H_2CO_3 من ال k_{a1} ، والتعويض عن ال OH^- من ال k_w ، فإن المعادلة تصبح:

$$[\text{H}^+] = \frac{k_{a2}[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}^+]} - \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{k_{a1}} + \frac{k_w}{[\text{H}^+]}$$

$$[\text{H}^+] + \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{k_{a1}} = \frac{k_{a2}[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}^+]} + \frac{k_w}{[\text{H}^+]}$$

$$[\text{H}^+] \left\{ 1 + \frac{[\text{HCO}_3^-]}{k_{a1}} \right\} = \frac{k_{a2}[\text{HCO}_3^-] + k_w}{[\text{H}^+]}$$

$$[\text{H}^+]^2 \left\{ \frac{k_{a1} + [\text{HCO}_3^-]}{k_{a1}} \right\} = k_{a2}[\text{HCO}_3^-] + k_w$$

$$[\text{H}^+]^2 = \frac{k_{a1}k_w + k_{a1}k_{a2}[\text{HCO}_3^-]}{k_{a1} + [\text{HCO}_3^-]}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{k_{a1}k_w + k_{a1}k_{a2}[\text{HCO}_3^-]}{k_{a1} + [\text{HCO}_3^-]}}$$

وعليه ، يجب استخدام هذه المعادلة لإيجاد قيمة ال $[\text{H}^+]$ في حالة أملاح الأحماض المتعددة التي تحتوي على هيدروجين وشحنة سالبة واحدة. وفي بعض الأحيان ، يمكن أن نلاحظ أن:

$$k_{a1}k_w \ll k_{a1}k_{a2}[\text{HCO}_3^-]$$

$$k_{a1} \ll [\text{HCO}_3^-]$$

وعندها نصل إلى أن:

$$[H^+] = \sqrt{k_{a1} k_{a2}}$$

وهي نتيجة غريبة ، حيث تقترح أن ال pH حينها لن تتوقف على تركيز الملح ، كما أن استخدامها مشروط بتحقق الشرطين المذكورين أعلاه.

ومن الجدير بالملاحظة أننا لو قمنا بنفس الاشتقاق لكن لمحم يحتوي على الهيدروجين بينما يحمل شحنتين سالبتين ، فإن العلاقة المستخدمة لا تحتوي على k_{a1} مطلقاً ، ولكن k_{a2} . فمثلاً للملح Na_2HPO_4 حيث أن أيون الصوديوم لا يتفاعل مع الماء ، نلاحظ أن صيغة الملح هي HPO_4^{2-} ، وعليه فالعلاقة التي يجب استخدامها لإيجاد ال $[H^+]$ هي:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{k_{a2}k_w + k_{a2} k_{a3}[HPO_4^{2-}]}{k_{a2} + [HPO_4^{2-}]}}$$

وبالمثل لو قمنا بنفس الاشتقاق لكن لمحم يحتوي على الهيدروجين بينما يحمل ثلاث شحنات سالبة ، فإن العلاقة المستخدمة لا تحتوي على k_{a1} أو k_{a2} مطلقاً ، ولكن k_{a3} . فمثلاً للملح Na_3HY حيث أن أيون الصوديوم لا يتفاعل مع الماء ، نلاحظ أن صيغة الملح هي HY^{3-} ، وعليه فالعلاقة التي يجب استخدامها لإيجاد ال $[H^+]$ هي:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{k_{a3}k_w + k_{a3} k_{a4}[HY^{3-}]}{k_{a3} + [HY^{3-}]}}$$

أمثلة:

1. Find the $[H^+]$ for a 0.1 M $NaHCO_3$ solution. ($k_{a1} = 4.3 \cdot 10^{-7}$, $k_{a2} = 4.8 \cdot 10^{-11}$)

هذا الملح هو أحد أملاح حمض الكربونيك متعدد الهيدروجين ، ويحتوي الملح على هيدروجين وشحنة سالبة واحدة ، إذاً لا بد من استخدام العلاقة:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{k_{a1}k_w + k_{a1} k_{a2}[HCO_3^-]}{k_{a1} + [HCO_3^-]}}$$

وبالتعويض نحصل على:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{4.3 * 10^{-7} * 10^{-14} + 4.3 * 10^{-7} * 4.8 * 10^{-11} * 0.1}{4.3 * 10^{-7} + 0.1}}$$

$$[H^+] = 4.5 * 10^{-9} M$$

والملاحظ هنا أننا لو استخدمنا الاختصار:

$$[H^+] = \sqrt{k_{a1} k_{a2}}$$

لحصلنا على نفس النتيجة ، لكن لننظر إلى نفس المسألة باستخدام تركيز أقل.

2. Find the $[H^+]$ for a $10^{-4} M$ $NaHCO_3$ solution. ($k_{a1} = 4.3*10^{-7}$, $k_{a2} = 4.8*10^{-11}$)

$$[H^+] = \sqrt{\frac{k_{a1}k_w + k_{a1} k_{a2}[HCO_3^-]}{k_{a1} + [HCO_3^-]}}$$

وبالتعويض نحصل على:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{4.3 * 10^{-7} * 10^{-14} + 4.3 * 10^{-7} * 4.8 * 10^{-11} * 10^{-4}}{4.3 * 10^{-7} + 10^{-4}}}$$

$$[H^+] = 8.0 * 10^{-9} M$$

والملاحظ هنا أننا لو استخدمنا الاختصار:

$$[H^+] = \sqrt{k_{a1} k_{a2}}$$

لحصلنا على نتيجة خاطئة.

3. Find the pH of a $0.1 M$ Na_2HPO_4 solution. ($k_{a1} = 1.1*10^{-2}$, $k_{a2} = 7.5*10^{-8}$, $k_{a3} = 4.8*10^{-13}$)

هذا الملح هو أحد أملاح حمض الفوسفوريك متعدد الهيدروجين ، ويحتوي الملح على

هيدروجين وشحنتين سالبتين دة ، أي أنه لا بد من استخدام العلاقة:

وبالتعويض نحصل على:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{k_{a2}k_w + k_{a2} k_{a3}[HPO_4^{2-}]}{k_{a2} + [HPO_4^{2-}]}}$$
$$[H^+] = \sqrt{\frac{7.5 * 10^{-8} * 10^{-14} + 7.5 * 10^{-8} * 4.8 * 10^{-13} * 0.1}{7.5 * 10^{-8} + 0.1}}$$

$$[H^+] = 2.1 * 10^{-10} M$$

والملاحظ هنا أننا لو استخدمنا الاختصار:

$$[H^+] = \sqrt{k_{a2} k_{a3}}$$

لحصلنا على نتيجة خاطئة.

$$[H^+] = 1.9 * 10^{-10} M$$

المحاليل المنظمة المشتقة من الأحماض متعددة الهيدروجين

نظراً لأن الأحماض متعددة الهيدروجين لها أكثر من ملح ، فإنه من الممكن تحضير محاليل منظمة متعددة منها. فمثلاً ، حمض الفوسفوريك يحتوي على ثلاثة من أيونات الهيدروجين ، وبالتالي هناك ثلاثة محاليل منظمة يمكن اشتقاقها منه ، وهي:

Acid	Conjugate base	Buffer	Range (pK _a ±1)
H ₃ PO ₄	H ₂ PO ₄ ⁻	H ₃ PO ₄ / H ₂ PO ₄ ⁻	0.96 - 2.96
H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ²⁻	H ₂ PO ₄ ⁻ / HPO ₄ ²⁻	6.1 - 8.1
HPO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	HPO ₄ ²⁻ / PO ₄ ³⁻	11.3 - 13.3

ومن الملاحظ أن وجود أكثر من ملح للحمض متعدد الهيدروجين يعطي مرونة مهمة في تحضير محاليل منظمة لها pH معينة.

أمثلة:

1. Find the weight of Na_2CO_3 (FW = 106 g/mol) and NaHCO_3 (FW = 82 g/mol) necessary to prepare 500 mL of a buffer solution at pH 10, where the salt concentration is 0.2 M. $k_{a1} = 4.3 \times 10^{-7}$, $k_{a2} = 4.8 \times 10^{-11}$

في الحقيقة ، هذه مسألة مباشرة ، حيث يمكن حلها كما يلي:

$$[\text{H}^+] = 10^{-10} \text{ M}$$

$$\text{Salt is } \text{CO}_3^{2-}, [\text{CO}_3^{2-}] = 0.2 \text{ M}$$

ثابت الاتزان الذي يمثل العلاقة بين HCO_3^- and CO_3^{2-} هو k_{a2} ، وعليه يمكن البدء بالحل:



$$4.8 \times 10^{-11} = \frac{(0.2 + x) * (10^{-10})}{[\text{HCO}_3^-] - x}$$

نفترض أن x صغيرة للغاية ، لأنه محلول منظم (لاحظ أننا لم نضف قيمة x لتركيز أيون

الهيدروجين ، لأن ال pH تساوي 10 تماماً ، كما ورد في المسألة):

$$4.8 \times 10^{-11} = \frac{(0.2) * 10^{-10}}{[\text{HCO}_3^-]}$$

$$[\text{HCO}_3^-] = 0.42 \text{ M}$$

والآن يمكن حساب الأوزان كما هو مطلوب حيث أننا نعلم الحجم والتركيز وبالطبع وزن

الصيغة. ومن علاقات ال $mmols$ نجد أن:

$$\frac{mg}{FW} = \text{Molarity} * \text{Volume (mL)}$$

$$\frac{mg \text{ Na}_2\text{CO}_3}{106} = 0.2 * 500$$

$$mg \text{ Na}_2\text{CO}_3 = 10600 \text{ mg or } 10.6 \text{ g}$$

$$\frac{mg \text{ NaHCO}_3}{82} = 0.42 * 500$$

$$mg \text{ NaHCO}_3 = 17083 \text{ mg or } 17.1 \text{ g}$$

2. Find the weight of Na_2CO_3 (FW = 106 g/mol) and NaHCO_3 (FW = 82 g/mol) necessary to prepare 500 mL of a buffer solution at pH 10, in which the total concentration of carbonate and bicarbonate 0.2 M. $k_{a1} = 4.3 \times 10^{-7}$, $k_{a2} = 4.8 \times 10^{-11}$

في الحقيقة ، هذه مسألة مباشرة أيضاً ، حيث يمكن حلها كما يلي:

$$[\text{H}^+] = 10^{-10} \text{ M}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = 0.2 - R$$

$$[\text{HCO}_3^-] = R$$

ثابت الاتزان الذي يمثل العلاقة بين HCO_3^- and CO_3^{2-} هو k_{a2} ، وعليه يمكن البدء بالحل:



$$k_{a2} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}] * [\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

$$4.8 * 10^{-11} = \frac{(0.2 - R) * (10^{-10})}{R}$$

** لاحظ أنه تم التعويض عن التركيزات كما جاءت في المسألة ، لأنها التركيزات المطلوبة ، وبالتالي:

$$0.48 = \frac{(0.2 - R)}{R}$$

$$R = \frac{0.2}{1.48} = 0.135 \text{ M} = [\text{HCO}_3^-]$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = 0.2 - 0.135 = 0.065 \text{ M}$$

$$[\text{HCO}_3^-] = 0.135 \text{ M}$$

ومنها يمكن إيجاد الأوزان:

$$\frac{\text{mg}}{\text{FW}} = \text{Molarity} * \text{Volume (mL)}$$

$$\frac{\text{mg Na}_2\text{CO}_3}{106} = 0.065 * 500$$

$$\text{mg Na}_2\text{CO}_3 = 3445 \text{ mg or } 3.445 \text{ g}$$

$$\frac{\text{mg NaHCO}_3}{82} = 0.135 * 500$$

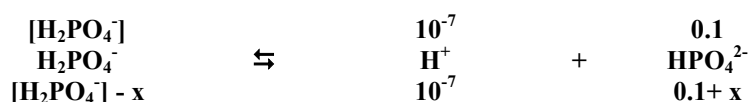
$$\text{mg NaHCO}_3 = 5535 \text{ mg or } 5.535 \text{ g}$$

3. Find the weight of Na_2HPO_4 (FW = 142 g/mol) and the weight of NaH_2PO_4 (FW = 120 g/mol) needed to prepare 200 mL of a buffer solution at pH 7.0 and has a salt concentration of 0.1M. ($k_{a1} = 1.1 \cdot 10^{-2}$, $k_{a2} = 7.5 \cdot 10^{-8}$, $k_{a3} = 4.8 \cdot 10^{-13}$)

الاتزان:



كما تعودنا ، فإن علاقة ثابت الاتزان هي مفتاح حل أي مسألة اتزان ، وبالتالي نقوم ببناء جدول الحل:



$$k_{a2} = \frac{[\text{H}^+] * [\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$$

$$7.5 * 10^{-8} = \frac{(10^{-7}) * (0.1 + x)}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-] - x}$$

بالطبع ، يمكن إهال قيمة x ، ومنها يمكن حساب $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ ، حيث ينتج:

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 0.133 \text{ M}$$

والآن ، يمكن حساب الأوزان كالتالي:

$$\frac{\text{mg}}{\text{FW}} = \text{Molarity} * \text{Volume (mL)}$$

$$\frac{\text{mg Na}_2\text{HPO}_4}{142} = 0.1 * 100$$

$$\text{mg Na}_2\text{CO}_3 = 1420 \text{ mg or } 1.42 \text{ g}$$

$$\frac{\text{mg NaH}_2\text{PO}_4}{120} = 0.133 * 100$$

$$\text{mg NaHCO}_3 = 1596 \text{ mg or } 1.60 \text{ g}$$

4. How many grams of Na_2CO_3 (FW = 106 g/mol) and how many grams of NaHCO_3 (FW = 84 g/mol) are needed to prepare a 1000 mL buffer at pH 10.0, and having an ionic strength of 0.2. $k_{a2} = 4.8 \times 10^{-11}$

$$k_{a2} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}] * [\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

$$4.8 * 10^{-11} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}] * 10^{-10}}{[\text{HCO}_3^-]}$$

$$[\text{HCO}_3^-] = 2.1 * [\text{CO}_3^{2-}]$$

$$\mu = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2$$

من المهم أن نعلم أن كلاً من الـ NaHCO_3 والـ Na_2CO_3 يساهمان في تحديد القوة الأيونية للمحلول ، لأنهما من الالكتروليتات الأيونية القوية ، لذلك يمكن القول أن:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2 (\text{NaHCO}_3) + \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2 (\text{Na}_2\text{CO}_3)$$

$$0.2 = \frac{1}{2} (C_{\text{Na}^+} * 1^2 + C_{\text{HCO}_3^-} * 1^2) + \frac{1}{2} (C_{\text{Na}^+} * 1^2 + C_{\text{CO}_3^{2-}} * 2^2)$$

لكن:

$$C_{\text{Na}^+} (\text{from NaHCO}_3) = C_{\text{HCO}_3^-}$$

$$C_{\text{Na}^+} (\text{Na}_2\text{CO}_3) = 2C_{\text{CO}_3^{2-}}$$

وعليه ، بالتعويض عن C_{Na^+} ، وأيضاً باستخدام العلاقة التي حصلنا عليها من الاتزان:

$$[\text{HCO}_3^-] = 2.1 * [\text{CO}_3^{2-}]$$

فإننا نحصل على علاقة يمكن حلها بسهولة:

$$0.2 = \frac{1}{2} (2.1 * [\text{CO}_3^{2-}] * 1^2 + 2.1 * [\text{CO}_3^{2-}] * 1^2) + \frac{1}{2} (2C_{\text{CO}_3^{2-}} * 1^2 + C_{\text{CO}_3^{2-}} * 2^2)$$

ومنها:

$$[\text{CO}_3^{2-}] = 0.0392 \text{ M}$$

$$[\text{HCO}_3^-] = 2.1 * [\text{CO}_3^{2-}]$$

$$[\text{HCO}_3^-] = 2.1 * 0.0392 = 0.0824 \text{ M}$$

$$mg_{\text{NaHCO}_3} = mmol_{\text{NaHCO}_3} * FW$$

$$mg_{\text{NaHCO}_3} = 0.0824 * 1000 * 82 = 6922 \text{ mg or } 6.922 \text{ g}$$

$$mg_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = mmol_{\text{Na}_2\text{CO}_3} * FW$$

$$mg_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0.0392 * 1000 * 106 = 4155 \text{ mg or } 4.155 \text{ g}$$

محاليل مخاليط الأحماض والقواعد

يجب الانتباه إلى أن إضافة حمض إلى آخر قد يؤثر أو لا يؤثر على تركيز أيون الهيدروجين ، وذلك بحسب طبيعة الأحماض في المخلوط ، فمثلاً إضافة حمض قوي إلى آخر قوي يزيد من تركيز أيون الهيدروجين ، لأن من خصائص الأحماض القوية أنها تتفكك تفككاً كاملاً في الماء ، أما إضافة حمض قوي إلى آخر ضعيف ، فإن الحمض القوي يثبط تفكك الحمض الضعيف ، بحسب مبدأ LeChatelier ، ومثلها إضافة حمض ضعيف إلى آخر ضعيف ، فإن الحمض الأقوى يثبط من تفكك الحمض الأقل قوة ، وهكذا. والآن ، لننظر في بعض الأمثلة:

مخلوط من حمضين قويين

1. Find the pH of the solution containing 0.1 M HCl and 0.2 M HNO₃.

نعلم أن:

$$[\text{H}^+]_{\text{soln}} = [\text{H}^+]_{\text{HCl}} + [\text{H}^+]_{\text{HNO}_3} + [\text{H}^+]_{\text{H}_2\text{O}}$$

لكن من المعلوم أن ال $[\text{H}^+]_{\text{H}_2\text{O}}$ يمكن إهماله بكل تأكيد نظراً لأنه يساوي تركيز الهيدروكسيد ، الذي لا يعقل ان يكون موجوداً بوفرة في محلول حامضي. وحيث أن كلا الحمضين قوي ، فإن النتيجة هي:

$$[H^+]_{soln} = [H^+]_{HCl} + [H^+]_{HNO_3}$$

$$[H^+]_{soln} = 0.1 + 0.2 = 0.3 M$$

$$pH = 0.52$$

مخلوط من حمض قوي وحمض ضعيف أحادي أو متعدد الهيدروجين

2. Find the pH of the solution containing 0.1 M HCl and 0.2 M HOAc ($k_a = 1.8 \times 10^{-5}$).

نعلم أن:

$$[H^+]_{soln} = [H^+]_{HCl} + [H^+]_{HOAc} + [H^+]_{H_2O}$$

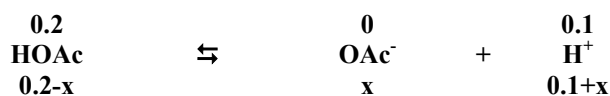
من المعلوم أن ال $[H^+]_{H_2O}$ يمكن إهماله بكل تأكيد نظراً لأنه يساوي تركيز الهيدروكسيد ، الذي لا يعقل ان يكون موجوداً بوفرة في محلول حامضي. وعليه:

$$[H^+]_{soln} = [H^+]_{HCl} + [H^+]_{HOAc}$$

وهنا لا بد أن تحذر من حساب ال H^+ الناتج عن كل حمض على حدة ، ومن ثم جمعهما ، لأن ذلك صحيح فقط للأحماض القوية ، لكن الأحماض الضعيفة يقل تفككها بشكل ملحوظ في وجود تراكيزات معتبرة من الأحماض الأقوى منها ، لذلك يمكن القول:

$$[H^+]_{soln} = 0.1 + [H^+]_{HOAc}$$

والآن ، علينا حساب $[H^+]_{HOAc}$ من الاتزان:



$$k_a = \frac{[H^+][OAc^-]}{[HOAc]}$$

$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{(0.1 + x) * x}{0.2 - x}$$

وبالتعويض ، باعتبار $x \gg 0.1$ ، نحصل على النتيجة:

$$x = 3.6 \times 10^{-5}$$

ولا شك بأن الفرضية صحيحة ، والخطأ النسبي قليل للغاية.

$$[H^+]_{soln} = 0.1 + 3.6 * 10^{-5} = 0.1 M$$

$$pH = 1$$

أي أن حمض ال HOAc يقل تفككه ، لدرجة أنه "عملياً" لا يشارك بأي كمية محسوسة من ال H^+ ، الذي يأتي جله من ال HCl.

3. Find the pH of the solution containing 0.1 M HCl and 0.1 M H_2CO_3 ($k_{a1} = 4.3*10^{-7}$, $k_{a2} = 4.8*10^{-11}$).

$$\begin{aligned} [H^+]_{soln} &= [H^+]_{HCl} + [H^+]_{H_2CO_3} \\ [H^+]_{soln} &= 0.1 + [H^+]_{H_2CO_3} \end{aligned}$$

تذكر أن ال $[H^+]_{H_2O}$ يمكن إهماله بكل تأكيد نظراً لأنه يساوي تركيز الهيدروكسيد ، الذي لا يعقل ان يكون موجوداً بوفرة في محلول حامضي. لكن ، لنعلم كمية ال H^+ القادمة من الحمض متعدد الهيدروجين علينا في البداية إجراء قسمة ثابتي الاتزان:

$$\frac{k_{a1}}{k_{a2}} = \frac{4.3 * 10^{-7}}{4.8 * 10^{-11}} = 8958$$

وبالفعل ، فإن حاصل القسمة أكبر من مائة بكثير ، وبالتالي نهمل التفكك الثاني ، حيث أن تركيز أيون الهيدروجين في المحلول ينتج بشكل شبه كامل من التفكك الأول ، وبالتالي نقوم ببناء جدول الاتزان:



$$k_{a1} = \frac{[HCO_3^-][H^+]}{[H_2CO_3]}$$

$$4.3 * 10^{-7} = \frac{x * (0.1 + x)}{0.1 - x}$$

وبالتعويض بعد فرض أن $x \gg 0.1$ يمكن إيجاد قيمة x :

$$x = 4.3 * 10^{-7}$$

وبحساب قيمة الخطأ النسبي نجد أنه قيمة مهملة:

$$RE = \frac{4.3 * 10^{-7}}{0.1} * 100\% = \text{very small}$$

$$[H^+]_{soln} = 0.1 + 4.3 * 10^{-7} = 0.1 M$$

$$pH = 1$$

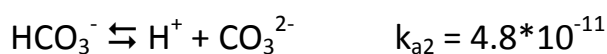
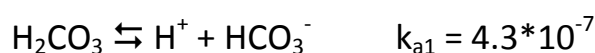
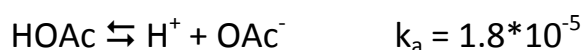
مخلوط من حمضين ضعيفين

الحمض الأقوى (الذي له ثابت اتزان أكبر) سيثبط من تفكك الحمض الأقل قوة ، لننظر إلى الأمثلة التالية:

4. Find the pH of the solution containing 0.1 M HOAc ($k_a = 1.8 * 10^{-5}$) and 0.1 M H_2CO_3 ($k_{a1} = 4.3 * 10^{-7}$, $k_{a2} = 4.8 * 10^{-11}$).

$$[H^+]_{soln} = [H^+]_{HOAc} + [H^+]_{H_2CO_3}$$

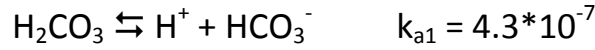
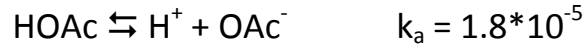
لا يمكن التعويض عن قيمة الـ H^+ لأي من الحمضين ، وعليه لنحاول معرفة أي الاتزانات أقوى.



من المفيد دائماً البدء بالحمض متعدد الهيدروجين لمعرفة إمكانية إلغاء أي اتزان وبالتالي تبسيط المسألة ، وهنا علينا في البداية إجراء قسمة ثابتي الاتزان:

$$\frac{k_{a1}}{k_{a2}} = \frac{4.3 * 10^{-7}}{4.8 * 10^{-11}} = 8958$$

من حاصل القسمة نعلم أن التفكك الثاني لحمض الكربونيك مهم ، وبالتالي يبقى اتزانان ، علينا معرفة ما إذا كان أحدهما أهم بكثير من الآخر بحيث يمكن إهمال الأقل أهمية.



ونفعل ذلك بقسمة ثابت الاتزان الأكبر على الأقل ، وإذا كانت النتيجة أكبر من مائة فإنه يمكن إهمال الاتزان ذو الثابت الأقل:

$$\frac{k_a}{k_{a1}} = \frac{1.8 \cdot 10^{-5}}{4.3 \cdot 10^{-7}} = 42$$

أي أن الاتزانان يبدو أنهما يشاركان في إنتاج الـ H^+ في المحلول ، لكن من الواضح أن حمض الـ HOAc يعطي H^+ على الأقل أكثر بـ 42 مرة من الـ H_2CO_3 . لكن أريد أن أذكر أن هذه النسبة بين الثابتين هي في حالة ما إذا كان كل واحد من الحمضين في محلول لوحده ، بينما عند اجتماعهما فإن الأقوى يثبط من تفكك الآخر ، لذلك بدلاً من القول أنه لايمكننا حل المسألة ، دعونا نحاول الحل بإلغاء التفكك الأقل أهمية ، ومن ثم يمكن أن نتحقق من فرضيتنا:

$$[\text{H}^+]_{\text{soln}} = [\text{H}^+]_{\text{HOAc}}$$

والآن ، علينا حساب $[\text{H}^+]_{\text{HOAc}}$ من الاتزان:



$$k_a = \frac{[\text{H}^+][\text{OAc}^-]}{[\text{HOAc}]}$$

وبالتعويض ، نحصل على العلاقة:

$$1.8 \cdot 10^{-5} = \frac{x \cdot x}{0.1 - x}$$

ومنها ، على فرض أن $x \gg 0.1$:

$$x = 1.3 \cdot 10^{-3}$$

$$[\text{H}^+]_{\text{HOAc}} = 1.3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

والخطأ النسبي قليل ، لكن هل كان قرارنا بإلغاء تفكك الـ H_2CO_3 صحيحاً؟ للإجابة على هذا السؤال ، نحاول إيجاد قيمة الـ H^+ الناتجة عن الـ H_2CO_3 في وجود $1.3 \times 10^{-3} M$ من الـ H^+ القادمة من الـ HOAc:



$$k_{a1} = \frac{[HCO_3^-][H^+]}{[H_2CO_3]}$$

$$4.3 \times 10^{-7} = \frac{x * (1.3 \times 10^{-3} + x)}{0.1 - x}$$

وبالتعويض بعد فرض أن $x \gg 1.3 \times 10^{-3}$ يمكن إيجاد قيمة x :

$$x = 3.3 \times 10^{-5}$$

وبحساب قيمة الخطأ النسبي نجد أنه قيمة مهملة:

$$RE = \frac{3.3 \times 10^{-5}}{1.3 \times 10^{-3}} * 100\% = 2.5\%$$

$$[H^+]_{soln} = [H^+]_{HOAc} = 1.3 \times 10^{-3} M$$

أي أن الـ H_2CO_3 لا يشارك فعلياً بإنتاج الـ H^+ في وجود الـ HOAc ، بالرغم من أن حاصل قسمة الثابتين حوالي 42 ، أي أقل من مائة بشكل ملحوظ!!!!.

5. Find the pH of the solution containing 0.1 M H_3PO_4 ($k_{a1} = 1.1 \times 10^{-2}$, $k_{a2} = 7.5 \times 10^{-8}$, $k_{a3} = 4.8 \times 10^{-13}$) and 0.1 M H_2CO_3 ($k_{a1} = 4.3 \times 10^{-7}$, $k_{a2} = 4.8 \times 10^{-11}$).

$$[H^+]_{soln} = [H^+]_{H_3PO_4} + [H^+]_{H_2CO_3}$$

لا يمكن التعويض عن قيمة الـ H^+ لأي من الحمضين ، وعليه لنحاول معرفة أي الاتزانات أقوى.





من المفيد دائماً البدء بتبسيط المسألة ، وهنا علينا في البداية إجراء قسمة ثابتي الاتزان لكل حمض:

بالنسبة إلى حمض ال H_3PO_4 :

$$\frac{k_{a1}}{k_{a2}} = \frac{1.1 \cdot 10^{-2}}{7.5 \cdot 10^{-8}} = \text{very large}$$

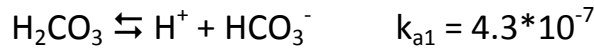
أي أن التفكك الأول لل H_3PO_4 هو المهم ، وبذلك نهمل التفككين الثاني والثالث ، ويبقى الأول فقط:



بالنسبة إلى حمض ال H_2CO_3 :

$$\frac{k_{a1}}{k_{a2}} = \frac{4.3 \cdot 10^{-7}}{4.8 \cdot 10^{-11}} = 8958$$

من حاصل القسمة نعلم أن التفكك الثاني لحمض الكربونيك مهم ، وبالتالي يبقى الاتزان الأول من هذا الحمض. والآن أصبح لدينا اتزانان ، وعلينا معرفة ما إذا كان أحدهما أهم بكثير من الآخر بحيث يمكن إهمال الأقل أهمية.



ونفعل ذلك بقسمة ثابت الاتزان الأكبر على الأقل ، وإذا كانت النتيجة أكبر من مائة فإنه يمكن إهمال الاتزان ذو الثابت الأقل:

$$\frac{k_{a1}(\text{H}_3\text{PO}_4)}{k_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3)} = \frac{1.1 \cdot 10^{-2}}{4.3 \cdot 10^{-7}} = \text{very large}$$

أي أن التفكك الأول لحمض الـ H_3PO_4 ، هو فعلياً الاتزان الذي يعطي الـ H^+ في المحلول.

$$[H^+]_{soln} = [H^+]_{H_3PO_4}$$

والآن ، علينا حساب $[H^+]_{H_3PO_4}$ من الاتزان:



$$k_{a1} = \frac{[H_2PO_4^-][H^+]}{[H_3PO_4]}$$

$$1.1 \times 10^{-2} = \frac{x * x}{0.1 - x}$$

وعلى فرض أن $x \gg 0.1$ ، يمكن حل المعادلة وإيجاد قيمة x

$$x = 0.033$$

وبحساب الخطأ النسبي يتبين أنه كبير جداً:

$$RE = \frac{0.033}{0.1} * 100\% = 33\%$$

مما يشير إلى خطأ الفرضية ، حيث أن قيمة x ليست مهمة بالمقارنة مع القيمة 0.1 ، وعليه لا بد من استخدام المعادلة التربيعية لإيجاد الـ pH.

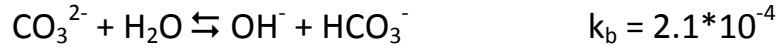
أما في حالة مخاليط القواعد ، فيتم معاملتها مثل مخاليط الأحماض ، لكن بالطبع مع مراعاة استخدام k_b بدلاً من k_a .

مثال:

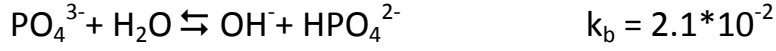
6. Find the pH of the solution containing 0.1 M Na_3PO_4 ($k_{a1} = 1.1 \times 10^{-2}$, $k_{a2} = 7.5 \times 10^{-8}$, $k_{a3} = 4.8 \times 10^{-13}$) and 0.1 M Na_2CO_3 ($k_{a1} = 4.3 \times 10^{-7}$, $k_{a2} = 4.8 \times 10^{-11}$).

$$[OH^-]_{soln} = [OH^-]_{PO_4^{3-}} + [OH^-]_{CO_3^{2-}}$$

من المعلوم أن الـ $[OH^-]_{H_2O}$ يمكن إهماله بكل تأكيد نظراً لأنه يساوي تركيز الـ $[H^+]$ ، الذي لا يعقل أن يكون موجوداً بوفرة في محلول قاعدي. والآن لننظر إلى الاتزان الموجودة في المحلول (عدا الماء طبعاً):



$$k_b = \frac{k_w}{k_{a2}} = 2.1 \cdot 10^{-2}$$

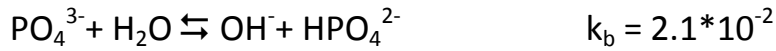


$$k_b = \frac{k_w}{k_{a3}} = 2.1 \cdot 10^{-2}$$

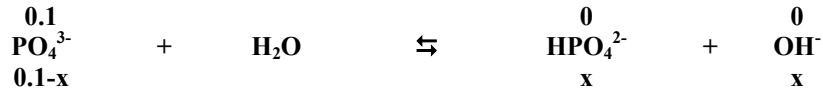
من المفيد دائماً البدء بتبسيط المسألة ، وهنا علينا في البداية إجراء قسمة ثابتي الاتزان لكل منهما:

$$\frac{k_{b,phosphate}}{k_{b,carbonate}} = \frac{2.1 \cdot 10^{-2}}{2.1 \cdot 10^{-4}} = 100$$

أي أن PO_4^{3-} تعطي كمية من الـ OH^- أكبر من تلك التي تعطيها الكربونات بمائة مرة على الأقل ، وهو ما يكفي لإهمال الهيدروكسيد الناتج عن الكربونات في وجود الفوسفات:



والآن ، نقوم ببناء جدول الحل ، كالتالي:



$$k_b = \frac{x \cdot x}{0.1 - x}$$

وبالتعويض بعد فرض أن $x \gg 0.1$ يمكن إيجاد قيمة x :

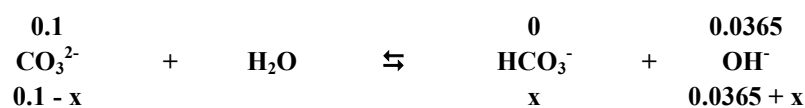
$$x = 0.045$$

وبحساب قيمة الخطأ النسبي نجد أنه قيمة كبيرة (حوالي 45%) ، وعليه فإن الفرضية خاطئة ، ويجب استخدام المعادلة التربيعية لحل المسألة ، وإيجاد قيمة الـ H^+ . وفي الواقع يمكن الوصول من المعادلة التربيعية إلى أن:

$$x = 0.0365$$

لكن ، هل يمكن التأكد أن الكربونات لا تعطي أي كميات محسوسة من الـ OH^- ؟ بالطبع هذا ممكن عن طريق حساب كمية الهيدروكسيد الناتج عن الكربونات في وجود محلول يحتوي على تركيز الهيدروكسيد الناتج عن الفوسفات.

وعليه ، من الممكن الآن حساب كمية الـ OH^- الناتج من الكربونات من الاتزان ، باستخدام جدول الحل:



$$k_b = \frac{[HCO_3^-][OH^-]}{[CO_3^{2-}]}$$

$$2.1 * 10^{-4} = \frac{x * (0.0365 + x)}{0.1 - x}$$

وعلى فرض أن $x \gg 0.0365$ يمكن حساب قيمة x ،

$$x = 5.8 * 10^{-4}$$

وهي قيمة الـ OH^- الناتج عن الكربونات. لكن هل هذه الكمية مهمة بالفعل؟

نحسب الخطأ النسبي:

$$RE = \frac{5.8 * 10^{-4}}{0.0365} * 100\% = 0.18\%$$

من الواضح أن الخطأ الناتج عن إهمال تركيز الـ OH^- الناتج عن الكربونات لا يكاد يذكر ، وأنه

بالفعل يمكن اعتبار الـ OH^- في المحلول ناتجاً عن تفكك الفوسفات فقط.

أجزاء الأحماض الضعيفة عند pH معينة

تتفكك الأحماض الضعيفة في الماء إلى أجزاء ، فمثلاً يتفكك حمض الكربونيك إلى HCO_3^- و CO_3^{2-} إضافة إلى الحمض الذي لم يتفكك (H_2CO_3) ، وتتوقف كمية تلك الأجزاء على ال pH للمحلول ، حيث من البديهي أنه كلما قلت ال pH فإن كمية ال H_2CO_3 تزداد على حساب ال HCO_3^- وال CO_3^{2-} ، بينما العكس يكون صحيحاً عندما تزداد ال pH. ومن الممكن تعريف قيمة تلك الأجزاء كما يلي:

الجزء الذي لم يتفكك:

$$\alpha_0 = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{C_{\text{H}_2\text{CO}_3}}$$

الجزء الذي فقد أيون هيدروجين واحد (أي يملك شحنة سالبة واحدة):

$$\alpha_1 = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{C_{\text{H}_2\text{CO}_3}}$$

الجزء الذي فقد أيونين من الهيدروجين (أي يحمل شحنتين سالبتين):

$$\alpha_2 = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{C_{\text{H}_2\text{CO}_3}}$$

ولا توجد أجزاء أخرى لحمض ال H_2CO_3 ، حيث تكون:

$$\alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2 = 1$$

والآن ، إذا علمنا قيمة ال α ، فإنه يمكن معرفة تركيز الجزء من الحمض الموجود على هذه الصورة ، فقط بمعلومية التركيز الكلي للحمض. ولعمل ذلك ، دعونا نشق علاقة يمكن استخدامها لحساب قيم ال α :

لنعمل ذلك لحمض ال H_2CO_3 ، حيث:

$$C_{\text{H}_2\text{CO}_3} = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$$

فإذا أردنا مثلاً بناء علاقة لحساب الـ α_0 ، فإنه من المهم استبقاء الـ $[H_2CO_3]$ ، وتحويل كل الأجزاء كدالة فيه ، حيث أنه يمكن (من ثوابت الاتزان) الحصول على العلاقات التالية:

$$k_{a1} = \frac{[HCO_3^-][H^+]}{[H_2CO_3]}$$

$$k_{a2} = \frac{[CO_3^{2-}][H^+]}{[HCO_3^-]}$$

$$k_{a1} * k_{a2} = \frac{[HCO_3^-][H^+]}{[H_2CO_3]} * \frac{[CO_3^{2-}][H^+]}{[HCO_3^-]}$$

يمكن الآن التعويض عن الـ $[CO_3^{2-}]$ و $[HCO_3^-]$ من العلاقات أعلاه ، لنحصل على:

$$C_{H_2CO_3} = [H_2CO_3] + \frac{k_{a1}[H_2CO_3]}{[H^+]} + \frac{k_{a1} * k_{a2}[H_2CO_3]}{[H^+]^2}$$

$$C_{H_2CO_3} = [H_2CO_3] \left(1 + \frac{k_{a1}}{[H^+]} + \frac{k_{a1} * k_{a2}}{[H^+]^2} \right)$$

$$C_{H_2CO_3} = [H_2CO_3] \left(\frac{[H^+]^2 + k_{a1}[H^+] + k_{a1}k_{a2}}{[H^+]^2} \right)$$

ومنها:

$$\frac{C_{H_2CO_3}}{[H_2CO_3]} = \left(\frac{[H^+]^2 + k_{a1}[H^+] + k_{a1}k_{a2}}{[H^+]^2} \right)$$

وبقلب البسط مقاماً والمقام بسطاً:

$$\frac{[H_2CO_3]}{C_{H_2CO_3}} = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + k_{a1}[H^+] + k_{a1}k_{a2}}$$

أي أن:

$$\alpha_0 = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + k_{a1}[H^+] + k_{a1}k_{a2}}$$

ولو حاولنا بنفس الطريقة إيجاد علاقة لحساب الـ α_1 والـ α_2 ، فإننا نحصل على التالي:

$$\alpha_1 = \frac{k_{a1}[H^+]}{[H^+]^2 + k_{a1}[H^+] + k_{a1}k_{a2}}$$

$$\alpha_2 = \frac{k_{a1}k_{a2}}{[H^+]^2 + k_{a1}[H^+] + k_{a1}k_{a2}}$$

ومن اللافت أن المقام دائماً هو نفسه ، لا يتغير بتغير الجزء المراد حسابه ، والبسط هو ترجمة لطبيعة الجزء ، فالجزء الذي لم يتفكك ، لا يحتوي البسط على أي ثابت تفكك ، والجزء الذي فقد أيون هيدروجين واحد ، وأصبح يحمل شحنة سالبة واحدة ، يحتوي البسط على ثابت تفكك واحد (الأول) بالإضافة إلى ما تبقى في الحمض من أيونات الهيدروجين ، وهكذا.

لذلك من السهولة بمكان كتابة العلاقة التي تحكم قيمة الأجزاء لأي حمض ، بمجرد معرفة عدد أيونات الهيدروجين فيه ، فمثلاً حمض الـ H_3PO_4 يحتوي على 3 أيونات هيدروجين ، وهو المفتاح اللازم لبناء المقام ، حيث يمكن كتابة المقام فوراً على الصورة:

$$denominator = [H^+]^3 + k_{a1}[H^+]^2 + k_{a1}k_{a2}[H^+] + k_{a1}k_{a2}k_{a3}$$

أما البسط ، فيتوقف على نوع الجزء ، فمثلاً:

الجزء الذي لم يتفكك (أي بقي على صورة H_3PO_4) ، فالبسط هو الحد الأول من المقام (أي الـ $[H^+]^3$):

$$\alpha_0 = \frac{[H^+]^3}{[H^+]^3 + k_{a1}[H^+]^2 + k_{a1}k_{a2}[H^+] + k_{a1}k_{a2}k_{a3}}$$

أما الجزء الذي يحمل شحنة سالبة واحدة (الـ $H_2PO_4^-$) ، فالبسط هو الحد الثاني من المقام (أي الـ $k_{a1}[H^+]^2$):

$$\alpha_1 = \frac{k_{a1}[H^+]^2}{[H^+]^3 + k_{a1}[H^+]^2 + k_{a1}k_{a2}[H^+] + k_{a1}k_{a2}k_{a3}}$$

والجزء الذي يحمل شحنتين سالبتين (الـ HPO_4^{2-}) ، فالبسط هو الحد الثالث من المقام (أي الـ $k_{a1}k_{a2}[H^+]$):

$$\alpha_2 = \frac{k_{a1}k_{a2}[H^+]}{[H^+]^3 + k_{a1}[H^+]^2 + k_{a1}k_{a2}[H^+] + k_{a1}k_{a2}k_{a3}}$$

وأخيراً الجزء الذي يحمل 3 شحنات سالبة (ال PO_4^{3-}) ، فالبسط هو الحد الأخير من المقام (أي ال $k_{a1}k_{a2}k_{a3}$):

$$\alpha_3 = \frac{k_{a1}k_{a2}k_{a3}}{[H^+]^3 + k_{a1}[H^+]^2 + k_{a1}k_{a2}[H^+] + k_{a1}k_{a2}k_{a3}}$$

ومن الملاحظ من تلك العلاقات أيضاً أن قيمة تلك الأجزاء هي دالة فقط في ال $[H^+]$ أو ال pH، وبمعرفة قيمة $[H^+]$ يمكن حساب قيمة كل جزء من أجزاء الحمض.

مثال:

Calculate the concentration of all $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ($k_{a1} = 6.5 \cdot 10^{-2}$, $k_{a2} = 6.1 \cdot 10^{-5}$) species in a 0.1 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ solution at pH 3.

في البداية ، لا بد من بناء العلاقة التي سنستخدمها ، حيث يمكن استنباطها بمجرد معرفة عدد أيونات الهيدروجين في الحمض (لاحظ أنه لو كان عندنا $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ فإننا نتعامل معها بنفس الطريقة ونرجعها إلى شكل الحمض الأصلي (أي $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) ، وذلك لبناء العلاقة:

$$\alpha_0 = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + k_{a1}[H^+] + k_{a1}k_{a2}}$$

بالتعويض:

$$\alpha_0 = \frac{(10^{-3})^2}{(10^{-3})^2 + 6.5 \cdot 10^{-2} \cdot 10^{-3} + 6.5 \cdot 10^{-2} \cdot 6.1 \cdot 10^{-5}} = 0.014$$

$$\alpha_0 = \frac{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]}{C_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}}$$

$$0.014 = \frac{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]}{0.1}$$

$$[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = 1.4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

وبنفس الطريقة يمكن حساب:

$$\alpha_1 = \frac{6.5 * 10^{-2} * 10^{-3}}{(10^{-3})^2 + 6.5 * 10^{-2} * 10^{-3} + 6.5 * 10^{-2} * 6.1 * 10^{-5}} = 0.93$$

$$\alpha_1 = \frac{[HC_2O_4^-]}{C_{H_2C_2O_4}}$$

$$0.93 = \frac{[HC_2O_4^-]}{0.1}$$

$$[HC_2O_4^-] = 0.093 M$$

$$\alpha_2 = \frac{6.5 * 10^{-2} * 6.1 * 10^{-5}}{(10^{-3})^2 + 6.5 * 10^{-2} * 10^{-3} + 6.5 * 10^{-2} * 6.1 * 10^{-5}} = 0.06$$

$$\alpha_2 = \frac{[C_2O_4^{2-}]}{C_{H_2C_2O_4}}$$

$$0.06 = \frac{[C_2O_4^{2-}]}{0.1}$$

$$[C_2O_4^{2-}] = 6 * 10^{-3} M$$

ولعله من المفيد أن ننتبه إلى أن معظم الـ $H_2C_2O_4$ يكون موجوداً على صورة $HC_2O_4^-$ (حوالي 93%) ، بينما الباقي يكون على صورة $H_2C_2O_4$ و $C_2O_4^{2-}$. وفي الحقيقة يجب أن تكون متأكداً أنه بغض النظر عن طبيعة شكل المادة المستخدمة سواء كانت $Na_2C_2O_4$ أو $NaHC_2O_4$ أو $H_2C_2O_4$ ، المراد معرفة أجزائه ، فإن قيمة الأجزاء دائماً تكون هي نفسها التي حصلنا عليها أعلاه ، عندما تكون الـ pH للمحلول تساوي 3.

الفصل الخامس

معايير الأحماض والقواعد

بداية ، لا بد أن تكون لدينا فكرة واضحة عن كيفية حساب الرقم الهيدروجيني للمحاليل المختلفة سواء كان ذلك لمادة واحدة ، أو خليط من مادتين أو أكثر (بحيث لا تتفاعل المواد في الخليط مع بعضها البعض ، مثلاً حمض مع حمض آخر ، أو قاعدة مع قاعدة أخرى ، أو الحمض مع قاعدته المرافقة ، والعكس). وعليه يجب العودة لمراجعة كيفية حساب الرقم الهيدروجيني لمحاليل الأحماض والقواعد القوية ، وأملاح الأحماض والقواعد القوية ، الأحماض الضعيفة أحادية ومتعددة الهيدروجين ، القواعد الضعيفة ، المحاليل المنظمة ، إضافة إلى مخاليط أملاح الأحماض والقواعد الضعيفة ، بالرغم أننا سنأتي على كل ذلك خلال تعاملنا مع مسائل المعايرة ، بعد قليل. ومن الجدير بالذكر أنني سأتعامل مع المعايريات المختلفة بغض النظر عن كون المتفاعلات قوية أو ضعيفة ، وسأبين ذلك أثناء الحل. كما أنه من الضروري حسب طريقة الحل التي سأفصلها أدناه أن نتعامل مع تفاعل أيون الهيدروجين مع القاعدة ، أو أيون الهيدروكسيد مع الحمض ، على مراحل ، بحيث يكون التفاعل دائماً بنسبة 1:1 عند أي إضافة ، كما سنرى.

لكن لعله من المفيد أن نتحدث بداية عن الكواشف المستخدمة في معايريات الأحماض والقواعد ، حيث من البديهي أنه يمكن تعريف الكاشف على أنه مادة يتغير لونها بحسب الوسط الذي توجد فيه ، وبمعنى آخر فإن الكاشف هو مادة لها لون في الوسط الحمضي يختلف عن لونها في الوسط القاعدي (قد يكون الكاشف في أحد الوسطين غير ملون). وحيث أننا نرغب في التفاعل التام بين الحمض والقاعدة دون تدخل من الكاشف ، فمن الطبيعي أن يكون الكاشف حمضاً أضعف من الحمض الذي تتم معايرته ، أو قاعدة أضعف من تلك التي يتم معايرتها.

ولننظر إلى اتزان الكاشف (HIn) في المحلول:



حيث أن لون الكاشف في الوسط الحمضي (HIn) يختلف عن لونه في الوسط القلوي (In^-). وبكتابة ثابت الاتزان ، نحصل على العلاقة:

$$k_{In} = \frac{[H^+][In^-]}{[HIn]}$$

ومنها ، يمكن الوصول إلى العلاقات التالية:

$$[H^+] = k_{In} \frac{[HIn]}{[In^-]}$$

$$pH = pk_{In} + \log \frac{[In^-]}{[HIn]}$$

بعض الكواشف المستخدمة في معايرات الأحماض والقواعد ومدى كل منها:

Indicator	pH Range	Acid Color	Base Color
Thymol blue	1.2-2.8	Red	yellow
2,4-Dinitrophenol	2.4-4	Colorless	Yellow
Methyl yellow	2.9-4	Red	Yellow
Methyl orange	3.1-4.4	Red	Orange
Bromophenol blue	3.0-4.6	Yellow	Blue
Methyl red	4.4-6.2	Red	Yellow
Phenol red	6.4-8.0	Yellow	red
Thymol blue	8.0-9.6	Yellow	Blue
Phenolphthalein	8.0-10.0	Colorless	Red
Alizatin yellow	10.0-12.0	Yellow	Lilac

ومن الناحية العملية ، لوحظ أنه من الممكن تمييز لون على حساب آخر في مخلوط من اللونين ، إذا كان تركيز أحدهما عشرة أمثال تركيز الآخر. والآن بالتعويض مرة عندما يكون:

$$[In^-] > 10[HIn]$$

ومرة أخرى عندما يكون:

$$[HIn] > 10[In^-]$$

فإنه بالتعويض في المعادلة:

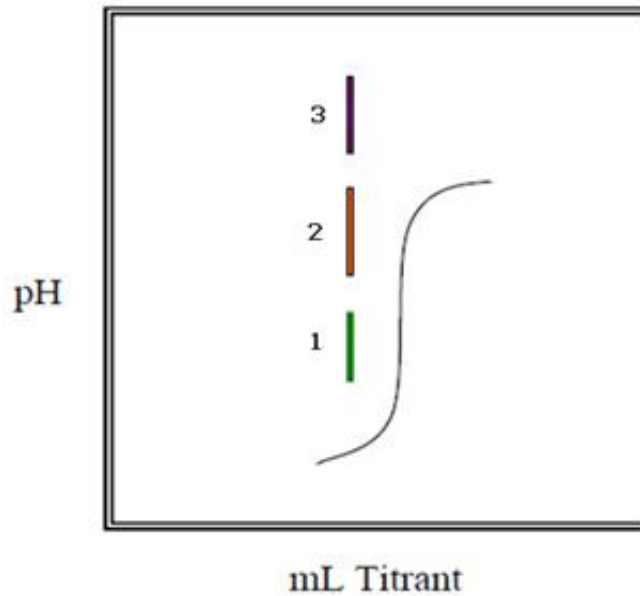
$$pH = pk_{In} + \log \frac{[In^-]}{[HIn]}$$

نحصل على العلاقة الهامة:

$$pH = pk_{In} \mp 1$$

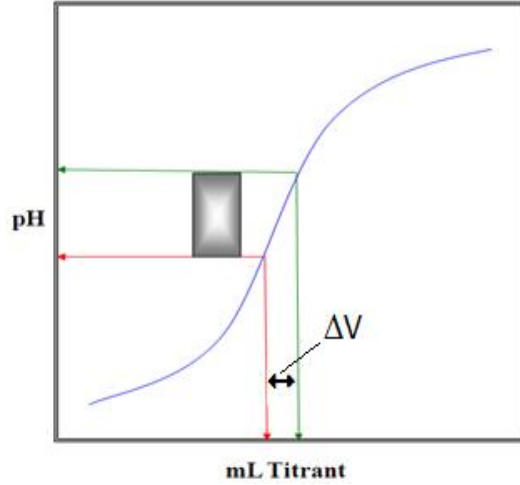
ومن هذه العلاقة نفهم أن أي كاشف يمكن أن يعمل فقط في مدى وحدتين من ال pH ، أي أنه لا يمكن استخدام كاشف معين للعمل في أي مدى من وحدات ال pH ، وإنما في مدى وحدتين فقط ، حيث تقع هاتان الوحدتان (المدى) حول ال pk_{In} ، أو بمعنى آخر فإن الكاشف المناسب لمعايرة ما ، هو ذلك الكاشف الذي يكون ال pk_{In} أقرب ما يكون إلى ال pH عند نقطة التكافؤ.

فمثلاً ، بالنظر إلى الكواشف الثلاثة في الشكل أدناه ، وملاحظة المدى الذي يعمل فيه كل منهم ، يمكن القول بكل تأكيد أن الكاشف الموسوم بالرقم 3 غير صالح نهائياً ، لأنه لا يقع على منحنى المعايرة أصلاً (المنحنى الناتج عن رسم ال pH على المحور الصادي مع الحجم المضاف من المادة المعايرة ، على المحور السيني) ، وبالتالي لا يمكن استخدامه:



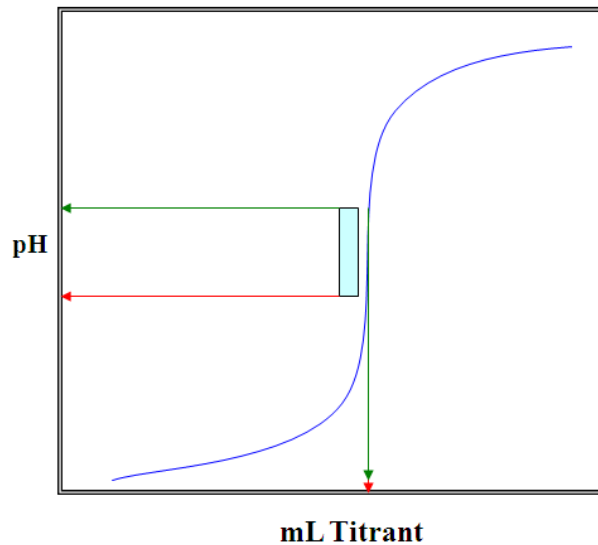
إن أفضل كاشف من تلك المجموعة هو الكاشف الموسوم بالرقم 1 ، وبالتالي يجب اختياره. لكن ، لماذا لا نختار الكاشف رقم 2؟

تقودنا محاولة الإجابة على هذا السؤال إلى ضرورة فهم كيفية تغير اللون وعلاقتها بالحجم المضاف ، تلك المعلومة التي يمكن الحصول عليها من منحنى المعايرة ، ولننظر إلى المنحنى:

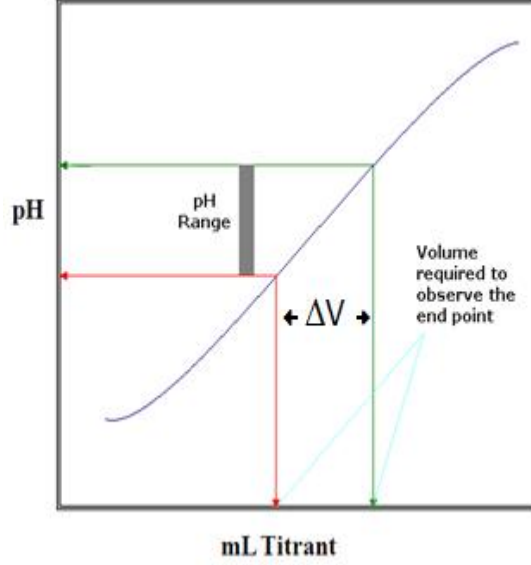


حيث أن ΔV في الشكل تعبر عن الحجم اللازم إضافته منذ بدء تغير لون الكاشف ، وحتى رؤية اللون بشكل واضح (اللون الآخر للكاشف).

لنفترض كاشف ما يعمل ضمن مدى من وحدات ال pH كما هو واضح في الشكل. والآن ، إذا رسمنا خطأ أفقياً يمر بالحد الأدنى لمدى عمل الكاشف ، فإنه عند النقطة التي يقطع فيها منحنى المعايرة ، يبدأ لونه بالتغير (لكن لا يمكن تمييز ذلك التغير لقلّة تركيز اللون) ، ومع استمرار إضافة المادة المعايرة ، يستمر التغير في اللون إلى أن يصل الحجم إلى النقطة التي يمكن فيها تمييز اللون بشكل واضح ، وعند هذا الحجم لو رسمنا خطأ عمودياً فإنه يقطع منحنى المعايرة عند الحد الأعلى لمدى الكاشف. ومن المهم أن يكون الحجم المضاف قليلاً جداً (يُفضل أن يكون قطرة واحدة من المادة المعايرة ، كما في الشكل أدناه):



، لكن للأسف ، هناك أسباب تؤدي إلى زيادة كبيرة في ذلك الحجم ، مما يؤدي إلى عدم تأكيد واضح ، أو حتى خطأ كبيراً يمنع استخدام المعايرة ، كما في الشكل:



لذلك ، لا بد من معرفة الأسباب التي تؤدي إلى منحنى معايرة يتميز بقفزة حادة وواسعة ، عند نقطة التكافؤ ، وذلك كي يكون الحجم المضاف اللازم لتغيير اللون لا يتجاوز قطرة أو قطرتين. ومن العوامل التي تؤثر على حدة المنحنى ، ومدى القفزة (التغير في ال pH) ما يلي:

1. تركيز المتفاعلات ، إذ كلما زاد التركيز كلما عظمت القفزة وكانت أكثر حدة
2. قوة الحمض والقاعدة ، إذ كلما زادت قوة الحمض والقاعدة فإن القفزة تكبر وتزداد حدتها

ومن الملاحظ أنه لا يمكن معايرة أحماض ضعيفة بقواعد ضعيفة باستخدام المعايرات البصرية (التي تعتمد على تغير لون الكاشف) ، نظراً لأن منحنى المعايرة يكون منبسطاً ، لا حاداً ، وعليه لا يمكن تحديد نقطة النهاية بسهولة ، حيث يكون التغير في اللون تدريجياً ، بحيث يستحيل اعتبار أي إضافة سبباً في تغير فجائي للون.

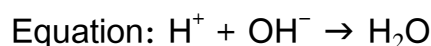
وتكمن المشكلة الأساسية في معايرات الأحماض والقواعد الضعيفة (وأيضاً التركيزات القليلة جداً من الأحماض والقواعد القوية) ، في قلة التركيز بالقرب من نقطة النهاية ، حيث أن معدل التفاعل يتناسب مع التركيز ، كما هو معلوم.

وفي هذا الفصل ، سندرس عدة أنواع من المعايريات ، ومنها:

1. معايريات الأحماض القوية مع القواعد القوية
2. معايريات الأحماض القوية مع القواعد الضعيفة
3. معايريات القواعد القوية مع الأحماض الضعيفة
4. معايريات مخاليط الأحماض القوية والضعيفة
5. معايريات مخاليط القواعد القوية والضعيفة
6. تطبيقات عملية على معايريات الأحماض والقواعد

معايريات الأحماض القوية مع القواعد القوية

Find the $[H^+]$ of a 20 mL solution of 0.1 M HCl after addition of 5, 20, and 30 mL of 0.1 M NaOH.



في البداية يجب كتابة المعادلة ، وهي بسيطة للغاية لأننا سنستخدم دائما نسبة 1:1 من المتفاعلات ، وبعدها نكتب عدد ال mmols الأولية فوق كل متفاعل ، ومن ثم نعتبر التفاعل تاماً في جميع تفاعلات المعايرة ، وعليه نحسب المتبقي من كل مادة ونكتبه أسفل المادة بعد التفاعل، ويجب أن يكون المتبقي من أحد المادتين صفراً ، بعد التفاعل:

أولاً: عند إضافة 5 mL من ال OH^-

mmols before addition	2		0.5		
Quantitative reaction	H^+	+	OH^-	\rightarrow	H_2O
mmols after addition	1.5		0		
Final Concentration	1.5/25				

من الواضح أن المحلول الناتج يحتوي على كمية متبقية من أيون الهيدروجين ، مما يجعل المحلول حمضياً:

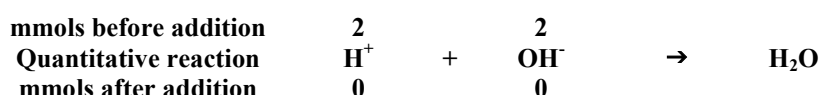
$$[H^+] = \frac{mmol}{total\ mL} = \frac{1.5}{25} = 0.06\ M$$

ومن الجدير بالذكر أنه تم إهمال قيمة أيون الهيدروجين القادم من تفكك الماء ، حيث أنه يساوي تركيز الهيدروكسيد:

$$[H^+]_{\text{water}} = [OH^-]_{\text{soln}} = 1.67 \times 10^{-13} \text{ M}$$

وهي كمية مهمة ولا تكاد تذكر. ونستطيع أيضاً التكهن بذلك لأن الزيادة من أيون الهيدروجين تنشط تفكك الماء ، حيث أن أيون الهيدروجين هو أيون مشترك ، مما يجعل تفكك الماء القليل جداً أصلاً أقل بكثير ، أو أنه كمية مهمة. وهذه دائماً حال معايرات الأحماض والقلويات ، إذ لا يُعقل أن يكون تركيز الهيدروكسيد (الذي يساوي تركيز أيون الهيدروجين القادم من تفكك الماء) كبيراً في محلول حمضي ، كما لا يُعقل أن يكون تركيز أيون الهيدروجين (الذي يساوي تركيز أيون الهيدروكسيد القادم من تفكك الماء) كبيراً في محلول قاعدي.

ثانياً: عند إضافة 20 mL من الـ OH^- :



من الواضح هنا أنه لم يتبق أي من الحمض أو القاعدة ، وهذا يعني أن هذه النقطة هي نقطة التكافؤ ، لكن الناتج هو الماء ، وهو المصدر الوحيد لأيونات الهيدروجين والهيدروكسيد في هذه الحالة ، وعليه نستخدم إتران الماء للحصول على تركيز أيون الهيدروجين:



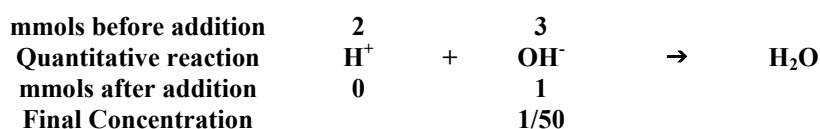
$$10^{-14} = [H^+][OH^-]$$

لكن عند نقطة التكافؤ يكون تركيز أيون الهيدروجين مساوياً لتركيز أيون الهيدروكسيد ، لأن مصدرهما الوحيد هو الماء ، وعند تفكك الماء ينقسم إلى عدد متساو من أيونات الهيدروجين والهيدروكسيد:

$$10^{-14} = [H^+]^2$$

$$[H^+] = 10^{-7} \text{ M}$$

ثالثاً: عند إضافة 30 mL من الـ OH^- :



من الواضح هنا أن كمية الهيدروكسيد المضافة تفاعلت مع كل أيونات الهيدروجين ، وأصبح لدينا زيادة من أيون الهيدروكسيد في المحلول. ويمكن حساب تركيز أيون الهيدروكسيد بقسمة عدد ال mmols منه على الحجم النهائي للمحلول:

$$[OH^-] = \frac{mmol}{total\ mL} = \frac{1}{50} = 0.02\ M$$

والآن يمكن حساب تركيز أيون الهيدروجين ، من العلاقة:

$$10^{-14} = [H^+][OH^-]$$

$$10^{-14} = [H^+] * 0.02$$

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{0.02} = 5 * 10^{-13}\ M$$

من الواضح أيضاً في هذه المسألة أننا لم نهتم بنتيجة التفاعل ، وذلك ببساطة لأن نتيجة التفاعل هو الماء ، الذي هو المذيب المستخدم في تحضير المحاليل. كذلك (وإن لم يتم كتابة ذلك في المعادلة) فإن هناك ناتجاً آخر هو الملح NaCl وهو أيضاً مادة يتم إهمالها لأنها ناتجة من تفاعل حمض قوي وقاعدة قوية ، وبالأحرى لأن أيون الكلورايد لا يتفاعل مع الماء لأنه قاعدة مرافقة للحمض القوي وهي بذلك ضعيفة جداً ، وكذلك فإن أيون الصوديوم هو حمض ضعيف جداً مرافق للقاعدة القوية ، وهو بذلك لا يتفاعل مع الماء ، وبالتالي لا يمكنه تغيير النسبة الثابتة بين عدد أيونات الهيدروجين والهيدروكسيد الناتج عن تفكك الماء (وإن كان تأثير الملح على الاتزان لا يمكن إغفاله ، إذ يعتبر diverse ions بالنسبة للماء ، لكننا سنتجاوز عن أخذ ذلك بعين الاعتبار هنا).

معايير الأحماض القوية مع القواعد الضعيفة والعكس

لننظر إلى المثال التالي:

Find the $[H^+]$ of a 20 mL solution of 0.1 M NH_3 ($K_b = 1.8 \cdot 10^{-5}$) after addition of 0, 5, 20, and 30 mL of 0.1 M HCl.

نقوم بداية بكتابة المعادلة ، حيث نعبر عن الحمض القوي بأيون الهيدروجين ، كون المرافق ضعيف جداً كما نعلم ، ومن ثم نسجل عدد ال mmols لكل مادة من المتفاعلات والنواتج قبل

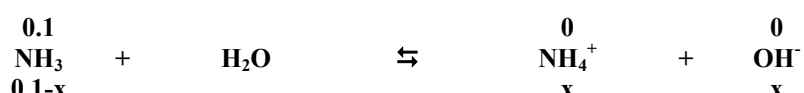
وبعد الإضافة ، وأخيراً نحسب تركيزات المواد المتبقية والنتيجة (فقط المواد التي يمكنها التفاعل مع الماء):

أولاً: عند إضافة 0 mL من HCl

mmols before addition	2		0		0
Quantitative reaction	NH ₃	+	H ⁺	→	NH ₄ ⁺
mmols after addition	2		0		0
Final Concentration	2/20				

طبعاً المحلول يحتوي على 0.1 M NH₃ قبل إضافة أي HCl ، والسؤال الآن هو كيف نحسب قيمة الـ H⁺ لمحلول الأمونيا المذكور؟

تعلمنا مسبقاً أنه لحساب تركيز الـ H⁺ لهذا المحلول ، نحن بحاجة إلى أي اتزان في الماء يشتمل على الأمونيا ، وعادة ما نستخدم الإتزان بحيث تكون المادة الأصلية على يسار المعادلة:



$$K_b = [\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]/[\text{NH}_3]$$

$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{x \cdot x}{0.1 - x}$$

وكالعادة ، لتسهيل حل المسألة نفترض أن $x \gg 0.1$ ، وبحل المعادلة نحصل على قيمة x ، حيث $x = 1.34 \times 10^{-3}$ ، ومن الضروري حساب الخطأ النسبي لفرضيتنا ، وذلك كما يلي:

$$\text{Relative error} = \frac{1.34 \times 10^{-3}}{0.1} \times 100\% = 1.34\%$$

وعليه ، بما ان الخطأ النسبي أقل من 5% فإن فرضيتنا أن $x \gg 0.1$ صحيحة ، وبالتالي فإن $x = [\text{OH}^-]$ ، حيث:

$$[\text{OH}^-] = 1.34 \times 10^{-3} \text{ M}$$

ومن الممكن الآن حساب قيمة الـ $[\text{H}^+]$ من المعادلة:

$$10^{-14} = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

$$10^{-14} = [\text{H}^+] \cdot 1.34 \times 10^{-3}$$

$$[\text{H}^+] = 7.5 \times 10^{-12} \text{ M}$$

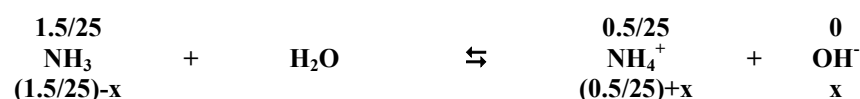
إن هذا الجزء من المسألة يكافئ تماماً عدداً من المسائل ، منها:

1. Find the $[H^+]$ of a 0.1 M NH_3 ($k_b = 1.8 \cdot 10^{-5}$) solution.
2. Find the $[H^+]$ of a 20 mL solution of 0.2 M NH_4Cl ($k_b = 1.8 \cdot 10^{-5}$) mixed with equal volume of 0.2 M $NaOH$.

ثانياً: عند إضافة 5 mL من HCl

mmols before addition	2		0.5		0
Quantitative reaction	NH_3	+	H^+	\rightarrow	NH_4^+
mmols after addition	1.5		0		0.5
Final Concentration	1.5/25				0.5/25

من الواضح أن إضافة كمية من ال HCl تتسبب في تكون كمية مناظرة من ال NH_4^+ ، وبالتالي يتكون لدينا محلول منظم ، وحتى لو لم نعلم ذلك ، يبقى السؤال: كيف نحسب قيمة تركيز أيون الهيدروجين في المحلول الذي يحتوي على خليط من ال NH_3 and NH_4^+ ؟ والإجابة بسيطة ، وتتطلب الحصول على أي انتران يتضمن تلك المواد ، مثل:



ومن الممكن أيضاً التعويض مباشرة باستخدام التركيزات المحسوبة دون إضافة أو طرح قيمة x لأن ثابت الاتزان أصلاً صغير ، وسيكون التفكك أقل بكثير في وجود الأيون المشترك (NH_4^+).

$$k_b = \frac{\left(\left(\frac{0.5}{25}\right) + x\right) * x}{\frac{1.5}{25} - x}$$

والآن ، نفترض أن $\left(\left(\frac{0.5}{25}\right) \gg x\right)$ ، وبحل المعادلة نحصل على:

$$x = 5.4 * 10^{-5}$$

وبحساب الخطأ النسبي نجد أنه صغير جداً ، مما يبرر الفرضية ، وعليه فإن:

$$X = [OH^-] = 5.4 * 10^{-5} \text{ M}$$

$$[H^+] = 1.9 * 10^{-10} \text{ M}$$

وهذا الجزء من المسألة يكافئ تماماً مسألة كاملة يطلب فيها حساب قيمة الرقم الهيدروجيني لمحلول ال buffer الناشئ عن إضافة 5 mL من 0.1 مولار HCl إلى 20 mL من 0.1 مولار من الأمونيا ، إضافة إلى عدد من المسائل الأخرى ، ومنها:

1. Find the $[H^+]$ of a buffer solution having (1.5/25) M NH_3 ($k_b = 1.8 \cdot 10^{-5}$) and (0.5/25) M NH_4Cl .
2. Find the $[H^+]$ of a 10 mL solution of (1/25) M NH_4Cl mixed with equal volume of (3/25) M NH_3 ($k_b = 1.8 \cdot 10^{-5}$).

ثالثاً: عند إضافة 20 mL من HCl

mmols before addition	2		2		0
Quantitative reaction	NH_3	+	H^+	\rightarrow	NH_4^+
mmols after addition	0		0		2
Final Concentration					2/40

من الواضح أن إضافة كمية ال HCl تعادل تماماً كمية ال NH_3 ، وبعد تلك الإضافة لم يتبق أي كمية من ال H^+ أو ال NH_3 (نقطة التكافؤ) ، وقد تحولت الأمونيا كلها إلى NH_4^+ ، والآن يتحول السؤال إلى: كيف يمكن حساب تركيز أيون الهيدروجين لمحلول ال NH_4^+ ؟ والإجابة بسيطة ، وتتطلب الحصول على معادلة اتزان تلك المادة ، وأبسطها:



$$k_a = \frac{x * x}{\frac{2}{40} - x}$$

والآن من الضروري إيجاد قيمة k_a ، من العلاقة:

$$k_a = \frac{k_w}{k_b} = 10^{-14} / 1.8 * 10^{-5} = 5.6 * 10^{-10}$$

، نفترض أن $\left(\frac{2}{40}\right) \gg x$ ، وبحل المعادلة نحصل على:

$$x = 5.3 * 10^{-6}$$

وبحساب الخطأ النسبي نجد أنه صغير جداً ، مما يبرر الفرضية ، وعليه فإن:

$$x = [H^+] = 5.3 * 10^{-6} M$$

وهذا الجزء من المسألة يكافئ تماماً مسألة كاملة يطلب فيها حساب قيمة الرقم الهيدروجيني لمحلول في عدد من المسائل الأخرى ، مثل:

1. Find the pH of the solution resulting from mixing equal volumes of 0.1 M NH_3 ($k_b = 1.8 \times 10^{-5}$) and 0.1 M HCl .
2. Find the pH of the solution resulting from mixing equal volumes of 0.1 M NH_4Cl ($k_b = 1.8 \times 10^{-5}$) and water.

رابعاً: عند إضافة 30 mL من HCl

mmols before addition	2		3		0
Quantitative reaction	NH_3	+	H^+	\rightarrow	NH_4^+
mmols after addition	0		1		2
Final Concentration	0		1/50		2/50

من الواضح أن كمية ال HCl أكبر من كمية ال NH_3 ، وبعد تلك الإضافة لم يتبق أي كمية من ال NH_3 وقد أصبح هناك زيادة من ال H^+ ، وقد تحولت الأمونيا كلها إلى NH_4^+ ، والآن يتحول السؤال إلى: كيف يمكن حساب تركيز أيون الهيدروجين لمحلول الخليط من ال H^+ وال NH_4^+ ؟ والإجابة بسيطة ، وتتطلب الحصول على أي اتزان يتضمن تلك المواد ، وأبسطه:



$$k_a = \frac{(0.02 + x) * x}{0.04 - x}$$

والآن من الضروري إيجاد قيمة k_a ، كما في المطلوب السابق ، وذلك من العلاقة:

$$k_a = \frac{k_w}{k_b} = 10^{-14} / 1.8 * 10^{-5} = 5.6 * 10^{-10}$$

، نفترض أن $(0.02 \gg x)$ ، وبحل المعادلة نحصل على:

$$x = 1.12 * 10^{-9}$$

وبحساب الخطأ النسبي نجد أنه صغير جداً ، مما يبرر الفرضية ، وعليه فإن:

$$[\text{H}^+] = 0.02 + 1.12 * 10^{-9} = 0.02 \text{ M}$$

وهذا الجزء من المسألة يكافئ تماماً مسألة كاملة يطلب فيها حساب قيمة الرقم الهيدروجيني لمحلول يحتوي على خليط من 0.04 مولار من الـ NH_4^+ و 0.02 مولار من الـ HCl مثلاً. أيضاً ، من الممكن صياغة عدة مسائل يكون لها نفس الحل في هذا الجزء ، مثل:

1. Find the pH of the solution resulting from mixing 10 mL of 0.08 M NH_4Cl with equal volume of 0.04 M HCl

كما يجب أن تكون قادراً على حل المسائل التالية ، إذ أنها مشابهة لجزء أو أكثر من المسألة المحلولة السابقة:

1. Find the pH of a 0.1 M HOAc solution ($k_a = 1.8 \times 10^{-5}$)
2. Find the pH of the solution resulting from mixing equal volumes of 0.1 M NaOAc and 0.1 M HCl .
3. Find the pH of the solution resulting from mixing 10 mL of 0.1 M HOAc with 10 mL of 0.1 M NaOH .
4. Find the pH of a 10 mL formic acid solution, HA ($k_a = 1.2 \times 10^{-4}$) after addition of 10 mL of 0.1 M HCl .
5. Find the pH of a 10 mL solution of 0.1 M NaCN ($k_a = 1 \times 10^{-10}$) after addition of 10 mL of 0.1 M NaOH .

والآن لننظر في حل مسألة لمعايرة حمض ضعيف يحتوي على أكثر من أيون هيدروجين (متعدد الهيدروجين) ، مع قاعدة قوية:

Find $[\text{H}^+]$ of a 20 mL of 0.1 M H_2CO_3 ($k_{a1} = 4.3 \times 10^{-7}$, $k_{a2} = 4.8 \times 10^{-11}$) after addition of 0, 5, 20, 25, 40, and 50 mL of 0.1 M NaOH solution.

أولاً: عند إضافة 0 mL of NaOH

في البداية ، لا بد أن نعلم أننا نتعامل مع محلول H_2CO_3 فقط قبل إضافة أي حجم من القاعدة ، ومن ثم لا بد من إيجاد حاصل قسمة ثابت الاتزان الأول على الثاني ، وإن كانت النتيجة أكبر من 100 فإننا نقوم بإهمال التفكك الثاني ، لأن تأثيره على قيمة تركيز أيون الهيدروجين - في هذه الحالة - لا يكاد يذكر. وبالفعل ، فإن حاصل القسمة أكبر من مائة ، وبالتالي نهمل التفكك الثاني ، حيث أن تركيز أيون الهيدروجين في المحلول ينتج بشكل شبه كامل من التفكك الأول:

$$k_{a1}/k_{a2} \gg \gg 100$$



$$k_{a1} = \frac{x * x}{0.1 - x}$$

وبالتعويض بعد فرض أن $x \gg 0.1$ يمكن إيجاد قيمة x :

$$x = 2.1 * 10^{-4}$$

وبحساب قيمة الخطأ النسبي نجد أنه قيمة مهملة ، وعليه فإن:

$$[\text{H}^+] = 2.1 * 10^{-4} \text{ M}$$

وهذا الجزء من المسألة من الممكن أن يشكل مسألة كاملة لكيفية حساب تركيز أيون الهيدروجين لمحلول H_2CO_3 ، وهو حمض متعدد الهيدروجين ، ومن الممكن صياغة عدة أسئلة تتبع نفس الحل تماماً ، مثل:

3. Find the pH of a 0.1 M H_2CO_3 ($k_{a1} = 4.3 * 10^{-7}$, $k_{a2} = 4.8 * 10^{-11}$) solution.
4. Find the pH of the solution resulting from mixing 10 mL of 0.2 M Na_2CO_3 solution with 20 mL of 0.2 M HCl .

ثانياً: عند إضافة 5 mL of NaOH

mmols before addition	2	0.5	0	
Quantitative reaction	H_2CO_3	+	OH^-	$\rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$
mmols after addition	1.5	0	0.5	
Final Concentration	1.5/25	0	0.5/25	

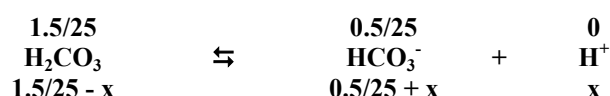
بالطبع لا بد من الانتباه إلى أمرين:

1. أن الحمض والقاعدة لا يمكن أن يجتمعا في محلول واحد ، وعلى أحدهما أن ينتهي نتيجة للتفاعل

2. إن تفاعل القاعدة مع الحمض يتم بالتدريج ، بحيث لا يتفاعل أيون الهيدروجين الثاني قبل انتهاء الأول

من الواضح أن بعض الحمض يتفاعل مع القاعدة المضافة ، والنتيجة تكون محلول يحتوي على $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$ ، وهو محلول منظم من حمض وقاعدته المرافقة. ومن الممكن حساب قيمة

تركيز أيون الهيدروجين في هذه الحالة من الاتزان الأول ، حيث يحتوي على كلا المادتين (باعتبار قيمة x أو بدونها):



$$k_{a1} = \frac{\left(\left(\frac{0.5}{25}\right) + x\right) * x}{\left(\frac{1.5}{25}\right) - x}$$

وعلى فرض أن $x \gg \frac{0.5}{25}$ ، يمكن الوصول إلى:

$$x = 1.29 * 10^{-6} \text{ M}$$

وبحساب الخطأ النسبي نجد أنه قيمة مهملة ، أي أن:

$$[\text{H}^+] = 1.29 * 10^{-6} \text{ M}$$

وهذا الجزء من المسألة من الممكن أن يشكل مسألة كاملة لكيفية حساب تركيز أيون الهيدروجين عند إضافة 5 mL of NaOH إلى 20 mL of H_2CO_3 ، وأيضاً من الممكن صياغة عدة مسائل تتبع نفس الحل ، مثل:

1. Find the pH of the solution formed when a (3/25) M H_2CO_3 solution is mixed with equal volume of (1/25) M NaHCO_3 solution.
2. Find the pH of the solution resulting from mixing 35 mL of 0.1 M HCl with 20 mL of 0.1 M Na_2CO_3 .

ثالثاً: عند إضافة 20 mL of NaOH

mmols before addition	2	2		0	
Quantitative reaction	H_2CO_3	+	OH^-	\rightarrow	HCO_3^-
mmols after addition	0		0		2
Final Concentration	0		0		2/40

من الواضح أن الحمض يتفاعل مع القاعدة بشكل تام (نقطة التكافؤ الأولى) ، والنتيجة تكون محلول يحتوي على HCO_3^- فقط ، وهو محلول ملح لحمض متعدد الهيدروجين ويحتوي على هيدروجين وشحنة سالبة واحدة. ويمكن حساب قيمة تركيز أيون الهيدروجين لهذا النوع من المحاليل باستخدام القانون الذي تم اشتقاقه لهذا النوع من المواد ، حيث أن هذا النوع من المواد

متعدد ، بحيث يمكن أن يتصرف كحمض أو قاعدة ، وفي الواقع فإن كلا الاتزانين موجود في المحلول:

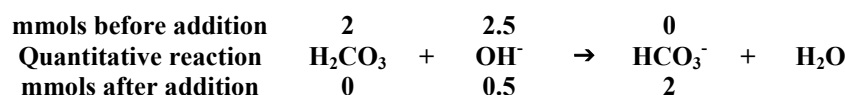
$$[H^+] = \sqrt{\frac{k_{a1}k_w + k_{a1}k_2[HCO_3^-]}{k_{a1} + [HCO_3^-]}}$$

$$[H^+] = 4.5 \times 10^{-9} \text{ M}$$

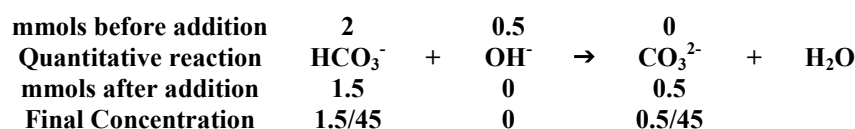
وهذا الجزء من المسألة من الممكن أن يشكل مسألة كاملة لكيفية حساب تركيز أيون الهيدروجين عند إضافة 20 mL of 0.1 M NaOH إلى 20 mL of 0.1 M H₂CO₃ ، وهي نقطة التكافؤ الأولى في هذه المسألة ، وأيضاً هناك عدة مسائل يمكن صياغتها ، بحيث يشكل الحل أعلاه حلها ، مثل:

1. Find the pH of a 0.05 M NaHCO₃ ($k_{a1} = 4.3 \times 10^{-7}$, $k_{a2} = 4.8 \times 10^{-11}$) solution.
2. Find the pH of the solution resulting from mixing equal volumes of 0.1 M Na₂CO₃ and 0.1 M HCl.

ثالثاً: عند إضافة 25 mL of NaOH



من الواضح أن القاعدة تتفاعل مع الحمض حتى ينتهي الحمض على الصورة H₂CO₃ ، والنتيجة تكون محلول يحتوي على HCO₃⁻ مع وجود زيادة من ال OH⁻ ، ويجب هنا أن نعلم أن الهيدروكسيد (قاعدة) يتفاعل مع ال HCO₃⁻ لأنها تحتوي على هيدروجين (حمض). وعليه فإن هناك تفاعلاً كيميائياً إضافياً ، وذلك كما يلي:



من الواضح أن بعض ال HCO₃⁻ يتفاعل مع القاعدة ، والنتيجة تكون محلول يحتوي على HCO₃⁻/CO₃²⁻ ، وهو محلول منظم من حمض وقاعدته المرافقة. ومن الممكن حساب قيمة تركيز أيون الهيدروجين في هذه الحالة من الاتزان الثاني ، حيث يحتوي على كلا المادتين (باعتبار قيمة x أو بدونها):



$$k_{a2} = \frac{\left(\left(\frac{0.5}{45}\right) + x\right) * x}{\left(\frac{1.5}{45}\right) - x}$$

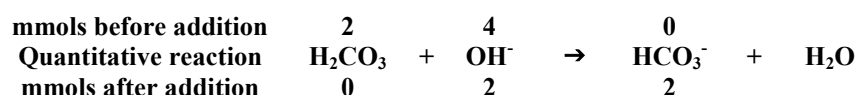
$$x = 1.44 * 10^{-10} \text{ M}$$

$$[H^+] = 1.44 * 10^{-10} \text{ M}$$

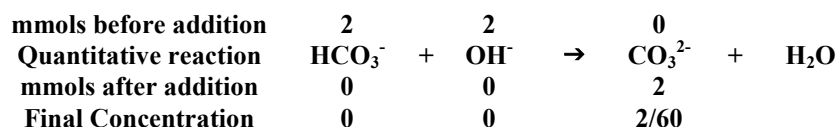
وهذا الجزء من المسألة من الممكن أن يشكل مسألة كاملة لكيفية حساب تركيز أيون الهيدروجين عند إضافة 25 mL of NaOH إلى 20 mL of H_2CO_3 تركيز كل منهما 0.1 مولر، وأيضاً مسائل أخرى مثل:

1. Find the pH of the solution resulting from mixing 15 mL of 0.1 M $NaHCO_3$ with 5 mL of 0.1 M Na_2CO_3 .
2. Find the pH of the solution resulting from mixing 20 mL of 0.1 M Na_2CO_3 with 15 mL of 0.1 M HCl.

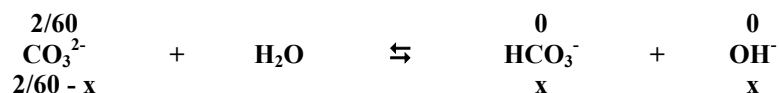
رابعاً: عند إضافة 40 mL of NaOH



من الواضح أن القاعدة تتفاعل مع الحمض حتى ينتهي الحمض على الصورة H_2CO_3 ، والنتيجة تكون محلول يحتوي على HCO_3^- ، لكن هناك زيادة قدرها (2 mmol) من ال OH^- ، ويجب هنا أن نعلم أن الهيدروكسيد (قاعدة) يتفاعل مع ال HCO_3^- لأنها تحتوي على هيدروجين (حمض). وعليه فإن هناك تفاعلاً كيميائياً إضافياً ، وذلك كما يلي:



والنتيجة هي تكون محلول يحتوي على CO_3^{2-} فقط (وهذه هي نقطة التكافؤ الثانية) ، وهذه المادة هي ملح لا يحتوي على أي هيدروجين. وعليه فإن تركيز أيون الهيدروجين في المحلول يمكن حسابه مباشرة من تفكك الـ CO_3^{2-} في الماء ، وذلك كما يلي:



ومن المهم أن ننتبه هنا إلى أن ثابت الاتزان غير معروف ، ويجب حسابه ، حيث أن:

$$k_b = \frac{k_w}{k_{a2}} = 2.1 \times 10^{-4}$$

$$k_b = \frac{x * x}{(\frac{2}{60}) - x}$$

وعلى فرض أن $x \gg 2/60$ يمكن حساب قيمة x ،

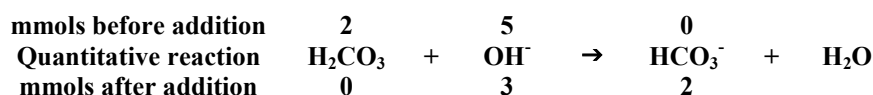
$$x = 2.6 \times 10^{-3} \text{ M}$$

وبحساب الخطأ النسبي نجد أنه حوالي 7.8% ، وهو قيمة تزيد عن 5% ، مما يدل على أن الفرضية أعلاه خاطئة ، وأنه لا يمكن إهمال قيمة x ، ويمكن حساب قيمة x من المعادلة التربيعية.

وهذا الجزء من المسألة من الممكن أن يشكل مسألة كاملة لكيفية حساب تركيز أيون الهيدروجين عند إضافة 40 mL of NaOH إلى 20 mL of H_2CO_3 تركيز كل منهما 0.1 مولار، وهي نقطة التكافؤ الثانية في هذه المسألة ، وأيضاً من الممكن صياغة عدة مسائل لها نفس الحل أعلاه ، مثل:

1. Find the pH of a (1/30) M solution of Na_2CO_3 .
2. Find the pH of the solution resulting from mixing equal volumes of (2/30) M NaHCO_3 and (2/30) M NaOH.

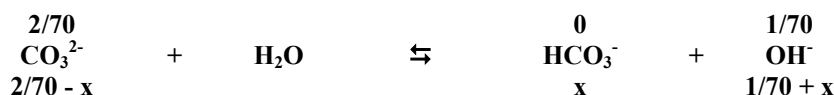
خامساً: عند إضافة 50 mL of NaOH



من الواضح أن الحمض يتفاعل مع القاعدة بشكل تام ، والنتيجة تكون محلول يحتوي على HCO_3^- لكن هناك زيادة (2 mmol) من الـ OH^- ، ويجب هنا أن نعلم أن الهيدروكسيد (قاعدة) يتفاعل مع الـ HCO_3^- لأنها تحتوي على هيدروجين (حمض). وعليه فإن هناك تفاعلاً كيميائياً إضافياً ، وذلك كما يلي:

mmols before addition	2	3	0	
Quantitative reaction	HCO_3^-	+ OH^-	\rightarrow	CO_3^{2-} + H_2O
mmols after addition	0	1	2	
Final Concentration	0	1/70	2/70	

والنتيجة هنا تكون محلول يحتوي على CO_3^{2-} و OH^- فقط ، وهو محلول يشتمل على قاعدتين (لا تتفاعلان بالطبع). وعليه فإن تركيز أيون الهيدروجين في المحلول يمكن حسابه من تفكك الـ CO_3^{2-} في وجود الـ OH^- ، وذلك كما يلي:



ومن المهم أن ننتبه هنا إلى أن ثابت الاتزان غير معروف ، ويجب حسابه ، حيث أن:

$$k_b = \frac{k_w}{k_{a2}} = 2.1 \times 10^{-4}$$

$$k_b = \frac{x * (\frac{1}{70} + x)}{(\frac{2}{70} - x)}$$

وعلى فرض أن $x \gg 1/70$ يمكن حساب قيمة x ،

$$x = 4.2 \times 10^{-4} \text{ M}$$

وبحساب الخطأ النسبي نجد أنه حوالي 2.9% ، وهو قيمة تقل عن 5% ، مما يدل على أن الفرضية أعلاه صحيحة (وهذا متوقع بسبب وجود الأيون المشترك) ، وبذلك يمكن إهمال قيمة x ، ويمكن حساب قيمة $[\text{H}^+]$ ، حيث:

$$[\text{OH}^-] = (1/70) + x = 1/70 \text{ M}$$

$$[\text{H}^+] = 7 \times 10^{-13} \text{ M}$$

وهذا الجزء من المسألة يعادل مسألة كاملة تعالج كيفية حساب تركيز أيون الهيدروجين لمحلول يحتوي على خليط من الـ CO_3^{2-} والـ OH^- ، كما يمكن صياغة عدة مسائل أخرى لها نفس الحل ، مثل:

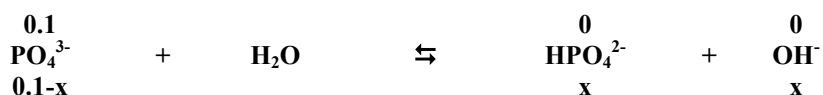
1. Find the pH of a solution containing (1/70) M NaOH and (2/70) M Na_2CO_3 .
2. Find the pH of the solution resulting from mixing equal volumes of (2/70) M NaOH and (4/70) M Na_2CO_3 .
3. Find the pH of the solution resulting from adding 50 mL of 0.1 M NaOH to 20 mL of 0.1 M H_2CO_3 .
4. Find the pH of a solution resulting from mixing 40 mL of 0.05 M NaHCO_3 with 30 mL of 0.1 M NaOH.

ومن الممكن النظر في عكس المسألة التي قمنا بحلها أعلاه ، وذلك بالحديث عن معايرة قاعدة متعددة الشحنات السالبة مع حمض قوي. مثلاً:

Find the $[\text{H}^+]$ of a 20 mL solution of Na_3PO_4 ($k_{a1} = 1.1 \cdot 10^{-2}$, $k_{a2} = 7.5 \cdot 10^{-8}$, $k_{a3} = 4.8 \cdot 10^{-13}$) after addition of 0, 5, 20, 25, 40, 45, 60, and 80 mL of 0.1 M HCl.

أولاً: عند إضافة 0 mL of HCl

في البداية ، لا بد أن نعلم أننا نتعامل مع محلول Na_3PO_4 فقط قبل إضافة أي حجم من الحمض ، وهو محلول قاعدة هي الـ PO_4^{3-} وهي متعددة الشحنات السالبة ، ولا تحتوي على أي هيدروجين ، وبذلك يمكن حساب تركيز أيون الهيدروجين في المحلول بشكل مباشر من تفكك الملح في الماء:



وبالطبع ، لا بد من حساب قيمة ثابت الاتزان أولاً ، حيث:

$$k_b = \frac{k_w}{k_{a3}} = 2.1 \cdot 10^{-2}$$

$$k_b = \frac{x \cdot x}{0.1 - x}$$

وبالتعويض بعد فرض أن $x \gg 0.1$ يمكن إيجاد قيمة x :

$$x = 0.045$$

وبحساب قيمة الخطأ النسبي نجد أنه قيمة كبيرة (حوالي 45%) ، وعليه فإن الفرضية خاطئة ، ويجب استخدام المعادلة التربيعية لإيجاد قيمة $[H^+]$.

وهذا الجزء من المسألة من الممكن أن يشكل مسألة كاملة لكيفية حساب تركيز أيون الهيدروجين لمحلول Na_3PO_4 ، وهي قاعدة متعددة الشحنات السالبة وخالية من الهيدروجين ، ومن الممكن صياغة عدة أسئلة تتبع نفس الحل تماماً ، مثل:

1. Find the pH of a solution containing 0.1 M Na_2HPO_4 and 0.1 M NaOH.
2. Find the pH of the solution resulting from mixing 10 mL of 0.2 M NaH_2PO_4 solution with 10 mL of 0.4 M NaOH.
3. Find the pH of the solution resulting from mixing 10 mL of 0.2 M H_3PO_4 solution with 10 mL of 0.6 M NaOH.

ثانياً: عند إضافة 5 mL of HCl

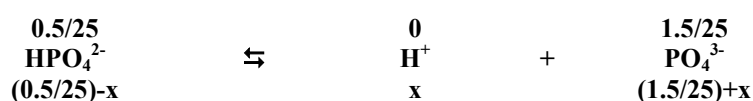
mmols before addition	2	0.5		0	
Quantitative reaction	PO_4^{3-}	+	H^+	\rightarrow	$HPO_4^{2-} + H_2O$
mmols after addition	1.5	0			0.5
Final Concentration	1.5/25	0			0.5/25

بالطبع لا بد من الانتباه إلى أمرين:

1. أن الحمض والقاعدة لا يمكن أن يجتمعا في محلول واحد ، وعلى أحدهما أن ينتهي نتيجة للتفاعل

2. إن تفاعل القاعدة مع الحمض يتم بالتدريج ، بحيث يتفاعل أيون الهيدروجين مع شحنة سالبة واحدة في كل مرحلة

من الواضح أن بعض الحمض يتفاعل مع القاعدة المضافة ، والنتيجة تكون محلول يحتوي على PO_4^{3-}/HPO_4^{2-} ، وهو محلول منظم من حمض وقاعدته المرافقة. ومن الممكن حساب قيمة تركيز أيون الهيدروجين في هذه الحالة من الاتزان الثالث ، حيث يحتوي على كلا المادتين (باعتبار قيمة x أو بدونها):



$$k_{a3} = \frac{x * ((\frac{1.5}{25}) + x)}{(\frac{0.5}{25}) - x}$$

والآن كالعادة نفترض أن $x \gg (0.5/25)$

$$x = 1.6 * 10^{-13} \text{ M}$$

ومن الواضح أن الخطأ النسبي لا يكاد يذكر ، والفرضية صحيحة ، إذاً:

$$[H^+] = 1.6 * 10^{-13} \text{ M}$$

وهذا الجزء من المسألة من الممكن أن يشكل مسألة كاملة لكيفية حساب تركيز أيون الهيدروجين لمحلول منظم مشتق من قاعدة متعددة الشحنات السالبة والحمض المرافق لها. وأيضاً من الممكن صياغة عدة مسائل تتبع نفس الحل ، مثل:

1. Find the pH of the solution formed when a (3/25) M Na_3PO_4 solution is mixed with equal volume of (1/25) M Na_2HPO_4 solution.
2. Find the pH of the solution resulting from mixing 20 mL of 0.1 M Na_2HPO_4 with 15 mL of 0.1 M NaOH.
3. Find the pH of the solution resulting from mixing 20 mL of 0.1 M NaH_2PO_4 with 35 mL of 0.1 M NaOH.

ثالثاً: عند إضافة 20 mL of HCl

mmols before addition	2		2		0	
Quantitative reaction	PO_4^{3-}	+	H^+	→	HPO_4^{2-}	+ H_2O
mmols after addition	0		0		2	
Final Concentration	0		0		2/40	

من الواضح أن الحمض يتفاعل مع كل الـ PO_4^{3-} ويحولها إلى HPO_4^{2-} ، والنتيجة تكون محلول يحتوي على HPO_4^{2-} فقط (نقطة التكافؤ الأولى) ، وهو محلول ملح لحمض متعدد الهيدروجين ويحتوي على شحنتين سالبتين. ويمكن حساب قيمة تركيز أيون الهيدروجين لهذا النوع من المحاليل باستخدام القانون ، الذي تم التعرف عليه سابقاً ، لأن هذا النوع من المواد متردد ، بحيث يمكن أن يتصرف كحمض أو قاعدة ، وفي الواقع فإن كلا الاتزانين موجود في

المحلول ، مع مراعاة أن الملح المهدرج يحمل شحنتين سالبتين ، وبالتالي يجب الانتباه إلى أن القانون المستخدم في هذه الحالة هو:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{k_{a2}k_w + k_{a2}k_3[HPO_4^{2-}]}{k_{a2} + [HPO_4^{2-}]}}$$

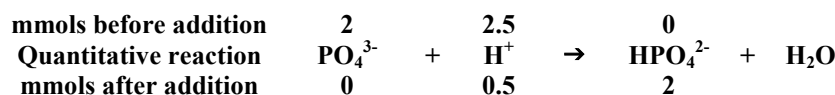
وبالتعويض في العلاقة أعلاه (أنظر إلى العلاقة جيداً ، وحاول أن تجد العلاقة بين عدد الشحنت السالبة على الملح وثوابت الاتزان المستخدمة):

$$[H^+] = 2.3 \times 10^{-10} \text{ M}$$

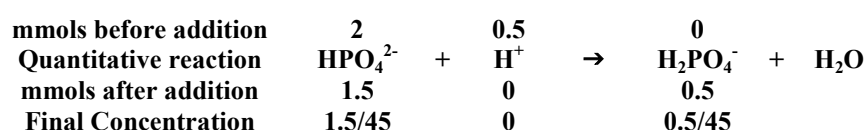
وهذا الجزء من المسألة من الممكن أن يشكل مسألة كاملة لكيفية حساب تركيز أيون الهيدروجين عند إضافة 20 mL of 0.1 M HCl إلى 20 mL of 0.1 M Na₃PO₄ ، وهي نقطة التكافؤ الأولى في هذه المسألة ، وأيضاً هناك عدة مسائل يمكن صياغتها ، بحيث يشكل الحل أعلاه حلها ، مثل:

1. Find the pH of a 0.05 M Na₂HPO₄ solution.
2. Find the pH of the solution resulting from mixing equal volumes of 0.1 M Na₃PO₄ and 0.1 M HCl.
3. Find the pH of the solution resulting from mixing equal volumes of 0.1 M NaH₂PO₄ and 0.1 M NaOH.
4. Find the pH of the solution resulting from mixing 10 mL of 0.1 M H₃PO₄ and of 20 mL 0.1 M NaOH.

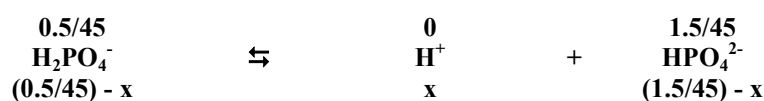
رابعاً: عند إضافة 25 mL of HCl



لكن لا زال بإمكان ال H⁺ أن يتفاعل مع ال HPO₄²⁻ ، وعليه فإن هناك تفاعلاً كيمياً آخر ، وذلك كما يلي:



ويتبين لنا مما سبق أن المحلول المتكون هو محلول منظم يشتمل على كل من HPO_4^{2-} و H_2PO_4^- ، ومن الممكن حساب قيمة تركيز أيون الهيدروجين من التفكك الثاني ، وذلك كما يلي:



$$k_{a2} = \frac{\left(\left(\frac{1.5}{45}\right) + x\right) * x}{\left(\frac{0.5}{45}\right) - x}$$

وعلى فرض أن $x \gg \left(\frac{0.5}{45}\right)$ ، يمكن حل المعادلة وإيجاد قيمة x

$$x = 2.5 * 10^{-8} \text{ M}$$

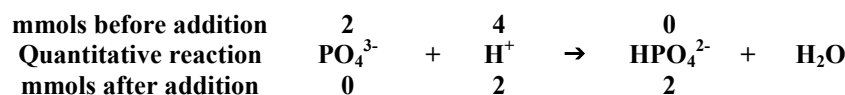
ومن الواضح أن الخطأ النسبي قليل للغاية ، ويمكن إهماله ، وعليه:

$$[\text{H}^+] = 2.5 * 10^{-8} \text{ M}$$

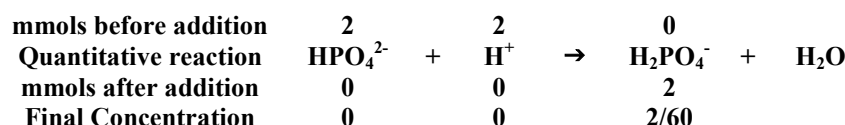
وهذا الجزء من المسألة من الممكن أن يشكل مسألة كاملة لكيفية حساب تركيز أيون الهيدروجين عند إضافة 25 mL of 0.1 M HCl إلى 20 mL of 0.1 M Na_3PO_4 ، وأيضاً مسائل أخرى مثل:

1. Find the pH of the solution resulting from mixing 20 mL of 0.1 M NaH_2PO_4 with 15 mL of 0.1 M NaOH.
2. Find the pH of the solution resulting from mixing 20 mL of 0.1 M H_3PO_4 with 35 mL of 0.1 M NaOH.

خامساً: عند إضافة 40 mL of HCl



لكن لا زال بإمكان ال H^+ أن يتفاعل مع ال HPO_4^{2-} ، وعليه فإن هناك تفاعلاً كيمياً آخر ، وذلك كما يلي:



ويتبين لنا مما سبق أن المحلول المتكون يشتمل على $H_2PO_4^-$ فقط (ملح حمض ضعيف يحتوي على هيدروجين وشحنة سالبة واحدة) ، وهي نقطة التكافؤ الثانية أيضاً ، ومن الممكن حساب قيمة تركيز أيون الهيدروجين من القانون الخاص بالملح المتردد المشتق من الحمض متعدد الهيدروجين ، وذلك كما يلي:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{k_{a1}k_w + k_{a1}k_{a2}[H_2PO_4^-]}{k_{a1} + [H_2PO_4^-]}}$$

وبالتعويض في العلاقة أعلاه (أنظر إلى العلاقة جيداً ، وحاول أن تجد العلاقة بين عدد الشحنات السالبة على الملح وثوابت الاتزان المستخدمة):

$$[H^+] = 2.9 \times 10^{-5} \text{ M}$$

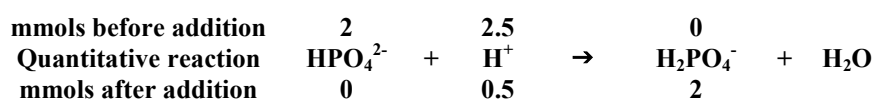
وهذا الجزء من المسألة من الممكن أن يشكل مسألة كاملة لكيفية حساب تركيز أيون الهيدروجين عند إضافة 40 mL of 0.1 M HCl إلى 20 mL of 0.1 M Na_3PO_4 ، وهي نقطة التكافؤ الثانية في هذه المسألة ، وأيضاً هناك عدة مسائل يمكن صياغتها ، بحيث يشكل الحل أعلاه حلها ، مثل:

1. Find the pH of a 2/60 M NaH_2PO_4 solution.
2. Find the pH of the solution resulting from mixing 20 mL of 0.1 M Na_2HPO_4 and 40 mL of 0.05 M HCl.
3. Find the pH of the solution resulting from mixing 20 mL of 0.1 M H_3PO_4 and of 40 mL 0.05 M NaOH.

سادساً: عند إضافة 45 mL of HCl



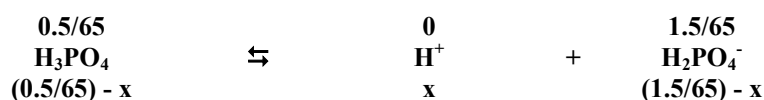
لكن لا زال بإمكان ال H^+ أن يتفاعل مع ال HPO_4^{2-} ، وعليه فإن هناك تفاعلاً كيمياً آخر ، وذلك كما يلي:



لكن لا زال بإمكان الـ H^+ أن يتفاعل أيضاً مع الـ $H_2PO_4^-$ ، وعليه فإن هناك تفاعلاً كيمياً آخر ، وذلك كما يلي:

mmols before addition	2	0.5	0	
Quantitative reaction	$H_2PO_4^{2-}$	+	H^+	$\rightarrow H_3PO_4 + H_2O$
mmols after addition	1.5	0	0.5	
Final Concentration	1.5/65	0	0.5/65	

ويتبين لنا مما سبق أن المحلول المتكون هو محلول منظم يشتمل على كلاً من H_3PO_4 و $H_2PO_4^-$ ، ومن الممكن حساب قيمة تركيز أيون الهيدروجين من التفكك الأول ، وذلك كما يلي:



$$k_{a1} = \frac{\left(\left(\frac{1.5}{65}\right) + x\right) * x}{\left(\frac{0.5}{65}\right) - x}$$

وعلى فرض أن $x \gg \left(\frac{0.5}{65}\right)$ ، يمكن حل المعادلة وإيجاد قيمة x

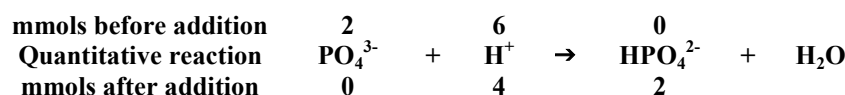
$$x = 3.6 * 10^{-3} M$$

وبحساب الخطأ النسبي يتبين أنه كبير جداً (حوالي 47%) ، مما يشير إلى خطأ الفرضية ، حيث أن قيمة x ليست مهملة بالمقارنة مع القيمة $\left(\frac{0.5}{65}\right)$.

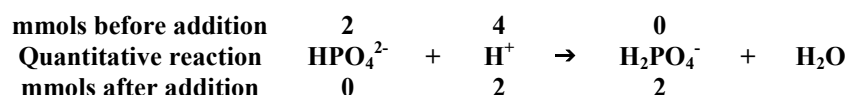
وهذا الجزء من المسألة من الممكن أن يشكل مسألة كاملة لكيفية حساب تركيز أيون الهيدروجين عند إضافة 45 mL of 0.1 M HCl إلى 20 mL of 0.1 M Na_3PO_4 ، وأيضاً مسائل أخرى مثل:

1. Find the pH of the solution resulting from mixing 20 mL of 0.1 M H_3PO_4 with 15 mL of 0.1 M NaOH.
2. Find the pH of a 20 mL solution containig of 1.5 mmol of NaH_2PO_4 and 0.5 mmol of H_3PO_4 .
3. Find the pH of the solution resulting from mixing 20 mL of 0.1 M NaH_2PO_4 with 5 mL of 0.1 M HCl.

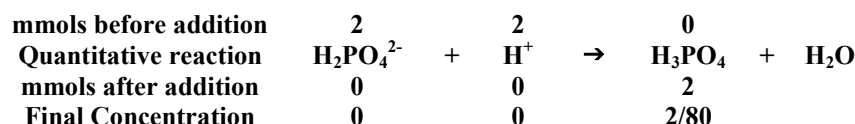
سابعاً: عند إضافة 60 mL of HCl



لكن لا زال بإمكان الـ H^+ أن يتفاعل مع الـ HPO_4^{2-} ، وعليه فإن هناك تفاعلاً كيميائياً آخر ، وذلك كما يلي:



لكن لا زال بإمكان الـ H^+ أن يتفاعل مع الـ H_2PO_4^- ، وعليه فإن هناك تفاعلاً كيميائياً آخر ، وذلك كما يلي:



ويتبين لنا مما سبق أن المحلول المتكون هو محلول يشتمل على H_3PO_4 فقط (نقطة التكافؤ الثالثة) ، وهو حمض متعدد الهيدروجين ، ومن الممكن حساب قيمة تركيز أيون الهيدروجين من التفكك الأول (لأن حاصل قسمة $100 \gg \left(\frac{k_{a1}}{k_a}\right)$ ، وذلك كما يلي:



$$k_{a1} = \frac{x * x}{\left(\frac{2}{80}\right) - x}$$

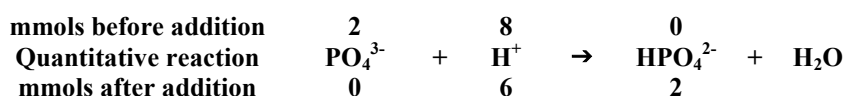
وعلى فرض أن $x \gg \left(\frac{2}{80}\right)$ ، يمكن حل المعادلة وإيجاد قيمة x

$$x = 1.66 * 10^{-2} \text{ M}$$

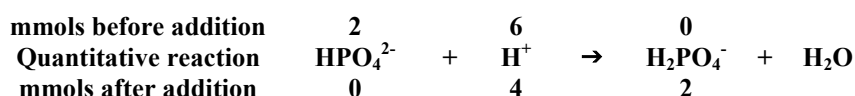
وبحساب الخطأ النسبي يتبين أنه كبير جداً (حوالي 66%) ، مما يشير إلى خطأ الفرضية ، حيث أن قيمة x ليست مهملة بالمقارنة مع القيمة $\left(\frac{2}{80}\right)$. ولا بد من استخدام المعادلة التربيعية في إيجاد قيمة x . ومن الممكن صياغة عدة مسائل يكون لها نفس الحل ، وذلك كما يلي:

1. Find the pH of a 0.025 M H_3PO_4 solution.
2. Find the pH of the solution resulting from mixing 20 mL of 0.25 M NaH_2PO_4 with 80 mL of 0.0625 M HCl and diluted to 200 mL.
3. Find the pH of a 40 mL of 0.05 M NaH_2PO_4 after addition of 40 mL of 0.05 M HCl .
4. Find the pH of a 40 mL of 0.05 M Na_2HPO_4 after addition of 40 mL of 0.1 M HCl .

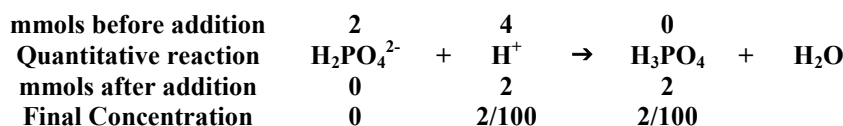
ثامناً: عند إضافة 80 mL of HCl



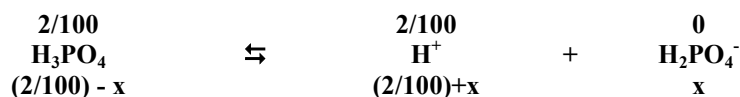
لكن لا زال بإمكان الـ H^+ أن يتفاعل مع الـ HPO_4^{2-} ، وعليه فإن هناك تفاعلاً كيميائياً آخر ، وذلك كما يلي:



لكن لا زال بإمكان الـ H^+ أن يتفاعل مع الـ H_2PO_4^- ، وعليه فإن هناك تفاعلاً كيميائياً آخر ، وذلك كما يلي:



ويتبين لنا مما سبق أن المحلول المتكون هو محلول يشتمل على H_3PO_4 و H^+ ، ومن الممكن حساب قيمة تركيز أيون الهيدروجين من التفكك الأول (لأن حاصل قسمة $\left(\frac{k_{a1}}{k_a}\right) \gg 100$ ، وذلك كما يلي:



$$k_{a1} = \frac{\left(\frac{2}{100}\right) * x}{\left(\frac{2}{100}\right) - x}$$

وعلى فرض أن $x \gg \left(\frac{2}{100}\right)$ ، يمكن حل المعادلة وإيجاد قيمة x

$$x = 1.1 * 10^{-2} \text{ M}$$

وبحساب الخطأ النسبي يتبين أنه كبير جداً (حوالي 55%) ، مما يشير إلى خطأ الفرضية ، حيث أن قيمة x ليست مهمة بالمقارنة مع القيمة $\left(\frac{2}{100}\right)$. وهذا الجزء من المسألة يكافئ تماماً عدداً من المسائل ، مثل:

1. Find the pH of the solution containing 0.02 M H_3PO_4 and 0.02 M HCl.
2. Find the pH of the solution resulting from mixing 50 mL of 0.04 M NaH_2PO_4 and 50 mL of 0.08 M HCl.
3. Find the pH of the solution resulting from mixing 50 mL of 0.04 M Na_2HPO_4 and 50 mL of 0.12 M HCl.

معايير مخاليط الأحماض والقواعد

في البداية ، يجب أن ننتبه إلى أنه يتم التعامل مع معايرة خليط من حمضين قويين على أنهما حمض واحد ، حيث لا نستطيع إيجاد تركيز كل منهما باستخدام المعايرة مع قاعدة قوية ، وذلك لأن الأحماض القوية تتفكك بنسبة 100% في الماء. فمثلاً ، يمكن النظر إلى خليط يحتوي على 0.1M HCl و 0.2M HNO_3 على أنه محلول يحتوي على $[\text{H}^+] = 0.3\text{M}$ ، أي وكأنه ليس خليطاً من أصله. أما المخاليط موضوع هذه الفقرة ، فهي تلك التي تحتوي على الأقل على حمض أو قاعدة ضعيفة ، إضافة إلى حمض أو قاعدة قوية ، بالترتيب. فمثلاً ، من الممكن معايرة خليط من الأمونيا وهيدروكسيد الصوديوم باستخدام حمض قوي ، كما في المثال التالي:

1. Find the $[\text{H}^+]$ of a 20 mL solution containing 0.1 M NaOH and 0.1 M NH_3 ($K_b = 1.8 \cdot 10^{-5}$) after addition of 0, 20, 30, 40, and 50 mL of 0.1 M HCl.

نعلم أن:

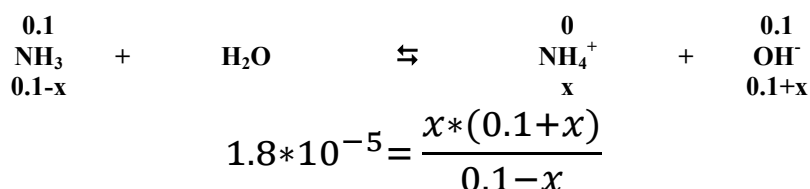
$$[\text{OH}^-]_{\text{soln}} = [\text{OH}^-]_{\text{NaOH}} + [\text{OH}^-]_{\text{NH}_3} + [\text{OH}^-]_{\text{H}_2\text{O}}$$

لكن كمية الهيدروكسيد من الماء قليل جداً ، ويمكن إهماله لأن المحلول قلوي ، حيث لا يعقل أن يتفكك الماء بشكل ملحوظ في وجود أيونات الهيدروكسيد المشتركة. كذلك ، من المعلوم أيضاً أن تفكك الأمونيا ضعيف ، خاصة وأن وجود الهيدروكسيد من هيدروكسيد الصوديوم يؤدي إلى تثبيط تفكك الأمونيا ، وبالتالي ، لا شك بأن أي كمية تضاف من حمض ال HCl ستفاعل

بداية مع ال NaOH (كما سيتبين لنا من الحسابات أدناه) ، لأن الحمض أو القاعدة القوية تتفكك بنسبة 100% ، وتنشط تفكك الضعيف.

أولاً: عند إضافة 0 mL من HCl

يمكن حساب تركيز ال H^+ من الاتزان:



ومنها (باعتبار أن x قليلة للغاية في وجود الأيون المشترك):

$$x = 1.8 \times 10^{-5}$$

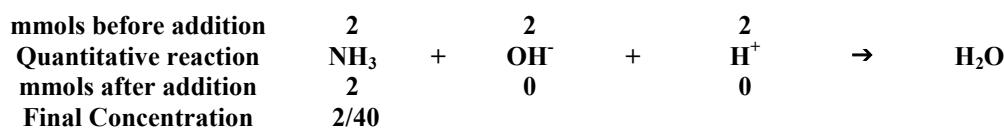
أي أن:

$$[OH^-]_{soln} = 0.1 M$$

$$pOH = 1 \text{ and } pH = 13$$

ثانياً: عند إضافة 20 mL من ال HCl

يتفاعل ال HCl مع القاعدة القوية ، ومن ثم (بعد انتهاء القاعدة القوية) ، يبدأ في التفاعل مع القاعدة الضعيفة:



أي أن المحلول أصبح يحتوي على الأمونيا فقط ، وقد تعلمنا مسبقاً أنه لحساب تركيز ال H^+ لهذا المحلول ، نحن بحاجة إلى أي اتزان في الماء يشتمل على الأمونيا ، وعادة ما نستخدم الاتزان بحيث تكون المادة الأصلية على يسار المعادلة:



$$1.8 * 10^{-5} = \frac{x*x}{\frac{2}{40}-x}$$

وكالعادة ، لتسهيل حل المسألة نفترض أن $x \gg \frac{2}{40}$ ، وبحل المعادلة نحصل على قيمة x ، حيث $x = 9.5 * 10^{-4}$ ، ومن الضروري حساب الخطأ النسبي لفرضيتنا ، وذلك كما يلي:

$$\text{Relative error} = \frac{9.5 * 10^{-4}}{\left(\frac{2}{40}\right)} * 100\% = 1.9\%$$

وعليه ، بما ان الخطأ النسبي أقل من 5% فإن فرضيتنا أن $x \gg \frac{2}{40}$ صحيحة ، وبالتالي فإن $x = [\text{OH}^-]$ ، حيث:

$$[\text{OH}^-] = 9.5 * 10^{-4} \text{ M}$$

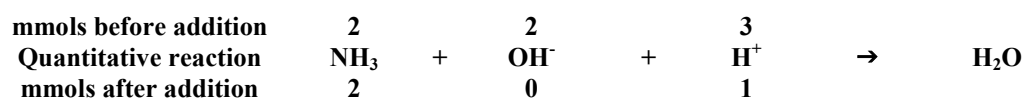
ومن الممكن الآن حساب قيمة ال $[\text{H}^+]$ من المعادلة:

$$10^{-14} = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

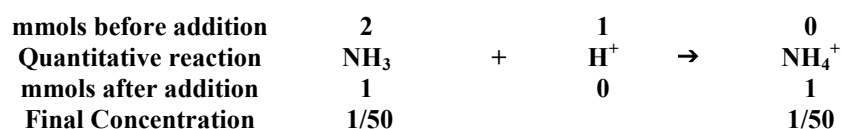
$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{9.5 * 10^{-4}} = 1.05 * 10^{-11} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 10.98$$

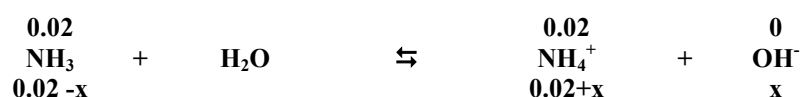
ثالثاً: عند إضافة 30 mL من ال HCl



لكن الحمض يتفاعل أيضاً مع الأمونيا ، كالتالي:



وبالتالي ، فإن المحلول النهائي يتكون من خليط من الأمونيوم والأمونيا ، وهو محلول منظم:



$$1.8 * 10^{-5} = \frac{x*(0.2+x)}{0.02-x}$$

وكالعادة ، لتسهيل حل المسألة نفترض أن $x \gg 0.02$ ، وبحل المعادلة نحصل على قيمة x ،
حيث $x = 1.8 * 10^{-5}$ ، ومن الواضح أن الخطأ النسبي قليل للغاية:

$$\text{Relative error} = \frac{1.8 * 10^{-5}}{0.02} * 100\% = 0.1\%$$

وعليه ، فإن $x = [\text{OH}^-]$ ، حيث:

$$[\text{OH}^-] = 1.8 * 10^{-5} \text{ M}$$

ومن الممكن الآن حساب قيمة الـ $[\text{H}^+]$ من المعادلة:

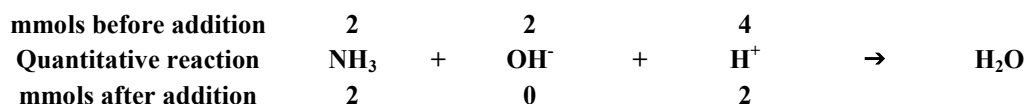
$$10^{-14} = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{1.8 * 10^{-5}} = 5.6 * 10^{-10} \text{ M}$$

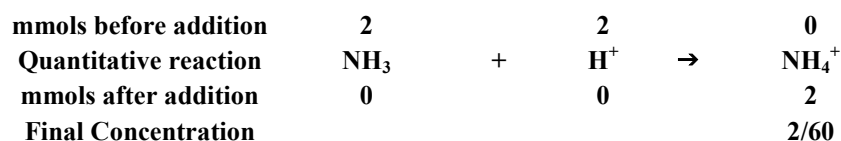
$$\text{pH} = 9.26$$

رابعاً: عند إضافة 40 mL من الـ HCl

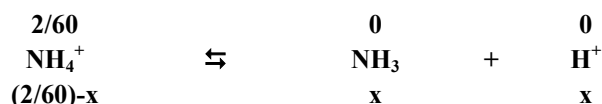
يستمر التفاعل كما يلي:



لكن الحمض يتفاعل أيضاً مع الأمونيا ، كالتالي:



وبانتهاء التفاعل ، أصبح المحلول يحتوي على الأمونيوم فقط ، والآن يتحول السؤال إلى: كيف يمكن حساب تركيز أيون الهيدروجين لمحلول الـ NH_4^+ ؟ والإجابة بسيطة ، وتتطلب الحصول على أي ائزان يحتوي تلك المادة ، وأبسطه:



$$k_a = \frac{x * x}{\frac{2}{60} - x}$$

والآن من الضروري إيجاد قيمة k_a ، من العلاقة:

$$k_a = \frac{k_w}{k_b} = \frac{10^{-14}}{1.8 * 10^{-5}} = 5.6 * 10^{-10}$$

، نفترض أن $\left(\frac{2}{60}\right) \gg x$ ، وبحل المعادلة نحصل على:

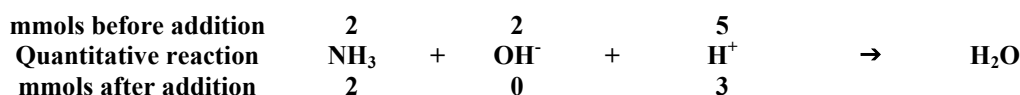
$$x = 4.3 * 10^{-6}$$

وبحساب الخطأ النسبي نجد أنه صغير جداً ، مما يبرر الفرضية ، وعليه فإن:

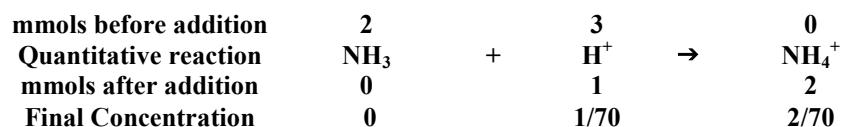
$$[\text{H}^+] = 4.3 * 10^{-6} \text{ M}, \quad \text{pH} = 5.36$$

خامساً: عند إضافة 50 mL من الـ HCl

يستمر التفاعل كما يلي:



لكن الحمض يتفاعل أيضاً مع الأمونيا ، كالتالي:



بعد تلك الإضافة لم يتبق أي كمية من الـ NH_3 ، وقد أصبح هناك زيادة من الـ H^+ ، وقد تحولت الأمونيا كلها إلى NH_4^+ ، والآن يتحول السؤال إلى: كيف يمكن حساب تركيز أيون الهيدروجين لمحلول الخليط من الـ H^+ والـ NH_4^+ ؟ والإجابة بسيطة ، وتتطلب الحصول على أي ائزان يتضمن تلك المواد ، وأبسطه:



$$K_a = \frac{(\frac{1}{70} + x) * x}{\frac{2}{70} - x}$$

والآن من الضروري إيجاد قيمة K_a ، كما في المطلوب السابق ، وذلك من العلاقة:

$$K_a = \frac{k_w}{k_b} = 10^{-14} / 1.8 * 10^{-5} = 5.6 * 10^{-10}$$

، نفترض أن $(\frac{1}{70} \gg x)$ ، وبحل المعادلة نحصل على:

$$x = 1.12 * 10^{-9}$$

وبحساب الخطأ النسبي نجد أنه صغير جداً ، مما يبرر الفرضية ، وعليه فإن:

$$[\text{H}^+] = \frac{1}{70} + 1.12 * 10^{-9} = 1.4 * 10^{-2} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 1.85$$

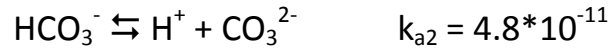
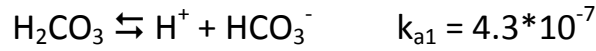
2. Find the pH of a 20 mL solution containing 0.1 M HCl and 0.1 M H_2CO_3 ($K_{a1} = 4.3 * 10^{-7}$, $K_{a2} = 4.8 * 10^{-11}$) after addition of 0, 20, 30, 40, 50, 60, and 80 mL of 0.1 M NaOH.

أولاً: عند إضافة 0 mL من الـ NaOH

في البداية ، لا بد من تحديد أي من الحمضين سيتم معايرته أولاً ، وهو بالتأكيد الحمض القوي. وكما هي العادة فإننا نعلم أن (مع مراعاة حذف كمية أيون الهيدروجين من الماء بسبب تأثير الأيون المشترك) :

$$[\text{H}^+]_{\text{soln}} = [\text{H}^+]_{\text{HCl}} + [\text{H}^+]_{\text{H}_2\text{CO}_3}$$

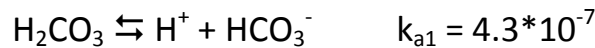
$$[H^+]_{soln} = 0.1 + [H^+]_{H_2CO_3}$$



من المفيد دائماً البدء بالحمض متعدد الهيدروجين لمعرفة إمكانية إلغاء أي اتزان وبالتالي تبسيط المسألة ، وهنا علينا في البداية إجراء قسمة ثابتي الاتزان:

$$\frac{k_{a1}}{k_{a2}} = \frac{4.3 \cdot 10^{-7}}{4.8 \cdot 10^{-11}} = 8958$$

من حاصل القسمة نعلم أن التفكك الثاني لحمض الكربونيك مهم ، وبالتالي يبقى الاتزان الأول للحمض فقط:



$$k_{a1} = \frac{[HCO_3^-][H^+]}{[H_2CO_3]}$$

$$4.3 \cdot 10^{-7} = \frac{x \cdot (0.1 + x)}{0.1 - x}$$

وبالتعويض بعد فرض أن $x \gg 0.1$ يمكن إيجاد قيمة x :

$$x = 4.3 \cdot 10^{-7}$$

وبحساب قيمة الخطأ النسبي نجد أنه قيمة مهملة:

$$RE = \frac{4.3 \cdot 10^{-7}}{0.1} \cdot 100\% = \text{very small}$$

$$[H^+]_{soln} = 0.1 + 4.3 \cdot 10^{-7} = 0.1 \text{ M}, pH = 1$$

ثانياً: عند إضافة 20 mL من ال NaOH

في البداية ، يتفاعل ال NaOH مع الحمض القوي (ال HCl) ، ولننظر ماذا يتبقى:

mmols before addition	2		2		2	
Quantitative reaction	HCl	+	H ₂ CO ₃	+	OH ⁻	→
mmols after addition	0		2		0	
Final Concentration	0		2/40		0	

أي أنه نتج عن هذه الإضافة معادلة كامل ال HCl ، وأصبح لدينا الآن فقط حمض ال H₂CO₃ في المحلول ، وذلك بتركيز 0.05 M. والمسألة الآن ، كيف يمكن حساب ال pH لمحلول 0.05 M H₂CO₃ ؟

في البداية نعلم أن حمض ال H₂CO₃ هو حمض متعدد الهيدروجين ، ولذلك لا بد من إيجاد حاصل قسمة ثابت الاتزان الأول على الثاني ، وإن كانت النتيجة أكبر من 100 فإننا نقوم بإهمال التفكك الثاني ، لأن تأثيره على قيمة تركيز أيون الهيدروجين - في هذه الحالة - لا يكاد يذكر. وبالفعل ، فإن حاصل القسمة أكبر من مائة بكثير (كما رأينا في أمثلة سابقة) ، وبالتالي نهمل التفكك الثاني ، حيث أن تركيز أيون الهيدروجين في المحلول ينتج بشكل شبه كامل من التفكك الأول:

$$k_{a1}/k_{a2} \gg 100$$



$$k_{a1} = \frac{x * x}{0.05 - x}$$

وبالتعويض بعد فرض أن $x \gg 0.05$ يمكن إيجاد قيمة x :

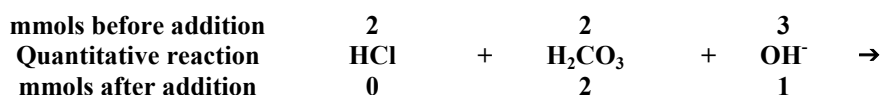
$$x = 1.47 * 10^{-4}$$

وبحساب قيمة الخطأ النسبي نجد أنها قيمة مهملة (0.29%) ، وعليه فإن:

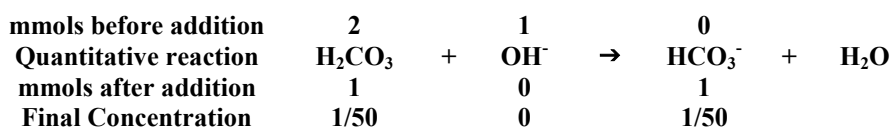
$$[\text{H}^+] = 1.47 * 10^{-4} \text{ M}$$

ثالثاً: عند إضافة 30 mL من ال NaOH

في البداية ، يتفاعل ال NaOH مع الحمض الأقوى ، ولننظر ماذا يتبقى:



أي أنه تبقى H₂CO₃ وأيضاً OH⁻ ، وهذه المواد تتفاعل مع بعضها (حمض وقاعدة) فنبنى جدولاً ثانياً للتفاعل:



بالطبع لا بد من الانتباه إلى أمرين:

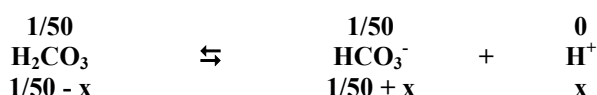
3. أن الحمض والقاعدة لا يمكن أن يجتمعا في محلول واحد ، وعلى أحدهما أن ينتهي

نتيجة للتفاعل

4. إن تفاعل القاعدة مع الحمض يتم بالتدريج ، بحيث لا يتفاعل أيون الهيدروجين الثاني

قبل انتهاء الأول

من الواضح أن بعض الحمض يتفاعل مع القاعدة المضافة ، والنتيجة تكون محلول يحتوي على H₂CO₃/HCO₃⁻ ، وهو محلول منظم من حمض وقاعدته المرافقة. ومن الممكن حساب قيمة تركيز أيون الهيدروجين في هذه الحالة من الاتزان الأول ، حيث يحتوي على كلا المادتين (باعتبار قيمة x أو بدونها):



$$k_{a1} = \frac{\left(\frac{1}{50} + x\right) * x}{\left(\frac{1}{50} - x\right)}$$

نفرض أن $x \gg \frac{1}{50}$ ، ومنها نحسب قيمة x :

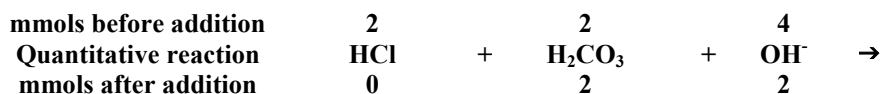
$$x = 4.3 * 10^{-7} \text{ M}$$

وبحساب الخطأ النسبي نجد أنه ضئيل للغاية ، وعليه فإن:

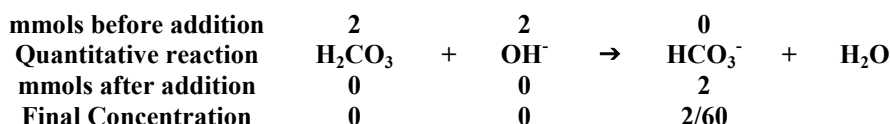
$$[H^+] = 4.3 * 10^{-7} \text{ M}$$

$$pH = 6.37$$

رابعاً: عند إضافة 40 mL من ال NaOH



أي أنه تبقى H₂CO₃ وأيضاً OH⁻ ، وهذه المواد تتفاعل مع بعضها (حمض وقاعدة) فنبنّي جدولاً ثانياً للتفاعل:



بالطبع نعلم أن ال HCO₃⁻ هو ملح لحمض متعدد الهيدروجين ، وهذا الملح يحتوي أيضاً على الهيدروجين ، وشحنة واحدة ، وعليه نستخدم العلاقة:

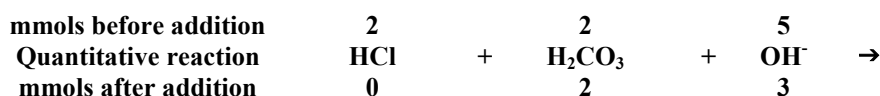
$$[H^+] = \sqrt{\frac{k_{a1}k_w + k_{a1}k_2[HCO_3^-]}{k_{a1} + [HCO_3^-]}}$$

وبالتعويض في العلاقة أعلاه:

$$[H^+] = 4.5 * 10^{-9} \text{ M}$$

$$pH = 8.35$$

خامساً: عند إضافة 50 mL من ال NaOH

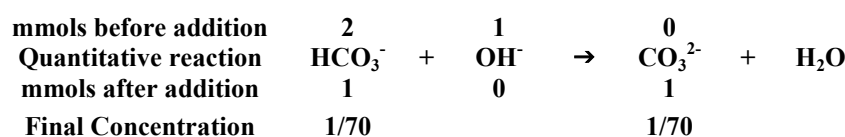


أي أنه تبقى H₂CO₃ وأيضاً OH⁻ ، وهذه المواد تتفاعل مع بعضها (حمض وقاعدة) فنبنّي جدولاً ثانياً للتفاعل:



من الواضح أن القاعدة تتفاعل مع الحمض حتى ينتهي الحمض على الصورة H₂CO₃ ، والنتيجة تكون محلول يحتوي على HCO₃⁻ مع وجود زيادة من ال OH⁻ ، ويجب هنا أن نعلم

أن الهيدروكسيد (قاعدة) يتفاعل مع الـ HCO_3^- لأنها تحتوي على هيدروجين (حمض). وعليه فإن هناك تفاعلاً كيميائياً إضافياً ، وذلك كما يلي:



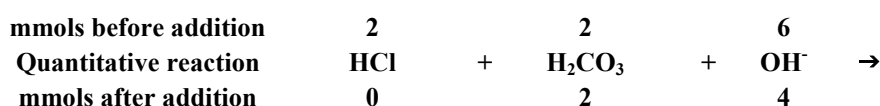
من الواضح أن بعض الـ HCO_3^- يتفاعل مع القاعدة ، والنتيجة تكون محلول يحتوي على $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ ، وهو محلول منظم من حمض وقاعدته المرافقة. ومن الممكن حساب قيمة تركيز أيون الهيدروجين في هذه الحالة من الاتزان الثاني ، حيث يحتوي على كلا المادتين (باعتبار قيمة x أو بدونها):

$$k_{a2} = \frac{\left(\left(\frac{1}{70}\right) + x\right) * x}{\left(\frac{1}{70}\right) - x}$$

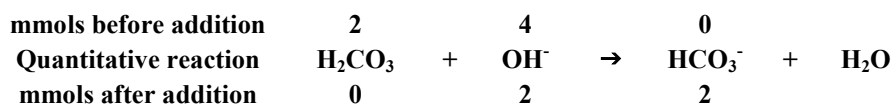
$$[\text{H}^+] = 4.8 * 10^{-11} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 10.32$$

سادساً: عند إضافة 60 mL من الـ NaOH



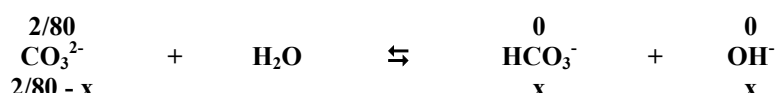
أي أنه تبقى H_2CO_3 وأيضاً OH^- ، وهذه المواد تتفاعل مع بعضها (حمض وقاعدة) فنبنّي جدولاً ثانياً للتفاعل:



من الواضح أن القاعدة تتفاعل مع الحمض حتى ينتهي الحمض على الصورة H_2CO_3 ، والنتيجة تكون محلول يحتوي على HCO_3^- مع وجود زيادة من الـ OH^- ، ويجب هنا أن نعلم أن الهيدروكسيد (قاعدة) يتفاعل مع الـ HCO_3^- لأنها تحتوي على هيدروجين (حمض). وعليه فإن هناك تفاعلاً كيميائياً إضافياً ، وذلك كما يلي:

mmols before addition	2	2	0	
Quantitative reaction	HCO_3^-	+	OH^-	$\rightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
mmols after addition	0	0	2	
Final Concentration	0		2/80	

والنتيجة هنا أن تكون محلول يحتوي على CO_3^{2-} فقط ، وهو ملح لا يحتوي على أي هيدروجين. وعليه فإن تركيز أيون الهيدروجين في المحلول يمكن حسابه مباشرة من تفكك ال CO_3^{2-} في الماء ، وذلك كما يلي:



ومن المهم أن ننتبه هنا إلى أن ثابت الاتزان غير معروف ، ويجب حسابه ، حيث أن:

$$k_b = \frac{k_w}{k_{a2}} = 2.1 \times 10^{-4}$$

$$k_b = \frac{x * x}{(\frac{2}{80}) - x}$$

وعلى فرض أن $x \gg 2/80$ يمكن حساب قيمة x ،

$$x = 2.3 \times 10^{-3} \text{ M}$$

وبحساب الخطأ النسبي نجد أنه حوالي 9.2% ، وهي قيمة تزيد عن 5% ، مما يدل على أن الفرضية أعلاه خاطئة ، وأنه لا يمكن إهمال قيمة x ، ويمكن حساب قيمة x من المعادلة التربيعية.

سابعاً: عند إضافة 80 mL من ال NaOH

mmols before addition	2		2		8	
Quantitative reaction	HCl	+	H ₂ CO ₃	+	OH ⁻	→
mmols after addition	0		2		6	

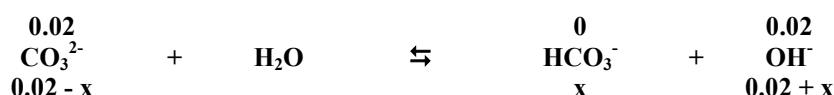
أي أنه تبقى H_2CO_3 وأيضاً OH^- ، وهذه المواد تتفاعل مع بعضها (حمض وقاعدة) فنبنى جدولاً ثانياً للتفاعل:

mmols before addition	2	6	0	
Quantitative reaction	H_2CO_3	+	OH^-	$\rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$
mmols after addition	0	4	2	

من الواضح أن القاعدة تتفاعل مع الحمض حتى ينتهي الحمض على الصورة H_2CO_3 ،
والنتيجة تكون محلول يحتوي على HCO_3^- مع وجود زيادة من الـ OH^- ، ويجب هنا أن نعلم
أن الهيدروكسيد (قاعدة) يتفاعل مع الـ HCO_3^- لأنها تحتوي على هيدروجين (حمض). وعليه
فإن هناك تفاعلاً كيميائياً إضافياً ، وذلك كما يلي:

mmols before addition	2	4	0	
Quantitative reaction	HCO_3^-	+	OH^-	$\rightarrow CO_3^{2-} + H_2O$
mmols after addition	0	2	2	
Final Concentration	0	2/100	2/100	

والنتيجة النهائية تكون محلول يحتوي على CO_3^{2-} و OH^- فقط ، وهو محلول يشتمل على
قاعدتين (لا تتفاعلان بالطبع). وعليه فإن تركيز أيون الهيدروجين في المحلول يمكن حسابه من
تفكك الـ CO_3^{2-} في وجود الـ OH^- ، وذلك كما يلي:



ومن المهم أن ننتبه هنا إلى أن ثابت الاتزان غير معروف ، ويجب حسابه ، حيث أن:

$$k_b = \frac{k_w}{k_{a2}} = 2.1 \times 10^{-4}$$

$$k_b = \frac{x * (0.02 + x)}{0.02 - x}$$

وعلى فرض أن $x \gg 0.02$ يمكن حساب قيمة x ،

$$x = 2.05 \times 10^{-4} M$$

وبحساب الخطأ النسبي نجد أنه حوالي 1% ، وهو قيمة تقل عن 5% ، مما يدل على أن
الفرضية أعلاه صحيحة (وهذا متوقع بسبب وجود الأيون المشترك) ، وبذلك يمكن إهمال قيمة
 x ، ويمكن حساب قيمة $[H^+]$ ، حيث:

$$[OH^-] = 0.02 M$$

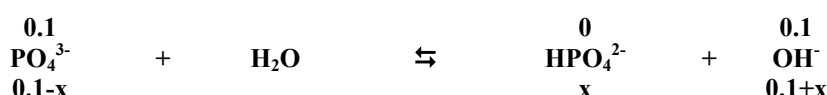
$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{0.02} = 1.0 \times 10^{-12} M$$

$$pH = 12.0$$

3. Find the $[H^+]$ of a 20 mL solution containing 0.1 M NaOH and 0.1 Na_3PO_4 ($k_{a1} = 1.1 \cdot 10^{-2}$, $k_{a2} = 7.5 \cdot 10^{-8}$, $k_{a3} = 4.8 \cdot 10^{-13}$), after addition of 0, 20, 50, 80, and 100 mL of 0.1 M HCl.

أولاً: عند إضافة 0 mL of HCl

في البداية ، لا بد أن نعلم أننا نتعامل مع محلول خليط من الـ Na_3PO_4 والـ NaOH حيث يمكن الحصول على تركيز الـ H^+ من الاتزان:



وبالطبع ، لا بد من حساب قيمة ثابت الاتزان أولاً ، حيث:

$$k_b = \frac{k_w}{k_{a3}} = 2.1 \cdot 10^{-2}$$

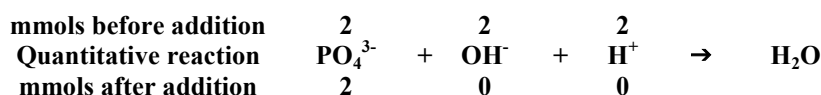
$$k_b = \frac{x * (0.1 + x)}{0.1 - x}$$

وبالتعويض بعد فرض أن $x \gg 0.1$ يمكن إيجاد قيمة x :

$$x = 2.1 \cdot 10^{-2} M$$

وبحساب قيمة الخطأ النسبي نجد أنه قيمة كبيرة (حوالي 21%) ، وعليه فإن الفرضية خاطئة ، ويجب استخدام المعادلة التربيعية لإيجاد قيمة الـ $[OH^-]$.

ثانياً: عند إضافة 20 mL of HCl



بالطبع لا بد من الانتباه إلى أمرين:

1. أن الحمض والقاعدة لا يمكن أن يجتمعا في محلول واحد ، وعلى أحدهما أن ينتهي

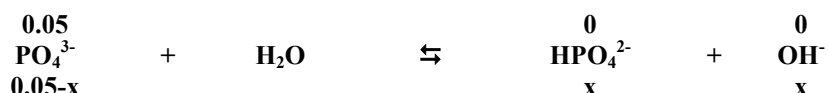
نتيجة للتفاعل

2. إن تفاعل القاعدة مع الحمض يتم بالتدريج ، بحيث يتفاعل أيون الهيدروجين مع القاعدة

على مراحل

3. يتفاعل الحمض القوي مع القاعدة القوية أولاً ، والعكس

وعليه ، فإن الحمض المضاف يتفاعل مع كل ال NaOH ، ويتبقى فقط محلول ال PO_4^{3-} ، لأن الحمض يتفاعل مع القاعدة القوية أولاً ، ويمكن بناء جدول الحل كالتالي:



وبالطبع ، لا بد من حساب قيمة ثابت الاتزان أولاً ، حيث:

$$k_b = \frac{k_w}{k_{a3}} = 2.1 * 10^{-2}$$

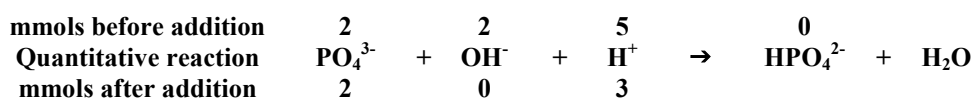
$$k_b = \frac{x * (x)}{0.05 - x}$$

وبالتعويض بعد فرض أن $x \gg 0.05$ يمكن إيجاد قيمة x :

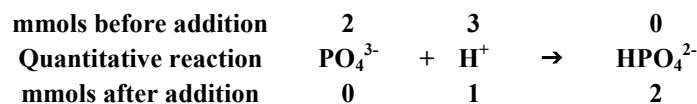
$$x = 3.2 * 10^{-2} M$$

وبحساب قيمة الخطأ النسبي نجد أنه قيمة كبيرة (حوالي 65%) ، وعليه فإن الفرضية خاطئة ، ويجب استخدام المعادلة التربيعية لإيجاد قيمة ال $[\text{OH}^-]$.

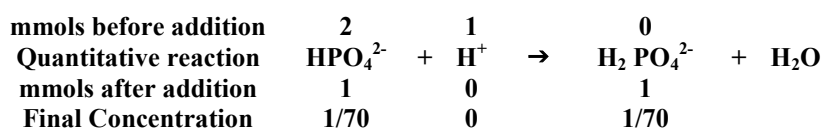
ثالثاً: عند إضافة 50 mL of HCl



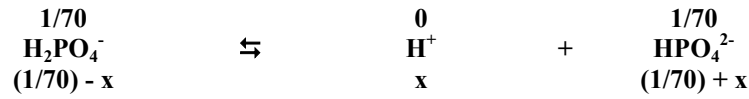
من الواضح أن الحمض يتفاعل مع القاعدة القوية أولاً ، ثم يبدأ تفاعله المرحلي مع القاعدة الضعيفة ، ويمكن بناء جدول للمتبقيات:



وبديهي أن الحمض يتفاعل مع ال HPO_4^{2-} ، وبالتالي نبني جدولاً ثالثاً:



ويتبين لنا مما سبق أن المحلول المتكون هو محلول منظم يشتمل على كل من HPO_4^{2-} و H_2PO_4^- ، ومن الممكن حساب قيمة تركيز أيون الهيدروجين من التفكك الثاني ، وذلك كما يلي:



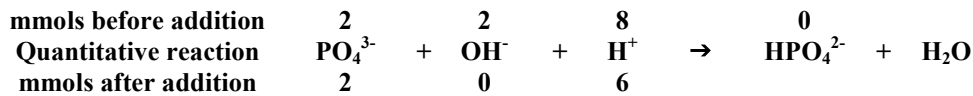
$$k_{a2} = \frac{((\frac{1}{70}) + x) * x}{(\frac{1}{70}) - x}$$

وعلى فرض أن $x \gg (\frac{1}{70})$ ، يمكن حل المعادلة وإيجاد قيمة x ، ويتضح من القيمة أن الخطأ النسبي قليل للغاية:

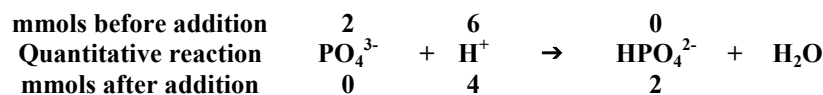
$$x = 7.5 * 10^{-8}$$

$$[\text{H}^+] = 7.5 * 10^{-8} \text{ M}$$

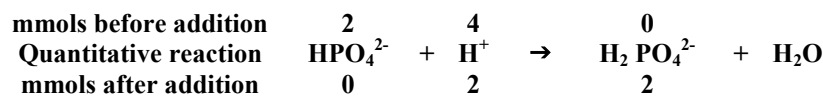
رابعاً: عند إضافة 80 mL of HCl



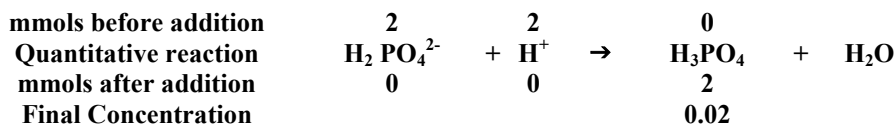
من الواضح أن الحمض يتفاعل مع القاعدة القوية أولاً وبعد انتهائها يبدأ التفاعل بين الحمض والقاعدة الضعيفة ، ويمكن بناء الجدول للمتبقيات:



لكن الحمض أيضاً يتفاعل مع ال HPO_4^{2-} ، وبالتالي نبني جدولاً ثالثاً:



لكن الحمض أيضاً يتفاعل مع ال $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$ ، وبالتالي نبني جدولاً جديداً:



ويتبين لنا مما سبق أن المحلول المتكون هو محلول يشتمل على H_3PO_4 فقط ، وهو حمض متعدد الهيدروجين ، ومن الممكن حساب قيمة تركيز أيون الهيدروجين من التفكك الأول (لأن حاصل قسمة $100 \gg \left(\frac{k_{a1}}{k_a}\right)$ ، وذلك كما يلي:



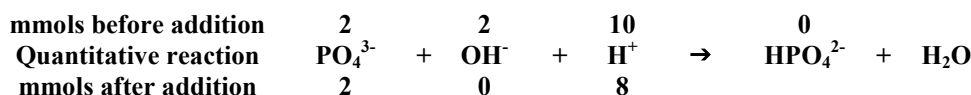
$$k_{a1} = \frac{x * x}{(0.02) - x}$$

وعلى فرض أن $x \gg (0.02)$ ، يمكن حل المعادلة وإيجاد قيمة x

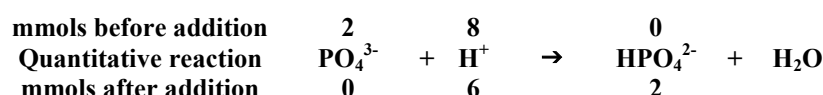
$$x = 1.5 * 10^{-2} \text{ M}$$

وبحساب الخطأ النسبي يتبين أنه كبير جداً (حوالي 74%) ، مما يشير إلى خطأ الفرضية ، حيث أن قيمة x ليست مهملة بالمقارنة مع القيمة (0.02). ولا بد من استخدام المعادلة التربيعية في إيجاد قيمة x .

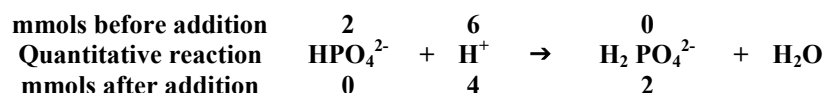
خامساً: عند إضافة 100 mL of HCl



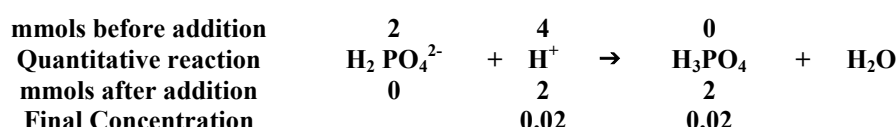
من الواضح أن الحمض يتفاعل مع القاعدة القوية أولاً ، ويمكن بناء جدول للمتبقيات:



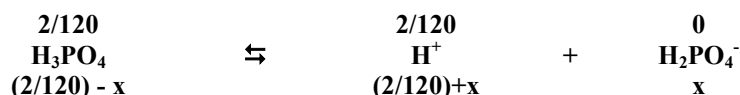
لكن الحمض أيضاً يتفاعل مع ال HPO_4^{2-} ، وبالتالي نبني جدولاً ثالثاً:



لكن الحمض أيضاً يتفاعل مع ال $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$ ، وبالتالي نبني جدولاً جديداً:



ويتبين لنا مما سبق أن المحلول المتكون هو محلول يشتمل على H_3PO_4 و H^+ ، ومن الممكن حساب قيمة تركيز أيون الهيدروجين من التفكك الأول (لأن حاصل قسمة $\left(\frac{k_{a1}}{k_{a2}}\right) \gg 100$ ، وذلك كما يلي:



$$k_{a1} = \frac{\left(\frac{2}{120}\right) * x}{\left(\frac{2}{120}\right) - x}$$

وعلى فرض أن $x \gg \left(\frac{2}{120}\right)$ ، يمكن حل المعادلة وإيجاد قيمة x

$$x = 1.1 * 10^{-2} M$$

أما الخطأ النسبي فكبير للغاية ، وعليه لا بد من حل المعادلة التربيعية للوصول إلى قيمة ال $[H^+]$.

تطبيقات على معايرات الأحماض والقواعد

طريقة كدال لتقدير النيتروجين (Kjeldahl Nitrogen Analysis)

تعتبر طريقة كدال من أشهر الطرق لتقدير النيتروجين في المواد العضوية ، حيث يتم تحويل النيتروجين العضوي إلى أمونيا ، ومن ثم يتم تجميع ال liberated ammonia في زيادة من محلول حمض قياسي ، ومن ثم معايرة المتبقي من الحمض باستخدام محلول قياسي من قاعدة ، وذلك لمعرفة كمية الأمونيا ، حيث أن عدد ال mmols للأمونيا يساوي عدد ال mmols من النيتروجين ، وتعتمد الحسابات على مبدأ ال back titrations ، الذي ناقشناه سابقاً.

أما تفاصيل الطريقة فتتلخص في الخطوات التالية:

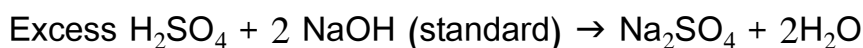
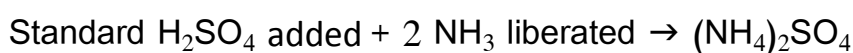
1. يتم إضافة حمض كبريتيك مركز إلى العينة العضوية التي تحتوي على النيتروجين ، ويتم تسخين المحلول ، بغرض تكسير المادة العضوية وتحويل النيتروجين إلى نيتروجين غير

عضوي (على صورة NH_4HSO_4) ، وهذه العملية تسمى عملية الهضم (digestion)، وتتم في وحدة الهضم (digestion unit) في جهاز كلدال.

2. يتم إضافة زيادة من محلول الـ NaOH إلى المحلول الحمضي أعلاه ، وذلك بغرض معادلة الحمض وتحويل الـ NH_4HSO_4 إلى أمونيا ، حيث تتصاعد الأمونيا نتيجة التسخين (أي يحدث لها تقطير ، distillation) ، ويتم ذلك في وحدة التقطير (distillation unit) في جهاز كلدال.

3. يتم تجميع غاز الأمونيا المتصاعد من عملية التقطير في زيادة من محلول من الـ H_2SO_4 القياسي ، ومن ثم (بعد انتهاء تصاعد الغاز) ، يتم معايرة الزيادة من محلول الحمض القياسي المتبقي باستخدام محلول من الـ NaOH القياسي.

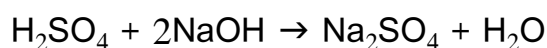
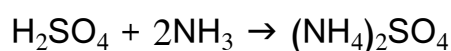
4. أخيراً ، يتم حساب كمية النيتروجين في العينة ، حيث أن:



$$\begin{aligned} \text{mmol H}_2\text{SO}_4 \text{ reacted} &= \text{mmol H}_2\text{SO}_4 \text{ added} - \text{mmol H}_2\text{SO}_4 \text{ titrated} \\ \frac{1}{2} \text{ mmol NH}_3 &= \text{mmol H}_2\text{SO}_4 \text{ added} - \frac{1}{2} \text{ mmol NaOH} \\ \text{mmol N} &= \text{mmol NH}_3 \\ \frac{1}{2} \text{ mmol N} &= \text{mmol H}_2\text{SO}_4 \text{ added} - \frac{1}{2} \text{ mmol NaOH} \end{aligned}$$

مثال:

Find the percentage of nitrogen in a 500 mg sample analyzed by Kjeldahl method where the generated ammonia was collected in 20.00 mL of 0.1 M H_2SO_4 solution, if the excess acid required 6.00 mL of 0.1 M NaOH .



$$\text{mmol N} = \text{mmol NH}_3$$

$$mmol H_2SO_4 \text{ reacted}$$

$$= mmol H_2SO_4 \text{ added} - mmol H_2SO_4 \text{ titrated}$$

$$\frac{1}{2} mmol NH_3 = mmol H_2SO_4 \text{ added} - \frac{1}{2} mmol NaOH$$

$$\frac{1}{2} mmol N = mmol H_2SO_4 \text{ added} - \frac{1}{2} mmol NaOH$$

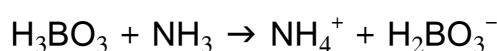
$$\left(\frac{1}{2}\right) \frac{mg N}{14} = 0.1 * 20.00 - \left(\frac{1}{2}\right) * 0.1 * 6.00$$

$$mg N = 47.6$$

$$\% N = \frac{47.6}{500} * 100\% = 9.52\%$$

طريقة كدال المعدلة (modified Kjeldahl method)

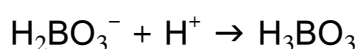
في هذه الطريقة ، يتم تكسير العينة العضوية تماماً كما هو الحال في الطريقة التقليدية ، ويتم بعدها إضافة محلول الـ NaOH المركز (زيادة) لجعل المحلول قاعدياً ، بما يسمح بتكون الأمونيا ، كما هو الحال أيضاً في الطريقة التقليدية. لكن التعديل يتضمن تقطير الأمونيا من المحلول القاعدي (بالتسخين) وتجميعها في محلول مخفف (غير قياسي) من حمض البوريك (boric acid) ، حيث تتفاعل الأمونيا مع حمض البوريك ، وينتج كمية مكافئة من البورات:



أي أن:

$$mmol H_2BO_3^- = mmol NH_3$$

ومن ثم يتم معايرة الـ $H_2BO_3^-$ المتكونة في التفاعل أعلاه ، مع محلول قياسي من حمض الـ HCl ، كما يلي:



أي أن:

$$mmol H_2BO_3^- = mmol HCl$$

أي أن:

$$mmol HCl = mmol NH_3$$

$$mmol N = mmol HCl$$

وبالتالي يتم حساب كمية النتروجين مباشرة من حجم ال HCl وتركيزه. ونلاحظ في طريقة كدال المعدلة أنها طريقة تستخدم محلولاً قياسيً واحداً ، بينما الطريقة التقليدية تستخدم محلولين قياسييين ، مما يشجع على استخدام الطريقة المعدلة ، نظراً لبساطتها ، وبساطة حساباتها في نفس الوقت.

مثال على الطريقة المعدلة:

Find the percentage of nitrogen in a 500 mg sample analyzed by the modified Kjeldahl method where the generated ammonia was collected in a dilute boric acid solution , the resulting solution required 15.00 mL of 0.1 M HCl.

الحل هنا بسيط للغاية ، حيث:

$$mmol NH_3 = mmol N = mmol HCl$$

$$\frac{mg N}{14} = 0.1 * 15.00 = 21 mg$$

$$\% N = \frac{21}{500} * 100\% = 4.2\%$$

الفصل السابع

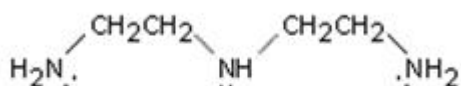
اتزانات ومعايرات ال *complexes*

(Complexometric equilibria and titrations)

ال *complex* هو عبارة عن مركب يتكون من تفاعل *metal ion* مع *ligand* واحد أو أكثر.

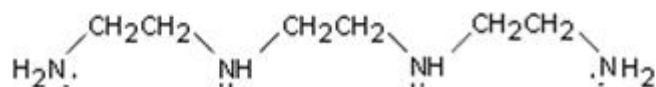
وبخلاف ال *metal ion* الذي هو بطبيعته فقير بالالكترونات (*electron deficient*) ، فإن ال *ligand* هو مادة غنية بالالكترونات (*electron rich*) ، لذلك من الطبيعي أن يحدث تفاعل بين ال *metal ions* وال *ligands* ، حيث يشارك ال *ligand* بأزواج الالكترونات التي يملكها في تكوين روابط مع ال *metal ion* ، تسمى روابط تناسقية. وقد يملك ال *ligand* شحنة سالبة واحدة (أو زوج واحد من الالكترونات) ، وفي هذه الحالة يسمى أحادي العطاء (*monodentate*) ، ويرتبط مع ال *metal ion* برابطة واحدة ، مثل الأمونيا. ومن الممكن لل *ligands* أن تكون ثنائية العطاء (*bidentate*) مثل ال *ethylenediamine* ، أو ثلاثية العطاء (*tridentate*) ، أو غير ذلك ، حيث أن ال *EDTA* (*ethylenediaminetetraacetate*) سداسية العطاء:

Tridentate Ligand:



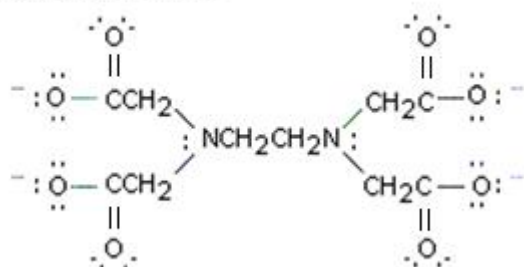
diethylenetriamine (dien)

Tetradentate Ligand:



triethylenetetraamine (trien)

Hexadentate Ligand:



ethylenediaminetetraacetate (EDTA)

ويُطلق على ال *ligands* العضوية متعددة العطاء مصطلح *chelating agents* ، وفي هذه الحالة فإن ال *complex* المتكون يسمى *chelate* . وعليه فإن كل *chelate* هو في الحقيقة *complex* ، بينما ليس شرطاً أن يكون كل *complex* هو *chelate* ، إذ لا يكون ال *complex* عبارة عن *chelate* إلا إذا كان ال *ligand* عبارة عن *chelating agent* متعدد العطاء.

وغالباً ما تكون تلك ال *complexes* ثابتة ، ويزداد ثباتها بشكل كبير في حالة ال *complexes* التي تستخدم *ligands* عضوية كبيرة الحجم ومتعددة العطاء ، مثل ال *EDTA* ، وهو ما يطلق عليه الثبات نتيجة لتأثير ال *chelate* أو ما يطلق عليه *chelon effect* . ويعتبر تفاعل ال *Metal ions* مع ال *EDTA* من أهم التفاعلات التي يتم دراستها في هذا الموضوع. ومن الأهمية بمكان أن نعلم أن ال *formation constant* لهذه التفاعلات دائماً يكون كبيراً للغاية ، بمعنى أنه يتم اعتبار التفاعل كميّاً ، إلا من كمية قليلة تتبقى من المتفاعلات.

إن ثبات ال *complex* أو ال *chelate* يتوقف على عدة عوامل ، أهمها:

1. طبيعة ال *metal ion* ، حيث أن ثبات ال *complex* يزداد كلما صغر حجم ال *metal ion* ، وزادت الشحنة التي يحملها
2. ال *ligands* التي يمكن أن تكون *chelates* تعطي *complexes* أكثر ثباتاً ، حيث:
(a) كلما كان ال *ligand* أكثر قاعدية (يعطي الكاتيونات بسهولة أكبر) ، كلما كان ال *complex* أكثر ثباتاً
(b) في حالة ال *chelates* ، عندما تتكون حلقات خماسية أو سداسية تتضمن ال *metal ion* ، فإن ثبات ال *complex* يزداد
(c) كلما كان عدد الحلقات الخماسية أو السداسية المتكونة أكثر ، كلما ازداد ال *complex* ثباتاً
3. كلما كان ال *complex* مرتاحاً (لا يعاني من *steric hindrance* بشكل كبير) ، كلما زاد ثبات ال *complex* ، ويتوقف ذلك جزئياً على حجم وعدد ال *ligands* المرتبطة بال *metal ion* ، والشكل الهندسي لل *complex*

ثوابت التكوين لبعض ال complexes مع ال EDTA			
Cation	K_{MY}	Cation	K_{MY}
Ag^+	2.1×10^7	Cu^{2+}	6.3×10^{18}
Mg^{2+}	4.9×10^8	Zn^{2+}	3.2×10^{16}
Ca^{2+}	5.0×10^{10}	Cd^{2+}	2.9×10^{16}
Sr^{2+}	4.3×10^8	Hg^{2+}	6.3×10^{21}
Ba^{2+}	5.8×10^7	Pb^{2+}	1.1×10^{18}
Mn^{2+}	6.2×10^{13}	Al^{3+}	1.3×10^{16}
Fe^{2+}	2.1×10^{14}	Fe^{3+}	1.3×10^{25}
Co^{2+}	2.0×10^{16}	V^{3+}	7.9×10^{25}
Ni^{2+}	4.2×10^{18}	Th^{4+}	1.6×10^{23}

ومن الممكن النظر أيضاً في بعض المسائل الخاصة بتكوين ال complexes لدراسة كيفية الحصول على التركيزات عند الاتزان ، وبديهي أن الحسابات تمر بخطوتين:

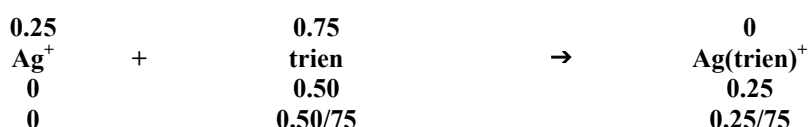
(a) خطوة كمية يتم خلالها حساب المتكون والمتبقي من ال mmols للمواد المكونة للتفاعل ، وهي تقريبية.

(b) خطوة الاتزان ، ومنها يتم حساب التركيزات الفعلية.

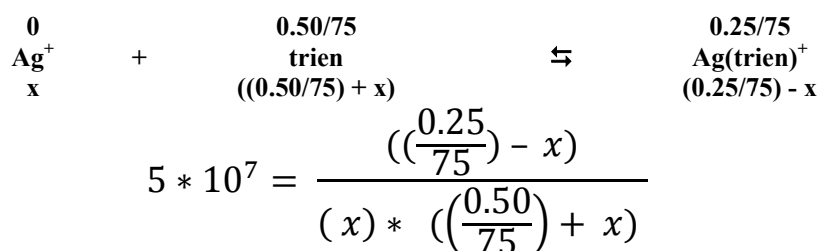
يمكن النظر إلى عدد من المسائل المباشرة ، وجميعها تتبع الشكل التالي:

1. Silver ion forms a stable 1:1 complex with trien. Calculate the silver ion concentration at equilibrium when 25 mL of 0.010 M silver nitrate is added to 50 mL of 0.015 M trien. $K_f = 5.0 \times 10^7$

والحل بسيط للغاية حيث ننظر بداية إلى التفاعل الكمي ، حيث نحسب ال mmols الأصلية والمتبقية والمتكونة ، إضافة إلى تركيز جميع المواد قبل الاتزان:



ومن ثم ، نقوم بحساب التراكيز الفعلية من الاتزان ، حيث يتم دائماً كتابة ثابت الاتزان على صورة تكوين (أي أن ال complex على اليمين):



نفترض ان $x \gg (\frac{0.25}{75})$ ، وبحل المعادلة نحصل على قيمة x :

$$x = 1 \times 10^{-8}$$

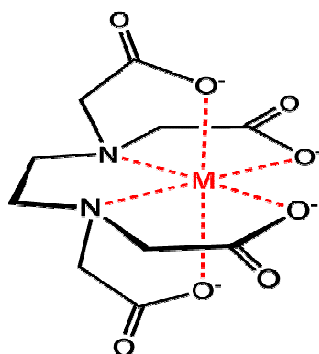
ومن الواضح أن الفرضية صحيحة ، حيث أن قيمة الخطأ النسبي لا تكاد تذكر ، وهذا يعني:

$$[\text{Ag}^+] = 1 \times 10^{-8} \text{ M}$$

ومن الممكن أيضاً النظر في العديد من المسائل التي لها نفس الحل تماماً:

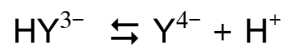
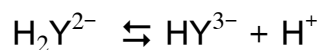
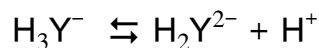
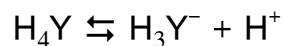
1. Silver ion forms a stable 1:1 complex with trien. Calculate the silver ion concentration at equilibrium when 5 mL of 0.05 M silver nitrate is added to 10 mL of 0.075 M trien. $K_f = 5.0 \times 10^7$.
2. Silver ion forms a stable 1:1 complex with trien. Calculate the silver ion concentration at equilibrium when 50 mL of 0.05 M silver nitrate is added to 100 mL of 0.075 M trien. $K_f = 5.0 \times 10^7$.

وحيث أننا سندرس في هذا الفصل ال *chelates* المتكونة من ال *EDTA* وال *metal ions* فإنه من المفيد أن نتحدث بشكل أكثر تفصيلاً عن ال *EDTA* ، وقد ذكرنا سابقاً أن هذا ال *ligand* هو *ligand* سداسي العطاء ، حيث تتفاعل ال *EDTA* مع ال *metal ions* بنسبة 1:1 ، مكونة عدة حلقات خماسية تتضمن كل منها ال *metal ion*:



وهو تركيب مرغوب ، ينشأ عنه *complexes* في غاية الثبات.

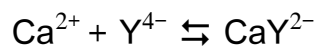
وتعتبر الـ *EDTA* حمضاً ضعيفاً ، إذ يمكن كتابتها على صورة H_4Y ، وإن كان الشكل الذي يستخدم لتكوين ستة روابط تناسقية يمكن كتابته على صورة Y^{4-} . لكننا نعلم أن الشكل الحقيقي للـ *EDTA* في المحلول يتوقف على الـ pH ، ولا بد من وجود كافة أجزاء الـ *EDTA* في المحلول، ولكن بمقادير تعتمد على الـ pH :



وعليه ، فمن المعلوم أن:

$$C_Y = [H_4Y] + [H_3Y^-] + [H_2Y^{2-}] + [HY^{3-}] + [Y^{4-}]$$

لكننا مهتمون فقط بالجزء على صورة Y^{4-} ، لأنه في الواقع هو المستخدم في تكوين الـ *complexes* ، فمثلاً:



ومنها ، يمكن كتابة ثابت التكوين (k_f) ، حيث:

$$k_f = \frac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{2+}][Y^{4-}]}$$

لكننا نعلم أيضاً أن الجزء الموجود على صورة Y^{4-} يتوقف على الـ pH للمحلول ، ويمكن إيجاد قيمته من قيمة α_4 ، وذلك باستخدام العلاقة:

$$\alpha_4 = \frac{[Y^{4-}]}{C_Y}$$

$$[Y^{4-}] = \alpha_4 * C_Y$$

حيث أنه يمكن الحصول على قيمة الـ α_4 بمعلومية الـ pH للمحلول ، وذلك من العلاقة:

$$\alpha_4 = \frac{k_{a1}k_{a2}k_{a3}k_{a4}}{[H^+]^4 + k_{a1}[H^+]^3 + k_{a1}k_{a2}[H^+]^2 + k_{a1}k_{a2}k_{a3}[H^+] + k_{a1}k_{a2}k_{a3}k_{a4}}$$

وبالتالي ، من الممكن كتابة ثابت التكوين كما يلي:

$$k_f = \frac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{2+}][Y^{4-}]}$$

وبالتعويض ، نحصل على:

$$k_f = \frac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{2+}]\alpha_4 * C_Y}$$

وحيث أن α_4 ثابت عند pH معينة تتم عندها المعايرة ، فإنه يمكن الوصول إلى العلاقة التالية:

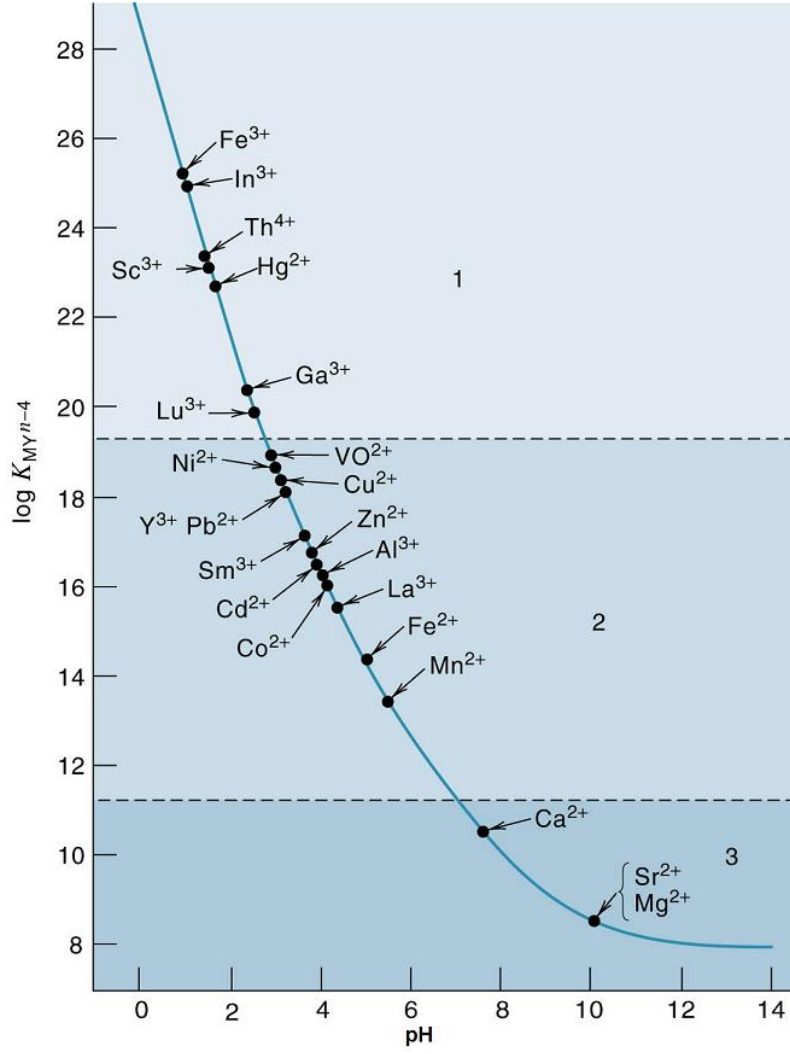
$$k'_f = \frac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{2+}] * C_Y}$$

حيث أن k'_f يسمى ثابت التكوين المشروط (*conditional formation constant*) ، وإن كنا لن نستخدمه في حل المسائل ، وإنما سنستخدم ثابت التكوين العادي.

علاقة تكوين الـ *EDTA complexes* بالـ pH

في الحقيقة ، يتوقف تكوين الـ *complex* من الـ *metal ion* مع الـ *EDTA* على الـ pH ، حيث نجد مثلاً بعض الـ *metal ions* مثل الـ Fe^{3+} يمكنه تكوين *complex* عند pH حامضية ، تقل عن 2 ، بينما هناك *metal ions* أخرى لا يمكنها تكوين *complexes* مع الـ *EDTA* إلا بعد أن تتجاوز الـ pH حاجز الـ 10 ، مثل الـ Mg^{2+} .

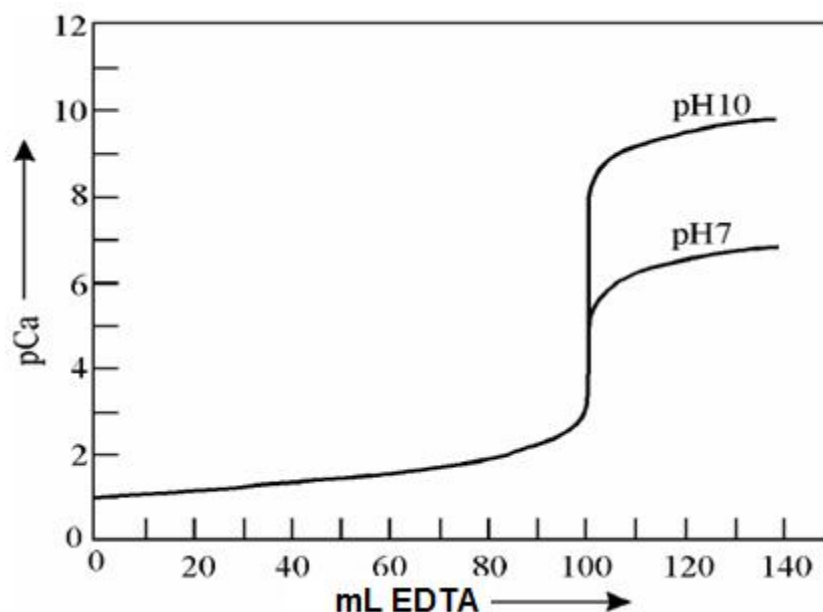
ومن الممكن استخدام هذه الخاصية في تقدير أكثر من عنصر يتواجدون في نفس المحلول ، وذلك عن طريق التحكم في الـ pH للمحلول ، حيث يتم معايرة تلك العناصر التي تتفاعل عند pH أقل في معايرة أولى ، ثم في معايرة ثانية عند pH أعلى كافية لتفاعل العنصر الثاني ، فإن الحجم المستخدم في المعايرة يكافئ العنصرين الأول والثاني ، وهكذا.



منحنيات المعايرة في معايرات الـ EDTA

عادة ما يكون منحنى المعايرة عبارة عن العلاقة بين pM (أي $-\log[M^{n+}]$) مع حجم الـ EDTA المضاف. وتتوقف حدة منحنى المعايرة ومقدار القفزة عند نقطة النهاية على:

1. قيمة ثابت التكوين ، حيث يزداد مقدار القفزة اتساعاً وحدة بزيادة ثابت التكوين
2. تركيزات المتفاعلات ، حيث تزداد قيمة القفزة وحدتها بزيادة تركيزات المتفاعلات
3. كلما زادت الـ pH التي تتم عندها المعايرة ، كلما ازدادت القفزة اتساعاً

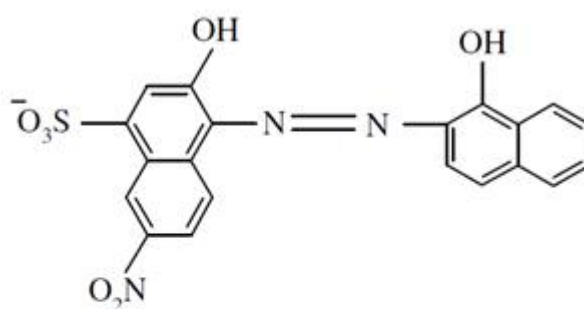


الكواشف المستخدمة في معايرات الـ EDTA

من الجدير بالذكر أن الكواشف المناسبة التي يمكن استخدامها في معايرات الـ EDTA هي *ligands* أضعف من الـ EDTA ، بحيث يمكن للـ EDTA طردها والحلول مكانها عند نقطة النهاية:



ومن أشهر أمثلتها:



Eriochrome black -T



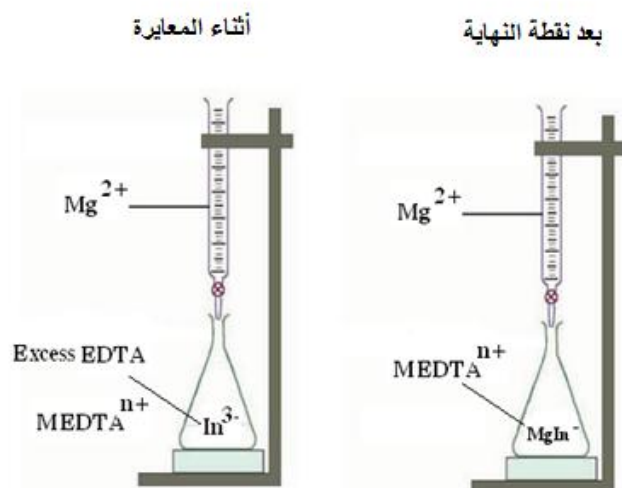
Some common metallochromic indicators and their useful pH range

Indicator	Useful pH range	Useful for
Calmagite	9 – 11	Ba, Ca, Mg, Zn
Eriochrome Balck R	7.5-10.5	Ba, Ca, Mg, Zn
Eriochrome Blue R	8-12	Ca, Mg, Zn, Cu
Murexide	6-13	Ca, Ni, Cu
PAN	2-11	Cd, Cu, Zn
Salicylic acid	2-3	Fe

المشاكل المصاحبة لاختيار الكاشف المناسب وكيفية حلها

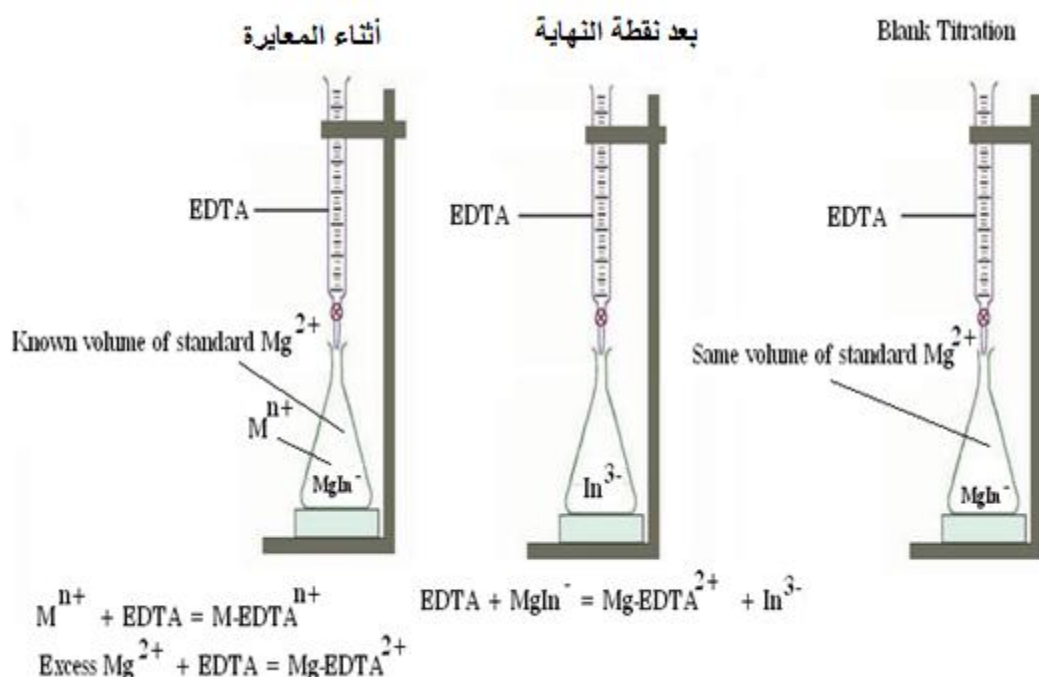
للأسف ، ليس من الممكن دائماً إيجاد كاشف مناسب لاستخدامه في معايرات الـ *EDTA* ، فمثلاً قد يكون التفاعل - في بعض الأحيان - بطيئاً ، بحيث لا يسمح بالتغير الفوري في لون الكاشف ، كما أنه في أحيان أخرى عديدة لا توجد كواشف مناسبة أصلاً. ولننظر في أهم تلك الأحوال ، وطريقة معالجتها:

1. التفاعلات البطيئة: حيث يمكن التغلب عليها ببساطة عن طريق استخدام المعايرات غير المباشرة (back titrations) ، بحيث يتم إضافة زيادة من الـ *EDTA* على الـ metal ion ، ومن ثم معايرة الزيادة من الـ *EDTA* باستخدام *MgCl₂* لمعايرة الزيادة من الـ *EDTA* في وجود كاشف مثل الـ eriochrome black T:



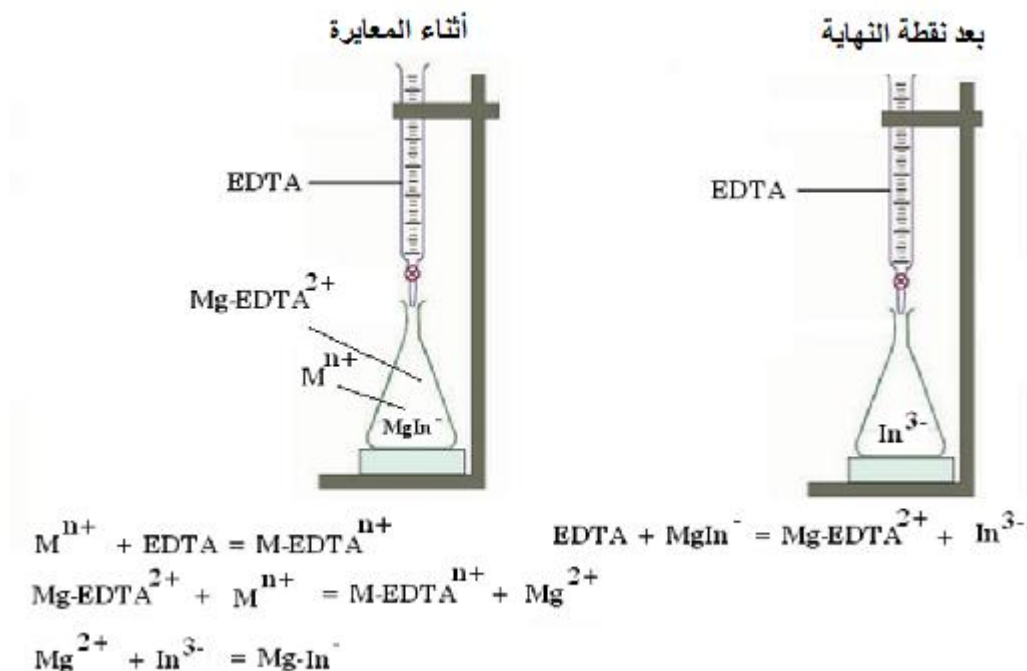
2. في حالة عدم وجود كاشف مناسب ، هناك عدة خيارات ، منها:

(a) استخدام كاشف مناسب للـ Mg^{2+} وإضافة كمية محددة من الـ Mg^{2+} : أي بغض النظر عن الـ metal ion المراد معايرته فإننا دائماً نضيف كاشفاً مناسباً للـ Mg^{2+} وإضافة كمية محددة من الـ Mg^{2+} ، وحيث أن الـ metal ion لا يتفاعل مع الكاشف ، فإن اللون الذي نحصل عليه في البداية هو لون الـ $MgIn^-$ ، والذي يستمر حتى انتهاء كل الـ metal ion والـ Mg^{2+} من المحلول. وعند أول نقطة زيادة من الـ EDTA فإنها بالضرورة تطرد الكاشف وتتفاعل مع الـ Mg^{2+} الذي كان مرتبطاً معه ، لتكوين *Complex* ، وبالتالي يتحرر الـ In^{3-} ليعطي لوناً جديداً هو اللون المعبر عن نقطة النهاية. لكن للأسف ، فإن الـ mmols من الـ EDTA المضافة يعادل مجموع الـ mmols من الـ metal ion والـ Mg^{2+} ، مما يجبرنا على عمل تجربة أخرى تتم فيها معايرة نفس الكمية من الـ Mg^{2+} التي تمت إضافتها إلى الـ metal ion ، وتسمى هذه التجربة *blank experiment* ، حيث يجب طرح قيمة حجم الـ EDTA المستخدم فيها من الحجم في المعايرة الأولى ، لمعرفة حجم الـ EDTA الذي تفاعل مع الـ metal ion فقط.



(b) إضافة $MgIn^-$ إلى محلول الـ metal ion ، حيث يغنيها ذلك عن إجراء التجربة الإضافية (*blank experiment*) ، وفي هذه الطريقة تبدأ الـ EDTA بالتفاعل مع الـ metal ion ، ويبقى لون المحلول بلون الـ $MgIn^-$ ، إلى أن ينتهي كل الـ metal ion من المحلول ، وعند إضافة أي قطرة زيادة من الـ EDTA ، فإنها تطرد الكاشف وتتفاعل

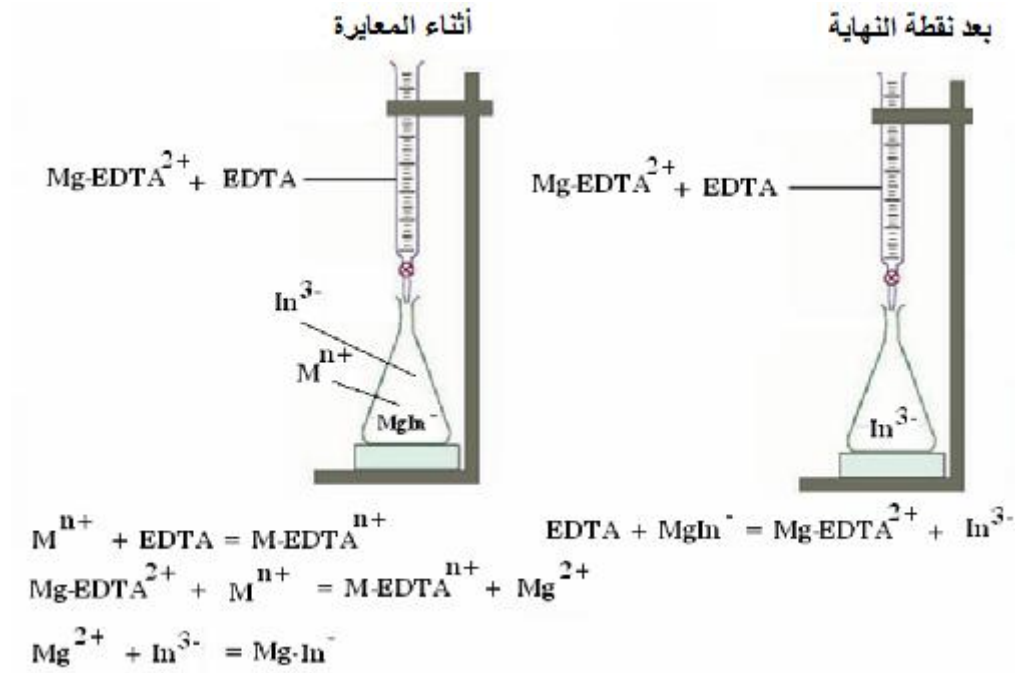
مع ال Mg^{2+} الذي كان مرتبطاً معه ، لتكوين *Complex* ، وبالتالي يتحرر ال In^{3-} ليعطي لوناً جديداً هو اللون المعبر عن نقطة النهاية:



ومن محاسن هذه الطريقة أننا لسنا بحاجة إلى خطوات إضافية ، حيث أن:

$$\text{mmol EDTA} = \text{mmol metal ion}$$

لكن المشكلة أن ال *complex* المستخدم $MgIn^{-}$ ليس متوفراً على الأغلب. (c) استخدام محلول قياسي من ال EDTA الذي يحتوي على القليل من ال Mg^{2+} ، حيث يتحول ال Mg^{2+} إلى *complex* ($MgEDTA$) ، ويتم استخدام كاشف مناسب لل Mg^{2+} ، وعند أول قطرة تضاف من ال EDTA المحتوية على ال $MgEDTA$ ، فإن ال EDTA الموجودة في ال $MgEDTA$ تتفاعل مع ال *metal ion* في المحلول (لأن ال *complex* المتكون مع ال *metal ion* بالضرورة أكثر ثباتاً) ، وبذلك يتحرر ال Mg^{2+} الذي يتفاعل مع ال In^{3-} ليعطي اللون الأولي ($MgIn^{-}$) ، حيث يبقى في المحلول إلى أن تنتهي المعايرة ، وعند أول نقطة زيادة من ال EDTA بعد نقطة النهاية فإن ال EDTA تكون ال $MgEDTA$ وتطرد ال In^{3-} ليتغير لون المحلول دالاً على الوصول إلى نقطة النهاية:



والطريقة الأخيرة تعتبر طريقة عملية للغاية ، إلا أنه يجب الانتباه إلى ضرورة حساب تركيز ال EDTA بعد إضافة الكمية القليلة من ال Mg^{2+} إليها.

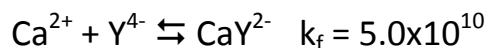
أما بالنسبة إلى حل المسائل والحسابات المتعلقة باتزانات ومعايير ال **EDTA** مع ال *metal ions* ، فإنه يجب أن نأخذ بعين الاعتبار ما يلي:

1. يتم كتابة التفاعل دائماً (سواء كان كيمياً أو تفاعل إتزان) على صورة تفاعل تكوين ، بمعنى أن ال *Complex* يكون دائماً على اليمين.
2. لأن ال $EDTA (Y^{-})$ تتجزأ بحسب ال pH فإنه دائماً يكون موجود جزء معين منها على هذه الصورة ، ويساوي $\alpha_4 C_Y$ ، وبذلك فإن تفكك ال *complex* لا ينشأ عنه كميات متساوية من ال *metal ion* و ال Y^{4-} ، عند الاتزان.
3. في تفاعلات معايرة *metal ion* مع ال **EDTA** دائماً تكون أول خطوة كمية كما هو الحال في جميع المعايريات (*quantitative*) وذلك لحساب التراكيز الأولية للمتبقّي والمتكون ، ومن ثم ننتقل إلى خطوة الاتزان لحساب التراكيز الفعلية للمتبقّي والمتكون.

والآن لننظر إلى حل المسألة التالية:

Find pCa in a 100 mL solution of 0.10 M Ca^{2+} at pH 10 after addition of 0, 25, 50, 100, 150, and 200 mL of 0.10 M EDTA. α_4 at pH 10 is 0.35. $k_f = 5 \times 10^{10}$

نتذكر دائماً أن ال EDTA تتفاعل مع ال *metal ions* بنسبة 1:1 ، كما يلي:



أولاً: عند إضافة 0 mL من الـ EDTA

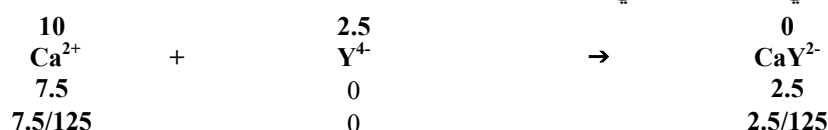
ليس هناك أي تغيير على تركيز الكالسيوم حيث يبقى تركيزه كما هو:

$$[\text{Ca}^{2+}] = 0.10 \text{ M}$$

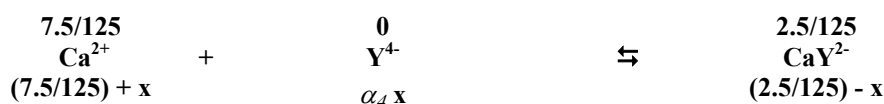
$$\text{pCa} = 1.00$$

ثانياً: عند إضافة 25 mL من الـ EDTA

بداية ، ننظر في التفاعل الكمي:



ومن ثم ، نقوم بحساب التراكيز الفعلية بعد الاتزان:



$$5 \times 10^5 = \frac{(0.02 - x)}{((0.06 + x) * \alpha_4 x)}$$

نفترض ان $x \gg 0.02$ ، وبحل المعادلة نحصل على قيمة x :

$$x = 1.9 \times 10^{-11}$$

ومن الواضح أن الفرضية صحيحة ، حيث أن قيمة الخطأ النسبي لا تكاد تذكر ، وهذا يعني:

$$[\text{Ca}^{2+}] = 0.06 + 1.9 \times 10^{-11} = 0.06 \text{ M}$$

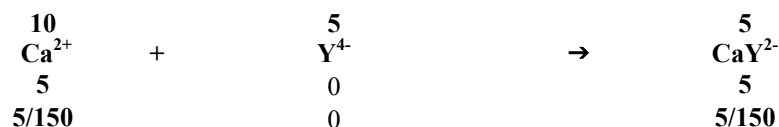
$$\text{pCa} = 1.22$$

وهذا الجزء من المسألة يكافئ تماماً عدداً من المسائل ، منها:

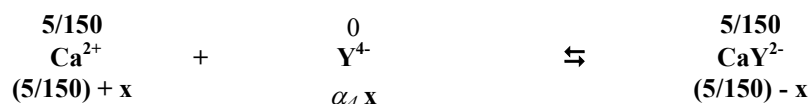
1. Find the concentrations of Ca^{2+} in solution at equilibrium resulting from mixing 50 mL of 0.200 M Ca^{2+} with 50 mL of 0.05 M EDTA adjusted to pH 10. α_4 at pH 10 is 0.35. $k_f = 5.0 \times 10^{10}$
2. Find the concentrations of Ca^{2+} in solution at equilibrium resulting from mixing 100 mL of 0.100 M Ca^{2+} with 50 mL of 0.05 M EDTA adjusted to pH 10. α_4 at pH 10 is 0.35. $k_f = 5.0 \times 10^{10}$

ثالثاً: عند إضافة 50 mL من الـ EDTA

بداية ، ننظر في التفاعل الكمي:



ومن ثم ، نقوم بحساب التراكيز الفعلية بعد الاتزان:



$$5 \times 10^{10} = \frac{((\frac{5}{150}) - x)}{((\frac{5}{150}) + x) * \alpha_4 x}$$

نفترض ان $x \gg (\frac{5}{150})$ ، وبحل المعادلة نحصل على قيمة x :

$$x = 5.7 \times 10^{-11}$$

ومن الواضح أن الفرضية صحيحة ، حيث أن قيمة الخطأ النسبي لا تكاد تذكر ، وهذا يعني:

$$[\text{Ca}^{2+}] = 0.033 + 5.7 \times 10^{-11} = 0.033 \text{ M}$$

$$\text{pCa} = 1.48$$

وهذا الجزء من المسألة يكافئ تماماً عدداً من المسائل ، منها:

1. Find the concentrations of Ca^{2+} in solution at equilibrium resulting from mixing 50 mL of 0.200 M Ca^{2+} with 100 mL of 0.05 M EDTA adjusted to pH 10. α_4 at pH 10 is 0.35. $k_f = 5.0 \times 10^{10}$
2. Find the concentrations of Ca^{2+} in solution at equilibrium resulting from mixing 100 mL of 0.100 M Ca^{2+} with 50 mL of 0.1 M EDTA adjusted to pH 10. α_4 at pH 10 is 0.35. $k_f = 5.0 \times 10^{10}$

رابعاً: عند إضافة 100 mL من الـ EDTA

بداية ، ننظر في التفاعل الكمي:



ومن ثم ، نقوم بحساب التراكيز الفعلية بعد الاتزان:



$$5 \times 10^{10} = \frac{(0.05 - x)}{(x) \alpha_4}$$

نفترض ان $x \gg (0.05)$ ، وبحل المعادلة نحصل على قيمة x :

$$x = 1.7 \times 10^{-6} \text{ M}$$

ومن الواضح أن الفرضية صحيحة ، حيث أن قيمة الخطأ النسبي لا تكاد تذكر ، وهذا يعني:

$$[\text{Ca}^{2+}] = 1.7 \times 10^{-6} \text{ M}$$

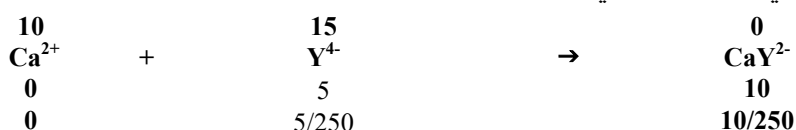
$$\text{pCa} = 5.77$$

وهذا الجزء من المسألة يكافئ تماماً عدداً من المسائل ، مثل:

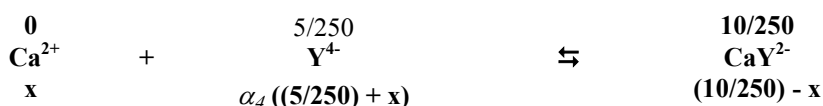
1. Find the pCa in a solution resulting from mixing equal volumes of 0.1 M CaCl_2 and 0.1 M EDTA at pH 10. α_4 at pH 10 is 0.35. $k_f = 5.0 \times 10^{10}$
2. Calculate the pCa of a solution at pH 10 after addition of 100 mL of 0.10 M Ca^{2+} to 100 mL of 0.10 M EDTA. α_4 at pH 10 is 0.35. $k_f = 5.0 \times 10^{10}$

خامساً: عند إضافة 150 mL من ال EDTA

بداية ، ننظر في التفاعل الكمي:



ومن ثم ، نقوم بحساب التراكيز الفعلية بعد الاتزان:



$$5 \times 10^{10} = \frac{((\frac{10}{250}) - x)}{(x) \alpha_4 ((\frac{5}{250}) + x)}$$

نفترض ان $x \gg \left(\frac{5}{250}\right)$ ، وبحل المعادلة نحصل على قيمة x :

$$x = 1.1 \times 10^{-10}$$

ومن الواضح أن الفرضية صحيحة ، حيث أن قيمة الخطأ النسبي لا تكاد تذكر ، وهذا يعني:

$$[Ca^{2+}] = 1.1 \times 10^{-10} \text{ M}$$

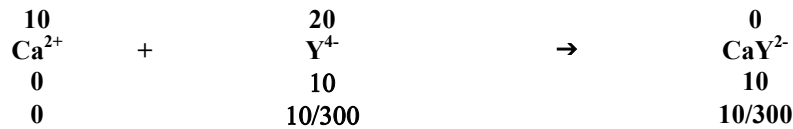
$$pCa = 9.95$$

وهذا الجزء من المسألة يكافئ تماماً عدداً من المسائل ، مثل:

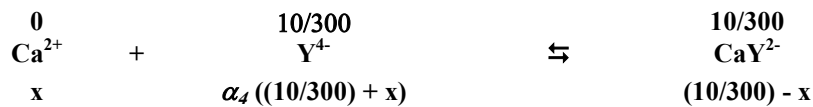
1. Find the pCa in a solution resulting from mixing equal volumes of 0.1 M $CaCl_2$ and 0.15 M EDTA at pH 10. α_4 at pH 10 is 0.35. $k_f = 5.0 \times 10^{10}$
2. Calculate the pCa of a solution at pH 10 after addition of 100 mL of 0.10 M Ca^{2+} to 150 mL of 0.10 M EDTA. α_4 at pH 10 is 0.35. $k_f = 5.0 \times 10^{10}$

سادساً: عند إضافة 200 mL من ال EDTA

بداية ، ننظر في التفاعل الكمي:



ومن ثم ، نقوم بحساب التراكيز الفعلية بعد الاتزان:



$$5 * 10^{10} = \frac{\left(\left(\frac{10}{300}\right) - x\right)}{(x) * \alpha_4 \left(\left(\frac{10}{300}\right) + x\right)}$$

نفترض ان $x \gg \left(\frac{10}{300}\right)$ ، وبحل المعادلة نحصل على قيمة x :

$$x = 5.7 \times 10^{-11}$$

ومن الواضح أن الفرضية صحيحة ، حيث أن قيمة الخطأ النسبي لا تكاد تذكر ، وهذا يعني:

$$[Ca^{2+}] = 5.7 \times 10^{-11} \text{ M}$$

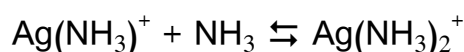
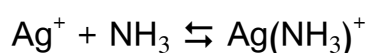
$$pCa = 10.24$$

وهذا الجزء من المسألة يكافئ تماماً عدداً من المسائل ، مثل:

1. Find the pCa in a solution resulting from mixing equal volumes of 0.1 M CaCl₂ and 0.2 M EDTA at pH 10. α_4 at pH 10 is 0.35. $k_f = 5.0 \times 10^{10}$
2. Calculate the pCa of a solution at pH 10 after addition of 50 mL of 0.20 M Ca²⁺ to 200 mL of 0.10 M EDTA. α_4 at pH 10 is 0.35. $k_f = 5.0 \times 10^{10}$

الأجزاء المتفككة في محاليل ال complexes متعددة ال ligands

رأينا فيما سبق الأجزاء المتفككة من أي حمض عند pH معينة ، والآن لننظر في الأجزاء المتفككة من أي complex في وجود تركيز معين من ال ligand ، فمثلاً:



يمكن القول أن:

$$C_{Ag} = [Ag^+] + [Ag(NH_3)^+] + [Ag(NH_3)_2^+]$$

من الممكن تعريف الأجزاء المتفككة في محاليل ال complexes متعددة ال ligands ، كما يلي:

1. الجزء الذي لا يحتوي على أي ligand ، β_0 ، حيث:

$$\beta_0 = \frac{[Ag^+]}{C_{Ag}}$$

2. الجزء الذي يحتوي على ligand واحد ، حيث:

$$\beta_1 = \frac{[Ag(NH_3)^+]}{C_{Ag}}$$

3. الجزء الذي يحتوي على جزيئين من ال ligand ، حيث:

$$\beta_1 = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{C_{Ag}}$$

وبديهي أن:

$$\beta_0 + \beta_1 + \beta_2 = 1$$

والآن ، لو تمكنا من إيجاد علاقة لكل من هذه الأجزاء ، فإنه يصبح بالإمكان حساب تركيز كل جزء من الأجزاء ، عند أي تركيز من تركيزات ال ligand. ولنحاول بناء علاقة لحساب ال β_0 ، مثلاً ، بالتعويض في العلاقة:

$$C_{Ag} = [Ag^+] + [Ag(NH_3)^+] + [Ag(NH_3)_2^+]$$

باستخدام k_{f1} و k_{f2} ، والتعويض في العلاقة أعلاه ، فإنه يمكن الوصول إلى العلاقة التالية:

$$C_{Ag} = [Ag^+] + k_{f1}[Ag^+][NH_3] + k_{f1}k_{f2}[Ag^+][NH_3]^2$$

ومنها:

$$C_{Ag} = [Ag^+](1 + k_{f1}[NH_3] + k_{f1}k_{f2}[NH_3]^2)$$

وبترتيب العلاقة ، نحصل على:

$$\frac{C_{Ag}}{[Ag^+]} = 1 + k_{f1}[NH_3] + k_{f1}k_{f2}[NH_3]^2 = \frac{1}{\beta_0}$$

أو أن:

$$\beta_0 = \frac{1}{1 + k_{f1}[NH_3] + k_{f1}k_{f2}[NH_3]^2}$$

ولو حاولنا (بنفس الطريقة) الوصول إلى علاقات لحساب الأجزاء الأخرى حصلنا على ما يلي:

$$\beta_1 = \frac{k_{f1}[NH_3]}{1 + k_{f1}[NH_3] + k_{f1}k_{f2}[NH_3]^2}$$

$$\beta_2 = \frac{k_{f1}k_{f2}[NH_3]^2}{1 + k_{f1}[NH_3] + k_{f1}k_{f2}[NH_3]^2}$$

أي أننا دائماً نحصل على نفس المقام ، أما البسط في حالة ال β_0 فهو الحد الأول في المقام الذي لا يحتوي على أي ligand (الواحد) ، أما في حالة ال β_1 فهو الحد الثاني الذي يحتوي على ligand واحد (أي ال $k_{f1}[NH_3]$) ، وكذلك فإنه في حالة ال β_2 فالبسط هو الحد الثالث في المقام الذي يحتوي على اثنين من ال ligands (أي ال $k_{f1}k_{f2}[NH_3]^2$). وبالتالي ، فإنه

يمكن بناء علاقات مشابهة لل complexes ، بشكل بسيط ، دون اشتقاق. فمثلاً ، لكتابة علاقة نحسب منها β_o في complex مثل ال $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ فإننا نعلم إلى بناء المقام أولاً ، وذلك بدءاً من 1 ، ومن ثم تكوين الجزء الأول والثاني إلى أن ينتهي عدد جزيئات ال ligand وهي أربعة في هذه الحالة ، لذلك يمكن القول أن:

denominator

$$= 1 + k_{f1}[\text{NH}_3] + k_{f1}k_{f2}[\text{NH}_3]^2 + k_{f1}k_{f2}k_{f3}[\text{NH}_3]^3 + k_{f1}k_{f2}k_{f3}k_{f4}[\text{NH}_3]^4$$

أما β_o فتساوي:

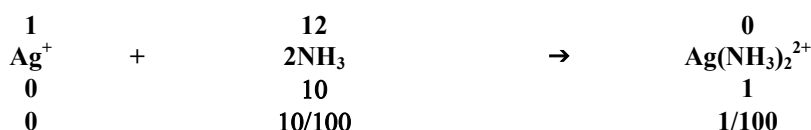
$$\beta_o = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{C_{\text{Cu}}}$$

$$\beta_o = \frac{1}{1 + k_{f1}[\text{NH}_3] + k_{f1}k_{f2}[\text{NH}_3]^2 + k_{f1}k_{f2}k_{f3}[\text{NH}_3]^3 + k_{f1}k_{f2}k_{f3}k_{f4}[\text{NH}_3]^4}$$

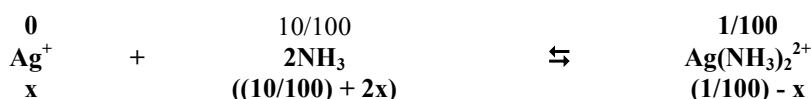
أنظر إلى المثال التالي:

1. Calculate the concentration of silver ion in solution when 20 mL of 0.05 M Ag^+ are mixed with 80 mL of 0.15 M NH_3 solution. $K_{f1} = 2.5 \times 10^3$, $k_{f2} = 1.0 \times 10^4$

بداية ، ننظر في التفاعل الكمي:



ومن ثم ، نقوم بحساب التراكيز الفعلية بعد الاتزان:



$$k_f = k_{f1} * k_{f2} = 2.5 * 10^7$$

$$2.5 \times 10^7 = \frac{\left(\left(\frac{1}{100}\right) - x\right)}{(x) * \left(\left(\frac{10}{100}\right) + 2x\right)^2}$$

نفترض ان $x \gg \left(\frac{1}{100}\right)$ ، وبحل المعادلة نحصل على قيمة x :

$$x = 4 \times 10^{-8}$$

ومن الواضح أن الفرضية صحيحة ، حيث أن قيمة الخطأ النسبي لا تكاد تذكر ، وهذا يعني:

$$[Ag^+] = 4 \times 10^{-8} \text{ M}$$

ومن الممكن طبعاً حل المسألة مباشرة بإيجاد قيمة β_0 ومن ثم إيجاد تركيز الـ Ag^+ .

$$\beta_0 = \frac{1}{1 + k_{f1}[NH_3] + k_{f1}k_{f2}[NH_3]^2}$$

عند التعويض بقيم k_{f1} و k_{f2} وتركيز الأمونيا المتوفر بعد التفاعل (0.1 M) فإن قيمة الـ β_0 المحسوبة هي:

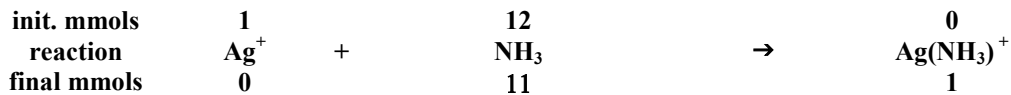
$$\beta_0 = 4 \times 10^{-6}$$

ومنها يمكن إيجاد $[Ag^+]$ ، حيث:

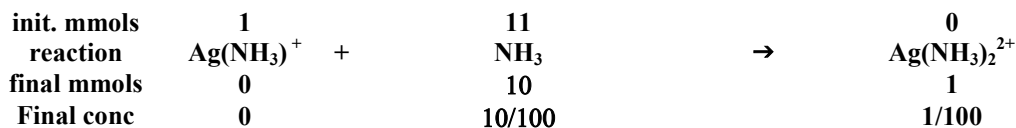
$$[Ag^+] = \beta_0 * C_{Ag}$$

$$[Ag^+] = 4 \times 10^{-6} * \frac{0.05 \times 20}{(80 + 20)} = 4 \times 10^{-8} \text{ M}$$

ملاحظة: من الممكن معالجة التفاعل الكمي على مراحل ، وذلك كما يلي:



ثم ، في المرحلة الثانية:



لكن من المهم الانتباه إلى استخدام الاتزان الذي يحتوي كلاً من الـ Ag^+ والـ $Ag(NH_3)_2^{2+}$ والـ NH_3 لأن تلك المواد جميعها موجودة عند الاتزان ، ولا مناص من استخدام الاتزان التالي:



أي أن الاتزان المحصل هو المستخدم للحصول عند الرغبة في حساب كمية المتبقي من الـ Ag^+ ، أو أي metal ion في أي مسألة مشابهة.

ومن الممكن النظر في عدد من المسائل التي لها نفس الحل ، ومنها:

1. Calculate the concentration of the different ion species of silver for 0.010 M Ag^+ in a 0.12 M NH_3 solution. $K_{f1} = 2.5 \times 10^3$, $k_{f2} = 1.0 \times 10^4$

ومسألة أخرى تتبع نفس طريقة الحل:

2. Calculate the concentration of the of silver ion in a solution at equilibrium of AgCl in a 0.1 M NH_3 solution. $K_{f1} = 2.5 \times 10^3$, $k_{f2} = 1.0 \times 10^4$.

الفصل الثامن

اتزانات تفاعلات ومعايير الترسيب

المقصود باتزانات تفاعلات ومعايير الترسيب هو ما يتعلق باتزانات الأملاح شحيحة الذوبان في الماء ، والمعايير التي يتم خلالها تكوين رواسب. ولنبدأ بدراسة الاتزانات المصاحبة لتفكك الأملاح شحيحة الذوبان في الماء ، حيث من الممكن النظر في حالات وأنواع مختلفة من من أنواع محاليل تلك الأملاح (بحسب تركيبها الكيميائي) ، ومن ثم حساب ذوبانيتها في تلك المحاليل:

1. الذوبانية في الماء المقطر
2. الذوبانية في وجود أيون مشترك (*common ion*)
3. الذوبانية في وجود أيونات غريبة عن أيونات الاتزان (*diverse ions*)
4. الذوبانية في وجود حمض
5. الذوبانية في وجود *complexing agent*

ومن المعلوم أن لكل ملح شحيح الذوبان في الماء ثابت إتران ، تعتمد قيمته على درجة ذوبانه في الماء المقطر ، فمثلاً عند ترك كمية وافرة من ال $AgCl(s)$ في المحلول لفترة زمنية كافية للوصول إلى الاتزان ، فإن الملح يتفكك جزئياً ليعطي:



حيث يستمر الملح بالذوبان إلى أن يصبح معدل التفاعل الأمامي مساوياً لمعدل التفاعل العكسي (أي الوصول إلى نقطة الاتزان الديناميكي).

كما يجب أن يكون مفهوماً أن الاتزان لا يحدث إلا عند تساوي حاصل ضرب تركيزات الأيونات (مرفوعة لأس يساوي عدد المولات) مساوياً لثابت الذوبان:

$$K_{sp} = [Ag^+][Cl^-]$$

وعليه ، عند إضافة Cl^- إلى محلول Ag^+ فإنه من الممكن تحقق أحد الحالات التالية:

1. أن يكون حاصل الضرب $[Ag^+][Cl^-]$ أقل من ال K_{sp} ، وعندها لا يتكون راسب
2. أن يكون حاصل الضرب $[Ag^+][Cl^-]$ مساوياً لل K_{sp} ، وعندها نحصل على محلول مشبع

3. أن يكون حاصل الضرب $[Ag^+][Cl^-]$ أكبر من الـ K_{sp} ، وعندها لا بد من تكون راسب ، بحيث يتبقى من الأيونات بما يسمح أن يكون:

$$K_{sp} = [Ag^+][Cl^-]$$

والآن لنبدأ بدراسة إتزان الأملاح شحيحة الذوبان في كل نوع من أنواع تلك المحاليل ، مع العلم أننا ندرس الاتزانات للأملاح الصلبة في وجود أيوناتها:

أولاً: الذوبانية في محلول الماء النقي

1. Find the solubility of AgCl (FW = 143 g/mol, $k_{sp} = 1 \cdot 10^{-10}$) in pure water. Report the solubility in g/L.

تذكر دائماً أننا ندرس الاتزان في الماء المقطر ، ما لم يخبرنا في السؤال خلاف ذلك ، أما الحل فكما يلي:



$$k_{sp} = s * s$$

يمكن حل المعادلة وإيجاد قيمة s

$$s = 1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

ومن الممكن التحويل من مولارية إلى (g/L) وذلك بضرب المولارية في الـ FW .

$$s = 1 \cdot 10^{-5} * 143 = 1.43 \cdot 10^{-3} \text{ g/L}$$

وهذا الجزء من المسألة يكافئ تماماً عدداً من المسائل ، مثل:

Find the concentration (in g/L) of dissolved AgCl in the solution resulting from mixing 10 mL of 0.1 M $AgNO_3$ with 10 mL of 0.1 M NaCl (neglecting the diverse ion effect).

ومن الممكن النظر إلى مسألة أخرى:

2. Find the concentration of dissolved $PbBr_2$ (in g/L) in pure water (FW = 367 g/mol, $k_{sp} = 6.6 \cdot 10^{-6}$). Find the $[Pb^{2+}]$ and $[Br^-]$.



$$k_{sp} = s * (2s)^2 = 4s^3$$

يمكن حل المعادلة وإيجاد قيمة s

$$s = 0.012 \text{ M}$$

ومن الممكن التحويل من مولارية إلى (g/L) وذلك بضرب المولارية في ال FW .

$$s = 1.2 * 10^{-2} * 367 = 4.34 \text{ g/L of dissolved PbBr}_2.$$

$$[\text{Pb}^{2+}] = s = 1.2 * 10^{-2} \text{ M and } [\text{Br}^-] = 2s = 2 * 1.2 * 10^{-2} = 2.4 * 10^{-2} \text{ M}.$$

وهذا الجزء من المسألة يكافئ تماماً عدداً من المسائل ، مثل:

Find the concentration of $[\text{Pb}^{2+}]$ and $[\text{Br}^-]$ in the solution resulting from mixing 10 mL of 0.1 M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ with 10 mL of 0.2 M NaBr (neglecting the diverse ion effect).

ثانياً: الذوبانية في محلول أيون مشترك

3. Find the solubility of PbBr_2 ($FW = 367 \text{ g/mol}$, $k_{sp} = 6.6 * 10^{-6}$) in a solution containing 0.1 M NaBr.



$$k_{sp} = s * (0.1 + 2s)^2$$

يمكن حل المعادلة وإيجاد قيمة s وذلك بفرض أن $0.1 \gg 2s$

$$s = 6.6 * 10^{-4} \text{ M}$$

ومن الجدير بالذكر أن الذوبانية تساوي تركيز ال Pb^{2+} .

$$[\text{Pb}^{2+}] = s = 6.6 \times 10^{-4} \text{ M}$$

والفرضية بالطبع صحيحة ، حيث ان الخطأ النسبي لا يكاد يذكر (حوالي 1.32%) ، وعليه فإن الذوبانية كما هو واضح في المسألة تقل في وجود الأيون المشترك (قارن النتيجة مع المثال الذي سبقه).

وهذا الجزء من المسألة يكافئ تماماً عدداً من المسائل ، مثل:

Find the concentration of $[\text{Pb}^{2+}]$ and $[\text{Br}^-]$ in the solution resulting from mixing 10 mL of 0.1 M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ with 10 mL of 0.4 M NaBr (neglecting the divers ion effect).

ولننظر إلى مثال آخر:

4. Find the solubility of AgCl (FW = 143 g/mol, $k_{sp} = 1 \times 10^{-10}$) in presence of 0.1 M NaCl . Report the solubility in g/L.

نبدأ ببناء الجدول ، كالتالي:



$$k_{sp} = s * (0.1 + s)$$

يمكن حل المعادلة وإيجاد قيمة s وذلك بفرض أن $s \gg 0.1$

$$s = 1 \times 10^{-9} \text{ M}$$

ومن الجدير بالذكر أن الذوبانية تساوي تركيز ال Ag^+ .

$$[\text{Ag}^+] = s = 1 \times 10^{-9} \text{ M}$$

والفرضية بالطبع صحيحة ، حيث ان الخطأ النسبي لا يكاد يذكر ، وعليه فإن الذوبانية كما هو واضح في المسألة تقل بشكل كبير جداً في وجود الأيون المشترك (قارن النتيجة مع المثال الأول).

$$s = 1 \times 10^{-9} \text{ M}$$

ومن الممكن التحويل من مولارية إلى (g/L) وذلك بضرب المولارية في ال FW .

$$s = [\text{Ag}^+] = 1 \times 10^{-9} * 143 = 1.43 \times 10^{-7} \text{ g/L}$$

وهذا الجزء من المسألة يكافئ تماماً عدداً من المسائل ، مثل:

Find the concentration of dissolved AgCl in the solution resulting from mixing 10 mL of 0.1 M AgNO₃ with 20 mL of 0.1 M NaCl (neglecting the divers ion effect).

ثالثاً: الذوبانية في المحاليل التي تحتوي على أيونات غريبة (Diverse ions)

تذكر أن المقصود بالأيونات الغريبة تلك الأيونات الناشئة عن الأملاح الأيونية قوية التفكك في الماء والمكونة أصلاً من حمض قوي وقاعدة قوية ، وما يجعلها غريبة أنها لا تشبه الأيونات الناتجة عن اتزان المادة شحيحة الذوبان في الماء ، فمثلاً الـ $AgCl$ شحيح الذوبان في الماء وعليه فإن كمية قليلة من الـ Ag^+ و Cl^- تكون ذائبة في الماء عند الاتزان ، وبالتالي فإن أيونات الـ Na^+ و NO_3^- و ClO_4^- وما شابهها تعتبر أيونات غريبة عن أيونات الراسب للمادة.

مثال:

5. Find the solubility of CaCO₃ ($k_{sp} = 3.4 \times 10^{-9}$) in a solution of NaCl where $f_{Ca^{2+}}$, $f_{CO_3^{2-}}$ are 0.83 and 0.79, respectively. Compare the calculated solubility with the solubility in pure water.

(a) الذوبانية في وجود الأيونات الغريبة



$$k_{sp} = a_{CO_3^{2-}} * a_{Ca^{2+}}$$

$$a_i = f_i C_i$$

يمكن حل المعادلة وإيجاد قيمة s

$$K_{sp} = (s * f_{CO_3^{2-}}) * (s * f_{Ca^{2+}})$$

$$3.4 \times 10^{-9} = s^2 * 0.83 * 0.79$$

$$s = 7.2 \times 10^{-5} \text{ M}$$

(b) الذوبانية في الماء النقي

في هذه الحالة ، لا وجود للأيونات الغريبة ، وبالتالي فإن $f_{Ca^{2+}} = f_{CO_3^{2-}} = 1$ ، ومن ثم يمكن كتابة ثابت الاتزان كما يلي:

$$3.4 \times 10^{-9} = s \cdot s$$

$$s = 5.8 \times 10^{-5} \text{ M}$$

ومن الممكن حساب نسبة الزيادة في الذوبانية في حالة وجود الأيونات الغريبة ، كما يلي:

%increase in solubility

$$= \frac{\text{solubility in presence of diverse ions} - \text{solubility in water}}{\text{solubility in water}} \times 100\%$$

$$\% \text{increase in solubility} = \frac{7.2 \times 10^{-5} - 5.8 \times 10^{-5}}{5.8 \times 10^{-5}} \times 100\% = 23.5\%$$

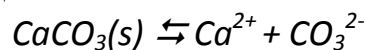
وهذه الزيادة في الذوبانية تعتبر نسبياً زيادة مهمة وكبيرة.

وهذا الجزء من المسألة يكافئ تماماً عدداً من المسائل ، مثل:

Find the concentration of dissolved CaCO_3 in the solution resulting from mixing 10 mL of 0.1 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ with 10 mL of 0.1 M Na_2CO_3 , in presence of NaCl, where $f_{Ca^{2+}}$, $f_{CO_3^{2-}}$ are 0.83 and 0.79, respectively.

رابعاً: الذوبانية في وجود حمض (At low pH)

الأحماض تزيد الذوبانية للأملاح شحيحة الذوبان في الماء ، تلك الأملاح التي يكون الشق القاعدي فيها أساساً من حمض ضعيف ، مثل AgCN , CaC_2O_4 , CuS , NiCO_3 ، وغيرها ، ببساطة لأن وجود الحمض في المحلول يسمح للشق القاعدي في الملح بإعادة تكوين الحمض الضعيف ، مما يزيد من الذوبانية. فمثلاً تتفكك كربونات الكالسيوم في وجود حمض كما يلي:



إلا أن الكربونات تتفاعل مع ال H^+ من الحمض لتعطي:

H_2CO_3 , HCO_3^- إضافة إلى ال CO_3^{2-} ، والتي تتوقف كميتها على ال pH للمحلول. لذلك

يمكن القول بكل تأكيد أنه في وجود حمض فإن:

$$[\text{Ca}^{2+}] \neq [\text{CO}_3^{2-}]$$

حيث أن:

$$C_{CO_3^{2-}} = [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]$$

ولذلك ، في الحقيقة ، نجد أن:

$$[CO_3^{2-}] = \alpha_2 [Ca^{2+}]$$

مثال:

6. Find the solubility of CaC_2O_4 ($k_{sp} = 2.3 \times 10^{-9}$) in presence of an acid solution at pH 3, where α_2 is 0.057, and compare it to the solubility in pure water.



من المعلوم أن الـ $C_2O_4^{2-}$ تتفاعل مع الحمض لتعطي $H_2C_2O_4$ و $HC_2O_4^-$ بينما يتبقى جزء فقط منها على صورة $C_2O_4^{2-}$ ، وهذا الجزء يعادل $\alpha_2 s$.

$$k_{sp} = s * \alpha_2 s$$

حيث يمكن حل المعادلة وإيجاد قيمة s :

$$2.3 \times 10^{-9} = s^2 * 0.057$$

$$s = 2.0 \times 10^{-4} M$$

ومن الممكن إيجاد الذوبانية في الماء النقي ، وذلك بكتابة ثابت الاتزان كما يلي:

$$2.3 \times 10^{-9} = s * s$$

$$s = 4.8 \times 10^{-5} M$$

ومن الممكن حساب نسبة الزيادة في الذوبانية في حالة وجود الحمض عند $pH 3$ ، كما يلي:

%increase in solubility

$$= \frac{\text{solubility in presence of diverse ions} - \text{solubility in water}}{\text{solubility in water}} * 100\%$$

$$\%increase in solubility = \frac{2.0 \times 10^{-4} - 4.8 \times 10^{-5}}{4.8 \times 10^{-5}} * 100\% = > 300\%$$

وهذه الزيادة في الذوبانية تعتبر كبيرة جداً.

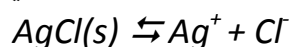
وهذا الجزء من المسألة يكافئ تماماً عدداً من المسائل ، مثل:

Find the concentration of dissolved CaC_2O_4 resulting from mixing 10 mL of 0.1 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ with 10 mL of 0.1 M $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, in presence of an acid solution, adjusted at pH 3, where α_2 is 0.057, and compare it to the solubility in pure water.

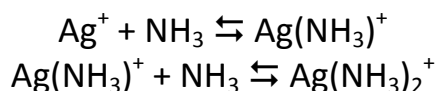
خامساً: الذوبانية في وجود *Complexing agent*

عادة ما يتكون الملح من شق حامضي (مصدره القاعدة) وشق قاعدي (مصدره الحمض) ، والشق الحامضي (*metal ion*) بالطبع قد يتفاعل مع *complexing agent (ligand)* مناسب لتكوين *complex* ، لذلك يتم استهلاك كمية من الـ *metal ions* في التفاعل مع الـ *ligands* ، مما يعني أن كمية الـ *free metal ion* ستكون أقل ، أو بمعنى آخر فإنها ستساوي $\beta_0 S$ ، وهو ما يجب الانتباه له عند كتابة معادلة الاتزان:

فمثلاً كلوريد الفضة في وجود *ligand* مثل الأمونيا ، كما يلي:



إلا أن أيون الفضة يتفاعل مع الأمونيا في المحلول:



وبالتالي نحصل على أجزاء الفضة المختلفة ، وهي: Ag^+ و $\text{Ag}(\text{NH}_3)^+$ و $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$. لذلك يمكن القول بكل تأكيد أنه في وجود الأمونيا فإن:

$$[\text{Ag}^+] \neq [\text{Cl}^-]$$

حيث أن:

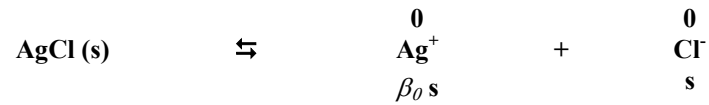
$$C_{\text{Ag}} = [\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$$

ولذلك فإن:

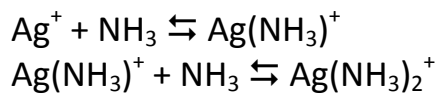
$$[\text{Ag}^+] = \beta_0 [\text{Cl}^-]$$

مثال:

7. Find the solubility of AgCl ($k_{sp} = 1 \cdot 10^{-10}$) in a 0.1M NH_3 solution, where β_0 is $4 \cdot 10^{-6}$. Compare the result with the solubility in pure water.



كما نعلم فإن الـ Ag^+ الذائب يتفاعل مع الأمونيا ، وبالتالي يستمر الـ AgCl بالذوبان ، حتى الوصول إلى الإتزان ، وعليه فإن تركيز الـ Ag^+ عند الاتزان إنما هو جزء من s أو بالأحرى ، $(\beta_0 s)$:



$$K_{sp} = s \cdot \beta_0 s$$

يمكن حل المعادلة وإيجاد قيمة s

$$1 \cdot 10^{-10} = s^2 \cdot 4 \cdot 10^{-6}$$

$$s = 5.0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

ومن الممكن إيجاد الذوبانية في الماء النقي ، وذلك بكتابة ثابت الاتزان كما يلي:

$$1 \cdot 10^{-10} = s \cdot s$$

$$s = 1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

ومن الممكن حساب نسبة الزيادة في الذوبانية في حالة وجود الأيونات المختلفة ، كما يلي:

%increase in solubility

$$= \frac{\text{solubility in presence of diverse ions} - \text{solubility in water}}{\text{solubility in water}} \cdot 100\%$$

$$\% \text{increase in solubility} = \frac{5.0 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-5}}{1 \cdot 10^{-5}} \cdot 100\% = \text{very large}$$

وهذه الزيادة في الذوبانية تعتبر كبيرة جداً.

وهذا الجزء من المسألة يكافئ تماماً عدداً من المسائل ، مثل:

Find the concentration of dissolved AgCl resulting from mixing 10 mL of 0.1 M AgNO₃ with 10 mL of 0.1 M NaCl in an ammonia solution where $\beta_0 = 4 \times 10^{-6}$.

ومما سبق يتضح أن الذوبانية:

1. تقل في وجود الأيون المشترك
2. تزداد في وجود ال *Diverse ions*
3. تزداد في وجود حمض (*as the pH is lowered*)
4. تزداد في وجود (*Complexing agent (ligand)*)

معايير الترسيب (precipitation titrations)

أما معايير الترسيب ، فهي محدودة للغاية ، وبشكل أساسي سندرس منها ما يقتصر على معايير ال Ag^+ (argentometric titrations) مع أيونات ال Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- . وهناك ثلاثة طرق مشهورة لهذا النوع من المعايير هي:

1. طريقة Mohr

وفيها يتم استخدام ال K_2CrO_4 ككاشف ، ولا بد من إجراء عملية المعايرة في وسط متعادل ، كون معايير الفضة لا تصلح في الوسط القاعدي نظراً لتكون ال $AgOH$ ، بينما يتحول الكاشف إلى $K_2Cr_2O_7$ في الوسط الحمضي. وتعتبر المعايرة معايرة مباشرة ، حيث يتم عادة معايرة محلول كلورايد مجهول التركيز باستخدام محلول قياسي من ال $AgNO_3$.

Find the concentration of chloride in a 10.00 mL solution if it requires 12.68 mL of 0.1033 M AgNO_3 to reach the red color of Ag_2CrO_4 .

الحل بسيط ، ونستخدم مفهوم ال mmol حيث أن ال Cl^- يتفاعل مع ال Ag^+ بنسبة 1:1.

$$\text{mmol Cl}^- = \text{mmol Ag}^+$$

$$\text{M}_{\text{Cl}^-} * \text{V}_{\text{Cl}^-} = 0.1033 * 12.68$$

$$\text{M}_{\text{Cl}^-} * 10.00 = \text{M}_{\text{Ag}^+} * \text{V}_{\text{Ag}^+}$$

$$\text{M}_{\text{Cl}^-} = 0.131 \text{ M}$$

حساب التركيز النظري للكاشف المستخدم في طريقة Mohr

للأسف ، فإن لون محلول ال K_2CrO_4 شديد الصفرة ، مما يجعل بداية ظهور اللون الأحمر عند نقطة النهاية صعب التمييز ، وعلى أي حال فإننا بحاجة إلى معرفة تركيز الكاشف الذي يؤدي إلى خطأ مقداره صفر ، أي عندما تتطابق نقطة التكافؤ مع نقطة النهاية. ولفعل ذلك يمكن النظر في المعالجة التالية لمعايرة الكلورايد باستخدام محلول AgNO_3 ، حيث أنه كي لا يكون هناك أي خطأ فإننا يجب أن نشاهد اللون عندما يكون:

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = (\text{k}_{\text{sp}})^{1/2} = (1 * 10^{-10})^{1/2} = 10^{-5} \text{ M}$$

لكننا نرى اللون عندما يتفاعل الكاشف مع أيون الفضة:



$$\text{K}_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] = 1.29 \times 10^{-12}$$

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \text{K}_{\text{sp}} / [\text{Ag}^+]^2 = 1.29 \times 10^{-12} / (1 \times 10^{-5})^2$$

$$[\text{CrO}_4^{2-}]_{\text{at end point}} = 0.013 \text{ M}$$

وإذا افترضنا أن تركيز الكلورايد والفضة كانا متساويين ، فإن الحجم عند نقطة النهاية يتضاعف ، أي أن التركيز الأصلي للكاشف يجب أن يكون ضعف القيمة أعلاه ، أي 0.026 M . لكن هذا التركيز يعتبر عالياً جداً ، حيث لا يمكن تمييز بداية ظهور اللون الأحمر عندما يكون تركيز الكاشف عالياً (شديد الصفرة) ، ولهذا يتم استخدام الكاشف بتركيز لا يتجاوز ال $2.5 * 10^{-3} \text{ M}$.

وبديهي أن هذه المعالجة تؤدي إلى خطأ ، لكن من الممكن التغلب عليه عن طريق عمل *blank titration* للكاشف فقط ، حيث يتم خصم الحجم الناتج من تلك التجربة من الحجم الناتج من المعايرة الأصلية. إلا أنه حتى لو لم يتم عمل ال *blank titration* ، فإن الخطأ الناتج عن استخدام كاشف مخفف يبقى أقل بكثير من الخطأ الناتج عن عدم القدرة على تمييز اللون عند نقطة النهاية ، باستخدام التركيز النظري للكاشف.

2. طريقة Fajan

وفي هذه الطريقة يتم استخدام ال *fluorescein* أو أحد مشتقاته ككاشف (*Adsorption indicator*) وذلك في وسط قليل القاعدية ($pH \sim 8$) في حالة استخدام ال *fluorescein* بينما يمكن استخدام وسط أكثر حامضية إذا تم استخدام أحد المشتقات مثل ال *eosin* ككاشف. المهم أن يحمل الكاشف شحنة سالبة في الوسط (مع الأخذ بعين الاعتبار عدم جواز استخدام وسط قاعدي بتاتاً وذلك في جميع معايرات الفضة). وهذا النوع من المعايرات أيضاً يعتبر معايرة مباشرة ، ويتبع نفس المثال أعلاه في الحسابات ، حيث يتحول لون الكاشف من الأصفر المخضر إلى الأحمر.

3. طريقة Volhard

وهي معايرة غير مباشرة ، تيم خلالها إضافة كمية زائدة من ال $AgNO_3$ إلى محلول الكلوريد (مثلاً) ، ومن ثم يتم معايرة الزيادة من ال $AgNO_3$ باستخدام محلول قياسي من ال SCN^- وذلك في وجود الكاشف Fe^{3+} الذي يتحول لونه من اللون الأصفر إلى الأحمر عند نقطة النهاية. ولا بد من أخذ عدة احتياطات لهذا النوع من المعايرات ، وأهمها:

(a) يجب أن يكون الوسط حامضياً ، لأن الكاشف يكون الهيدروكسيد حتى في الوسط المتعادل (في الحقيقة ، يجب استخدام pH أقل من 2).

(b) يجب ترشيح المحلول قبل عمل ال *back titration* وذلك لأن ال $AgSCN$

أقل ذائبية من ال $AgCl$ وبالتالي فمن الممكن أن يتفاعل ال SCN^- مع ال $AgCl$ المتكون في الخطوة الأولى ، مما يجعل الحسابات الكمية غير صحيحة.

ومن الممكن بدلاً من عملية الترشيح إضافة مادة عضوية لا تمتزج بالماء مثل الـ *nitrobenzene* وذلك للمحلول الذي يحتوي على الراسب ، بغرض عزل الراسب عن الـ SCN^- في المحلول .

(c) يفضل عمل *blank titration* لأن لون الكاشف شديد الصفرة ، قد يجعل تمييز التغير في اللون (عند نقطة النهاية بالضبط) صعباً للغاية ، إن لم يكن مستحيلاً.

حساب تركيز الكاشف في طريقة Volhard

عند نقطة النهاية ، كي نحصل على خطأ مقداره صفر ، يجب أن يكون:

$$[Ag^+] = C_{SCN^-}$$

وبالتالي يمكن القول أن تركيز الفضة يجب أن يساوي مجموع تركيزات الـ SCN^- :

$$[Ag^+] = [SCN^-] + [HSCN] + [Fe(SCN)^{2+}]$$

وحيث أن:



$$k_a = \frac{[H^+][SCN^-]}{[HSCN]} = 0.1$$

وأيضاً:

$$[Ag^+] = \frac{k_{sp}}{[SCN^-]}$$

وعلى فرض استخدام $pH=2$ لزوم طريقة Volhard ، فإنه يمكن الوصول إلى:

$$\frac{k_{sp}}{[SCN^-]} = [SCN^-] + \frac{[H^+][SCN^-]}{k_a} + [Fe(SCN)^{2+}]$$

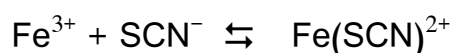
ومن الناحية العملية ، فإنه من الممكن تمييز لون الـ $Fe(SCN)^{2+}$ الأحمر عند نقطة النهاية عندما يكون $[Fe(SCN)^{2+}] = 6.4 * 10^{-6} M$ ، ومنها:

$$\frac{1.1 * 10^{-12}}{[SCN^-]} = [SCN^-] + \frac{0.01 * [SCN^-]}{0.1} + 6.4 * 10^{-6}$$

وبحل المعادلة ، نلاحظ أن:

$$[SCN^-] = 1.77 * 10^{-7} M$$

والآن ، حيث أن:



فإنه يمكن الوصول إلى:

$$k_f = \frac{[Fe(SCN)^{2+}]}{[Fe^{3+}][SCN^-]} = 1.4 * 10^2$$

وبالتعويض ، نحصل على:

$$1.4 * 10^2 = \frac{6.4 * 10^{-6}}{[Fe^{3+}] * 1.77 * 10^{-7}}$$

ومنها نجد أن تركيز الكاشف هو:

$$[Fe^{3+}] = 0.26 M$$

لكن ، من المعلوم أن لون الكاشف أصفر فاقع ، ولا يمكن تمييز بداية ظهور اللون الأحمر للـ $Fe(SCN)^{2+}$ عند نقطة النهاية ، في وجود تركيز عال من الكاشف. من أجل ذلك ، لا بد ألا يزيد تركيز الكاشف عن $0.002 M$. وبالرغم من حتمية الخطأ ، إلا أن الخطأ المصاحب لتقليل تركيز الكاشف أقل بكثير من الخطأ الذي نحصل عليه عند استخدام التركيز النظري للكاشف (الكبير للغاية).

والآن لننظر في حل مسألة حسابية باستخدام هذه الطريقة:

A 10 mL of a chloride sample was treated with 15.00 mL of 0.1 M AgNO_3 . The excess silver was titrated with 0.06 M SCN^- requiring 5.44 mL to reach the red $\text{Fe}(\text{SCN})_2^{2+}$ end point. Find the concentration of chloride ($\text{AW} = 35.5 \text{ g/mol}$) in g/L.

$$\text{mmol Ag}^+ \text{ reacted} = \text{mmol Ag}^+ \text{ taken} - \text{mmol Ag}^+ \text{ back-titrated}$$

$$\text{mmol Ag}^+ \text{ reacted} = \text{mmol Cl}^-$$

$$\text{mmol Ag}^+ \text{ back-titrated} = \text{mmol SCN}^-$$

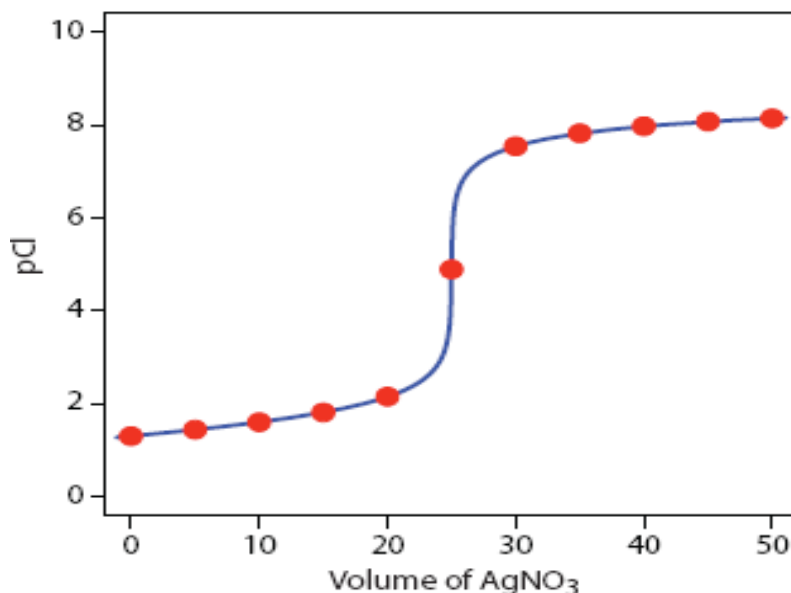
$$\text{mmol Cl}^- = 0.1 \times 15.00 - 0.06 \times 5.44 = 1.174$$

$$\text{M}_{\text{Cl}^-} = 1.174/10 = 0.1174 \text{ M}$$

$$\text{g/L Cl}^- = 0.1174 \times 35.5 = 4.17 \text{ g}$$

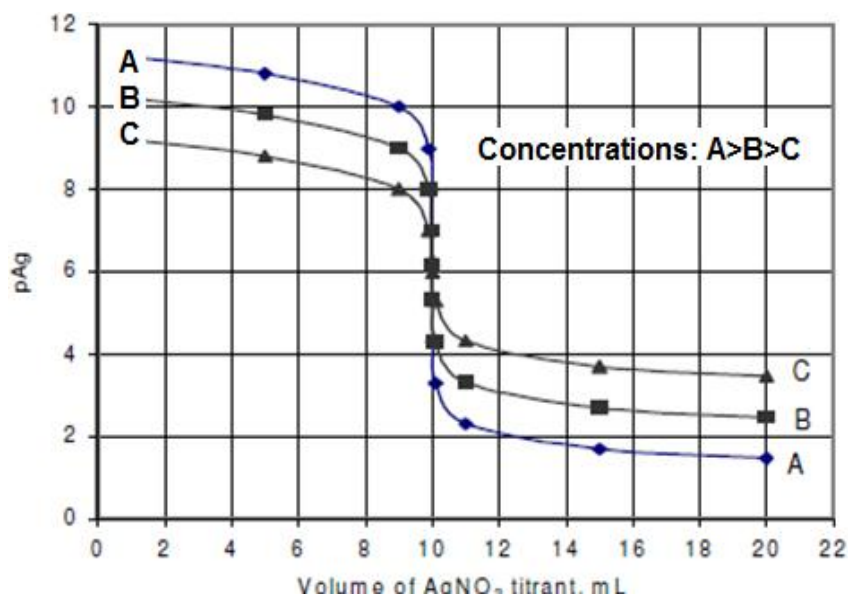
منحنيات المعايرة والمعالجة الحسابية لمعايير الترسيب

بالنسبة لمنحنيات المعايريات الترسيبية ، فيمكن القول أن المنحنى يمثل العلاقة بين الـ pX (أي $-\log[X]$ ، حيث $X = \text{Cl}^- , \text{Br}^- , \text{I}^- \text{ or } \text{SCN}^-$) وحجم الـ AgNO_3 المضاف.

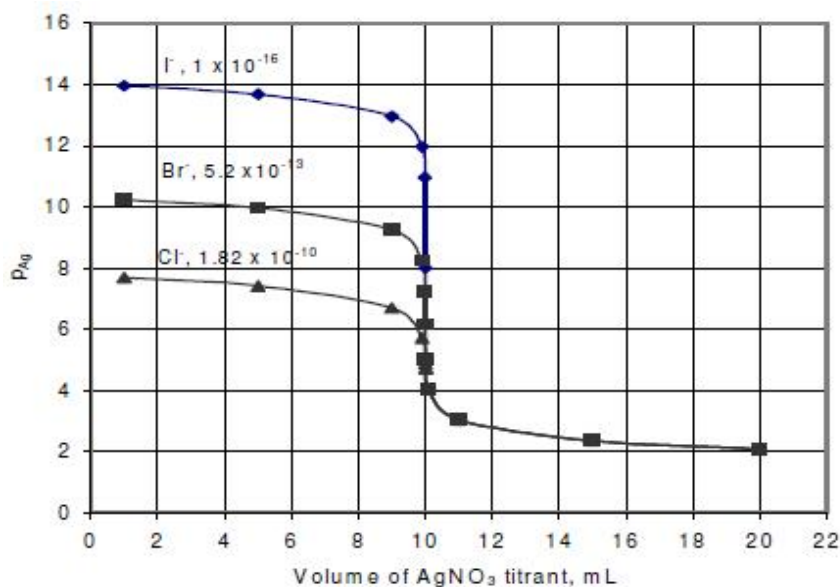


وفي بعض الأحيان ، من الممكن رسم pAg مع حجم الـ $AgNO_3$ المضاف ، وفي هذه الحالة يكون المنحنى صورة المرآة عن المنحنى الذي يستخدم الـ pX . وتتوقف سعة القفزة للمنحنى وحدتها على أمرين:

1. تركيزات المتفاعلات ، بحيث تزداد سعة القفزة بزيادة التراكيز



2. ثابت الذوبانية ، بحيث تزداد سعة القفزة كلما قل ثابت الذوبانية



حسابات منحنيات معايرات الترسيب

تعتبر حسابات منحنيات معايرات الترسيب من أبسط أنواع حسابات المعايرة ، ولننظر إلى المثال التالي:

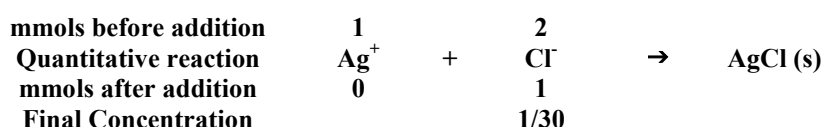
Find the pCl in a 20 mL of a 0.10 M Cl⁻ solution after addition of 0, 10, 20, and 30 mL of 0.10 M AgNO₃. K_{sp} = 1.0x10⁻¹⁰

أولاً: عند إضافة 0 mL من الـ AgNO₃

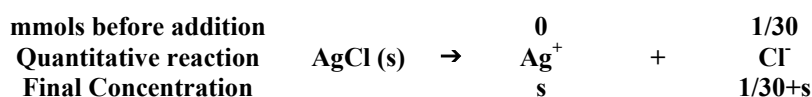
لا يتغير تركيز الـ Cl⁻ ، حيث يبقى مساوياً لـ 0.1 M ، ويكون الـ pCl = 1

ثانياً: عند إضافة 10 mL من الـ AgNO₃

في البداية ، يتفاعل الـ AgNO₃ مع الكلوريد كميّاً ، كما يلي:



من الواضح أن المحلول الناتج يحتوي على كمية متبقية من الكلوريد ، وعليه يجب دراسة الكمية النهائية بعد الاتزان:



$$K_{sp} = [Ag^+][Cl^-]$$

$$K_{sp} = s * \left(\frac{1}{30} + s\right)$$

وبفرض أن $s \gg \frac{1}{30}$ نجد أن:

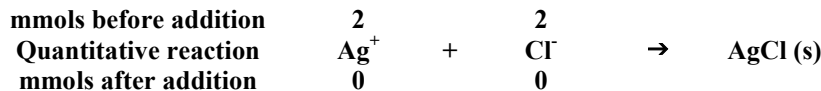
$$s = 3 * 10^{-9}$$

ولا شك أن الفرضية صحيحة ، ومنها:

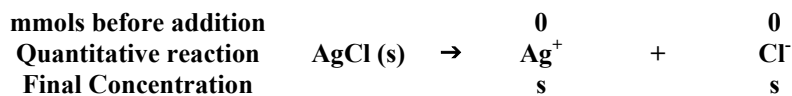
$$[Cl^-] = \frac{1}{30} M, \quad pCl = 1.48$$

ثالثاً: عند إضافة 20 mL من الـ $AgNO_3$

في البداية ، يتفاعل الـ $AgNO_3$ مع الكلوريد كميّاً ، وذلك كما يلي:



من الواضح أن هذه هي نقطة النهاية ، وعليه يجب دراسة كمية الكلورايد في المحلول من الاتزان:



$$k_{sp} = [Ag^+][Cl^-]$$

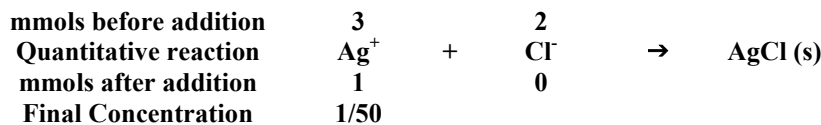
$$k_{sp} = s * (s)$$

$$s = \sqrt{k_{sp}} = 10^{-5} M$$

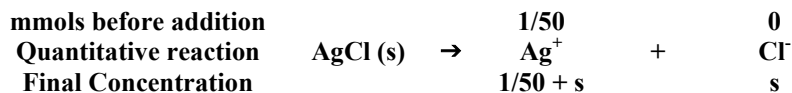
$$[Cl^-] = 10^{-5} M, \quad pCl = 5.0$$

رابعاً: عند إضافة 30 mL من الـ $AgNO_3$

في البداية ، يتفاعل الـ $AgNO_3$ مع الكلورايد كميّاً ، كما يلي:



من الواضح أن المحلول الناتج يحتوي على كمية متبقية من الـ Ag^+ ، وعليه يجب دراسة التركيزات النهائية بعد الاتزان:



$$k_{sp} = [Ag^+][Cl^-]$$

$$k_{sp} = (\frac{1}{50} + s) * s$$

وبفرض أن $s \gg \frac{1}{50}$ نجد أن:

$$s = 5 * 10^{-9}$$

ولا شك أن الفرضية صحيحة ، ومنها:

$$s = [Cl^{-}] = 5 * 10^{-9} M$$

$$pCl = 8.3$$

الفصل التاسع

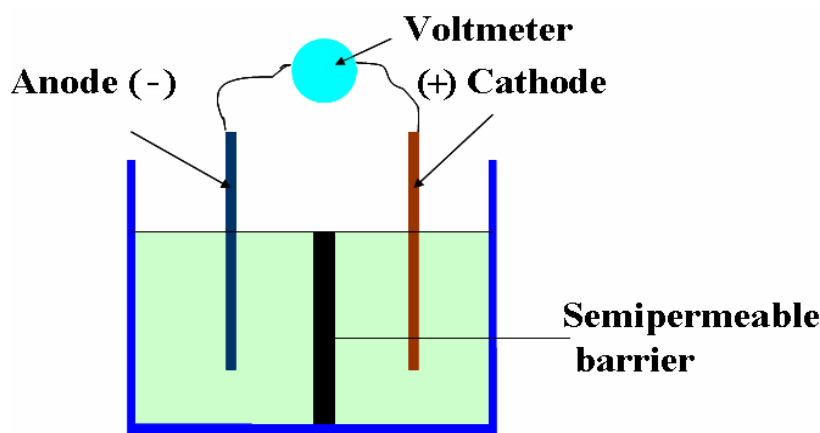
تفاعلات ومعايير الأكسدة والاختزال

تفاعلات الأكسدة والاختزال - كما هو معلوم - هي التفاعلات التي يتغير فيها ال oxidation number لبعض الذرات على جانبي التفاعل ، أو هي التفاعلات التي يتم خلالها انتقال الكترونات. ومن المعلوم أيضاً أن الأكسدة هي عملية يتم خلالها فقد الكترونات (أو زيادة في ال oxidation number) ، بينما الاختزال هو عكس ذلك.

الخلايا الكهروكيميائية (electrochemical cells)

هناك نوعان من الخلايا الكهروكيميائية ، أحدهما يكون التفاعل فيها تلقائياً ، وبذلك تُنتج كهرباء ، وتسمى خلية جلفانية (galvanic cell) ، أما الأخرى فالتفاعل الكهروكيميائي غير تلقائي ، ويحتاج إلى فرق جهد كي يحدث ، وعليه فهي لا تنتج الكهرباء تلقائياً ، وتسمى خلية كتروليتية (electrolytic cell). وفي هذا الفصل سندرس بعض الخلايا الجلفانية وخصائصها ، فيما يتعلق بتفاعلات الأكسدة والاختزال ، ومعاييراتها.

وعادة ما تتكون الخلية (أبسط الخلايا) من قطبين ، كاثود (موجب في حالة الخلايا الجلفانية) وأنود (سالب في حالة الخلايا الجلفانية). كذلك ، يمكن تعريف الكاثود على أنه القطب الذي يحدث عنده الاختزال ، بينما الأنود هو القطب الذي تحدث عنده الأكسدة.



وعادة ما يفصل بين محلولي الكاثود والآنود غشاء شبه منفذ ، أو يتم وصلهما من خلال قنطرة ملحية ، إذ لا بد من استمرار التبادل الأيوني ، كي يستمر التيار بالمرور ، وتستمر الخلية بالعمل وإنتاج الكهرباء.

ومن الممكن بسهولة قياس فرق الجهد بين الكاثود والآنود باستخدام جهاز كهربي يسمى الفولتميتر (volt meter) ، حيث أن فرق جهد الخلية يساوي:

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

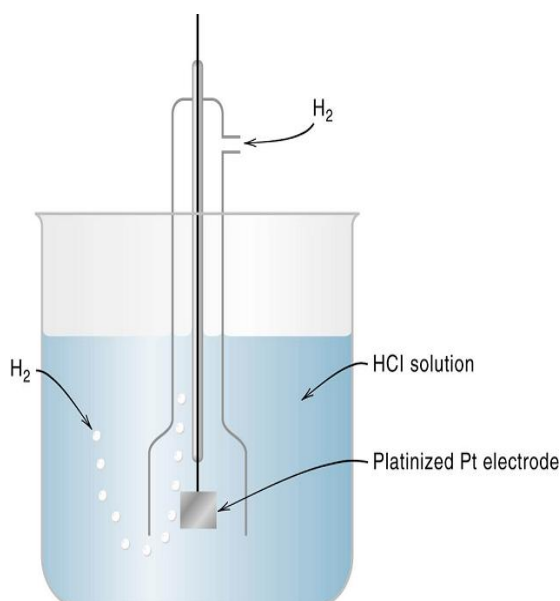
كما تجدر الإشارة إلى أن الكاثود دائماً يكتب ويرسم على يمين الخلية ، بينما يكون موضع الآنود دائماً على يسار الخلية ، وبالتالي ، يمكن أيضاً كتابة فرق جهد الخلية كما يلي:

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{right}} - E_{\text{left}}$$

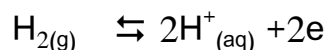
لكن بالرغم من أن فرق جهد الخلية يمكن معرفته بسهولة ، إلا أننا مهتمون أيضاً وبشكل كبير بجهد كل قطب على حدة ، فكيف يمكن قياس جهد القطب؟

قطب الهيدروجين القياسي (standard hydrogen electrode, SHE)

في الواقع ، لم يكن ذلك ممكناً دون اختراع قطب الهيدروجين القياسي:

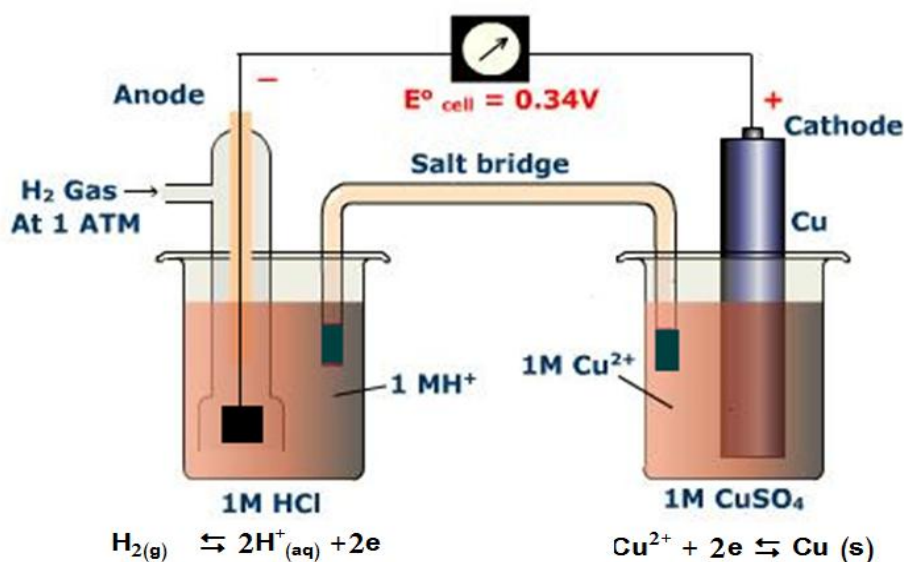


وهو عبارة عن سطح من البلاتين ، مغطى بطبقة من حبيبات البلاتين المتناهية في الصغر (platinum black) ، مغمورة في محلول 1.0 M HCl ، ويتم ضخ غاز الهيدروجين في المحلول ، عند ضغط 1 جوي ، ودرجة حرارة القطب والمحلول مضبوطة عند 25°C ، حيث يتم التفاعل التالي:



وقد اصطلح على أن يكون جهد قطب الهيدروجين القياسي مساوياً للصفر:

$$E^{\circ}_{\text{SHE}} = 0.00 \text{ V}$$



والآن ، يصبح من السهل للغاية تعيين جهد أي قطب ، ببساطة عن طريق تكوين خلية مع قطب الهيدروجين القياسي ، ومن ثم ، استخدام العلاقة:

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

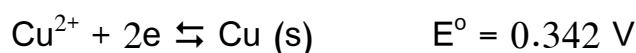
وإذا كان قطب الهيدروجين القياسي في موضع الأنود ، فإن:

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cathode}} - E_{\text{SHE}}$$

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cathode}} - 0.00$$

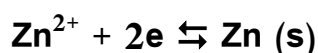
$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cathode}}$$

فمثلاً ، يمكن تعيين جهد قطب النحاس في التفاعل:

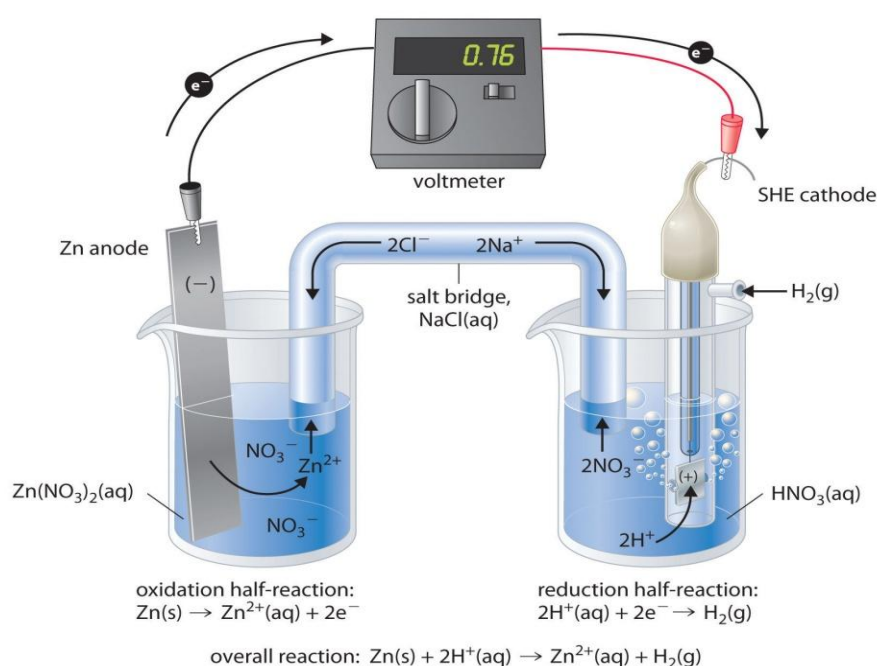


من خلال الخلية في الشكل أعلاه ، وذلك عن طريق تكوين خلية كهربية للنحاس في محلول قياسي من النحاس ، مع قطب الهيدروجين القياسي.

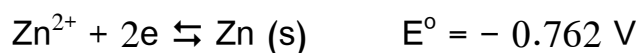
وفي حالة الزنك ، في التفاعل:



نلاحظ عند وضع قطب الهيدروجين مكان الأنود ، فإن جهد الخلية يكون سالباً ، مما يشير إلى أن قطب الزنك له جهد أقل من جهد قطب الهيدروجين القياسي ، وبالتالي لا بد من تصميم الخلية كما يلي:



حيث يعمل قطب الهيدروجين القياسي ككاثود ، بينما يكون قطب الزنك أنوداً.

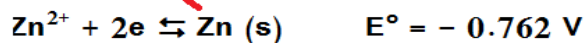
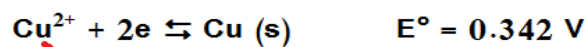


والجدول التالي يبين بعض جهود الأقطاب القياسية (عند تركيزات 1 M ، 1 atm ، 298 K) لمجموعة من أنصاف التفاعلات (الأقطاب):

Cathode (Reduction) Half-Reaction	Standard Potential E° (volts)
$\text{Li}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Li}(\text{s})$	-3.04
$\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Na}(\text{s})$	-2.71
$\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Mg}(\text{s})$	-2.38
$\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{Al}(\text{s})$	-1.66
$2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$	-0.83
$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Zn}(\text{s})$	-0.76
$\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{Cr}(\text{s})$	-0.74
$\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Pb}(\text{s})$	-0.13
$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}(\text{s})$	-0.04
$2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g})$	0.00
$\text{Sn}^{4+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Sn}^{2+}(\text{aq})$	0.15
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}^+(\text{aq})$	0.16
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}(\text{s})$	0.34
$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	0.77
$\text{Hg}_2^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Hg}(\text{l})$	0.80
$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag}(\text{s})$	0.80
$\text{Hg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Hg}(\text{l})$	0.85
$\text{ClO}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cl}^-(\text{aq}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$	0.90
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 14\text{H}^+(\text{aq}) + 6\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 7\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	1.33
$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Cl}^-(\text{aq})$	1.36
$\text{Ce}^{4+}(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ce}^{3+}(\text{aq})$	1.70
$\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 8\text{H}^+(\text{aq}) + 5\text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	1.51
$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	1.78
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	2.01
$\text{F}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{F}^-(\text{aq})$	2.87

ومن الجدير بالذكر أن ذلك القطب صاحب الجهد الأكبر يعمل كاثوداً عند اتصاله بقطب ذو جهد أقل. كما تزداد قوة الأكسدة بزيادة الجهد الموجب للقطب ، وتزداد قوة الاختزال بزيادة الجهد السالب للقطب. ومن الجدير بالذكر أنه يمكن توقع ماهية التفاعل الذي من الممكن أن يحدث تلقائياً بين أي نصفي تفاعل ، حيث يتم ترتيبهما بداية بحسب جهد القطب الأكثر موجبية في الأعلى ، وتحت القطب ذو الجهد الأقل ، فيكون التفاعل التلقائي بين مكونات الأول على اليسار

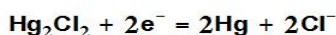
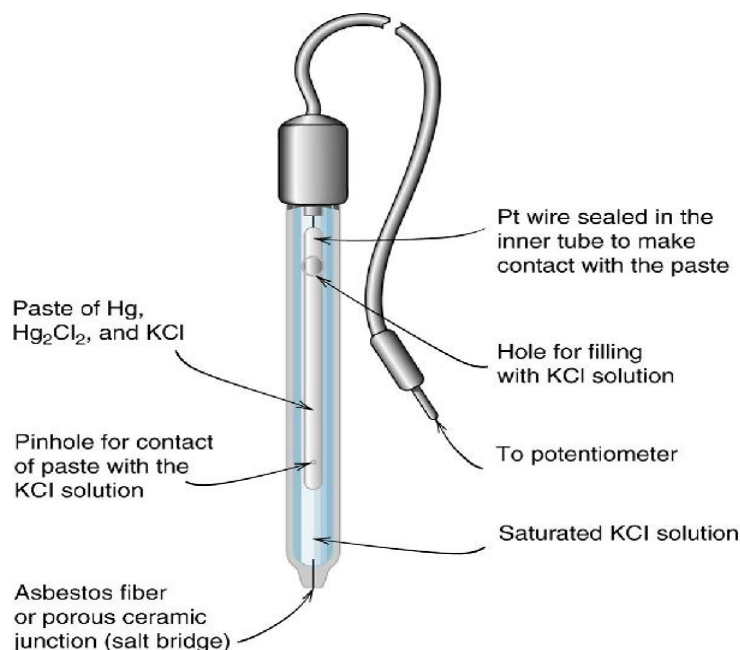
، مع مكونات الثاني على اليمين ، وهو ما يشار إليه في بعض الأحيان على أنه قانون القطر (diagonal law). مع مراعاة كتابة أنصاف التفاعلات كإختزال (الالكترونات إلى اليسار).



أي أن التفاعل التلقائي يتم بين Cu^{2+} الـ و Zn(s) ، بينما التفاعل بين الـ Cu(s) مع الـ Zn^{2+} فهو غير تلقائي.

الأقطاب المرجعية (reference electrodes)

تبين أن قطب الهيدروجين القياسي متعب ، وليس ثابتاً مع الوقت ، وذلك نظراً لتغير خصائص طبقة الـ platinum black مع الوقت والاستخدام (تسمم الطبقة) ، إضافة إلى ارتفاع سعره بشكل لافت ، وبالتالي فقد حرص العلماء على بناء أقطاب مرجعية ، لها جهد ثابت بالنسبة لقطب الهيدروجين القياسي ، وبالتالي يمكن استخدامها بدلاً منه ، مع إعادة حساب الجهد بالنسبة لقطب الهيدروجين القياسي.



$$E = 0.242 \text{ V for saturated KCl}$$

ومن أهم تلك الأقطاب المرجعية قطب عجينة الكالوميل (calomel saturated electrode) ، حيث أن جهده بالنسبة إلى قطب الهيدروجين القياسي يبلغ 242 mV ، وقطب ال Ag/AgCl reference electrode ، حيث أن جهده بالنسبة لجهد قطب الهيدروجين القياسي يبلغ 199 mV. أي أنه في كلتا الحالتين يكون ال SHE آنوداً ، بينما ال SCE وال Ag/AgCl يعمل كل منهما ككاثود ، ويرسم على اليمين.

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

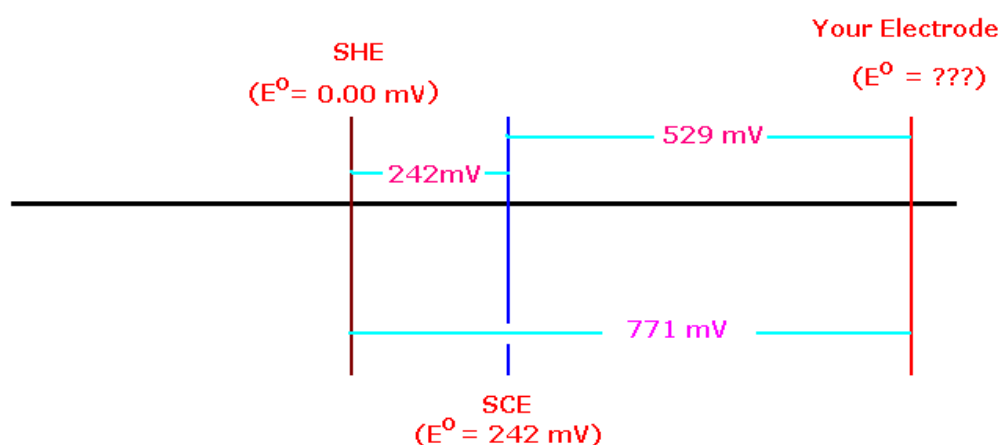
وحيث أن $E_{\text{anode}} = 0 \text{ V}$ فإن:

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{SCE}} \text{ and } E_{\text{cell}} = E_{\text{Ag/AgCl}}$$

وما يميز تلك الأقطاب المرجعية ، سهولة التعامل معها وثباتها الكبير ، إضافة إلى ثمنها المتواضع ، مما يسمح باقتنائها ، دون عوائق تذكر.

أمثلة على تحويل الجهد من نسبة إلى القطب المرجعي إلى نسبة إلى ال SHE

1. The potential of the following half cell reaction at standard state was measured versus SCE giving a value of 0.529V. Find E° of the half cell reaction:

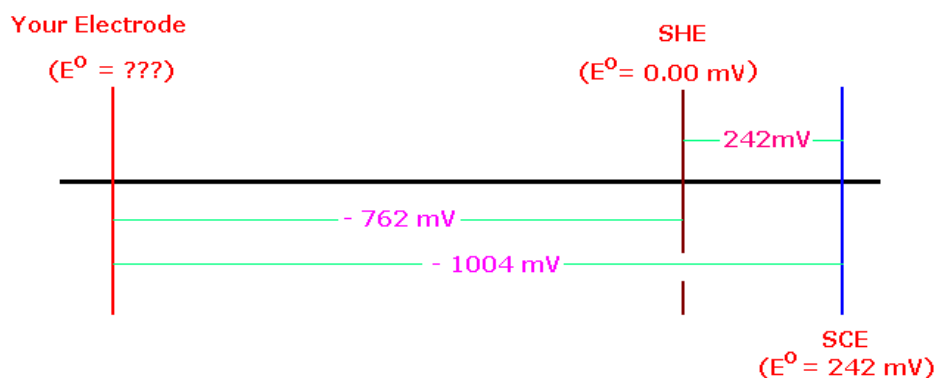
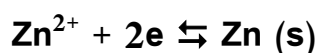


جهد القطب بالنسبة إلى ال SCE موجب ، وبالتالي فإن القطب المرجعي يعتبر أنوداً بينما قطب الالكتروود (ال $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) في هذه الحالة يعتبر كاثوداً ، ويرسم على يمين ال SCE ، كما في الشكل أعلاه. لذلك ، فإن جهد نصف الخلية بالنسبة إلى ال SHE هو:

$$E^{\circ} = 529 + 242 = 771 \text{ mV, or}$$

$$E^{\circ} = 0.771 \text{ V}$$

2. The potential of the following half cell reaction at standard state was measured versus SCE giving a value of -1.004 V. Find E° of the half cell reaction:

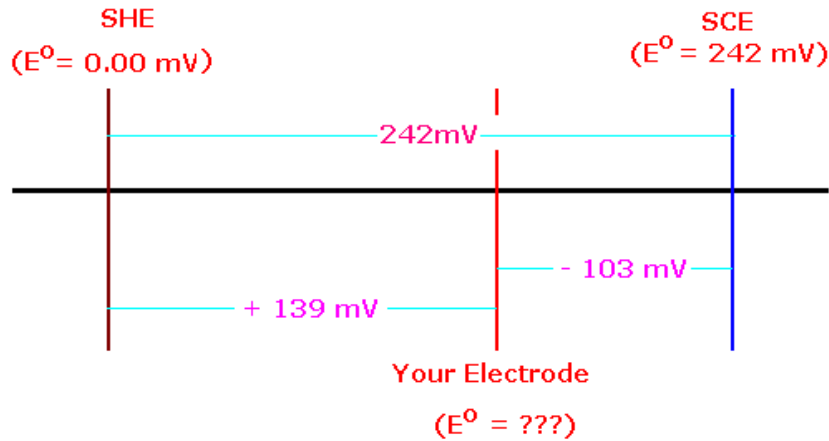
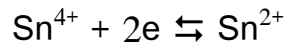


من الملاحظ أن جهد القطب بالنسبة إلى ال SCE قيمة سالبة ، وبالتالي فإن القطب المرجعي (ال SCE) يعتبر كاثوداً بينما قطب الالكتروود (ال $\text{Zn(s)}/\text{Zn}^{2+}$) في هذه الحالة يعتبر أنوداً ، ويرسم على يسار ال SCE ، وأيضاً إلى يسار ال SHE (نظراً لقيمة الجهد) ، كما في الشكل أعلاه. لذلك ، فإن جهد نصف الخلية بالنسبة إلى ال SHE هو:

$$E^{\circ} = -1004 + 242 = -762 \text{ mV, or}$$

$$E^{\circ} = -0.762 \text{ V}$$

3. The potential of the following half cell reaction at standard state was measured versus SCE giving a value of - 0.103V. Find E° of the half cell reaction:



جهد القطب بالنسبة إلى ال SCE سالب ، وبالتالي فإن القطب المرجعي يعتبر كاثوداً بينما قطب الالكتروود (ال $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$) في هذه الحالة يعتبر أنوداً ، ويرسم على يسار ال SCE ، لكن قيمة جهد الالكتروود تجعله كاثوداً بالنسبة إلى ال SHE ، كما في الشكل أعلاه.

لذلك ، فإن جهد نصف الخلية بالنسبة إلى ال SHE هو :

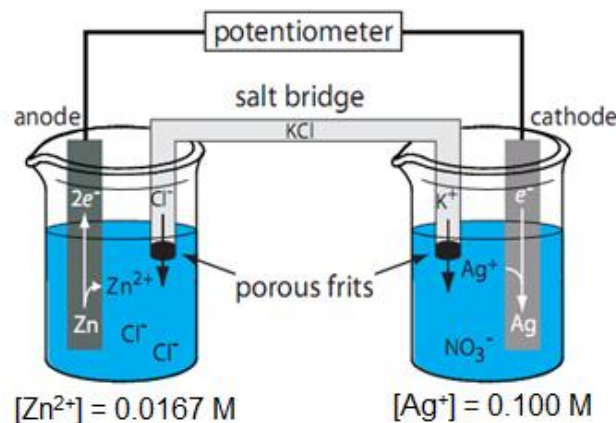
$$E^0 = -103 + 242 = 139 \text{ mV, or}$$

$$E^0 = 0.139 \text{ V}$$

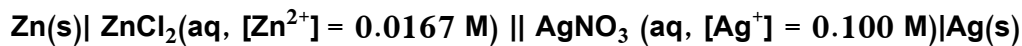
تمثيل الخلية كتابياً (shorthand notation for cell representation)

عادة ما يتم رسم الخلية بحيث يكون الكاثود على يمينها والأنود على يسارها ، ويصل بينهما إما

قنطرة ملحية أو غشاء شبه منفذ ، كما في الشكل :



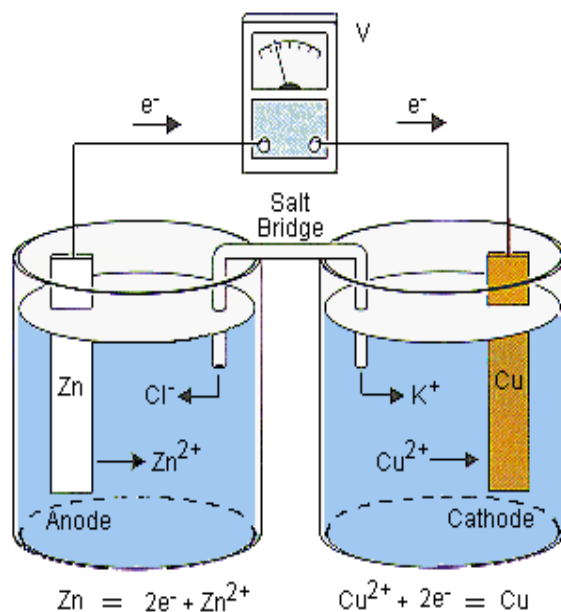
ويمكن التعبير عن هذه الخلية (تمثيلها) بسطر واحد ، حيث نبدأ من الأنود وننتهي بالكاثود ، وهذا التعبير يكون كما يلي:



حيث يمكن قراءة الخلية كما يلي:

قطب من ال Zn(s) مغمور في (I) محلول من ال ZnCl_2 تركيزه 0.0167 M ، موصول بقنطرة ملحية (II) والقنطرة الملحية تتصل بمحلول من ال AgNO_3 تركيزه 0.100 M مغمور به (I) قطب من الفضة. وأينما كان هناك فاصلاً بين الصلب والسائل فإننا نضع خطأ عمودياً (I) واحداً ، أما القنطرة الملحية أو الغشاء شبه المنفذ فإننا نعبر عن ذلك بخطين عموديين (II).

وبالمثل فإنه من الممكن تمثيل الخلية التالية:



بالاختصار التالي:



وهي طريقة تسهل التعامل مع الخلايا وتقلل المساحات المفردة لتفاصيلها.

تأثير تغير التركيز على جهد الخلية

من أهم المعادلات التي تعالج تأثير تغير التركيز على جهد الخلية ما يعرف بمعادلة Nernst ، والتي تستخدم بشكل كبير جداً في الحسابات الخاصة بهذا النوع من المسائل ، وبالذات في المعايير ، حيث:

$$E = E^0 - \frac{0.0592}{n} \log k$$

حيث أن:

E: electrode potential

E⁰: standard reduction potential

n: number of electrons per mole

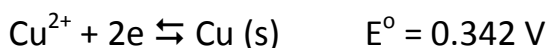
k: equilibrium constant $\left(\frac{[reduced]}{[oxidized]}\right)$

0.0592: the result of dividing the gas constant by Faraday constant at 298K.

والآن ، لننظر في كيفية استخدام معادلة Nernst لعمل بعض الحسابات:

1. Calculate the electrode potential for the half-cell below if the solution contains 0.500 M Cu²⁺.

The half-cell reaction is:



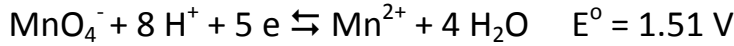
$$E = E^0 - \frac{0.0592}{n} \log k$$

$$E = 0.342 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[\text{Cu(s)}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

$$E = 0.342 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{0.5} = 0.333 \text{ V}$$

ولنتظر في مسألة أخرى:

2. Calculate the electrode potential of a half-cell containing 0.200 M KMnO_4 and 0.500 M MnCl_2 at pH 0.



At pH = 0, $[\text{H}^+] = 1 \text{ M}$

$$E = E^0 - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}$$
$$E = 1.51 - \frac{0.0592}{5} \log \frac{0.5}{0.2 * (1)^8} = 1.48 \text{ V}$$

معايير الأكسدة والاختزال

تعتبر معايير الأكسدة والاختزال (redox titrations) من المعايير الهامة ، بالذات غير البصرية منها ، حيث يتم تتبع تغير جهد القطب في المحلول بعد كل إضافة من المادة المعايرة ، ويمكن بناء منحنى المعايرة بحيث يكون الـ mV على المحور الصادي ، بينما يمثل المحور السيني حجم المادة المضافة. وكما هي العادة ، فإنه عند نقطة النهاية يتغير جهد القطب تغيراً كبيراً ، أو تحدث قفزة في جهد القطب. وتتوقف سعة القفزة في فرق الجهد على:

1. تركيز المتفاعلات ، بحيث تزداد القفزة بزيادة تركيزات المتفاعلات
2. فرق الجهد بين نصفي التفاعل (الأكسدة والاختزال) ، بحيث أنه كلما زاد فرق الجهد بينهما كلما كانت القفزة أوسع.

الكواشف المستخدمة في معايير الأكسدة والاختزال

هناك نوعان من الكواشف ، أحدهما تسمى كواشف خاصة (أي صالحة لتفاعلات معينة فقط ، بغض النظر عن جهد القطب ، وتسمى أيضاً specific indicators) ، ومن أمثلتها النشا ، حيث يكون النشا complex أزرق مع اليود ، طالما أن اليود موجود ، وعندما ينتهي اليود بالمعايرة (عند نقطة النهاية) ، يختفي اللون متحولاً إلى اللون الأبيض. أيضاً من الممكن اعتبار الـ KMnO_4 تابعاً لهذا النوع ، وإن كان الأشهر أن يطلق عليها مصطلح الكاشف الذاتي (self

(indicator) ، حيث يتغير لونها من وردي إلى لا لون عند انتهاء البرمنجنات ، وفي حالة استخدام البرمنجنات لمعايرة مادة مختزلة ، فإن اللون الوردي يظهر فجأة عند نقطة النهاية. لكن للأسف ، ليس هناك عدداً كبيراً من الكواشف من هذا النوع.

أما النوع الثاني من الكواشف ، فهو الذي يتغير لونه عند وصول المحلول إلى جهد معين ، وهذه الكواشف عليها قيود كبيرة ، نحاول تسليط الضوء عليها ، بمعالجة اترانها في المحلول ، حيث:



$$E_{\text{In}} = E_{\text{In}}^{\circ} - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[\text{In}_{\text{RED}}]}{[\text{In}_{\text{OX}}]}$$

وكما رأينا سابقاً ، فإنه عند نقطة النهاية ، من الممكن تمييز لون الشكل المختزل من الكاشف عندما يكون:

$$[\text{In}_{\text{RED}}] = 10[\text{In}_{\text{OX}}]$$

كما يمكن تمييز لون الشكل المؤكسد من الكاشف عندما يكون:

$$[\text{In}_{\text{OX}}] = 10[\text{In}_{\text{RED}}]$$

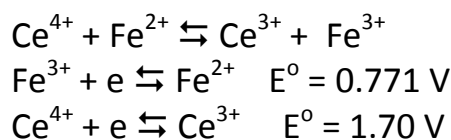
وعليه ، يمكن القول أن:

$$E_{\text{end point}} = E_{\text{In}}^{\circ} \pm \frac{0.0592}{n}$$

وهذا يعني أن الكاشف المناسب لمعايرة ما ، يجب أن يكون جهد قطبه القياسي قريباً للغاية من $E_{\text{end point}}$ ، ولا يجوز أن يتجاوز المدى $\pm \frac{0.0592}{n}$ أي تقريباً 0.1V للكواشف التي ينتقل الكترون واحد فقط أثناء تحولها من الحالة المؤكسدة إلى المختزلة والعكس ، ويقل المدى كثيراً بزيادة عدد الالكترونات. وهذا المدى يعتبر صغيراً جداً من الناحية العملية ، مما يضع قيوداً كبيرة على اختيار الكاشف في معايرات الأكسدة والاختزال البصرية.

والآن ، لننظر في حل مسألة معايرة ، بحيث تكون النسبة بين المتفاعلات 1:1

1. Find the potential of a 50 mL of a 0.10 M Fe^{2+} solution after addition of 0, 25, 35, 50, 60, and 100 mL of 0.1 M Ce^{4+} .



أولاً: عند إضافة 0 mL of Ce^{4+}

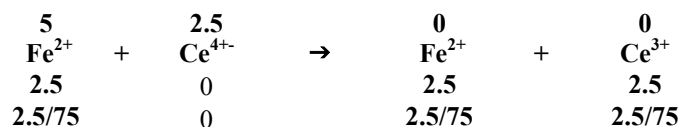
لا يوجد في المحلول سوى Fe^{2+} وبالتالي نستخدم معادلة Nernst ونحاول إيجاد جهد القطب (electrode potential) باستخدام نصف التفاعل الخاص بال Fe :

$$\begin{aligned}E &= E^0 - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \\ E &= 0.771 - \frac{0.0592}{1} \log \frac{0.1}{0} = -\infty \text{ V}\end{aligned}$$

وهي نتيجة غير معقولة لأنها تعني أن ال Fe^{2+} يعتبر مادة مختزلة قوية جداً ، لكن من المعروف علمياً أن ال Fe^{2+} عامل مختزل ضعيف. وهذا يؤكد أنه ليس من الصواب استخدام معادلة Nernst لحساب جهد القطب في غياب أي Fe^{3+} ، لأن ذلك يؤدي إلى نتيجة خاطئة. وفي الحقيقة فإن استخدام جهاز قياس الفولت يعطي قيمة معقولة لجهد القطب ، وهو ما يؤكد وجود كمية صغيرة جداً من ال Fe^{3+} ، ربما من تأكسد ال Fe^{2+} عن طريق الهواء ، أو لوجود بعض الشوائب من ال Fe^{3+} في الملح الذي تم استخدامه لتحضير محلول ال Fe^{2+} . المهم هنا أننا لا نستطيع استخدام معادلة Nernst عندما يكون تركيز أحد مكونات التفاعل صفراً.

ثانياً: عند إضافة 25 mL of Ce^{4+}

بداية ، ننظر في التفاعل الكمي:



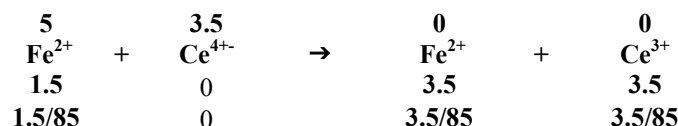
ومن ثم ، نقوم بحساب جهد القطب باستخدام معادلة ال $\text{Fe}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ ، مع العلم أنه لا يمكن استخدام معادلة ال $\text{Ce}^{4+} + e \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$ لأن تركيز ال Ce^{4+} يساوي صفراً:

$$E = E^0 - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

$$E = 0.771 - \frac{0.0592}{1} \log \frac{[\frac{2.5}{75}]}{[\frac{2.5}{75}]} = 0.771 V$$

ثالثاً: عند إضافة 35 mL of Ce^{4+}

بداية ، ننظر في التفاعل الكمي:



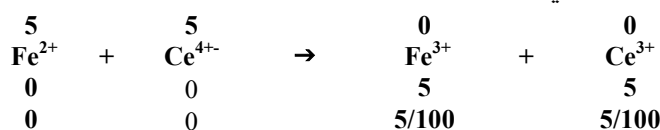
ومن ثم ، نقوم بحساب جهد القطب باستخدام معادلة ال $Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$ ، حيث أنه لا يمكن استخدام معادلة ال $Ce^{4+} + e \rightleftharpoons Ce^{3+}$ لأن تركيز ال Ce^{4+} يساوي صفراً:

$$E = E^0 - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$

$$E = 0.771 - \frac{0.0592}{1} \log \frac{[\frac{1.5}{85}]}{[\frac{3.5}{85}]} = 0.793 V$$

رابعاً: عند إضافة 50 mL of Ce^{4+}

بداية ، ننظر في التفاعل الكمي:



ومن ثم ، نقوم بحساب جهد القطب ، لكن من الواضح أنه لا يمكننا استخدام معادلة ال $(Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+})$ لأن تركيز ال Fe^{2+} يساوي صفراً ، وأيضاً لا يمكننا استخدام معادلة ال $(Ce^{4+} + e \rightleftharpoons Ce^{3+})$ لأن تركيز ال Ce^{4+} يساوي صفراً ، في هذه الحالة نعلم أنها نقطة التكافؤ ، ولا يمكن إيجاد جهد القطب إلا إذا قمنا بجمع المعادلتين:

$$E_{eq pt} = E_{Fe}^0 - \frac{0.0592}{1} \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$

$$E_{eq pt} = E_{Ce}^0 - \frac{0.0592}{1} \log \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}$$

ومن أجل جمع المعادلتين نضرب طرفي كل معادلة في عدد الإلكترونات ، وذلك كي نتمكن من الجمع الجبري للقيم اللوغاريتمية:

$$2E_{eq pt} = E_{Fe}^0 + E_{Ce}^0 - 0.0592 \log \frac{[Fe^{2+}][Ce^{3+}]}{[Fe^{3+}][Ce^{4+}]}$$

لكن كما نرى من نتيجة التفاعل عند هذه النقطة ، فإن:

$$[Fe^{3+}] = [Ce^{3+}] = 0.05 \text{ M}$$

كما أن شرط الوصول إلى نقطة التكافؤ أن يكون:

$$[Fe^{2+}] = [Ce^{4+}]$$

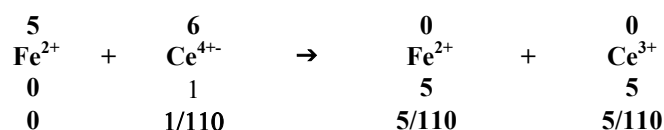
وعليه فإن:

$$\log \frac{[Fe^{2+}][Ce^{3+}]}{[Fe^{3+}][Ce^{4+}]} = \log 1 = 0$$

$$E_{eq pt} = \frac{E_{Fe}^0 + E_{Ce}^0}{2} = \frac{0.771 + 1.70}{2} = 1.24 \text{ V}$$

خامساً: عند إضافة 60 mL of Ce⁴⁺

بداية ، ننظر في التفاعل الكمي:



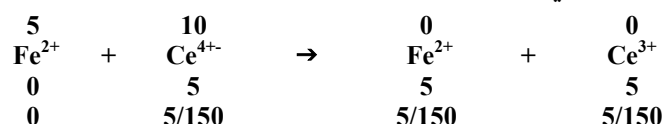
ومن ثم ، نقوم بحساب جهد القطب باستخدام معادلة الـ $Ce^{4+} + e \rightleftharpoons Ce^{3+}$ ، مع العلم أنه لا يمكن استخدام معادلة الـ $Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$ لأن تركيز الـ Fe^{2+} في هذه الحالة يساوي صفراً:

$$E = E^0 - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}$$

$$E = 1.70 - \frac{0.0592}{1} \log \frac{[\frac{5}{110}]}{[\frac{1}{110}]} = 1.66 V$$

سادساً: عند إضافة 100 mL of Ce⁴⁺

بداية ، ننظر في التفاعل الكمي:



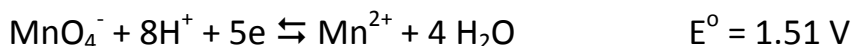
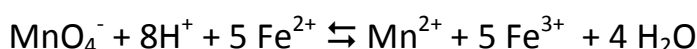
ومن ثم ، نقوم بحساب جهد القطب باستخدام معادلة الـ $\text{Ce}^{4+} + e \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$ كما سبق، حيث أنه لا يمكن استخدام معادلة الـ $\text{Fe}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ لأن تركيز الـ Fe^{2+} في هذه الحالة يساوي صفراً:

$$E = E^0 - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]}$$

$$E = 1.70 - \frac{0.0592}{1} \log \frac{[\frac{5}{150}]}{[\frac{5}{150}]} = 1.70 V$$

والآن ، لننظر في مسألة نسبة عدد مولات المتفاعلات فيها ليست 1:1 ، ولنتعرف على آلية حلها:

2. Find the electrode potential of a 50 mL of a 0.10 M solution of Fe²⁺ after addition of 0, 5, 8, 10, and 20 mL of 0.10 M KMnO₄, at pH 1.



أولاً: عند إضافة 0 mL of MnO₄⁻

لا يوجد في المحلول سوى Fe²⁺ وبالتالي نستخدم معادلة Nernst ونحاول إيجاد جهد القطب (electrode potential) باستخدام نصف التفاعل الخاص بالـ Fe :

$$E = E_{Fe}^0 - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

$$E = 0.771 - \frac{0.0592}{1} \log \frac{0.1}{0} = -\infty V$$

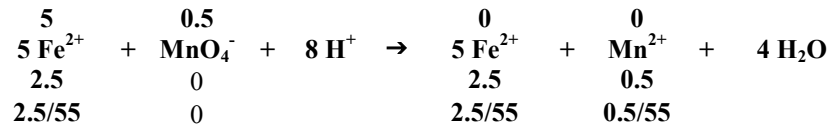
كما بينا سابقاً ، فإن النتيجة غير معقولة لأنها تعني أن الـ Fe^{2+} يعتبر مادة مختزلة قوية جداً جداً ، لكن من المعروف علمياً أن الـ Fe^{2+} عامل مختزل ضعيف. وهذا يؤكد أنه ليس من الصواب استخدام معادلة Nernst لحساب جهد القطب في غياب أي Fe^{3+} . ومن المؤكد وجود كمية قليلة جداً من الـ Fe^{3+} ، ربما من تأكسد الـ Fe^{2+} عن طريق الهواء ، أو لوجود بعض الشوائب من الـ Fe^{3+} في الملح الذي تم استخدامه لتحضير محلول الـ Fe^{2+} . المهم أنه لا يمكننا استخدام معادلة Nernst عندما يكون تركيز أحد مكونات التفاعل صفراً.

ثانياً: عند إضافة 5 mL of MnO_4^-

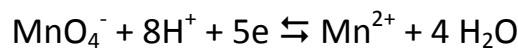
بداية ، ننظر في التفاعل الكمي، مع الانتباه إلى طريقة حساب الـ mmols لمكونات التفاعل:

$$\text{mmol } Fe^{2+} \text{ left} = \text{mmol } Fe^{2+} \text{ taken} - \text{mmol } Fe^{2+} \text{ reacted}$$

$$\text{mmol } Fe^{2+} \text{ left} = \text{mmol } Fe^{2+} \text{ taken} - (5) \text{ mmol } MnO_4^-$$

$$\text{mmol } Fe^{2+} \text{ left} = 5 - (5) * 0.5 = 2.5$$


ومن ثم ، نقوم بحساب جهد القطب باستخدام معادلة الـ $Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$ ، مع العلم أنه لا يمكن استخدام معادلة الـ:



لأن تركيز الـ MnO_4^- يساوي صفراً:

$$E = E_{Fe}^o - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$

$$E = 0.771 - \frac{0.0592}{1} \log \frac{[\frac{2.5}{55}]}{[\frac{2.5}{55}]} = 0.771 V$$

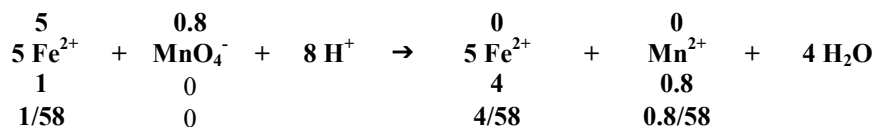
ثالثاً: عند إضافة 8 mL of MnO_4^-

بداية ، ننظر في التفاعل الكمي ، مع الانتباه إلى طريقة حساب الـ mmols لمكونات التفاعل:

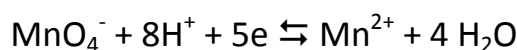
$$\text{mmol Fe}^{2+} \text{ left} = \text{mmol Fe}^{2+} \text{ taken} - \text{mmol Fe}^{2+} \text{ reacted}$$

$$\text{mmol Fe}^{2+} \text{ left} = \text{mmol Fe}^{2+} \text{ taken} - (5) \text{ mmol MnO}_4^-$$

$$\text{mmol Fe}^{2+} \text{ left} = 5 - 5 \times 0.8 = 1$$



ومن ثم ، نقوم بحساب جهد القطب باستخدام معادلة الـ $\text{Fe}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ كما سبق ، مع العلم أنه لا يمكن استخدام معادلة الـ:



لأن تركيز الـ MnO_4^- يساوي صفراً:

$$E = E_{\text{Fe}}^o - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

$$E = 0.771 - \frac{0.0592}{1} \log \frac{[\frac{1}{58}]}{[\frac{4}{58}]} = 0.807 \text{ V}$$

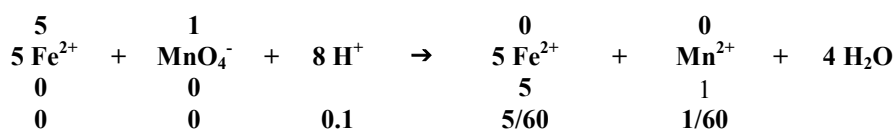
رابعاً: عند إضافة 10 mL of MnO_4^-

بداية ، ننظر في التفاعل الكمي ، مع الانتباه إلى طريقة حساب الـ mmols لمكونات التفاعل:

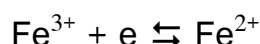
$$\text{mmol Fe}^{2+} \text{ left} = \text{mmol Fe}^{2+} \text{ taken} - \text{mmol Fe}^{2+} \text{ reacted}$$

$$\text{mmol Fe}^{2+} \text{ left} = \text{mmol Fe}^{2+} \text{ taken} - (5) \text{ mmol MnO}_4^-$$

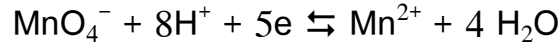
$$\text{mmol Fe}^{2+} \text{ left} = 5 - 5 \times 0.1 \times 10 = 0$$



ومن ثم ، نقوم بحساب جهد القطب ، لكن من الواضح أنه لا يمكننا استخدام معادلة الـ:



لأن تركيز الـ Fe^{2+} يساوي صفراً ، و لا يمكننا استخدام معادلة البرمنجنات:



لأن تركيز الـ MnO_4^- يساوي صفراً أيضاً، وفي هذه الحالة نعلم أنها نقطة التكافؤ ، ولا يمكن

إيجاد جهد القطب إلا إذا قمنا بجمع المعادلتين:

$$E_{eq\ pt} = E_{Fe}^0 - \frac{0.0592}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

$$E_{eq\ pt} = E_{\text{MnO}_4^-}^0 - \frac{0.0592}{5} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}$$

نضرب طرفي معادلة البرمنجنات في 5 كي نتمكن من جمع القيم اللوغاريتمية في المعادلتين:

$$5 E_{eq\ pt} = 5E_{\text{MnO}_4^-}^0 - 0.0592 \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}$$

والآن نجمع المعادلتين:

$$6 E_{eq\ pt} = 5E_{\text{MnO}_4^-}^0 + E_{Fe}^0 - 0.0592 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}$$

لكننا نعلم أنه عند نقطة التكافؤ (من المعادلة الكيميائية الكلية):

$$[\text{Fe}^{2+}] = 5[\text{MnO}_4^-]$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = 5[\text{Mn}^{2+}]$$

والآن بالتعويض نحصل على:

$$6 E_{eq\ pt} = 5E_{\text{MnO}_4^-}^0 + E_{Fe}^0 - 0.0592 \log \frac{1}{[\text{H}^+]^8}$$

وحيث أن $[\text{H}^+] = 0.1 \text{ M}$ لأن $\text{pH} = 1$ ، فإنه من الممكن حساب $E_{eq\ pt}$:

$$E_{eq\ pt} = 1.31 \text{ V}$$

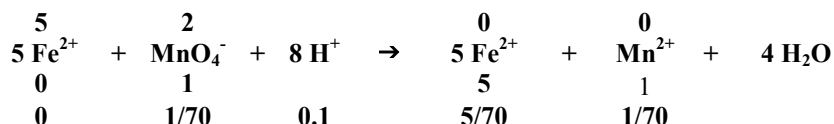
خامساً: عند إضافة 20 mL of MnO_4^-

بداية ، ننظر في التفاعل الكمي ، مع الانتباه إلى طريقة حساب الـ mmols لمكونات التفاعل:

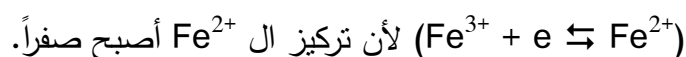
mmol MnO_4^- excess = mmol MnO_4^- added - mmol MnO_4^- reacted

mmol MnO_4^- excess = mmol MnO_4^- added - (1/5) mmol Fe^{2+}

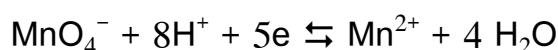
mmol MnO_4^- excess = 2 - (1/5)*5 = 1



ومن ثم ، نقوم بحساب جهد القطب ، لكن من الواضح أنه لا يمكننا استخدام معادلة ال:



وعليه يجب استخدام المعادلة:



$$E = E_{\text{MnO}_4^-}^0 - \frac{0.0592}{5} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}$$

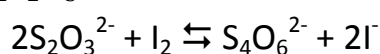
$$E = 1.51 - \frac{0.0592}{5} \log \frac{(1/70)}{\left(\frac{1}{70}\right)(0.1)^8}$$

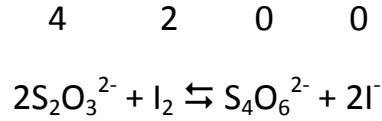
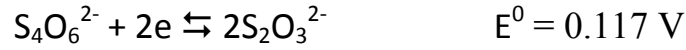
$$E = 1.42 \text{ V}$$

إن فكرة جمع معادلتى جهد تفاعلي الأكسدة والاختزال تعتبر جوهرية لإيجاد الجهد عند نقطة التكافؤ ، لكن في حالة كون عدد مولات أحد المتفاعلات لا يساوي "واحد" فإن هذه الطريقة تفشل في حساب الجهد. لذلك وجب الانتباه إلى ضرورة تعديل معادلتى جهد تفاعلي الأكسدة والاختزال بحيث يكون عدد مولات المتفاعلات في كل منهما مساوياً الواحد الصحيح.

والآن ، لننظر إلى حساب الجهد عند نقطة التكافؤ في مسألة يكون فيها عدد مولات المتفاعلات لا يساوي واحد صحيح ، ولنتعرف على التعقيدات المصاحبة لذلك ، وآلية حلها:

3. Find the potential of a 20 mL of 0.1 M I_2 solution, after addition of 40 mL of 0.1 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.





$$[I^-] = \frac{4}{60} M \text{ and } [S_4O_6^{2-}] = \frac{2}{60} M$$

من الواضح أن هذه هي نقطة التكافؤ ، وعليه يجب جمع المعادلتين ، كما تعودنا في الأمثلة السابقة:

معادلة تفاعل اليود:

$$E_{eq \text{ pt}} = E_{I_2}^0 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[I^-]^2}{[I_2]}$$

معادلة تفاعل ال $S_2O_3^{2-}$:

$$E_{eq \text{ pt}} = E_{S_2O_3^{2-}}^0 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[S_2O_3^{2-}]^2}{[S_4O_6^{2-}]}$$

وبالتخلص من عدد الالكترونات في مقام الثابت ، ومن ثم جمع المعادلتين ، نحصل على ما يلي:

$$4E_{eq \text{ pt}} = 2E_{I_2}^0 + 2E_{S_2O_3^{2-}}^0 - 0.0592 \log \frac{[I^-]^2}{[I_2]} \frac{[S_2O_3^{2-}]^2}{[S_4O_6^{2-}]}$$

وبالنظر إلى تركيزات المتفاعلات عند نقطة النهاية ، نجد أن:

$$[I_2] = \frac{1}{2} [S_2O_3^{2-}]$$

وهذا يجعل التخلص من تلك المواد في المعادلة السابقة صعباً للغاية ، كون المتفاعلات لا تحمل نفس الأس ، وهذا يدفعنا إلى إلى عمل ما يلزم حسابياً ، من أجل توحيد أسس المتفاعلات ، حتى يتم التخلص منها في المعادلة النهائية ، والذي يمكن أن يكون بسيطاً جداً في حالة جعل عدد مولات المتفاعلات في كل نصف تفاعل مساوياً الواحد الصحيح. وحيث أن عدد مولات ال

I₂ في نصف تفاعل اليود يساوي واحد ، فإن معادلة اليود لا تحتاج إلى أي معالجة ، وبالتالي نكتب معادلة Nernst لحساب الجهد عند نقطة النهاية كما تعودنا ، ومن ثم نتخلص من المقام في الثابت:

$$E_{eq\ pt} = E_{I_2}^o - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[I^-]^2}{[I_2]}$$

$$2E_{eq\ pt} = 2E_{I_2}^o - 0.0592 \log \frac{[I^-]^2}{[I_2]} \quad (1)$$

أما بالنسبة لنصف تفاعل ال S₂O₃²⁻ فمن الواضح أن عدد مولات ال S₂O₃²⁻ يساوي 2 ، مما يحتم بداية قسمة نصف التفاعل على 2 قبل تطبيق معادلة Nernst ، لتلافي أي أسس عند حساب الجهد باستخدام تلك المعادلة ، وبالتالي تصبح معادلة نصف تفاعل ال S₂O₃²⁻ كما يلي:



ومنها يمكن استخدام معادلة Nernst لحساب الجهد عند نقطة التكافؤ ، مع ملاحظة عدم تأثر قيمة ال E^o نتيجة لعملية القسمة:

$$E_{eq\ pt} = E_{S_2O_3^{2-}}^o - 0.0592 \log \frac{[S_2O_3^{2-}]}{[S_4O_6^{2-}]^{\frac{1}{2}}} \quad (2)$$

والآن ، بجمع المعادلتين 1 و 2:

$$3E_{eq\ pt} = 2E_{I_2}^o + E_{S_2O_3^{2-}}^o - 0.0592 \log \frac{[I^-]^2}{[I_2]} \frac{[S_2O_3^{2-}]}{[S_4O_6^{2-}]^{\frac{1}{2}}}$$

وحيث أنه عند نقطة التكافؤ:

$$[I^-] = \frac{4}{60} M \text{ و } [S_4O_6^{2-}] = \frac{2}{60} M \text{ أيضاً } 2[I_2] = [S_2O_3^{2-}]$$

وبالتعويض في المعادلة الأخيرة:

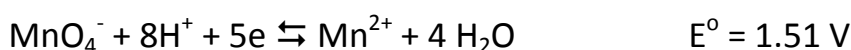
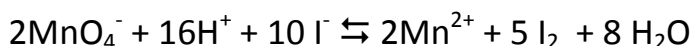
$$3E_{eq\ pt} = 2E_{I_2}^o + E_{S_2O_3^{2-}}^o - 0.0592 \log \frac{[I^-]^2}{[I_2]} \frac{2[I_2]}{[S_4O_6^{2-}]^{\frac{1}{2}}}$$

وبالتعويض عن التركيزات عند نقطة التكافؤ في المعادلة أعلاه ، نحصل على ما يلي:

$$3E_{eq pt} = 2E_{I_2}^o + E_{S_2O_3^{2-}}^o - 0.0592 \log \frac{2 * (\frac{4}{60})^2}{(\frac{2}{60})^{\frac{1}{2}}}$$

$$E_{eq pt} = 0.425 V$$

4. Find the electrode potential of a 50 mL of a 0.10 M solution of I⁻ after addition of 10 mL of 0.10 M KMnO₄, at pH 1.



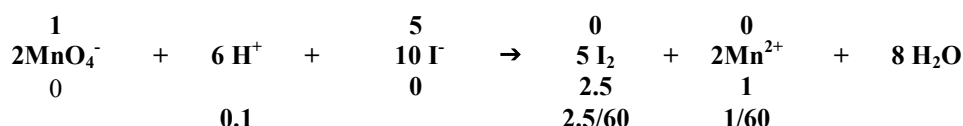
ننظر بداية في التفاعل الكمي ، مع الانتباه إلى طريقة حساب ال mmols لمكونات التفاعل المختلفة:

$$mmol I^- \text{ left} = mmol I^- \text{ taken} - mmol I^- \text{ reacted}$$

$$mmol I^- \text{ left} = mmol I^- \text{ taken} - (5) mmol MnO_4^-$$

$$mmol Fe^{2+} \text{ left} = 0.1 * 50 - 5 * 0.1 * 10 = 0$$

وهذا يعني أن هذه هي نقطة التكافؤ ، ويمكن الحصول على الجدول التالي:



لكننا نلاحظ أن عدد مولات ال I⁻ في نصف تفاعل اليود (وهو أحد المتفاعلات) يساوي 2 ، وعليه لا يمكن إيجاد الجهد عند نقطة التكافؤ بطريقة سهلة (عن طريق الجمع بشكل مباشر كما تعودنا) ، إلا بعد قسمة معادلة تفاعل اليود على 2 ، كما رأينا في المثال السابق ، وذلك بغرض كتابة المعادلة بحيث تحتوي على مول واحد من المتفاعلات (ال I⁻) ، لتصبح:



ومن الجدير بالذكر أن قيمة ال E^o لأي تفاعل لا تتغير نتيجة ضرب المعادلة في أي قيمة ، كما هو معلوم. وحيث أن عدد مولات المتفاعلات في معادلة التفاعل الأخرى (ال MnO₄⁻) هو مول واحد فقط ، فهذا يعني أن تلك المعادلة لا تحتاج لأية معالجة ، وبالتالي يمكن الآن المباشرة في حساب الجهد بعد إضافة 10 mL من البرمنجنات إلى محلول الأيودايد ، حيث أنه

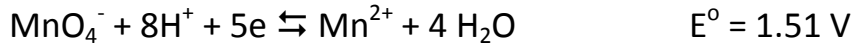
عند نقطة التكافؤ لا يتبقى أي من البرمنجنات أو الأيودايد (كما هو واضح من الجدول أعلاه) ، وبالتالي نحتاج لجمع المعادلتين كي نتمكن من حساب الجهد عند هذه النقطة ، وذلك:

أولاً ، باستخدام معادلة اليود (التي عدلناها لتصبح عدد مولات المتفاعلات فيها تساوي واحد صحيح):



$$E_{eq pt} = E_{I_2}^0 - \frac{0.0592}{1} \log \frac{[I^-]}{[I_2]^{\frac{1}{2}}} \quad (1)$$

ثانياً ، باستخدام معادلة البرمنجنات (لا تحتاج لأي تعديل لأن عدد مولات المتفاعلات (البرمنجنات) يساوي واحد صحيح):



$$E_{eq pt} = E_{MnO_4^-}^0 - \frac{0.0592}{5} \log \frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-][H^+]^8}$$

نضرب طرفي معادلة البرمنجنات في 5 كما هي العادة ، كي نتمكن من جمع القيم اللوغاريتمية في المعادلتين:

$$5 E_{eq pt} = 5E_{MnO_4^-}^0 - 0.0592 \log \frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-][H^+]^8} \quad (2)$$

والآن نجمع المعادلتين 1 و 2:

$$6 E_{eq pt} = 5E_{MnO_4^-}^0 + E_{I_2}^0 - 0.0592 \log \frac{[I^-]}{[I_2]^{\frac{1}{2}}} \frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-][H^+]^8}$$

لكننا نعلم أنه عند نقطة التكافؤ (من المعادلة الكيميائية الكلية):

$$[I^-] = 5[MnO_4^-]$$

$$[I_2] = (2.5/60) \text{ M}, [Mn^{2+}] = (1/60) \text{ M}, \text{ and } [H^+] = 0.1 \text{ M}$$

$$6 E_{eq pt} = 5E_{MnO_4^-}^0 + E_{I_2}^0 - 0.0592 \log \frac{5[MnO_4^-]}{(2.5/60)^{\frac{1}{2}}} \frac{(\frac{1}{60})}{[MnO_4^-] (0.1)^8}$$

$$6 E_{eq pt} = 5 * 1.51 + 0.54 - 0.0592 \log \frac{5[MnO_4^-] \left(\frac{1}{60}\right)}{\left(\frac{2.5}{60}\right)^{\frac{1}{2}} [MnO_4^-] (0.1)^8}$$

$$E_{eq pt} = 1.27 V$$

*** من الملاحظ في المثالين السابقين أننا حرصنا على أن تكون عدد مولات المتفاعلات في كلا التفاعلين واحد مول فقط ، وبالتالي تم تعديل المعادلات لتستجيب لذلك ، لكننا لم نهتم مطلقاً لضبط عدد مولات النواتج ، وذلك لقدرتنا على حسابها بعد التفاعل ، كما رأينا أعلاه.

ومن الجدير بالذكر أيضاً أن البعض يستخدم معادلة مختصرة لحساب الجهد عند نقطة التكافؤ ، لكن بصورة تقريبية ، وذلك من خلال استخدام المعادلة التالية:

$$E_{eq pt} = \frac{n_a E_A^0 + n_b E_B^0}{n_a + n_b}$$

حيث n_a عدد الالكترونات في نصف التفاعل الأول ، و E_A^0 الجهد القياسي لقطب نصف التفاعل الأول ، بينما n_b عدد الالكترونات في نصف التفاعل الثاني ، و E_B^0 الجهد القياسي لقطب نصف التفاعل الثاني ، مع الاحتفاظ بشكل المعادلة بأبسط صورة صحيحة لعدد المولات (أي دون أية كسور أو مضاعفات لعدد المولات). وبتطبيق تلك المعادلة على المسألة السابقة ، نجد أن:

$$E_{eq pt} = \frac{n_a E_A^0 + n_b E_B^0}{n_a + n_b} = \frac{5 * 1.51 + 1 * 0.54}{5 + 1} = 1.35V$$

وبمقارنة قيمة الجهد باستخدام تلك المعادلة مع قيمة الجهد المحسوب من جمع المعادلتين بالطريقة المعهودة ، نجد أنه حوالي 0.08V ، وهي قيمة صغيرة نسبياً. والمنطق وراء استخدام المعادلة التقريبية يكمن في أن القيمة اللوغاريتمية الناتجة عن جمع المعادلتين تكون دائماً صغيرة إلى حد كبير ، لأنها قيمة مضروبة في ثابت صغير (ال 0.0592) ، وبالتالي لا يجب أن تؤثر جوهرياً (في أغلب الأحيان) على قيمة الجهد المحسوب عند استثنائها. لكن من المهم الانتباه أن هذه المعادلة تقريبية ، وبالرغم من أننا لن نستخدمها في حل المسائل ، إلا أنها مفيدة في توقع الجهد عند نقطة التكافؤ بصورة سريعة وسهلة.

امتحانات سابقة

Answer the Following Questions:

1. Indicate whether each of the following statements is true (T) or false (F): (5 pts)

1. () Accuracy of a measurement is an indication of how close the average result is as compared to the true or accepted value
2. () The addition of precipitating agent should be fast to keep Q as small as possible.
3. () Postprecipitation can be easily overcome by digestion
4. () The logarithm of 168 = 2.225 (watch your significant figures)
5. () Adsorption is a real problem when the particle size of the precipitate is very small.

2. Perform the following calculations **using correct number of significant figures (show your calculations):**

a. Find the average of: 3.6432, 3.538, 3.59, and 3.496 (3 pts)

b. The average of $\{(88.4 \pm 0.9) + (86.3 \pm 0.6)\} / 2 =$ (5 pts)

c. $(12.25 * 2.80) / 3.43 =$ (4 pts)

3. What volume of concentrated HCl (FW = 36.5g/mol, 24%, density = 1.06 g/mL) are required to prepare 500 mL of 2.0 M solution. (6pts)

4. Find the titer of a 0.092 M EDTA in terms of mg Al_2O_3 (FW = 102 g/mol). (6pts)

5. Iron in a 1.200 g sample was precipitated as the hydroxide and ignited to form Fe_2O_3 (0.352 g, FW = 159.7 g/mol). Find percentage iron (AW = 55.8 g/mol) in the sample. (6 pts)

6. A new procedure for the determination of lead resulted in the following data (6pts):

New method

(ppm)

9.61

9.84

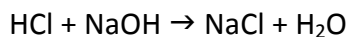
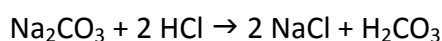
9.77

9.61

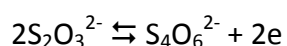
If the accepted value for this analysis was 10.2 ppm, does the new method give a statistically correct answer at the 95% confidence level? $t_{95\%}$ for 3 degrees of freedom is 3.182.

7. Find the percent increase in solubility of PbI_2 ($k_{sp} = 8 \times 10^{-9}$) in a NaNO_3 solution as compared to solubility in pure water. ($f_{\text{Pb}^{2+}} = 0.52$, and $f_{\text{I}^-} = 0.78$). (6pts)

8. A 0.835 g sample containing sodium carbonate (FW=106 mg/mmol) was dissolved and analyzed by addition of 50.0 mL of 0.084 M HCl solution. The excess HCl required 8.68 mL of 0.05 M NaOH solution. Find the percentage of Na_2CO_3 in the sample. (10pts)



9. How many mg of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (FW = 158 mg/mmol) should you weigh to prepare 100 mL of 0.100 N solution, in the reaction (6pts)

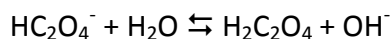
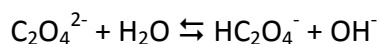
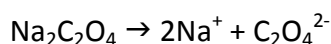


Answer the Following Questions:

1. Indicate whether each of the following statements is true (T) or false (F) (5pts)

1. () Usually a little excess of precipitating agent should be added for quantitative precipitation.
 2. () Inclusion can usually be overcome by good washing of a precipitate
 3. () Precipitation should be done using hot solutions to increase solubility of precipitates.
 4. () Adsorption of impurities on the surface of precipitates increases as the surface area of a precipitate increases.
 5. () In cases where postprecipitation is expected, the precipitate should be digested and left for longer times to increase precipitation.
2. Consider a 0.4312 g of pure MSO_4 (atomic weights of S and O are 32.00 and 16.00 g/mol, respectively) that is dissolved and the sulfate is precipitated as BaSO_4 (FW 233.39). If the BaSO_4 ppt weighs 0.5482 g, what is the atomic weight of M^{2+} in MSO_4 ?

3. Write mass balance and charge balance equations for the equilibrium of the different species of 0.1 M $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$.



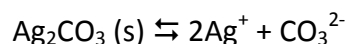
4. How many mL of a 2.50 M sodium hydroxide and how many mL of a 8.0 M acetic acid ($K_a = 1.8 \times 10^{-5}$) solution are required to make a 500 mL of a buffer solution at pH 5.00 and has an ionic strength of 0.15?

5. Calculate the volume of 10 M acetic acid (HOAc , $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$) that should be added to 7.38 g of sodium acetate (NaOAc , FW = 82 g/mol) in enough water to

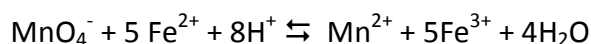
prepare 500 mL of a buffer solution at pH 4. Calculate the capacity of the resulting buffer

6. Find the percent increase in solubility of $\text{Ag}_2\text{CO}_3(\text{s})$ in **(a) pure water** as compared to **(b)** the solubility in a diverse ion solution where the activity coefficients of Ag^+ and CO_3^{2-} are 0.75 and 0.61

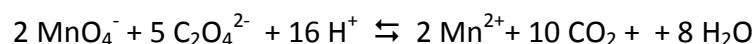
$$K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CO}_3) = 8.1 \times 10^{-12}$$



7. A 0.821 g sample containing iron is dissolved and converted to Fe^{2+} followed by addition of 12.3 mL of 0.011 M KMnO_4 .



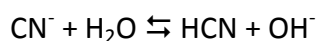
The excess KMnO_4 required 3.62 mL of 0.015 M $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$.



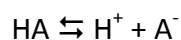
Find the percentage Fe_2O_3 (FW= 158 g/mol) in the sample.

8. Calculate the pH of a 0.1 M H_3PO_4 solution ($k_{a1} = 1.1 \times 10^{-2}$, $k_{a2} = 7.5 \times 10^{-8}$, $k_{a3} = 4.8 \times 10^{-13}$)

9. Calculate the pH of a 0.1 M NaCN solution ($k_a = 6 \times 10^{-10}$).



10. Calculate the pH of a 0.01 M formic acid (HA) solution ($k_b = 1.8 \times 10^{-4}$).



Answer The Following Questions:

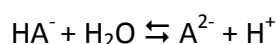
1. Indicate whether each of the following statements is true (T) or false (F)

1. () In Mohr method for chloride determination, the medium should be acidic.
2. () Performing a back titration is a good choice to overcome the problem of slow reactions.
3. () The concentration of the indicator in Volhard's method should be much smaller than theoretically predicted.
4. () EDTA metal chelates usually have higher stability than complexes with multiple monodentate ligands.
5. () Phenolphthalein is an acid base indicator that can be used in the pH range from 0-14.

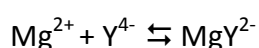
2. Calculate the pH of a 0.1 M NaHC_2O_4 solution ($K_{a1} = 6.5 \times 10^{-2}$, $K_{a2} = 6.1 \times 10^{-5}$, $k_w = 1 \times 10^{-14}$).

3. Find the pH of the solution resulting from mixing 20 mL of 0.1 M NaOH and 80 mL of 0.1 M Na_3PO_4 ($K_{a1} = 1.1 \times 10^{-2}$, $K_{a2} = 7.5 \times 10^{-8}$, $K_{a3} = 4.8 \times 10^{-13}$)

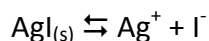
4. A 20 mL of 0.1 M diprotic acid (H_2A) was titrated with 0.1 M NaOH, requiring 15 and 30 mL of the base to reach the first and second end points. Addition of 7.5 mL and 22.5 mL of the base to 20 mL of the acid solution resulted in pH values of 1.9 and 4.6, respectively. Find the equilibrium constants of the diprotic acid.



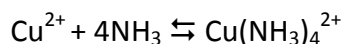
5. Find the concentration of Mg^{2+} in a 20 mL of 0.1 M MgCl_2 solution adjusted to pH 10 after addition of 20 and 30 mL of 0.1 M EDTA. $K_f = 5 \times 10^8$, α_4 at pH 10 = 0.35.



6. Find the pI in a 20 mL solution of a 0.1 M NaI after addition of 20 mL of 0.1 M AgNO₃ ($k_{sp}(\text{AgI}) = 1 \times 10^{-16}$)



7. Find the concentration of copper ion in a solution containing 0.1 M Cu²⁺ and 1.2 M NH₃ ($k_{f1} = 2.5 \times 10^4$, $k_{f2} = 4 \times 10^3$, $k_{f3} = 6.6 \times 10^2$, $k_{f4} = 1.1 \times 10^2$).



8. A 0.342 g feed sample was digested using concentrated sulfuric acid. The solution was treated with excess NaOH and the generated ammonia was collected in dilute boric acid. The borate required 25 mL of 0.1 M HCl to reach the end point, calculate the percentage protein in the sample (mg protein = mg N * 6.25, and AW N = 14.0).

9. Find the pH of the solution resulting from mixing 50 mL of 0.1 M H₂CO₃ ($k_{a1} = 4.3 \times 10^{-7}$ and $k_{a2} = 4.8 \times 10^{-11}$) with 100 mL of 0.1 M NaOH.

10. Calculate the solubility of PbS ($k_{sp} = 3 \times 10^{-28}$, $K_{a1} = 1 \times 10^{-7}$, $K_{a2} = 1 \times 10^{-14}$) in a solution adjusted at pH 4.

Answer The Following Questions:

1. Indicate whether each of the following statements is true (T) or false (F)

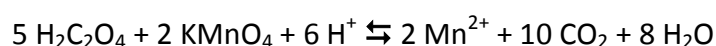
1. () Mohr method for chloride volumetric determination uses potassium chromate as an indicator. The medium in which the titration should be conducted must be acidic.
2. () Solubility of precipitates in presence of excess precipitating agent increases.
3. () Colloidal precipitates contain very small particles. There should be expected a great deal of error due to adsorption.
4. () Usually a larger break in a titration curve as the concentration becomes larger.
5. () As compared to redox titrations, acid base titrations have less restrictions on selection of a suitable indicator.

2. In a titration reaction of NaOH with HCl, it was found that (21.25 ± 0.04) mL of $(0.0935 \text{ M} \pm 0.0006)$ M NaOH neutralizes (15.67 ± 0.03) mL of HCl. Find the uncertainty in the molarity of HCl using the correct number of significant figures.

3. Find the molarity of a 37% concentrated HCl (FW = 36.5 g/mol) solution if its density is 1.121 g/mL. How many mL of the acid are necessary to prepare a 500 mL of 0.200 M solution

4. A new procedure for determining copper gave 9.34, 9.01, 8.53, 8.89, and 8.77 ppm for five replicate determinations. If the true value for this determination is 7.54 ppm, does the new procedure give a statistically correct value at the 95% confidence level? $t_{\text{tab}} = 2.776$.

5. If 20.45 mL of KMnO_4 reacts with 0.534 g $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (FW = 90 g/mol) according to the following equation:



Calculate the molarity of KMnO_4 .

6. How many mg of Na_2CO_3 (FW = 106 mg/mmol) should you weigh to prepare 250 mL of 30 ppm Na^+ solution (AW = 23 g/mol)

7. Calculate the titer of a 0.01 M KMnO_4 solution in terms of mg Fe_3O_4 (FW = 231 g/mol) per mL KMnO_4 .



8. Find the ionic strength, f_{H^+} and f_{OH^-} in a 0.1 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ solution.

9. Find the pH of a 10^{-6} M HCl, show your calculations. $K_w = 10^{-14}$.

10. Find the pH of a 0.20 M solution of disodium hydrogen phosphate (Na_2HPO_4). $K_{a1} = 1.1 \times 10^{-2}$, $K_{a2} = 7.5 \times 10^{-8}$ and $K_{a3} = 4.8 \times 10^{-13}$

11. Calculate the pH of the solution resulting from adding 10 mL of 0.10 M HCl to 10 mL of 0.20 M NH_3 . Find the capacity of the formed buffer. $K_b = 1.75 \times 10^{-5}$

12. Find the pH of a solution containing 0.05 M HCl and 0.10 M H_2CO_3 ($K_{a1} = 4.3 \times 10^{-7}$, $K_{a2} = 4.8 \times 10^{-11}$)



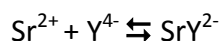
13. Find the pH of a 100 mL solution containing 2.65 g Na_2CO_3 (FW = 106 g/mol) and 2.1 g NaHCO_3 (FW = 84 g/mol). $K_{a1} = 4.3 \times 10^{-7}$, $K_{a2} = .8 \times 10^{-11}$. Find the change in pH after addition of 10 mL of 0.10 M NaOH.

14. A 2.560 g of impure calcium chloride sample was dissolved in water and precipitated with excess sodium oxalate solution. If 1.245 g calcium oxalate (FW = 128 g/mol) was obtained, what is the percentage of calcium chloride (FW = 111 g/mol) in the impure sample?

15. Find the pH of a 20 mL solution containing 0.10 M HCl and 0.30 M HOAc ($K_a = 1.8 \times 10^{-5}$) after addition of 20 and 80 mL of 0.10 M NaOH.

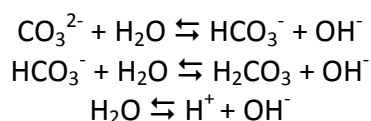
16. A 0.625 g of a feed sample was analyzed for protein content using the modified Kjeldahl method. If the titration required 15.4 mL of 0.115 M HCl, find % protein in the sample. (atomic weight of N = 14 mg/mmol, 1 mg nitrogen corresponds to 6.25 mg proteins).

17. Find $[\text{Sr}^{2+}]$ in a 10 mL solution of 0.10 M Sr^{2+} at pH 10 after addition of 5, and 10 mL of 0.10 M EDTA. α_4 at pH 10 is 0.35. $K_f = 4 \times 10^8$

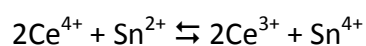


18. Find the solubility of AgCl ($K_{sp} = 4 \times 10^{-16}$) in presence of: a) 10^{-3} M HCl and b) 0.1 M NH_3 ($\beta_0 = 4 \times 10^{-6}$)

19. Write mass and charge balance equations for the equilibrium of 0.1 M Na_2CO_3 in water.



20. Calculate the electrode potential at the equivalence point for the reaction of 0.1 M Sn^{2+} with 0.1 M Ce^{4+} . Show your calculations





Periodic Table of the Elements

1 H 1.00794																		2 He 4.002602
3 Li 6.941	4 Be 9.012182															9 F 18.9984032	10 Ne 20.1797	
11 Na 22.989770	12 Mg 24.3050															17 Cl 35.4527	18 Ar 39.948	
19 K 39.0983	20 Ca 40.078	21 Sc 44.955910	22 Ti 47.867	23 V 50.9415	24 Cr 51.9961	25 Mn 54.938049	26 Fe 55.845	27 Co 58.933200	28 Ni 58.6934	29 Cu 63.546	30 Zn 65.39	31 Ga 69.723	32 Ge 72.61	33 As 74.92160	34 Se 78.96	35 Br 79.904	36 Kr 83.80	
37 Rb 85.4678	38 Sr 87.62	39 Y 88.90585	40 Zr 91.224	41 Nb 92.90638	42 Mo 95.94	43 Tc (98)	44 Ru 101.07	45 Rh 102.90550	46 Pd 106.42	47 Ag 107.8682	48 Cd 112.411	49 In 114.818	50 Sn 118.710	51 Sb 121.760	52 Te 127.60	53 I 126.90447	54 Xe 131.29	
55 Cs 132.90545	56 Ba 137.327	57 La 138.9055	72 Hf 178.49	73 Ta 180.9479	74 W 183.84	75 Re 186.207	76 Os 190.23	77 Ir 192.217	78 Pt 195.078	79 Au 196.96655	80 Hg 200.59	81 Tl 204.3833	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98038	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)	
87 Fr (223)	88 Ra (226)	89 Ac (227)	104 Rf (261)	105 Db (262)	106 Sg (263)	107 Bh (262)	108 Hs (265)	109 Mt (266)	110 (269)	111 (272)	112 (277)							118 (293)