



كلية العلوم

القسم : الكيمياء

السنة : الثانية

المادة : كيمياء تحليلية ١

المحاضرة : ٩+١٠ / نظري

{{ مكتبة A to Z }}

مكتبة A to Z : Facebook Group

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر (What's app-Telegram) على الرقم 0931497960

الدكتور :

المحاضرة:

(9 + 10) نظري



التاريخ: / /

القسم: الكيمياء

السنة: الثانية

المادة: الكيمياء التحليلية

A to Z Library for university services

/ المحاليل الملحية /

وهي تقسم إلى : 1- محاليل ملحية معتدلة .

2- محاليل ملحية حمضية .

3- محاليل ملحية قلوية .

① المحاليل الملحية المعتدلة : وهي تتأمن تفاعل حمض قوي مع أساس قوي .

مثال : NaCl ناتج من : حمض قوي + أساس قوي



يعني :

$$\Rightarrow [\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-] = [\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$$

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$$

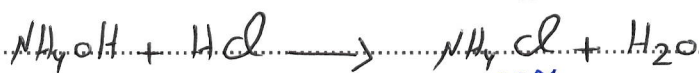
$$[\text{H}^+] = 10^{-7}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log [10^{-7}] = 7$$

② المحاليل الملحية ذات الصفة الحمضية : وهي تتأمن تفاعل

حمض قوي مع أساس ضعيف

مثال: NH_4Cl ناتج عن:

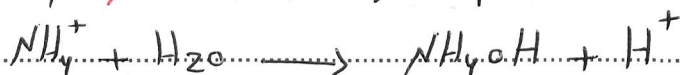
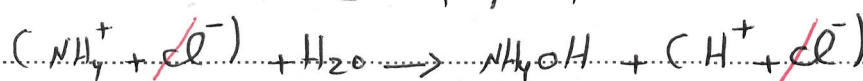


المالح الذي نريد دراسته

تتبع ما يلي: 1- نأخذ المالح ونخلطه مع الماء:



2- نشرد عند الضغط القوي:



نتيج أن طبيعة الوسط صفحي في المحاليل الملحية ذات الصفة الحمضية

3- نأخذ ثابت التحلوة:

$$K_h = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \quad (1)$$

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$$



$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} \Rightarrow \frac{K_w}{K_b} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-][\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}$$

$$\frac{K_w}{K_b} = \frac{[\text{H}^+][\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4^+]} \quad (2)$$

بالمقارنة بين (1) و (2) ننتج أنه (2) = (1) مرة

$$K_h = \frac{K_w}{K_b}$$

*

$$[H^+] = [NH_4OH] \quad \text{رضية:}$$

$$[NH_4^+] = [NH_4OH] = C_s$$

نفوض في ①:

$$K_h = \frac{[H^+]^2}{C_s} \Rightarrow [H^+] = \sqrt{K_h \cdot C_s}$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w}{K_b} \cdot C_s}$$

رضية:

$$pH = -\log [H^+] = -\log (\sqrt{K_h \cdot C_s})$$

$$= -\log \left(\sqrt{\frac{K_w}{K_b} \cdot C_s} \right) \quad \underline{\underline{\text{أو}}}$$

③ المحاليل الملحية ذات الصفة القلوية: وهي تتألف من تفاعل

أساس قوي مع حمض ضعيف

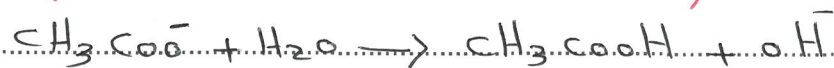
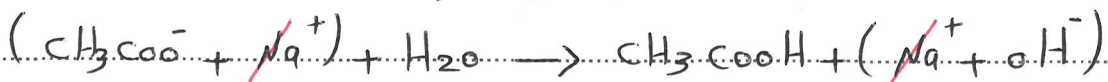
مثال: CH_3COONa يأتي من:



1- نأخذ الملح ونخلطه مع الماء:



2- نتردد في الأساس القوي فقط:

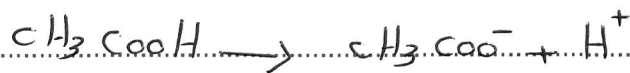


نتبين أن طبيعة الوسط قلوي في المحاليل الملحية ذات الصفة القلوية.

3- نأخذ ثابت الحموضة :

$$K_h = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]} \quad (1)$$

نأخذ الحمض الضعيف ونشرده :



$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]}$$

$$\frac{K_w}{K_a} = \frac{[H^+][OH^-]}{[CH_3COO^-][H^+]}$$

$$\frac{K_w}{K_a} = \frac{[OH^-][CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$$

$$\frac{K_w}{K_a} = \frac{[OH^-][CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} \quad (2)$$

بالمقارنة بين (1) و (2) ننتج أنه (1) = (2) ومنه :

$$K_h = \frac{K_w}{K_a}$$

$$[OH^-] = [CH_3COOH]$$

$$[CH_3COO^-] = [CH_3COONa] = C_s$$

نعوض في (1) :

$$K_h = \frac{[OH^-]^2}{C_s}$$

$$\Rightarrow [OH^-] = \sqrt{K_b \cdot C_s}$$

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_w}{K_a} \cdot C_s}$$

$$\Rightarrow pOH = -\log [OH^-] = -\log \sqrt{K_b \cdot C_s}$$

$$pH = 14 - pOH$$

مثال: احسب pH محلول مائي من حالات الصوديوم CH_3COONa تركيزه 0.1 mol/l مع العلم أن $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ **كل:**

$$pOH = -\log [OH^-]$$

$$pOH = -\log \sqrt{K_b \cdot C_s}$$

$$pOH = -\log \sqrt{\frac{K_w}{K_a} \cdot C_s}$$

$$pOH = -\log \sqrt{\frac{10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} \times 0.1}$$

$$pOH = 5.13$$

$$\Rightarrow pH = 14 - pOH$$

$$= 14 - 5.13 = 8.87$$

المحاليل الموقعية /

هي عبارة عن محض ضعيف مع أحد أملاحه أو أساس ضعيف مع أحد أملاحه وتستخدم لضبط قيمة الـ pH ومغاط على قيمة الـ pH ثابتة في المحاليل المحضية الضعيفة والقلوية الضعيفة.

وتقسم إلى : 1- محاليل موقعية حمضية

2- محاليل موقعية قلوية

① المحاليل الموقعية الحمضية :

وهي تستخدم لحفظ قيمة الـ pH في المحاليل المحضية الضعيفة

مثال : حمض ضعيف مع أحد أملاحه ($\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$)



$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

ثابت الترد

$$[\text{H}^+] = K_a \cdot \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

نأخذ لوغاريتم الطرفين :

$$\log [\text{H}^+] = \log K_a + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

نعرب الطرفين بـ (-) :

$$-\log [\text{H}^+] = -\log K_a - \log \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

$$\text{pH} = \text{pK}_a - \log \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

نكتب الكبر لتصبح (-) ← (+)

$$pH = pK_a + \log \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

أو هي علاقة هندرسون
للمحاليل الموقفة الحمضية /

② المحاليل الموقفة القلوية :

مثال : ($NH_4OH + NH_4Cl$)

أكتب علاقة هندرسون



$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]}$$

$$[OH^-] = K_b \cdot \frac{[NH_4OH]}{[NH_4^+]}$$

$$-\log [OH^-] = -\log K_b - \log \frac{[NH_4OH]}{[NH_4^+]}$$

$$pOH = pK_b + \log \frac{[NH_4^+]}{[NH_4OH]}$$

أو هي علاقة هندرسون
للمحاليل الموقفة القلوية /

$$pH = 14 - pOH$$

كيف يتم تحضير المحلول الموقفي ١٩

مثال: ما هي النسبة المئوية الواجب أخذها من محلول حمض الخل ومحلول خلاصة الصوديوم المتساوي التركيز للحصول على محلول منظم له $pH = 5$ مع العلم أن $pK_a = 4.76$

الحل:

المحلول هو: $(CH_3COOH + CH_3COONa)$

وهو محلول حمضي نأخذ علاقة هنريسون:

$$pH = pK_a + \log \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

$$5 = 4.76 + \log \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

$$\log \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 5 - 4.76 = 0.24$$

$$\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 10^{0.24} = 1.73$$

$$[CH_3COO^-] = 1.73 [CH_3COOH]$$

(*)

$$[CH_3COOH] + [CH_3COO^-] = 100$$

$$[CH_3COO^-] = 100 - [CH_3COOH]$$

من (*) لدينا:

$$1.73 [CH_3COOH] = 100 - [CH_3COOH]$$

$$1,73 [CH_3COOH] + [CH_3COO^-] = 100$$

$$[CH_3COO^-] (1,73 + 1) = 100$$

$$[CH_3COO^-] (2,73) = 100$$

$$\Rightarrow [CH_3COO^-] = \frac{100}{2,73} = 36,63\%$$

وهي النسبة المئوية لحمض الخل

$$[CH_3COO^-] = 100 - 36,63$$

$$= 63,37\%$$

نأخذ 36,63 mL من حمض الخل ونضيف له 63,37 mL من ملح خللات الصوديوم

مثال 2:

احسب pH محلول ناتج عن مزج 10 mL من حمض الخل ذو التركيز 0,1 mol/L مع 20 mL من خللات الصوديوم تركيزها 0,1 mol/L حيث أن $pK_a = 4,76$



الكل:

قبل الإضافة بعد الإضافة

$$M \cdot V = M \cdot V$$

$$0,1 \times 10 = M \times 30$$

$$\Rightarrow M = \frac{0,1 \times 10}{30} = \frac{1}{30} \text{ mol/L}$$



قبل الإضافة بعد الإضافة

$$M \cdot V = M \cdot V$$

$$0,1 \times 20 = M \cdot 30 \Rightarrow M = \frac{0,1 \times 20}{30} = \frac{2}{30} \text{ mol/L}$$

نعوض في علاقة هنريسون :

$$pH = pK_a + \log \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

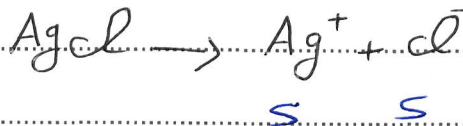
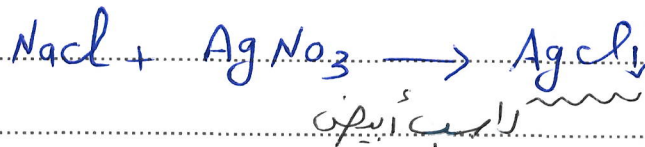
$$pH = 4,76 + \log \frac{\frac{2}{30}}{\frac{1}{30}}$$

$$pH = 4,76 + \log 2 = 4,76 + 0,3 = 5,06$$

* توازنات الترسيب (توازنات جملة محلول صلب).

هي التوازنات التي تتم في المحاليل التي يكون فيها راسب.

مثال :



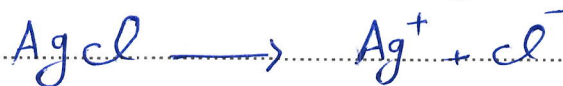
$$K_{sp} = [Ag^+][Cl^-] = S^2$$

مثال : احس الذوبانية $AgCl$ في الماء التي حيث أن ثابت

الذوبانية (الذوبانية) $K_{sp} = 1 \times 10^{-10}$ واحس أيضاً

الذوبانية بـ g/l حيث أن الوزن الجزيئي لـ $AgCl = 143$

اهنا عم ندرس ماء نقي



الكل :

بدائية
توازنية

S S

$$K_{sp} = [Ag^+][Cl^-] = S^2$$

$$\Rightarrow S = \sqrt{K_{sp}} = \sqrt{1 \times 10^{-10}} = 10^{-5} \text{ mol/l}$$

$$[Ag^+] = [Cl^-] = 10^{-5} \text{ mol/l}$$

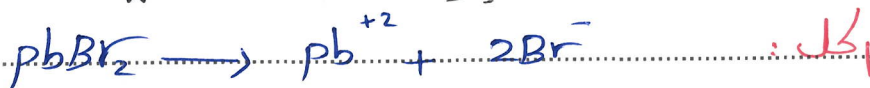
$$S_{g/l} = 10^{-5} \times 143$$

$$= 1,43 \times 10^{-3} \text{ g/l}$$

مثال: أوجد الذائبية لبرصان الرصاص في الماء المقطر وأصبعها

$$K_{sp} = 6,6 \times 10^{-6} \text{ g/l حيث}$$

$$F_w = 367 \text{ والوزن الجزيئي}$$



بانية

توازنية

$$K_{sp} = [Pb^{+2}][Br^-]^2$$

$$K_{sp} = S \cdot (2S)^2 = 4S^3 \Rightarrow S = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{4}} = 0,012 \text{ mol/l}$$

$$[Pb^{+2}] = 0,012 \text{ mol/l}$$

$$[Br^-] = 2 \times 0,012 = 0,024 \text{ mol/l}$$

$$S_{g/l} = 0,012 \times 367$$

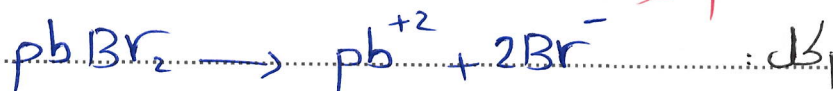
$$= 4,34 \text{ g/l}$$

مثال: أوجد الإخلالية برومات الرصاص في محلول يحوي مشوارد مشتركة

من NaBr تركيزها 0.1 M وليسا :

$$K_{sp} = 6.6 \times 10^{-6}$$

اهنا عم ندررس مشوارد مشتركة /



بداية

0

0.1

توازنية

S

$2S + 0.1$

$$K_{sp} = [\text{Pb}^{+2}][\text{Br}^-]^2$$

$$K_{sp} = S \cdot (2S + 0.1)^2$$

تعمل

$$\Rightarrow K_{sp} = S \cdot (0.1)^2$$

$$\Rightarrow S = \frac{K_{sp}}{0.01} = \frac{6.6 \times 10^{-6}}{0.01} = 6.6 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$$

عند مقارنة المثالين مع بعضهما البعض نستنتج أن الإخلالية تقل

أشراً بوجود أيون مشترك

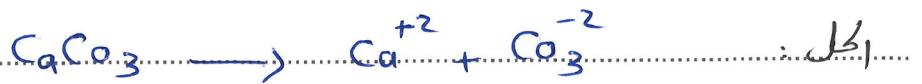
مثال: أوجد ذوبانية راسب كربونات الكالسيوم CaCO_3

في محلول NaCl حيث أن $K_{sp} = 3.4 \times 10^{-9}$

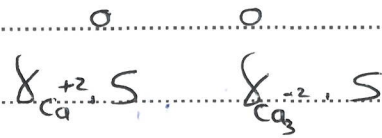
ومعامل فعالية مشوارد الكالسيوم $\gamma_{\text{Ca}^{+2}} = 0.38$

ومعامل فعالية الكربونات $\gamma_{\text{CO}_3^{-2}} = 0.79$

اهنا عم ندررس مشوارد غريبة /



برأية
توازنية



$$a_{\text{Ca}^{+2}} = \gamma_{\text{Ca}^{+2}} \cdot S$$

$$a_{\text{CO}_3^{-2}} = \gamma_{\text{CO}_3^{-2}} \cdot S$$

نعوض:

$$K_{sp} = [\text{Ca}^{+2}] [\text{CO}_3^{-2}]$$

$$K_{sp} = \gamma_{\text{Ca}^{+2}} \cdot S \times \gamma_{\text{CO}_3^{-2}} \cdot S$$

$$K_{sp} = \gamma_{\text{Ca}^{+2}} \cdot \gamma_{\text{CO}_3^{-2}} \cdot S^2$$

$$S = \sqrt{\frac{K_{sp}}{\gamma_{\text{Ca}^{+2}} \cdot \gamma_{\text{CO}_3^{-2}}}} = \sqrt{\frac{3.4 \times 10^{-9}}{0.83 \times 0.79}}$$

$$\Rightarrow S = 7.2 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$$

تقارنها مع الماء النقي:



$$K_{sp} = S^2 \Rightarrow S = \sqrt{K_{sp}} = 5.8 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$$

نتبين أن الانحلالية بوجود مشوارد غريبة في المحلول تزيد الانحلالية بالمقارنة مع الماء النقي.

حساب الزيادة في الذوبانية بالنسبة المئوية ١٩

$$\frac{\text{الماء النقي} - \text{بوجود شوارد غريبة}}{\text{الماء النقي}} = \frac{\% \text{ الزيادة في الذوبانية}}$$

$$= \frac{7.2 \times 10^{-5} - 5.8 \times 10^{-5}}{5.8 \times 10^{-5}} = 23.5 \%$$

مثال: أوجد الذوبانية أو كزالات الكالسيوم بوجود محلول حمضي

$$K_a = 0.057 \quad \text{و} \quad K_{sp} = 2.3 \times 10^{-9} \quad \text{حيث أن} \quad pH = 3$$

ثم قارن الذوبانية بالماء النقي / هنا عم ندرين بوجود محض /



بالماء النقي

$$K_{sp} = S^2 \Rightarrow S = \sqrt{K_{sp}} = 4.8 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$$



بوجود محض

تأريدة حمضية
تفريهاج K_a

$$S \quad K_a \cdot S$$

$$K_{sp} = [Ca^{+2}][C_2O_4^{-2}]$$

$$K_{sp} = S \cdot K_a \cdot S = K_a \cdot S^2$$

$$S = \sqrt{\frac{K_{sp}}{K_a}} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

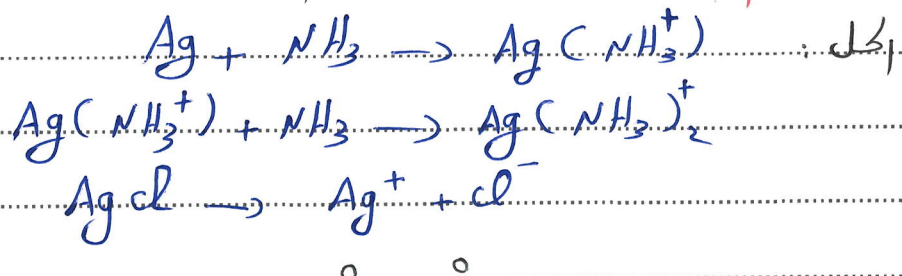
نحسب الزيادة بالنسبة المئوية :

كماءائي - S بوجود موهف = % الزيادة في الاخلالية

$$= \frac{2 \times 10^{-4} - 4.8 \times 10^{-5}}{4.8 \times 10^{-5}} = 300\%$$

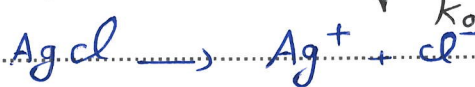
مثال : أوجد اخلالية $AgCl$ حيث أن $K_{sp} = 1 \times 10^{-10}$ في محلول من الشار NH_3 تركيزه M حيث أن ثابت تشكيل المعقد $K_o = 4 \times 10^{-6}$ ثم قارن النتائج في المحلول بالماء النقي .

/ دعنا ندرس بوجود معقد /



بوجود معقد

$$\begin{aligned} K_o \cdot S \quad S \\ K_{sp} = [Ag^+][Cl^-] \\ K_{sp} = K_o \cdot S^2 \Rightarrow S = \sqrt{\frac{K_{sp}}{K_o}} = 5 \times 10^{-3} \text{ mol/l} \end{aligned}$$



بوجود طائي

$$K_{sp} = [Ag^+][Cl^-] = S^2$$

$$\Rightarrow S = \sqrt{K_{sp}} = 1 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$$

نتيجة يوجد زيادة

فيها

$$\frac{\text{زيادة في الإخلالية}}{\text{كمالاتي}} = \frac{K_{\text{بوجود معدن}}}{K_{\text{بالماء النقي}}}$$

S بالماء النقي

$$= \frac{5 \times 10^{-3} - 1 \times 10^{-5}}{1 \times 10^{-5}}$$

$$= 499 \text{ } \%$$



فرع 1
تجمع الكليات (كلية العلوم)
فرع 2

الكورنيش الشرقي جانب MTN

مكتبة



طباعة محاضرات - قرطاسية

Mob: 0931 497 960

