

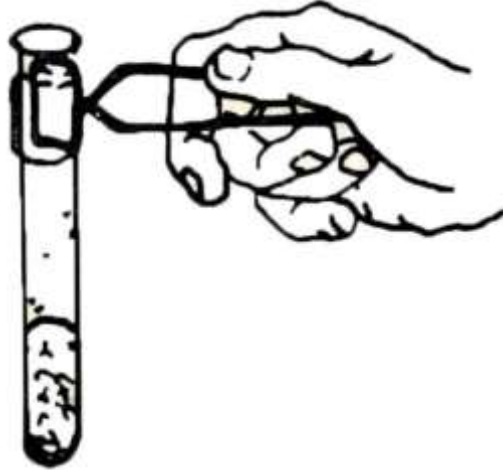


كلية: الصيدلة	مقرر: عملي الكيمياء العامة واللاعضوية
الرمز: PHCC 121	مدرس المقرر: أ. محمد عبد الحليم

## الجلسة العملية الأولى

### قواعد السلامة الكيميائية في المخابر

1. ارتداء الرداء المخبري الأبيض طيلة فترة العمل المخبري بشكل محكم لحماية الملابس من إصابتها بالمواد الكيميائية التي تؤدي إلى تلفها.
2. استخدام النظارات المخبرية لحماية العينين خلال التجارب المتوقع أن تكون عنيفة وخاصة التي تحوي مواد مركزة كالحموض والأسس.
3. يتطلب العمل في مخابر الكيمياء الحذر من استخدام منابع الطاقة الحرارية والكهربائية، والحذر عند استخدام منابع الغاز (مصابيح بنزن)، ويجب الانتباه إلى عدم تمرير اليد فوق مصباح مشتعل لتناول أي مادة كيميائية من على الرف. وينصح الطالبة بربط شعرها إلى الخلف ويفضل إخفائه تحت الملابس خوفاً من احتراقه.
4. يجب عدم التعرض للأبخرة الكيميائية الكثيفة وخاصة الضارة منها ولايجوز استنشاقها. وفي حال شعور الطالب بالضيق الناتج عن استنشاق بعض الغازات يكمنه مغادرة المخبر لاستنشاق الهواء النظيف بعد أخذ إذن الأستاذ المشرف وخاصة عند وجود علة مرضية.
5. عند الإصابة بجروح ناتجة عن دخول قطع زجاجية في اليد أو في أي مكان مصاب يجب إزالة الشظايا من المكان المصاب وتعقيمه ووضع الضماد المناسب.
6. الحذر عند تسخين أنابيب الاختبار الحاوية على مواد كيميائية وخاصة المركزة منها من توجيه تلك الأنابيب لوجه زملائه أو المشرف على العملي.



7. عدم تذوق المواد الكيميائية بأي حال من الأحوال.

### قواعد العمل المخبري

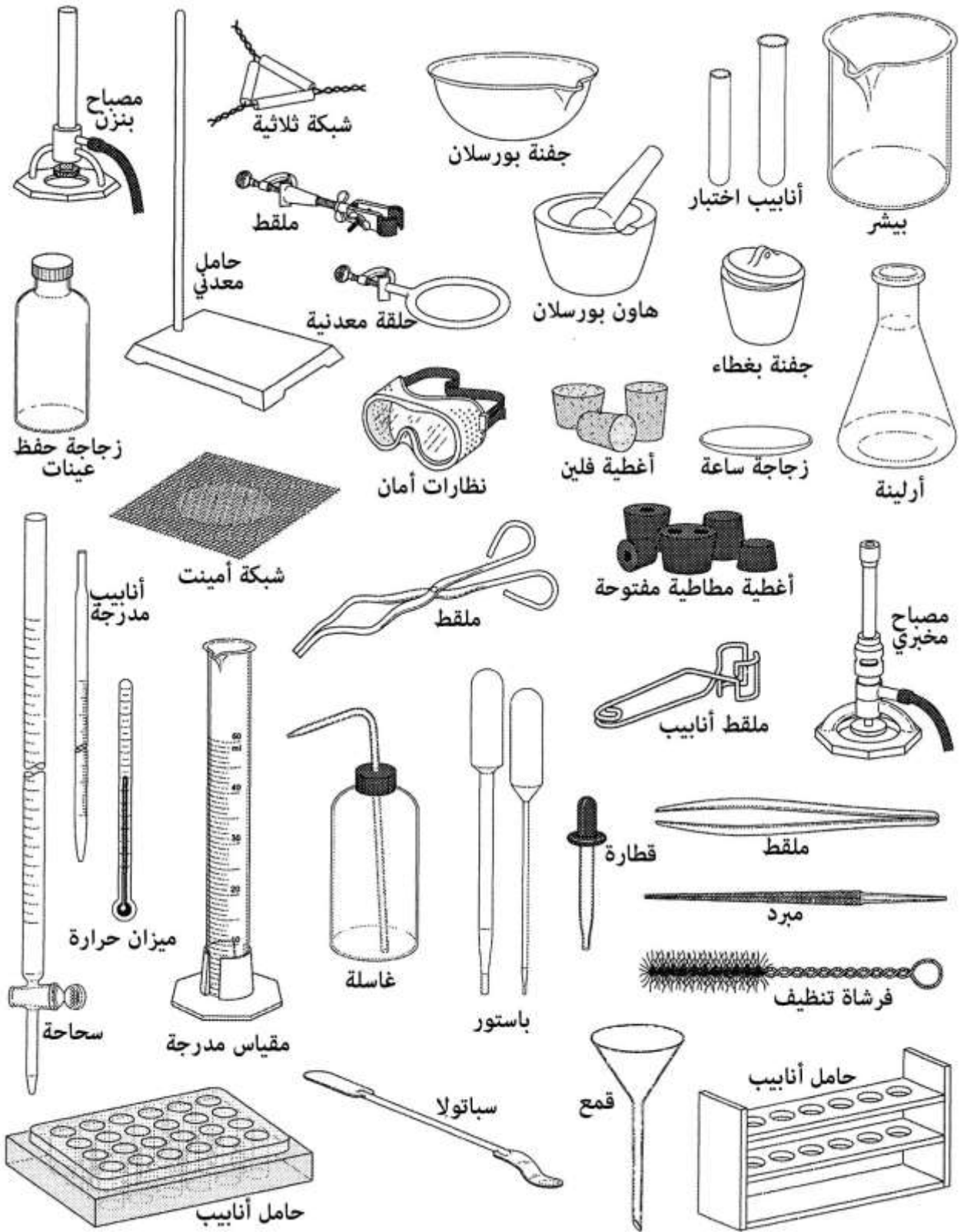
1. مراعاة قواعد السلامة والأمان السابقة.

2. إتباع تعليمات الأستاذ المشرف على الجلسة وتسجيل ملاحظاته العلمية والتوجيهات والاحتفاظ بها.
3. ترتيب الأفكار الرئيسية على دفتر خاص بالطالب للمراجعة السريعة للتجربة أثناء العمل المخبري وعند الامتحان.
4. ترتيب الأدوات المخبرية على طاولة العمل بشكل مناسب مراعيًا القطع الزجاجية القيمة كموازين الحرارة والمقاييس المدرجة والسحاحة الخ ....
5. ترتيب الكواشف الكيميائية في أماكنها المخصصة ويجب تناول كل كاشف بماصة خاصة به للحفاظ على سلامة الكواشف.
6. عدم تناول المواد الكيميائية الصلبة باليد مباشرة وعدم ملامسة أي مادة كيميائية سائلة.
7. يجب استخدام السبابة فقط لإغلاق فوهة الأنابيب الزجاجية المخصصة لتناول كمية معينة من السوائل حموض أسس وإغلاقها بشكل محكم لعدم تساقط قطرات من المادة الكيميائية.
8. عدم استهلاك كمية كبيرة من المواد الكيميائية أثناء الكشف الكيفي لأنه تحليل تقريبي.
9. عند تمديد الحموض القوية بالماء يجب الانتباه إلى إضافة كمية الحمض المركز إلى الماء وليس العكس.



10. المحافظة على نظافة وترتيب طاولة العمل باستمرار والتي تعتبر من عوامل نجاح عمل الكيميائي الجيد، وعدم رمي النفايات الصلبة في أحواض المغاسل.

**الأدوات المخبرية اللازمة:**



## بعض الأجهزة والأدوات الزجاجية الهامة المستخدمة في المخابر:

إن إجراء التجارب العملية يحتاج إلى أدوات وأجهزة معايرة وذلك لغرض تحضير المحاليل القياسية والكواشف وغيرها من المحاليل اللازمة لإجراء التجارب، بالإضافة إلى الاحتياج إلى بعض الأجهزة مثل الميزان وجهاز الماء المقطر ومقياس PH والمجففات، وأفرن التجفيف، أفران الترميد.

### 1. الأدوات الزجاجية: من أهم الأدوات الزجاجية المستخدمة في المخبر:

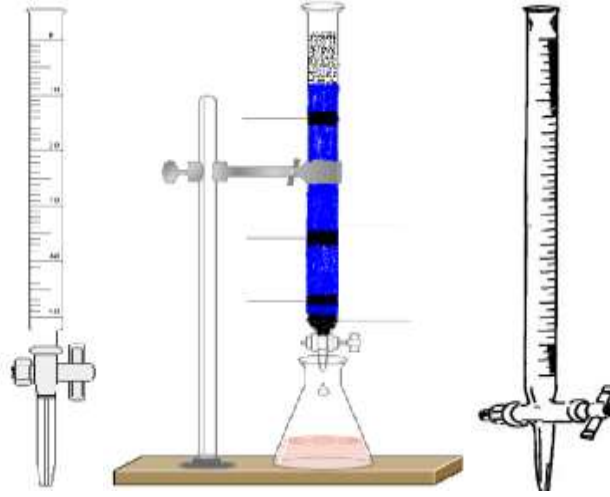
- الدوارق العيارية (بالون معايرة): هي أوعية زجاجية لها قعر مستوي وشكل كمثري تنتهي برقبة طويلة ضيقة، وجعلت الرقبة ضيقة بحيث تؤدي التغيرات الصغيرة في الحجم عند إضافة الماء ظهور ارتفاع كبير وملاحظ في سطح السائل، وتوجد العلامة حول عنق الدورق وهي عبارة عن خط محفور في العنق يدل على حجم الدورق.



- المقاييس المدرجة: هي أوعية زجاجية أسطوانية الشكل مدرجة ومتوفرة بسعات مختلفة وتستعمل لنقل حجم معلوم ومحدد من المحاليل ولكن هذه المقاييس ليست عالية الدقة لذلك لا تستخدم في الأعمال التي تتطلب درجة عالية من الدقة أو حتى درجة متوسطة من الدقة إنما هي أدوات قياس حجوم تقريبية.



- السحاحات: هي أنبوبة زجاجية طويلة قطرها ثابت ومدرجة وينتهي طرفها السفلي بصنبور، وأكثر السحاحات استخداماً هي ذات 25 مل، 50 مل، 100 مل، وتعد السحاحات هم الأدوات الزجاجية وأكثرها استعمالاً في التحليل الكمي الحجمي، فتعتبر السحاحة هي الاداة الاولى في التطبيقات العملية للمعايرات.



## 2. الموازين:

تعد الموازين من أهم الأجهزة المستخدمة في المخابر بصورة يومية لأن الميزان هو الخطوة الأولى لتحضير المحاليل القياسية للمواد الصلبة، وتنقسم الموازين إلى عدة أنواع، منها الموازين العادية والموازين الإلكترونية والموازين الكهربائية الحساسة التي تعطي دقة وزن عالية، ونظراً لأهمية الميزان فيجب على الطالب أن يتدرب تدريباً جيداً على تشغيل الميزان لأن دقة الوزن وصحته تحدد دقة المحضر لأنه في تحضير المحاليل القياسية مطلوب الدقة العالية في ذلك .



### - قواعد عامة لاستعمال الميزان:

1. يراعى أن يكون وضع الميزان في مكان ثابت بعيد عن التيارات الهوائية والحركة
2. لا توضع مواد ساخنة على الميزان
3. يجب إن توضع المواد الكيماوية في جفنة الوزن ولا توضع مباشراً على الميزان
4. تجنب تتأثر أوسكب المواد الكيماوية أثناء الوزن على الميزان
5. تشغيل الميزان يجب إن يتم بعناية ولطف وخطوة خطوة بدون حركة عنيفة أو فجائية.

## 3. أجهزة التسخين:

### - تنقسم إلى نوعين:

1. أجهزة التسخين المباشر وهي مواقد اللهب والمواقد الكهربائية (السخانات الكهربائية).
2. أجهزة التسخين غير المباشرة وتشمل الحمامات المائية والرملية والحمامات الزيتية. مواقد اللهب: تعتبر المواقد من أهم الأدوات التي تستخدم في المخابر من أهم أنواعها موقد بنزن وموقد ميكرو، ويستخدم موقد بنزن كمصدر للهب مباشر في التجارب التي تحتاج إلى تسخين.



#### - السخانات الكهربائية:

تستخدم هذه السخانات لتسخين المواد التي لا يمكن تسخينها على اللهب مثل المواد القابلة للاشتعال كما تستخدم في التجارب التي تحتاج إلى تحكم في درجة الحرارة أي التي تحدد فيها درجة الحرارة اللازم للتسخين.

#### - أجهزة التسخين غير المباشرة:

تعتبر أجهزة التسخين غير المباشرة من الأجهزة التي لا يمكن الاستغناء عنها في المخابر، فالحمامات المائية والزيتية والرملية تأخذ أشكال متعددة، وذلك حسب الغرض المعدة له.



#### 4. أجهزة قياس الـ pH:

**مفهوم الـ pH:** يعبر عن نشاط وفعالية أيون الهيدروجين في المحاليل المائية ، أي إنه يعبر عن قوة تركيز أيون الهيدروجين أو ما يعرف بدرجة حموضة المحلول ويتراوح مدى الـ PH للمحاليل من ( 1-14).

- المحلول الحمضي من (1-7)

- المحلول الأساسي (7-14)

- المحلول المتعادل pH=7 .





## الجلسة العملية الثانية

### تحضير المحاليل الكيميائية

للحصول على نتائج صحيحة ودقيقة في عمليات التحليل الكيميائي لا بد من استخدام محاليل عيارية أو قياسية.

#### وحدات التركيز:

11. p.p.m جزء من مليون (  $\mu\text{g/g}$  -  $\text{mg/Kg}$  )

12. نسبة مئوية وزنية w% يرمز لها ب P: هي عدد الغرامات من المادة المنحلة في 100 غ من المحلول

13. نسبة مئوية حجمية w%: هي عدد الغرامات من المادة المنحلة في 100 مل من المحلول

14. التركيز الجزيئي الحجمي (المولارية) أو المولية: هي عدد المولات من المادة المنحلة في لتر من المحلول

$$M = \frac{n}{v} \quad \frac{\text{عدد المولات من المادة المنحلة}}{\text{حجم المحلول (لتر)}} = \text{المولية}$$

n: عدد المولات  
v: الحجم مقدراً باللتر

أو

$$M = \frac{C_w}{M_w}$$

$C_w$ : تركيز وزني (g/l)  
 $M_w$ : الوزن الجزيئي (g)

$$C_w = M \cdot M_w$$

$$\frac{\text{وزن المادة المنحلة في لتر من المحلول}}{\text{الوزن الجزيئي للمادة المنحلة}} = \text{المولية}$$

15. النظامية: هي عدد المكافئات الغرامية من المادة المنحلة في لتر من المحلول.

$$N = \frac{E}{V} \quad \frac{\text{عدد المكافئات الغرامية من المادة المنحلة}}{\text{حجم المحلول مقدراً باللتر}} = \text{النظامية}$$

E: عدد المكافئات الغرامية  
v: الحجم مقدراً باللتر

$$E = \frac{W}{E_w} \quad \frac{\text{وزن المادة المنحلة (g)}}{\text{الوزن المكافئ (g)}} = \text{عدد المكافئات الغرامية}$$

$E_w$ : الوزن المكافئ

w: وزن المادة

$$C_w = N \cdot E_w \text{ أي}$$

وزن الحمض أو الأساس (غ/ل) = النظامية (نظامي) × الوزن المكافئ (غ)

$$E_w = \frac{M_w}{n} \quad \frac{\text{الوزن الجزيئي}}{\text{المكافئ}} = \text{الوزن المكافئ}$$

E<sub>w</sub>: الوزن المكافئ

w: وزن المادة

$$\frac{\text{الوزن الجزيئي للحمض}}{\text{عدد شوارد } H_3O^+ \text{ الذي يعطي الحمض}} = \text{المكافئ الغرامي لحمض}$$

$$\frac{\text{الوزن الجزيئي للأساس}}{\text{عدد شوارد } OH^- \text{ الذي يعطيها الأساس}} = \text{المكافئ الغرامي لأساس}$$

$$\frac{\text{الوزن الجزيئي للملح}}{\text{عدد شوارد المعدن × تكافؤه}} = \text{المكافئ الغرامي لملح}$$

$$\frac{\text{الوزن الجزيئي للمادة}}{\text{تغير رقم الأكسدة}} = \text{المكافئ الغرامي لمادة مؤكسدة أو مرجعة}$$

العلاقة بين المولية والنظامية  $N = nM$

## تمارين

- ما هو الوزن المكافئ لكل من:

$KMnO_4$  ،  $Al_2(SO_4)_3$  ،  $Na_2CO_3$  ،  $KOH$  ،  $NaOH$  ،  $H_3PO_4$  ،  $HCl$  ،  $H_2SO_4$

- كم تبلغ مولية كل من المحاليل التالية:

○ 1.5 مول  $NaCl$  في 2 لتر من المحلول.

○ 0.75 مول من  $H_2SO_4$  في 1.5 لتر من المحلول.

○ 2 غرام من  $NaOH$  في 400 مل من المحلول.

- ما هي نظامية ومولية محلول 16 غرام من  $NaOH$  في 200 مل من المحلول؟

- ما هي مولية محلول 0.1 نظامي؟ وما هو وزن الحمض في لتر من المحلول؟

تحديد نظامية محلول بدلالة وزن مادة:

$$\frac{N.V}{1000} = \frac{W}{E_w}$$

### تمارين

- كم تبلغ نظامية ملح كربونات الصوديوم  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  الناتجة عن حل 2 غرام في 200 مل ماء نقي.
- ما هو وزن حمضات الصوديوم (اكزالات الصوديوم  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) اللازمة لتحضير 500 مل من محلول 0.5 نظامي.
- كم تبلغ نظامية محلول  $\text{KMnO}_4$  الناتج عن إذابة 5.5 غرام منه في لتر من الماء.

### تحديد مولية محلول بدلالة وزن مادة:

$$\frac{M.V}{1000} = \frac{W}{M_w}$$

### تمارين

- كم تبلغ مولية محلول  $\text{KMnO}_4$  الناتج عن إذابة 5.5 غرام منه في لتر من الماء.
- ما هو وزن حمضات الصوديوم  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  اللازمة لتحضير 500 مل من محلول 0.15 مول.

### التركيز الوزني بدلالة النسبة المئوية W% وزناً:

$$C_w = P \times d \times 1000$$

حيث: d : كثافة المحلول (density)  $d = \frac{W}{V}$

P: النسبة المئوية الوزنية

### علاقة النظامية والمولية بدلالة النسبة المئوية W% وزناً

$$N = \frac{p \times d}{E_w} \times 1000$$

$$M = \frac{p \times d}{M_w} \times 1000$$

- تطبيق** 1: كم تبلغ مولية ونظامية حمض كلور الماء التجاري 37% وزناً وكثافة 1.19 غ/سم<sup>3</sup>.
2. كم تبلغ مولية ونظامية حمض الكبريت المركز تركيزه 98% وزناً وكثافة 1.8 غ/سم<sup>3</sup>.

### تحضير محلول مادة كيميائية بتركيز محدد:

$$M.V = M'V'$$

(المحلول الممدد) (المحلول المركز)

$$N.V = N'V'$$

(المحلول الممدد) (المحلول المركز)

**ملاحظة:** يمكن تحضير محلول ممدد من محلوله المركز بأخذ حجم مناسب وتمديده بالماء المقطر الى لتر من المحلول وفق العلاقة:

$$V = \frac{N \times E_w}{p.d} \times 100$$

- تطبيق** 1: تحضير محلول 1 نظامي من حمض كلور الماء من المحلول التجاري تركيزه 35% وزناً وكثافة 1.19 غ/سم<sup>3</sup>.
2. تحضير محلول 1 نظامي من حمض الكبريت المركز من المحلول المركز تركيزه 98% وزناً وكثافة 1.8 غ/سم<sup>3</sup>.

## التجربة 1: تحضير بعض المحاليل الكيميائية بتركيز مختلفة

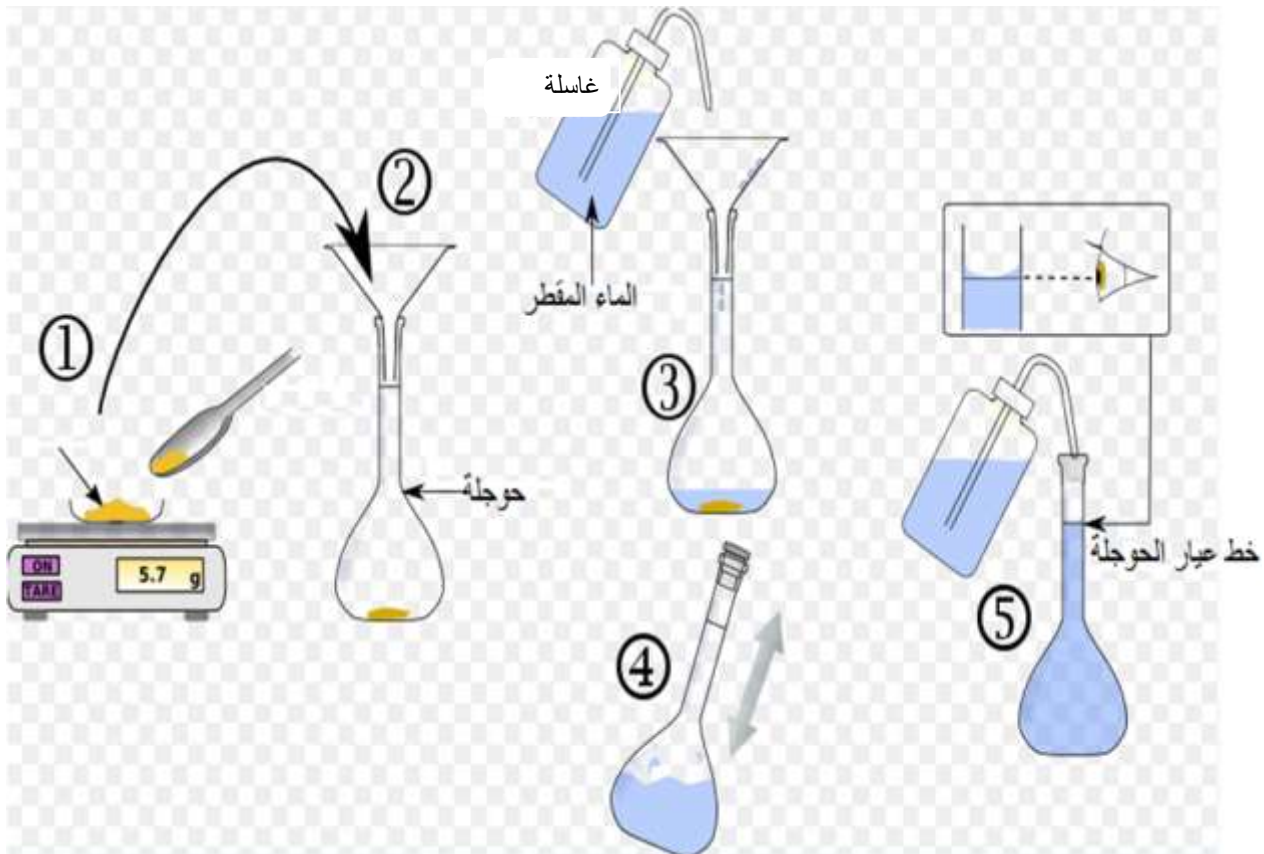
### - الهدف من التجربة:

تحضير محاليل كيميائية لمواد صلبة وسائلة مختلفة التركيز والحجوم.

الأدوات المطلوبة	المواد المطلوبة
كأس زجاجي (بيشر) سعة 150 مل عدد 2	ملح كلور الصوديوم
مقياس مدرج سعة 10 مل أو 25 مل	ملح كربونات الصوديوم
بالون معايرة سعة 100 مل	هيدروكسيد الصوديوم الصلب
	حمض كلور الماء التجاري
	حمض الكبريت المركز

### - القسم الأول من التجربة: تحضير محاليل كيميائية من مواد صلبة كالأملاح والقلويات:

قبل البدء بالتجربة سنورد مثال توضيحي على آلية تحضير محلول لكرومات البوتاسيوم بتركيز محدد (0.1) مول/ليتر بدءاً من ملحه الصلب.



طريقة العمل: المطلوب تحضير المحاليل التالية مع توضيح لقيم الأوزان المضافة من المواد المراد تحضيرها.

1. تحضير محلول كلور الصوديوم (ملح الطعام) بتركيز 0.9% وزناً وبحجم 100 مل:

يحضر هذا المحلول بوزن مقدار 0.9 غرام NaCl بدقة في الميزان (يجب التدريب على استخدام الميزان المتوفر في المختبر بشكل جيد لأخذ الوزن بشكل دقيق)، يضاف هذا الوزن الى كمية ضئيلة من الماء في بالون المعايرة سعة 100 مل، يحرك المزيج حتى تمام الانحلال ثم يتم الحجم الى تدريجة البالون ليصبح بحجم 100 مل بدقة ثم يحرك المزيج ضمن البالون رأساً على عقب فتحصل على المحلول بالتركيز المطلوب. (بما أن قيمة كثافة الماء هي 1 أمكننا ذلك استبدال وزن الماء بحجمه).

2. تحضير محلول ممدد من المحلول السابق بمقدار 10 أضعاف: يحضر هذا المحلول بأخذ حجم 10 مل من المحلول السابق بمقياس مدرج ويمدد بالماء الى حجم 100 مل في بالون معايرة.

- كم هو تركيز ملح NaCl في المحلول الممدد.

- ما هو الوزن الواجب أخذه من ملح NaCl لتحضير محلول بتركيز 9 غرام/لتر، هل يختلف عن تركيز المحلول الأصلي الذي حضرته؟

- ما هو الوزن الواجب أخذه من ملح NaCl لتحضير محلول بتركيز 4.5 غرام/500 مل، هل يختلف عن تركيز المحلول الأصلي الذي حضرته.

3. تحضير محلول 0.1 نظامي كربونات الصوديوم (المحلول القياسي) بحجم 100 مل: يحضر هذا المحلول بإضافة 0.53 غ ملح كربونات الصوديوم (استنتج القيمة الحسابية اعتماداً على العلاقات السابقة) الى كمية ضئيلة من الماء في بالون المعايرة سعة 100 مل، يحرك المزيج حتى تمام الانحلال ثم يتم الحجم الى تدريجة البالون ليصبح بحجم 100 مل بدقة ثم يحرك المزيج ضمن البالون رأساً على عقب فتحصل على محلول 0.1 نظامي.

4. تحضير محلول 0.1 نظامي NaOH بحجم 100 مل: يوزن بدقة 0.4 غ من حبات الصود الكاوي، تضاف الى 100 مل في بالون المعايرة (استنتج القيمة الحسابية اعتماداً على العلاقات السابقة) ويحرك المزيج حتى تمام الانحلال.

- **القسم الثاني من التجربة:** تحضير محاليل كيميائية من المواد الكيميائية السائلة كالحموض والأسس المركزة.

مع الأخذ بعين الاعتبار قاعدة تمديد الحموض المركزة في الماء، حيث يضاف دوماً الحمض المركز بكميات قليلة الى الماء وعلى دفعات مع التحريك المستمر وليس العكس.

1. تحضير محلول 1 مول/ل HCl بحجم 100 مل من المحلول التجاري تركيزه 37% وزناً كثافته 1.18 غ/سم<sup>3</sup>:

يوضع في بالون معايرة سعته 100 مل كمية كبيرة من الماء تزيد عن نصف حجم البالون، ثم يؤخذ بمقياس مدرج سعته 10 مل، حجم من حمض كلور الماء، حجم من حمض كلور الماء التجاري مقداره 8.4 مل (استنتج القيمة الحسابية اعتماداً على العلاقات السابقة) يضاف على دفعات الى الماء في بالون معايرة مع التحريك ويتم الحجم بالماء الى 100 مل.

2. تحضير محلول 1 نظامي  $H_2SO_4$  100 مل من المحلول الأصلي تركيزه 98% وزناً كثافته 1.83 غ/سم<sup>3</sup>:

يؤخذ في المقياس المدرج حمض الكبريت المركز بحجم 2.73 مل (استنتج القيمة الحسابية اعتماداً على العلاقات السابقة) ويضاف الى كمية كبيرة من الماء في بالون معايرة سعته 100 مل وبحذر شديد مع التحريك المستمر ثم يتم الحجم بالماء الى 100 مل بدقة.

3. تحضير محلول 1 مول  $H_2SO_4$  بحجم 100 مل من المحلول السابق تركيزه 98% وزناً كثافته 1.83 غ/سم<sup>3</sup>:

يؤخذ في المقياس المدرج حمض الكبريت المركز بحجم 5.46 مل (استنتج القيمة الحسابية اعتماداً على العلاقات السابقة) ويضاف الى الماء في بالون المعايرة كما سبق ثم يمدد الى حجم 100 مل بدقة.

4. مقارنة بين تراكيز المحلولين السابقين لتحديد أي التركيزين أكبر؟

5. حساب قيمة التركيز الناتج عن تمديد المحلول السابق عشرة أضعاف.

6. حساب قيم التراكيز الوزنية للمحاليل السابقة.

#### تمرين:

أ. كم تبلغ نظامية ومولية محلول السيروم الفيزيولوجي الملحي الذي يحوي NaCl بتركيز 9% وزناً كثافته 1 غ/سم<sup>3</sup>، وكم يبلغ تركيزه الوزني.

ب. كم غرام من NaCl يلزم لتحضير 500 مل من المحلول السابق؟

## الجلسة العملية الثالثة

### حرارة التعديل The Heat of Neutralization

#### المبدأ النظري

حرارة التعديل هي كمية الحرارة المنتشرة عند تفاعل مكافئ غرامي واحد من الحمض مع مكافئ غرامي واحد من الأساس. أي كمية الحرارة المنتشرة عند تشكل مول واحد من الماء نتيجة تفاعل مول من حمض مع مول من الأساس.

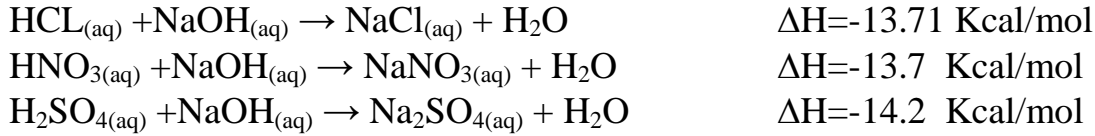
يرافق تفاعل تعديل حمض بأساس عادة انتشار كمية من الحرارة المرافقة للتفاعل ويعبر عنها بـ  $\Delta Q$  تغير كمية الحرارة تحت حجم ثابت أو  $\Delta H$  تغير انتالبية التفاعل أي تغير كمية الحرارة تحت ضغط ثابت. وكما وجدنا في التجربة السابقة بصورة عامة في التفاعلات الناشئة للحرارة:

$$\Delta H < 0 \text{ أو } \Delta Q > 0$$

وفي التفاعلات الناشئة للحرارة

$$\Delta H > 0 \text{ أو } \Delta Q < 0$$

أمثلة على التفاعلات الناشئة للحرارة:



وبصورة عامة:



أو بالشكل:

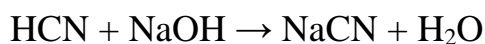


فإن عملية التعديل هي ارتباط شاردة الهيدروجين بشاردة الهيدروكسيل الذي يشكل جزيء الماء. ونظراً لحدوث ذلك في جميع تفاعلات تعديل الحموض القوية بالأسس القوية فإن كمية الحرارة المنتشرة عند تشكل مول واحد من الماء نتيجة تعديل حمض بأساس (أي حرارة التعديل) كمية ثابتة بالضرورة وتساوي حرارة تشكل مول من  $\text{H}_2\text{O}$  بدءاً من شاردتي الهيدروكسيل والهيدروجين (-13.36 كيلو حريرة /مول).

تختلف حرارة التعديل باختلاف قوة الحمض أو الأساس كالاختلاف الواضح بين تفاعل الحموض مع الأسس القوية (كما سبق)، أو الحموض الضعيفة مع الأسس القوية.

**مثال:** تفاعل محلول حمض سيان الهيدروجين HCN مع محلول هيدروكسيد الصوديوم وفق التفاعلات التالية:

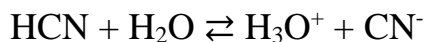




$$\Delta H = ?$$

يمكن حساب  $\Delta H$  لهذا التفاعل اعتباراً من تفاعلات التفكك التالية:

تفاعل تشرد الحمض الضعيف:



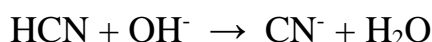
$$\Delta H = +10.9 \text{ Kcal/mol}$$



$$\Delta H = -13.36 \text{ Kcal/mol}$$

-----

بالجمع الجبري



$$\Delta H = -2.46 \text{ Kcal/mol}$$

فالفارق بين قيم تغيرات انتالبية تفاعلات تعديل الحموض القوية والضعيفة واضح مما سبق، يعتمد قياس تغير انتالبية التفاعل  $\Delta H$  على تغير كمية حرارة التفاعل  $\Delta Q$  والذي يعتمد بدوره على قياس الفروق في درجات الحرارة لمحاليل الحموض والأسس قبل التعديل وبعده أي تعطى بدلالة العلاقة  $\Delta t = t_f - t_i$  وذلك اعتماداً على العلاقة الترموديناميكية التالية:  $\Delta Q = m \cdot C \cdot \Delta t$  تقدر بوحدة تدعى Cal (حريرة) وتقدر كمية المحاليل  $m$  بالغ (الغرام) وقيمتها في هذا المجال تساوي الحجم  $V$  لأن المحاليل ممددة وكثافتها (1) تقريباً، أما تغير درجة الحرارة  $\Delta t$  فتقدر بوحدة  $^\circ\text{C}$  (درجة مئوية) وبالتالي يكون ابعاد الحرارة النوعية  $C$  هي:

$$[C] = \frac{[\Delta Q]}{[m][\Delta t]} = \frac{\text{cal}}{\text{g} \cdot ^\circ\text{C}}$$

أي أن وحدة  $C$  هي  $\text{cal/g} \cdot ^\circ\text{C}$  (حريرة/غرام.درجة مئوية)

تبلغ قيمة  $C$  للماء:  $C = 1 \text{ cal/g} \cdot ^\circ\text{C}$

### الهدف من التجربة

تعيين درجة حرارة التعديل لحموض قوية مع أسس قوية، والتحقق من أن درجة حرارة تعديل الحموض القوية بالأسس القوية في محاليل ممددة لا يتوقف على طبيعة تلك الحموض والأسس المتفاعلة.

### مواد التجربة

محاليل حمض كلور الماء (0.5 نظامي، 2 نظامي)، محلول حمض الآزوت 0.5 نظامي، محاليل هيدروكسيد الصوديوم (0.5 نظامي، 2 نظامي) محلول هيدروكسيد البوتاسيوم 0.5 نظامي.

### أدوات التجربة:

أسطوانة مدرجة سعة 100 مل عدد 2، كأس بلاستيكي سعة 100 مل عدد 2 ميزان حرارة سعة 100 م مدرج بأشعار الدرجة.

### طريقة العمل والحسابات:

- يؤخذ بالأسطوانة المدرجة حجم 40 مل محلول حمض كلور الماء 2 نظامي، يوضع في الكأس البلاستيكي وتقاس درجة حرارة المحلول الابتدائية وتسجل.
- يؤخذ بالأسطوانة المدرجة الأخرى حجم 40 مل محلول هيدروكسيد الصوديوم 2 نظامي ويوضع في الكأس البلاستيكي الآخر وتقاس درجة حرارة المحلول الابتدائية وتسجل.
- يؤخذ متوسط درجة حرارة محلولي الحمض والأساس قبل المزج.
- يضاف أحد المحلولين السابقين الى الآخر مباشرة بوجود ميزان الحرارة ويحرك المزيج بميزان الحرارة بهدوء وتسجل أعلى درجة حرارة تصل اليها تدريجات الميزان.
- يحسب تغير درجة الحرارة من العلاقة :  $\Delta t = t_f - t_i$
- بفرض أن المحلول وحده امتص كامل الحرارة المنتشرة عند التعديل، المطلوب حساب هذه الكمية من الحرارة مقدرة بالحريرة وفق العلاقة:

$$Q = m C \Delta t$$

- على اعتبار أن الحرارة النوعية للمحلول  $C=1$  حريرة / غرام. درجة مئوية
- تحسب كمية الحرارة المنتشرة والموافقة لمول واحد من الماء الناتج عن التفاعل.
- يحسب تغير انتالبية التفاعل  $\Delta H$  مقدرة بـ Kcal.mol
- حيث  $\Delta H = - \Delta Q$
- تعاد الخطوات السابقة نفسها بمحلول حمض كلور الماء 0.5 نظامي ومحلول حمض الآزوت 0.5 نظامي مع كل من محلول هيدروكسيد الصوديوم 0.5 نظامي ومحلول هيدروكسيد البوتاسيوم 0.5 نظامي.
- كيفية حساب عدد المكافئات الغرامية المتفاعلة وحرارة التعديل:
- إذا كان حجم كل من الحمض والأساس المتفاعلين (ml50) والنظامية (N2) مثلاً، فإن عدد المكافئات الغرامية المتفاعلة يُحسب كما يلي:
- ml 1000 من الحمض أو الأساس تحتوي على 2 مكافئ غرامي (eq)
- ml 40 من الحمض أو الأساس تحتوي على n مكافئ غرامي (eq)
- $n = 2 \times 40/1000 = 0.08 \text{ eq}$
- وبالتالي فإن حرارة التعديل تساوي حاصل قسمة كمية الحرارة (Q) على عدد المكافئات الغرامية (n)، مسبوقاً بإشارة ناقص لأن التفاعل هو تفاعل ناشر للحرارة.

## الجلسة العملية الرابعة

### التحليل الكيفي للشوارد الموجبة

#### مبدأ التجربة:

تشكل الشوارد الموجبة عادة الشق الموجب للأملاح، وهي تضم غالباً عناصر فصائل المعادن النموذجية (IA، IIA، IIIA)، ومن الفصيلة الأولى للمعادن الانتقالية (IB) وحتى الفصيلة الثامنة للمعادن الانتقالية (VIII) في الجدول الدوري.

تعتبر الشوارد الموجبة التالية الأكثر أهمية والأكثر مصادفة في الطبيعة:

الفضة  $Ag^+$ ، الرصاص  $Pb^{+2}$ ، الزئبق الأحادي  $Hg_2^{+2}$ ، النحاس  $Cu^{+2}$ ، الزئبق  $Hg^{+2}$ ، الكاديوم  $Cd^{+2}$ ، البزموت  $Bi^{+3}$ ، الزرنيخ  $(As^{+3}, As^{+5})$ ، الأنتيمون  $(Sb^{+2}, Sb^{+3})$ ، القصدير  $Sn^{+2}$ ، الحديد  $(Fe^{+2}, Fe^{+3})$ ، الكروم  $(Cr^{+3})$ ، الألمنيوم  $Al^{+3}$ ، الزنك  $Zn^{+2}$ ، المنغنيز  $Mn^{+2}$ ، النيكل  $Ni^{+2}$ ، الكوبالت  $Co^{+2}$ ، الكالسيوم  $Ca^{+2}$ ، الباريوم  $Ba^{+2}$ ، السترونسيوم  $Sr^{+2}$ ، المغنيزيوم  $Mg^{+2}$ ، الأمونيوم  $NH_4^+$ ، الصوديوم  $Na^+$ ، البوتاسيوم  $K^+$ .

إن السلوك الكيميائي المتماثل مع كاشف كيميائي معين لمجموعة من هذه الشوارد لتصنيفها إلى ما يسمى بالفئات الكيميائية.

وهذا لا يعني أنه لا يمكن فصل شرجبة واحدة من مزيج يحوي جميع الشوارد الأخرى بإضافة كاشف معين ولكن من الممكن فصل عدة شوارد موجبة معا إذا كانت تترسب بهذا الكاشف وهي شوارد الفئة الواحدة.

#### المخطط العام للتحليل الكيفي للشوارد الموجبة:

##### 1. الفئة الأولى:

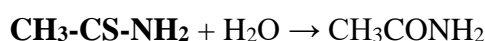
وتحوي شوارد الفضة  $Ag^+$  و الرصاص  $Pb^{+2}$  و الزئبق الأحادي  $Hg_2^{+2}$ . كاشفها هو حمض كلور الماء الذي يشكل رواسب مع تلك الشوارد، حيث تترسب كاتيونات (شرجبات) هذه الفئة على شكل كلوريد المعدن، ويمكن التمييز بين رواسب الفئة الأولى بالمخطط التالي:

الشاردة الموجبة	$Ag^+$	$Pb^{+2}$	$Hg_2^{+2}$
الرواسب	AgCl	PbCl <sub>2</sub>	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
ألوان الرواسب	أبيض	أبيض	أبيض
خواص الرواسب	ينحل بكاشف ميلر	ينحل بالماء المغلي	يشكل معقد أسود غير منحل مع كاشف ميلر

##### 2. الفئة الثانية:

### تتألف من فصيلتين:

- فصيلة النحاس: وتحتوي شوارد النحاس  $\text{Cu}^{+2}$ ، الزئبق  $\text{Hg}^{+2}$ ، الكاديوم  $\text{Cd}^{+2}$  البزموت  $\text{Bi}^{+3}$
- فصيلة الزرنيخ: وتحتوي شوارد الزرنيخ  $(\text{As}^{+3}, \text{As}^{+5})$ ، الأنتيموان  $(\text{Sb}^{+2}, \text{Sb}^{+3})$ ، القصدير  $(\text{Sn}^{+2}, \text{Sn}^{+4})$  وكاشف هذه الفئة حمض كبريت الهيدروجين  $\text{H}_2\text{S}$  وذلك في وسط حمضي 0.3 N، يتم ترسيب كاتيونات هذه الفئة على شكل كبريتيد المعدن بوسط حمضي. يستخدم محلول ثيو أسيد أميد  $\text{CH}_3\text{-CS-}$   $\text{NH}_2$  بوسط حار كمصدر لتحرير شوارد الكبريت  $\text{S}^{-2}$  في المحلول وذلك لانطلاق غاز  $\text{H}_2\text{S}$  الذي يتفكك بالمحلول مطلقاً  $\text{S}^{-2}$ .



ويمكن التمييز بين كبريت هذه الفئة بألوانها المميزة:

### فصيلة النحاس:

الشاردة الموجبة	$\text{Cu}^{+2}$	$\text{Hg}^{+2}$	$\text{Cd}^{+2}$	$\text{Bi}^{+3}$
الرواسب	$\text{CuS}$	$\text{HgS}$	$\text{CdS}$	$\text{BiS}$
ألوان الرواسب	أسود	أسود	أصفر	بني مسود
خواص الرواسب	كلها تذوب في محلول $\text{HNO}_3$ ما عدا $\text{HgS}$ الذي لا ينحل إلا بالماء الملكي مع التسخين			

### فصيلة الزرنيخ:

الشاردة الموجبة	$\text{As}^{+3}, \text{As}^{+5}$	$\text{Sb}^{+2}, \text{Sb}^{+3}$	$\text{Sn}^{+2}$
الرواسب	$\text{As}_2\text{S}_3$	$\text{Sb}_2\text{S}_3$	$\text{SnS}$
ألوان الرواسب	أصفر	برتقالي	أصفر
خواص الرواسب	كلها تذوب في محلول $\text{NaOH}$		

### 3.الفئة الثالثة:

وتحتوي شوارد الحديد  $\text{Fe}^{+3}$  والحديدي  $\text{Fe}^{+2}$  والكروم  $\text{Cr}^{+3}$  والألمنيوم  $\text{Al}^{+3}$ . كاشفها وسط قلوي وهو مزيج من هيدروكسيد الأمونيوم (محلول النشادر) وكلور الأمونيوم  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ، حيث تترسب كاتيونات هذه الفئة على شكل هيدروكسيد المعدن.

الشاردة الموجبة	$\text{Fe}^{+2}$	$\text{Fe}^{+3}$	$\text{Cr}^{+3}$	$\text{Al}^{+3}$
الرواسب	$\text{Fe(OH)}_2$	$\text{Fe(OH)}_3$	$\text{Cr(OH)}_3$	$\text{Al(OH)}_3$
ألوان الرواسب	أخضر	أحمر آجري	أخضر	أبيض جيلاتيني

#### 4. الفئة الرابعة:

وتحتوي شوارد الزنك  $Zn^{+2}$  والمنغنيز  $Mn^{+2}$  والنيكل  $Ni^{+2}$  والكوبالت  $Co^{+2}$  كاشفها حمض الكبريت الهيدروجين  $H_2S$  في وسط موقي (قلوي خفيف) بوجود هيدروكسيد الأمونيوم وكلور الأمونيوم، حيث تترسب كاتيونات هذه الفئة على شكل كبريتيد المعدن.

رواسب الفئة الرابعة:

الشاردة الموجبة	$Zn^{+2}$	$Mn^{+2}$	$Ni^{+2}$	$Co^{+2}$
الرواسب	ZnS	MnS	NiS	CoS
ألوان الرواسب	أبيض	زهر فاتح	أسود	أسود

#### 5. الفئة الخامسة:

وتحتوي شوارد الكالسيوم  $Ca^{+2}$  والباريوم  $Ba^{+2}$  والسترونسيوم  $Sr^{+2}$  كاشفها هو محلول كربونات الأمونيوم  $(NH_4)_2CO_3$  في وسط معتدل أو ضعيف القلوية بوجود المزيج  $(NH_4Cl + NH_4OH)$

تتميز شوارد الفئة الخامسة:

الشاردة الموجبة	$Ca^{+2}$	$Ba^{+2}$	$Sr^{+2}$
الرواسب	$CaCO_3$	$BaCO_3$	$SrCO_3$
ألوان الرواسب	أبيض	أبيض	أبيض
لون اللهب عند كشف الشرجبة	أحمر برتقالي	أخضر مصفر	أحمر قرمزي

#### 6. الفئة السادسة:

وتحتوي شوارد المغنيزيوم  $Mg^{+2}$  وال أمونيوم  $NH_4^+$  والصوديوم  $Na^+$  والبوتاسيوم  $K^+$ . لا تترسب شوارد هذه الفئة عدا المغنيزيوم الذي يترسب بكاشف خاص ذلك أن بقية الشوارد إلى المعادن القلوية كالصوديوم والبوتاسيوم فأملحها منحلة لا تترسب. لا يوجد تفاعل ترسيب مشترك بين كاتيونات هذه الفئة

تتميز شوارد الفئة السادسة:

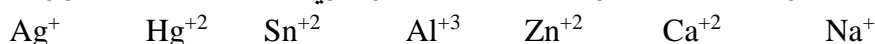
الشاردة الموجبة	$Mg^{+2}$	$NH_4^+$	$Na^+$	$K^+$
الكاشف	ترسيب ثنائي فوسفات المغنيزيوم	انطلاق غاز النشادر	لهب بلون أصفر برتقالي	لهب بلون بنفسجي

يعتمد مخطط التحليل السابق على أن كل كاشف لفئة معينة يرسم شوارد تلك الفئة والفئات التي تسبقها، ولكنه لا يرسم أي من شوارد الفئة التي تليها، لذا من الضروري جدا مراعاة الترتيب في الكشف عن عناصر

الفئات التي ذكرت. القاعدة المتبعة في الكشف الكيفي هي أن كاشف كل فئة يكشف ما قبلها ولا يكشف ما بعدها.

### العمل المخبري

يجز حمام مائي للاستخدام، وتتخذ مجموعة من الأنابيب عددها يساوي عدد الشوارد الموجبة المتوفرة في المخبر وذلك بأخذ شاردة من كل فئة أو فصيلة يمكن تمييزها ويمكن أخذ محاليل الشوارد التالية:



ترقم الأنابيب ويوضع في كل منها 1 مل من محاليل الشرجبات الموافقة. يضاف إلى كل أنبوب 1 مل حمض كلور الماء 1 نظامي وتحدد طبيعة الرواسب المتشكلة في الأنابيب، ثم يضاف إلى الأنبوب الذي تشكل فيه راسب محلول مركز  $\text{NH}_4\text{OH}$ ، لاحظ النتيجة وسجلها في جدول.

يتم التأكد من حموضة الوسط في كل أنبوب اختبار لم يتشكل فيه راسب باستخدام ورقة عباد الشمس يضاف إلى تلك الأنابيب قطرتين من محلول تيو أسيت أميد وتسخن على الحمام المائي بالدرجة  $90^\circ \text{C}$  وخلال دقائق قليلة، ثم يلاحظ تشكل راسب في أنابيب معينة. تحدد طبيعة الرواسب المشكلة من خلال ألوانها الواضحة. تعالج الرواسب بمحلول حمض الأزوت هل تتحل ولماذا؟ الراسب الذي لا ينحل يعالج بمحلول هيدروكسيد الصوديوم، هل تتحل الراسب؟

لاحظ النتيجة وسجلها في جدول النتائج.

تسخن محتويات الأنابيب المتبقية التي لم يتشكل فيها راسب لطرد بقايا  $\text{H}_2\text{S}$  ويستدل على ذلك بانقطاع الرائحة المنطلقة، يضاف كمية قليلة من كلور الأمونيوم الصلب (0.2g) ويحرك الأنبوب حتى تمام انحلال الكمية المضافة، ويضاف محلول هيدروكسيد الأمونيوم قطرة قطرة حتى القلوية، يحدد لون الراسب المتشكل وطبيعته وإلى أي فئة تنتمي إليه الشاردة الموجبة التي تشكل هذا الراسب.

لاحظ النتيجة وسجلها في جدول النتائج.

أسيت أميد وتسخن الأنابيب في الحمام المائي ويلاحظ ألوان الرواسب المشكلة وطبيعتها وإلى أي فئة تنتمي إليه الشاردة الموجبة التي تشكل هذا الراسب. لاحظ النتيجة وسجلها في جدول النتائج.

يضاف 1 مل من محلول كربونات الأمونيوم إلى الأنابيب التي لم يتشكل فيها راسب ويلاحظ تشكل راسب بكمية وافرة، يحدد لون الراسب المتشكل وطبيعته وإلى أي فئة تنتمي إليه الشاردة الموجبة التي تشكل هذا الراسب. لاحظ النتيجة وسجلها في جدول النتائج.

يضاف 1 مل من محلول كربونات الأمونيوم إلى الأنابيب التي لم يتشكل فيها راسب، ويلاحظ تشكل راسب بكمية وافرة، يحدد لون الراسب وطبيعته وإلى أي فئة تنتمي الشرجبة التي تشكل هذا الراسب.

لاحظ النتيجة وسجلها في جدول النتائج.

تؤخذ ورقة الترشيح وتبلل بمحلول شوارد الصوديوم المتبقية تعرض عدة مرات للهب مصباح بنزن ويلاحظ لو اللهب الحاصل، لاحظ الألوان الناتجة وسجلها في جدول النتائج.

هل يمكن اجراء الاختبارات السابقة بشكل عشوائي في عمليات التحليل؟ ولماذا؟

### التقرير المخبري:

يجب ترتيب النتائج في الجدول التالي حيث توضع الإشارة (+) للدلالة على تشكل الراسب مع تسجيل لون الراسب وإشارة (-) لنفي تشكل الراسب.  
علل النتائج الإيجابية.

الشاردة	الكاشف	Ag <sup>+</sup>	Hg <sup>+2</sup>	Sn <sup>+2</sup>	Al <sup>+3</sup>	Zn <sup>+2</sup>	Ca <sup>+2</sup>	Na <sup>+</sup>
	HCl الممدد							
	H <sub>2</sub> S في وسط حمضي							
	NH <sub>4</sub> OH+NH <sub>4</sub> Cl							
	H <sub>2</sub> S في وسط قلوي							
	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> في وسط قلوي ضعيف							
	كشف اللهب							

فعلياً تدرس الشوارد التالية: Pb<sup>+2</sup>, Sn<sup>+2</sup>, Ba<sup>+2</sup>

الشاردة	الكاشف	Pb <sup>+2</sup>	Sn <sup>+2</sup>	Ba <sup>+2</sup>
	HCl الممدد			
	H <sub>2</sub> S في وسط حمضي			
	NH <sub>4</sub> OH+NH <sub>4</sub> Cl			
	H <sub>2</sub> S في وسط قلوي			
	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> في وسط قلوي ضعيف			
	كشف اللهب			

## الجلسة العملية الخامسة

### التحليل الكيفي للشوارد السالبة

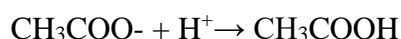
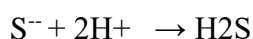
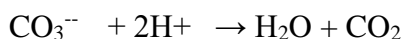
#### مبدأ التجربة:

تعتبر الشوارد السالبة التالية أكثر أهمية والمصادفة في الطبيعة وهي:  
الكربونات  $\text{CO}_3^{--}$ ، الخلات  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ، الكبريت  $\text{S}^{--}$ ، الكبريتيت  $\text{SO}_3^{--}$ ، تيو كبريتات  $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$ ، الكبريتات  $\text{SO}_4^{--}$ ، الفوسفات  $\text{PO}_4^{--}$ ، الكرومات  $\text{CrO}_4^{--}$ ، الكلور  $\text{Cl}^-$ ، البروم  $\text{Br}^-$ ، اليود  $\text{I}^-$ ، النترات  $\text{NO}_3^-$  يمكن تقسيم الشوارد السالبة التالية كما هو الحال في تقسيم الشوارد الموجبة إلى فئات لتسهيل دراستها.

#### المخطط العام للتحليل الكيفي للشوارد السالبة:

##### 1. فئة الغازات الحمضية:

من أكثر الشوارد السالبة أهمية في هذه الفئة: شرسبة الكربونات  $\text{CO}_3^{--}$ ، شرسبة الخلات  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ، شرسبة الكبريت  $\text{S}^{--}$ ، شرسبة تيو كبريتات  $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$ ، شرسبة الكبريتيت  $\text{SO}_3^{--}$ ، وهي شرسبات مشتقة من حموض ضعيفة، لذا تنتشر محاليلها غازات تتناسب مع طبيعتها (مع طبيعة الشاردة السالبة الموجودة) وذلك عند إضافة حمض قوي مركز إليها كحمض كلور الماء أو حمض الكبريت والذي يعتبر أي منهما كاشف لشرسبات هذه الفئة.



ويمكن التمييز بين شرسبات هذه الفئة بالمخطط التالي:

الشاردة السالبة	$\text{CO}_3^{--}$	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	$\text{S}^{--}$	$\text{S}_2\text{O}_3^{--}$	$\text{SO}_3^{--}$
شكل الكشف	$\text{CO}_2$	$\text{CH}_3\text{COOH}$	$\text{H}_2\text{S}$	$\text{SO}_2 + \text{S}$	$\text{SO}_2$
نتيجة الكشف	تعكر رائق الكلس	أبخرة مميزة برائحة الخل	اسوداد ورقة مبللة بشوارد $\text{Pb}^{2+}$	غاز برائحة مميزة وظهور راسب	غاز برائحة مميزة (خائق)

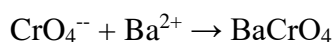
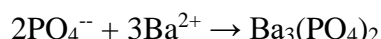
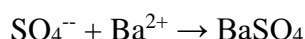
يندر وجود الشاردين  $\text{SO}_3^{--}$  و  $\text{S}^{--}$  منحلتيْن ذلك لأن معظم أملاح الكباريت والكربونات غير حلولة في الماء ولا يمكن أن توجدا في وسط حمضي بل إنهما توجدان في وسط معتدل أو قلوي.



## 2. فئة الكبريتات:

من أكثر شرسبات هذه الفئة أهمية:

شرسبات الكبريتات  $\text{SO}_4^{--}$ ، الفوسفات  $\text{PO}_4^{--}$ ، الكرومات  $\text{CrO}_4^{--}$ ، كاشف هذه الفئة هو شرجبة الباريوم  $\text{Ba}^{2+}$  في وسط حمضي ضعيف (خلات الباريوم  $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_3$  في وسط محمض بكمض الخل)، لأن أملاح الباريوم الموافقة لهذه الشرسبات ضعيفة الانحلال بالماء.



ويمكن التمييز بين شرسبات هذه الفئة بالمخطط التالي:

الشاردة السالبة	$\text{SO}_4^{--}$	$\text{PO}_4^{--}$	$\text{CrO}_4^{--}$
الرواسب	$\text{BaSO}_4$	$\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$	$\text{BaCrO}_4$
ألوان الرواسب	أبيض	أبيض	أصفر
خواص الرواسب	لا تتحلل بالحموض القوية	تتحل بالحموض القوية	تتحل بـ $\text{HCl}$ مركز

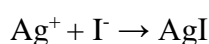
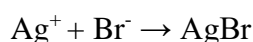
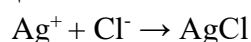
## 3. فئة الشرسبات الهالوجينية (الهاليدات):

من أكثر شرسبات هذه الفئة أهمية:

الفلور  $\text{F}^-$ ، الكلور  $\text{Cl}^-$ ، البروم  $\text{Br}^-$ ، اليود  $\text{I}^-$ ، هناك طريقتان أساسيتان للكشف عن هذه الشرسبات إما بطريقة الترسيب أو بطريقة الأكسدة سنركز هنا على طريقة الترسيب.

### طريقة الترسيب

كاشف هذه الفئة هو شوارد الفضة  $\text{Ag}^+$  لأن أملاح هاليدات الفضة ضعيفة الانحلال وذلك بوسط حمضي لحمض لا يحوي شاردة مشتركة أو مرسبه، والحمض المستخدم لهذا الترسيب هو حمض الآزوت.



ويمكن التمييز بين شرسبات هذه الفئة بالمخطط التالي:

الشاردة السالبة	F-	Cl-	Br-	I-
الرواسب	AgF	AgCl	AgBr	AgI
ألوان الرواسب	لا يتشكل راسب	أبيض	أصفر باهت	أصفر فاقع
خواص الرواسب	بسبب تشكل المعلق المنحل مباشرة $AgF_2$	ينحل بكاشف ميلر	متوسط الانحلال بكاشف ميلر	ضعيف الانحلال بكاشف ميلر

#### 4. فئة النترات:

من أكثر شرسبات هذه الفئة أهمية النترات  $NO_3^-$  وشرسبة الخلات  $CH_3COO^-$ . أملاح هاتين الشرسبتين منحلة لأنهما لا تشكلان رواسب مع شوارد الباريوم أو أملاح الفضة. وقد ورد ذكر شرسبة الخلات مرة أخرى في تلك الفئة لأن طرح الشرسبة في الفئة الأولى بشكل كامل يبقى جزء منها إلى الفئة الأخيرة.

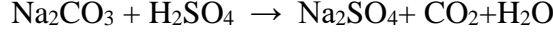
يتم الكشف عن شرسبات هذه الفئة بطرق خاصة وهي بالطبع لا تعتمد على طريقة الترسيب. ورد كيفية الكشف عن شوارد الخلات في الفئة الأولى، بينما يتم الكشف عن شاردة النترات بطريقة الحلقة السمراء التي تعتمد على إرجاع شاردة النترات في وسط شديد الحموضة إلى أول أكسيد الآزوت  $NO$ ، ويتم ذلك باستخدام شوارد الحديدي في وسط شديد الحموضة كحمض الكبريت المركز، ويتحد أول أكسيد الآزوت  $NO$  مع الكمية المتبقية من شوارد الحديدي  $Fe^{2+}$  متحولاً إلى شاردة معقدة بنية اللون  $Fe(NO)^{++}$  تظهر على شكل حلقة سمراء تستقر في السطح الفاصل بين الطبقة الحمضية السفلى والطبقة المائية العليا. ويمكن التمييز بين شرسبات هذه الفئة بالمخطط التالي:

الشاردة السالبة	$NO_3^-$	$CH_3COO^-$
شكل الكشف	$Fe(NO)^{++}$	$CH_3COOH$
تمييز الكشف	تشكل حلقة سمراء عند سطح الفصل	أبخرة مميزة برائحة الخل

العمل المخبري

### 1. الكشف عن شاردة الكربونات:

يؤخذ أنبوب اختبار ويوضع فيه 1مل من محلول كربونات الصوديوم، ويجهز أنبوب الاختبار بأنبوب انطلاق وسداة فليينية، ثم يؤخذ أنبوب اختبار آخر يحوي رائق الكلس، يضاف 1 مل من حمض كلور الماء الممدد أو من حمض الكبريت الممدد إلى محلول كربونات الصوديوم، ويثبت أنبوب الانطلاق مباشرة، يلاحظ انطلاق غاز ثاني أكسيد الكربون الذي يعكر رائق الكلس، سجل نتائجك.



### 2. الكشف عن شاردة الكبريتات:

يؤخذ 1 مل من محلول يحوي شاردة الكبريتات ويضاف إليه 1 مل من محلول شاردة الباريوم يظهر راسب معلق بلون أبيض. يمكن التأكد من قدرة انحلال الراسب في الحموض اللاعضوية الممددة والمركزة فيلاحظ عدم انحلال هذا الراسب حتى في الحموض المركزة كحمض الكبريت المركز. سجل نتائجك.

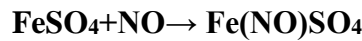
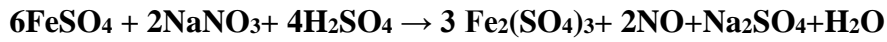
### 3. الكشف عن الهالوجينات بطريقة الترسيب:

يؤخذ ثلاث أنابيب اختبار ويوضع في كل أنبوب 1 مل من محلول يحوي شرسبة الكلور، والفلور، واليود يضاف إلى كل أنبوب 1 مل من محلول نترات الفضة مع المحافظة على ترتيب الأنابيب ومعرفة محتواها. تمزج محتويات كل أنبوب ويلاحظ تشكل راسب معلق في كل منها، تطرح الرشاحات وتعالج الرواسب ب 1-2 مل من كاشف ميلر. لاحظ الانحلالية وسجل نتائجك.

### 4. الكشف عن شرسبة النترات:

يوضع 1 مل من محلول شرسبة النترات في أنبوب اختبار، يضاف إليه بضع بلورات من كبريتات الحديدي الصلب (0.5g) وحلها تماما في المحلول. يحرك الأنبوب حتى تمام التمازج، ثم يمسك أنبوب اختبار بملقط من أعلاه بشكل محكم، يوضع الأنبوب بزاوية 45° تقريباً ثم يسال بالممص على الجدار الداخلي للأنبوب حمض الكبريت المركز بهدوء شديد وحذر تام، وبحجم يساوي حجم الطبقة المائية، فتتوضع طبقة حمض الكبريت المركز في أسفل الأنبوب بسبب ارتفاع كثافتها، يعاد الأنبوب إلى الوضع الشاقولي بهدوء ويلاحظ تشكل حلقة سمراء في السطح الفاصل بين الطبقتين دليل وجود شرسبة النترات.

تفاعلات الحلقة السمراء:



## التقرير المخبري:

1. الكشف عن شاردة الكربونات: سجل ملاحظات.

2. الكشف عن شاردة الكبريتات:

هل يتشكل راسب؟ في حال تشكل راسب (ما لونه-ما صيغته)  
حاول أن تحل هذا الراسب بحمض الكبريت المركز هل ينحل؟

3. الكشف عن الهالوجينات بطريقة الترسيب:

اكتب صيغ الرواسب المتشكلة وألوانها. ما هو تأثير كاشف ميلر في كل من الرواسب السابقة؟

4. الكشف عن شرسبة النترات:

ما لون الحلقة السمراء؟ ما الطوران اللذان تفصل بينهما هذه الحلقة؟

## الجلسة العملية السادسة

### المعايير الكيميائية

تقسم المعايير الكيميائية إلى أربعة أنواع رئيسية:

1. **المعايير الحمضية الأساسية:** وتدعى أيضاً بمعايير التعديل، وهي من الطرق التي تعتمد على مبدأ اتحاد الشوارد، فتتم بين شوارد الهيدرونيوم الحمضية وشوارد الهيدروكسيل الأساسية.
2. **معايير الأكسدة والإرجاع:** وهي معايير تحوي عوامل مؤكسدة وعوامل مرجعة، تعتمد على مبدأ الانتقال الإلكتروني بين المؤكسد والمرجع
3. **معايير الترسيب:** وهي معايير تعتمد على تشكل رواسب أي تعتمد على مبدأ اتحاد شوارد.
4. **معايير التعقيد:** وهي معايير تعتمد على طرائق تشكل معقدات لتحديد تراكيز الشرجبات المعدنية كشوارد الكالسيوم باستخدام مركبات تشكل مركبات معقدة مع تلك الشوارد.

#### المعايرة الحجمية: (المعايير الحمضية - الأساسية)

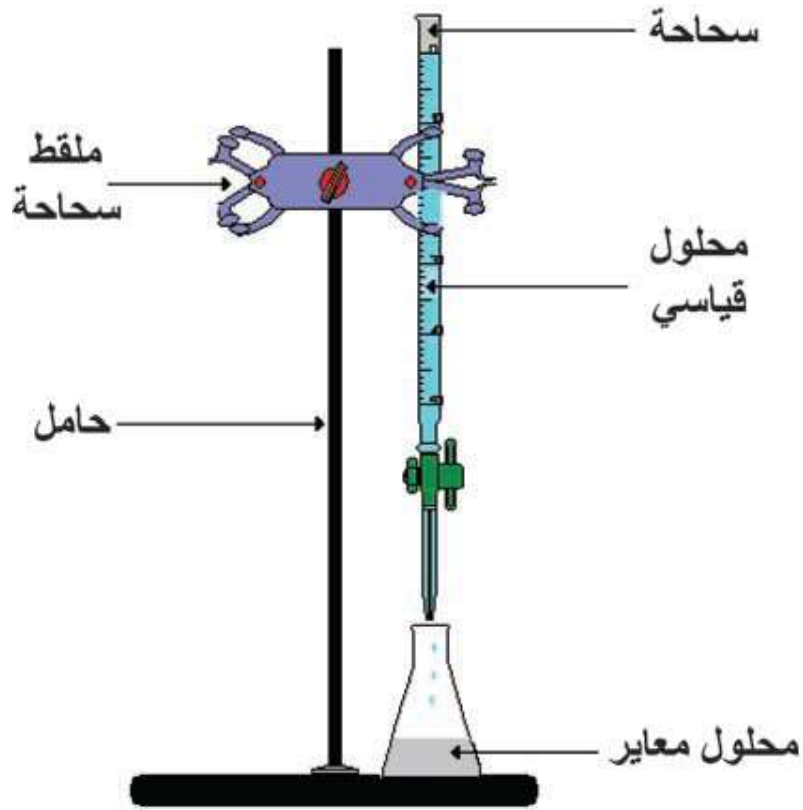
تعتمد على تعيين التركيز لمادة A، وذلك بإجراء تفاعل بين حجم معلوم من محلول مجهول التركيز من هذه المادة مع حجم معلوم من محلول آخر معلوم التركيز (المحلول القياسي) من مادة B حتى نصل إلى نقطة نهاية المعايرة (الكميات متكافئة) بحيث يكون عندها :

$$\text{عدد مكافئات الحمض} = \text{عدد مكافئات الأساس}$$

#### مبدأ المعايرة الحجمية:

يُعرف المحلول المعلوم التركيز المستخدم في المعايرة الحجمية بالمحلول القياسي، ويُشترط فيه أن يكون تركيزه دقيقاً وثابتاً. يوضع المحلول القياسي عادةً في سحاحة ليُضاف في أثناء المعايرة إلى المحلول الآخر المراد معايرته الشكل (1) حتى تمام التفاعل، وتُعرف النقطة الموافقة لإتمام التفاعل بنقطة نهاية المعايرة (نقطة التكافؤ).

يتطلب إجراء المعايرة الحجمية - من الناحية العملية - إضافة مادة ثالثة إلى المحلول المعايير، وهذه المادة تُعرف باسم **المُشعر** (أو **الدليل**) وهي مادة يتغير لونها تبعاً لـ pH الوسط الذي توضع فيه. والهدف من استخدام المشعر هو التمكن من تحديد نهاية تفاعل المعايرة؛ وذلك من خلال تحديد ما يُعرف بنقطة نهاية المعايرة، وهي توافق آخر قطرة من المحلول القياسي تسقط من السحاحة وتؤدي إلى تغير لون المشعر تغيراً نهائياً وسنأتي على تفصيل ذلك لاحقاً.



الشكل (1) نموذج مبسط لأدوات ومواد المعايرة الحجمية

اقترح العالم الدانماركي سورينس استعمال سلم خاص للتعبير عن درجة الحموضة للمحاليل الممددة أو ضعيفة التركيز (أو درجة أساسيتها) بالقيمة pH تحسب من العلاقة

$$pH = -\text{Log} [H_3O^+]$$

إذاً الـ pH تابع رياضي الغاية منه إيجاد مفهوم بسيط للتعامل مع تراكيز المحاليل بقيم موجبة، يكون تركيز شوارد الهيدرونيوم في المحاليل المعتدلة كما هو معروف مساوياً تركيزها في الماء النقي وهي:

$$[H_3O^+] = 10^{-7}$$

حيث: pH=7 للمحلّول المعتدل ، pH<7 للمحلّول الحمضي ، pH>7 للمحلّول الأساسي لذلك يمكن أن نعبر عن علاقة هامة تعبر عن توازن الماء هي:

$$[H_3O^+] \times [OH^-] = K_w = 10^{-14}$$

$$pH + pOH = pK_w = 14$$

أي:

تحدد نظامية حمض أو أساس عندما تكون مجهولة اعتماداً على علاقة تساوي عدد المكافئات أي:

عدد مكافئات الحمض = عدد مكافئات الأساس

$$\frac{N \cdot V}{1000} = \frac{N' \cdot V'}{1000}$$

ومنه:

$$N \cdot V = N' \cdot V'$$

حيث: N . V نظامية وحجم الحمض المعاير

N' . V' نظامية وحجم الأساس المعاير

## مشعرات (حمض-أساس)

إنّ المشعرات المستخدمة في معايرة (حمض-أساس) هي حموض أو أسس عضويّة ضعيفة معقّدة التركيب، يتغيّر لونها بتغير pH الوسط الذي توضع فيه. وما يميّز هذه المشعرات هو تغيّر لون كلّ منها تدريجياً ضمن مجال محدّد لقيمة الـ pH ومن هنا يبرز مصطلح (مجال الـ pH للمشعر)، يتمّ اختيار المشعر المناسب لمعايرة (حمض-أساس) بحيث تكون قيمة pH الموافقة لنقطة نهاية المعايرة واقعة ضمن مجال الـ pH للمشعر، وهذا الاختيار يتوقّف على قوّة الحمض والأساس المستخدمين في المعايرة. فإذا كان الحمض قوياً والأساس قوياً سيكون محلول الملح الناتج عن تفاعل المعايرة معتدلاً (pH=7) وإذا كان أحدهما قوياً والآخر ضعيفاً فإنّ محلول الملح الناتج سيكون حمضياً ضعيفاً أو أساسياً ضعيفاً (pH≠7) والجدول الآتي يتضمّن أهمّ المشعرات المستخدمة في معايرات التعديل ومجال الـ pH لهذه المشعرات.

لون المشعر في الوسط الأساسي	مدى الـ pH للمشعر	لون المشعر في الوسط الحمضي	المشعر
أصفر	3.1 – 4.4	أحمر	برتقالي الميثيل (هليانثين)
أصفر	4.2 – 6.2	أحمر	أحمر الميثيل
أزرق	6.0 – 7.6	أصفر	أزرق بروم التيمول
أحمر بنفسجي	8.2 - 10	عديم اللون	الفينول فتالئين

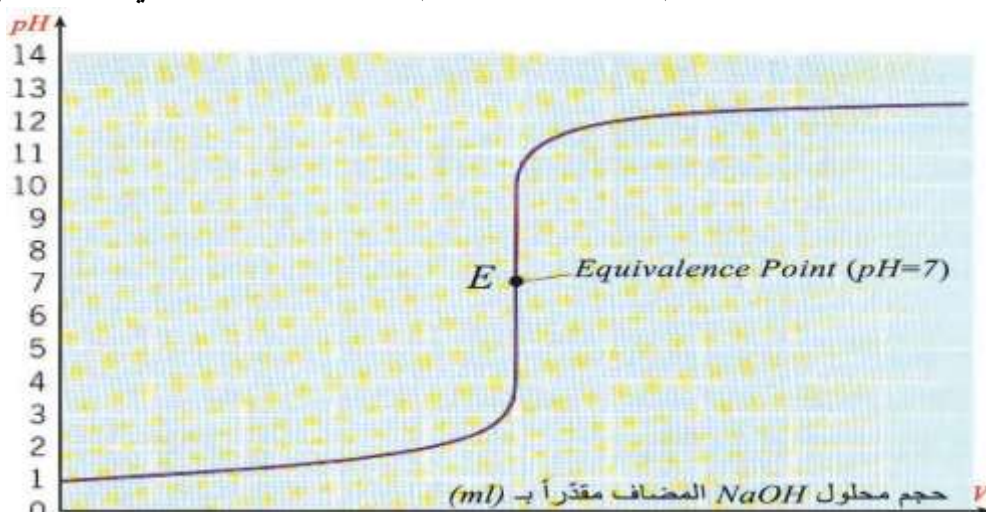
المعايرات الحمضية الأساسية المطلوبة:

### 1. معايرة حمض قويّ بأساس قويّ:

عند معايرة حمض قويّ بأساس قويّ يحدث تفاعل التعديل الممثل بالمعادلة:



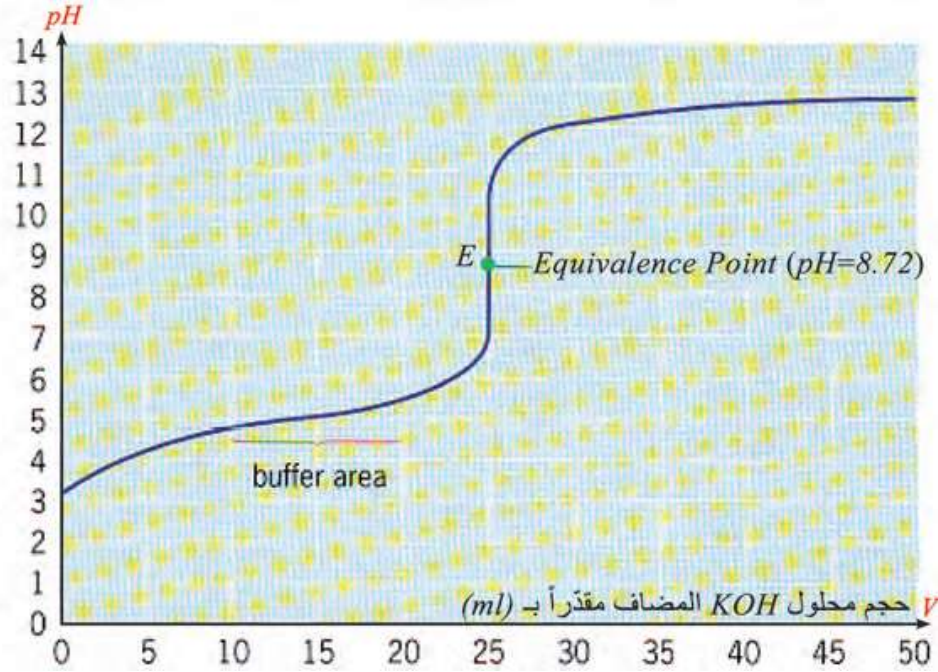
مثال: معايرة محلول حمض كلور الماء HCl بمحلول قياسي من هيدروكسيد الصوديوم NaOH ولتوضيح العلاقة بين قيمة الـ pH وحجم محلول NaOH نرسم منحنى المعايرة المبين في الشكل الآتي:



وهذا الشكل يظهر أن نقطة التكافؤ عند pH=7 بالنسبة لمعايرة حمض قويّ بأساس قويّ

## 2. معايرة حمض ضعيف بأساس قوي

مثال: معايرة حمض الخل  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (يرمز له بـ HAc) بمحلول هيدروكسيد البوتاسيوم KOH. إن منحنى المعايرة يظهر أن نقطة التكافؤ عند  $\text{pH}=8.72$  في هذه المعايرة



## 3. معايرة حمض قوي بأساس ضعيف

مثال: معايرة محلول النشادر  $\text{NH}_3$  (محلول هيدروكسيد الأمونيوم  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) بمحلول حمض كلور الماء. إن منحنى المعايرة يظهر أن نقطة التكافؤ عند  $\text{pH}=5.27$  في هذه المعايرة.



## التجربة (1)

في هذه التجربة سوف يتم اجراء المعايريات الحمضية الأساسية واختبار المشعر المناسب لكل نوع من أنواع المعايرة بمقارنة مجال تغير لون المشعر مع مجال قفزة الـ pH. إذا وقع مجال تغير لون المشعر ضمن مجال القفزة يعتبر هذا المشعر مناسباً وإذا وقع مجال تغير لون المشعر خارج مجال القفزة فلا يعتبر هذا المشعر مناسباً لعملية المعايرة.

### معايريات حمضية - أساسية لحموض أحادية الوظيفة

#### - الهدف من التجربة

إجراء معايريات حمضية - أساسية متنوعة لحموض أحادية الوظيفة , القوية منها والضعيفة , والأسس القوية والضعيفة , فنتم معايرة الأسس بصورة عامة وهي بشكل محاليل ممددة , كما يتم تعيين المشعرات المناسبة لكل نوع من أنواع المعايرة .

#### - المواد المطلوبة

المحاليل التالية بتركيز (0.1N) لكل منها:

حمض كلور الماء، حمض الخل ، محلول هيدروكسيد الصوديوم، محلول هيدروكسيد الأمونيوم ، مشعر فينول فتالئين ، مشعر برتقالي الميثيل .

#### - الأدوات المطلوبة:

سحاحة، مقياس مدرج سعة 10 مل، ماصة سعة 5 مل، إرلينة معايرة 150 مل

#### - ملاحظة هامة:

يجب إجراء المعايرة بمسك صنوبر السحاحة باليد اليسرى والأرلينة باليد اليمنى.

#### 1. معايرة حمض قويّ بأساس قويّ:

مثال: معايرة محلول حمض كلور الماء HCl بمحلول قياسي من هيدروكسيد الصوديوم NaOH (0.1 N)

تملأ السحاحة بمحلول NaOH (0.1 N) إلى التدريجة صفر

يوضع في إرلينة المعايرة النظيفة تماماً حجم من محلول حمض كلور الماء مقداره 5 مل مجهز بأداة بلاستيكية خاصة تساعد على سحب المحلول.

يضاف إلى محلول حمض كلور الماء المراد معايرته قطرتين من المشعرات التالية: بتجربة أولى مشعر برتقالي الميثيل ( هليانتين) وبتجربة ثانية مستقلة عن الأولى مشعر فينول فتالئين يتلون محلول حمض كلور الماء في الأرلينة باللون الأحمر الوردي ( الشكل الحمضي للمشعر) بوجود مشعر برتقالي الميثيل وعند إجراء المعايرة يضاف محلول هيدروكسيد الصوديوم من السحاحة تدريجياً وببطء وعند الشعور بالاقتراب من نقطة التكافؤ يبدأ تغير لون المشعر يضاف الأساس من السحاحة قطرة فقطرة مع استمرار مراقبة لون

المحلول في الأرينة لتحديد النقطة التي ينقلب فيها لون المشعر تماما إلى اللون البرتقالي الثابت ( الشكل الأساسي للمشعر) وذلك مع استمرار التحريك البطيء للمحلول أثناء عملية المعايرة .

في التجربة الثانية يضاف إلى محلول حمض كلور الماء المراد معايرته قطرتين من مشعر فينول فتالئين يبقى عديم اللون (الشكل الأساسي للمشعر) وعند إضافة الأساس من السحاحة بأجراء المعايرة بنفس الخطوات السابقة يتم تحديد قطرات الأساس التي يظهر عندها اللون الوردي الفاتح الثابت (الشكل الأساسي للمشعر) بالرغم من استمرار تحريك المحلول.

يحدد حجم الأساس اللازم لانقلاب لون المشعر في كل تجربة وتسجل قيمة هذا الحجم  $V$  للأساس معلوم النظامية  $N = 0.1 N$

تسبب نظامية الحمض المجهول العيار  $N'$  المأخوذ بحجم محدد  $V' = 5 \text{ ml}$  باستخدام علاقة المعايرة:

$$N \cdot V = N' \cdot V'$$

عدد مكافئات المحلول المعيار الحمض = عدد مكافئات المحلول المعيار الأساس

$$0.1 \times V = N' \times 5$$

ترتب النتائج في الجدول التالي:

الأساس المعيار	الحمض المعيار	المشعر	نظامية الأساس $N$	حجم الأساس $V$	حجم الحمض $V'$	نظامية الحمض $N'$
NaOH	HCl	برتقالي الميثيل				
NaOH	HCl	فينول فتالئين				

ما هو المشعر المناسب لهذه المعايرة ؟ ماهو معيار الصحيح المتبع لاختبار مشعر مناسب؟ كم يبلغ مجال الـ pH للمشعر المناسب في هذه المعايرة؟

## 2. معايرة حمض ضعيف أحادي الوظيفة بأساس قوي

مثال: معايرة حمض الخل  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (يرمز له بـ  $\text{HAc}$ ) بمحلول هيدروكسيد الصوديوم  $\text{NaOH}$  ( $0.1 N$ ) يعاد ملئ السحاحة بمحلول  $\text{NaOH}$  ( $0.1 N$ ) إلى التدرجة صفر .  
تعاد الخطوات السابقة في المعايرة باستخدام حمض الخل عوضاً عن حمض كلور الماء وباستخدام نفس المشعرات.

ترتب النتائج في جدول مماثل للسابق كالتالي:

الأساس المعايير	الحمض المعايير	المشعر	نظامية الأساس N	حجم الأساس V	حجم الحمض V'	نظامية الحمض N'
NaOH	CH <sub>3</sub> COOH	برتقالي الميتيل				
NaOH	CH <sub>3</sub> COOH	فينول فتالئين				

ما هو المشعر المناسب لهذه المعايرة؟ ما هو معيار الصحيح المتبع لاختبار مشعر مناسب؟ كم يبلغ مجال الـ pH للمشعر المناسب في هذه المعايرة؟

### 3. معايرة حمض قوي بأساس ضعيف

مثال: معايرة محلول النشادر NH<sub>3</sub> (محلول هيدروكسيد الأمونيوم NH<sub>4</sub>OH) بمحلول حمض كلور الماء (0.1 N)

تغسل الأريلينة جيداً ويؤخذ بالممص حجم مقداره 5 مل بدقة محلول NH<sub>3</sub> مجهول التركيز، تتم معايرة المحلول بمحلول حمض كلور الماء (0.1 N) المعايير الموجود في السحاحة بوجود مشعر برتقالي الميتيل كتجربة أولى وبوجود مشعر فينول فتالئين كتجربة ثانية لاختبار المشعر المناسب في هذه التجربة.

ترتب النتائج في الجدول التالي:

الحمض المعايير	الأساس المعايير	المشعر	نظامية الأساس N	حجم الأساس V	حجم الحمض V'	نظامية الحمض N'
HCl	محلول NH <sub>3</sub>	برتقالي الميتيل				
HCl	محلول NH <sub>3</sub>	فينول فتالئين				

ما هو المشعر المناسب لهذه المعايرة؟ ما هو معيار الصحيح المتبع لاختبار مشعر مناسب؟ كم يبلغ مجال الـ pH للمشعر المناسب في هذه المعايرة؟

## الجلسة العملية السابعة

### معايير حمضية-أساسية لحموض ثنائية أو متعددة الوظيفة

#### الهدف من التجربة

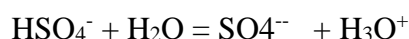
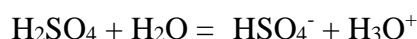
إجراء معايرات حمضية-أساسية متنوعة ثنائية، ولأسس قوية أو ضعيفة صلبة أو سائلة فتتم معايرة الأسس بصورة عامة وهي بشكل محاليل ممددة، كما يتم تعيين المشعرات المناسبة لكل نوع من أنواع المعايرة.

#### المعايير الحمضية الأساسية المطلوبة:

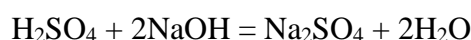
##### 1. معايرة حمض قوي ثنائي الوظيفة بأساس قوي:

مثال: معايرة محلول حمض الكبريت  $H_2SO_4$  بمحلول قياسي من هيدروكسيد الصوديوم NaOH

حمض الكبريت  $H_2SO_4$  حمض قوي ثنائي الوظيفة يتشر وفق المعادلات:



لا يوجد فرق كافي لمعايرة شوارد الهيدرونيوم الناتجة عن الحمض لعدم وجود فرق كبير بين قوة تشرد تلك الشاردين، أي يتم تعديل شوارد الهيدرونيوم سوية بسبب قوة تشرد حمض الكبريت ويتم التعديل وفق التفاعل التالي:



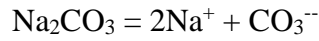
فيسلك حمض الكبريت كحمض معدني قوي سلوك حمض كلور الماء في معايرته بأساس قوي وبالتالي يكون منحنى معايرة  $H_2SO_4$  بـ NaOH مماثل لمنحنى معايرة HCl بـ NaOH , لذا يمكن استخدام أحد المشعرين برتقالي الميثل أو فينول فتالين لتتم المعايرة.

المحلول النظامي من حمض الكبريت هو محلول يحوي على نصف مول من هذا الحمض في ليتر.

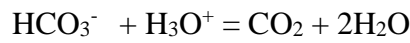
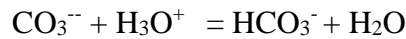
## 2. معايرة محلول مادة صلبة كأساس ضعيف بحمض قوي:

مثال: معايرة محلول كربونات الصوديوم  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  بمحلول حمض كلور الماء (0.1N).

تعتبر مادة كربونات الصوديوم  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  من المواد العيارية الأساسية المستخدمة لتقييس الحموض وتتفكك كربونات الصوديوم  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  وفق التفاعل التالي:



لشاردة الكربونات الناتجة وظيفتين:



يتم التعديل في نقطة التكافؤ  $\text{pH}=8.3$  تقريباً

يستخدم مشعر فينول فتالئين لكشف نقطة نهاية المعايرة الأولى علماً بأن هذه النقطة ليست دقيقة تماماً لعدم وضوح القفزة. أما التعديل الثاني فهو أوضح من الأول ، ويمكن تعيين نقطة نهاية المعايرة هذه بدقة أكبر ويحدث عند  $\text{pH}=4$  تقريباً، ويستخدم في هذا الكشف مشعر برتقالي الميثيل للمعايرة الثانية، لذلك عندما تستخدم كربونات الصوديوم كمادة عيارية أساسية فإنها تلعب دور مادة قلوية ثنائية الوظيفة دفعة واحدة، أي لا تستخدم القلوية الأولى بل تستخدم كلتا الوظيفتين معاً باستخدام مشعر برتقالي الميثيل،

- ملاحظة: عند معايرة مادة صلبة قلوية أو حمضية بمحلول حمض أو أساس، يمكن معرفة وزن المادة الصلبة المنحلة بالاعتماد على العلاقتين التاليتين:

$$\frac{N.V}{1000} = \frac{W}{E_w}$$

عدد مكافئات الحمض	عدد مكافئات المادة
	الصلبة المنحلة

$$\frac{M.V}{1000} = \frac{W}{M_w}$$

المواد المطلوبة

المحاليل التالية بتركيز (0.1N) لكل منها:

حمض الكبريت، محلول هيدروكسيد الصوديوم، محلول كربونات الصوديوم. مشعر فينول فتالئين، مشعر برتقالي الميثيل.

### الأدوات المطلوبة:

سحاحة، مقياس مدرج سعة 10 مل، ماصة سعة 5 مل، إرلينة معايرة 150 مل

#### 1. معايرة حمض قوي ثنائي الوظيفة بأساس قوي:

مثال: معايرة محلول حمض الكبريت  $H_2SO_4$  بمحلول قياسي من هيدروكسيد الصوديوم NaOH

تملأ السحاحة بمحلول NaOH (0.1 N) إلى التدرج صفر

يوضع في إرلينة المعايرة النظيفة تماماً حجم من محلول حمض الكبريت مقداره 5 مل مجهز بأداة بلاستيكية خاصة تساعد على سحب المحلول.

يضاف إلى محلول حمض الكبريت المراد معايرته قطرتين من المشعرات التالية: بتجربة أولى مشعر برتقالي الميثيل (هلياننتين) وبتجربة ثانية مستقلة عن الأولى مشعر فينول فتالئين يتلون محلول حمض كلور الماء في الإرلينة باللون الأحمر الوردي (الشكل الحمضي للمشعر) بوجود مشعر برتقالي الميثيل وعند إجراء المعايرة يضاف محلول هيدروكسيد الصوديوم من السحاحة تدريجياً وببطء وعند الشعور بالاقتراب من نقطة التكافؤ ببدء تغير لون المشعر يضاف الأساس من السحاحة قطرة فقطرة مع استمرار مراقبة لون المحلول في الإرلينة لتحديد النقطة التي ينقلب فيها لون المشعر تماماً إلى اللون البرتقالي الثابت (الشكل الأساسي للمشعر) وذلك مع استمرار التحريك البطيء للمحلول أثناء عملية المعايرة .

في التجربة الثانية يضاف إلى محلول حمض الكبريت المراد معايرته قطرتين من مشعر فينول فتالئين يبقى عديم اللون (الشكل الأساسي للمشعر) وعند إضافة الأساس من السحاحة بأجراء المعايرة بنفس الخطوات السابقة يتم تحديد قطرات الأساس التي يظهر عندها اللون الأحمر البنفسجي الثابت (الشكل الأساسي للمشعر) بالرغم من استمرار تحريك المحلول.

يحدد حجم الأساس اللازم لانقلاب لون المشعر في كل تجربة وتسجل قيمة هذا الحجم  $V$  للأساس معلوم النظامية  $N = 0.1 N$

تحسب نظامية الحمض المجهول العيار  $N'$  المأخوذ بحجم محدد  $V' = 5 \text{ ml}$  باستخدام علاقة المعايرة:

$$N \cdot V = N' \cdot V'$$

عدد مكافئات المحلول المعيار الحمض = عدد مكافئات المحلول المعيار الأساس

$$0.1 \times V' = N' \times 5$$

ترتب النتائج في الجدول التالي:

الأساس المعاير	الحمض المعاير	المشعر	نظامية الأساس N	حجم الأساس V	حجم الحمض V'	نظامية الحمض N'
NaOH	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	برتقالي الميتيل				
NaOH	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	فينول فتالئين				

## 2. معايرة محلول مادة صلبة كأساس ضعيف:

مثال: معايرة محلول كربونات الصوديوم Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> بمحلول حمض كلور الماء HCl (N 0.1).

تغسل الأريلنة جيداً ويؤخذ بالممص حجم مقداره 5 مل بدقة محلول كربونات الصوديوم Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, يعاير بمحلول حمض كلور الماء HCl (N 0.1) من السحاحة فيحتاج لحجم V1 بوجود مشعر فينول فتالئين بتجربة أولى فيجب أن يختفي لون الفينول فتالئين أحمر اللون في الوسط القلوي ليصبح عديم اللون علماً بأن هذه النقطة ليست دقيقة تماماً وبذلك يتم تعديل الوظيفة الأولى من محلول كربونات الصوديوم , ثم يضاف مشعر برتقالي الميتيل فيتلون المحلول باللون الأحمر الوردي فيحتاج لحجم V2 وبذلك يتم تعديل الوظيفة الثانية لكربونات الصوديوم.

فالحجم اللازم لمعايرة كربونات الصوديوم كاملة هو (V1+ V2).

ترتب النتائج في الجدول الآتي:

الحمض المعاير	الأساس المعاير	المشعر	نظامية الحمض N	حجم الحمض المستهلك	حجم الأساس V'	نظامية الأساس N'
------------------	-------------------	--------	-------------------	-----------------------	---------------------	---------------------

		V1=		فينول فتالئين	الوظيفة الأولى Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ↓	HCL
		V2=		برتقالي الميتيل	الوظيفة الثانية Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ↓	HCL
		(V1+ V2)=		بوجود الأول والثاني	كامل Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	HCL

تحسب مولية كربونات الصوديوم بعد معرفة قيمة النظامية.

ويحسب التركيز الوزني لكربونات الصوديوم معبراً عنه بـ غ/ل في المحلول المجهول.

3. تعيين وزن CaO وذلك بمعايرة حجم معين من ماءات الكالسيوم بواسطة حمض الفوسفور معلوم التركيز:

- جهاز السحاحة واملأها بحمض الفوسفور 0.1 N.
- خذ بالممص 5 مل من محلول Ca(OH)<sub>2</sub> المجهول التركيز وضعها في فيول نظيف للمعايرة.
- أضف إلى المحلول المجهول 3 قطرات من مشعر فينول فتالئين الذي يعطي لونا زهرياً.
- أضف تدريجياً من السحاحة وعلى شكل قطرات من محلول حمض الفوسفور إلى محتوى الفيول مع التحريك حتى الوصول إلى النقطة التي تثبت بزوال لون المشعر.
- سجل حجم حمض الفوسفور الذي لزم لزوال اللون. احسب مولية ماءات الكالسيوم المجهولة ومن ثم وزنها في العينة.



## الجلسة العملية الثامنة

### معايير الأكسدة والإرجاع

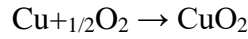
#### مقدمة نظرية

#### 4. تفاعلات الأكسدة والإرجاع

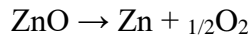
يعتبر موضوع الأكسدة والإرجاع من المواضيع الأساسية والهامة في مجال الكيمياء. تكتب المعادلات الكيميائية بأحد الشكليين:

- **معادلات جزيئية:** (الصيغ الكيميائية في المعادلة تكون بشكل جزيئات غير مشحونة).
  - **معادلات شاردية** (تحتوي المعادلة شوارد كيميائية ناتجة عن تشتت المركبات القابلة للانحلال في الماء)
- التفاعلات الكيميائية التي هي تفاعلات أكسدة يرافقها دوماً عملية إرجاع وتدعى بتفاعلات الـ(أكسدة-إرجاع) (Redox).

ارتبط مفهوم الأكسدة لعنصر باتحاده بعنصر الأكسجين، مثال أكسدة النحاس وفق التفاعل:



وارتبط مفهوم الإرجاع لعنصر أو مركب بنزع الأكسجين من المركب الذي يحوي ذلك العنصر مثال:



اعتماداً على مفهوم درجات الأكسدة وعدد الكترونات التبادل بين المؤكسد والمرجع يمكن موازنة المعادلات الكيميائية (المكتوبة بشكل صحيح أو لا) حيث بحساب تغير أرقام الأكسدة ووضع الإلكترونات المناسبة في كل طرف وبضرب أمثال الإلكترونات بأنصاف التفاعلات المتبادلة تصبح أنصاف التفاعلات موزونة بالشكل الشاردي.

وبصورة عامة يمكن موازنة المعادلة بطريقتين أساسيتين:

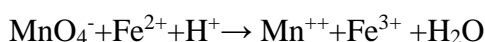
طريقة أولى: اعتماداً على قيم درجات الأكسدة فقط وتصلح فيها موازنة المعادلات في كافة الأوساط الحمضية أو القلوية والمعتدلة.

طريقة ثانية: تدعى بطريقة أنصاف التفاعلات وهي تتصف بخطوات مميزة لكل نوع من الأوساط الحمضية أو القلوية أو المعتدلة. وتتم الموازنة بطريقة أنصاف التفاعلات بوسط حمضي وفق الخطوات التالية:

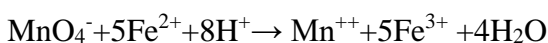
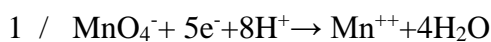
1. تحديد أرقام أكسدة المواد المرجعة والمواد المؤكسدة.
  2. كتابة التفاعلين الكترونيين لعمليتي الأكسدة والإرجاع.
  3. موازنة عدد الذرات في طرفي كل تفاعل نصفي على حدى عدا ذرات الهيدروجين والأكسجين.
  4. نضيف للطرف الذي ينقصه الأكسجين عددا من جزيئات الماء مساويا لعدد ذرات الأكسجين التي تنقصه.
  5. نضيف للطرف الذي ينقصه الهيدروجين عددا من أيونات الهيدروجين  $H^+$  مساويا لعدد ذرات الهيدروجين التي تنقصه.
  6. نساوي الشحنات بين طرفي كل من المعادلتين النصفيتين بإضافة الكترولونات.
  7. نساوي بين عدد الإلكترونات المفقودة والمكتسبة في المعادلتين النصفيتين وذلك بضرب كل تفاعل نصفي بعدد مناسب من بحيث يتساوى عدد الإلكترونات فيهما.
  8. يجمع التفاعلين النصفيين للحصول على تفاعل الأكسدة والإرجاع بشكله الأيوني وتحذف الأيونات والجزيئات المشتركة بين طرفي المعادلة الأيونية.
  9. يكتب التفاعل الكلي بشكله الجزيئي وذلك تبعاً للمواد المستخدمة في التفاعل، يوازن ما تبقى من العناصر للحصول على معادلة الأكسدة والإرجاع.
- مثال على موازنة التفاعلات وفق طريقة أنصاف التفاعلات في الوسط الحمضي: تفاعل برمنغنات البوتاسيوم وكلور الحديد بوسط حمض كلور الماء، يعطى التفاعل بالشكل الجزيئي:



أو بالشكل الشاردي:



الموازنة وفق أنصاف التفاعلات:



من أنصاف التفاعلات السابقة يلاحظ أن شاردة البرمنغنات  $\text{MnO}_4^-$  اكتسبت الكثرونات فهي شاردة مؤكسدة وبالتالي برمنغنات البوتاسيوم  $\text{KMnO}_4$  هو المؤكسد، بينما شاردة الحديدي فقدت الكثران فهي شاردة مرجعة وبالتالي كلور الحديدي هو المرجع.

## معايرة الماء الأكسجيني

### الهدف من التجربة

تحديد تركيز الماء الأكسجيني  $\text{H}_2\text{O}_2$  المركب الهام في المجالات الطبية والصيدلانية والصناعية بطرق المعايرة الحجمية باستخدام محلول برمنغنات البوتاسيوم بعد اجراء تقييسه كوسيلة لإجراء معايرة الماء الأكسجيني. ويتم ذلك على مرحلتين:

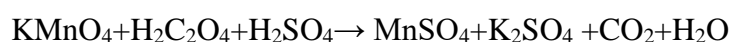
- المرحلة الأولى: معايرة محلول برمنغنات البوتاسيوم بدقة بمحلول قياسي وهو محلول حمض الحماض 0.1 نظامي.

- المرحلة الثانية: معايرة محلول الماء الأكسجيني مجهول التركيز بمحلول برمنغنات البوتاسيوم المعايير في المرحلة الأولى.

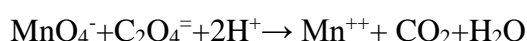
وبذلك تكون المعايرة غير مباشرة وكأنه تمت معايرة الماء الأكسجيني بمحلول قياسي من حمض الحماض، في حين لا يمكن معايرة أحدهما بالآخر مباشرة بالطرائق التحليلية المعروفة.

### مبادئ المعايرة:

تتم معايرة برمنغنات البوتاسيوم مجهول التركيز بحمض الحماض القياسي معلوم التركيز بوجود حمض الكبريت كوسيط وفق التفاعل التالي:



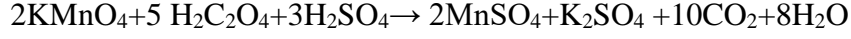
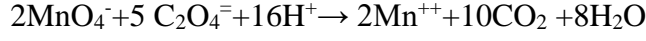
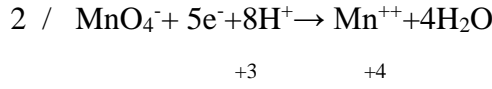
أو بالشكل الشاردي:



يمكن موازنة التفاعل وفق طريقة أنصاف التفاعلات اعتماداً على درجات الأكسدة:

+7

+2



يتعلق الوزن المكافئ للمادة المؤكسدة او المرجعة في معايرات الأكسدة والارجاع بتغير عدد الأكسدة، شاردة البرمنغنات المؤكسدة اكتسبت خمسة الكترونات فالوزن المكافئ للمرجع يساوي وزنه الجزيئي.

إذا الوزن المكافئ في معايرات الأكسدة والارجاع هو الوزن الجزيئي للمادة مقسوماً على عدد الكترونات التبادل:

$$E_w = M_w / n$$

حيث  $E_w$  الوزن المكافئ،  $M_w$  الوزن الجزيئي،  $n$  عدد الكترونات التبادل

يعتمد مبدأ المعايرة على إضافة حجم معين مأخوذ بدقة في السحاحة من المادة المؤكسدة الى كمية مناسبة من المادة المرجعة حتى الوصول الى نقطة التكافؤ. وعند نقطة التكافؤ:

عدد مكافآت المادة المؤكسدة = عدد مكافآت المادة المرجعة

ويتحقق ذلك بتساوي عدد الكترونات التبادل.

فإذا كان  $V$  حجم المادة المؤكسدة و  $N$  نظاميتها

و  $V'$  حجم المادة المرجعة و  $N'$  نظاميتها.

فعند نقطة التكافؤ يكون:

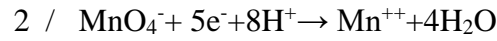
$$N \cdot V = N' \cdot V'$$

فبمعرفة نظامية إحدى المادتين يمكن معرفة حساب نظامية المادة الثانية.

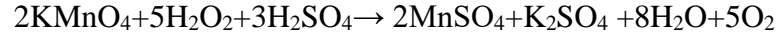
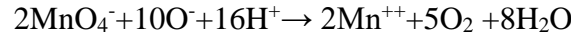
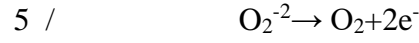
في معايرات الأكسدة والارجاع لا حاجة لاستخدام مشعرات لتحديد نقطة التكافؤ لأن إحدى المادتين المؤكسدة او المرجعة تكون عادة ملونة، ويعتمد مبدأ التعرف في الوصول الى نقطة التكافؤ على زوال ذلك اللون أو ظهور لون مغاير للون الأصلي.

+7

+2



-1 0



في هذا التفاعل شاردة البرمنغنات اكتسبت الكترونات فالمؤكسد هو برمنغنات البوتاسيوم بينما فقدت شاردة الأكسجين الكترونات في هذا التفاعل فالماء الأكسجيني هنا هو المرجع ويلاحظ السلوك المرجع للماء الأكسجيني في هذا التفاعل غير السلوك المألوف له بأنه مؤكسد في الحالة العامة وخاصة عندما يتفكك لوحده، أما في هذا التفاعل فهو مرجع بسبب تفاعله مع مؤكسد أقوى منه.

وكما سبق الوزن المكافئ لبرمنغنات البوتاسيوم 1/5 من وزنه الجزيئي. والوزن المكافئ للماء الأكسجيني هو 1/2 من وزنه الجزيئي.

أدوات التجربة	مواد التجربة
سحاحة معايرة سعة 25 مل	محلول ماء أكسجيني مجهول التركيز
إرلينة معايرة سعة 250 مل	محلول برمنغنات البوتاسيوم مجهول التركيز
ممص مدرج سعة 5 مل	محلول حمض الحماض 0.1 نظامي
	محلول حمض الكبريت 0.5 نظامي

طريقة العمل:

### 1. معايرة برمنغنات البوتاسيوم بحمض الحماض 0.1 نظامي:

يوضع محلول برمنغنات البوتاسيوم (المجهول التركيز) في السحاحة بعد التأكد من نظافتها جيداً بغسلها بالماء وبمحلول برمنغنات وتملئ الى الصفر التدريجي.

يؤخذ بممص المعايرة حجمه 5 مل محلول حمض الحماض 0.1 نظامي بعد التأكد من نظافة الممص وغسله بهذا المحلول، ثم يوضع المحلول في إرلينة نظيفة ويضاف اليه حوالي 20 مل حمض الكبريت 1/2 نظامي (حجم حمض الكبريت تقريبي لأنه وسيط)، يحرك المزيج ثم يسخن الى درجة تقارب 60م. تبدأ عملية المعايرة بإضافة محلول برمنغنات البوتاسيوم من السحاحة ببطئ وبشكل تدريجي مع التحريك المستمر

وبحيث تمسك الأريلنة باليد اليمنى وصنبور السحاحة باليد اليسرى، تستمر الإضافة قطرة قطرة مع استمرار مراقبة لون المحلول في الأريلنة، يتم التوقف عن الإضافة عندما يغدو لون المزيج زهري فاتح لأكثر من دقيقة وهذا يشير الى انتهاء التفاعل. يسجل الحجم اللازم لانتهااء المعايرة، تعاد عملية المعايرة مرة ثانية وبنفس الخطوات ويسجل الحجم اللازم للمعايرة ثم يؤخذ الوسط الحسابي للحجم اللازم للمعايرة وليكن V. **المطلوب حساب نظامية ومولية برمنغنات البوتاسيوم وتركيزه الوزني.**

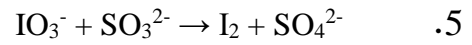
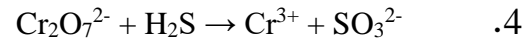
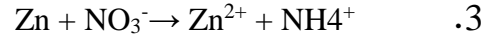
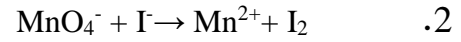
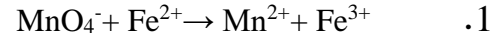
## 2. معايرة الماء الأكسجيني ببرمنغنات البوتاسيوم المعايير في التجربة السابقة:

يحافظ على وضع محلول برمنغنات البوتاسيوم (الذي أصبح معلوم التركيز) في السحاحة ويعاد ملؤها بالمحلول الى الصفر التدريجي، يؤخذ بممص المعايرة حجمه 5 مل محلول الماء الأكسجيني مجهول التركيز بعد التأكد من نظافة الممص، يوضع المحلول في إريلنة نظيفة، يضاف اليه حوالي 20 مل حمض الكبريت نصف نظامي يتم اجراء المعايرة دون أي تسخين للمحلول خشية تفكك الماء الأكسجيني، تستمر الإضافة قطرة قطرة مع استمرار لون المحلول في الأريلنة، يتم التوقف عن الإضافة عندما يصبح اللون زهر فاتح كما سبق. يسجل الحجم اللازم للمعايرة، ثم تعاد عملية المعايرة مرة ثانية بنفس الخطوات، ويسجل الحجم اللازم للمعايرة ثم يؤخذ الوسط الحسابي للحجم اللازم للمعايرة وليكن V.

**المطلوب حساب نظامية ومولية الماء الأكسجيني وتركيزه الوزني.**

## تمارين

وازن المعدلات التالية بطريقة الأكسدة والإرجاع في وسط حمضي:



## مسألة

تمت معايرة 20 مل من محلول الماء الأكسجيني بيرمنغنات البوتاسيوم 0.1 N فلزم للوصول لنقطة التعديل 15 مل.

- ما هو المشعر المناسب لهذه المعايرة ولماذا؟
- احسب نظامية ومولية الماء الأكسجيني وتركيزه الوزني.

## الجلسة العملية التاسعة

### تحليل المواد المضادة للحموضة

المواد المضادة للحموضة تركيبات دوائية مختلفة تشترك جميعها بخاصة احتوائها على مواد قلوية التفاعل، أي أنها تضيف على الماء عند حلها صفة قلوية، يحتوي بعضها مثلاً على كربونات الصوديوم أو كربونات الصوديوم الحامضية، أو الأسس الضعيفة كهيدروكسيد المغنيزيوم وهيدروكسيد الألمنيوم أو أملاح الصوديوم أو البوتاسيوم للحموض العضوية الخفيفة. وقد تحتوي على مواد كيميائية أخرى غير فعالة تقوم بتمديد المادة القلوية الصلبة.

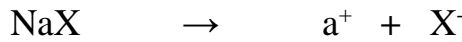
#### الهدف من التجربة:

معايرة المواد المضادة للحموضة بطريقة غير مباشرة.

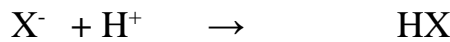
#### مبدأ التجربة:

تعديل قلوية الحبة الدوائية بزيادة من حمض معاير، ثم تعديل زيادة الحمض بقلوي معاير بوجود مشعر. إذا افترضنا أن NaX هو الملح المستعمل في التركيب الدوائي فإن ما يحصل عند ملاسة الدواء للماء هو التالي:

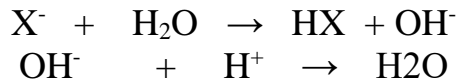
1. تشرّد الملح



2. تفاعل الشاردة السالبة مباشرة مع الحموة الزائدة في المعدة:



أو تفاعل غير مباشر مع الماء منتجة جذور الهيدروكسيل التي تتفاعل بدورها مع الحموضة الزائدة في المعدة:



فالشاردة  $\text{X}^-$  تقوم بدور مادة قلوية سواء مباشرة أو بصورة غير مباشرة.

إن هناك في الصيدليات أصنافاً كثيرة من هذه المواد الدوائية والتي تختلف فيما بينها بقوة قلويتها. والمطلوب معرفة عدد المولات من حمض كلور الماء التي يعدها 1 غ من المادة الدوائية المفحوصة. يتم ذلك بوزن المادة المفحوصة وزناً دقيقاً ثم سحقها ثم حلها في زيادة معلومة من حمض كلور الماء المعلوم التركيز.

تتفاعل المادة القلوية الموجودة في الحبة مع ما يكافئها من الحمض، وتعاير الزيادة بمحلول هيدروكسيد الصوديوم المعلوم التركيز فيكون عندها:



$$n = n' - n''$$

n: عدد مولات حمض كلور الماء المعدلة للحبة الدوائية

n': عدد مولات حمض كلور الماء الكلية

n'': عدد مولات هيدروكسيد الصوديوم

$$n = \frac{N'V'}{1000} - \frac{N''V''}{1000}$$

حيث: N النظامية V الحجم.

وبما أن وزن الحبة الدوائية معلوم فيمكن معرفة عدد مولات حمض كلور الماء المعدلة لـ 1 غ من المادة الدوائية.

### مثال:

يحل 1.5 غ من حبة دوائية في 30 مل من محلول حمض كلور الماء 2 نظامي، ثم عويزت زيادة الحمض بمحلول هيدروكسيد الصوديوم 3 نظامي، فلزم للوصول؛ إلى نقطة التعادل 10 مل من محلول الهيدروكسيد، احسب عدد مولات حمض كلور الماء التي تعدل 1 غ من الحبة الدوائية.

### الحل:

$$n = \frac{N'V'}{1000} - \frac{N''V''}{1000}$$

عدد مولات حمض كلور الماء الكلية  $\frac{N'V'}{1000}$

عدد مولات هيدروكسيد الصوديوم  $\frac{N''V''}{1000}$

$$n = \frac{30 \times 2}{1000} - \frac{10 \times 3}{1000}$$

$$= 0.03 \text{ mol}$$

كل 1.5 غ حبة دوائية تعدل 0.03 مول من HCl

كل 1 غ حبة دوائية تعدل x مول من HCl

$$X = 0.02 \text{ mol}$$

### طريقة العمل:

اسحق حبة دوائية من أحد الأدوية المضادة لحموضة المعدة، زن المسحوق بدقة وضعه في أرلينة معايرة، حل هذا المسحوق في 30 مل من حمض كلور الماء 2 نظامي أضف عدة قطرات من مشعر فينول فتالئين، وعاير بمحلول هيدروكسيد الصوديوم 1 نظامي حتى تغير اللون، أعد التجربة من أجل كل نوع دوائي تطلب مقارنة تأثيره.

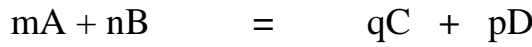
## الجلسة العملية العاشرة

### انزياح التوازن الكيماوي ومبدأ لوشاتوليه

دراسة التوازن الكيماوي والتحقق من مبدأ لوشاتوليه.

مبدأ التجربة:

ليكن لدينا التفاعل:



• تتعين سرعة هذا التفاعل من اليسار إلى اليمين بالعلاقة:

$$V_1 = K' [A]^m [B]^n$$

وتتناقص هذه السرعة مع الزمن.

• تتعين سرعة هذا التفاعل من اليمين إلى اليسار بالعلاقة:

$$V_2 = K'' [C]^q [D]^p$$

وتتزايد هذه السرعة مع الزمن.

حيث: [A] [B] [C] [D] تراكيز المواد المتفاعلة والنااتجة على الترتيب.

• وبعد فترة زمنية تتساوى السرعتان  $V_1$  و  $V_2$  ويطلق على هذه الحالة اسم التوازن الكيماوي:

$$K' [A]^m [B]^n = K'' [C]^q [D]^p$$

ومنه:

$$K_c = \frac{K'}{K''} = \frac{[C]^q [D]^p}{[A]^m [B]^n}$$

تعبر هذه المعادلة عن قانون فعل الكتلة لغولدبرغ وواج، وتقرأ كما يلي:

إن نسبة جداء التراكيز الجزيئية للمواد الناتجة من التفاعل إلى جداء التراكيز الجزيئية للمواد الداخلة في التفاعل عند التوازن، مقدار ثابت في درجة حرارة معينة منم الحرارة.

ينزاح التوازن بفعل المؤثرات الخارجية، وقد عبر لوشاتوليه عن ذلك بقانونه الشهير:

(إذا حدث فعل خارجي في جملة متوازنة أي تغيير في الشوط التي تعين وضع التوازن , فإن التوازن ينزاح في اتجاه الذي يؤدي إلى الإقلال من تأثير ذلك التغيير)

سندرس انزياح التوازن في مثال تفاعل كلور الحديد وسلفوسيان البوتاسيوم في المحلول المائي، وفي مثال التوازن الشاردي للمحلول المائي للفينول فتالئين في محلوله المائي المعتدل، حيث تتعلق شدة اللون بتركيز المادة الملونة الناتجة من التفاعل في المثالين.

### طريقة العمل:

خذ 10 مل من كل من المحلولين الممددين لكلور الحديد من 2 الى 3 قطرات من محلول أو الأمونيوم وامزجهما في بيشر زجاجي.

(يتم التوازن بعد المزج الجيد مباشرة)

حرك المحلول بقضيب زجاجي ثم وزع بالتساوي محتويات البيشر في أربعة أنابيب اختبار.

- احتفظ بأحد الأنابيب أنبوباً شاهداً للمقارنة،

ما هو لون المحلول:

- ضع في الأنبوب الثاني من 2 الى 3 قطرات من محلول مركز لكلور الحديد.

ما هو لون المحلول:

قارن لون المحلول الحاصل مع لون المحلول في الأنبوب الشاهد.

- أضف إلى الأنبوب الثالث من 2 الى 3 قطرات من محلول مركز لسلفوسيان البوتاسيوم.

ما هو لون المحلول:

قارن لون المحلول الحاصل مع لون المحلول في الأنبوب الشاهد.

- أضف إلى الأنبوب الرابع بضع بلورات من ملح كلوريد البوتاسيوم، حرك حتى تمام الانحلال، ماذا تلاحظ؟

اكتب علاقة ثابت التوازن الجزيئي لهذا التفاعل،

أوضح أسباب تغير لون محلول في الأنابيب (الثاني والثالث والرابع)

- اغسل الأنابيب والبيشر وحضرها للتجربة التالية.

### ثانياً:

ضع في بيشر زجاجية 1 مل من محلول الفينول فتالئين، ومدده بالماء المقطر إلى 100 مل، حرك بقضيب زجاجي.

ضع محتويات البيشر في ثلاثة أنابيب اختبار واملأها إلى النصف.

- احتفظ بأحد الأنابيب أنبوباً شاهداً للمقارنة،

- ضع في الأنبوب الآخر قطرة من محلول مادة قلووية، ماذا تلاحظ؟

- ضع في الأنبوب الأخير قطرة من محلول مادة حمضية، ماذا تلاحظ؟

## الجلسة العملية الحادية عشرة

### طرق الفصل الكروماتوغرافي

تتضمن هذه الطرق مجموعة من عمليات الفصل المتباينة ذات الأهمية البالغة بالنسبة للمحلل الكيميائي، ذلك أنها تمكنه من فصل وعزل وتحديد هوية مكونات مزائج معقدة يصعب كثيرا تحليلها بطرق أخرى، إذا لم نقل مستحيل.

من الصعب تفريق كلمة كروماتوغرافي (التفريق اللوني) بدقة، بسبب تنوع الجمل التي طبقت عليها، وكذلك التقنيات المتعددة التي استعملت تحت هذا الاسم. ففي المعنى العام الواسع تشير هذه الكلمة الى العمليات التي تسمح بفصل وتحليل مزيج نتيجة للفروق في سرعة انتقال مكونات هذا المزيج عبر طور ثابت بتأثير طور متحرك.

بدأ استعمال هذه الطرق منذ مطلع القرن العشرين تقريبا، عندما وضع عالم النبات M.Tswett محلولاً من الأصبغة الطبيعية النباتية (في ايتز البترول) على رأس عمود من أترية كلسية ناعمة مرصوفة في أنبوب زجاجي، ثم اتبعه بايتز بترول نقي. فعندما يمر ايتز البترول عبر العمود تنتقل مكونات المزيج الصباغي بسرعة مختلفة، وتتفصل بالتالي الى أقسام ملونة. ذلك هو السبب في تسمية هذه العملية التفريق اللوني (الكروماتوغرافي)، علما أن المعنى العام لهذه العبارة الآن أصبح هائل الاتساع بالمقارنة مع تجربة تسفيت. ونظرية الفصل تعتمد على توزيع الخليط المراد فصله بين سطحين مختلفين أحدهما يسمى السطح الثابت (Stationary Phase). والآخر يسمى السطح المتحرك (Mobile Phase). في علم الكروماتوغرافيا تمر المركبات المختلفة بالخليط مع السطح المتحرك على السطح الثابت وحيث أن لكل مركب قدرة على الاحتكاك مع السطح الثابت تختلف عن المركب الآخر، لذا يتم فصل المركبات على السطح الثابت وبالتدرج تتحرك مع السطح المتحرك بعد أن يتم فصلها وهذه الظاهرة تسمى الامصاص (adsorption) ويعتمد الفصل على قابلية ورغبة المركب في التفاعل مع السطح الثابت، فكلما كانت هذه الرغبة أقوى كلما تعطل المركب عن الحركة وكلما كانت الرغبة أقل بذلك تسرع المركبات في الحركة وبذلك يتم الفصل. انتشرت تقنية التحليل الكروماتوغرافي وتعددت طرقها بسرعة كبيرة معتمدة على اختلاف القدرة الإمتزازية للمركبات الكيميائية، فأمكن بسرعة وبدقة معرفة تركيب كثير من المركبات المتشابهة في خواصها الكيماوية والفيزيائية. سنقتصر هنا على دراسة الكروماتوغرافيا الورقية.

### الكروماتوغرافيا الورقية

بدأ تطبيق هذه الطريقة في عام 1944، وهي تتصف بالبساطة والحجم الصغير، وتستعمل كثيرا في مجالي الكيمياء الحيوية والعضوية.

وفق هذه الطريقة يوضع محلول من العينة بالقرب من النهاية السفلى لشريط طولاني من ورق الترشيح السميكة يحقق الشروط التالية:

1. نقياً (تتراوح نسبة السيللوز فيه بين 96 – 99 %)

2. متجانس التركيب.

3. ليفي البنية.

4. وألا يحتوي على مركبات عضوية ولا عضوية

تعلق الورقة بعد ذلك شاقوليا بحيث يغمس الطرف السفلي منها الحاوي على العينة في سائل معين. فبسبب القوى الشعرية يرتفع السائل عبر الورقة نحو الأعلى، حاملا معه كلا من مركبات العينة بسرعة معينة. ويمكن لتسهيل عملية تحديد هوية هذه المركبات المختلفة، تجفف الورقة وترش بكاشف معين يشكل مركبات ملونة مع هذه المركبات. كما يمكن قص الشريط الورقي إلى قطع تستخلص من كل منها إحدى المركبات. ويمكن أيضاً إكمال التحليل بقياس حجم البقع الملونة.

تنتقل المركبات على الورق الكروماتوغرافي بسرعة تختلف باختلافها، وذلك حسب العلاقة:

$$R_f = \frac{x}{y}$$

حيث:

X : المسافة التي قطعتها المادة العضوية (أي المسافة بين خط البدء ومركز البقعة).

Y : المسافة التي قطعها المحلول (أي المسافة بين خط البدء وجبهة المحلول).

$R_f$ : معامل تتعلق قيمته بطريقة الفصل المستعملة، وبنية المركب، وبنوع الورق، وبنوع المحلول المستعمل، ودرجة الحرارة.

إن للمعامل  $R_f$  قيمة ثابتة تختلف باختلاف المركب (ضمن شروط عمل ثابتة).

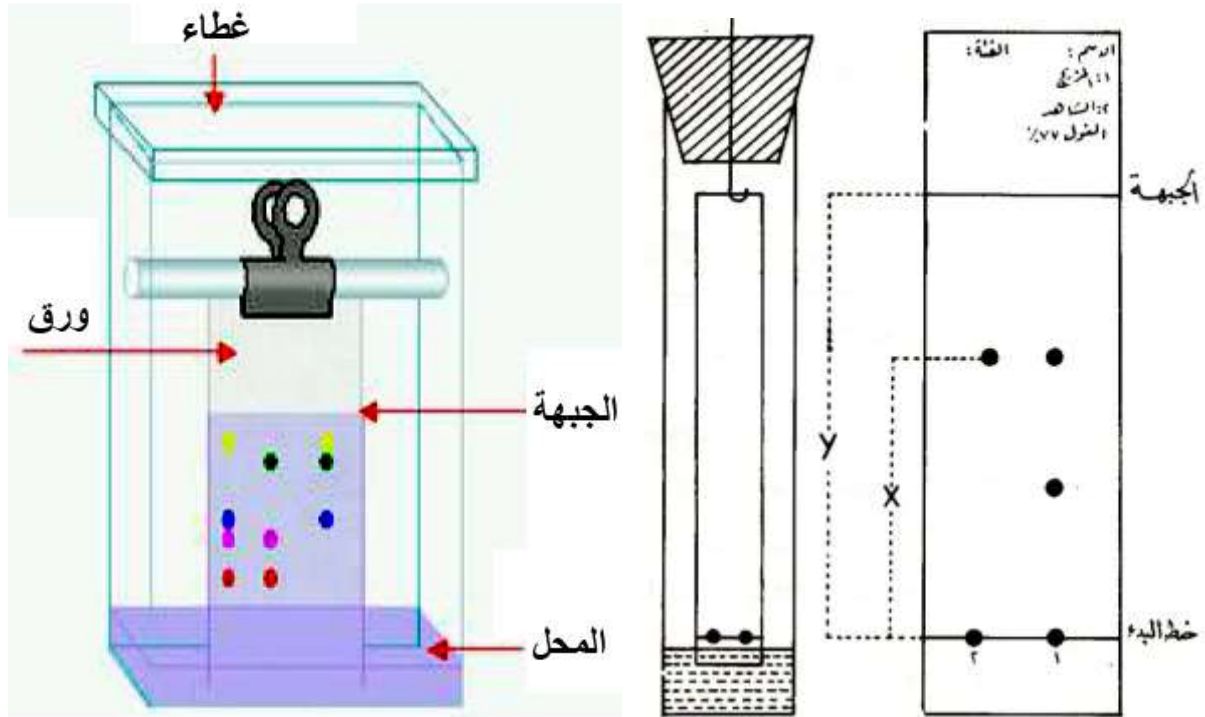
تستخدم الكروماتوغرافيا الورقية في التحليل الكمي لمركبات المزيج، ولكن هذه الطريقة لا تخلو من صعوبة، وهي قليلة المردود.

### أدوات التجربة وموادها:

وعاء فصل كروماتوغرافي أو مقياس مدرج سعة 1000 مل مجهز بسدادة وبسلك معدني، ورق كروماتوغرافي 25×4 سم، أنابيب شعرية دقيقة، بخاخ، خزانة تجفيف (أو شبكة معدنية)، محلول غليسين 1%، محلول فالين 1%، محلول غول إيتيلي 77%، محلول نينهيدرين 0.1 %.

### طريقة العمل:

- تحضير وعاء الفصل: صب محلول الغول الإيتيلي 77% في قاع المقياس المدرج، بحيث لا يزيد ارتفاعه عن 2 سم، ثم اغلق الوعاء بإحكام.
  - تحضير شريط الكروماتوغرام: ارسم على شريط الكروماتوغرام (ذي القياس  $25 \times 4$  سم) بقلم الرصاص العادي خطاً يبعد 2.5 سم عن الطرف الضيق للشريط.
  - ارسم على الخط دائرتين لا يتجاوز قطر الدائرة منها 2 مم، بحيث تبعد الواحدة عن الأخرى وعن الطرفين العريضين للشريط ما لا يقل عن 1 سم.
  - ضع الشريط فوق صفيحة من ورق نظيف، وارفع طرف الشريط حيث الخط المرسوم بقلم أو مسطرة فلا يمس شيئاً.
  - خذ بأنبوب شعري دقيق شيئاً من مزيج الغليسين والفالين وضعه الدائرة رقم (1).
  - ضع شيئاً من الحمض الأميني الشاهد (الغليسين أو الفالين) في الدائرة رقم (2).
- ملاحظة: يطلق على هذه العملية التحميل:



- اترك البقعتين لتجفأ، ومن ثم حملهما من جديد.
- وينبغي ضمانا للفصل الجيد أن لا يزيد قطر البقعة المحملة عن 2 مم في الحالتين، وأن تبقى يداك نظيفتين أثناء العمل، وألا ترفع الشريط إلا من طرفيه.
- علق الشريط الورقي من الأعلى بالسلك المعدني المثبت في السدادة، وأدخله في وعاء الفصل (في المقياس المدرج المحتوي على 2 سم عمقاً من محلول الغول الإيتيلي 77%) بدون أن يمس الجدران.
- اغمس الطرف السفلي للشريط في محلول الغول 77% إلى عمق (1) سم بحيث يبقى خط البدء بعيداً في المحلول بمسافة (1) سم.

- ثم أغلق وعاء الفصل بإحكام واتركه حتى آخر الجلسة. (اشرع خلال الوقت المتبقي من الجلسة في تحضير التجربة التالية).
- وقبل انتهاء الجلسة اسحب شريط الكروماتوغرام بحذر وحدد عليه خط الجبهة (الحد الذي وصل إليه المحلول).
- جفف الشريط تحت ساحة الهواء في درجة الحرارة العادية.
- بخ عليه النينهدرين وجففه بالهواء في الدرجة العادية، ومن ثم في الدرجة 70 درجة مئوية حتى ظهور البقع الملونة البنفسجية.
- ملاحظة:** إذا لم تتوفر في المخبر خزانة تجفيف، جفف الكروماتوغرام بحذر بإمراره فوق الهواء الساخن الصادر عن موقد غاز ضعيف اللهب وضعت فوقه شبكة معدنية وذلك على بعد 15 سم عن الشبكة.
- حدد مكان البقع، محيطاً ومركزاً، بقلم رصاص، وثبت الكروماتوغرام على الصفحة المخصصة في دفتر العملي.

## الجلسة العملية الثانية عشرة

### الاستكيومترية

#### الهدف من التجربة:

التحقق من وجود علاقة كمية ثابتة بين عدد المولات (أو الأوزان) المواد المتفاعلة. والتحقق من أن التفاعل بين هذه المواد يتم دائماً بالنسب نفسها التي تمليها معادلة التفاعل الموزنة مهما كانت كمية هذه المواد. والتحقق أيضاً من أن المادة الأقل كمية هي التي تحدد كمية المنتجات، وتحدد بالتالي المردود النظري المتفاعل.

#### العمل المخبري:

في أي تفاعل كيميائي تستهلك المواد المتفاعلة مشكلة المواد الناتجة وفق النسب التي تحددها المعادلة الكيميائية الموزونة للتفاعل. تتعين كمية المواد المتفاعلة من قياس حجوم محاليلها المعيارية أكثر سهولة من تقدير كتلتها لأن قياس الحجوم أسهل عملياً من تقدير الكتل. يمكن أن نجري التفاعل السابق بإجرائه بثلاث طرق مختلفة:

(1) بأن نحافظ على كمية المواد المتفاعلة التي نتخذها نسبة التفاعل وبالتالي نحصل على المواد الناتجة حسب التفاعل. تجدر الملاحظة هنا أن الكميات لا توصلنا إلى الهدف المنشود من إجراء تفاعل المادة المثبطة مع المادة التي يجب أن تتفاعل مع ألبينات البوتاسيوم المنحلة لجعلها ملحا غير منحل.

(2) بأن نجري التفاعل مع مراعاة حاجتنا إلى إضافة كمية زائدة من كبريتات الكالسيوم دون تفاعل حتى تقوم بدورها بالتفاعل مع ألبينات البوتاسيوم، وهنا يمكن التحقق من أن المادة الأقل كمية هي التي تحدد المواد الناتجة عن التفاعل، أما المواد التي تزيد كميتها على ما يحتاجه التفاعل فهي مواد فائضة.

(3) بأن نتحرى سير تفاعل فوسفات الصوديوم وكبريتات الكالسيوم مع تغير الحجوم، وذلك بتعيين كمية الراسب المتشكل من  $Ca_3(PO_4)_2$  كل مرة نغير حجمي كل من محولين وذلك بتعيين المادتين المتفاعلتين بحيث يبقى مجموع الحجمين ثابتاً دوماً.

#### طريقة العمل:

#### تجربة (1):



- يوضع في بيشر 20 مل من فوسفات الصوديوم 0.5 مول.
- يضاف إلى المحلول السابق 30 مل من محلول كبريتات الكالسيوم (تؤخذ الحجوم بدقة بواسطة السحاحة أو الممص الآلي)
- يلاحظ ظهور راسب من فوسفات الكالسيوم يفصل بالترشيح. وللتأكد من خلوها من شوارد الكالسيوم وأن المواد المتفاعلة قد استهلكت بشكل عام يجري الاختبار التالي عليها:  
يوضع 1 مل من الرشاحة في أنبوب اختبار (يجب التأكد من أن الوسط معتدل أو ضعيف القلوية بواسطة ورقة مشعر) ثم يضاف إليه 1 مل من محلول كربونات الأمونيوم 3N فإذا تشكل راسب دل ذلك على وجود شوارد الكالسيوم في الرشاحة المدروسة.  
(هل يتشكل؟ وهل ينبغي له أن يتشكل؟)

### تجربة (2):

- تعاد التجربة السابقة لكن باستخدام 20 مل من محلول فوسفات الصوديوم و 60 مل من محلول , ثم يجري اختبار وجود الكالسيوم في الرشاحة (مع ملاحظة تشكل الراسب) كبريتات الكالسيوم

### تجربة (3):

- تعاد التجربة السابقة ومن الحجوم المدونة في الجدول أدناه.
- في كل مرة يضاف دوماً المحلول الأصغر حجماً إلى البيشر الذي يحوي على المحلول الأكبر حجماً.
- في كل مرة يتشكل راسب، يرشح هذا الراسب ثم يجفف هذا الراسب في فرن كهربائي بدرجة حرارة 80-100 °C م ويوزن بميزان حساس، ويلاحظ اختلاف لوزن الرواسب المختلفة.
- يرسم المنحني الذي يمثل تغيرات حجوم المواد المتفاعلة بتغير كتل الراسب الجاف التي حصلت عليها باستخدام ورق ميليمتري، سجل ملاحظاتك على البياني الناتج.

Na <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (ml)	2	4	6	8	10	12	14	16	18
CaSO <sub>4</sub> (ml)	18	16	14	12	10	8	6	4	2
كتلة فوسفات الكالسيوم المتشكلة (غ)									