

الباب الأول

مقدمة الكيمياء التحليلية

- أ- مقدمة عامة .
- ب- الحسابات الكيميائية
- في التحليل الحجمي .
- ج- الأخطاء ومعالجة
- المعطيات التحليلية .

obeikandi.com

الباب الأول

مقدمة الكيمياء التحليلية

أ- مقدمة عامة

أنواع المحاليل في الكيمياء التحليلية

١- المحاليل الحقيقية: True solution:

و هي المحاليل التي تمر من ورقة الترشيح بسهولة و بصورة تامة مثل محلول كلوريد الصوديوم و هيدروكسيد البوتاسيوم.

٢- المحاليل العالقة: Suspended solution:

و هي المحاليل التي يسهل رؤية المادة المذابة عالقة بالمحلول بالعين المجردة و لا تمر من ورقة الترشيح و تترسب إذا ما تركت فترة من الزمن منها دقائق المذاب.

٣- المحاليل الغروية: Colloidal solution:

و هي محاليل لا يمكن أن تمر دقائق المذاب فيها من ورق الترشيح و لا تترسب إذا ترك المحلول راكداً ما لم تضاف إليها مواد كيميائية تسبب ترسيبها.

٤- المحاليل المشبعة: Saturated solution:

و هي المحاليل التي يكون فيها المذاب في حالة اتزان حركي مع المحلول في درجة حرارة معينة. بمعنى أن ما يذوب منه في المحلول يساوي ما يترسب منه وبالتالي فإن كمية المذاب المقيد فيه في حجم المحلول الثابت في درجة حرارة معينة يظل ثابتاً. و يمثل تركيز المحلول المشبع في الدرجة الحرارية هذه ذوبانية solubility المذاب في المادة المذابة عند تلك الدرجة.

٥- المحاليل الغير مشبعة **Unsaturated solutions**:

و هي محاليل تكون فيها كمية المذاب أقل مما يجب أن تكون في حالة المحلول المشبع بالدرجة الحرارية المعينة، أي أن للمذيب في تلك الدرجة إمكانية إذابة كمية أخرى من المذاب و بالتالي فلا يوجد اتزان بين المذاب و المذيب.

٦- محاليل فوق الإشباع **Super saturated solutions**:

و هي محاليل تحوي كمية من المذاب أكثر مما تحويه المحاليل في اتزانها الحركي و يحدث هذا كنتيجة لإمكانية المذيب من إذابة كمية أخرى من المذاب بعد رفع درجة حرارته.

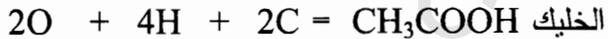
و من الممكن أن نعبر عن كمية المادة المذابة بوحدات الوزن العادية كالجرام و أجزائه. غير أن المتعارف عليه للتعبير عن كمية المادة المذابة **Expressing amount of solute** في الكيمياء التحليلية استعمال الاصطلاحات التالية للتعبير عن هذه الكميات:

١- الوزن الذري الجرامي **Gram-Atomic weight** :

و هو الوزن الذري للعنصر مقدراً بالجرامات.

٢- الوزن الجزيئي الجرامي أو المول **Gram Molecular weight (mole)**

و هو وزن الصيغة الجزيئية للمركب على أساس مجموع الأوزان الذرية للعناصر المكونة لها مقدرة بالجرامات. فالوزن الجزيئي الجرامي لحمض



$$60 \text{ جرام} = 2 \times 12 + 4 \times 1 + 2 \times 16 =$$

و الوزن الجزيئي الجرامي لحمض الكبريتيك

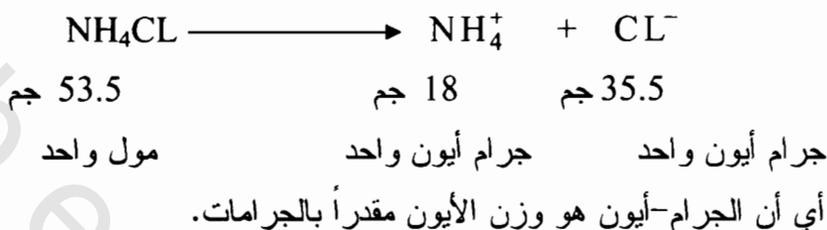
$$98 = 2 \times 16 + 32 + 2 \times 1 = 4\text{O} + \text{S} + 2\text{H} = \text{H}_2\text{SO}_4$$

٣- جرام-أيون **Gram-Ion**

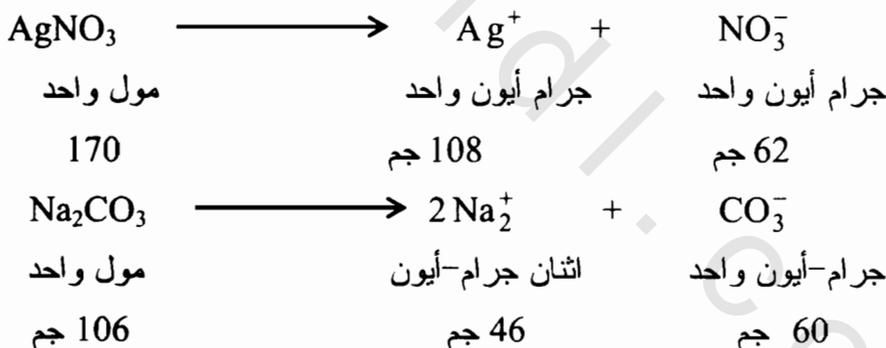
و هذا اصطلاح يقصد منه التعبير عن أوزان الأيونات التي يحتويها المركب

مقدرة بالجرامات كما في الأمثلة التالية:

(أ) إن وزن المول أو الصيغة الجزيئية لكلوريد الأمونيوم NH_4Cl يساوي 53.5 جم و لأن هذا الملح يتكون من أيونات الكلور و أيونات الأمونيوم فإن المول الواحد منه يحتوي على جرام-أيون واحد أو 35.5 جم من أيون الكلور و جرام-أيون أو 18 جم من أيونات الأمونيوم، أي أن:



(ب) يحوي المول الواحد من AgNO_3 على جرام-أيون واحد من أيون الفضة أو 108 جم، و جرام-أيون واحد من النترات أو 62 جم. أما كربونات الصوديوم Na_2CO_3 فإن المول الواحد منها يحتوي على اثنين جرام-مول من أيون الصوديوم أو 46 جم منه و على جرام-أيون واحد من أيون الكربونات أي أن:



٤ - المكافئ الجرامي Gram equivalent weight:

هو الوزن المكافئ للعنصر أو المركب مقدراً بالجرامات. فالوزن المكافئ الجرامي لحمض الكبريتيك 49 جم باعتبار أن وزنه المكافئ مساوي لنصف وزن صيغته الجزيئية و الوزن المكافئ الجرامي لهيدروكسيد الصوديوم 40 جم باعتبار أن الوزن المكافئ لها مساوي لوزن صيغتها الجزيئية. و نظراً لأهمية استعمال

الأوزان المكافئة في الكيمياء التحليلية نجد انه من المفضل أن نعرف المقصود بالوزن المكافئ للعنصر أو المركب و كيفية حسابه:

أ- الوزن المكافئ للعنصر Equivalent weight of element:

و هو عدد أوزان العنصر المتحدة منه أو التي تحل محل 8 أوزان من الأوكسجين أو وزناً واحد من الهيدروجين أو وزناً مكافئاً واحداً لأي عنصر آخر. و يرتبط الوزن الذري للعنصر مع وزنه المكافئ و تكافؤه بالعلاقة الرياضية:

$$\text{الوزن الذري} = \text{الوزن المكافئ} \times \text{التكافؤ}$$

$$\text{أو أن الوزن المكافئ للعنصر} = \frac{\text{وزنه الذري}}{\text{عدد تأكسده}}$$

فالوزن المكافئ للكلور مساو لوزنه الذري 35.5 باعتبار أن تكافؤه واحد، و كذلك الحال بالنسبة للصدويوم 23. أما الأوكسجين فله وزن مكافئ 8 باعتبار أن وزنه الذري 16 و تكافؤه 2. و من الجدير بالذكر أن نثبت هنا بأن لبعض العناصر كالحديد أوزاناً مكافئة متعددة تعتمد على تكافؤ العنصر في المركب. فمع أن الوزن الذري للحديد 55.85 فإن وزنه المكافئ في كبريتات الحديدوز FeSO_4 يساوي $\frac{1}{2}$ وزنه الذري أي 27.93 بينما يكون وزنه المكافئ في كبريتات الحديدك $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ يساوي $\frac{1}{3}$ وزنه الذري أي 18.62.

ب- الوزن المكافئ للمركب:

يعرف الوزن المكافئ للمركب بشكل عام بأنه وزن المركب الذي يتحد مع أو يحل محل وزن من الهيدروجين أو ثمانية أوزان من الأوكسجين أو وزن ما يكافئها من عنصر يحتوي على الوزن المذكور من أي من هذه العناصر، بحيث يكون هذا الوزن قابلاً للإحلال أو فعالاً. و من هذا التعريف يظهر لنا إمكانية وجود أكثر من وزن مكافئ للمركب الواحد تبعاً لنوع التفاعل الكيميائي الذي يشترك فيه المركب. و لأن التحليل الكمي في دراستنا هذه تتناول في استعمالاته الأحماض و القواعد و الأملاح و المواد المؤكسدة و المختزلة بما يدفعنا إلى ذكر تعيين الوزن المكافئ لكل منها محسوباً بالجرامات (المكافئ الجرامي).

١ . المكافئ الجرامي للحامض

و هو وزن الحامض بالجرامات الذي يحتوي على وزن مكافئ من الهيدروجين أو 1.008 من الهيدروجين القابل للإحلال أو للتأين. و لأن عدد ذرات الهيدروجين القابلة للإحلال في الجزيئي الواحد من الحامض (و هي ما يسمى بقاعدية الحامض Basicity)

$$\text{فإن الوزن المكافئ للحامض} = \frac{\text{وزن صيغته الجزيئية}}{\text{عدد ذرات H القابلة للإحلال}}$$

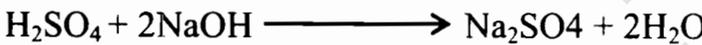
و على هذا فالأوزان المكافئة لـ :

أ - الأحماض الأحادية القاعدة Monobasic :

مثل HCl ، HNO_3 ، CH_3COOH ، HClO_3 مساوية لأوزان صيغها الجزيئية فمكافئ HCl 36.5 و HNO_3 = 63 و هكذا.

ب- الأحماض الثنائية القاعدة Dibasic:

مثل H_2S ، H_2SO_4 ، H_2SO_3 مساوية لنصف أوزان صيغها الجزيئية. فالوزن المكافئ لحامض الكبريتيك = $98/2 = 49$ و لكبريتيد الهيدروجين = $36/2 = 18$ ذلك لأن أي منها باستطاعته أن يحل وزنين مكافئين لعنصر محل ذرتي الهيدروجين فإن حل وزن مكافئ واحد لعنصر محل ذرة واحدة منه بموجب التفاعل فإن وزنه المكافئ في هذه الحال يكون مساوياً لوزن صيغته الجزيئية كما يلي:



$$\therefore \text{الوزن المكافئ لحامض الكبريتيك} = \frac{2 \times 1 + 32 + 4 \times 16}{2} = 49$$

غير أن مكافئ الحامض في التفاعل التالي:

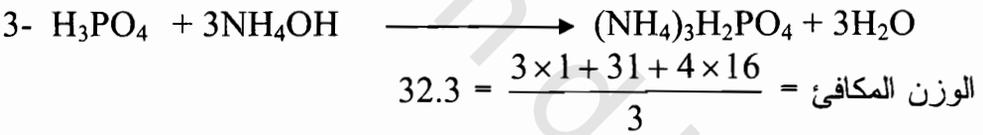
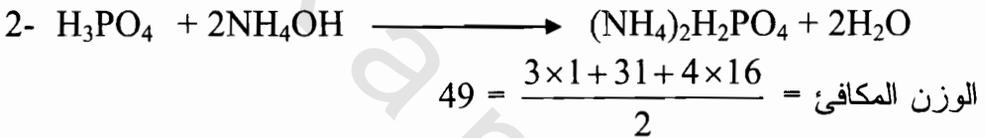
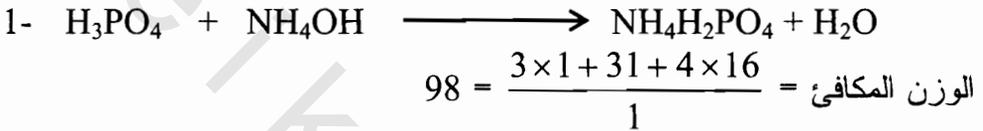


$$\text{الوزن المكافئ للحامض} = \frac{\text{وزن صيغته الجزيئية}}{\text{عدد ذرات الهيدروجين القابلة للإحلال}}$$

$$= \frac{2 \times 1 + 32 + 4 \times 16}{1} = 98$$

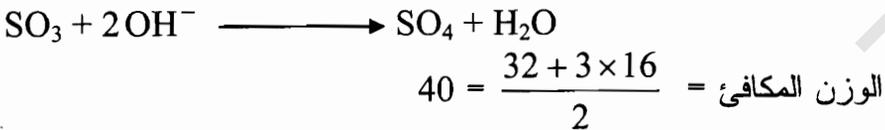
ج - الأحماض ثلاثية القاعدة Tribasic:

تكون أوزانها المكافئة 1/3 أوزان صيغتها الجزيئية إذا ما تم في التفاعل إحلال الفلز محل جميع ذرات الهيدروجين القابلة للإحلال فيها، و بعكسه فقد يكون مساوياً لوزن صيغتها الجزيئية إن تم الإحلال عن ذرة واحدة من هيدروجينها أو 1/2 وزن صيغتها الجزيئية إن تم الإحلال عن ذرتين و من أمثلة هذه الأحماض H_3PO_4 ، فالوزن المكافئ لحمض الفسفوريك مثلاً، يساوي وزن صيغته الجزيئية في الأول و نصفها في الثاني و ثلثها في الثالث كما في التفاعلات التالية:



٢- المكافئ الجرامى للمادة التي تسلك مسلك الحامض في تفاعلاتها:

هو وزن المادة بالجرامات اللازم لمعادلة وزن جرام-ذرة هيدروجين على شكل أيون الهيدروجين (H^+). فالوزن المكافئ لـ SO_3 يساوي 1/2 وزن صيغته الجزيئية لكونه يتفاعل مع أيونين من (OH^-).



٣- المكافئ الجرامية للقاعدة:

هو وزن القاعدة بالجرامات الذي يحتوي على وزن مكافئ واحد من مجموعة الهيدروكسيل القابلة للإحلال أو للتأين أي أن:

$$\frac{\text{وزن الصيغة الجزيئية}}{\text{عدد أيونات الهيدروكسيل}} = \text{الوزن المكافئ}$$

ف نجد أن :



$$35 = \frac{14 + 5 \times 1 + 16}{1} = \text{الوزن المكافئ لهيدروكسيد الأمونيوم}$$

$$40 = \frac{23 + 16 + 1}{1} = \text{والوزن المكافئ لهيدروكسيد الصوديوم}$$

أما في :



$$37 = \frac{40 + 2 \times 16 + 2 \times 1}{2} = \text{فالوزن المكافئ لهيدروكسيد الكالسيوم}$$

$$48.59 = \frac{25.38 + 2 \times 16 + 2 \times 1}{2} = \text{والوزن المكافئ لهيدروكسيد الخارصين}$$

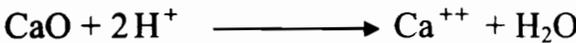
٤- الوزن المكافئ للمادة التي تسلك سلوك القاعدة في تفاعلاتها:

هو وزنها بالجرامات اللازم لتفاعلها مع وزن جرام-أيون الهيدروجين

(H^+) أو جرام-أيون أو أن لها القدرة على معادلة 17.008 جم من أيون

الهيدروكسيل (OH^-). فالوزن المكافئ لـ CaO يساوي 1/2 وزن صيغتها

$$\text{الجزيئية} = \frac{40 + 16}{2} = 28 \text{ وفقاً للتفاعل :}$$



٥- المكافئ الجرامي للأملاح في تفاعلات التعادل و الترسيب:

نجد أن هذه التفاعلات لا يحدث فيها تغيير في التكافؤ و على ذلك فالمكافئ الجرامي للملح هو وزنه بالجرامات الذي يحتوي على وزن من الفلز يمكن أن يتحد أو يحل محل وزن مكافئ للهيدروجين أو ما يكافئ هذا الوزن من الهيدروجين. مثال ذلك:

أ- الأملاح NaNO_3 ، AgNO_3 ، NaCl ، AgCl تكون أوزانها المكافئة مساوية لأوزان صيغها الجزيئية.

ب- الأملاح BaSO_4 ، CaCO_3 ، Na_2SO_4 تكون أوزانها المكافئة مساوية لنصف أوزان صيغها الجزيئية.

٦- الوزن المكافئ للعامل المختزل :

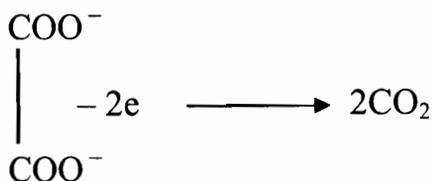
هو الوزن الجزيئي بالجرامات (إذا كان مركباً) مقسوم على عدد الالكترونات التي يخسرها بتفاعله مع عامل مؤكسد محسوباً لجزيئة واحدة في تفاعل معين أو أن :

وزن الصيغة الجزيئية

عدد الالكترونات التي خسرها في الجزيئة الواحدة

الوزن المكافئ للعامل المختزل =

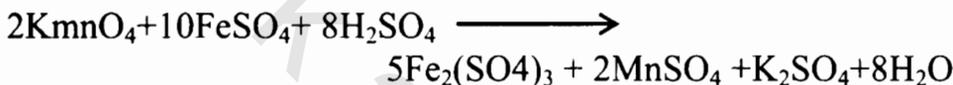
ووفقاً لذلك فالوزن المكافئ الجرامي لحمض الأوكساليك $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ هو نصف وزن صيغته الجزيئية باعتبار أن جزيئته تخسر الكترولين كما يظهر من تفاعل أيون الأوكسالات أدناه:



$$63 = \frac{126}{2} = \frac{2 \times 1 + 2 \times 12 + 4 \times 16 + 4 \times 1 + 2 \times 16}{2} = \text{و هو يساوي}$$

٧- المكافئ الجرامي للعامل المؤكسد:

هو الوزن الجزيئي بالجرامات مقسوماً على عدد الالكترونات التي يكسبها بتفاعله مع عامل مختزل محسوباً لجزيئة واحدة في تفاعل معين. فالوزن المكافئ الجرامي لبرمنجنات البوتاسيوم $KMnO_4$ في التفاعل التالي (تحدد طبيعة التفاعل عدد الالكترونات التي يكتسبها العامل المؤكسد و بالتالي تكافئه) $1/2$ وزن صيغتها الجزيئية باعتبار أن العنصر Mn قد تغير تكافؤه من +7 إلى +2 كما يلي:



أي أن المكافئ الجرامي للبرمنجنات في محلول حامضي و بتطبيق القانون:

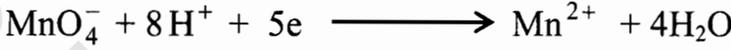
$$\frac{\text{الوزن الجزيئي الجرامي}}{\text{عدد الالكترونات التي اكتسبها الجزيئ}} = \text{الوزن المكافئ الجرامي للعامل المؤكسد} = \frac{39 + 54.9 + 4 \times 16}{5} = 31.61 \text{ جم}$$

إن ما للعوامل المؤكسدة و المختزلة من أهمية تدفعنا إلى التوسع في دراستها كيما نكون على بينة من طبيعة تفاعلات الأكسدة و الاختزال.

و تتضمن تفاعلات الأكسدة و الاختزال إعادة ترتيب الالكترونات بين المواد المتفاعلة. فذرة أو أيون العامل المختزل تتأكسد بخسرتها بعضاً من الالكترونات تكافؤها في نفس الوقت الذي تختزل فيه ذرة أو أيون العامل المؤكسد باكتسابها لهذه الالكترونات. ففي تفاعل برمنجنات البوتاسيوم (عامل مؤكسد) مع كبريتات الحديدوز (عامل مختزل) يخسر العامل المختزل (أيون الحديدوز Fe^{++}) إلكترونات واحداً متحولاً إلى أيون الحديدك Fe^{+++} .



أما العامل المؤكسد حقاً فهو أيون البرمنجنات MnO_4^- الذي يختزل نتيجة التفاعل مع أيون Mn^{2+} كما يلي:



و لأن الالكترونات لا تبقى حرة فإن ذرات العامل المؤكسد يجب أن تكتسب نفس العدد من الالكترونات التي خسرها العامل المختزل. وهذا الشرط يحدد المعامل في معادلة تفاعل الأوكسدة و الاختزال و نسب الأوزان المتفاعلة. و هكذا يصبح واضحاً بأن حساب المكافئ الجرامي للعامل المؤكسد و العامل المختزل يجب أن يعتمد على الالكترونات التي تكسبها أو تخسرها جزيئة واحدة من المادة في التفاعل المعين.

إن جزيئة واحدة من KMnO_4 في التفاعل السابق (في محيط حامضي) تكتسب خمسة الكترونات (كان تكافؤ Mn في أيون $\text{MnO}_4^- = 7+$ ، فتغير إلى $2+$ في أيون Mn^{2+} فالفرق إذن $5+$) و هي معادلة لخمسة أيونات H^+ . و على هذا فإن الجرام من الهيدروجين في هذا التفاعل يكافئ الجرام-جزيئي من KMnO_4 (أي 31.61 جم) و هو الوزن المكافئ الجرامي لهذه المادة، و لهذا عرف المكافئ الجرامي للعامل المؤكسد و العامل المختزل كما جاء سابقاً بحاصل قسمة وزن الصيغة الجزيئية للمركب على عدد الالكترونات التي اكتسبها العامل المؤكسد و التي خسرها العامل المختزل.

و بناء على ذلك فإن المكافئ الجرامي لكبريتات الحديدوز في تفاعلها مع KMnO_4 في الوسط الحامضي المذكور سابقاً يساوي وزنها الجزيئي الجرامي

$$\text{المكافئ الجرامي} = \frac{55.8 + 32 + 4 \times 16}{1} = 151.8 \text{ جم}$$

لما كانت كل ذرة من الكروم Cr قد خسرت ثلاثة إلكترونات و لأن الجزيئة من كبريتات الكروميوم تحوي ذرتين من الكروم، عليه فإن هذه الجزيئة خسرت في الحقيقة ست إلكترونات و لهذا فإن:

$$\frac{\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3}{6} = \text{الوزن المكافئ لكبريتات الكروم}$$

و لأن المنجنيز قد اكتسبت كل ذرة منه ثلاثة الكترونات فإن المكافئ الجرامي للبرمنجنات = $\text{KMnO}_4/3$ و ليس كما كان في المثال السابق لها.

و في العديد من تفاعلات الأكسدة و الاختزال من الممكن تمييز المكافئ الجرامي لأي منها من المكافئات الجرامية العادية و على سبيل المثال التفاعلات التالية:



يكون المكافئ الجرامي لكبريتات الحديدوز في (1) مساوياً إلى $(\text{FeSO}_4)/2$ باعتبار أن جزيئة واحدة منها تفاعلت مع جزيئتين من الهيدروكسيد. أما في التفاعل (2) فيساوي $\text{FeSO}_4/1$ لأن جزيئة واحدة منها تفاعلت مع جزيئة واحدة من BaCl_2 ، و في التفاعل (3) يكون المكافئ الجرامي لكلوريد الحديدك FeCl_3 يساوي $\text{FeCl}_3/3$ لأن جزيئة واحدة منه تفاعلت مع ثلاثة جزيئات من NH_4OH .

ب - الحسابات الكيميائية في التحليل الحجمي

طرق التعبير عن تراكيز المحاليل في التحليل و الحسابات الكيميائية المتعلقة

بالتحليل الحجمي Methods of Expressing Analytical

:Concentrations and Volumetric Analysis.

يبني التحليل الحجمي بقياس حجم محلول قياسي معلوم التركيز مكافئ كيمائياً على مكون في النموذج المراد تحليله و من وزن النموذج و تركيز المحلول يمكن حساب النسبة المئوية لذلك المكون في النموذج. و في الكيمياء التحليلية عدة مصطلحات ينبغي شرحها جيداً لفهم أسس التحليل الحجمي الكمي و تطبيقاته و الحسابات المتعلقة بها.

يعبر عن تركيز المحلول بطريقتين أساسيتين:

▪ **أولاً:** بوحدات الوزن للمادة المذابة في حجم معين من المذيب و هو ما يسمى بالمحلول القياسي أي المحلول الذي يكون تركيزه معلوماً بدقة و يعبر عن التركيز بعدة طرق منها:

١- العيارية Normality:

و يرمز إليها بالحرف "N" و تعرف بأنها عدد المكافئات الجرامية No. Gram equivalent من المذاب في لتر من المحلول، و على هذا فإن المحلول العياري لمادة ما يعني بأن اللتر الواحد من المحلول يحتوي على وزن مكافئ واحد منها.

أو أنه يحتوي على وزن ملليمكافئ جرامي من المذاب في مليلتر واحد من المحلول. فالمحلول العياري لهيدروكسيد الصوديوم هو المحلول الذي يحتوي اللتر الواحد منه على 40 جم من NaOH و المحلول العياري لحامض الهيدروكلوريك هو المحلول الذي يحتوي اللتر الواحد منه على 36.5 جم من غاز كلوريد الهيدروجين و تستعمل العلاقات الرياضية التالية في الحسابات:

$$أ- \text{عدد المكافئات الجرامية} = \frac{\text{وزن المذاب بالجرامات}}{\text{الوزن المكافئ الجرامي}}$$

$$ب- N = \text{عدد المكافئات الجرامية} / \text{لتر} = \frac{\text{وزن المذاب في لتر}}{\text{الوزن المكافئ الجرامي}} ، \text{ أو}$$

$$\text{أن المذاب / لتر} = \text{العيارية} N \times \text{الوزن المكافئ الجرامي}$$

$$ج- \text{العيارية} N = \frac{\text{عدد المكافئات الجرامية للمذاب}}{\text{حجم المذيب باللتر}}$$

مثال (١):

ما عدد المكافئات الجرامية لحمض الكبريتيك الذي يحتوي اللتر من محلوله

على 49 جم منه ؟

الحل

$$\text{عدد المكافئات الجرامية} = \frac{\text{وزن المذاب بالجرامات}}{\text{الوزن المكافئ الجرامي}} = \frac{49}{49} = 1 \text{ مكافئ}$$

جرامي

مثال (٢):

ما عيارية حمض الهيدروكلوريك الذي يحتوي اللتر الواحد من محلوله على

37.413 جم من غاز HCl ؟

الحل

$$\text{العيارية} N = \frac{\text{وزن المادة المذابة في لتر}}{\text{الوزن المكافئ الجرامي}} = \frac{37.314}{36.5} = 1.025$$

مثال (٣):

ما عيارية محلول حجمه 500 مل من NaOH يحتوي على 20 جم من القاعدة ؟

الحل

$$N = \frac{\text{وزن المذاب في لتر}}{\text{الوزن المكافئ الجرامي}}$$

و حيث أن في هذا المثال نجد أن وزن المذاب معروف في حجم قدره 500 مل عليه فإننا يجب أن نأخذ ضعف الوزن المعطى كيما يكون وزن المذاب في لتر واحد.

$$1N = \frac{2 \times 20}{40} = N \therefore$$

و يمكننا الإجابة على هذا السؤال : ما عيارية محلول يحتوي على عدد (2) من المكافئات الجرامية لمادة في اللتر الواحد منه.

$$2 = 2 / 1 = N$$

و لأن استعمال الحجم في التحليل الكيميائي مقياسه بالسنتيمترات المكعبة (الملي لتر = مل) أكثر ملائمة في الحسابات و العمل. أصبح من اللازم أن تحول العلاقة الرياضية السابقة إلى علاقة جديدة يكون فيها الحجم مقياساً بـ $1 / 1000$ من اللتر (سم³ أو مل) و وزن المادة المذابة معبراً عنه بـ $1/1000$ من عدد المكافئات الجرامية و يمكن اشتقاق هذا القانون أو استنتاجه من حل المسألة التالية باستعمال العلاقة الرياضية.

مثال (٤):

أذيب 80 جم من NaOH في لتر من الماء. ما عيارية المحلول الناتج و ما عيارية المحلول فيما لو أذيب نفس الوزن في 100 سم³ ؟

الحل

أولاً:

$$\frac{\text{وزن المادة المذابة}}{\text{وزن المكافئ}} = \text{عدد المكافئات الجرامية}$$

$$(1) \quad 2 = 80/40 =$$

$$(2) \quad 2N = 2/1 = \frac{\text{عدد المكافئات الجرامية}}{\text{عدد اللترات لحجم المذيب}} = N \text{ العيارية}$$

ثانياً:

بما أن حجم المحلول الذي أذبننا فيه نفس الوزن قد أصبح 100 سم³ أي 100/1000 من اللتر. إذن نستطيع أن نحسب عيارية المحلول الجديد باستعمال العلاقة (2) السابقة:

$$20 = \frac{2}{100/1000} = \frac{\text{عدد المكافئات الجرامية}}{\text{عدد اللترات لحجم المذيب}} = N \text{ العيارية}$$

و حيث أن 2 أو عدد المكافئات الجرامية يكن أن يعوض عنها بما يساويها في المعادلة (1)

$$\frac{80/40}{100/1000} = \frac{\text{وزن المادة المذابة}}{\text{الوزن المكافئ}} = N \therefore$$

$$20 = \frac{80}{40} \times \frac{1000}{100} = N \quad \text{أو أن}$$

و منه نستنتج أن:

$$\frac{1000 \text{ سم}^3}{\text{حجم المحلول بالسم}^3} \times \frac{\text{وزن المادة المذابة}}{\text{الوزن المكافئ للمادة}} = N$$

أو أن:

$$N = \frac{W}{\text{eq. wt}} \times \frac{1000}{V \text{ ml}}$$

مثال (5):

ما عدد الجرامات المذابة في 250 سم³ من محلول كاربونات الصوديوم Na₂CO₃ الذي عياريته N = 0.2 .

الحل

$$N = w / (\text{eq.wt}) \times 1000 / (\text{Vml})$$

$$0.2 = w / 53 \times 1000 / 250$$

$$\therefore W = (0.2 \times 53 \times 250) / 1000 = 2.65 \text{ gm}$$

و كما ظهر لنا من الأمثلة السابقة فإن قيمة التركيز العياري للمحلول قد تكون مضاعفات للعيارية الكاملة أو أجزاء منها بحيث يمكننا القول مثلاً: محلول ثنائي العيارية 2N أي أن اللتر منه يحتوي على ضعف المكافئ الجرامي أعلاه و محلول نصف عياري 0.5 N أي أن المحلول يحتوي على نصف المكافئ الجرامي/لتر من المادة.

و من تعريف العيارية نستنتج بأن أي حجم من أي محلول يكافئ كيميائياً نفس الحجم من أي محلول يتفاعل معه ما دامت قوتا المحلول العياريتان متساويتين. و ذلك لأن الأوزان المكافئة للمواد متكافئة كيميائياً، فإذا أنيب كل من المكافئات الجرامية في الماء و أكمل به الحجم إلى لتر كان هذا اللتر من المحلول العياري مكافئاً مع لتر من محلول عياري لأي مادة أخرى.

و ذلك لأن كل منهما يشمل المكافئ الجرامي لمادته الفعالة. فعندما يتعادل V_1 مل من محلول عياريته N_1 مع V_2 مل من محلول آخر عياريته N_2 فإن عدد المكافئات الجرامية أو المليلجرامية المذابة في كل من الحجمين متساوي و تكون:

$$N_1 V_1 = N_2 V_2$$

و المعامل العياري (مت) Titer - تايتر - لمحلول هو وزن مكونه في النموذج المراد تحليله يكافئ كيميائياً مليلتراً واحداً من محلول المعايرة Titration Solution. و يعبر عن المعامل العياري (مت) بالمليجرام في الملليلتر من محلول المعايرة. و يمكن حساب المعامل العياري بدلالة الجرام من المادة المراد البحث

عنها في مليلتر من المحلول بضرب قيمة عيارية المحلول بقيمة المليمكافئ للمادة المبحوث عنها.

٢. المولارية Molarity :

تعرف مولارية المحلول بأنها عدد الأوزان الجزيئية Moles الجرامية من المادة المذابة في لتر واحد. و يسمى المحلول بالمولاري Molar Solution إذا كان اللتر الواحد منه محتوياً على وزن جزيئي جرامي واحد من المادة سواء كانت المادة بصورة جزيئات أو أيونات أو أي ضرب آخر. و تظهر العلاقات الرياضية التالية ما ذهبنا إليه في تعريفنا و بذلك فإن:

$$\text{عدد المولات} = \frac{\text{وزن المادة}}{\text{وزنها الجزيئي}}$$

$$\text{المولارية M} = \frac{\text{عدد المولات / لتر}}{\text{الحجم باللترات}}$$

و من الممكن حساب المولارية لمحلول مقياس من حجمه بالسنتيمترات المكعبة أو الملليلترات كما فعلنا في حالة العيارية باستعمال العلاقة:

$$M = \frac{W}{M. wt} \times \frac{1000}{V \text{ ml}}$$

حيث M مولارية المحلول و M.wt الوزن الجزيئي للمادة و W وزن المادة المذابة و V حجم المحلول مقاساً بالسنتيمترات المكعبة أو الملليلترات.

مثال (٦):

ما عدد جرامات AgNO_3 (M.wt = 169.9) اللازمة لتحضير 500 سم³

من محلولها الذي درجة تركيزه M هي 0.125 ؟

الحل

$$M = W / (M. wt) \times 1000 / (V \text{ ml})$$

$$W = (W \times M. wt \times V) / 1000$$

$$= (0.125 \times 169.9 \times 500) / 1000 = 10.62 \text{ gm}$$

مثال (٧):

ما التركيز المولاري لمحلول كلوريد الصوديوم ($M.w = 58.4$) الذي نسبة وزنه إلى حجمه 0.85% ؟

الحل

بما أن النسبة المئوية للوزن إلى الحجم ($\frac{W}{V}$) تمثل عدد الجرامات في 100 مل، إذن فاللتر الواحد من المحلول يحتوي على:

$$1000 \times \frac{0.85}{100} = 8.5 \text{ gm}$$

$$\therefore M = \frac{M}{M.w} \times 1000/100 = 8.5 / 58.4 \times 1000/100 \\ = 0.145$$

٣. الفورمالية (F) : Formality

يعرف المحلول الفورمالي (F) بأنه ذلك المحلول الذي يحتوي على وزن صيغة كيميائية من تلك المادة في لتر من المحلول. و غالباً تكون الفورمالية و المولارية متماثلة خصوصاً عندما يكون المركب من النوع التساهمي الروابط Covalent إذ أنه يوجد في المحلول على شكل جزيئات.

و يستعمل مصطلح الفورمالية عندما لا يتواجد المذاب في المحلول على شكل جزيئات. فإن حضر مثلاً محلول بإذابة وزن صيغة جزيئية من $AgNO_3$ في لتر من الماء فإن هذا المحلول يسمى في الغالب محلولاً مولارياً، رغم أنه لا توجد جزيئات $AgNO_3$ في المحلول.

و نرى أن المحلول يمكن أن يسمى محلولاً فورمالياً بالنسبة إلى $AgNO_3$ و Ag^+ و NO_3^- ، فإذا أضيف شيء من NH_3 إلى المحلول عند تحضيره فإن المحلول يبقى فورمالياً بالنسبة إلى كل من Ag^+ و NO_3^- . لكن تركيز Ag^+ لم

يعد مولاريا في هذه الحالة، لأن بعض Ag^+ قد تحول إلى معقدات هي $Ag(NH_3)^+$ و $Ag(NH_3)_2^+$ تاركا التركيز لأيون Ag^+ أقل من الكمية المطلوبة ليكون مولاريا واحدا.

و من الخطأ أن نسمي المحلول الفورمالي لـ $FeCl_3$ بمحلول مولاري إذ أن يوجد القليل من $FeCl_3$ على شكل جزيئات. كما أنه من الصعوبة القول بأن المحلول هو مولاري واحد بالنسبة لأيون Fe^{3+} لأن مائيات Fe^{3+} (Hydrated Fe^{3+}) تكون مستقرة بحيث لا يبقى إلا القليل من أيونات Fe^{3+} بصورة حرة.

و على العموم فمن المفضل أن نعبر للجميع بالفورمالية (عدا المواد غير الأيونية في المحلول)، تاركين تطبيق المولارية لتراكيز الضروب الجزيئية و الأيونية أو أية ضروب أخرى توجد حقيقة في المحلول. و هكذا يمكن التعبير عن الفورمالية بالمعادلة التالية:

$$F = \frac{W}{F. w} \times \frac{1000}{V \text{ ml}}$$

حيث Fw وزن صيغة المادة المذابة و W هو وزنها المذاب في الحجم V .

▪ **ثانياً:-** يعبر عنها بوحدات الوزن للمادة المذابة في حجم أو وزن معين من المذيب أو المحلول كما يلي:

أ- التركيز المئوي الوزني و يكون على نوعين:

١. عدد الجرامات المذاب في 1000 جم من المحلول فإذا قيل بأن تركيز محلول ما 10% فذلك يعني بأن المحلول يتكون من 10جم من المذاب لكل 90 جم من المذيب، أو أن :

$$\% = \frac{W}{W + W_0} \times 100$$

حيث W وزن المذاب و W_0 وزن المذيب.

٢. عدد جرامات المذيب في 100 جم من المذيب.

ب- التركيز المولي Molality:

و هو عدد مولات المذاب في 1000 جم من المذيب.

مثال(٨):

احسب التركيز المولي لمحلول هيدروكسيد الصوديوم الناتج من إذابة 4 جم

منها في 500 جم من الماء ؟

الحل

$$\text{عدد المولات} = \frac{\text{وزن المذاب}}{\text{وزن صيغته الجزيئية}} = \frac{4}{40} = 0.1 \text{ مول}$$

$$\text{المولية} = \frac{\text{عدد مولات المذاب}}{\text{1000 جم من المذيب}}$$

$$0.2 = 1000 / 500 \times 0.1$$

ج- التركيز بالكسر المولي Mole Fraction:

و هو الكسر الذي يمثل نسبة مولات المذاب إلى مولات المحلول كله (أي

المذاب و المذيب) و لما كانت خواص المحاليل تعتمد هذه النسبة فإن طريقة التعبير

بالكسر المولي كثيرة الاستعمال في الكيمياء الفيزيائية. فلو فرضنا بأن W_1 يمثل

عدد مولات المذاب و W_2 يمثل عدد مولات المذيب في محلول معين فإن الكسور

المولية للمذاب و المذيب يعبر عنها كما يلي:

$$\frac{W_1}{W_1 + W_2} = \text{الكسر المولي للمذاب}$$

$$\frac{W_2}{W_1 + W_2} = \text{الكسر المولي للمذيب}$$

إن مجموع الكسر المولي للمذاب و الكسر المولي للمذيب يجب أن يساوي واحدا صحيحا.

مثال (٩):

إذا علمت بأن كثافة محلول حامض الخليك الذي يحتوي اللتر منه على 80.8 جم من الحامض في 20° م هي 1.0097 جم/سم^٣. عبر عن تركيز المحلول بالمولاري و المولالي و بالتركيز المئوي الوزني ثم بالكسر المولي.

الحل

١. التركيز المولاري M

$$M = M_w / \text{liter} = (80.8 / 60.1) = 1.34 M$$

$$٢. \text{ التركيز المولالي} = \frac{\text{عدد مولات المذاب}}{\text{وزن المذيب بالجرامات}} \times 1000$$

$$= \frac{\text{وزن المذاب}}{\text{وزن صيغته الجزيئية}} \times 1000$$

$$= \frac{80.8 / 60.1}{80.8 - (1.0097 \times 1000)} \times 1000 = 1.45 \text{ مول} / 1000 \text{ جم}$$

$$٣. \text{ التركيز المئوي} = \frac{\text{وزن المذاب}}{\text{وزن المحلول}} \times 100 = 100 \times \frac{80.8}{1.0097 \times 1000}$$

$$= 8\% \text{ حامض}$$

$$\text{التركيز المئوي للماء} = \frac{\text{وزن المذيب}}{\text{وزن المحلول}} \times 100$$

$$= \frac{80.8 - (1.0097 \times 1000)}{1.0097 \times 1000} = 92\% \text{ ماء}$$

$$٤. \text{ الكسر المولي للمذاب} = \frac{\text{مولات المذاب}}{\text{مولات المذاب} + \text{مولات المذيب}}$$

$$= \frac{80.8 / 60.1}{(80.8 - 1009.7) / 18 + (80.8 / 60.1)} = 0.025 \text{ حامض الخليك}$$

$$\frac{\text{مولات المذاب}}{\text{مولات المذاب} + \text{مولات المذيب}} = \text{الكسر المولي للمذيب}$$

$$0.975 = \frac{(80.8 - 1009.7)/18}{(80.8 - 1009.7)/18 + (80.8/60.1)}$$

د- نسبة الوزن إلى الحجم W/V:

من الممكن التعبير عن التراكيز بنسبة وزن المادة المذابة إلى حجم معين من المحلول مثل جم/لتر أو ملجم/لتر. وهناك نسبة أخرى يكثر استعمالها هي نسبة الأجزاء إلى المليون أو البليون منها أي (ppm) Parts per million. إن جزء بالمليون مساوي إلى مليجرام واحد من المذاب في لتر من المحلول أو المذيب المائي، و جزء واحد من بليون يساوي ميكروجرام من المذاب في لتر من المذيب المائي.

مثال (١٠):

ما عدد جرامات NaCl الذي يحتويه حجم قدره 500 مل من محلول السيلين الاعتيادي الذي نسبة الوزن إلى الحجم فيه مساوية إلى 0.859%؟

الحل

$$\text{عدد الجرامات} = \% \times \text{الحجم}$$

$$g = (\%g/ml) \times V \text{ ml} \quad \text{أو أن}$$

$$= (0.859/100) \times 500 = 4.25 \text{ gm}$$

مثال (١١):

إذا كانت نسبة الوزن إلى الحجم W/V لمحلول الجلوكوز مساوية 5% فما عدد جرامات الجلوكوز المذابة منه في لتر؟

الحل

$$g = (\%g / 100 \text{ ml}) \times V \text{ ml}$$

$$= (5/100) \times 1000 = 50 \text{ gm}$$

مثال (١٢):

إذا كان الجالون (3800 مل) من محلول يحتوي على الكحول الايثيلي بنسبة عشرة أجزاء بالمليون منه (10 ppm) فكم جراماً يحتوي المحلول من هذا الكحول؟

الحل

$$\begin{aligned} \text{mg} &= \text{ppm} (\text{mg} / 1000 \text{ ml}) \times V \text{ ml} \\ &= (10 / 1000 \text{ ml}) \times 3800 = 38 \text{ mg} \end{aligned}$$

هـ- بالنسبة الوزنية W/W أو بالنسبة الحجمية V/V :

من الممكن التعبير عن تركيز المحاليل بنسبة أوزان المذيب إلى المذاب أو بالنسبة بين حجميهما إذا كانت المحاليل سائلة. و تؤخذ نسبة الأوزان W/W بالقياس لما تحتويه 100 جم من المحلول المذيب من وزن بالجرامات لما تحتويها من المادة المذابة. في حين تمثل نسبة الحجم بعدد الملليترات من السائل المذاب في 100 مل من المحلول المذيب. و لأن النسبة المئوية هي جزء من مئة، فإن هذه النسب يعبر عنها كالتالي:

$$\text{a- } \% (\text{W/W}) = \frac{\text{وزن المادة المذابة بالجرامات}}{\text{وزن المادة المذيبة بالجرامات}} \times 100$$

$$\text{b- } \% (\text{V/V}) = \frac{\text{حجم السائل المذاب بالمليلتر}}{\text{حجم المحلول بالمليلتر}}$$

مثال (١٣):

احسب النسبة الحجمية لمحلول حضر بإضافة 50.0 من الكحول الميثيلي إلى 200 كل من الماء. مع الافتراض بأن هذه الحجم قابلة للإضافة ؟

الحل

$$\begin{aligned} \text{حجم المحلول الناتج} &= 200 + 50 = 250 \text{ مل} \\ \% (\text{V/V}) &= (50 / 250) \times 100 = 20\% \end{aligned}$$

مثال (١٤):

احسب النسبة الوزنية لمحلول حضر بإذابة 5 جم من نترات الفضة في 100 مل من الماء مفترضاً بأن كثافة الماء تساوي 1 جم ؟

الحل

$$\text{وزن المذيب} = \text{الحجم} \times \text{الكثافة}$$

$$= 100 = 1 \times 100 \text{ جم}$$

$$\text{وزن المحلول} = \text{وزن المذيب} + \text{وزن المذاب}$$

$$105 = 5 + 100 = \text{وزن المحلول}$$

$$\% (\text{W/W}) = (5 / 105) \times 100 = 4.76 \%$$

■ ثالثاً: وهناك تعابير أخرى للدلالة على تركيز المادة تستعمل في الكيمياء التحليلية لتسهيل إجراء الحسابات والحصول على نتائج أدق وأفضل و منها:

أ- التعبير عن التركيز بالدالة الأسية (بدلالة p):

يمكن التعبير عن تركيز مادة ما بقيمة اللوغاريتم السالب ($-\log_{10}$) للأساس عشرة بقيمة مولاريتها. وقد بدأت هذه الطريقة في الواقع أصلاً في التعبير عن تركيز أيون الهيدروجين في المحاليل المائية بدلالة pH (اللوغاريتم السالب للتركيز المولاري لأيون الهيدروجين) ثم أصبح من المفيد بعد ذلك استعمالها في التعبير عن التراكيز الأيونية والجزئية وثابت التفاعل والتعاقد والتحليل.

و يتم ذلك عندما تكون هذه التراكيز كبيرة جداً أو صغيرة جداً، فمثلاً يمكن أن يسمى المحلول الذي يحتوي على 5.846 جم من NaCl في اللتر من المحلول بأنه محلول 0.1 M (عشر مولاري) أو 0.1 N (عشر عياري) أو أنه المحلول الذي له معامل تسحيح (مت NaCl) قيمته 0.005846 جم بالمليتر أو (مت Cl^-) يساوي 0.003546 جم بالمليتر. فإذا افترضنا بأنه متأين كلياً، عندئذ:

$$pCl = -\log [Cl^-] = -\log 0.1 = 1$$

$$pNa = -\log [Na^+] = -\log 0.1 = 1$$

أما المحلول الذي يكون فيه تركيز Cl^- أي $[Cl^-]$ يساوي 2×10^{-5} فإن:

$$pCl = -\log 2 \times 10^{-5} = -(0.3010 - 5)$$

$$= 5 - 0.3010 = 4.6990$$

ب- الوزن المليمكافئ Milliequivalent weight

و المعامل العياري Titer (مت) يعبر عن الوزن المليمكافئ بالجرامات لمادة بالمختصر meq و يعرف بأنه الوزن المكافئ بالجرامات مقسوماً على 1000. وهو قيمة ملائمة جداً لأنه وزن المادة الموجودة في أو المكافئة لواحد مليلتر من محلول عياري 1N. لذلك فإنه وحدة مشتركة لكل من الحجم و الأوزان و تجعل من الممكن تحويل حجم من المحلول إلى وزنه المكافئ و وزن المادة إلى حجمها المكافئ من المحلول.

و من المفيد أن تعرف - عند تطبيق المليمكافئ - بأن حجم المحلول V مضروباً في العيارية يعطي عدد مليمكافئات الكاشف Reagent في ذلك الحجم من المحلول، و كذلك عدد الملليترات من محلول 1N المكافئة إلى حجم المحلول ذي العلاقة. و بعبارة أخرى فإن:

$$N \times V_{ml} = meq$$

أي أن عدد الملليترات من محلول 0.1N تساوي إلى $N \times V_{ml}$ أما العامل العياري (مت) و يرمز له بالحرف T مثلاً $T_{NaCl} = 0.005845$ جم/مل فهو يعني أن كل مللتر من (NaCl) يحتوي على 0.005845 جم من NaCl النقي جداً.

و بمعرفة عيارية أو مولارية المحلول يمكن حساب معاملته العياري، فمثلاً المعامل العياري لـ H_2SO_4 المولاري القياسي الذي يحتوي على 98.08 جم من الحامض في اللتر يساوي $T = 0.09808$ جم/مل و المعامل العياري لمحلول H_2SO_4 0.1N يساوي إلى:

$$T = \frac{98.08 \times 0.1}{1000 \times 2} = 0.004904 \text{ gm/ml}$$

و بمعرفة العيارية يمكن حساب المعامل العياري (مت) من الصيغة التالية:

$$\text{جم / مل} \frac{N \times \text{eq}}{1000} = T$$

حيث N عيارية المحلول و eq مكافئ المادة. كما يمكن التعبير عن المعامل العياري بالجرامات من المليلجرامات لمادة أخرى.

و هذا التعبير يعني أن كمية جرامات أو مليلجرامات المادة المعينة تكافئ كيميائياً 1 مل من المحلول المعطى. فمثلاً (مت) محلول $0.1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ معبراً عنه بجرامات هيدروكسيد البوتاسيوم يساوي إلى 0.00561 جم و هذا يعني أن واحد مل من محلول H_2SO_4 يتفاعل مع 0.00561 جم من KOH و هكذا فإن مت المحلول المعطى لتعيين مادة معينة يعبر عن 1 مل من المحلول القياسي:

يحسب (مت) المحلول القياسي لتعيين مادة معينة بالصيغة التالية:

$$\frac{\text{eq للمادة المعينة} \times N \text{ للمحلول القياسي}}{1000} = T$$

مثال (١٥):

عندما تكون عيارية محلول AgNO_3 تساوي 0.09827 فأوجد وزن AgNO_3 في 1 مل من المحلول أو وزن Cl^- المكافئ كيميائياً إلى واحد مل من محلول AgNO_3 .

الحل

إن معرفة هذه الأوزان هي (مت AgNO_3) و (مت Cl^-) لذلك المحلول على التعاقب و أن هذه الأخيرة تحسب بضرب العيارية بالوزن المليمكافئ (meq) لتلك المادة و هكذا يكون:

وزن AgNO_3 في المحلول = meq \times العيارية

$$= 0.01670 = 0.09827 \times 0.1699 \text{ جم}$$

وزن Cl^- في المحلول = meq \times العيارية

$$= 0.03546 \times 0.09827 = 0.003495 \text{ جم}$$

حيث meq لنترات الفضة و أيون الكلوريد تساوي 0.1699 و 0.03546 على التناوب.

ج- العيارية Titration :

هي عملية قياس حجم محلول يكافئ كيميائياً وزناً معروفاً لمادة قياسية أولية Primary standard أو وزناً لمكون في النموذج المراد تحليله. يقاس حجم المحلول من السحاحة بإضافته إلى حجم محلول معين من المادة المراد تسحيحها.

مثال (١٦):

أذيب نموذج وزنه 0.8178 جم من الفضة النقية كلياً (100%) في حامض النتريك و خفف المحلول إلى 100 مل بالضبط في فنية حجمية. احسب المعامل العياري (مت) و العيارية لـ Ag و المعامل العياري لمحلول الكلوريد.

الحل

١- يحسب المعامل العياري للفضة Ag مباشرة من وزن Ag و حجم العيارية أي أن:

$$0.8178/100 = 0.008178 \text{ جم Ag / مل}$$

٢- و تحسب العيارية من عدد الـ meq للفضة من المليلتر كما يلي:

$$0.8178/0.10788 = 7.575 \text{ Ag - meq / 100 ml}$$

$$(7.575 \text{ meq}) / (100 \text{ ml}) = 0.0757 \text{ ml/meq}$$

و تحسب المعامل العياري للـ Cl^- من ضرب العيارية بالـ meq

للكلوريد و هو 0.03546 كما يلي:

$$\text{ml/Cl} \text{ جم } 0.002685 = 0.0757 \times 0.03546$$

مثال (١٧):

يمكن أن يعاير محلول AgNO_3 مع المحلول القياسي الأولي لملح الطعام. فإذا احتاج 33.29 من محلول AgNO_3 إلى 0.2786 جم من NaCl نقاوته 99.92% فما هي عيارية محلول AgNO_3 المذكورة ؟

الحل

نتبع الخطوات التالية لتفهم طريقة الحل:

١- يحسب وزن NaCl من حاصل ضرب معامل نقاوته بوزنه:

$$0.2784 = 0.2786 \times 0.9992 \text{ جم NaCl الصافي.}$$

٢- يحسب عدد meq ملح الطعام

$$(0.2784)/(0.5846) = 4.762 \text{ meq}$$

و هكذا يظهر لنا من الحسابات بأن 33.29 مل من محلول AgNO_3 تكافئ 4.762 meq من NaCl .

٣- لما كانت العيارية عي عدد meq في المليلتر، إذن:

$$N = 4.762 / 33.29 = 0.1430$$

كما يمكن إيجادها من العلاقة التالية :

$$N_{\text{Ag}} \times V_{\text{Ag}} \text{ ml} \times \text{meq wt}_{\text{NaCl}} = \text{g Cl}$$

$$N_{\text{Ag}} \times 33.29 \times 0.05846 = 0.2784 = 0.2786 \times 0.9992$$

$$N_{\text{Ag}} = 0.1430$$

مثال (١٨)

احسب المعامل العياري لمحلول H_2SO_4 0.1N بواسطة NaOH .

الحل

$$T = \frac{N_{H_2SO_4} \times eq_{NaOH}}{1000} = \frac{0.1 \times 40}{1000} = 0.0040 \text{ H}_2\text{SO}_4 \text{ 0.1N}$$

و هذا يعني أن واحد مل من محلول H_2SO_4 0.1N يتعادل مع 0.0040 جم من NaOH.

مثال (١٩):

احسب مت محلول $AgNO_3$ 0.1N يتفاعل مع 0.005845 جم من NaCl.

الحل

$$0.005845 \text{ جم/مل} = \frac{0.1 \times 58.45}{1000} = \frac{N_{AgNO_3} \times eq_{NaCl}}{1000} = T$$

و هذا يعني أن 1 مل من محلول $AgNO_3$ يتفاعل مع 0.005845 جم من NaCl.

مثال (٢٠):

يمكن معايرة محلول بواسطة محلول معلوم التركيز. فإذا وضعت 50 مل من محلول كلوريد عياريته 0.1044N في قنينة مخروطية بواسطة الماصة ثم عياريته بواسطة 47.84 مل من محلول $AgNO_3$ فما هي عيارية محلول $AgNO_3$ ؟

الحل

إن المعادلة العامة لمثل هذه الحسابات هي - كما سبق - $N_1V_1 = N_2V_2$ حيث N_1 و V_1 هما حجم و عيارية المحلول الأول و N_2 و V_2 حجم و عيارية المحلول الثاني.

إن هذه المعادلة تطبق على حسابات تخفيف المحاليل مثلما تطبق على حسابات العيارية - كما سنرى - و يمكن التعبير عن التراكيز بالمولارية أو

العيارية أو المعامل العياري أو أي تعبير آخر عن التركيز على أن يعبر عن التركيزين في طرفي المعادلة بنفس المصطلح.

فإذا علمنا أن حاصل ضرب الحجم × العيارية لمحلول يعطينا عدد الـ meq الموجودة في حجم معين من المحلول و بأن 50 مل من محلول الكلوريد تحتوي على نفس عدد الـ meq من $AgNO_3$ التي تحويها 47.84 مل منه فإنه يمكن القول بأن

$$N_{AgNO_3} \times V_{AgNO_3} = meq_{AgNO_3}$$

$$N_{Cl^-} \times V_{Cl^-} = meq_{Cl^-}$$

$$meq_{AgNO_3} = meq_{Cl^-} \quad \text{و لما كان}$$

$$N_{AgNO_3} \times V_{AgNO_3} = N_{Cl^-} \times V_{Cl^-}$$

$$N_{AgNO_3} \times 47.84 = 0.1044 \times 50$$

$$N_{AgNO_3} = \frac{50 \times 0.1044}{47.84} = 0.1090$$

مثال (٢١):

إذا كانت عيارية محلول تساوي 0.09242N فما هو الحجم الذي يجب أن يخفف منه إلى 500 مل للحصول على محلول عياريته 0.05N .

الحل

بالتعويض في المعادلة : $N_1V_1 = N_2V_2$

$$0.09242 \times V_1 = 0.05 \times 500$$

$$V_1 = (500 \times 0.05) / 0.09242 = 270.4 \text{ ml}$$

أي أنه يجب أن نأخذ حجماً مقداره 270.4 مل من المحلول الذي عياريته 0.09242N و نخففه بالماء المقطر إلى 500 مل في قنينة حجمية. و يعني تركيز المحلول - كما قدمنا سابقاً - بأنه كمية المادة المذابة أو وزنها مقدراً بالمولات أو المكافئات الجرامية مذابة في وحدة الحجم (التر) و عندها يكون المحلول مولاري

في الحالة الأولى و عياري في الحالة الثانية. و من أجل تحويل القياس العياري إلى مولاري و العكس لا بد و أن نتوصل إلى علاقة رياضية نشقها مما سبق و بيناه من علاقات أشرنا إليها في وقتها. فمن:

١. تعريف المولارية نجد أن:

$$M \times V \times M_{mwt} = W_g \quad (1)$$

$$\therefore M = W_g / (V \times M_{mwt})$$

٢. تعريف العيارية نجد أن:

$$N \times V \times \text{meq wt} = W_g \quad (2)$$

$$\therefore N = W_g / (V \times \text{meq wt})$$

$$\therefore (1) = (2)$$

و بالتعويض:

$$\therefore M \times V \times M_{mwt} = N \times V \times \text{meq wt}$$

أو أن :

$$M \times M_{mwt} = N \times (M_{mwt}) / n$$

$$\therefore nM = N$$

مثال (٢٢):

احسب مولارية محلول $Al_2(SO_4)_3$ الذي عياريته 0.3 N.

الحل

$$nM = N$$

$$M = N / n = 0.3 / 6 = 0.05$$

و هي مولارية المحلول.

مثال (٢٣):

احسب عيارية محلول $Bi(NO_3)_3$ الذي مولارية المحلول 0.2M.

الحل

بما أن المكافئ الجرامي للملح يساوي $1/3$ وزنه الجزيئي و تطبيقاً للعلاقة العامة
 $nM = N$, $\therefore N = 0.2 \times 3 = 0.6 \text{ N}$

و في تحويل نسبة تركيز المحلول إلى عيارية أو مولارية فإننا يجب أن نأخذ
بنظر الاعتبار الوزن النوعي (الكثافة) للمحلول. فمن المعروف بأنه إذا كان وزن
المادة W و حجمها V فإن كثافتها d أو أي متغير من متغيراتها تحسب كما يلي:
 $d = W / V$, $\therefore V = W / d$, $\therefore W = d V$

و لنأخذ مثلاً لهذه التحويلات و استعمالها في حساباتها على أن نقارن ذلك
باستخدام العلاقات الرياضية التي مرت بنا.

مثال (٢٤):

احسب عيارية محلول من حامض الكبريتيك نسبة الحامض فيه 20%.

الحل

يجب أولاً أن نجد من الجداول المتوفرة في الكتب الكثافة أو الوزن النوعي
للمحلول الذي تشكل نسبة حامض الكبريتيك فيه 20% و سنجد أنها تساوي 1.14
و من ثم يجب أن نحسب حجم 100 جم من المحلول الذي نسبة H_2SO_4 فيه
تساوي 20%.

$$V = W / d \quad \text{و حيث أن}$$

$$\therefore V = 87.7 \text{ ml}$$

الآن يجب أن نحسب عدد الجرامات (x) من H_2SO_4 في لتر واحد من
المحلول الذي يحتوي 20% من H_2SO_4 .

$$x = (20 \times 1000) / 87.7 = 228 \text{ g}$$

و بمعرفة عدد الجرامات نستطيع أن نحسب عدد المكافئات الجرامية لهذا الوزن
من حامض الكبريتيك الذي وزنه المكافئ $1/2$ وزنه الجزيئي ($98/2 = 49$).

$$N = \frac{\text{وزن المذاب} / \text{لتر}}{\text{الوزن المكافئ}} = 238/49 = 4.65$$

و على هذا فإن حامض الكبريتيك الذي يحتوي على 20% منه هو محلول عياريته 4.65N أما مولارته M فإنها تطبيقاً للعلاقة :

$$M = N/2 = 4.65/2 = 2.23$$

و إذا استخدمنا العلاقات التي أشرنا إليها -التالية- فسنحصل على نفس النتيجة كالتالي:

$$N \times V \times \text{meq wt} = W_g$$

$$N \times 1000 \times 0.049 = W_g = dV$$

$$N \times 1000 \times 0.049 = 200 \times 1.14$$

$$\therefore N = (200 \times 14) / (1000 \times 0.049) = 4.65N$$

$$N = nM$$

$$\therefore M = N/n = 4.65/2 = 2.23$$

و نجد أن المحاليل القياسية للأحماض مثل 0.1N HCl أو 0.1N H₂SO₄

تحضر بتخفيف حجوم معينة من محاليلها المركزة التي يجب حسابها مقدماً و يتم حساب الحجم الذي يجب أن يخفف له بالاستعانة بكثافة الحامض و تركيزه في المحلول.

و بعد أن يحضر الحامض المخفف بموجب الحسابات الأولية تجرى مقياسته أو معايرته بالعيارية ضد محلول عياري لقاعدة مضبوطة أو كاربونات الصوديوم و لإيضاح الحسابات هذه مع مقارنة بطريقة الحسابات الأخرى كما فعلنا في المثال السابق نأخذ المثال التالي.

مثال (٢٥):

حدد عدد السنتمترات المكعبة (مليلترات) من حامض الكبريتيك المركز

الذي كثافته (وزنه النوعي) 1.84 الذي تكون فيه نسبة H₂SO₄ مساوياً إلى 96%

اللازمة لتحضير 5 لترات من حامض الكبريتيك الذي عياريته 0.1N.

الحل

يجب أولاً أن نحسب عدد جرامات H_2SO_4 اللامائية اللازمة لتحضير الحجم المطلوب من المحلول الذي عياريته 0.1N و بما أن الوزن المكافئ للحامض يساوي 1/2 وزنه الجزيئي (49) فإن تحضير لتر واحد من محلول 0.1N يستلزم أن يحتوي على 0.1N المكافئ الجرامي. و أن الكمية اللازمة لتحضير خمسة لترات من 0.1N تساوي :

$$0.1 \times 49 \times 5 = 26 \text{ g}$$

ثم نحول وزن المحلول الذي يحتوي 96% من H_2SO_4 إلى الحجم المقابل له كالتالي:

$$V = W / d = 26 / 1.84 = 14 \text{ ml}$$

و لكي يتم تحضير 5 لتر من محلول حامض الكبريتيك الذي عياريته 0.1N باستعمال الحامض المركز الذي يحتوي على 96% من H_2SO_4 و وزنه النوعي 1.84 نحتاج إلى 14 سم³ يضاف إليها الماء ليصبح حجمها 5 لتر. و لحل المسألة بطريقة أسهل و أسرع نستخدم العلاقات الرياضية التي تعلمناها سابقاً كالتالي:

$$N \times V \times \text{meq wt} = W_g$$

و بالتعويض عن W_g ينتج :

$$N \times V \times \text{meq wt} = W_g = (V \times d) 96 / 100$$

$$\therefore 0.1 \times 5000 \times 49 / (100) = W_g = V_{ml} \times 1.84 \times 49 / (100)$$

$$V_{ml} = (0.1 \times 5 \times 49 \times 1000) / (1.84 \times 96) = 14 \text{ ml}$$

و بعد أن علمنا كيفية حساب الحجم اللازمة لتخفيف المحاليل ذات العيارية المعلومة إلى عيارية أخرى مع تغيير حجم المحلول أو إيجاد عيارية محلول معروف الحجم، إضافة لاستعمال الوزن النوعي فإننا سننظر الآن في بعض الأمثلة

الحسابية التي نتعلم منها كيفية حساب الحجوم اللازمة لتخفيف المحاليل التي تحتوي على نسبة مئوية من التركيز إلى نسب أخرى.

مثال (٢٦):

احسب النسب الوزنية و الحجمية التي يمكن أن يمزج بها حامض النتريك الذي تركيزه 54% (الوزن النوعي 1.33) مع حامض النتريك الذي تركيزه 14% (الوزن النوعي 1.08) ليعطي محلولاً تركيزه 20%.

الحل

لنعبر عن وزن المحلول الأول بـ (x) و لوزن المحلول الثاني بـ (y) و عليه فيكون مجموع وزن المزيج (x + y) جم.

لنحسب الآن عدد جرامات HNO₃ غير المائية الموجودة في x جم من المحلول الذي فيه نسبة HNO₃ = 54%.

إن 100 جم من هذا الحامض تحتوي على 54 جم، و عليه فالجرام الواحد يحتوي على $\frac{54x}{100}$ جم HNO₃ و على نفس الطريقة نجد أن y جم من 14% من

الحامض تحتوي على $\frac{14y}{100}$ جم HNO₃ و أن (x + y) جم من 20% من المحلول (المزيج) يحتوي على $\frac{20(x+y)}{100}$ جم من HNO₃.

حيث أن كمية HNO₃ يجب أن تكون متساوية في الحالتين :

$$\frac{14}{100} y + \frac{54}{100} x = \frac{20}{100} (x + y)$$

$$54x + 14y = 20x + 20y$$

$$\therefore \frac{x}{y} = \frac{20-14}{54-20} = \frac{6}{34}$$

و هكذا يظهر من حساباتنا أنه لأجل تحضير محلول من حامض النتريك نسبته فيه 20% من مزج حجوم منه تركيزه في الأول منها 54% و في الثاني

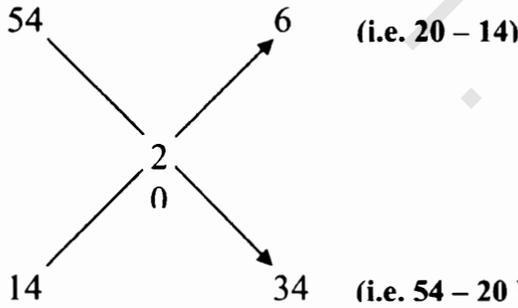
14% فإننا يجب أن نمزج ستة أجزاء بالوزن من الأول مع 34 جزء بالوزن من الثاني. و النسب بالحجم من الممكن حسابها كالاتي :

حجم 6 جم من الحامض الذي نسبته 96% = $(6/1.33) = 4.5$ مل
حجم 34 من الحامض الذي نسبته 14% = $(34/1.018) = 31.5$ مل
و عليه فإن مزج حجم قدره 4.5 مل من حامض النتريك الذي نسبته منه 96% مع 31.5 مل من الحامض الذي نسبته منه 14% يعطي محلولاً من حامض النتريك الذي تكون نسبته فيه 20%. و إذا كانت نسبة حجوم المحاليل اللازمة للمزج معروفة فمن السهل حساب حجم أحدهما و هو اللازم للمزج مع الحجم المعروف الأخر.

فإن كان لدينا 100 مل من محلول حامض النتريك على سبيل المثال، الذي نسبته فيه 54% فإننا يجب أن نضيف إليها 700 مل من محلول حامض النتريك الذي نسبته فيه 14%.

$$(31.5 \times 100) / 4.5 = 700 \text{ ml}$$

و يسهل عملياً حساب نسب المحاليل الوزنية الممتزجة باستعمال العلاقة البيئية التي يظهرها الشكل التالي:



حيث نكتب على اليسار نسب التركيز للمحاليل الأصلية أحدهما على الأخر. و يكتب التركيز النهائي للمزيج في المركز. و على الجهة اليمنى نكتب الفرق بين التركيز النهائي و الأولى بحيث نطرح دائماً الأصغر من الأكبر حيث يمثل كل فرق وزن المحلول الذي نسبة تركيزه كتبت باتجاهه أفقياً. و حي المثال هذا يظهر

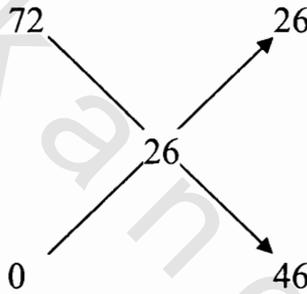
لنا بأننا نحتاج إلى 6 أجزاء بالوزن من المحلول الأول و 34 جزء بالوزن من المحلول الثاني لنحصل على الحجم المطلوب.

مثال (٢٧):

احسب وزن الماء اللازم إضافته إلى 100 مل من 72% من حامض الكبريتيك (وزنه النوعي 1.63) للحصول على محلول حامض تكون نسبة الحامض 26%.

الحل

نستعمل نفس الطريقة التي شرحناها في الشكل السابق لنجد الأوزان النسبية.



و عليه فإننا يجب أن نأخذ 46 جزء من الماء و نمزجها مع 26 جزء من المحلول الذي نسبة الحامض فيه 72% بالوزن.

نستطيع الآن بعد حصولنا على المعلومات السابقة أن نحول النسب الوزنية إلى النسب بالحجوم:

$$\frac{V_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{V_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{\frac{36}{1.63}}{\frac{46}{1}} = 16 / 46$$

و بالنسب فإننا يجب أن :

نضيف 46 مل من الماء إلى 16 مل من H_2SO_4

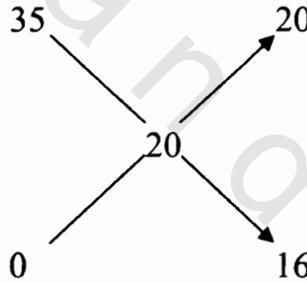
نضيف x مل من الماء إلى 100 من H_2SO_4
 $\therefore x = (46 \times 100) / 16 = 290 \text{ ml}$

مثال (٢٨):

كم من الماء يجب أن يضاف إلى 200 مل من حامض الهيدروكلوريك الذي وزنه النوعي 1.18 ليصبح الوزن النوعي للحامض 1.10؟

الحل

يشابه هذا المثال الأمثلة السابقة فيما عدا أننا لم نعط نسبة التركيز. و في هذه الحالة يجب أن نجدها من الجداول ذات العلاقة التي يظهر منها أن نسبة تركيز حامض الهيدروكلوريك الذي وزنه النوعي 1.18 تكون 36% و الذي وزنه النوعي 1.10 تكون نسبة تركيزه 20%. و إذا ما عرفنا ذلك نستعمل نفس طريقة الحل السابقة.



و على ذلك فإن 16 جم من الماء يجب أن تضاف إلى 20 جم من محلول الحامض الذي وزنه النوعي 1.18 و لغرض حساب الحجم المطلوب نحول الأوزان إليها بقسمتها على الكثافة أو الوزن النوعي و هكذا يكون حجم الماء المضاف = $16/1 = 16$ مل.

و يكون حجم الحامض الذي نضيف إليه الماء $(20 / 1.18) = 17$ مل.

الآن نستطيع أن نحسب كمية الماء x التي يجب أن نضيفها إلى الحامض

بالمقارنة كالتالي:

$$\therefore x = (16 \times 200) / 17 = 190 \text{ ml}$$

د- تطبيق المعامل العياري (مت) لمحلول:

إن استعمال المعامل العياري مفيد في إجراء الحسابات العيارية و ذلك لاختصار الوقت في حساب النسب المئوية كمكونات النموذج. خصوصاً عند إجراء عدد كبير من العيارية الروتينية في نفس النوع. حيث يضرب دائماً الحجم النازل من السحاحة في الـ (مت) المعروف سلفاً فيعطي وزن المادة مباشرة.

مثال (٢٩):

أذيب وزن مقداره 0.6472 من سبيكة فضة و عاير المحلول إلى نقطة التكافؤ بـ 27.90 مل من محلول الثاوسيانات الذي له معامل عيارية مقداره 0.0955 جم/مل فما هي النسبة المئوية للفضة في النموذج؟

الحل

$$\text{وزن الفضة} = V \times \text{مت} = 0.0955 \times 27.90 = 0.2664 \text{ جم}$$

$$\text{النسبة المئوية للفضة} = 100 \times \frac{0.2664}{0.6472} = 41.17\% \text{ فضة}$$

و من الواضح أنه يمكن دمج الخطوتين السالفتين في خطوة واحدة:

$$\text{الفضة \%} = \frac{\text{وزن الفضة}}{\text{وزن النموذج}} \times 100$$

$$\text{الفضة \%} = \frac{\text{حجم المعايرة} \times \text{مت}}{\text{وزن النموذج}} \times 100 = 100 \times \frac{0.0955 \times 27.90}{0.6472}$$

$$= 41.17\% \text{ فضة.}$$

هـ- تحضير محاليل قياسية تقريبية

Preparation of Approximately Standard solution

في الكثير من الحالات تقتضي ضرورة العمل تحضير محاليل قياسية من المنتجات التجارية مثل الأحماض و القواعد المركزة. و تعطي المعلومات الموجودة على هذه المواد نسب التركيز المئوية التقريبية لمحتوياتها. و من معرفة هذه النسب التقريبية و الأوزان النوعية لهذه المحاليل يمكن حساب حجم المحتويات المطلوبة لتحضير محلول أية قوة أو تركيز يرغب منه بحدود دقيقة من النسب المئوية للمكونات و الوزن النوعي.

و يعطينا الجدول التالي مواصفات بعض المواد القياسية:

الاسم التجاري	صيغة المادة	الوزن النوعي التقريبي	النسبة المئوية التقريبية للمادة	العيارة التقريبية	المولارية التقريبية	الحجم التقريبي اللازم لتحضير لتر من محلول 1 N
حامض الخليك الثلجي glacialacetic acid	CH_3COOH H	1.05	99.5	17.5	17.5	57
حامض الهيدروكلوريك	HCl	1.2	37	12	12	82
حامض النيتريك	HNO_3	1.42	72	16		63
حامض الفوسفوريك	H_3PO_4	1.69	85	15	تعتمد على pH في نقطة	

	النهاية					
27	37	37	98	1.84	H ₂ SO ₄	حامض الكبريتيك
67	15	15	28	0.90	NH ₃	هيدروكسيد الأمونيوم

و توجز الخطوات التالية و إتباعها طريقة عمل محلول تقريبي معلوم العيارية من محلول مركز لحامض أو قاعدة باستعمال الوزن النوعي و النسبة المئوية للمكون:

أولاً: نحسب وزن المادة في لتر من المحلول بضرب الوزن النوعي بـ 1000 وذلك للحصول على عدد جرامات المحلول في كل لتر. ثم نضرب هذه النتيجة بالنسبة المئوية للمكون حيث تحول النسبة إلى كسر عشري decimal.

و بربط هاتين العمليتين و باستعمال حامض HCl المركز كمثال نحصل تقريباً على:

1000 مل $\times 12 \times 0.37 = 445$ جم HCl / لتر HCl مركز (حيث 1.2 هي الوزن النوعي و 0.37 هي النسبة المئوية لـ HCl محولة إلى كسر عشري).

ثانياً: نقسم وزن المادة في كل لتر على الوزن المكافئ لها للحصول على العيارية التقريبية فلـ HCl نقسم 445 على وزنه المكافئ 36.5 .

$$N_{12.2} = 445/36.5 \quad \text{تقريباً}$$

ثالثاً: نطبق معادلة التخفيف :

$$V_1N_1=V_2N_2$$

و ذلك بالتعويض عن العيارية المحسوبة و الحجم المراد تحضيره من المحلول الجديد (لتر) للحصول على حجم المحلول المركز الذي يجب أخذه و تخفيفه إلى لتر.

$$\therefore V_1 \times 12.2N = 1000 \text{ ml} \times 1N$$

$\therefore V_1 = 1000/12.2 = 82 \text{ ml}$ من محلول الحامض المركز يجب أخذه و تخفيفه إلى 1000 مل بالماء المقطر للحصول على محلول HCl عياريته 1 N تقريباً.

مثال (٢٨):

احسب حجم H_2SO_4 المركز المطلوب لتحضير 200 مل من محلول حامض H_2SO_4 الذي عياريته 0.1 N.

الحل

(أ) الوزن النوعي لحامض الكبريتيك المركز يساوي 1.82 و نسبته المئوية هي 0.98 .

و إذن فإن وزن H_2SO_4 في كل لتر من محلوله المركز يساوي $1000 \times 0.98 \times 1.82 = 1800$ جم محلول/لتر.

(ب) نقسم عدد الجرامات من (أ) على الوزن المكافئ للحامض $49 = 1800/36.8$ N تقريباً.

(ج) نطبق المعادلة العامة للتخفيف :

$$V_1N_1 = V_2N_2$$

$$36.8 N \times 0.3 N = V_1 \times 200$$

$$V_1 = (200 \times 0.3)/36.8 = 1.63 \text{ مل تقريباً.}$$

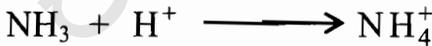
و إذن فعلينا أن نخفف ما يقرب من 1.6 مل بالماء المقطر إلى 200 مل للحصول على محلول عياريته التقريبية 0.3N.

مثال (٢٩):

ما هو حجم الأمونيا المركزة (هيدروكسيد الأمونيوم) المطلوب لعمل 500 مل من محلول 0.1N من الأمونيا .

الحل

بما أن الأمونيا NH_3 قاعدة أحادية التكافؤ تتفاعل مع أيون هيدروجين واحد



و أن وزن الأمونيا في لتر واحد من محلولها المركز يساوي $0.9 \times 1000 \times 0.28 = 252$ جم.

إذن العيارية التقريبية :

$$\frac{\text{الوزن في اللتر}}{\text{الوزن المكافئ}} = \frac{252}{17} = 14.8 \text{ N أو } 15 \text{ N تقريباً.}$$

إذن الحجم المطلوب محسوباً من تطبيق :

$$V_1 N_1 = V_2 N_2$$

$$0.1 \times 15 = 500 \times V_1$$

$$3.33 = \frac{500 \times 0.1}{15} = V_1 \text{ مل تقريباً.}$$

أي أن المحاليل المحضرة من المحاليل التجارية المركزة تتغير نوعاً ما في

القوة و لذا يجب معايرتها مع محلول قياسي أو محلول قياسي أولي ملائم قبل استخدامها للمعايرة التحليلية عندما يتطلب الأمر دقة عالية.

تفاعلات التحليل الحجمي و الدلائل المستعملة في التحليلات الحجمية

Reactions and Indicators used in volumetric Analysis is

تشتمل طرق التحليل الحجمي على نوعين من التفاعلات الكيميائية أولهما

هي التفاعلات التي لا يحدث فيها تغير في تكافؤ المواد المتفاعلة و تتضمن

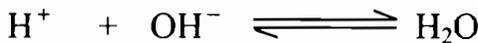
تفاعلات التعادل Neutralization و تفاعلات الترسيب Precipitation reactions التي تتضمن تكوين رواسب بسيطة و معقدة.

و ثانيهما التفاعلات التي يحدث فيها تغير في تكافؤ المواد المتفاعلة أو انتقال في الالكترونات و تضم هذه التفاعلات الأوكسدة و الاختزال و هي التفاعلات التي يصاحبها تغير في أعداد التأكسد للعناصر كما تشمل التفاعلات التي يتم بمقتضاها انتقال الالكترونات بين المواد المتفاعلة.

طريقة التحليل الحجمي بالتعادل Neutralization methods

المقصود بالتعادل هنا تكوين ملح و ماء في نهاية التفاعل. و تشمل هذه الطريقة كافة التحليلات الحجمية المعتمدة على أساس تعادل القواعد المنفردة أو الناتجة من التحليل المائي للأملاح المتكونة من تفاعل أحماض ضعيفة و قواعد قوية مع أحماض قياسية و هو ما نسميه بالطريقة الحامضية Acidimetry، و كذلك تشمل معادلة الأحماض المنفردة أو المتكونة من التحلل المائي للأملاح الناتجة من تفاعل قواعد ضعيفة و أحماض قوية مع قواعد قياسية و هو ما يسمى بالطريقة القلوية Alkalimetry.

و هكذا فإن هذه التفاعلات في الأصل تعني اتحاد أيونات الهيدروجين بأيونات الهيدروكسيل و هو ما يعبر عنه أو ينطبق عليه التفاعل العام:

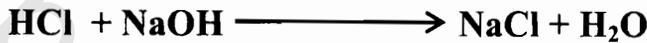


ففي عملية المعايرة بإضافة محلول حامض إلى محلول قاعدة تتحد أيونات OH^{-} مع أيونات H^{+} لتكوين الماء، و بذلك ينخفض تركيز أيونات OH^{-} في نفس الوقت الذي ينخفض فيه pH للمحلول.

و نجد أن في حالة التعادل و عند نقطة انتهاء التفاعل التي يظهرها لنا الدليل يكون pH مساو 7. أما في غير هذه الحالة فإن تركيز OH^{-} في المحلول تعني أن

pH المحلول <7 بينما أن زيادة تركيز H^+ في المحلول تعني أن pH المحلول >7.

و يتبين أن قيمة pH المحلول عند نقطة انتهاء التفاعل تعتمد من حيث الأساس على طبيعة و تركيز محاليل المواد المتفاعلة. فحين يعاير محلول حامضي قوي مع محلول قاعدة قوية كما في التفاعل التالي:



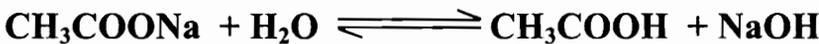
فإن كمية القاعدة المضافة تكافئ كمية الحامض الذي أضيفت إليه بالمعايرة و في هذه الحالة (عند نقطة التعادل) سيكون المحلول محتوياً على ملح الطعام و الماء فقط المتكونين كنتيجة لانتهاء التفاعل بين المواد الداخلة فيه دون زيادة من الأحماض أو القاعدة أو أيا منهما.

و المحاليل المائية الناتجة من تفاعل الأحماض القوية و القواعد القوية لا تتحلل مائياً unhydrolyzed و على ذلك فإن محاليلها المائية متعادلة يكون فيها pH مساوياً إلى 7 و نحصل على نفس النتيجة من دون شك فيما لو سحنا العكس في المواد التي ذكرناها.

و عندما يصح نظرياً و عملياً ما ثبتناه في أعلاه بالنسبة لتفاعلات الأحماض و القواعد القوية فإن الأحماض الضعيفة كحامض الخليك عند معايرتها مع هيدروكسيد الصوديوم كقاعدة تمر في التفاعلات التالية:



و في نقطة اتزان التفاعل فإن المحلول سيكون محتوياً على خلات الصوديوم التي تتحلل مائياً Hydrolyzed مع الماء الناتج من التفاعل أو المتواجد فيه كما يلي:



و بالتالي فإن التحلل المائي Hydrolysis هو تفاعل عكسي لتفاعلات التعادل. و في مثل هذه التفاعلات - العكسية - لا يستمر التفاعل حتى نهايته و نقطة الاتزان أو المكافئة فإن المحلول و على عكس ما كان عليه التفاعل المتعادل يحتوي على جزء أو نسبة من المواد الداخلة في التفاعل و الناتجة منه تحددها ظروف التفاعل من تراكيز و حرارة و ضغط.

و في جميع الحالات فإنه و لغرض معرفة نقطة التعادل أو انتهاء التفاعل ينبغي أن نستعمل بعض الأصباغ أو المواد الكيميائية التي تتأثر و تكون حساسة في تركيبها بحيث تعطي المحاليل المختلفة ألواناً معينة تتوقف على حالته من حيث أنها متأينة أو غير متأينة باعتبار هذه المواد عضوية او قواعد عضوية ضعيفة تكون فيها الجزيئة غير المتأينة متميزة في لونها عن أيوناتها عند تأينها - و تسمى هذه المواد بالدلائل Indicators.

و قديماً عرف منها عباد الشمس و الكركم Turmeric. و لا تقتصر الأدلة بكونها نباتية الأصل كالتي ذكرنا بعض أمثلتها و إنما تطلبت الحاجة الماسة و الدقة في العمل اكتشاف مواد أخرى تستخدم لنفس الغرض تم تحضير العديد منها تخليقياً Synthetic من أمثال الفينولفتالين و المثيل البرتقالي و المثيل الأحمر و غيرها.

و من دراسة الخطوط البيانية لمعايرة الأحماض و القواعد باختلاف قواها مع استخدام الأدلة يظهر لنا بأن أهم ما تتميز به مجموعة الدلائل الحامضية و القلوية هو أن التغيير من اللون الحامضي الغالب إلى اللون القلوي لا يكون فجائياً قطعياً Not sudden and abrupt و لكن هذا التغيير يحدث خلال قدر محدود من تركيز الأيون الهيدروجيني - في حوالي وحدتين من وحدات pH عادة.

و يسمى باسم مرحلة تغيير لون الدليل أو المدى الهيدروجيني للدليل. و هو يختلف من دليل لأخر و من هنا فمن اللازم أن يختار الدليل المناسب ذو اللون

المتميز عند الـ pH القريب من القراءة التي نحصل عندها على نقطة انتهاء التفاعل.

إن ثوابت تأين العديد من الأدلة معروفة و محسوبة بدقة. و لهذا فإن من السهولة معرفة المدى الذي يمكن أن يستعمل فيه الدليل و حامضية المحلول المستعمل فيه الدليل بحده الأعلى و الأدنى ($pH = 0 - 12$) و يظهر مما تقدم بأن اختيار الدليل المناسب في عملية المعايرة بين حامض و قاعدة معينين يعتمد على القيمتين التاليتين:

١. تركيز أيونات الهيدروجين H^+ (أي pH المحلول) الذي يتحول عنده لون الدليل.
٢. تركيز أيونات الهيدروجين في المحلول الناتج من إضافة مقدارين متكافئين من الحامض و القاعدة.

Precipitation Reaction Methods

هي تفاعلات يعتمد انتهاء التفاعل فيها على تمام ترسيب المادة. و في أغلب الأحيان يكون الراسب المتكون بسيطاً يعتمد في أنواعه على الأيونات المتفاعلة التي هي ليست أيونات الهيدروجين و أيونات الهيدروكسيل مثل ما يحدث عند معايرة نترات الفضة مع كلوريد الصوديوم.



و قد يتفاعل الراسب بعد تكوينه مع المادة المرسبة مكوناً أيونات معقدة كما يحدث عندما يترسب سيانيد الفضة الأبيض اللون من معايرة نترات الفضة مع سيانيد البوتاسيوم. حيث يذوب سيانيد الفضة في وفر من سيانيد البوتاسيوم مكوناً سيانيد الفضة البوتاسيومي.



و في جميع هذه التفاعلات لا تعاني الأيونات المتحددة لتكوين راسب من أي تغيير في تكافؤاتها، و لأن نترات الفضة تستعمل كمرسب في أهم عمليات الترسيب في التحليل الحجمي، لذلك سميت باسم (عمليات التحليل الفضي Argentimetric processes) و من أمثلة هذه العمليات تقدير الهاليدات بترسيبها على صورة هاليدات الفضة، و ذلك بمعايرة محاليل قياسية لنترات الفضة مع محاليل المعينة بوجود الدليل المناسب.

و يمكن أن تتم هذه التقديرات بطريقتين:

(أ) الطرق المباشرة Direct method:

و هي عمليات المعايرة التي يتم بموجبها إضافة محلول نترات الفضة - Titrant - إلى المحلول المجهول لحين الوصول إلى نقطة انتهاء التفاعل، و تشمل الطرق المعروفة التالية:

(١) طريقة مور Mohr's method:

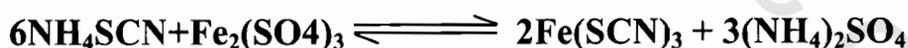
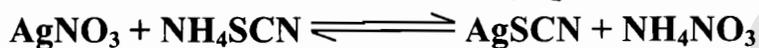
و يكثر استعمالها لمعايرة أيوني الكلوريد و البروميد بمحلول قياسي من نترات الفضة و استعمال كرومات البوتاسيوم كدليل. و يستند في استعمال هذا الدليل بتعيين نقطة انتهاء التفاعل على تكوين راسب ذي لون يتميز عن لون الراسب الأصلي. كما يجب أن يراعى في استعمال الدليل حموضة الوسط الذي يتم فيه التفاعل و يفضل أن تكون قيمة pH المحلول بين 7-10.

(٢) طريقة فاجان Fajan's method

و هي طريقة معايرة مباشرة تعتمد على إضافة دلائل الامتزاز Adsorption Indicators تعطي لوناً مميزاً لسطح الراسب يشير اختفاء لونه أو ظهوره إلى نقطة انتهاء التفاعل. و من الدلائل المستعملة في طرق فاين هذه، الصبغة العضوية المعروفة باسم الفلورسين Fluorescein.

(ب) الطرق غير المباشرة Indirect methods:

و هي الطرق التي تعتمد على تكوين المعقدات الملونة و تشمل طريقة واحدة و هي طريقة فولهارد Volhard's method التي يستعمل فيها محلول ثايوسيانات البوتاسيوم أو الأمونيوم القياسي في معايرة أيون الفضة باستعمال ملح حديدك في وسط حامضي قوي منعاً لتحلل مركبات الحديدك المستعملة كدليل في عملية المعايرة هذه لأنه يكون لوناً أحمر مع أي زيادة من الثايوسيانات.



و تستعمل نفس المحاليل القياسية من نترات الفضة و الثايوسيانات في تقدير البروميد و اليوديد و السيانيد و الفضة.

و تتم الطريقة غير المباشرة هذه لتعيين الهاليدات بإضافة زيادة عن الحجم المطلوب من محلول نترات الفضة القياسي و من ثم تستخدم المعايرة العكسية

(Back titration) مع محلول الثايوسيانات القياسي لتعيين كمية الزيادة من محلول نترات الفضة المضافة.

و يحتوي الجدول التالي على أهم الدلائل المستعملة في تفاعلات الترسيب:

الاستخدام	التغير في اللون		طريقة التحضير	الدليل
	إلى	من		
يضاف الدليل إلى محلول الكلوريد أو البروميد لمعايرته مع محلول نترات الفضة حينما يكون المحلولان متعادلين	أحمر	أصفر	يذاب 5 جم في 100 مل من الماء المقطر	كرومات البوتاسيوم
يضاف الدليل إلى محلول نترات الفضة المحمضة بحامض النتريك لمعايرته مع محلول الثايوسيانات	أحمر	أبيض	يغلى محلول مشبع من كبريتات الحديدوز مع نصف حجمه من حامض النتريك المركز حتى انقطاع تصاعد NO_2	كبريتات الحديدك أو نترات الحديدك
يضاف الدليل إلى محلول متعادل من الكلوريد أو البروميد أو (الثيوسيانات) لمعايرته مع نترات الفضة و يمكن استخدامه مع الهاليد	أحمر وردي	أصفر مخضر	يذاب 0.1 جم من المادة في 100 مل من الكحول (70%) أو يذاب 0.1 جم من الملح الصوديومي في 100 مل من الماء.	الفلورسين

<p>الحامضي بعد معادلته بزيادة قليلة من خلاص الصوديوم و يصلح لمعايرة المحاليل المخففة إلى ما بين 0.05 N - 0.005 N</p>				
--	--	--	--	--

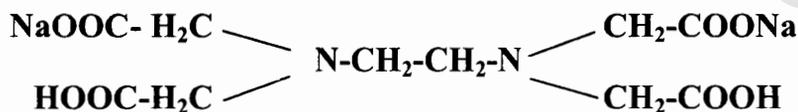
طرق التحليل الحجمي بتكوين معقدات:

Complex Formation Reaction

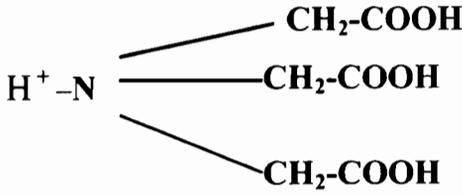
و إضافة إلى تكوين المعقدات التي سبق ذكرها في عمليات الترسيب، يستفاد من الأيونات أو الجزيئات المحتوية على زوج واحد من الإلكترونات المنفردة - أيونات أو الجزيئات المعاضدة Ligand كجزيئات الماء و الأمونيا و أيونات الكلوريد - القابلة لتكوين رابطة بين الجزيئات أو الأيونات التي تهبها - الواهبة - و الأيونات الفلزية المستقبلية لهذه الإلكترونات مكونة معقدات تناسقية.

ومن الكواشف الشائعة الاستعمال في التحليل الكمي لتكوين المعقدات المخيلية التي أحدثت تطوراً سريعاً إضافة إلى دقة النتائج المستحصلة ما يلي :

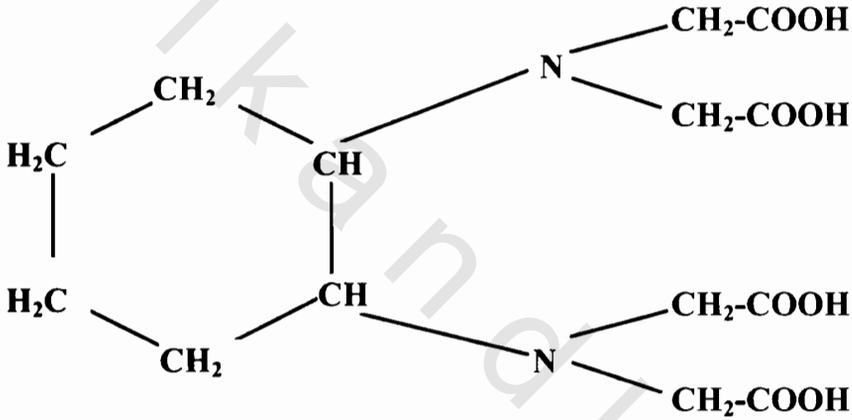
(أ) الاثيلين ثنائي الأمين رباعي حامض الخليك الذي يرمز له بـ EDTA
Ethylene Diamine Tetraacetic Acid



(ب) نتريلو ثالثي حامض الخليك Nitritotriacetic و يرمز له بـ NTA أو .NITA



(ج) 1,2 ثنائي أمين سايكلو هكسين $\text{N}^- \text{N}^- \text{N}^- \text{N}^-$ رباعي حامض الخليك و يرمز له بـ DCYTA . 1, 2 Diaminocyclohexane $\text{N}^- \text{N}^- \text{N}^- \text{N}^-$ tetraacetic acid



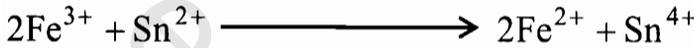
التحليل الحجمي بقياس الأوكسدة و الاختزال

Oxidimetry and Reductimetry

هذه التفاعلات تختلف عن غيرها بكونها دوما تكون مصحوبة بتغير في التكافؤ أي بانتقال الالكترونات بحيث تكون المواد المتفاعلة مانحة للالكترونات فتسمى بالعامل المختزل Reducing Agent - تفقد إلكتروناتها - أو المكتسبة للالكترونات فتسمى بالعامل المؤكسد Oxidizing Agent ، و على ذلك فإن تفاعلات الأوكسدة و الاختزال يجب أن يتضمن كل منهما نصفي التفاعل Half

Reaction أحدهما تفقد فيه الإلكترونات من المادة و هو ما نسميه بعملية التأكسد و التفاعل النصفى الثاني هو الذي تكتسب فيه الإلكترونات من قبل المادة و هو ما نسميه بعملية الاختزال.

كما أن نسبة الأوزان الجزيئية للمادة المؤكسدة في التفاعل إلى الأوزان الجزيئية للمادة المختزلة فيه هي كنسبة عدد الإلكترونات المكتسبة إلى عدد الإلكترونات المفقودة لهذه المواد. و يمكن أن يمثل لذلك باختزال كلوريد الحديدك بواسطة كلوريد القصديروز كالآتي:



حيث نجد أن أيون الحديدك قد اكتسب الكترولونات و لذا تم اختزاله. أما أيون القصديروز فقد فقد إلكترونين، و بذلك تمت أكسدته إلى أيون القصديريك. و بمراعاة النسب فإنه يلزمنا أيونان من أيونات الحديدك لأكسدة أيون واحد من أيونات القصديروز. و مع أن تفاعل العوامل المؤكسدة القوية و العوامل المختزلة القوية هي تفاعلات تامة و صالحة للتليل الحجمي فإن بعضا من تفاعلات التأكسد و الاختزال لا تصلح للتليل الحجمي باعتبارها تفاعلات عكسية غير تامة و هو ما يحدث عند تفاعل عامل مؤكسد ضعيف مع عامل مختزل ضعيف. و تشمل أهم هذه التفاعلات التي تتعلق بشكل مباشر في عملنا ما يلي:

١- تفاعلات برمنجنات البوتاسيوم.

يستعمل محلولها في التليل الحجمي كعامل مؤكسد إلا أن نسبة الأوكسجين الفعال الذي ينطلق منها يعتمد على الوسط الذي يتم فيه التفاعل، ففي:

(أ) الوسط الحامضي:

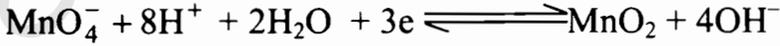
تتفاعل البرمنجنات مع العامل المختزل بوجود الحامض المخفف وفقا لما يعبر عنه نصف التفاعل كما يلي :



و يظهر من الانخفاض في عدد تأكسد المنجنيز أثناء التفاعل بأن الوزن المكافئ للبرمنجنات يساوي صيغتها الجزيئية و هذه أكثر استخداما في التحليل الحجمي.

(ب) في الوسط القاعدي الضعيف

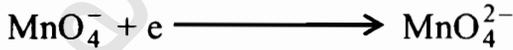
مثل كاربونات الصوديوم أو البوتاسيوم يمكن التعبير عن التفاعل بما يلي:



و الوزن المكافئ الجرامي هنا يساوي ثلث من الوزن الجرامي لصيغتها الجزيئية.

(ج) في الوسط القلوي الشديد :

مثل NaOH أو KOH فيعبر عن التفاعل بالمعادلة الأيونية:



لذلك فإن المكافئ الجرامي لها مساوي لصيغتها الجزيئية الجرامية. ومع أن برمنجنات البوتاسيوم تتميز بكون محلولها عاملا مؤكسدا قويا غير أنها ليست جيدة كمادة أولية للتحليل حيث يصعب تجهيزها نقيّة خالية من MnO_2 و بسبب قوة أكسدتها فإنها تتأثر بالشوائب العضوية و غيرها مما يتصل بها من الماء فتختزل إلى MnO_2 الذي ينشط بدوره للعمل كوسيط لانحلال البرمنجنات في المحلول انحلالا ذاتيا، و لذلك يجب مراعاة النظافة القصوى في الأنية المستخدمة لحفظ المحاليل القياسية.

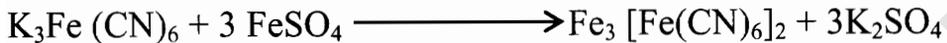
و عند استخدامها في المعايرة يجب عدم استعمال أي دليل للاهتداء إلى نقطة انتهاء التفاعل حيث يختفي لون محلول البرمنجنات عند إضافته تدريجيا من السحاحة لمحلول العامل المختزل في الوسط و درجة الحرارة المناسبين.

٢- تفاعل ثنائي كرومات البوتاسيوم $K_2Cr_2O_2$

تعتبر ثنائي كرومات البوتاسيوم من العوامل المؤكسدة القوية التي تتميز عن برمنجنات البوتاسيوم في التحليل الحجمي بأنه من الممكن تجهيزها بدرجة عالية من النقاوة و محاليلها ثابتة لا تتأثر بالشوائب العضوية المختزلة فهي مادة جيدة أولية للتحليل. كما أن محلولها لا يتأثر بحامض الهيدروكلوريك طالما كان المخروط باردا لا يتعدى قوة الحامض 2N و عندها فإن محاليل هذه المادة أفضل لتقدير الحديد في معادنه بإذابة عينات من هذا المعادن في HCl.

و يختزل الحديد في محلولها إلى حديدوز بواسطة كلوريد القصديروز و في الكشف عن نقطة انتهاء التفاعل باستعمال ثنائي كرومات البوتاسيوم عند اضافته لمحلول العامل المختزل في وسط حامضي الكبريتيك أو الهيدروكلوريك. كما تتميز الكرومات بزوال لونها البرتقالي و تجمع لون كبريتات أو كلوريد الكروميك المائل للخضرة في الخليط. و بمجرد تخطي نقطة انتهاء التفاعل يصبح اللون الناتج خليط من هذين اللونين. و في مثل هذا التحول يصعب إيجاد نقطة انتهاء التفاعل دون استخدام الدليل المناسب للاهتداء إليها بإحدى الطريقتين:

- (أ) استخدام مركبات عضوية عطرية (أروماتية) كدلائل داخلية مثل ثنائي فنيل أمين Diphenylamine أو فنيل أنيلين Phenylaniline حيث نحصل على لون أرجواني أو بنفسجي قاتم مائل للزرقة ثابت عند الرج.
- (ب) استخدام محلول سيانيد البوتاسيوم الحديدي $K_3Fe(CN)_6$ كدليل خارجي يتفاعل مع محلول الحديد الحديدوزي حيث يتكون راسب أزرق من حديدي سيانيد الحديدوز.



٣- التفاعلات المشتملة على اليود Iodimetry

تعرف عملية تقدير العوامل المختزلة القوية و الضعيفة عند معايرتها مع محلول قياسي لليود باسم القياس اليودي أو القياس باليود Iodimetry. أما تقدير العوامل المؤكسدة فيتضمن إضافة مقدرًا كاف من يوديد البوتاسيوم أو الصوديوم إلى مقدرًا معين من محلول العامل المؤكسد بحيث تزيد كمية اليوديد المضافة عما يلزم لتمام اختزال العامل المؤكسد.

حيث ينفصل مقدار من اليود يكافئ المقدار المذاب من العامل المؤكسد. ثم يقاس اليود المنفصل مذابًا في الزائد من اليوديد بواسطة محلول قياسي لعامل مختزل مناسب من بين العوامل المختزلة كثايوكبريتات الصوديوم $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ و من العوامل المؤكسدة التي يجري تقديرها بهذه الطريقة كبريتات النحاسيك CuSO_4 و برومات البوتاسيوم KBrO_3 و كلورات البوتاسيوم KClO_3 و ثنائي كرومات البوتاسيوم $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ و برمنجنات البوتاسيوم KMnO_4 .

أما المواد المختزلة فمن أمثلتها أوكزالات الصوديوم $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ و حامض الأوكزاليك و كبريتات الحديدوز FeSO_4 و كبريتات الأمونيوم $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ و ثيوكبريتات الصوديوم $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ و مركبات القصديروز Sn^{2+} و الكروموز Cr^{2+} .

و يستعمل محلول النشا الذائب Soluble starch كدليل داخلي للكشف عن نقطة انتهاء التفاعل عند معايرة محلول اليود بمحلول مختزل و يضاف إليه من السحاحة بحيث يزول لون النشا الأزرق الناتج من تفاعله مع اليود شيئًا فشيئًا بإضافة المحلول المختزل على تمام المعايرة. أو يستخدم بدلًا من النشا رابع كلوريد الكربون الذي يذيب اليود مكونًا محلولًا بنفسجيا واضحا حتى بوجود نسب ضئيلة جدا منه.

و في عملية المعايرة باستخدام CCl_4 يوضح محلول اليود مع ما يكفي من يوديد البوتاسيوم في دورق محكم السد و يضاف إليه 5-10 مل من CCl_4 فيرسب هذا القدر من السائل في قاع الإناء طبقة إسفنجية محملة باليود. ثم تبدأ المعايرة بإضافة محلول المادة المختزلة من السحاحة مع الرج فيختفي لون الطبقة العضوية تدريجيا حتى إذا ما خف اللون كثيرا تضاف قطرات المحلول من السحاحة قطرة فقطرة مع سد الدورق و رج المخلوط عقب كل إضافة حتى تكفي قطرة تزيل من الدليل في قاع المخلوط دلالة على تمام التفاعل.

الكشف عن نقاط التكافؤ Detection of equivalence points

تعرف نقطة تكافؤ المعايرة بأنها النقطة التي يضاف فيها حجم من محلول المعايرة إلى حجم معين من محلول المادة التي يراد معايرتها بحيث يحتوي حجم محلول المعايرة على كمية منه تكافئ كيميائيا المادة المراد معايرتها أي أنها النقطة التي يكون فيها :

عدد المليمكافئات لمحلول المعايرة = عدد المليمكافئات للمادة المراد معايرتها و يتطلب اكتشاف نقطة التكافؤ حدوث تبدل فيزيائي ملحوظ بصورة جيدة يشعرنا بالوصول إلى هذه النقطة أو قريبا جدا منها. و على العموم فإن هذا التبدل الفيزيائي هو تبدل حاد في لون مادة - صبغة تعرف بالدليل Indicator - تضاف إلى محلول المادة المراد معايرتها بكمية قليلة جدا قبل بدء المعايرة أو خلاله أو قبل بدايته بقليل.

و من الواضح أن الدليل يجب أن ينتقى بعناية بحيث يعطي تبديلا حادا في اللون عند نقطة التكافؤ أو قريبا جدا منها بحيث يكون الخطأ مهما أو صغيرا جدا بقدر بالامكان. و تسمى النقطة التي يتبدل عندها اللون بنقطة الانتهاء end point. و يسمى أي فرق بين الحجم المطلوب للوصول إلى نقطة التكافؤ و الحجم المطلوب للوصول إلى نقطة الانتهاء (أي حدوث تبدل في اللون) بالخطأ العياري أو

خطاً نقطة الانتهاء. و كلما كان هذا الفرق صغيراً جداً أي كلما كان الخطأ صغيراً جداً كلما كان الدليل المستعمل أفضل.

و في العديد من الحالات يستخدم بدلاً من الدليل اللوني جهاز يقوم بقياس أو اكتشاف بعض التغييرات الفيزيائية التي تدل على نقطة التكافؤ. و من هذه الصفات الفرق في الجهد بين قطبين مغموسين في المحلول و التوصيلية الكهربائية للمحلول و معامل الانكسار أو درجة الحرارة و كمية امتصاص الضوء المار خلال المحلول و غيرها من الخواص الكهربائية و الضوئية و الفيزيائية الأخرى.

و ما من شك فالمرغوب - و ليس أساسياً - فيه أن يكون الدليل المختار قادراً على أن يعاني تبديلاً عكسياً بما يسمح إجراء المعايرة بأي من المتفاعلين، و نعني عند جعل أي منها محلولاً للمعايرة و إن نقطة التكافؤ لكل نوع من التفاعل الكيميائي الذي يحدث خلاله يمكن الكشف عنها بعدة طرق و أحياناً بعدة أنواع مختلفة من تفاعلات الدلائل. و فيما يلي سنتحدث عنها وفقاً لهذه الأنواع:

أولاً: الكشف عن نقطة التكافؤ للمعايرات الترسيبية:

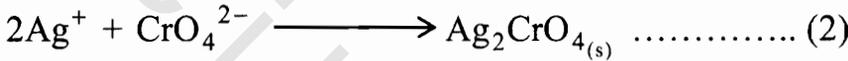
و مع أن عملية الترسيب تستعمل لأغراض الفصل و التحليل الكمي الوزني فإنه توجد طرق حجمية كثيرة تعتمد على التفاعلات الترسيبية. و لتقدير نقطة انتهاء التفاعل تستخدم عدة أنواع من الدلائل في المعايرات الترسيبية منها :

١. أ - تكوين راسب ملون :

يمكن تمثيل ذلك بطريقة "مور" لتقدير الكلوريد Mohr's Method حيث تجري المعايرة في محيط متعادل مع استخدام دليل ملون نموذجي مثل كرومات البوتاسيوم يعاير محلول الكلوريد الذي أضيفت إليه بضع قطرات من أيونات الكرومات بواسطة محلول نترات الفضة $AgNO_3$ و يمثل تفاعل المعايرة كما يلي:



و في هذه الحالة يكون لدينا حالة من حالات الترسيب الجزئي. أما المركبان اللذان يترسبان إضافة فهما كلوريد الفضة و كرومات الفضة - الذي حاصل إذابته 1.7×10^{-12} - مثال ذلك معايرة محلولين تركيز كل منهما 0.1 N لكلوريد الصوديوم و نترات الفضة بوجود ملليمترات قليلة من محلول كرومات البوتاسيوم المخفف. و لأن كلوريد الفضة هو الأقل ذوبانا - حاصل الإذابة 1.2×10^{-10} - إلى جانب ذلك فإن تركيز أيون الكلوريد في البداية يكون عالياً. فإن كلوريد الفضة سيرسب أولاً. و تفاعل الدليل مع كمية قليلة زائدة من أيون الفضة و أيون الكرومات كما في التفاعل :



و هذا التفاعل يؤدي إلى ظهور راسب أحمر اللون من كرومات الفضة يدل على الوصول إلى نقطة الانتهاء و اجتيازها بقليل. و عند بدء ترسيب كرومات الفضة يكون مركبا الكلوريد في (1) و الكرومات في (2) في حالة اتزان كالآتي:

$$10^{-12} \times 1.7 = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] , 10^{-10} \times 1.2 = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-]$$

$$[\text{Ag}] = \frac{\text{حاصل إذابة كلوريد الفضة}}{\sqrt{\text{حاصل إذابة كرومات الفضة}}} = \frac{[\text{Cl}^-]}{[\text{CrO}_4^{2-}]}$$

$$9.2 \times 10^{-5} = \frac{1.2 \times 10^{-10}}{\sqrt{1.7 \times 10^{-12}}}$$

و عند نقطة التعادل $[\text{Cl}^-] = \text{حاصل إذابة كلوريد الفضة} = 10^{-5} \times 1.1$

و لكي تترسب كرومات الفضة فإن تركيز أيونات الكرومات لا بد و أن يساوي :

$$2^{-2} \times 10 \times 1.4 = \left(\frac{1.1 \times 10^{-5}}{9.2 \times 10^{-5}} \right)^2 = \left(\frac{[\text{Cl}^-]}{9.2 \times 10^{-5}} \right)^2 = [\text{CrO}_4^{2-}]$$

إن إجراء المعايرة يجب أن يتم في محلول متعادل أو ضعيف القاعدية - pH المحلول يتراوح بين 6-10 حيث يعمل دليل التفاعل و هو الكرومات في هذا

المحيط فقط، لأن pH المحلول إن كان أقل من 6 فإن تركيز أيون الهيدروجين يكون عال لدرجة تكفي لاختزال أيونات الكرومات وفقاً للتفاعل:



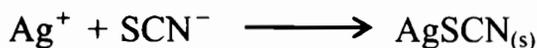
و عندها لا يترسب أيون الفضة لأنه لا يكون راسباً مع أيون ثنائي الكرومات، و بهذا يتسبب اختزال أيون الكرومات في زيادة خطأ نقطة النهاية و في وسط له pH قيمتها 10 أو أكثر يتفاعل أيون الفضة كما يلي:



إن تكون راسب $\text{Ag}(\text{OH})$ الأسمر يميل إلى إخفاء اللون الأحمر لراسب Ag_2CrO_4 بالإضافة إلى أنه يسحب Ag^+ من محلول المعايرة مما يسبب خطأ بينا في حجم محلول المعايرة الحقيقي المطلوب للتفاعل مع الكلوريد، كما أن وجود أي أيون يتفاعل مع Ag^+ سوف يتداخل. و لذا يجب أن تكون هذه الأيونات غير موجودة في المحلول المراد معايرته. و من هذه الأيونات SCN^- ، I^- ، Br^- ، $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ، $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ، S^{2-} .

(ب)- دليل المعقد الملون:

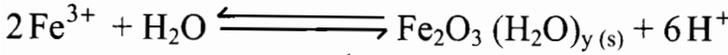
يستخدم دليل المعقد الملون عند معايرة الفضة بطريقة "فولهارد" Volhard حيث تعابير أيونات الفضة بوجود حامض النتريك المخفف مع محلول معروف التركيز من ثيوسيانات البوتاسيوم KSCN أو ثيوسيانات الأمونيوم NH_4SCN و في هذه الحالة يستعمل أيون الحديدك كدليل و يكون تفاعل المعايرة هو الآتي:



و تفاعل الدليل

يكون معقد FeSCN^{2+} أحمر اللون أو البرتقالي في المحاليل المخففة. و يضمن نجاح هذا التفاعل فقط في محلول له pH منخفض فإن تركيز أيون

الهيدروجين أقل من 10^{-3} مول فإن أيون الحديدك Fe^{3+} سيتفاعل مع الماء و يترسب على شكل هيدروكسيد الحديدك:



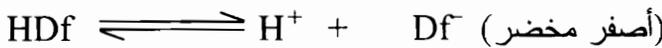
و لا يمكن منع هذا التفاعل إلا بجعل المحلول حامضياً بقيمة pH مساوية إلى 3 أو أقل. و باستعمال حامض النتريك كعامل تحميض يجب الانتباه إلى عدم إضافة كمية كبيرة منه لأن SCN^- سيتأكسد إلى كبريت و نواتج أخرى.

٣- الدلائل الامتزازية:

تتميز هذه الدلائل بكونها مركبات عضوية ذات جزيئات معقدة تعاني تبديلاً في لونها كنتيجة لتغير بنائي طيفي يحدث عندما تمتص هذه الجزيئات على سطح الراسب ذي الدقائق الغروية. و لأن الدلائل هي أحماض أو قواعد ضعيفة تتأين لتعطي إما أيونات سالبة و أيون الهيدروجين أو أيونات موجبة و أيون الهيدروكسيل، فإن أيونات الدليل تنفر من الدقائق الغروية للراسب إذا كانت تحمل نفس شحنتها و تنجذب إليها و تمتز على سطحها إذا كانت لها شحنة معاكسة.

و المواد المستعملة إما أن تكون أصباجاً حامضية مثل دليل كلورفلوريسين Dichlorofluorescein التي تستعمل كدليل امتزاز في معايرة أيون الكلوريد بواسطة نترات الفضة. و تسمى هذه الطريقة معايرة "فاجان" Fajan's titration، و تسمى الدلائل من هذا النوع بدلائل فاجان Fajan Indicators نسبة إلى العالم الكيميائي فاجان.

و دليل ثنائي كلورفلوريسين حامض ضعيف يعطي في المحلول لونا أصفر - مخضراً و هو لون أيونات ثنائي كلورفلوريسين و أيونات الهيدروجين، فإذا ما مثلنا الحامض - ثنائي كلورفلوريسين - الضعيف بـ Hdf فإن معادلة تفككه تكون:



و عندما تعابير بعض الأيونات السالبة مثل Cl^- بواسطة أيون موجب مثل Ag^+ فإن دقائق الراسب المتكون $AgCl$ التي هي ذات حجوم غروية تمتاز بقوة من المحلول، فعند بدء المعايرة تكون أيونات الكلوريد هي الغالبة في المحلول حول الراسب المتكون لأن أيونات الكلوريد لم تتفاعل بعد. و لهذا فإن تركيزها أكثر من أيونات الفضة، و لذلك تمتاز أيونات الكلوريد بقوة على سطح الراسب من بين جميع الأيونات في المحلول وهذا يجعل دقائق $AgCl$ ذات شحنة سالبة تنفر من أيونات Df^- السالبة.

و بعد أن يجتاز التفاعل نقطة التكافؤ بقليل جدا فإن أيونات الفضة Ag^+ عند ذلك تكون هي الغالبة في المحلول و لذلك فإنها تمتاز على سطح الراسب معطية له شحنة موجبة ولذا فإن أيونات Df^- السالبة الصفراء - المخضرة اللون ستجذب إلى الراسب و تمتاز على سطحه لأن قوى الجذب كبيرة لدرجة تسبب تشويها قليلا في Df^- بحيث يبدو لونها أحمر ورديا. و يدل هذا التبدل في اللون على الوصول إلى نقطة التكافؤ و اجتيازها قليلا.

و لغرض أن ينجح الدليل الامتزازي في أداء عمله فإن من الأفضل أن تبقى دقائق الراسب في حالة غروية لأطول فترة ممكنة. و تضاف مادة غروية مثل الديكستريين إلى المحلول المراد معايرته و ذلك ليساعد على تقليل معدل نمو البلورات و تكتلها إلى أن تكتمل المعايرة.

إن التركيز العالي لأي أيون يميل إلى التداخل مع أيون دليل الامتزاز، و كلما ازدادت شحنة ذلك الأيون كلما زاد تداخله. فأيونات الكبريتات (SO_4^{2-}) و الفوسفات (PO_4^{3-}) على سبيل المثال تتداخل مع امتزاز أيونات الدليل السالبة أكثر من أيونات النترات (NO_3^-)، بينما تتداخل أيونات Ca^{2+} ، Al^{3+} مع امتزاز أيونات الدليل الموجب أكثر من أيونات Na^+ ، K^+ .

و من الأصباغ الحامضية الأخرى المستعملة دليلاً امتزازياً نجد الفلوريسين و الأيوسين اللذان يستعملان كأملح الصوديوم، و من الدلائل التي تكون أصبغاً قاعدية الرودامين التي تستعمل كملح هاليد.

و تبين أن الدلائل الامتزازية ممتازة لمعايرة كميات صغيرة من أيونات العناصر بشرط أن تكون تراكيز الأيونات المتداخلة منخفضة جداً. أما عند معايرة الكميات الكبيرة من الأيونات فإنه يصعب رؤية نقطة النهاية. و لقد وجد بأن الدلائل الامتزازية يمكن تطبيقها على كافة الترسيبات الاعتيادية.

٣- مقياس فرق الجهد Potentiometer:

و في حالات خاصة و عندما تتوفر أقطاب ملائمة يستعمل جهاز فرق الجهد للكشف عن نقطة التكافؤ و بأخطاء نقطة النهاية من الممكن تجاوزها و إهمالها. و الجهاز يستعمل في تعيين نقطة التكافؤ عملياً لكل التفاعلات العيارية التبادلية و التأكسدية، الاختزالية، بالإضافة إلى بعض المعايير الترسيبية، و يستعمل الجهاز في المعايير الترسيبية في حالة معايرة محلول يحتوي على الكلوريد مثلاً مع محلول قياسي من نترات الفضة و ذلك بربط مقياس فرق الجهد إلى قطب الفضة Silver Electrode و قطب زجاجي مرجع glass reference electrode، ثم تغمس الأقطاب في محلول الكلوريد و يقرأ فرق الجهد بين القطبين. ثم نبدأ بإضافة أجزاء من محلول $AgNO_3$ و نقرأ الفولتية و حجم المحلول المضاف في كل مرة بعد الإضافة إلى أن تنتهي المعايرة.

ترسم الفولتية مقابل الحجم المضاف في كل مرة و تستخرج النقطة ذات الميل الأعظم greater slope على المنحنى فتكون هي نقطة التكافؤ.

٤- طرق أخرى لاكتشاف نقطة النهاية في المعايرة الترسيبية:

هذه الطرق قليلة الاستعمال عملياً و منها طرق التعكير ثلثي يتخذ ظهور

التعكير فيها دليلاً لانتهااء التفاعل كما في معايرة السيانيد مع محاليل الفضة حيث يتكون المعقد غير الذائب لمركب سيانيد الفضة الفضي $Ag[Ag(CN)_2]$. إضافة إلى طريقة توقف الراسب و طريقة النقطة الواضحة.

حساب خطأ نقطة النهاية في المعايرات الترسيبية:

يمكن حساب خطأ نقطة النهاية أو خطأ المعايرة عند تعيين الكلوريد بطريقة مور و التقليل منه سلفا إذا ما عرفنا ثابت حاصل الإذابة لكل من $AgCl$ و Ag_2CrO_4 و تركيز أيونات الكرومات CrO_4^{2-} -الدليل- و حجم المحلول النهائي هند نقطة الانتهاء. و لحساب الخطأ مثلا للمعايرة الذي يكون فيه الحجم المستعمل عند نقطة النهاية 100 مل و استعمل فيه 1 مل من محلول K_2CrO_4 5% كدليل أي أن تركيز أيونات الكرومات يساوي 0.0026 و تركيز المحلول القياسي لـ $AgNO_3$ يساوي 0.1 N ، نقوم بالتالي:

(١) نحسب أولاً: $[Ag^+]$ المطلوب لإشباع 100 مل من المحلول بوجود Ag_2CrO_4 علما بأن $[CrO_4^{2-}] = 0.0026$ و $K_{spAgCrO_4} = 3.4 \times 10^{-12}$ كما يلي:

$$K_{spAgCrO_4} = [Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}] = 3.4 \times 10^{-12}$$

و بالتعويض:

$$\therefore [Ag^+] (2.6 \times 10^{-3}) = 3.4 \times 10^{-12}$$

$$Ag^+ = \sqrt{\frac{3.4 \times 10^{-12}}{2.6 \times 10^{-3}}} = 3.62 \times 10^{-5} \text{ mole / liter}$$

(٢) و يمكن حساب $[Cl^-]$ اللازم لإشباع المحلول بـ $AgCl$ الذي له $K_{spAgCrO_4}$ $= 1.82 \times 10^{-10}$ علماً بأن قيمة $[Ag^+]$ لإشباع المحلول بـ Ag_2CrO_4 عند نقطة النهاية كما حسبناها في (١) تساوي 3.62×10^{-5} كالتالي:

$$K_{spAgCrO_4} = [Ag^+][Cl^-] = 1.82 \times 10^{-10}$$

$$[Cl^-] (3.62 \times 10^{-5}) = 1.82 \times 10^{-10}$$

$$[Cl^-] = \frac{1.82 \times 10^{-10}}{3.62 \times 10^{-5}} = 0.502 \times 10^{-5} \text{ mole / liter}$$

(٣) إن قيمة Ag^+ عند نقطة التكافؤ المضبوط حيث $[Cl^-] = Ag^+$ هي :

$$[Ag^+][Cl^-] = 1.82 \times 10^{-10} = 1.35 \times 10^{-5} \text{ mole / liter}$$

و لذلك فإنه لغرض الحصول على تركيز من Ag^+ قيمته 3.62×10^{-5} بدلا من 1.35×10^{-5} لترسيب Cl^- على شكل $AgCl$ و خفض $[Cl^-]$ من 1.35×10^{-5} إلى 0.502×10^{-5} يتطلب:

$$3.62 \times 10^{-5} - 0.502 \times 10^{-5} = 3.12 \times 10^{-5} \text{ mole / liter}$$

مثال (٣٠):

لحساب حجم $0.1 \text{ N } AgNO_3$ المكافئ إلى 3.12×10^{-5} مول /لتر في 100 مل من المحلول.

الحل

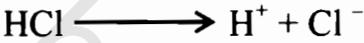
$$0.1 \times V = 3.12 \times 10^{-5} \times 100$$

$$V = \frac{3.12 \times 10^{-5}}{0.1} = 3.12 \times 10^{-2} = 0.03 \text{ مل}$$

و من الواضح أن هذا ليس خطأ تصحيح كبيراً.

ثانياً: معايرات التعادل Neutralization Titration:

من الممكن تطبيق حسابات مماثلة لما سبق أعلاه على المعايرات التعادلية. غير أن الفرق سيتناول تعيين الأوزان المكافئة للأحماض و القواعد التي يتم حسابها وفقاً للأسس التي تحدثنا عنها من قبل، فالصيغة الجزيئية من HCl مثلا تعطي مولا من أيون الهيدروجين.



و لذلك فوزنه المكافئ = $36.46/1 = 36.46$

أما في حالة H_2SO_4 الذي تعطي صيغته الجزيئية مولين من أيون الهيدروجين :



فإن وزنه الجزيئي = $98/2 = 49$

و على نفس المنوال فإن:

الوزن المكافئ لهيدروكسيد الصوديوم = $40/1 = 40$

الوزن المكافئ لهيدروكسيد الباريوم = $171.4/2 = 85.7$

أما الأوزان المكافئة للأحماض المتعددة المكافئ مثل H_3PO_4 فإن الوزن المكافئ يعتمد على قياس pH التي يقاس عندها الوزن المكافئ، و لذلك فإن حساب الوزن المكافئ لا يعطي دائما نفس النتائج لنفس الحامض المتعدد المكافئ إذا ما استعملت دلائل لتعيين نقطة التكافؤ.

و يستدل على نقطة انتهاء التفاعل في معايرات الحموضة و القاعدية بطرق مختلفة. ففي الوقت الذي يمكن فيه استعمال الطرق الكهربائية الخاصة بقياس فرق الجهد لتعيين pH المحلول بصورة مضبوطة و بدقة متناهية فإن الامكان استعمال الدلائل التي يتغير لونها بتغير pH المحلول المعبر عن تركيز أيونات الهيدروجين فيه.

و لقد مثلت درجة حموضة المحاليل و قاعديتها برسوم بيانية وفقاً لتغير pH المحلول عند إجراء معايرة الأحماض القوية مع القواعد القوية أو القواعد الضعيفة

و الأحماض الضعيفة و الأحماض القوية و القواعد الضعيفة و معكوسها في جميع الحالات التي نوه عنها.

و قد أظهرت هذه الخطوط البيانية تغييرات pH المحلول و بالتالي نقطة التعادل أو التكافؤ النظرية و العملية و التغيير بينها كما سيلي ذكره في دراستنا للأسس النظرية لمعايير التعادل بصورة مفصلة، و بشكل عام تشترك هذه الخطوط البيانية في الحالات المختلفة بأن إضافة حجم من حامض أو قاعدة إلى المحلول ينتج عنه تغير في قراءة pH بحيث يصبح الخط موازيا لقراءة pH لمسافة -تبعاً لنوع المحاليل المعايير- ثم ينحني تماما و تنطبق تلك المنطقة التي يحدث فيها تغيير مفاجئ لاتجاه الخط عند نقطة التعادل النظرية. و قد أظهرت هذه البيانات جملة من الوقائع.

١- إن نقطة انتهاء التفاعل قد لا تنطبق عندما تكون قيمة pH المحلول مساوية إلى 7 و ذلك عند معايرة حامض مع قاعدة، لان ضعف أحدهما يمنع من أن ينطبق متوسط الخط الموازي عند هذه القراءة، بسبب التحلل المائي للملح المتكون. فإن كانت القاعدة ضعيفة فإن التحلل المائي يسبب تكوين قاعدة غير متأينة و بالتالي فإن pH المحلول يكون أقل من 7 لوجود زيادة من أيونات الهيدروجين الحرة.

أما إذا كان الحامض ضعيفا فإن التحلل المائي يسبب تكون حامض غير متأين فتكون قيمة pH أكبر من 7. و يستدل من هذا على أن قيمة pH محلول الملح المتكون نتيجة التفاعل هو العامل المهم في تقدير الكميات المتكافئة من الحامض و القاعدة و يستخدم الدليل في إظهار قيمة pH المحلول من حامضي أو قاعدي إلى متعادل و بسهولة.

٢- لا يمكن الحصول على نقطة انتهاء تفاعل محددة و دقيقة إذا كان الحامض و القاعدة ضعيفين، على الرغم من أن المحلول الناتج يكون متعادلا ($pH = 7$) ذلك لان تأين القاعدة الضعيفة و الحامض الضعيف (مثل هيدروكسيد الأمونيوم

و حامض الخليك) ضعيف في وجود أملاحهما المتعادلة لأنها تتحلل مائياً بشكل ظاهر في المحلول.

٣- و إذا ما عویر حامض ضعيف و قاعدة قوية فإن نقطة انتهاء التفاعل تحدث عادة عندما تكون قراءة pH أكبر من 7. و يحدث العكس حيث نحصل على نقطة انتهاء التفاعل عندما يكون pH المحلول أقل من 7 عند معايرة قاعدة ضعيفة بحامض قوي.

و من هنا فمن الضروري أن تكون حدود تغيير ألوان الدلائل التي ستختار لأي عملية معايرة مطابقة في حدود تغييرها لقيم pH الخاصة بالملح المتكون عندما تضاف كميات متكافئة من الحامض و القاعدة. أي أن اختيار و استعمال دليل الفينولفثالين الذي يبين نقطة انتهاء التفاعل بعد النقطة النظرية بقليل و ذلك لأن حدود تغير لونه ضمن الخط الذي يفى بالغرض المطلوب.

فعند معايرة حامض قوي و قاعدة قوية فإن حدود تغير pH تمتد من 3-10. و لذلك فإن بالإمكان استخدام دليل الفينولفثالين الذي يبين نقطة انتهاء التفاعل بعد النقطة النظرية بقليل و ذلك لأن حدود تغيير ألوان هذين الدليلين قريبة جداً من نقطة التغير في الخط البياني.

Errors and Treatment of Analytical Data

أولاً: العلاقة بين الاتفاق و الإتقان (Precision) و الضبط أو الدقة (Accuracy):

تعتبر جميع النتائج المعملية معرضة لنوع أو لآخر من الأخطاء و أن القيم المقاسة تختلف دائماً عن القيم الحقيقية. فإذا أعيد قياس قيمة معينة باستعمال نفس طريقة العمل فإنه يلاحظ وجود اختلاف بين هذه القيم. و يمكن تقليل هذا الاختلاف بين القياسات باستعمال طرق تحليل متعددة و لكن لا يمكن التخلص من هذا الاختلاف كلياً.

و بعبارة أخرى أن جميع القياسات المعملية تكون معرضة إلى الشك (Uncertainty) و لذلك فإن تكرار القياسات لنفس القيم المقاسة ضرورة لا بد منها. و هنا يتطلب التمييز بين ما يسمى بالاتفاق (Precision) و ما يسمى بالضبط أو الدقة (Accuracy) فالاتفاق يعتمد على مدى التقارب بين القيم العددية للقياسات عند تكرارها، و كلما كان الاختلاف بين القيم العددية صغيراً كلما كان الاتفاق كبيراً.

أما الضبط فيعتمد اعتماداً كلياً على مدى التقارب بين القياسات المعملية و القيمة الحقيقية (true value) و كلما زاد التقارب بين القيم الحقيقية و المقاسة كلما زاد ضبط القياسات. و من هذا يستدل أن مدى ضبط النتائج يعتمد على معرفة القيم الحقيقية. و في معظم الأحيان تستعمل القيمة الأكثر احتمالاً (Most Probable Value) و التي يكون احتمال الخطأ فيها صغيراً و تعتبر مساوية للقيمة الحقيقية.

ثانياً: مصادر الأخطاء Sources of errors:

يمكن تحديد مصادر الأخطاء في التحاليل الكيميائية بنوعين أساسيين:

١. الأخطاء المحددة Determinate Errors

و هي الأخطاء التي يمكن تعيين و تحديد مصادرها و تسمى أحياناً بالأخطاء النظامية (System Errors) و المحلل الكيميائي ذو الخبرة الجيدة يمكنه تحديد مصادر هذا النوع من الأخطاء بسهولة، و يتضمن هذا النوع من الأخطاء ما يلي:

أ- الأخطاء الجهازية Instrumental Errors

و يمكن تلخيص مسببات الأخطاء الجهازية كما يلي:

- (١) عدم التأكد من قراءة المقياس.
- (٢) استعمال أوزان و أدوات غير معيرة.
- (٣) استعمال مواد كيميائية مجهولة النقاوة.
- (٤) الاستعمال الخاطيء لبعض الأدوات المعملية كاستعمال أوعية زجاجية لحفظ هيدروكسيد الصوديوم في تحليل السليكا مثلاً.

ب- الأخطاء الناتجة عن طبيعة طريقة التحليل Methodic Errors

و هي الأخطاء الناتجة عن استعمال طريقة غير مناسبة و من مصادر هذه الأخطاء:

- (١) الارتفاع في قابلية ذوبان الراسب.
- (٢) التفاعلات غير المكتملة و غير القياسية.
- (٣) تلوث الراسب.
- (٤) تحلل الراسب أثناء عملية الغسيل أو الحرق.

ج- أخطاء تشغيلية Operative Errors

و تسبب هذا النوع من الأخطاء قلة خبرة المحلل الكيميائي و منها:

- (١) التحليل في أوان غير مغطاة و دخول مواد غريبة داخل النموذج.
- (٢) كثرة غسل الراسب و ذوبانه.
- (٣) وزن البودقة قبل تبريدها.
- (٤) عدم استعمال المجففات المناسبة.
- (٥) التجفيف و الحرق غير المتكامل.

د- أخطاء فردية *Personal Errors*:

إن من مصادر الأخطاء الفردية:

- ١) عدم مقدرة المحلل الكيميائي على التمييز بين الألوان المختلفة.
- ٢) قلة الإدراك الحسي.
- ٣) التحيز في اختيار نتيجة معملية دون الأخرى.

ثالثاً: تأثير الخطأ على نتيجة التحليل:

تقع الأخطاء المحددة تحت إحدى المجموعتين التاليتين:

الأولى: وهي الأخطاء الثابتة (*Constant Errors*) والتي لا تعتمد على حجم أو كمية نموذج التحليل.

أما الثانية: وهي الأخطاء التناسبية (*Proportional Errors*) فتعتمد اعتماداً مباشراً على كمية و حجم نموذج التحليل.

و من الصعوبة معرفة الأخطاء المحددة و لكن معايرة الأجهزة و الأدوات المستعملة تقلل مقدار هذه الأخطاء. و هناك أربع طرق يمكن الاستعانة بها لتحديد الأخطاء المحددة و مقدارها و هي :

١- تحليل نماذج قياسية.

٢- إجراء التحليل بطرق مختلفة.

٣- استعمال تحاليل ضابطة (*Blank Determination*).

٤- استعمال تحاليل لنماذج متغيرة الكتلة.

إن هذه الطرق تساعد على معرفة الأخطاء و فيما إذا كانت أخطاء ثابتة أو تناسبية.

٢. الأخطاء غير المحددة *Indeterminate Errors*:

تعتبر الأخطاء غير المحددة من الأخطاء التي لا يمكن معرفة مقدارها و مصدرها و علامتها و غالباً ما تدعى بالأخطاء العشوائية (*Random Errors*).

و تتبع هذه الأخطاء قوانين الاحتمالات. و على هذا الأساس تستعمل بعض القواعد و القوانين الإحصائية لتقييم النتائج المعملية.

فإذا عبرنا عن القياسات بالرمز N و القيم المعملية بالرمز X_1 و X_2 و X_3 و X_N .. و للوسط الحسابي بالرمز \bar{X} فيمكن توضيح الاصطلاحات التالية في المجال الإحصائي:

(١) الوسط الحسابي (Average. Mean):

الوسط الحسابي لمجموعة من القيم عددها N هو خارج قسمة المجموع الجبري لهذه القيم على عددها:

$$\bar{X} = \frac{\sum X_1 + X_2 + \dots + X_N}{N}$$

(٢) المنوال (Mode):

هو القيمة الأكثر تكراراً في مجموعة قيم معملية معينة أو هو قيمة المتغير الذي يكثر تكراره.

(٣) المدى (Range):

هو الفرق بين أكبر و أصغر قيمة معملية.

(٤) الوسيط (Median):

في مجموعة قيم مرتبة ترتيباً تصاعدياً أو تنازلياً تعتبر القيمة المفردة التي يسبقها عدد من القيم مساو إلى عدد القيم التي تعقبها. فإن كان عدد المفردات $(2N + 1)$ فإن الوسيط هي القيمة المفردة X_{N+1} . و إذا كان عدد المفردات زوجياً و يساوي $2N$ فإن الوسيط يساوي $\frac{1}{2}(X_N + X_{N+1})$.

مثال (٣١):

(أ) ما هو وسيط الأعداد 29 , 27 , 23 , 20 , 16 , 13 , 7

(ب) ما هو وسيط الأعداد 12 , 18 , 20 , 16 , 13 , 7 , 28 , 25

الحل

(أ) لما كانت الأعداد مرتبة ترتيباً تصاعدياً و عددها فردي فإن:

$$20 = X_{N+1} = \text{الوسيط}$$

(ب) يجب قبل حساب الوسيط ترتيب الأعداد تصاعدياً أو تنازلياً و تصبح: 28 , 25 , 20 , 18 , 16 , 13 , 12 , 7

و لما كان عدد المفردات زوجياً فإن الوسيط = $\frac{1}{2}(X_N + X_{N+1})$

$$\frac{1}{2}(18+16) = 17$$

(٥) الانحراف Deviation:

هو الاختلاف بين القيمة العددية للقراءة و الوسط الحسابي للقيم دون

النظر إلى إشارته. و يرمز له بالرمز d و يساوي :

$$d = X_N - X$$

(٦) متوسط الانحراف (Average Deviation):

هو متوسط مجوع الانحرافات لقيم المفردات عن وسطها الحسابي و يرمز له

عادة بالرمز \bar{d} و يساوي:

$$\bar{d} = \frac{\sum d}{N} = \frac{1}{N} \sum X_N - X$$

(٧) الانحراف القياسي (Standard Deviation):

و هو القيمة الموجبة للجذر التربيعي لمجموع مربعات انحراف قيم

المفردات عن وسطها الحسابي مقسوما على عدد المفردات ناقصا واحد (N-1)

و يرمز له بالرمز S إذا كان عدد المفردات صغيرا و δ حين يكون عدد

المفردات كبيراً و التي فيها يكون N - 1 تقريبا تساوي N.

$$S = \sqrt{\frac{(X_i - \bar{X})^2}{N - 1}}$$

$$\delta = \sqrt{\frac{(X_i - \bar{X})^2}{N - 1}}$$

٨) التباين (Variance):

هو مربع الانحراف القياسي و يرمز له عادة بالرمز S^2 و يعتبر من المقاييس المهمة في الحسابات الإحصائية:

$$S^2 = \frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{N - 1}$$

و يستعمل التباين لمعرفة مدى بعثرة القراءات.

$$9) \text{ معامل التباين} = 100 \times \frac{S}{\bar{X}}$$

مثال (٣٢):

قيس حجم سائل من قبل ستة طلاب و كانت نتائجهم كما يلي:

$$24.31, 24.3, 24.29, 24.45, 24.38, 24.32 \text{ سم}^3$$

احسب الوسط الحسابي و المدى و الوسيط و الانحراف القياسي و التباين لهذه

القياسات.

الحل

يمكن عمل هذا الجدول:

مربع الانحراف (d^2)	الانحراف (d)	الحجوم (سم ^٣)
0.000484	-0.022	24.31
0.001444	0.038	24.3
0.011664	0.108	24.29
0.00270	-0.052	24.45
0.001764	-0.042	24.38
0.001024	-0.032	24.32

$$24.34 \text{ سم}^3 = \frac{146.05}{6} = \frac{\sum X_i}{N} = \text{الوسط الحسابي}$$

المدى = الاختلاف بين أكبر و أصغر قيمة معملية

$$0.16 \text{ سم}^2 = 24.29 - 24.45 =$$

الوسيط : بعد ترتيب الحجم تصاعدياً أو تنازلياً : , 24.29, 24.3, 24.31, 24.32 , 24.38, 24.45

و لما كان عدد القراءات زوجياً فإن الوسيط يساوي :

$$\frac{1}{2}(X_N + X_{N+1}) = \frac{1}{2}(24.32 + 24.31) = 24.315$$

$$S = \sqrt{\frac{(X_i - \bar{X})^2}{N - 1}} = \sqrt{\frac{\sum d^2}{N - 1}} = \text{الانحراف القياسي}$$

$$\text{مجموع مربعات الانحرافات} = 0.019084 \text{ (سم}^2\text{)}$$

التباين :

$$S^2 = \frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{N - 1} = \frac{\sum d^2}{N - 1} = \frac{0.019084}{6 - 1} = 0.003817$$

رابعاً: توزيع الأخطاء العشوائية:

يحتوي الجدول التالي على قياسات لامتناهات نموذج من النماذج و كانت النتائج كما يلي:

القراءة	الامتصاص	القراءة	الامتصاص	القراءة	الامتصاص	القراءة	الامتصاص
1	0.458	16	0.454	31	0.456	46	0.454
2	0.450	17	0.456	32	0.455	47	0.455
3	0.465	18	0.441	33	0.451	48	0.458
4	0.452	19	0.457	34	0.462	49	0.457
5	0.450	20	0.445	35	0.451	50	0.456
6	0.447	21	0.462	36	0.469	51	0.455
7	0.459	22	0.450	37	0.458	52	0.460
8	0.451	23	0.454	38	0.458	53	0.456
9	0.446	24	0.446	39	0.456	54	0.46.1
10	0.467	25	0.464	40	0.454	55	0.457
11	0.452	26	0.461	41	0.450	56	0.456
12	0.463	27	0.463	42	0.455	57	0.457
13	0.456	28	0.457	43	0.456	58	0.453
14	0.456	29	0.460	44	0.456	59	0.455
15	0.449	30	0.451	45	0.459	60	0.453

بينما يحتوي الجدول التالي على نفس القراءات السابقة و لكن مرتبة ترتيبياً تصاعدياً:

الامتصاص	القراءة	الامتصاص	القراءة	الامتصاص	القراءة	الامتصاص	القراءة
0.441	16	0.453	31	0.456	46	0.459	
0.446	17	0.453	32	0.456	47	0.459	
0.447	18	0.454	33	0.456	48	0.459	
0.447	19	0.454	34	0.456	49	0.460	
0.449	20	0.454	35	0.456	50	0.460	
0.450	21	0.454	36	0.456	51	0.461	
0.450	22	0.455	37	0.457	52	0.462	
0.450	23	0.455	38	0.457	53	0.462	
0.451	24	0.455	39	0.457	54	0.463	
0.451	25	0.455	40	0.457	55	0.463	
0.451	26	0.455	41	0.457	56	0.463	
0.451	27	0.456	42	0.458	57	0.464	
0.452	28	0.456	43	0.458	58	0.465	
0.452	29	0.456	44	0.458	59	0.467	
0.452	30	0.456	45	0.458	60	0.469	

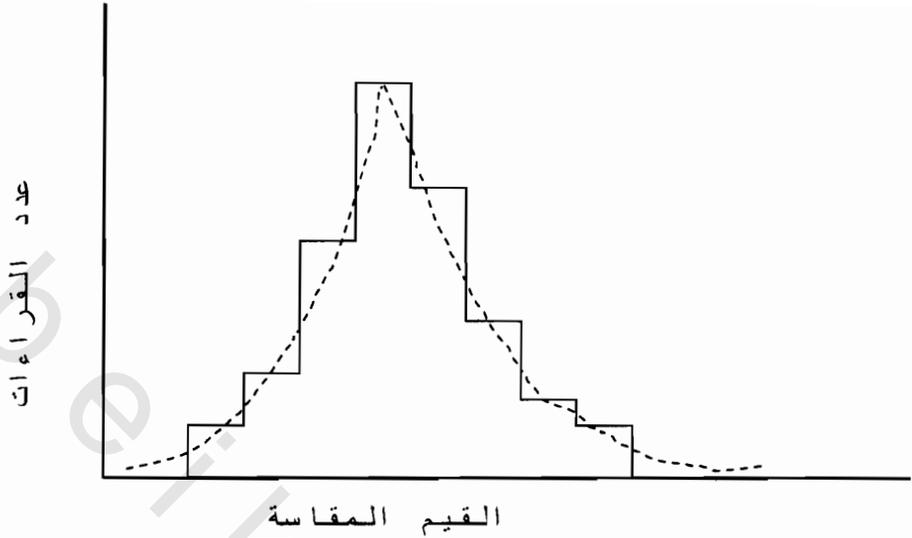
و يلاحظ من هذا الجدول أن مدى القياسات من 0.0441 إلى 0.469 و أن عدد القراءات التي فيها أقل من 0.448 و أعلى من 0.464 صغير و يجب تقسيم هذه القياسات إلى مجاميع من 5 - 20 اعتماداً على عدد القياسات. علاوة على أن هذه العملية تسبب فقدان بعض المعلومات، و لكنها عملية تساعد على تبسيط العمليات الإحصائية و يفضل:

(أ) استخدام حدود المجاميع بحيث لا يكون مطابقاً مع أي قراءة فمثلاً إن قراءات التجربة قيست لثلاث مراتب عشرية مثل 0.460 و عليه يتطلب اعتبار حدود المجموعة 0.4605.

(ب) تقسيم المدى بصورة متساوية لعدد الخلايا (المجاميع) المطلوب. و بعد تقسيم النتائج إلى ثمانية مجاميع ينتج الجدول التالي:

عدد القراءات	حدود المجموعة
1	0.4445–0.4405
3	0.4485–0.4445
11	0.4525–0.4485
21	0.4565–0.4525
14	0.4605–0.4565
7	0.4645–0.4605
2	0.4685–0.4645
1	0.4725–0.4685

و بعدها نقوم برسم الخط البياني من سلسلة من المستطيلات (Histogram) بيم مدى القراءات و عددها و يمثل ارتفاع المستطيل عدد القراءات في مدى معين كما بالشكل التالي:



و يتم الحصول على مضع التكرار (Frequency polygon) بتعيين التكرار في نقطة منتصف المجموعة و التوصيل بين هذه النقاط بخطوط مستقيمة. في الحالة التي يكون فيها عدد القراءات كبيراً و التي يتطلي تقسيم القراءات إلى عدد كبير من المجاميع فإن شكل المنحنى يكون مشابه لمنحنى التوزيع العادي كما بالشكل السابق.

خامساً: القانون العادي للأخطاء غير المحددة:

عند إجراء قياسات عديدة لنفس النموذج و لغرض معرفة القيمة الأكثر احتمالاً (Most probable Value) تفرض أن انحراف القيم عن متوسطها الحسابي يسلك سلوك المنحنى العادي للأخطاء و ما يسمى بتوزيع جاوس (Gaussian Distribution) و الذي يعرف بالمعادلة :

$$Y = \frac{1}{\delta\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{x_i - u}{\delta}\right)^2\right]$$

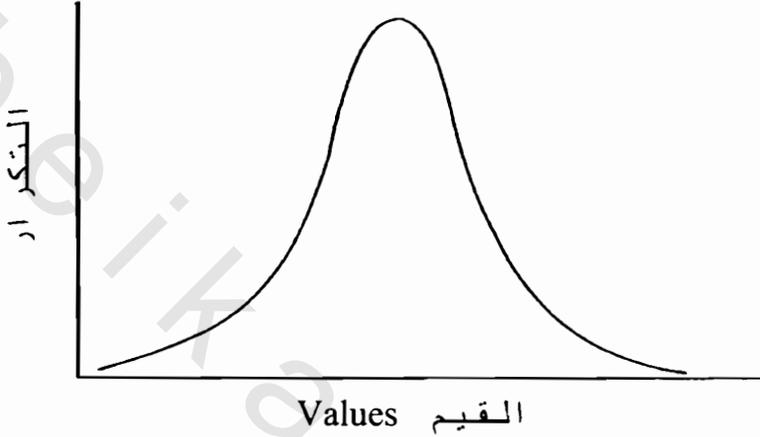
و التي فيها $Y =$ التكرار النسبي و هو احتمال الحصول على نفس القراءة.

δ = الانحراف القياسي لعدد كبير من القراءات.

π = النسبة الثابتة و تساوي 3.14159

\exp = الأساس الطبيعي للوغاريتم.

و إن شكل منحنى التكرار الطبيعي الممثل بهذه المعادلة مبين في الشكل التالي:

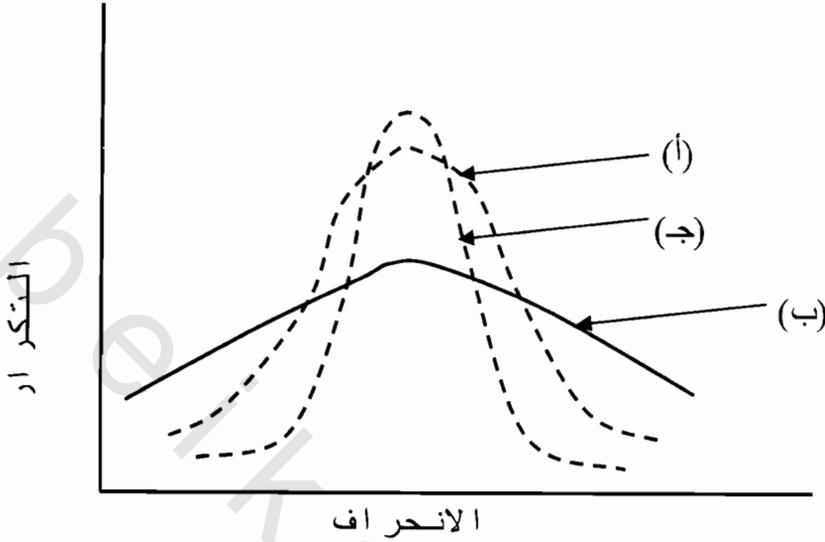


و من هذه المعادلة السابقة الاستنتاج على ما يلي:

١. تحدث الانحرافات الصغيرة بصورة متكررة، بينما الانحرافات الكبيرة تحدث بصورة نادرة.
٢. تحدث الانحرافات الموجبة و السالبة بنفس التكرار.
٣. يمكن الاستفادة من شكل المنحنى لمعرفة طبيعة و دقة القراءات. فمثلاً يوضح الشكل السابق العلاقة بين التكرار و توزيع الانحرافات و يساع على معرفة العلاقة بين شكل المنحنى و مقدار خبرة المحلل الكيميائي و دقة الأجهزة المستعملة.

فمثلا عند ملاحظة الشكل التالي و الذي يمثل العلاقة بين التكرار و توزيع

الأخطاء يمكن استنتاج ما يلي:



المنحنى (أ) : يدل شكل المنحنى على أن المحلل الكيميائي الذي قام بإجراء التجارب كان ذا خبرة و قد استعمل الأجهزة استعمالاً جيداً.

المنحنى (ب) : يدل شكل هذا المنحنى على أن المحلل الكيميائي كان ذو خبرة قليلة و قد استعمل أجهزة قياس غير مضبوطة و غيرها من الأسباب التي أدت إلى إعطاء نتائج غير دقيقة.

المنحنى (ج) : يدل شكل هذا المنحنى على أن المحلل الكيميائي كان ذو خبرة كبيرة و قد استعمل أجهزة دقيقة و حصل على نتائج دقيقة.

سادساً: خواص المنحنى الطبيعي:

(أ) شكل المنحنى:

المنحنى الطبيعي منحنى متمائل و الذي إذا أسقط عموداً من قمته إلى المحور الأفقي فإن نصفي المنحنى ينطبقان على بعضهما تماماً. و نظراً لهذا التماثل يكون الوسط الحسابي و الوسط و المنوال متساوية القيم. و أن

القيمة العددية للقياسات في قمة المنحنى تساوي المعدل.

(ب) المساحة الكلية التي يضمها المنحنى:

إن المساحة التي يضمها منحنى التوزيع تساوي 1.000 مهما كانت قيم الانحراف القياسي. و أن أي مساحة أقل من 1.000 تمثل جزءاً من القياسات و ليس جميعها. و من المفروض نظرياً أن طرفي المنحنى يمتدان في الاتجاهين الموجب و السالب إلى $(+\infty)$ و $(-\infty)$ دون أن يقطعاً المحور.

(ج) العلاقة بين الانحراف القياسي و المساحة التي يضمها المنحنى:

إن المساحة التي يضمها منحنى التوزيع و الواقعة بين قيمتين يمكن معرفتهما عن طريق حساب انحراف كل من القيمتين عن الوسط الحسابي و التعبير عن هذا الانحراف بدلالة الانحراف القياسي ثم حساب النسبة المئوية للمساحة.

فمثلاً في الجدول التالي:

النسبة المئوية للمساحة المحصورة	المساحة المحصورة تحت المنحنى	القيم المحصورة بين القراءات
68.3%	0.683	$(\bar{x} + \delta), (\bar{x} - \delta)$
95.4%	0.954	$(\bar{x} + 2\delta), (\bar{x} - 2\delta)$
99.7%	0.997	$(\bar{x} + 3\delta), (\bar{x} - 3\delta)$

و من هذا يستدل على أن احتمال وقوع قراءة خارج القيم $(\bar{x} \pm \delta)$ يساوي 31.7% و احتمال وقوعها خارج $(\bar{x} \pm 2\delta)$ يساوي 4.6% و احتمال وقوعها خارج $(\bar{x} \pm 3\delta)$ يساوي 0.27%.

سابعاً: طرق التعبير عن الاتفاق:

إن استعمالات الانحراف و بمعدله عن الوسط الحسابي قليلة جداً في مجال معرفة مقدرا الاتفاق لنتائج عينة معينة و غالباً ما يستعاض عنها بطرق عديدة أهمها:

(١) اتفاق مجموعة متسلسلة من النتائج بمقياس أساس معدل الانحراف و تساوي $\frac{d}{\bar{x}}$ و غالباً يعبر عنها بدلالة الألف. و يساوي $1000 \times \frac{d}{\bar{x}}$ حيث \bar{x} و d يمثلان الوسط الحسابي و معدل الانحراف على التوالي.

(٢) - اتفاق مجموعة متسلسلة من النتائج بمقياس أساس الانحراف القياسي و

$$\text{يساوي } 1000 \times \frac{s}{\bar{x}}.$$

- اتفاق مجموعة متسلسلة من النتائج بمقياس أساس ثلاثة أضعاف

$$\text{الانحراف القياسي و يساوي } 1000 \times \frac{3s}{\bar{x}}.$$

$$(٣) \text{ متوسط الانحراف المعدل} = \frac{\bar{d}}{\sqrt{N}}$$

$$(٤) \text{ متوسط الانحراف القياسي المعدل} = \frac{\bar{s}}{\sqrt{N}}$$

و بصورة عامة يعبر عن جميع هذه الطرق بدلالة النسب المئوية أو بالأجزاء بالألف أو الأجزاء بالمليون.

مثال (٣٣):

وجد نتيجة تحليل كيميائي أن نسبة الحديد في أحد خاماته تساوي:

$$67.48, 67.38, 67.47, 67.43, 67.40.$$

عبر عن اتفاق القياسات بواسطة الانحراف القياسي النسبي للقراءة الواحدة و

للمعدل و بدلالة ثلاثة أضعاف الانحراف القياسي.

الحل

يمكن عمل الجدول التالي:

النسب المئوية	الانحراف	مربع الانحراف
67.40	0.05	0.0025
67.43	0.06	0.0036
67.47	0.04	0.0016
67.38	0.00	0.0000
67.48	0.03	0.0009

و منه نستنتج:

$$\text{المعدل} = 67.43$$

$$\text{مجموع الانحرافات} = 0.18$$

$$\text{مجموع مربع الانحرافات} = 0.0086$$

$$\text{معدل الانحراف} = \bar{d} = \frac{0.18}{5} = 0.036\%$$

$$\text{الانحراف القياسي} = \left(\frac{0.18}{5} \right)^{\frac{1}{2}} = 0.047\%$$

$$\text{متوسط انحراف المعدل} = \frac{\bar{d}}{\sqrt{N}} = \frac{0.036}{(5)^{\frac{1}{2}}} = 0.016\%$$

$$\text{متوسط الانحراف القياسي للمعدل} = \frac{\bar{s}}{\sqrt{N}} = \frac{0.047}{5} = 0.021\%$$

$$\text{الاتفاق بدلالة ثلاثة أضعاف الانحراف القياسي} = \frac{3s}{\bar{x}} = \frac{3 \times 0.047}{67.43}$$

ثامناً: طرق التعبير عن الضبط أو الدقة *Methods of Expressing Accuracy*

هناك عدة طرق للتعبير عن ضبط القراءات على فرض أن القيمة الحقيقية

معلومة أو متفق عليها، و من هذه الطرق:

(١) الخطأ المطلق *Absolute Error* :

و هو الاختلاف بين القيمة الحقيقية و القيمة المقاسة مع الأخذ بإشارة الاختلاف بنظر الاعتبار.

$$\text{الخطأ المطلق} = \text{القيمة المقاسة} - \text{القيمة الحقيقية.}$$

(٢) الخطأ النسبي *Relative Error* :

و مقياس للخطأ معبراً عنه بالنسبة المئوية للقيمة الحقيقية.

$$\text{الخطأ النسبي} = 100 \times \frac{\text{الخطأ المطلق}}{\text{القيمة الحقيقية}}$$
$$= 100 \times \frac{\text{القيمة المقاسة} - \text{القيمة الحقيقية}}{\text{القيمة الحقيقية}}$$

تاسعاً: أهمية الوسط الحسابي:

في معظم التحاليل الكيميائية تعتبر القيم الحقيقية لمكونات النماذج غير معلومة و يستعمل الوسط الحسابي للقيم المعملية كقيمة مقاربة للقيمة الحقيقية. و من معرفة الانحراف القياسي و عدد القراءات و باستعمال قانون توزيع الاحتمالات يمكن معرفة مدى التقارب بين القيمة الحقيقية و الوسط الحسابي. و هذه عدة طرق يمكن استخدامها لهذا الغرض و من أهمها:

(١) اختبار "ت" *Student's "t" test* :

يمكن تمثيل هذا الاختبار بالمعادلة التالية:

$$\pm t = \frac{(\bar{x} - \bar{u})\sqrt{N}}{S}$$

حيث \bar{x} = الوسط الحسابي لعدد محدد من القراءات.

\bar{u} = الوسط الحسابي لعدد كبير من القراءات.

S = الانحراف القياسي لمجموعة من القراءات ذات أعداد محددة.

N = عدد القراءات.

وضعت هذه المعادلة لتعبر عن الاختلاف بين \bar{x} و \bar{u} و كذلك على

الحقيقة القائلة أن S و δ تكون متساوية في سلسلة مكونة من قراءات عديدة و جدول يبين قيم (t) لعدد مختلف من القراءات.

فإذا كان المطلوب الحصول على نتائج بحيث تقع 80% في حدود معينة فيتطلب إيجاد قيم على مسافة $\bar{x} + t \delta$ بحيث تكون مساحة المنحنى المحصور بين $\bar{x} + t \delta$ و $\bar{x} - t \delta$ مساوية 0.8.

و بصورة عامة فإن الحدود التي تقع بين $\bar{x} \pm t \delta$ و التي فيها قيم t مساوية للثقة المطلوبة تسمى في مجال الثقة Confidence Interval و أن احتمال وقوع أي قراءة التقطت بصورة عشوائية ضمن هذا المدى مستوى الثقة Confidence Level . و أن مجال ثقة القراءة مدة تساوي $\bar{x} \pm t S$ قيم t و حدود الثقة.

يمكن كتابة معادلة الثقة كما يلي:

$$\bar{u} = \bar{X} \pm \frac{S}{\sqrt{N}}$$

و من هذه المعادلة يمكن الاستنتاج أن احتمال وقوع القيمة الحقيقية في مدى

$$\pm \frac{tS}{\sqrt{N}}$$

من قيمة الوسط الحسابي \bar{x} يعتمد على قيمة t و عدد القراءات N .

و من حساب قيم t و مقارنته مع قيمته في الجدول لعدد معين من القراءات

و لمستوى ثقة معينة يمكن الاستنتاج:

١. إذا كانت قيمة t في الجدول أكبر من قيمتها المحسوبة فإن الاختلاف بين المعدل و القيمة الحقيقية ناتج عن خطأ عشوائي أو خطأ غير محدد.

٢. إذا كانت قيمة t في الجدول أصغر من قيمتها المحسوبة فإن الاختلاف بين المعدل و القيمة الحقيقية ناتج عن وجود خطأ محدد في الطريقة المستعملة.

و من ملاحظة المثال السابق:

$$\text{الوسط الحسابي} = 67.43$$

الانحراف القياسي = 0.047

عدد القراءات = 5

$$\bar{u} = \bar{X} \pm \frac{tS}{\sqrt{N}} \quad \text{و أن}$$

$$= 67.43 \pm \frac{t(0.047)}{5} = 67.43 \pm t(0.021)$$

$$= 67.43 \pm 0.045$$

و يلاحظ أنه في مجال 90% ثقة تقع القيمة الحقيقية بحدود 67.43 ± 0.05 و في مجال 95% بحدود 67.43 ± 0.06 و في مجال 99% ثقة تقع القيمة الحقيقية بحدود 67.43 ± 0.1 و بعبارة أخرى أن احتمال وقوع القيمة الحقيقية في مدى (67.38–67.48) يكون بنسبة 90% و احتمال وقوع القيمة الحقيقية في مدى (67.38–67.49) يكون بنسبة 95% و احتمال وقوع القيمة الحقيقية في مدى (67.33–67.53) يكون بنسبة 99%. و من هذا يلاحظ أن المدى يزداد بزيادة احتمال وقوع القيمة الحقيقية ضمن قيم معينة من الوسط الحسابي.

مثال (٣٤):

وجد محلل كيميائي أن نتيجة تحليل النسبة المئوية للحديد في أحد خاماته ما يلي:

$$\bar{x} = 15.30$$

$$S = 0.1$$

$$N = 4$$

احسب 90 و 95% مجال ثقة المعدل.

الحل

من الجدول التالي:

عدد القراءات	النسبة المئوية للثقة						
	(N)	50	60	70	80	90	95
2	1.000	1.376	1.963	3.078	6.314	12.706	63.65
3	0.816	1.064	1.386	1.886	2.920	4.303	9.925
4	0.765	0.978	1.250	1.638	2.353	3.182	5.841
5	0.741	0.941	1.190	1.533	2.132	2.776	4.604
6	0.727	0.920	1.156	1.476	2.015	2.571	4.032
7	0.718	0.906	1.134	1.440	1.943	2.447	3.707
8	0.711	0.896	1.119	1.415	1.895	2.365	3.499
9	0.706	0.889	1.108	1.397	1.860	2.306	3.355
10	0.703	0.883	1.100	1.383	1.833	2.262	3.250
20	0.688	0.861	1.066	1.328	1.729	2.093	2.861
30	0.683	0.854	1.055	1.311	1.699	2.045	2.756
40	0.681	0.851	1.050	1.303	1.684	2.021	2.704
50	0.680	0.849	1.048	1.299	1.676	2.008	2.678
60	0.679	0.848	1.046	1.296	1.671	2.000	2.660
120	0.677	0.845	1.041	1.289	1.658	1.980	2.617
∞	0.674	0.842	1.036	1.282	1.645	1.968	2.576

90% مجال ثقة، $t = 2.353$ لأربع قراءات.

$$\bar{u} = 15.30 \pm \frac{2.353 \times 0.1}{\sqrt{4}} = 15.30 \pm 0.12$$

و لمجال ثقة 99% ، $t = 5.481$ لأربع قراءات.

$$\bar{u} = 15.30 \pm \frac{5.84 \times 0.1}{\sqrt{4}} = 15.30 \pm 0.39$$

(٢) اختبار F:

يبين هذا الاختبار أهمية و مدى الاختلاف بين تباين طريقتين معمليتين
استعملتا لتحليل نموذج معين؟. و يعرف هذا الاختبار حسب المعادلة التالية:

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2} = \frac{(\text{Variance})_1}{(\text{Variance})_2}$$

حيث S_1^2 و S_2^2 يمثلان تباين الطريقتين المعمليتين :

هناك نوعين من درجات الانطلاق Degree of Freedom و تساوي D_{N-1}
ففي هذا الاختبار يحسب قيمة F من هذه المعادلة و يقارن قيمته في الجدول
التالي:

(N-1) ₁											
15	10	9	3	7	6	5	4	3	2		
1.4	19.4	19.4	19.4	19.4	19.3	19.3	19.2	19.2	19.0	2	1
1.66	8.79	8.81	8.85	8.89	8.94	9.01	9.12	9.28	9.55	3	2
5.80	5.96	6.00	6.04	6.09	6.16	6.26	6.39	6.59	6.94	4	3
1.56	4.74	4.77	4.82	4.88	4.95	5.05	5.19	5.41	5.79	5	4
0.87	4.06	4.10	4.15	4.21	4.28	4.39	4.53	4.76	5.14	6	5
1.44	3.64	3.68	3.73	3.79	3.87	3.97	4.12	4.35	4.74	7	6
1.15	3.35	3.39	3.44	3.50	3.58	3.69	3.84	4.07	4.46	8	7
1.94	3.14	3.18	3.23	3.29	3.37	3.48	3.63	3.86	4.26	9	8
1.77	2.98	3.02	3.07	3.14	3.22	3.33	3.48	3.71	4.10	10	9
1.33	2.54	3.59	2.69	2.71	2.79	2.90	3.06	3.29	3.68	15	10
1.93	2.16	2.21	2.27	2.33	2.42	2.53	2.69	2.92	3.32	30	15

(N-1)₂

و بمستوى ثقة 95% فإذا كانت قيمة F المحسوبة تزيد عن قيمتها في الجدول
فيستدل على أن هناك اختلافاً كبيراً بين الطريقتين.

مثال (٣٥):

نتيجة تحليل الألمنيوم في خاماته بطريقتين مختلفتين وجدت أن نسبته في الخام كما يلي:

الطريقة الأولى	الطريقة الثانية
2.01	1.88
2.10	1.92
1.86	1.90
1.92	1.9
1.94	1.94
1.99	

بين مدى الاختلاف بين الطريقتين و أهميته.

الحل

معدل الطريقة الأولى = 1.97

معدل الطريقة الثانية = 1.92

$$0.0069 = \frac{0.0344}{5} = S_1^2 \text{ تباين الطريقة الأولى}$$

$$0.0049 = \frac{0.0196}{4} = S_2^2 \text{ تباين الطريقة الثانية}$$

$$5.8 = \frac{0.0069}{0.0049} = \frac{S_1^2}{S_2^2} = F \text{ باسـ تخراج قيمة}$$

و بمقارنة قيمة F من الجدول السابق لتكرار $N_1 = 5$ و $N_2 = 4$ و الذي يساوي 6.26 و منه يمكن الاستنتاج أن الاختلاف في الاتفاق بين الطريقتين ليس كبيراً و حيث أن الاختلاف بين قيم F ليس كبيراً. بهذا يدل على أن الطريقة الأولى أقل اتقاناً من الطريقة الثانية.

عاشراً: حذف نتيجة معملية *Rejecting Experimental Result*

عند إعادة تحليل نموذج معين و لمرات عديدة تظهر غالباً نتائج التحليل

مختلفة اختلافاً محسوساً عن بقيتها، و أن الأسباب التي أدت إلى هذا الاختلاف غير معروفة و يصعب تحديدها، و أن العمليات الإحصائية السالفة الذكر لا تساعد في مثل هذه الحالات مما يتطلب اتخاذ قرار قبول مثل هذه النتائج أو إهمالها. هناك بعض القواعد التي يمكن استخدامها لمعرفة مدى قابلية إهمال نتيجة معملية من عدمه و منها:

١. قاعدة أربعة أضعاف معدل الانحراف:

تنص هذه القاعدة على ما يلي "عند ظهور إحدى النتائج في سلسلة من القراءات تختلف اختلافاً كبيراً عن بقيتها فتستبعد القراءة المشكوك فيها و يحسب الوسط الحسابي و معدل الانحراف لبقية النتائج، و كذلك يحسب انحراف النتيجة المستبعدة عن الوسط الحسابي لبقية القراءات. فإذا كان انحراف القراءة المستبعدة يساوي أو أكبر من أربعة أضعاف معدل انحراف بقية النتائج عن وسطها الحسابي فيمكن إهمال النتيجة المشكوك فيها و بعكسه لا يجوز استبعادها و يتطلب ضمها إلى بقية النتائج و إعادة حساب الوسط الحسابي و الانحراف و متوسط الانحراف".

مثال (٣٦):

قيس حجم قاعدة معينة لمعايرة حامض مجهول لعدة مرات و كانت النتائج كما يلي 11.02, 11.40, 11.12, 10.9 سم^٣. بين ما إذا كان بالإمكان إهمال القراءة 11.40.

الحل

تستبعد القراءة المشكوك فيها مؤقتاً، و يستخرج الوسط الحسابي و متوسط الانحراف عن بقية النتائج.

$$\text{الوسط الحسابي} = 11.01 \text{ سم}^3$$

$$\text{معدل الانحراف} = 0.076 \text{ سم}^3$$

$$\text{انحراف النتيجة عن الوسط الحسابي} = 0.39 \text{ سم}^3$$

أربعة أضعاف معدل الانحراف = 0.30 سم²

و من هذا يلاحظ أن انحراف النتيجة المستبعدة عن الوسط الحسابي أكبر من أربعة أضعاف انحرافها عن الوسط الحسابي، و عليه يتطلب إهمال هذه القراءة.

٢. اختبار كيو Q-test:

في الحالات التي يكون فيها عدد القراءات صغيراً فإن استعمال الانحراف القياسي كمعبر عن دقة القياسات، كما و أن احتمال إبعاد أي نتيجة يصعب معرفته و يتطلب عند هذه الحالات استعمال اختبار كيو و الذي يعرف بالمعادلة:

$$\text{كيو} = \frac{\text{الاختلاف بين القيمة المستبعدة و أقرب قيمة عددية لها}}{\text{القيمة العددية الكبرى - القيمة العددية الصغرى}}$$
$$= \frac{\text{الاختلاف}}{\text{المدى}}$$

و بهذه الطريقة يمكن استبعاد أي قيمة عددية تكون قيمة كيو المحسوبة لها أكبر من قيمة كيو الحرجة لمجال ثقة 90%.

الأسئلة

- ١- إذا احتوى محلول لهيدروكسيد الصوديوم حجمه 250 مل على 10 جم من NaOH فما هو المحلول العياري (مت) لهذا المحلول.
- ٢- لتحضير محلول قياسي من كربونات الصوديوم أذيب نقيًا منها 1.350 جم في دورق قياس و أكمل الحجم بالماء إلى العلامة ليقس 250 مل. فما هو المعامل العياري للمحلول؟
- ٣- ما المعامل العياري و العيارية لحمض HNO_3 إذا كانت 20 مل منه تعادل تعادل 15 مل من محلول 0.12N NaOH
- ٤- ما عيارية محلول 40% من $CaCl_2$ الذي وزنه النوعي 1.396.
- ٥- ما مولارية محلول الأمونيا الذي تركيز NH_3 فيه 10% (وزنه النوعي 0.958).
- ٦- ما عدد مليلترات HCl 20% (وزنه النوعي 1.098) اللازمة لتحضير 5 ألتار من محلوله الذي عياريته 0.1N
- ٧- ما كمية الماء اللازم إضافتها إلى 200 مل من محلول HNO_3 46% الذي وزنه النوعي 1.285 لتحويله إلى محلول HNO_3 10%.
- ٨- ما كمية ما يلزم إضافته من ماء للتر من HNO_3 وزنه النوعي 1.405 لتحصل على حامض نترك وزنه النوعي 1.193.
- ٩- إذا عادت 20 مل من محلول حامض الكبريتيك 25 مل من محلول الصودا التي تركيزها 0.5 جم/سم³ فكم تخفف الحامض ليصبح تركيزه 0.06 جم/سم³
- ١٠- في عملية تقدير الصوديوم في أحد مركباته (Na_2O). أذيب من المركب 1.68 جم في ¼ لتر فتعادت 25 مل منه مع 20 مل من H_2SO_4 0.1N احسب النسبة المئوية للصودا في هذا الملح.

- ١١- خليط من حامضي HCl و H_2SO_4 المخففين مجموع وزنيهما 6 جم/لتر
 فإذا كانت كل 25 مل من الخليط تكافئ 27.8 مل من 0.14N لمحلول قاعدي
 فاحسب وزن كل من الحامضين في اللتر من الخليط.
- ١٢- قاييس محلول NaOH و KOH بنسبة 3:1 على الترتيب فكان ٢٥ مل من
 المحلول تكافئ 28.4 مل من حامض عياريته 0.09N فما وزن
 الهيدروكسيدين في المحلول؟
- ١٣- ما حجم HCl العياري اللازم لإذابة 2 جم من نموذج نقى لكل من
 كربونات الصوديوم و كربونات الكالسيوم؟
- ١٤- وجد أن 10 مل من محلول NaOH تحتاج إلى 9.48 مل من 0.1F HCl
 لمعايرتها. ما عيارية محلول هذه القاعدة و ما الحجم اللازم من H_2SO_4
 0.08F اللازم لمعادلة 10 مل من محلولها؟
- ١٥- ما وزن الحديدوز اللازم أكسدته إلى حديدك بفعل 10 مل من محلول
 $0.1F K_2Cr_2O_7$ حيث تختزل الدايكرومات إلى Cr^{3+}
- ١٦- ما الخطوات اللازم اتباعها لتحضير محلول قياسي تقريبي؟ كيف يمكن
 ضبط دقة تركيز هذا المحلول لاستعماله في الأغراض التحليلية؟
- ١٧- لماذا يفضل استعمال دليل معين عند إجراء معايرة معينة بين محلولين و
 يتفادي استعمال دليل آخر بدليل عنه؟
- ١٨- ما طريقة مور و ما الأساس العلمي لاستعمالها و بماذا تتميز عن طريقة
 فاجان؟
- ١٩- ما أساس استعمال محلول ثايوسيانات البوتاسيوم أو الأمونيوم القياسي
 لمعايرة أيون الفضة. و ما المقصود بالمعايرة العكسية؟.
- ٢٠- كيف تتكون الأيونات المعقدة التعااضدية و كيف تنشأ و يستفاد منها في
 الكيمياء التحليلية. اشرح فكرتك عن ذلك بمثال يوضح هذه الأسس.