

جامعة حماة
كلية الصيدلة
السنة الثانية

المحاضرة الثالثة في الكيمياء التحليلية الصيدلانية

د. شهامة عدي

3. النظامية (العيارية): (Normality)

تُمثّل النظامية (N) عدد المكافئات الغرامية (أو عدد الكتل المكافئة) من المادة المنحلّة في ليتر من المحلول، ووحدتها الأساسية مكافئ غرامي في الليتر م.غ/ل (eq/L).

وتُحسب النظامية N للمحلول بتطبيق العلاقة:

$$N(\text{eq/L}) = \frac{n_{\text{eq}}}{V(\text{L})} = \frac{m}{E_q \times V(\text{L})}$$

يُمثّل n_{eq} الكتلة المكافئة للمادة المنحلّة (g/eq).

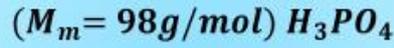
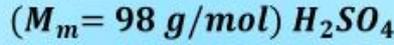
يُعرّف المكافئ الغرامي أو الكتلة المكافئة E_q لمادة ما بأنها الكتلة الناتجة عن حاصل قسمة كتلتها الجزيئية M_m على عدد المتبادلات (n) في التفاعل الحاصل بالنسبة لجزيء واحد أو شاردة واحدة من المادة، أي:

$$E_q(\text{g/eq}) = \frac{M_m(\text{g/mol})}{n(\text{eq/mol})}$$

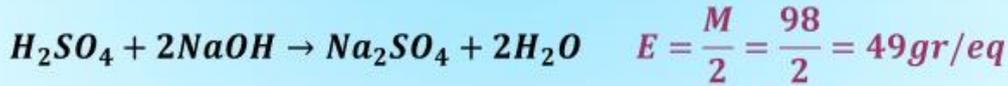
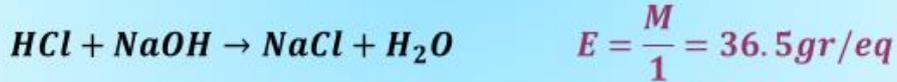
يتعلق عدد المتبادلات (n) في تفاعل ما بنوعية المواد المتفاعلة وبالتفاعل الحاصل وبالتالي لا يكون ثابتاً في مركّب ما.

يتعلق عدد المتبادلات (n) في تفاعل ما بنوعية المواد المتفاعلة وبالتفاعل الحاصل وبالتالي لا يكون ثابتاً في مركب ما.

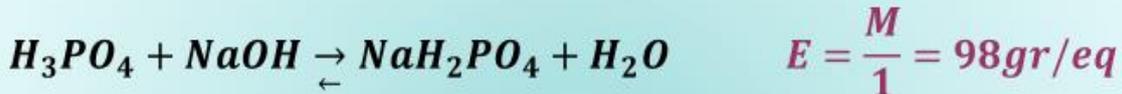
تُمثّل (n) لحمض ما عدد شوارد الهيدروجين التي يستبدلها جزيء واحد أو شاردة واحدة من الحمض خلال التفاعل. فلدى تفاعل هيدروكسيد الصوديوم مع كلٍ من الحموض الآتية:



وإذا دخلت كافة هيدروجينات هذه الحموض في التفاعل فإن المكافئ الغرامي لكلٍ منها يساوي إلى الكتلة الجزيئية للحمض مقسوماً على 1 و 2 و 3 ، بالترتيب أي: 36.5gr/eq و 49gr/eq و 32.67gr/eq على التسلسل، حيث تحصل التفاعلات الآتية:



أما في التفاعل الآتي:



فإن حمض الفوسفور يشترك بهيدروجين واحد فقط (n=1) وبالتالي يكون مكافئه الغرامي في هذا التفاعل مساوياً لكتلته الجزيئية، أي 98gr/eq.

وبشكلٍ مشابه يُمثّل عدد المتبادلات (n) للأساس عدد شوارد الهيدروكسيل OH^- التي يستبدلها جزيء واحد أو شاردة واحدة من الأساس خلال التفاعل. وهكذا فإن الأسس الآتية: Ca(OH)_2 و NaOH و Fe(OH)_3 إذا دخلت كافة هيدروكسيلاتها في التفاعل فإن المكافئ الغرامي لكلٍ منها يساوي إلى الوزن الجزيئي للأساس مقسوماً على 1 و 2 و 3 بالترتيب.

أما في تفاعلات الأكسدة والإرجاع فيُمثَّل (n) عدد الإلكترونات المتبادلة في كل تفاعل نصفي نسبةً إلى جزيء واحد أو شاردة واحدة من المادة المؤكسدة أو المرجعة. فلدى تفاعل كبريتات الحديدي $FeSO_4$ مع ثنائي كرومات البوتاسيوم $K_2Cr_2O_7$ في وسط مناسب من حمض الكبريت تحصل تفاعلات الأكسدة والإرجاع النصفية الآتية :



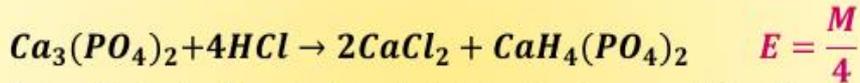
وبالتالي فإن المكافئ الغرامي لكبريتات الحديدي يكون مساوياً إلى كتلته الجزيئية، والمكافئ الغرامي لثنائي كرومات البوتاسيوم يساوي إلى كتلته الجزيئية مقسومة على 6. أما إذا تمَّ التفاعل الثاني في الاتجاه المعاكس، فيكون المكافئ الغرامي للكروم الثلاثي مساوياً إلى كتلته الجزيئية مقسومة على 3 لأن شاردتين Cr^{3+} تخسر ستة إلكترونات وبالتالي فإن الشاردة الواحدة تخسر ثلاثة إلكترونات $n=3$.

كما يُمثَّل (n) في تفاعلات الترسيب والتبادل عدد الشوارد المعدنية المتفاعلة بالنسبة لجزيء واحد من المركب المدروس مضروباً بتكافؤ المعدن. ففي التفاعل الآتي:



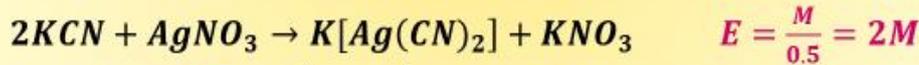
يكون (n) لكل من كلوريد الصوديوم و نترات الفضة مساوياً الواحد.

أما في التفاعل الآتي:



فإن المكافئ الغرامي لفوسفات الكالسيوم يساوي إلى كتلتها الجزيئية مقسومة على 4 لأنه تمَّ فيها استبدال شاردتين فقط من شوارد الكالسيوم ($n=2 \times 2$) بأربع شوارد هيدروجين.

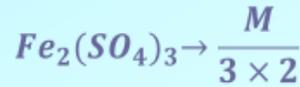
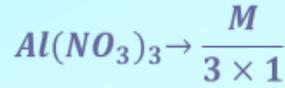
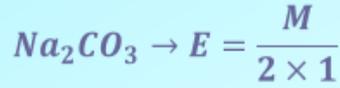
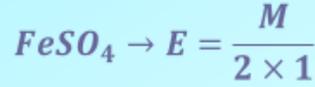
وفي التفاعل الآتي:



فإن المكافئ الغرامي لسيانيد البوتاسيوم يساوي إلى كتلته الجزيئية مقسومة على 0.5 حيث تتخلى جزيئتين من سيانيد البوتاسيوم عن شاردة واحدة من البوتاسيوم، وبالتالي فإن الجزيء الواحد من KCN يتخلى عن نصف شاردة بوتاسيوم ($n=0.5$).

وأخيراً يُمثَّل (n) في تفاعلات انحلال الأملاح في الماء عدد الذرات المعدنية في الجزيء الواحد للملح مضروباً بتكافؤ المعدن.

فالمكافئ الغرامي للمركبات الآتية:



يتضح مما تقدّم أن عدد المتبادلات في تفاعل انحلال ملح كبريتات الحديدي $FeSO_4$ يكون (n=2)، أما في تفاعل كبريتات الحديدي مع ثنائي كرومات البوتاسيوم فيكون (n=1)، مما يُبين أن عدد المتبادلات يرتبط بالتفاعل الحاصل ولا يكون ثابتاً بالنسبة لمركّب ما.

علاقة بين النظامية والتركيز الجزيئي الحجمي: $N(eq/L) = M(mol/L) \times n$

مثال (1):

احسب النظامية لمحلول يحوي 10gr من حمض الكبريت في 250mL. مع العلم أن: $M_O=16$, $M_S=32$

الحل:

$$N(eq/L) = \frac{n_{eq}}{V(L)} = \frac{m \times 1000}{E_q \times V(mL)} = \frac{10 \times 1000}{\frac{98}{2} \times 250} = 0.8163N$$

مثال (2):

احسب عدد الغرامات في 500mL من محلول كبريتات الصوديوم تركيزه 0.1N. مع العلم أن: $M_O=16$, $M_{Na}=23$, $M_S=32$

الحل:

$$N(eq/L) = \frac{n_{eq}}{V(L)} = \frac{m \times 1000}{E_q \times V(mL)}$$

$$m = \frac{N \times E_q \times V(mL)}{1000} = \frac{0.1 \times \frac{142}{2} \times 500}{1000} = 3.55gr$$

4. التركيز الجزيئي الغرامي (Molality)

يُعرَّف التركيز الجزيئي الغرامي (L) أو المولالية بأنه عدد الجزيئات الغرامية من المادة المنحلة في كيلوغرام واحد من المذيب.
ويُحسب L بتطبيق أي من العلاقات الآتية:

$$L(\text{mol/kg}) = \frac{\text{moles of solute}}{\text{mass of solvent(kg)}} = \frac{n}{m_{\text{Solvent}}}$$

$$L(\text{mol/kg}) = \frac{m_1(\text{gr})}{m_2(\text{Kg}) \times M_m(\text{gr/mol})}$$

حيث m_1 كتلة المادة المنحلة (g)، m_2 كتلة المذيب (kg)

مثال:

احسب التركيز الجزيئي الغرامي لمحلول حمض كلور الماء التجاري يحوي اللتر 11.8mol وكثافته 1.19gr/mL مع العلم أن $M_{\text{H}}=1$, $M_{\text{Cl}}=35.5$

الحل:

من علاقة الكثافة نحسب كتلة اللتر من المحلول:

$$d(\text{gr/mL}) = \frac{m(\text{gr})}{V(\text{mL})} \rightarrow m(\text{gr}) = \frac{1.19 \times 1000}{1(\text{mL})} = 1190\text{gr}$$

نحسب كتلة المذاب:

$$m = n \times M_m = 11.8 \times 36.5 = 430.7\text{gr}$$

وبالتالي كتلة المذيب:

$$1190 - 430.7 = 759.3\text{gr} = 0.7593\text{Kg}$$

وبالتالي:

$$L(\text{mol/kg}) = \frac{m_1(\text{gr})}{m_2(\text{Kg}) \times M_m(\text{gr/mol})} = \frac{430.7}{0.7593 \times 36.5} = 15.54 \text{ mol/Kg}$$

5. النسبة المئوية الكتلية (Percent by Mass)

تُعرَّف النسبة المئوية الكتلية (m%) بأنها كتلة المادة مقدَّرةً بالغرام المنحلَّة في 100g من المحلول أو من العينة الصلبة.
تحسب بتطبيق العلاقة الآتية:

$$m\% = \frac{\text{mass of Solute (gr)}}{\text{mass of Solution(gr)}} \times 100\%$$

$$m\% = \frac{m_{\text{Solute}}}{m_{\text{Solution}}} \times 100\%$$

مثال:

احسب تركيز محلول كربونات الصوديوم مقدراً بالنسبة المئوية الوزنية عند إذابة 50gr منه في 250gr من الماء المقطر.

الحل:

$$m\% = \frac{m_{\text{Solute}}}{m_{\text{Solution}}} \times 100\%$$

$$m\% = \frac{50}{250 + 50} \times 100 = 16.67\%$$

6. النسبة المئوية الحجمية (Percent by Volume)

تُعرَّف النسبة المئوية الحجمية (V%) بأنها كتلة المادة مقدرةً بالغرام المنحلة

في 100mL من المحلول.

تحسب بتطبيق أيٍّ من العلاقتين الآتيتين:

$$V\% = \frac{\text{mass of Solute (gr)}}{\text{Volume of Solution (mL)}} \times 100\%$$

$$V\% = \frac{m_{\text{Solute}}}{V_{\text{Solution (mL)}}} \times 100\%$$

مثال:

كم غراماً من ملح كلوريد البوتاسيوم يلزم لتحضير محلول تركيزه 30% حجماً وحجمه 1L.

الحل:

$$V\% = \frac{m_{\text{Solute}}}{V_{\text{Solution (mL)}}} \times 100\%$$

$$30 = \frac{m}{1000} \times 100 \rightarrow m = 300\text{gr}$$

7. الكسر الجزيئي (المولي) Mole Fraction

يُمثل الكسر الجزيئي (X_i) لأحد مكونات المحلول حاصل قسمة عدد جزيئاته الغرامية n_i على مجموع أعداد الجزيئات الغرامية لمختلف مكوناته $\sum_{i=1}^n n_i$.

ويعطى بالعلاقة الآتية:

$$X_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^n n_i}$$

والكسر الجزيئي عبارة عن عدد ليس له واحدة. وإن مجموع الكسور الجزيئية لمكونات المحلول يجب أن يساوي دائماً الواحد، أي:

$$\sum_{i=1}^n X_i = 1$$

8- التركيز بأجزاء المليون ppm Concentration by Part per million

ويتم استخدامه عندما تكون المحاليل ممددة جداً. ويعبر عن عدد الأجزاء من المادة في مليون جزء من العينة الصلبة أو السائلة

تحسب بتطبيق العلاقة الآتية:

$$ppm = \frac{\text{mass of solute}}{\text{mass of soln}} \times 10^6$$

وبالتالي نكتب:

$$ppm = mg/kg = \mu g/g$$

فإذا كان المذيب هو الماء الذي كثافته 1g/mL، وكمية المادة المذابة قليلة بحيث يمكن اعتبار كثافة المحلول مساوية للواحد، وبالتالي يمكن أن نكتب:

$$ppm = mg/L = \mu g/mL$$

مثال:

محلول من NaOH تركيزه 0.01N فإن تركيزه بوحدة ppm يحسب كما يأتي:

$$C (g/L) = N(eq/L) \times E_q (g/eq)$$

$$C (g/L) = 0.01(eq/L) \times 40(g/eq) = 0.4 g/L$$

$$ppm = 0.4 g/L \times 1000 = 400 mg/L = 400mg/kg$$

تُمثّل الوحدات M و N و C و V% وحدات وزنية - حجمية للتركيز، أما كل من m% و L فتُمثّل وحدة وزنية - وزنية للتركيز. ونذكر فيما يأتي أهم العلاقات التي تربط بين الكثافة d وبعض وحدات التركيز:

$$C(g/L) = d(g/mL) \times m\% \times 10$$

$$M(mol/L) = \frac{d(g/mL) \times m\% \times 10}{M_m(g/mol)}$$

$$N(eq/L) = \frac{d(g/mL) \times m\% \times 10}{E_q(g/eq)}$$

$$V\% = m\% \times d$$

علاقة الكثافة:

$$d(g/mL) = \frac{m(g)}{V (mL)}$$

بعض العلاقات ما بين التراكيز:

$$C(\text{gr/l}) = N \times E_q$$

$$C(\text{gr/l}) = M(\text{mol/L}) \times M_m$$

$$N = M(\text{mol/L}) \times n$$

$$V\% = \frac{C(\text{gr/L})}{10} \%$$

يمكن حساب الكتلة أو الحجم بعد التعويض في إحدى العلاقات السابقة. فمثلاً تعطى قيمة الكتلة m حسب العلاقة الثانية من القانون الآتي:

$$m(\text{g}) = \frac{M(\text{mol/L}) \times V(\text{mL}) \times M_m(\text{g/mol})}{10 \times m\%}$$

ملاحظة:

يتم تحضير المحاليل الممددة لمختلف المواد الكيميائية السائلة بدءاً من المحاليل المركزة. فعند تمديد المحاليل العيارية المعلومة التركيز، نستخدم القانون:

$$(C_1.V_1 = C_2.V_2) \text{ (بعد التمديد) (قبل التمديد)}$$

حيث يُستخدم أحد الطرفين للتعبير عن تركيز وحجم المحلول قبل التمديد، والطرف الآخر للتعبير عن تركيز وحجم المحلول بعد تمديده.

أما في حسابات المعايرة فيستخدم القانون:

$$(N.V = N'.V') \text{ (للمادة الثانية) (للمادة الأولى)}$$

لأنه تتم معايرة مكافئ غرامي من المادة الأولى بمكافئ غرامي من المادة الثانية.

مسائل:

(1)

1- محلول من حمض الكبريت كثافته 1.84g/mL ونسبته المئوية الكتلية $m\% = 98\%$. فإذا كانت الكتلة الجزيئية لحمض الكبريت 98g/mol فاحسب:

- أ- تركيز الحمض بوحدهات g/L و mol/L و eq/L
 ب- الحجم اللازم من الحمض السابق لتحضير محلول ممدد منه تركيزه 1mol/L بحجم مقداره 500mL .

الحل:

أ- نطبق العلاقات الآتية:

$$C(\text{g/L}) = d \times m\% \times 10$$

$$C(\text{g/L}) = 1.84 \times 98 \times 10 = 1803.2\text{g/L}$$

$$M(\text{mol/L}) = \frac{d \times m\% \times 10}{M_m} = \frac{1.84 \times 98 \times 10}{98} = 18.4\text{mol/L}$$

$$N(\text{eq/L}) = \frac{d \times m\% \times 10}{E_q} = \frac{1.84 \times 98 \times 10}{\frac{98}{2}} = 36.8\text{eq/L}$$

ويمكن حساب M و N بعد حساب C ثم الاستفادة من القوانين الآتية:

$$M(\text{mol/L}) = \frac{C(\text{g/L})}{M_m(\text{g/mol})}$$

$$N(\text{eq/L}) = \frac{C(\text{g/L})}{E_q(\text{g/eq})}$$

ب- نطبق قانون التمديد:

$$(بعد التمديد) M_1.V_1 = M_2.V_2 \text{ (قبل التمديد)}$$

$$18.4 \times V_1 = 1 \times 500$$

$$\Rightarrow V_1 = 27.17\text{mL}$$

(2)

محلول حمض كلور الماء التجاري تركيزه الجزيئي الحجمي 11.8 M وكثافته 1.19 g/mL. فإذا علمت أن:

O:16 H:1, Cl:35.5 فاحسب:

أ- التركيز الغرامي C g/L.

ب- التركيز الجزيئي الغرامي L mol/kg.

ج- النسبة المئوية الكتلية %m.

د- النسبة المئوية الحجمية %V.

هـ- التركيز بـ ppm.

و- الكسر الجزيئي لكل من HCl و H₂O.

نظريات الحموض والأسس:

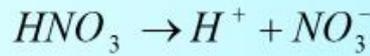
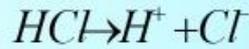
I. نظرية أرينوس:

وحسب نظرية أرينوس يكون الحمض كل مادة تتشرد في الماء لإعطاء H^+ أو شاردة الهيدرونيوم H_3O^+ .

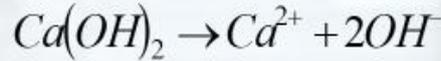
والأساس كل مادة تعطي محاليلها المائية الشاردة OH^- .



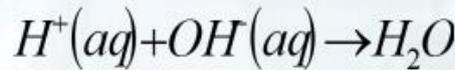
وكأمثلة على الحموض نذكر حمض كلور الماء وحمض الأزوت:



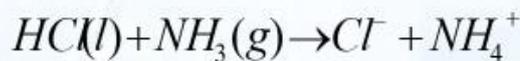
وكأمثلة على الأسس نذكر:



ووفقاً لأرينوس يمثل تفاعل التعديل كما يأتي:



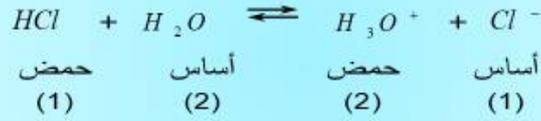
- هناك بعض المواد التي على الرغم من أنها لا تحتوي على جذر الهيدروكسيل في جزيئاتها، لكنها تملك خواصاً أساسية. فهكذا مثلاً، يمكن لغاز النشادر أن يعدل حمض كلور الماء ويشكل كلور الأمونيوم وفق التفاعل:



2. نظرية برونشتد ولوري

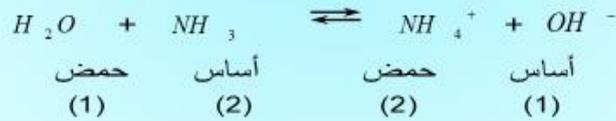
فرض كل من جوهانس برونستد وتوماس لوري عام 1923 بشكل مستقل نظرية أشمل للحموض والأسس وتبعاً لهذه النظرية تم تعريف الحمض على أنه المادة التي تميل إلى خسارة البروتون أو إعطائه والأساس هو المادة التي تميل إلى قبول البروتون أو إضافته . وبالتالي حسب برونستد فإن تفاعل التعديل ما هو إلا انتقال للبروتون من الحمض إلى الأسس، ويمكن أن تكون الحموض والأسس وفقاً لبرونستد جزيئات أو شوارد.

لتوضيح هذه الفكرة نعيد كتابة التفاعل السابق بالشكل الآتي:



حيث يشير الرقم (1) إلى الزوج HCl و Cl⁻ والرقم (2) إلى الزوج H₃O⁺ و H₂O . أساسي. وفيما

يأتي مثال آخر:



3. نظرية لويس:

اعتبر لويس أن الحمض هو أي مادة يمكنها أن تقبل الإلكترونات، والأساس هو أي مادة تستطيع أن تقدم الإلكترونات .

التفاعل بين ثلاثي فلوريد البور BF₃ و النشادر NH₃ (ناتج التفاعل يسمى أمونيا ثلاثي فلوريد البور). حيث في المركب الأول يؤدي دور حمض لأنه قادر على استقبال الإلكترونات (إذ إن المدار الخارجي لذرة البور غير مكتمل) من جزيئة النشادر التي تحوي زوجاً إلكترونياً حراً وبالتالي فجزيئة النشادر تلعب دور الأساس لمنحها الإلكترونات :



وتبعاً لذلك فإنه ليس من الضروري أن تكون المادة الحمضية مانحة للبروتونات وإنما أي مركب يستقبل الإلكترونات يستطيع أن يؤدي دور الحمض.

بعض المصطلحات والتعاريف الهامة في التحليل الكمي الحجمي (المعايرة)

التحليل الحجمي (المعايرة):

طريقة تحليلية كمية تعتمد على تعيين حجم محلول من مادة معلومة التركيز (عيارية) واللازمة للتفاعل تفاعلاً تاماً مع حجم محدد من مادة مجهولة التركيز يُراد تعيين تركيزها

المحلول العياري:

وهو المحلول الذي يكون تركيزه معلوماً ويتم تحضيره بدقة كبيرة، ويستخدم لتحديد المادة المجهولة المراد معرفة تركيزها، وغالباً يوضع المحلول العياري في السحاحة إلا إذا تطلبت المعايرة عكس ذلك.

نقطة التكافؤ:

وهي النقطة التي يكون عندها عدد المكافئات الغرامية من المحلول المدروس مساوياً عدد المكافئات الغرامية من المحلول العياري، وهي قيمة نظرية لا يمكن تحديدها عملياً.

نقطة نهاية المعايرة:

وهي نقطة تجريبية، ويتم تحديدها عملياً نتيجة لتغير مفاجئ يطرأ على إحدى الخواص الكيميائية أو الفيزيائية للمحلول المعاير كتغير لونه أو ظهور راسب فيه أو اختفائه. وتستخدم المشعرات غالباً لتحديد نقطة نهاية المعايرة.

المشعرات:

- عبارة عن مواد عضوية حمضية أو أساسية معقدة التركيب يتغير لونها بتغير قيمة pH المحلول.

- تضاف المشعرات في المعايرات إلى وسط التفاعل لتحديد نهاية المعايرة وجعلها مرئية بإحداث تغير مفاجئ لإحدى الخواص الكيميائية أو الفيزيائية للمحلول المدروس كتغير لونه مثلاً.
- ولكي تكون نتائج المعايرة دقيقة يجب أن تكون نقطة نهاية المعايرة قريبة جداً من نقطة التكافؤ، ولتحقيق ذلك لابد من اختيار المشعر المناسب الذي يؤدي إلى التغير المفاجئ (نهاية المعايرة) عند نقطة التكافؤ أو في مجال قريب منها.

ما هو مبدأ المعايرة؟



يتم إجراء المعايرة عن طريق وضع المادة المراد معايرتها (مجهولة التركيز) في أرنينة معايرة، ووضع المادة العيارية في السحاحة، وتتم إضافة المادة العيارية إلى المادة المطلوب تحديد تركيزها بحجوم معينة وصولاً إلى الحجم اللازم لتفاعل كامل كمية المادة المجهولة التركيز مع المادة العيارية (كمية مكافئة لها)، وعندها نتوقف عن إضافة أي كمية إضافية من المادة الموجودة في السحاحة. ويُستدل على نهاية التفاعل بطرائق مختلفة وسنعمد في دراستنا على المشعرات إما الحمضية الأساسية أو مشعرات الأكسدة والإرجاع أو.... حسب نوع التفاعل الحاصل.