



كيمياء عامة ٢

الفرقة الثانية

كلية التربية تعليم اساسى

شعبة العلوم

د/ إكرام محمد ربيع موسى

الفصل الدراسى الثانى ٢٠٢٤

التحليل الحجمي Volumetric Analysis

طرق التحليل الحجمي الذي يسمى أحيانا بالتحليل العياري Titrimetric Analysis أسرع وأسهل بشكل عام من طرق التحليل الوزني. وعملية المعايرة Titration هي العملية التي يتم بواسطتها تقدير كمية المادة (تركيزها) عن طريق قياس حجم محلول معروف التركيز لمادة أخرى تتفاعل معها. ولتوضيح ذلك نفرض أن لدينا محلول مجهول التركيز من المادة B ومحلول معلوم التركيز من المادة A تتفاعل مع المادة B طبقاً للمعادلة:



حيث يضاف محلول المادة A من السحاحة عادة إلى محلول المادة B الذي غالباً ما يوضع في دورق المعايرة إلى أن نصل إلى النقطة التي يكون عندها التفاعل بين المادتين تام أي النقطة التي عندها تختفي المادة B من المحلول، وبقياس حجم محلول المادة A المضاف عند تلك النقطة يمكن تقدير تركيز المادة B بالإستعانة بمعادلة التفاعل. وتسمى المادة B المراد معرفة تركيزها بالمادة المعايرة Titrand كما تسمى المادة A المعروفة التركيز بالكاشف (Titrant) Reagent ويطلق على محلولها المحلول القياسي Standard Solution كما تعرف النقطة التي عندها تضاف الكمية من الكاشف اللازمة لتتمام التفاعل أي الكمية المكافئة بنقطة التكافؤ.

نقطة التكافؤ Equivalent Point :

هي النقطة التي يكون عندها كمية المحلول القياسي مكافئة لكمية المادة المجهولة وتقاس بعدد المكافئات.

$$\text{عدد المكافئات} = \text{الحجم} \times \text{العيارية}$$

وبما أن المواد تتفاعل بنسبة أوزانها المكافئة إذا عند نقطة التكافؤ يكون عدد المكافئات للمحلول

القياسي = عدد المكافئات للمادة المقاسة أي أنه عند نقطة التكافؤ

$$NV = N'V'$$

حيث أن N و N' هي عيارية المحلول القياسي والمحلول المجهول التركيز و V و V' هي حجم المحلول القياسي وحجم المحلول المجهول التركيز.

المحلول القياسي Standard Solution

:

هو محلول الكاشف المعلوم التركيز أي المحلول الذي يحتوي على وزن معين ومعلوم من المادة

القياسية المذابة في حجم معين من المحلول. ونظراً لأن نتائج التحليل العياري تعتمد على تركيز المحلول القياسي بمعنى أن أي خطأ في تركيز ذلك المحلول سينعكس على نتائج التحليل لذلك من الضروري جداً أخذ الإحتياطات اللازمة لضمان كون تركيز المحلول القياسي صحيح % 100 وذلك عن طريق التأكد من نقاوة المواد المستعملة لتحضيره

والحرص الشديد أثناء عملية الوزن ومتابعة خطوات التحضير بعناية فائقة.

ويحضر المحلول القياسي بإحدى طريقتين إما بواسطة إذابة وزن معين من مادة أولية نقية
Primar
y

Standard تحتوي على مركب الكاشف في حجم معين وفي حالة عدم توفر مادة أولية نقية لمركب الكاشف يلجأ إلى تحضير محلول ذي تركيز تقريبي باستخدام مادة غير أولية لمركب الكاشف ومن ثم يتم إيجاد التركيز الحقيقي لذلك المحلول عن طريق معايرته بواسطة محلول قياسي لمادة أولية وتعرف

هذه العملية بالتعيير (المعايرة) Standardization .

الشروط الواجب توافرها في المادة لتكون أولية:

- ١- يجب أن تكون عالية النقاوة أو يمكن تنقيتها.
- ٢- يجب أن تكون ثابتة ولا تتأثر بمكونات الهواء بمعنى أن لا تتأكسد بالهواء ولا تمتص الرطوبة ولا تتأثر بثاني أكسيد الكربون.
- ٣- أن يكون وزنها الجزيئي عالي حتى يقلل من أخطاء الوزن.
- ٤- أن تكون متوفرة وبسعر معقول كما يفضل أن تكون خطوات تحضيرها سهلة.

الشروط الواجب توافرها في المحلول القياسي:

- ١- أن يكون تركيزه ثابت.
- ٢- أن يكون تفاعله مع المادة المجهولة سريع وتام وموصوف بمعادلة كيميائية.
- ٣- لا بد من وجود طريقة مناسبة لتحديد نقطة التكافؤ.

أنواع المعايير المستخدمة في التحليل الحجمي:

تنقسم التفاعلات الكيميائية المستخدمة في التحليل الحجمي إلى قسمين:

١- معايير لا يصاحبها تغير في الحالة التأكسدية للمواد المتفاعلة

وتنقسم إلى ثلاثة أنواع:

أ- معايير التعادل Neutralization Titrations: وهي التفاعلات التي تتضمن إتحاد أيونات الهيدروجين مع أيونات الهيدروكسيد لتكوين الماء. مثل تفاعل الأحماض مع القواعد أو الأحماض مع أملاح شقها الحمضي ضعيف مثل حمض الهيدروكلوريك مع كربونات الصوديوم أو تفاعل القواعد مع أملاح شقها القاعدي ضعيف مثل هيدروكسيد الصوديوم مع كلوريد الأمونيوم.

ب- معايير الترسيب Precipitation Titrations:

في هذا النوع من التفاعلات يتحد الكاشف مع المادة المعايرة ليتكون راسب شحيح الذوبان. مثل معايرة محلول الكلوريد بمحلول قياسي من نترات الفضة حيث يتكون راسب أبيض من كلوريد الفضة.

ج- معايير تكوين المركبات المعقدة (المترابكات) Complexometric Titrations:

في هذه المعايير يتحد الكاشف الذي غالبا ما يكون عامل تعقيد مخلبي (كلابي) Chelating Agent مع المادة المعايرة (أيون الفلز) لينتج مركب معقد ذائب في الماء. ويقصد بعامل التعقيد المركب الذي يحتوي على أكثر من مجموعة قادرة على الارتباط بأيون الفلز بأكثر من رابطة. ومن الأمثلة على الكواشف المخلبية الإديتا EDTA .

٢- معايير يصاحبها تغير في الحالة التأكسدية للمواد المتفاعلة

وهي عبارة عن نوع واحد من المعايير وهي:

معايير الأكسدة والإختزال Oxidation – Reduction Titrations:

وتتضمن هذه المعايير معايرة محلول عامل مؤكسد بمحلول قياسي من عامل مختزل أو العكس وكلما كان الفرق في قوة الأكسدة والإختزال بين العاملين كبيرا كلما كان التفاعل تاما وبالتالي كلما كانت المعايرة أكثر نجاحا.

الحسابات الكيميائية في التحليل بالمعايير:

الأوزان المكافئة:

من القوانين الهامة في الكيمياء التحليلية أن المواد تتفاعل بنسبة أوزانها المكافئة. فلذلك لابد من حساب الوزن المكافئ للمواد المتفاعله والذي يعتمد عليه حساب العيارية والعيارية هي التركيز السائد في الكيمياء التحليلية.

ويمكن حساب الوزن المكافئ كالآتي:

أولا الوزن المكافئ في تفاعلات التعادل:

١- الوزن المكافئ للأحماض

هو وزن الحامض الذي يحتوي على واحد جرام من الهيدروجين القابل للإحلال.

الوزن المكافئ للحامض = الوزن الجزيئي لهذا الحامض / قاعدته

قاعدية الحامض هي عبارة عن عدد أيونات الهيدروجين القابلة للإحلال

أمثلة:



٢- الوزن المكافئ للقواعد

هو وزن القاعدة التي تحتوي على واحد جرام من الهيدروكسيل القابل للإحلال.

الوزن المكافئ للقاعدة = الوزن الجزيئي للقاعدة / حامضيتها

حامضية القاعدة هي عدد أيونات الهيدروكسيل القابلة للإحلال.

أمثلة:

= NaOH الحامضية

1



2 = Ca(OH)₂ الحامضية



٣- الوزن المكافئ للأملاح

هو الوزن الذي يتفاعل مع وزن مكافئ من حامض أو قاعدة.

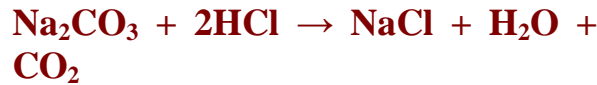
أمثلة:

عند حساب الوزن المكافئ لكاربونات الصوديوم لابد من الإشارة للتفاعل الذي تدخل فيه فمثلا في التفاعل التالي:



الوزن المكافئ = الوزن الجزيئي

بينما في التفاعل التالي:



الوزن المكافئ = الوزن الجزيئي / 2

ثانياً: الوزن المكافئ في تفاعلات الترسيب: هو وزن المادة التي تحتوي أو تتفاعل مع واحد جرام ذري (أي الوزن الذري معبرا عنه بالجرام) لأيون موجب إذا كان هذا الأيون أحادي التكافؤ أو نصف جرام ذري إذا كان الأيون الموجب ثنائي التكافؤ أو ثلث جرام ذري إذا كان الأيون الموجب ثلاثي التكافؤ. وليس بالضرورة أن يكون موجود بالملح.

أمثلة:

كلوريد الفضة ينتج من تفاعل أيون الفضة الموجب مع أيون الكلوريد وفق المعادلة التالية:



وأيون الفضة أيون أحادي التكافؤ وبالتالي يكون الوزن المكافئ لكلوريد الفضة عبارة عن وزنه الجزيئي والوزن المكافئ لأيون الفضة هو وزنه الذري. أما إذا تفاعل مكافئان من أيونات الفضة مع وزن جزيئي واحد من كلوريد الباريوم حسب التفاعل التالي:



فيكون الوزن المكافئ لكلوريد الباريوم = الوزن الجزيئي / 2

كما يتفاعل ثلاث مكافئات من أيونات الفضة مع وزن جزيئي واحد من كلوريد البزموت



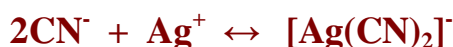
ويكون الوزن المكافئ لكلوريد البزموت = الوزن الجزيئي / 3

ثالثاً: الوزن المكافئ في تفاعلات تكوين المترابكات:

يمكن تعيين الوزن المكافئ في تفاعلات تكوين المترابكات من المعادلة الأيونية الدالة على هذه التفاعلات.

أمثلة:

يتفاعل سيانيد البوتاسيوم مع نترات الفضة طبقاً للمعادلة الأيونية التالية:



ويتضح من هذه المعادلة أن:

واحد أيون جرامي من الفضة يكافئ 2 أيون جرامي من السيانيد

وبهذا يكون المكافئ لسيانيد البوتاسيوم = وزنه الجزيئي $\times 2$

أما في تفاعل آخر لأيونات السيانيد والفضة فيتفاعل 2 أيون جرامي من الفضة مع 2 أيون جرامي من السيانيد حسب المعادلة:



ويكون الوزن المكافئ في هذه الحالة لسيانيد البوتاسيوم = وزنه الجزيئي

ويلاحظ مما سبق أنه يمكن أن يكون لنفس المادة أكثر من وزن مكافئ واحد ويعتمد ذلك على نوع التفاعل ونواتجه.

رابعاً: الوزن المكافئ في تفاعلات الأكسدة والإختزال:

يعرف الوزن المكافئ لأي مادة تدخل في تفاعلات الأكسدة والإختزال بأنه الوزن الذي يعطي أو يأخذ واحد مول من الإلكترونات بصورة مباشرة. ويمكن حساب الوزن المكافئ كالتالي:

الوزن المكافئ = الوزن الجزيئي / (التغير في عدد الأكسدة × عدد الذرات التي شملها التغير)



التغير في رقم الأكسدة = $7 - 2 = 5$ وعدد الذرات التي شملها التغير = 1

الوزن المكافئ لبرمنجنات البوتاسيوم في الوسط الحمضي = الوزن الجزيئي / 1×5



التغير في رقم الأكسدة = $6 - 3 = 3$ وعدد الذرات التي شملها التغير = 2

الوزن المكافئ لثاني كرومات البوتاسيوم = الوزن الجزيئي / $2 \times 3 = 6$



التغير في رقم الأكسدة = $3 - 2 = 1$

عدد الذرات التي شملها التغير = 1

الوزن المكافئ = الوزن الجزيئي / 1×1

منحنيات معايرات الأحماض والقواعد

منحنى المعايرة: هو المنحنى الذي يمثل العلاقة بين حجم الحامض المتعادل (أو حجم القاعدة التي تعادل أجزاء مختلفة من القاعدة) والرقم الهيدروجيني للمحلول. ويمثل التغير في الرقم الهيدروجيني في المنطقة المجاورة لنقطة التعادل أهمية كبيرة في إختيار الدليل المناسب الذي يعطي أقل خطأ في المعايرة. ويعتمد المنحنى على نوع الحامض ونوع القاعدة والتركيز.

١ - منحنى المعايرة لتفاعل حمض قوي مع قاعدة قوية

نفرض معايرة 50 ml من حمض HCl تركيزه 0.1 N بواسطة 0.1 N هيدروكسيد الصوديوم

العيارية (التركيز)	pH	حجم NaOH H	
0.1 N	$\text{pH} = -\log$ $[\text{H}^+] \text{ pH} = -$ $\log 0.1$ $= 1$	0 ml	قبل بدء المعايرة HCl
$(50 \times 0.1 - 10 \times 0.1) / (50 + 10)$ $= 0.0666 \text{ N}$	$\text{pH} = -0.066$ $= 1.18$	10 ml	قبل نقطة التكافؤ
0 N	$\text{pH} = 7$ of water	50 ml	عند نقطة التكافؤ
$(50.01 \times 0.1 - 50 \times 0.1) / (50 + 50.01)$ $= 9.9999 \times 10^{-6} = 10^{-5} \text{ N}$	$\text{pH} = \text{pK}_w -$ $\text{pOH pH} = 14 +$ $\log 10^{-5}$ $= 14 - 5 = 9$	50.01	بعد نقطة التكافؤ NaOH

٢ - معايرة حامض ضعيف بقاعدة قوية:

معايرة 25 ml من حمض الخليك 0.1 N بواسطة محلول هيدروكسيد الصوديوم 0.1 N علما بأن ثابت التأيين لحمض الخليك $K_a = 1.86 \times 10^{-5}$

$$pK_a = -\log K_a = 4.73$$

العيارية (التركيز)	pH	حجم NaOH	
$C_a = 0.1$ $[H^+] = \sqrt{K_a C_a}$	$pH = 1/2 pK_a - 1/2 \log C_a$ $= 1/2 \times 4.73 - 1/2 \log 0.1$ $= 2.865$	0 ml	قبل بدء المعايرة CH_3COOH
$[salt] = [CH_3COONa] =$ $[NaOH]$ $= (10 \times 0.1) / (25 + 10) = 0.0286$ N $[acid] = [CH_3COOH]$ $=$ المتبقي $= (25 \times 0.1 - 10 \times 0.1) / (25 + 25)$ $= 0.03N$	$pH = pK_a + \log [salt] / [acid]$ $= 4.74 + \log (1/35 \times 35 / 1.5)$ $= 4.56$	10 ml	قبل نقطة التكافؤ ملح + حمض ضعيف
$C_a = [CH_3COONa]$ $[CH_3COO^-] =$ $(25 \times 0.1) / (25 + 25)$ $= 0.05 N$	$pH = 1/2 pK_w + 1/2 pK_a +$ $1/2 \log C_a$ $= 1/2 \times 14 + 1/2 \times 4.74 +$ $1/2 \log 0.05$ $= 8.72$	25 ml	عند نقطة التكافؤ
$[OH] = (25.05 \times 0.1 -$ $25 \times 0.1) / (25 + 25.05)$ $= 9.9999 \times 10^{-5} = 10^{-4} N$	$pOH = -\log 10^{-4} = 4$ $pH = 14 - 4 = 10$	25.05	بعد نقطة التكافؤ $NaOH$

٣- معايرة قاعدة ضعيفة بحامض قوي:

معايرة 25 ml من محلول هيدروكسيد الأمونيوم 0.1 N مع حمض الهيدروكلوريك 0.1 N علماً بأن ثابت التأيّن لهيدروكسيد الأمونيوم $K_b = 1.75 \times 10^{-5}$ $pK_b = 4.756$

العيارية (التركيز)	pH	حجم الحمض	
$C_b = 0.1$	$pH = pK_w - 1/2 pK_b + 1/2 \log C_b$ $= 14 - 1/2 \times 4.756 + 1/2 \times -1$ $= 14 - 2.378 - 0.5$ $= 11.122$	0 ml	قبل بدء المعايرة NH ₄ OH
$[salt] = [NH_4^+]$ $= (10 \times 0.1) / (25 + 10) = 0.0286 \text{ N}$ $[base] = [NH_4OH]$ $= (25 \times 0.1 - 10 \times 0.1) / (25 + 10)$ $= 0.0429 \text{ N}$	$pH = pK_w - pK_b - \log [salt] / [base]$ $= 14 - 4.76 - \log (0.029 / 0.043)$ $= 14 - 4.58 = 9.41$	10 ml	قبل نقطة التكافؤ ملح + قاعده ضعيفه
$[NH_4Cl] = [NH_4^+]$ $= (25 \times 0.1) / (25 + 25)$ $= 0.05 \text{ N}$	$pH = 1/2 pK_w - 1/2 pK_b - 1/2 \log C_b$ $= 1/2 \times 14 - 1/2 \times 4.79 - 1/2 \log 0.05$ $= 7 - 2.38 + 0.65$ $= 5.2555$	25 ml	عند نقطة التكافؤ
$[H^+] = (26 \times 0.1 - 25 \times 0.1) / (25 + 26)$ $= 1.9608 \times 10^{-3} = 2 \times 10^{-3} \text{ N}$	$pH = -\log [H^+] = -\log [2 \times 10^{-3}]$ $= 2.6989$	25.05	بعد نقطة التكافؤ HCl

٤ - منحنى معايرة حامض ضعيف بقاعدة ضعيفة:

معايرة 50 ml من محلول حمض الخليك 0.1 N بواسطة هيدروكسيد الأمونيوم 0.1 N علماً بأن ثابت

العيارية (التركيز)	pH	حجم الحمض	
$C_a = 0.1$	$\text{pH} = 1/2 \text{pK}_a - 1/2 \log C_a$ $= 1/2 \times 4.74 - 1/2 \log [0.1]$ $= 2.87$	0 ml	قبل بدء المعايرة CH_3COOH H
$[\text{salt}] = [\text{CH}_3\text{COONH}_4^+]$ $= (10 \times 0.1) / (50 + 10) = 0.0167 \text{ N}$ $[\text{acid}] = [\text{CH}_3\text{COOH}]$ $= (50 \times 0.1 - 10 \times 0.1) / (50 + 10)$ $= 0.0667 \text{ N}$	$\text{pH} = \text{pK}_a + \log [\text{salt}] / [\text{acid}]$ $= 4.74 + \log (0.017 / 0.067)$ $= 4.74 - 0.595 = 4.14$	10 ml	قبل نقطة التكافؤ ملح + حمض ضعيف
$\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ملح شقيه ضعيفين	$\text{pH} = 1/2 \text{pK}_w + 1/2 \text{pK}_a - 1/2 \text{pK}_b$ $= 1/2 \times 14 + 1/2 \times 4.7569 - 1/2 \times 4.7447$ $= 7 + 0.012 = 7.0061$ ≈ 7	50 ml	عند نقطة التكافؤ
قاعدة ضعيفه وملحها $[\text{salt}] = (50 \times 0.1) / (50 + 60) = 0.0455$ $[\text{base}] = (60 \times 0.1 - 50 \times 0.1) / (50 + 60)$ $= 9.0909 \times 10^{-3} = 9.1 \times 10^{-3} \text{ N}$	$\text{pH} = \text{pK}_w - \text{pK}_b - \log [\text{salt}] / [\text{base}]$ $= 14 - 4.75 - \log (0.045 / (9.1 \times 10^{-3}))$ $= 8.5558$	60 ml	بعد نقطة التكافؤ

التأين لهيدروكسيد الأمونيوم $K_b = 1.75 \times 10^{-5}$ $pK_b = 4.756$

أدلة التعادل

تعرف أدلة التعادل بأنها عبارة عن مركبات عضوية ضعيفة التأين تسلك في المحلول سلوك الأحماض أو القواعد وتعتمد ألوانها على الرقم الهيدروجيني للمحلول ويعتمد هذا التغير على ثابت التأين للدليل.

وتنقسم الأدلة إلى:

١- الدليل البسيط Simple Indicator : يتكون الدليل البسيط من مادة واحدة يتغير لونها في مجال محدد من الرقم الهيدروجيني. ومن الأمثلة على الأدلة البسيطة: دليل الميثيل البرتقالي ولونه أصفر في الوسط القاعدي وأحمر في الوسط

الحامضي ودليل الفينول فيثالين ولونه أحمر في الوسط القاعدي و عديم اللون في الوسط الحامضي.

٢- الدليل المستور Screened Indicator : هو عبارة عن دليل بسيط مضافا إليه صبغة ما

تجعل التغير في اللون أكثر وضوحا عند نقطة التكافؤ. ومن الأمثلة على الأدلة المستورة: دليل الميثيل البرتقالي المستور ويتكون من إضافة سيانول الزايلين إلى الميثيل البرتقالي ويتغير لونه من الأخضر في الوسط القاعدي إلى رمادي في الوسط

الحامضي.

٣- الدليل المختلط Mixed Indicator : وهو عبارة عن مزيج من الأدلة التي لها ثابت تفكك متقارب

جدا مع بعضها البعض لذلك يتغير لونها في مدى ضيق من الرقم الهيدروجيني. ومن الأمثلة على هذا النوع من الأدلة الدليل المكون من البروموثيمول الأزرق والفينول الأحمر وله لون بنفسجي في الوسط القاعدي ولون أصفر في الوسط الحامضي والدليل المكون من الثيمول فيثالين والفينول فيثالين وله لون بنفسجي في الوسط القاعدي

وعديم اللون في الوسط الحامضي.

٤- الدليل العام Universal Indicator :

ويتكون الدليل العام من عدة أدلة بنسب معينة ويستخدم في مدى واسع من الرقم الهيدروجيني،

ولا يستخدم هذا النوع من الأدلة في المعايير نظرا لأنه يعطي قيمة تقريبية للرقم الهيدروجيني.

نظريات عمل الدليل : Theories of Indicator Behavior

١ - النظرية الأيونية : Ionic Theory

في هذه النظرية يتم إعتبار الدليل حامض أو قاعدة ضعيفة يكون لونها في حالتها المتأينة مختلفا عن لونها في حالتها غير المتأينة.

فإذا رمزنا للدليل في الحالة غير المتأينة بالرمز HIn للدليل الحامضي وبالرمز InOH للدليل القاعدي يكون الإتزان الأيوني الممكن حدوثه في المحاليل المائية لهذه الأدلة كالتالي:



مثال دليل الفينول فيثالين وهو عبارة عن حامض عضوي ضعيف يتأين إلى:



في الوسط القاعدي أحمر في الوسط الحامضي عديم اللون

إذا أضيف إلى حامض فإن التفاعل يسير إلى اليسار ويكون اللون عديم اللون وهو دليل ذو لون واحد.

دليل دوار الشمس وهو دليل حامضي ويتأين وفق المعادلة التالية:



في الوسط القاعدي أزرق في الوسط الحامضي أحمر

وهذا الدليل ذو لونين أزرق في الوسط القاعدي وأحمر في الوسط الحامضي.

دليل الميثيل البرتقالي وهو دليل قاعدي يتأين وفق المعادلة التالية:



في الوسط الحامضي أحمر في الوسط القاعدي أصفر

٢- النظرية الكروموفورية The Chromophoric Theory :

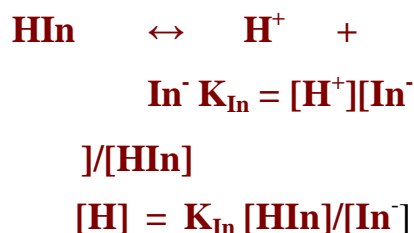
تنص هذه النظرية على أن التغير في لون الدليل يكون نتيجة لتغير في تركيب جزيئاته وإعادة ترتيب الروابط بين الذرات في جزيء الدليل.

٣- النظرية الأيونية الكروموفورية Ionic – Chromophoric Theory :

في هذه النظرية يحدث تغير في لون الدليل نتيجة لتغير في تركيب جزيئات الدليل عند إضافة حامض أو قاعدة أي نتيجة لتغير الرقم الهيدروجيني.

المدى الهيدروجيني للدليل:

يعرف المدى الهيدروجيني للدليل بأنه المجال من الرقم الهيدروجيني الذي يتغير فيه لون الدليل.



بأخذ اللوغاريتم السالب لطرفي المعادلة نحصل على:

$$-\log [\text{H}^+] = -\log K_{\text{In}} - \log \frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]}$$
$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{In}} - \log \frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]}$$

حيث أن HIn الشكل الحامضي للدليل.

و In⁻ الشكل القاعدي للدليل. ويظهر تغير اللون واضحا بالعين المجردة حينما يكون نسبة تركيز الشكل

الحامضي إلى الشكل

القاعدي عشرة أو العكس.

$$\text{أي أن } \frac{\text{HIn}}{\text{In}^-} = 10/1 \text{ أو } 1/10$$

بالتعويض في المعادلة السابقة نحصل على:
اللون الحامضي

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{In}} - \log 10/1 = \text{pK}_{\text{In}} - 1$$

أو

اللون القاعدي

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{In}} - \log 1/10 = \text{pK}_{\text{In}} + 1$$

إذا المدى الهيدروجيني للدليل:

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{In}} \pm 1$$

وهذا هو المدى الهيدروجيني للدليل . Indicator Range .

الكيمياء التحليلية "التحليل الحجمي والوزني"

مما سبق يتضح أنه عند نقطة التعادل تختلف قيمة الرقم الهيدروجيني باختلاف نوع المحاليل الداخلة في المعايير ولذلك يتوقف إختيار الدليل المناسب حسب التفاعل كما هو مبين بالجدول التالي:

نوع التفاعل	الرقم الهيدروجيني	الدليل	مدى الدليل	نوع الدليل
حامض قوي مع قاعدة قوية	7	الميثيل البرتقالي. الفينول فيثالين البروموثيمول الأزرق	3.1 – 4.4 8 – 9.6 6-7.6	قاعدة ضعيفة حامض ضعيف حامض ضعيف
حامض ضعيف مع قاعدة قوية	8.7	الفينول فيثالين الثيمول الأزرق	8 – 9.6 8 – 9.6	حامض ضعيف حامض ضعيف
قاعدة ضعيفة وحامض قوي	5.2	الميثيل البرتقالي	3.1 – 4.4	قاعدة ضعيفة
حامض ضعيف وقاعدة ضعيفة	7	دليل مختلط (الميثيلين الأزرق + الأحمر المتعادل)	6 - 8	قاعدة + حامض

المواد القياسية الأولية للأحماض والقواعد

من أهم المواد القياسية الأولية التي تستخدم في معايرة الأحماض والقواعد هي:

فيثالات البوتاسيوم الحامضية

$KHC_8H_4O_4$ يودات البوتاسيوم

الحامضية $KH(IO_3)_2$ كربونات

الصوديوم Na_2CO_3

وكل هذه المواد تنطبق عليها الشروط الواجب توافرها في المواد القياسية الأولية التي سبق ذكرها.

المحاليل القياسية للأحماض والقواعد

هي المحاليل التي يتم تحضيرها ومعايرتها بمواد قياسية أولية ومنها:

أ- محاليل قياسية للأحماض:

حامض الهيدروكلوريك – حامض الكبريتيك

وتتم معايرتهما بواسطة محلول قياسي أولي من كربونات الصوديوم. "

ملاحظة: لا يستخدم حامض النيتريك في المعايرة لصفته المؤكسدة"

ب- محاليل قياسية للقواعد:

هيدروكسيد الصوديوم – هيدروكسيد الباريوم وهما ثابتان ما لم تتعرض محاليلهما للهواء الجوي حيث

تتحول إلى كربونات ولا توضع في عبوات

زجاجية لأنها تتفاعل مع الزجاج وتكون سيليكات.

تطبيقات على معايرات التعادل

١ - تعيين تركيز ملح ما بواسطة إستخدام المبادلات الأيونية: يمكن تعيين تركيز ملح ما بواسطة معايرات التعادل وذلك بعد إمرار حجم معين من العينة التي تحوي هذا الملح على عمود فيه مبادل أيوني موجب حيث يأخذها المبادل الأيون الموجب من الملح ويفقد بدلا منه أيون الهيدروجين الموجب الذي يرتبط بالأيون السالب من الملح ويكون حمض يمكن معايرته بقاعدة قياسية وبالتالي يمكن معرفة عيارية الحمض التي تكافئ عيارية الملح. مثلا عند إمرار محلول كلوريد البوتاسيوم خلال عمود يحوي مبادل أيوني موجب بشكله الهيدروجيني فإن المبادل سيأخذ أيونات البوتاسيوم الموجبة من محلول الملح وسيعطي ما يكافئها من أيونات الهيدروجين وتكون النتيجة تحول كلوريد البوتاسيوم كليا إلى حمض الهيدروكلوريك. والحامض الناتج يمكن معايرته بواسطة محلول من هيدروكسيد الصوديوم القياسي.

٢ - تعيين الوزن الجزيئي لحمض ضعيف:

عند معايرة كمية من الحامض بواسطة قاعدة قياسية يمكن معرفة الوزن الجزيئي من المعادلة:

وزن المادة = الوزن الجزيئي × المولارية × الحجم بالتر
وإذا قيس الرقم الهيدروجيني عند نقطة التكافؤ فإنه يمكن حساب ثابت التأيين. عند نقطة التكافؤ يكون تركيز الحامض = تركيز الملح الناتج $[A^-] = [HA]$
ومن علاقة ثابت التأيين:

$$K_a = [H^+][A^-]$$

ومنه

$$K_a = [H^+] / [HA]$$

أي أن:

$$pK_a = pH$$

٣- تعيين المخاليط التي تحتوي على الكربونات:

تعاير الكربونات على مرحلتين حسب التفاعل التالي:



نظرا لأن الرقم الهيدروجيني للمحلول عند نهاية هذه الخطوة يساوي 8.3 لذلك يستخدم دليل الفينول فيثالين للدلالة على نهاية هذه الخطوة.



نظرا لأن الرقم الهيدروجيني للمحلول عند نهاية هذه الخطوة يساوي 3.9 لذلك يستخدم دليل الميثيل البرتقالي للدلالة على نهاية هذه الخطوة.

أي أنه عند $\text{pH} = 8.3$ لا تتفاعل البيكربونات ولكن يتفاعل نصف الكربونات فقط وهذا يفيد في حالة معايرات المخاليط.

أ- معايرة مخلوط من هيدروكسيد الصوديوم وكربونات الصوديوم:

عندما يعاير مخلوط من هيدروكسيد الصوديوم وكربونات الصوديوم بواسطة حامض

الهيدروكلوريك مع استخدام دليل الفينول فيثالين فإن الدليل يتغير لونه عندما يتفاعل كل الهيدروكسيد

ونصف الكربونات حيث تتحول الكربونات إلى بيكربونات عند هذه النقطة. أما عند استخدام دليل

الميثيل البرتقالي فإن الدليل يتغير لونه عندما يتفاعل كل الهيدروكسيد وكل الكربونات الموجودة في

المخلوط. فإذا كان حجم حمض الهيدروكلوريك الناتج عند استخدام دليل الفينول فيثالين V_1 وحجمه

عند استخدام دليل الميثيل البرتقالي هو V_2 فإنه يمكن حساب الحجم المكافئ لكل الكربونات ولكل

الهيدروكسيد كالتالي:

فينول فيثالين
ميثيل برتقالي



وبطرح حجم حمض الهيدروكلوريك في كلتا الحالتين:

$$V_2 - V_1 \equiv 1/2 \text{CO}_3^{-2} \text{ لـحمض الهيدروكلوريك المكافئ لنصف الكربونات}$$

$$\frac{2(V_2 - V_1)}{\text{CO}_3^{-2}} \equiv \text{حجم حمض الهيدروكلوريك المكافئ لكل الكربونات}$$

$$V_1 - (V_2 - V_1) \equiv \text{حجم حمض الهيدروكلوريك المكافئ لكل الهيدروكسيد}$$
$$\text{OH}^-$$

ومن ذلك يمكن حساب تركيز كل من الكربونات والهيدروكسيد وقوة كل منهما في المخلوط بإستخدام القانون:

$$NV = N'V'$$

القوة = العيارية \times الوزن المكافئ.

ب- معايرة مخلوط من كربونات الصوديوم وبيكربونات الصوديوم: عندما يعاير هذا المخلوط بمحلول

حامض الهيدروكلوريك بإستعمال دليل الفينول فيثالين فإن الدليل يتغير لونه عندما يتفاعل نصف الكربونات وتتحول إلى بيكربونات أما البيكربونات الموجودة في المخلوط فلا تتفاعل حتى هذه النقطة. أما عند إستخدام دليل الميثيل البرتقالي فإن الدليل يتغير لونه عندما تتعادل كل الكربونات والبيكربونات الموجودة في المخلوط. فإذا فرضنا أن الحجم اللازم من

الحامض عند نقطة التكافؤ الأولى V_1 والحجم اللازم من الحامض عند نقطة التكافؤ الثانية V_2

$$V_1 \equiv 1/2 \text{CO}_3^{-2}$$

$$V_2 \equiv 1/2 \text{CO}_3^{-2} + \text{HCO}_3^-$$

ويكون حجم الحامض المكافئ لكل الكربونات مساويا $2V_1$.

كما يكون حجم الحامض المكافئ للبيكربونات مساويا $V_2 - V_1$.

تفاعلات الأكسدة والاختزال

تفاعلات أكسدة-اختزال) بالإنجليزية , Redox reaction : أو oxidation-reduction

أكسدة-إرجاع هي جميع التفاعلات الكيميائية التي يحدث فيها تغير في عدد أكسدة ذرات المواد المتفاعلة بسبب انتقال الإلكترونات فيما بينها.

يمكن أن تكون عملية الأكسدة-الاختزال عملية بسيطة مثل أكسدة الكربون ليعطي ثنائي أكسيد الكربون، أو إرجاع الكربون بالهيدروجين ليعطي الميثان، كما يمكن أن تكون عملية معقدة مثل أكسدة السكر في جسم الإنسان حيث تتضمن سلسلة معقدة من الانتقالات الإلكترونية.

• **الأكسدة** هي عملية فقدان للإلكترونات من قبل الذرات أو الجزيئات أو الأيونات ينتج عنها زيادة في الشحنة الموجبة أو نقصان في الشحنة السالبة.

• **الاختزال** هي عملية اكتساب للإلكترونات من قبل الذرات أو الجزيئات أو الأيونات ينتج عنها نقصان في الشحنة الموجبة أو زيادة في الشحنة السالبة.

وبتعريف أدق يمكن وصف عملية الأكسدة بالنسبة لعنصر ما (أو لجزيء يحوي عنصر تجري عليه هذه العملية) بأنها زيادة في عدد أكسدة هذا العنصر، في حين أن الاختزال (أو الإرجاع) هو النقصان في عدد الأكسدة.

تعريف آخر

الأكسدة :- هي عملية كيميائية ينتج عنها زيادة نسبة الأكسجين في المادة أو نقص نسبة الهيدروجين فيها .

الاختزال :- هي عملية كيميائية ينتج عنها نقص نسبة الأكسجين في المادة أو زيادة نسبة الهيدروجين فيها .

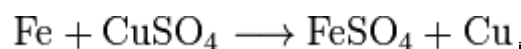
العامل المؤكسد :- هو المادة التي تعطى الأكسجين أو تنتزع الهيدروجين أثناء التفاعل الكيميائي .

العامل المختزل :- هو المادة التي تنتزع الأكسجين أو تعطى الهيدروجين أثناء التفاعل الكيميائي .

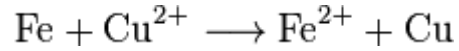
وبتعريف أدق يمكن وصف عملية الأكسدة بالنسبة لعنصر ما (أو لجزيء يحوي عنصر تجري عليه هذه العملية) بأنها زيادة في عدد أكسدة هذا العنصر، في حين أن الاختزال (أو الإرجاع) هو النقصان في عدد الأكسدة.

مثال

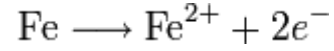
وكمثال على هذه التفاعلات، التفاعل بين الحديد وكبريتات النحاس الثنائي:



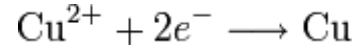
حيث أن التفاعل الأيوني هو:



حيث أن الحديد يتأكسد (عدد أكسدة الحديد ازداد من 0 إلى +2):



والنحاس يختزل (عدد أكسدة النحاس تناقص من +2 إلى 0):

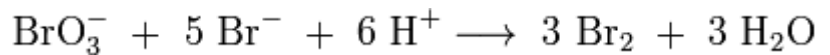


معايرة أكسدة-اختزال

معايرة أكسدة-اختزال في الكيمياء) بالإنجليزية (Redox titration : هي طريقة في الكيمياء لتعيين تركيز محلول عن طريق المعايرة . ويمكن بواسطتها تعيين محتويات وتركيب مادة تكون قابلة للأكسدة أو للاختزال . كلمة Redox الإنجليزية هي اختصار لكلمتين " Reduction: اختزال" و "oxidationأكسدة"

لتعيين كمية مادة بواسطة الأكسدة نقطر محلولاً عيارياً (معروف التركيز) في قارورة تحتوي على المادة المراد أكسدتها فيتفاعل المحلولان في تفاعل أكسدة-اختزال . تتأكسد المادة في القارورة رويداً رويداً مع زيادة قطرات المحلول العياري المضاف حتى تكتمل الأكسدة أو الاختزال ، وعندئذ لا تجد نقطة من محلول المعايرة المضافة مادة تتفاعل معها في محلول القارورة . تلك هي النقطة الواجب ملاحظتها لتعيين كمية محلول المعايرة المستهلكة من السحاحة . بعد ذلك نقوم بقياس تلك الكمية على تدريج السحاحة ، ومنها نقوم بحساب كمية المادة المجهولة في محلول القارورة (انظر معايرة).

من التفاعلات التي تجري تدريسها في الجامعات في معايرة الأكسدة-اختزال قياس المعايرة بإضافة محلول البروميد كمادة مؤكسدة: Bromation

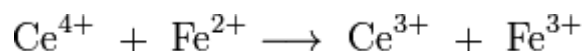


إضافة البروميد (حالة الأكسدة : +5) و أيونات البروميد (أكسدة : -1) فيتحول إلى بروم (أكسدة : 0)

كما يستخدم أيضاً تفاعل البرمنجنات كمادة مؤكسدة Permanganation مع المحلول المراد معايرته:

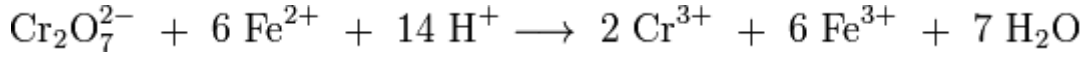
عيارية أكسدة-اختزال باستخدام البرمنجنات بواسطة (حالة أكسدة : +7) مع الحديد-II أيونات الحديد.

كما تستخدم طريقة المعايرة باستخدام أيونات السيريوم ذات التكافؤ الرباعي لأكسدة المادة المرغوب تعيين كميتها:



أكسدة أيونات الحديد (II) بواسطة أيونات السيريوم (Cer(IV) الرباعي التكافؤ).

وقد قل استخدام ثنائي كرومات البوتاسيوم لمحلول معاير ، كان يستخدم كمادة مؤكسدة:



في هذا التفاعل يمكن استخدام كاشف لوني مثل ديفينيلامين Diphenylamin

التعرف على نقطة اكتمال التفاعل

باللون الذاتي

تستخدم طريقة تعيين نقطة اكتمال التفاعل باستخدام معايرة المنجنيز (KMnO_4) أو معايرة اليود حيث يستخدم قليل من النشا مع اليود حيث يكون اليود مع النشا مركب ملون . كلا من طريقة المنجنيز وطريقة اليود في المعايرة تستخدم لأن اللون الذاتي للمحلول يتغير فجأة عند نقطة اكتمال التفاعل.

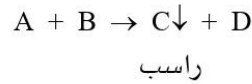
باستخدام كاشف لوني

يمكن استخدام كواشفا لونية من نوع كواشف أكسدة-اختزال تتميز بتغير لونها بالإكسدة أو الاختزال مثل الفريون Ferroin، وهو مركب من خلات الحديد . كذلك يمكن استخدام كواشف عادية مثلما في طريقة البروم Bromatometry حيث يحدد تغير لون الكاشف نقطة اكتمال التفاعل.

معايرات الترسيب

١. مقدمة:

في هذا النوع من المعايرات يكون أحد نواتج التفاعل شحيح الذوبان في الماء مكونا راسبا ويرمز لهذا الناتج عادة بسهم متجه إلى الأسفل ↓. يمثل A في المثال العام التالي الكاشف ، B المادة المراد تقديرها و C الراسب.



فمثلا عند معايرة محلول الكلوريد بمحلول قياسي من نترات الفضة AgNO_3 , Silver nitrate, يتكون راسب من كلوريد الفضة AgCl , Silver chloride:



طالما أن كلوريد الفضة يترسب فإنه يخرج من التفاعل لذلك يسرع اتجاه التفاعل لليمين إلى أن يتم ترسيب الفضة في شكل كلوريد.

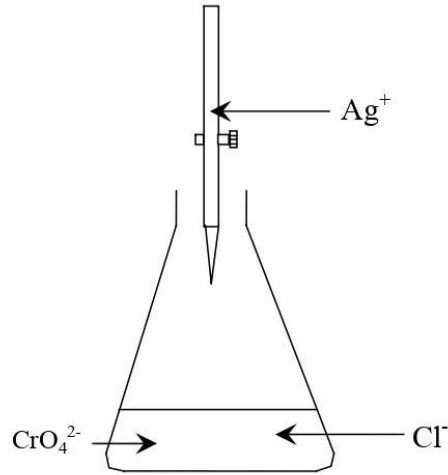
٢. المعايرات التي تتضمن الفضة:

يوجد ثلاث طرق للمعايرة يستعمل فيها أيونات الفضة. هذه الطرق هي: طريقة موهر Mohr's method ، طريقة فولهارد Volhard's method و طريقة فاجان Fajan's method.

٢ - ١ طريقة موهر Mohr's method:

يستخدم في هذه الطريقة دليل أيون الكرومات CrO_4^{2-} , Chromate ion و الذي يتفاعل مع الفضة (المضاف من السحاحة) عند نقطة النهاية و يكون راسباً أحمر مع أول قطرة زائدة من الفضة. و تصلح هذه الطريقة لمعايرة أيونات الكلوريد و البروميدي بواسطة محلول قياسي من نترات الفضة (الشكل ١).

- -



الشكل ١ : طريقة موهر Mohr's method.

. قبل نقطة النهاية ، فإن أي إضافة من نترات الفضة (في السحاحة) على محلول الكلوريد مثلا (في الدورق) يؤدي إلى ترسيب كلوريد الفضة ذات اللون الأبيض. و يترسب كلوريد الفضة أولا بسبب أن حاصل إذابته أقل من حاصل إذابة كرومات الفضة.



. عند نقطة النهاية ، أي بعد ترسيب كل أيونات الكلوريد من المحلول فإن أول قطرة زائدة من أيونات الفضة سوف ترسب أيونات الكرومات (الدليل) على هيئة كرومات الفضة (راسب أحمر) و التي تدل على نقطة النهاية علما بأن المعادلة رقم (1) تمثل تفاعل المعايرة و المعادلة رقم (2) تمثل تفاعل الدليل.

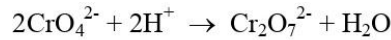


- -

ملاحظات هامة عن طريقة موهر:

يجب إنجاز هذه الطريقة في رقم هيدروجيني 7-8 pH و ذلك للأسباب التالية:

أ. إذا كان المحلول حمضيا يحدث التفاعل الجانبي التالي حيث يتحول الدليل إلى مادة أخرى و هي البيكرومات مما يؤدي إلى نقصان في كمية الدليل.



ب. إذا كان المحلول قاعديا نجد أن أيونات الفضة تترسب على هيئة هيدروكسيد الفضة و هذا بالطبع يؤثر على أداء المحلول المعايير و يعطي نتائج سلبية. و يمكن إضافة كربونات الكالسيوم للحفاظ على الرقم الهيدروجيني.



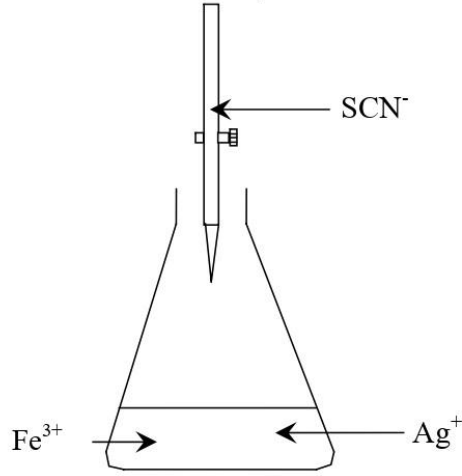
٢ - ٢ طريقة فولهارد Volhard's method:

يستخدم في هذه الطريقة دليل الحديد الثلاثي Fe^{3+} للكشف عن نقطة النهاية و الذي يتفاعل مع أيونات الثيوسيانات Thiocyanate ion, SCN^- (المضاف من السحاحة) و عند نهاية المعايرة يتكون راسب أحمر قاتم مع أول قطرة زائدة من أيون الثيوسيانات. تجرى معايرات فولهارد في وسط حامضي لمنع ترسب الحديد على شكل هيدروكسيد.

٢ - ٢ - ١ الطريقة المباشرة:

في هذه الطريقة يستخدم أيون الثيوسيانات القياسي لتقدير الفضة (الشكل ٢).

- -

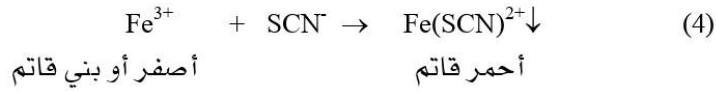


الشكل ٢: طريقة فولهارد المباشرة لتقدير الفضة بواسطة محلول قياسي من الثيوسيانات

أ. قبل نقطة النهاية ، فإن أي إضافة من أيون الثيوسيانات (في السحاحة) يتفاعل مع أيونات الفضة Ag^+ و يتكون راسب أبيض من ثيوسيانات الفضة.



ب. عند نقطة النهاية ، أي بعد ترسيب كل أيونات Ag^+ في المحلول فإن أول قطرة زائدة من أيون الثيوسيانات سوف تتفاعل مع أيونات Fe^{3+} (الدليل) حسب التفاعل التالي:



علما بأن المعادلة رقم (3) تمثل تفاعل المعايرة و المعادلة رقم (٤) تمثل تفاعل الدليل.

- - -

٢-٢-٢ الطريقة الغير مباشرة:

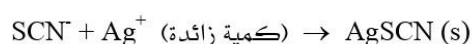
تستخدم هذه الطريقة لتقدير الهاليدات Halides مثل الكلوريد Cl^- ، Chloride، البروميد Bromide، Br^- وكذلك الثيوسيانات SCN^- . في هذه الطريقة تضاف كمية معلومة من نترات الفضة القياسي لمحلول العينة المراد تحليلها (Cl^- مثلاً). ويكون حجم نترات الفضة المضاف أكبر مما نحتاجه لترسيب المادة المراد تقديرها (أي كمية زائدة).



و هذا التفاعل يمثل التفاعل الأول في المعايرة..

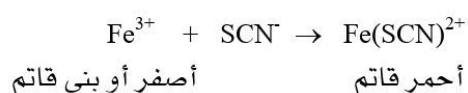
الكمية الزائدة من التفاعل أعلاه تعاير بمعايرة خلفية Back titration من أيون الثيوسيانات القياسي.

. تفاعل المعايرة الخلفية:



عند نقطة النهاية فإن أول قطرة زائدة من أيون الثيوسيانات سوف تتفاعل مع أيون الحديد الثلاثي

(الدليل) حسب التفاعل التالي:



. ملاحظة: يجب ترشيح و إبعاد راسب كلوريد الفضة من تفاعل المعايرة الأولى قبل إجراء المعايرة الخلفية

- -

٢-٢-٢ الطريقة الغير مباشرة:

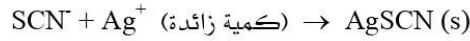
تستخدم هذه الطريقة لتقدير الهاليدات Halides مثل الكلوريد Chloride, Cl^- ، البروميد Bromide, Br^- وكذلك الثيوسيانات Thiocyanate, SCN^- . في هذه الطريقة تضاف كمية معلومة من نترات الفضة القياسي لمحلول العينة المراد تحليلها (Cl^- مثلاً). ويكون حجم نترات الفضة المضاف أكبر مما نحتاجه لترسيب المادة المراد تقديرها (أي كمية زائدة).



و هذا التفاعل يمثل التفاعل الأول في المعايرة..

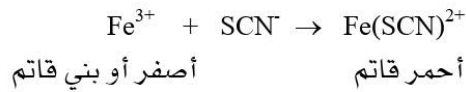
الكمية الزائدة من التفاعل أعلاه تعاير بمعايرة خلفية Back titration من أيون الثيوسيانات القياسي.

. تفاعل المعايرة الخلفية:



عند نقطة النهاية فإن أول قطرة زائدة من أيون الثيوسيانات سوف تتفاعل مع أيون الحديد الثلاثي

(الدليل) حسب التفاعل التالي:



. ملاحظة: يجب ترشيح و إبعاد راسب كلوريد الفضة من تفاعل المعايرة الأولى قبل إجراء المعايرة الخلفية

- -

المحاليل

يتكون المحلول من مكونين أو أكثر (مذيب ومذاب) وأصناف المحاليل هي ١- غازية ٢- سائلة ٣- صلبة.

المذاب	المذيب	مثال
غاز	غاز	الهواء
سائل	غاز	بخار الماء في الهواء
صلب	غاز	الكينون في الهواء
غاز	سائل	الأكسجين في الماء
سائل	سائل	ميثانول في الماء
صلب	سائل	هيدروكسيد الصوديوم في الماء
غاز	صلب	الهيدروجين في البلاديوم
سائل	صلب	الزئبق في الفضة
صلب	صلب	السبائك

١- محاليل الغازات في السوائل

- أ- ذوبانية الغاز في السائل C: تقاس بالجرام في حجم ١ سم^٣ واحد من المذيب أو لتر منه g/L .
 ب- معامل الامتصاص α : وهو حجم الغاز الذي يعطي محلولاً مشبعاً في ١ سم^٣ من المذيب. ويساوي:

$$\alpha = \frac{V_g}{V_l \times P}$$

حيث V_g = حجم الغاز، V_l = حجم السائل، P = الضغط الجزئي للغاز.

إن العوامل المؤثرة على ذوبانية غاز في سائل هي:

١- طبيعة الغاز (المذاب).

٢- طبيعة المذيب.

٣- درجة الحرارة.

٤- الضغط.

تتناسب ذوبانية الغاز في السائل عكسياً مع درجة الحرارة وطردياً مع الضغط. ويمكن تلخيص الضغط على ذوبانية أي غاز في سائل بقانون هنري: "تتناسب ذوبانية C_g الغاز في السائل طردياً مع ضغط الغاز الواقع على المحلول"
 أي:

$$C_g = k P_g$$

$$\frac{C_g}{P_g} = k$$

حيث P_g = ضغط الغاز، k = ثابت هنري وبالتالي يمكن تغيير الضغط لتغيير كمية الغاز المذابة.

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{P_1}{P_2}$$

مثال: إذا كانت ذوبانية الأكسجين في الماء عند درجة حرارة 298K هي $1.38 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ وإذا كان الضغط السائد هو 1 atm احسب كتلة الأكسجين الموجودة في 5L من الماء المشبع بالهواء. اعتبر الكسر المولي للأكسجين 0.21 عندما يكون الضغط يساوي 740 torr.

الحل:

ضغط غاز O₂ الجزئي يساوي:

$$P_{O_2} = \chi_{O_2} P_t \\ = 0.21 \times 740 = 155.4 \text{ torr}$$

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{P_1}{P_2}$$

$$C_1 = 1.38 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} : P_1 = 760 \text{ torr}$$

$$C_2 = ??? : P_2 = 155.4 \text{ torr}$$

$$C_2 = \frac{C_1 P_2}{P_1} = \frac{1.38 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \times 155.4 \text{ torr}}{760 \text{ torr}} = 2.82 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

عدد مولات O₂ في 5L تساوي:

$$n = 5 \text{ L} \times 2.82 \times 10^{-4} \text{ mol/L} = 1.41 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

كتلة O₂ تساوي:

$$m = n \times M_{wt} = 1.41 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 32 \text{ g/mol} = 0.0045 \text{ g}$$

في حالة خليط من الغازات ذائبة في سائل فإن كل غاز يسلك كما لو كان بمفرده أي ذباونيته تعتمد على ضغطه الجزئي.

مثال: إذا كان خليط من غازات N₂، O₂، CO₂ يتكون بنسبة حجمية 50%، 40% و 10% بالترتيب، قد أذيب في لتر من الماء حيث الضغط الكلي للغازات يساوي 0.8 atm. أحسب حجم كل غاز ذائب إذا علمت أن معامل الامتصاص لكل غاز هو:

$$\alpha_{N_2} = 0.024, \quad \alpha_{O_2} = 0.05, \quad \alpha_{CO_2} = 1.7$$

الحل:

نعتبر الاحجام مساوية لعدد المولات، ثم نحسب الضغط الجزئي لكل غاز من كسره المولي والضغط الكلي.

$$P_{N_2} = \frac{50}{100} \times 0.8 \text{ atm} = 0.4 \text{ atm}$$

$$P_{O_2} = \frac{40}{100} \times 0.8 \text{ atm} = 0.32 \text{ atm}$$

$$P_{N_2} = \frac{10}{100} \times 0.8 \text{ atm} = 0.08 \text{ atm}$$

$$\alpha = \frac{V_g}{V_l \times P}$$

$$V_g = \alpha V_l P$$

$$V_{N_2} = 0.024 \times 1 \times 0.4 = 0.0096 \text{ L}$$

$$V_{O_2} = 0.05 \times 1 \times 0.32 = 0.15 \text{ L}$$

$$V_{CO_2} = 1.7 \times 1 \times 0.08 = 0.136 \text{ L}$$

٢- محاليل السوائل في السوائل

٣- محاليل عديمة الامتزاج

٢- محاليل جزئية الامتزاج

١- محاليل تامة الامتزاج

١- السوائل تامة الامتزاج:

أ- محاليل مثالية: هي المحاليل التي تكون قوى التجاذب والتنافر بين جزيئاتها متساوية تماماً مع قوى التجاذب والتنافر بين جزيئات مكونات المحلول قبل عملية المزج. وتمثل بـ:

$$A-A, B-B = A-B$$

ب- محاليل غير المثالية: هي المحاليل التي تكون قوى التجاذب والتنافر بين جزيئاتها غير متساوية (أقوى أو أضعف) مع قوى التجاذب والتنافر بين جزيئات مكونات المحلول قبل عملية المزج. وتمثل بـ:

$$A-A, B-B > A-B$$

$$A-A, B-B < A-B$$

يخضع تغير الضغط البخاري مع تركيب المحلول في المحلول المثالي لقانون رؤولت الذي ينص على " الضغط البخاري الكلي للمحلول المثالي هو مجموع الضغوط الجزئية لكل مكون " حيث أن الضغط الجزئي للمكون A هو حاصل ضرب الكسر المولي للمكون A في ضغطه البخاري وهو في حالته النقية". أي:

$$P_A = \chi_A P_A^o$$

P_{A+} = الضغط الجزئي للمكون A في المحلول، χ_A = الكسر المولي، P_A^o = ضغط البخاري النقي للسائل A. ومن ثم فإن الضغط البخاري الكلي P_t لمحلول مثال مكون من سائلين من A، B

$$P_t = \chi_A P_A^o + \chi_B P_B^o$$

وبما أن: $\sum \chi = \chi_A + \chi_B = 1$ فيمكننا كتابة المعادلة على الصورة:

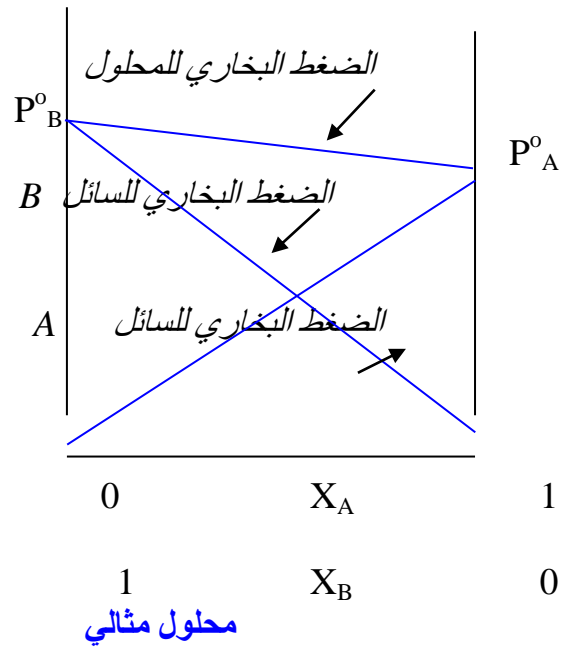
$$P_t = P_B^o + \chi_A (P_A^o - P_B^o)$$

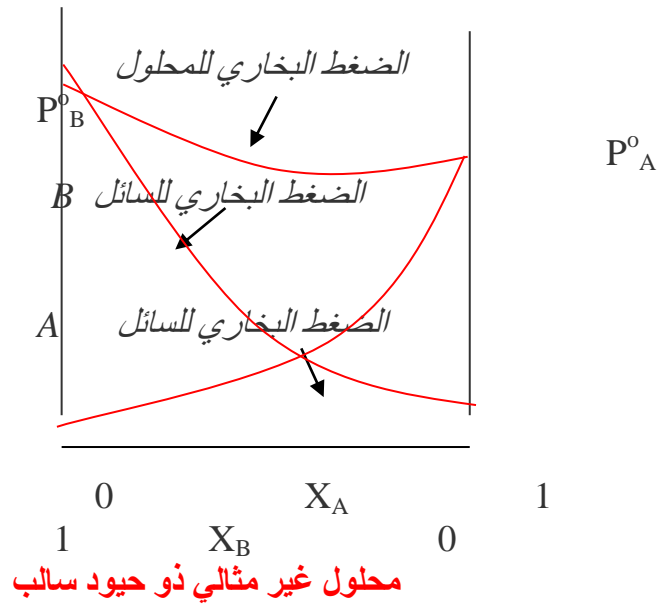
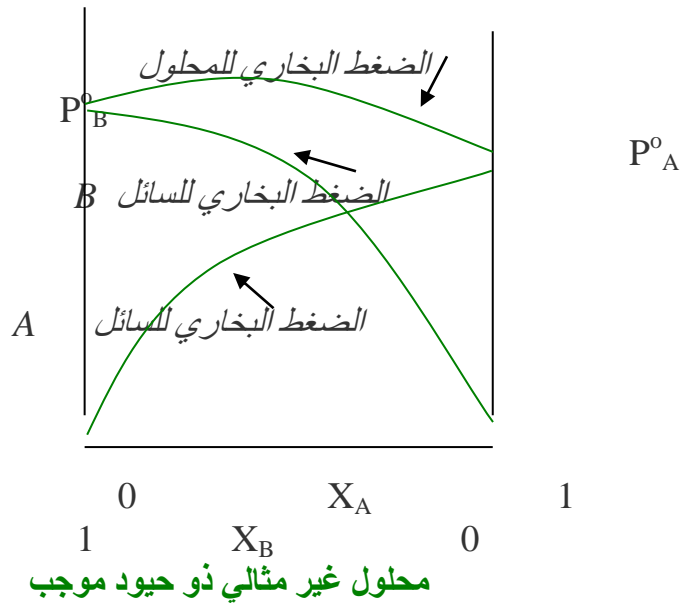
أو

$$P_t = P_A^o + \chi_B (P_B^o - P_A^o)$$

ويمثل الشكل التالي التغير في الضغط البخاري لمحلول مثالي:

محلول ذو حيود موجب	محلول ذو حيود سالب	المحلول المثالي
$A-A, B-B > A-B$	$A-A, B-B < A-B$	$A-A, B-B = A-B$
$\Delta H = +$	$\Delta H = -$	$\Delta H = 0$
$\Delta T = -$	$\Delta T = +$	$\Delta T = 0$
$\Delta V = +$	$\Delta V = -$	$\Delta V = 0$
إيثانول - ماء	ميثانول - أسيتون	بنزين - طولوين





مثال: إذا تم مزج 3mole من الهبتان C_7H_{16} و 5mole من الأوكتان C_8H_{18} ليكون محلول مثالياً. فما هو الضغط الكلي للمحلول إذا كان الضغط البخاري للهبتان 0.121 atm ولأوكتان 0.041atm.

الحل:

$$P_t = \chi_A P_A^0 + \chi_B P_B^0$$

$$n_t = 3 + 8 = 8$$

$$\chi_{\text{هبتان}} = 3/8 = 0.375$$

$$\chi_{\text{أوكتان}} = 5/8 = 0.625$$

$$P_t = 0.375 \times 0.121 + 0.625 \times 0.041 = 0.071 \text{ atm}$$

مثال: حض محلو بإذابة 5.81g من الأسيتون C_3H_6O ، و 11.9g من الكلورفورم $HCCL_3$ عند 35° يكون لهذا المحلول ضغط بخاري 260torr عملياً. هل هذا المحلول مثالي؟ علماً بأن الضغط البخاري النقي للأسيتون والكلورفورم عند 35° هو 345 torr، 293 torr على التوالي.

الحل: لابد من تطبيق قانون راؤولت ومقارنة القيمة النظرية بالعملية لتحديد نوع المحلول

$$n_{\text{اسيتون}} = \frac{mg}{Mwt} = \frac{5.81}{58.1} = 0.1 \text{ mole}$$

$$n_{\text{كلورفورم}} = \frac{11.9}{119.4} = 0.1 \text{ mole}$$

$$n_t = 0.1 + 0.1 = 0.2$$

$$\chi_{\text{اسيتون}} = 0.1/0.2 = 0.5$$

$$\chi_{\text{كلورفورم}} = 0.5$$

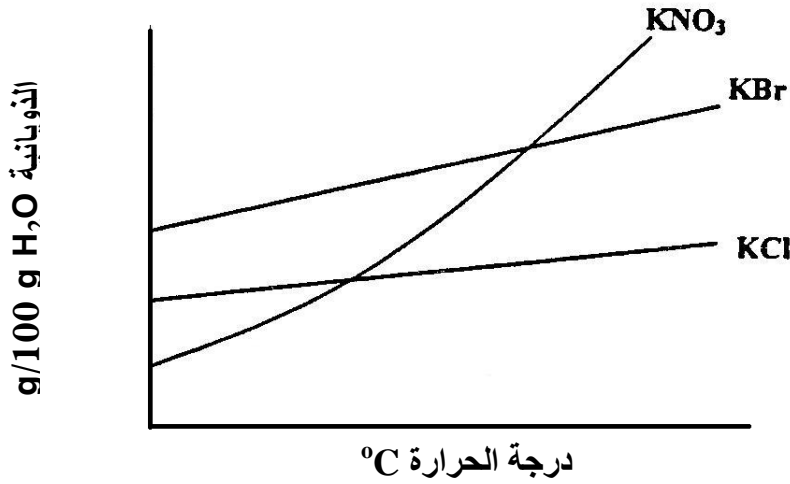
$$P_t = \chi_A P_A^o + \chi_B P_B^o$$

$$P_t = 0.5 \times 345 + 0.5 \times 293 = 319 \text{ torr}$$

إذا كان المحلول مثالي يكون ضغطه البخاري يساوي 319 torr، لكن قيمة الضغط البخاري للمحلول العملي 260 torr أي أقل من الضغط المثالي، إذاً هذا المحلول غير مثالي ذو حيود سالب

٣- محاليل المواد الصلبة في السوائل

- تقاس ذوبانية المادة الصلبة في السائل بالجرام لكل مائة جرام من المذيب g / 100g
- والمواد المشتابهة تذوب في بعضها البعض "الشبيهه يذيب الشبيهه" بمعنى المواد القطبية تذوب في المذيبات القطبية والعكس صحيح.
- تتناسب الذوبانية طردياً مع درجة الحرارة إذا كانت عملية الذوبان ماصة للحرارة؛ وعكسياً إذا كانت طاردة للحرارة.
- يمثل الشكل التالي تغير ذوبان الأجسام الصلبة في الماء مع تغير درجة الحرارة.



الخواص التجمعية collective properties

عند إذابة مادة صلبة غير متطايرة في مذيب ما ينتج ما يلي:

١. انخفاض في الضغط البخاري للمحلول
٢. ارتفاع في درجة غليان المحلول
٣. انخفاض في درجة تجمد المحلول
٤. اكتساب خاصية الانتشار العشوائي

وتعتمد هذه الخواص التجمعية على تركيز المادة المذابة "عدد مولات المادة المذابة" فقط وليست على طبيعتها.

١- الانخفاض في الضغط البخاري:

ينخفض الضغط البخاري للمحلول عن الضغط البخاري للسائل النقي، ويعبر عنه بالانخفاض النسبي:

$$\frac{P^o - P_1}{P^o} = \text{الانخفاض النسبي في الضغط البخاري}$$

حيث P^o = الضغط البخاري للسائل النقي، P_1 = الضغط البخاري للسائل النقي.

وينص قانون راؤولت على "الانخفاض النسبي في الضغط البخاري يتناسب طردياً مع عدد جسيمات المذاب الموجودة في المحلول ولا يعتمد على طبيعة المذاب"
ويمكن أن يكتب:

$$\frac{P^o - P_1}{P^o} = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

حيث n_1 = عدد مولات المذيب، n_2 = عدد مولات المذاب

ويمكن التعبير عن قانون راؤولت كما يلي **الانخفاض النسبي في الضغط البخاري يساوي الكسر المولي للمذاب في المحلول**

$$\frac{P^o - P_1}{P^o} = \chi_2$$

ويمكن تعيين الكتلة المولية من الانخفاض النسبي في الضغط البخاري في المحاليل المخففة فإن عدد مولات المذاب قليلة جداً بحيث يمكن أن نكتب:

$$n_1 + n_2 \approx n_1$$

$$\frac{n_2}{n_1} = \chi_2$$

أي:

$$\frac{P^o - P_1}{P^o} = \frac{n_2}{n_1} = \chi_2$$

ولكن:

$$n_2 = \frac{m_2}{M_2}, \quad n_1 = \frac{m_1}{M_1}$$

حيث m_1 ، m_2 = كتلة المذيب والمذاب؛ M_1 ، M_2 تساوي الكتلة المولية للمذيب والمذاب.

$$\frac{P^o - P_1}{P^o} = \frac{m_2 \times M_1}{m_1 \times M_2}$$

مثال: عند إذابة 17g من السكر في 100g من الماء عند درجة حرارة 25°C انخفض الضغط البخاري من 17.53 إلى 17.23. احسب الكتلة المولية للسكر؟ علماً بأن الكتلة المولية للماء 18g/mol.

الحل:

$$\frac{P^o - P_1}{P^o} = \frac{m_2 \times M_1}{m_1 \times M_2}$$

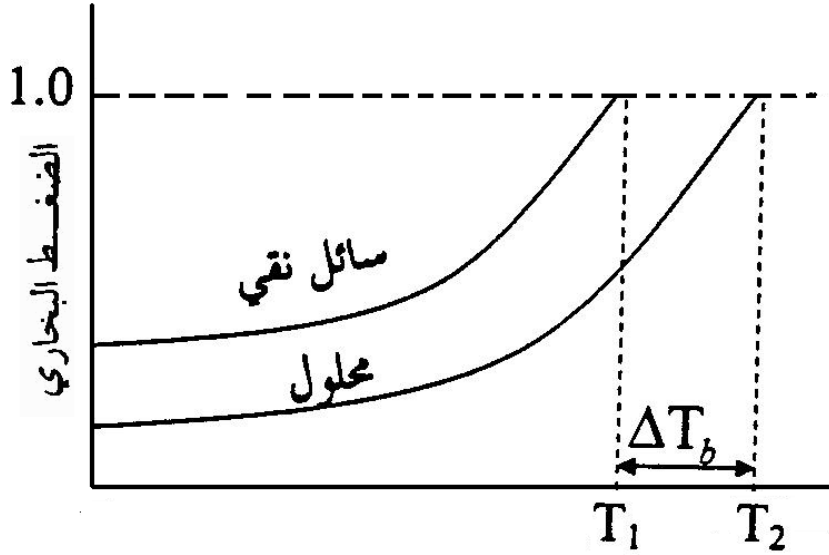
$$\frac{17.53 - 17.23}{17.53} = \frac{17 \times 18}{100 \times M_2}$$

$$M_2 = 178.95 \text{g/mol}$$

٢- الارتفاع في درجة الغليان

بما أن درجة الغليان تُعرّف بدرجة الحرارة التي يتساوى عندها الضغط البخاري للمحلول مع الضغط البخاري الخارجي، فإن انخفاض الضغط البخاري للمحلول يرفع درجة الغليان بمقدار ΔT_b أي: $\Delta T_b = T_2 - T_1$

حيث $T_1 =$ درجة غليان المذيب النقي، T_2 درجة غليان المحلول
انظر الشكل التالي:



"يتناسب هذا الارتفاع في درجة الغليان طردياً مع مولالية المحلول". والعلاقة الرياضية هي:

$$\Delta T_b = k_b \frac{m_2 \times 1000}{M_2 \times m_1}$$

حيث $k_b =$ ثابت الارتفاع المولالي في درجة الغليان، m_2 ، m_1 تساوي كتلة المذاب والمذيب؛ M_2 تساوي الكتلة المولية للمذاب.

مثال: محلول مكون من 2g من مادة صلبة مذابة في 100g من الماء يغلي عند $100.5^\circ C$. أحسب الوزن الجزيئي للمذاب علماً بأن $k_b = 0.513$.

الحل:

$$\Delta T_b = T_2 - T_1 = 100.5 - 100 = 0.5$$

$$M_2 = k_b \frac{m_2 \times 1000}{m_1 \times \Delta T_b}$$

$$M_2 = 0.513 \frac{2 \times 1000}{100 \times 0.5} = 20.5 \text{ g/mol}$$

مثال: في أي درجة حرارة يغلي محلول مائي مكون من 10g NaOH مذابة في 50g من الماء علماً بأن $k_b = 0.513$.

الحل:

$$\Delta T_b = k_b \frac{m_2 \times 1000}{M_2 \times m_1}$$

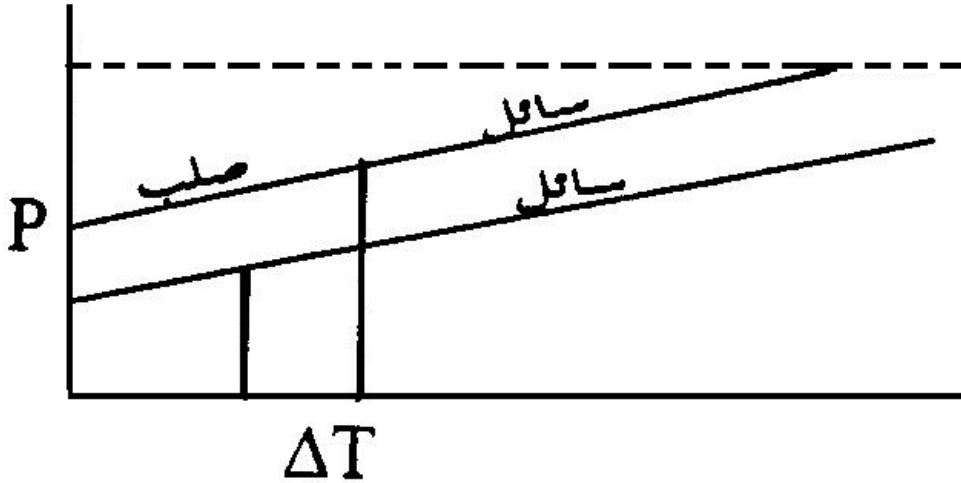
$$\Delta T_b = 0.513 \frac{10 \times 1000}{40 \times 50} = 2.565^\circ C$$

إذا المحلول يغلي عند: $100 + 2.565 = 102.565^\circ C$

٣- الانخفاض في درجة التجمد:

تعرف درجة التجمد أو الانصهار بأنها درجة الحرارة التي يوجد فيها الصلب والسائل في حالة اتزان،

بمعنى أن الضغط البخاري للسائل يساوي الضغط البخاري للصلب. وبانخفاض الضغط البخاري للمحلول ينخفض الضغط البخاري للصلب وبالتالي تنخفض درجة التجمد بمقدار ΔT_f كما يتضح من الشكل التالي:



ويعبر عنه بالعلاقة:

$$\Delta T_f = k_f \frac{m_2 \times 1000}{M_2 \times m_1}$$

حيث ΔT_f = ثابت الانخفاض المولالي في درجة التجمد، m_2 ، m_1 تساوي كتلة المذاب والمذيب؛ M_2 تساوي الكتلة المولية للمذاب.

مثال: احسب الكتلة المولية لرابع كلوريد الكربون CCl_4 إذا علمت أن كمية قدرها 0.911g من CCl_4 أذيت في 50g من البنزين ونتج عنه انخفاض في درجة تجمد البنزين قدره 0.603K؛ علماً بأن $k_f = 5.12$.

الحل:

$$M_2 = k_f \frac{m_2 \times 1000}{\Delta T_f \times m_1}$$

$$M_2 = 5.12 \frac{0.911 \times 1000}{0.603 \times 50} = 155 \text{ g/mol}$$

٤- الضغط الأسموزي:

للمحاليل خاصية أسموزية ينشأ عنها ضغط يسمى الضغط الأسموزي π . واستنتج فان هوف أن "الضغط الأسموزي لأي محلول مخفف يكون مساوياً للضغط الذي يبذله المذاب فيما لو كان غازاً عند نفس درجة الحرارة ويشغل نفس الحجم الذي يشغله المحلول". ويمكن التعبير عن الضغط الأسموزي بالعلاقة:

$$\pi V = n RT = \frac{m}{M} RT$$

حيث m كتلة المذاب، M الكتلة المولية للمذاب.

مثال: يحتوي محلول مائي على 30g من البروتين في 1L فإذا كان الضغط الأسموزي لهذا المحلول 0.0167atm عند 25°C. أحسب الوزن الجزيئي للبروتين.

$$\pi V = \frac{m}{M} RT$$

$$M = \frac{m}{V \times \pi} RT$$

$$M = \frac{30g \times 0.0821 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K}}{1 \text{ L} \times 0.0167 \text{ atm}} = 4.39 \times 10^4 \text{ g/mol}$$

الغرويات Colloids

إكتشاف الغرويات

اكتشف الصيدلي الاسكتلندي توماس جراهام عام 1860م أن بعض المواد مثل الصمغ و الجيلاتين و النشأ لا تمر عبر الغشاء شبه المنفذ ، بعكس المحاليل الحقيقية و بالرغم من أن دقائق الغروي أكبر من دقائق المحلول الحقيقي ، مع ذلك فلا يمكن ملاحظتها بالعين المجردة.

تتميز الغرويات بأنها لا تستقر تبعاً للجاذبية الأرضية ، فتبقى موزعة في وسط الانتشار كما أنها تشتت الشعاع الضوئي المار خلالها.

الحالة الغروية (أو الغروانية) The Colloidal State

إذا رج مسحوق الطباشير مع الماء ، فإن الخليط الناتج يُعرف بالمعلق (suspension). ولمثل هذا المعلق بعض الخواص المميزة ، يعزي بعضها لحجم جسيمات مثل جسيمات الرمل. وهذه الجسيمات إما كبيرة لدرجة يمكن معها رؤيتها بالعين المجردة ، أو بمساعدة ميكروسكوب لدقتها. ومن الواضح أن الخليط غير متجانس، وبسبب حجمها، فإنه يمكن فصلها من الماء، إما بتركها لكي تستقر وتترسب تدريجياً بتأثير الجاذبية الأرضية، أو بواسطة الترشيح.

ومن ناحية أخرى ، فإنه عندما يرج السكر في الماء ، فإن الخليط الناتج يعرف بالمحلول الحقيقي ، ويمكن أن تعزي بعض خواص المحلول إلى حجم جسيمات المذاب . وحجم هذه الجسيمات في حجم الجزيئات الصغيرة ، أو الأيونات ، وهي صغيرة لدرجة لا يمكن معها رؤيتها بأية وسيلة يمكننا تدبيرها ، ولذلك فإن الخليط يبدو متجانساً، ولا يمكن فصل المذاب بواسطة الترسيب التدريجي أو بواسطة الترشيح.

وإذا بدأنا بجسيمات حجمها مثل جسيمات المعلق ، واصلنا تجزئتها باستمرار حتى يصبح حجمها مثل حجم جسيمات المحلول الحقيقي ، فإننا نجد أن خواص الخليط من الجسيمات والماء سوف تتغير باستمرار بدءاً من خواص المعلق إلى خواص المحلول . وفي سياق هذا التحول من معلق إلى محلول ، فإن الخليط يمر بحالات وسط يشارك فيها خواص كل من المعلق والمحلول ، وتعرف هذه بالحالة الغروية (colloidal state). ويمكن أن تعزي كثير من خواص الحالة الغروية إلى حجم الجسيمات بها .

الحالة الغروية : هو إنتشار غير متجانس لطورين عديمي الإمتزاج، وهو باق أو دائم إلى حد ما ، وله بعض الخواص المميزة .

ومن المحتمل أنه يمكن اعتبار جميع الموانع في جسم الإنسان أنها أمثلة للحالة الغروية، **فالدّم غروي ، وكثير من الأطعمة مثل اللبن عبارة عن غرويات**

تنقسم المحاليل من حيث حجم حبيباتها إلى ثلاث أقسام:

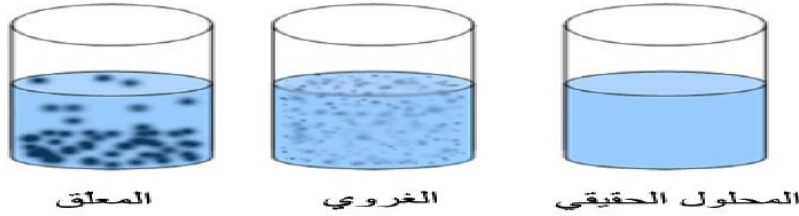
المحاليل الحقيقية: تتكون من مذاب و مذيب بحيث يصعب التمييز بينهما ويكون حجم دقائق المادة المذابة أقل من 10 أنجستروم ، و تتميز هذه الأنواع من المواد بقدرتها على المرور خلال الأغشية شبه المنفذة .

المعلق: Suspension:

خليط غير متجانس حجم دقائقه أكبر من 10000 أنجستروم ، إذ يمكن ملاحظة تلك الدقائق بالعين المجردة ، كما يمكن ملاحظة ترسيبها في الأسفل.

الغرويات Colloids :

مواد تتميز بأن دقائقها أكبر من جسيمات المحاليل الحقيقية و أصغر من المعلق ، فحجم دقائقها بين: 10 – 10000 أنجستروم ، و تكون منتشرة داخل وسط انتشار ؛ فنحصل على الغرويات بعملية نشر - و ليس إذابة - أي أنها غير ذائبة أو مترسبة في وسط الانتشار .



جدول (1) الخواص التي تميز الغرويات من المعلقات ، والمحاليل.

الخاصية	المعلق	الغروي	المحلول الحقيقي
حجم الجسيم	$>0.1\mu$	$0.1\mu-1m\mu$	$< 0.1\mu$
الترشيح : العادي	يمكن فصله	لا يمكن فصله	لا يمكن فصله
فوق الترشيح	يمكن فصله	يمكن فصله	لا يمكن فصله
الترسيب ببطء:-	يرسب ببطء	لا يرسب ببطء	لا يرسب ببطء
بتأثير الجاذبية	يرسب ببطء	يرسب ببطء	لا يرسب ببطء
بتأثير القوة الطاردة المركزية	يرسب ببطء	يرسب ببطء	لا يرسب ببطء
المظهر	معتم.	رائق ؟	رائق.
ظاهرة تندال	يظهرها	يظهرها؟	لا يظهرها
الانتشار	لا ينتشر.	بطء جدا.	بسرعة.
الحركة البراونية	قد يظهرها .	يظهرها .	لا تلاحظ.

$$(1\mu = 1\text{micron} = 1 \times 10^{-3}\text{mm} = 1 \times 10^{-4}\text{cm})$$

$$.(1 \mu\text{m} = 1\text{milimicron} = 1 \times 10^{-4}\text{mm} = 1 \times 10^{-2}\text{m})$$

علامة الاستفهام (?) تعني أن الخاصية المعينة يمكن أن تظهر أو لا تظهر اعتماداً على تركيب الخليط والميكانيكية ، أو التقنية المستخدمة في ملاحظتها.

The Phases Of a Colloid الأطور التي توجد في الغروي

بينما يتكون المحلول الحقيقي من طور واحد ، فإن المحاليل الغروية تعتبر أنظمة ذات طورين . إذ ان هناك حداً فاصلاً بين كل دقيقة من دقائق الغروي وبين الوسط الذي توجد فيه . أي أن أحد الطورين يكون مشتتاً أو منتشرًا في الآخر ، ويطلق على الطور المشتت (يتكون من الدقائق) بالطور المنتشر (dispersed phase) أو الطور الداخلي أو الطور غير المستمر (discontinuous phase). وغالباً ما يكون هذا الطور الجزء أو الكسر البسيط من الغروي . والطور الذي يحدث فيه عملية التشتيت يعرف بطور الإنتشار (dispersion medium) ، أو الطور الخارجي أو الطور المستمر (continuous phase). وغالباً ما يكون هذا الطور الجزء أو الكسر الأكبر من الغروي.

وفي الحقيقة فإن الحالة الغروية شائعة الانتشار لدرجة أن دراستها تمثل فرعاً كبيراً وحيوياً في الكيمياء

تصنيف الغرويات حسب الطور المنتشر ووسط الانتشار :

وتختلف تسمية المحلول الغروي باختلاف الطور المنتشر ووسط الإنتشار كما يظهر من الجدول التالي:

جدول (2) الأنواع المختلفة من المنتشرات الغروية

الطور المنتشر	الطور الناشر	أمثلة (نوع المحلول الغروي)
صلب (مثل الذهب)	صلب (مثل الزجاج)	الزجاج الياقوتي.
صلب (مثل الذهب)	سائل (مثل الماء)	صول الذهب
صلب (مثل الرماد الدقيق)	غاز (مثل الهواء)	الدخان (ايروسول)
سائل (مثل الماء)	صلب (مثل السيليكا)	الأوبال (حجر كريم تتغير ألوانه تغيراً جميلاً) وهناك مثال آخر وهو الجل أو الجيلاتين
سائل (مثل الدهن)	سائل (مثل الماء)	اللبين
سائل (مثل الماء)	غاز (مثل الهواء)	الضباب (ايروسول).
غاز (مثل الهواء)	صلب (مثل السيليكات)	زجاج بركاني يستعمل في الصقل
غاز (مثل الهواء)	سائل (مثل الماء)	رغوة.

ويمكن اختيار الطور الذي يكون فيه أي غروي عبارة عن أي من الحالات الثلاث للمادة ، وهي الصلبة ، السائلة ، أو الغازية ، مع الأخذ في الاعتبار الاستثناء الوحيد وهو أنه لا يمكن أن يكون الطوران غازين ، إذ أن الغازين يكونان تامي الإمتزاج ، وغالباً ما يكونان محلولاً حقيقياً.

تصنيف الغرويات حسب صعوبة أو سهولة انتشار المادة في وسط الانتشار ، على هذا الاساس تنقسم الغرويات إلى قسمين :

LYOPHOPIC COLLOIDS غرويات كارهة لوسط الانتشار

غرويات فيها الصنف المنتشر لا يميل إلى وسط الانتشار

Lyophilic COLLOIDS غرويات محبة لوسط الانتشار

غرويات يميل فيها الصنف المنتشر إلى وسط الانتشار فإذا كان وسط الانتشار هو الماء فإن الغرويات الكارهة للماء تسمى

غرويات هيدروفوبية ، أما الغرويات المحبة للماء فهي غرويات هيدروفيلية

مميزات الغرويات الليو فيلية

- 1- الدقائق الغروية في هذه المحاليل مصدرها مواد تذوب بطبيعتها في وسط الانتشار إلا أن حجم دقائقها من الكبر بحيث تقع في النطاق الغروي مثل محاليل الصمغ و الجيلاتين و النشا في الماء
- 2- قد تحمل دقائقها شحنات كهربية و لكنها غالباً غير مشحونة ، في حالة ما إذا كانت مشحونة لا تترسب بسهولة لوجود هذه الشحنات ، و لأن من طبيعة وسط الانتشار أن يحيط بكل دقيقة.
- 3- تتوقف نوع الشحنة الكهربائية الموجودة على دقائق هذا النوع على الوسط المحيط بها لا على طبيعة الدقائق نفسها ، و تكون الشحنات من نوع واحد على جميع دقائق الغروي
- 4- تظهر ظاهرة تندال ضعيفة لأن معامل انكسار الدقائق المنتشرة لا تختلف كثيراً عن معامل انكسار وسط الانتشار
- 5- اللزوجة والكثافة والتوتر السطحي تكون كبيرة لأن الدقائق تحيط نفسها بطبقة كبيرة من وسط الانتشار (الاستذواب) فتتغير خواص وسط الانتشار الطبيعية
- 6- الغرويات الليو فيلية انعكاسية ... بمعنى أن المادة الصلبة الناتجة بعد تبخير وسط الانتشار يمكن إعادتها للحالة الغروية بسهولة فيعطي عند تبريده هلام فمحلول الجيلاتين في الماء الدافئ يعطي عند تبريده هلاماً شفافاً يتحول إلى محلول مرة أخرى بالتسخين.

مميزات الغرويات الليو فيلية

- 1- مصدر الدقائق الغروية مواد لا تذوب بطبيعتها في وسط الانتشار مثل المحاليل الغروية للفلزات و الكبريت.
- 2- دقائقها مشحونة كهربائياً ، و تكون الشحنة على جميع الدقائق من نوع واحد
- 3- يتوقف امتزاز أي نوع من هذه الشحنات على طبيعة المادة التي تتكون منها الدقائق

خواص المحاليل الغروية

1. خواص طبيعية Physical Properties

بالنسبة لغرويات الليوفوبية (الكارهة للمذيب): فإن خواصها الطبيعية كالكتافة ، التوتر السطحي ، واللزوجة ، لا تختلف عن نظيراتها لوسط الانتشار النقي ، ويرجع ذلك إلى أن محاليلها تكون في العادة مخففة جداً ، كما أن دقائق الصنف المنتشر لا تظهر أي ميل للارتباط بوسط الانتشار .

أما الغرويات الليوفيلية (المحبة للمذيب) :

تتغير خواص وسط الانتشار تغيراً ملحوظاً فتزداد الكثافة ، اللزوجة ويقل التوتر السطحي بسبب أن دقائقها تحيط نفسها بطبقة كبيرة من وسط الانتشار ، ترتبط بها ارتباطاً وثيقاً (وتسمى هذه الظاهرة بالاستدواب .

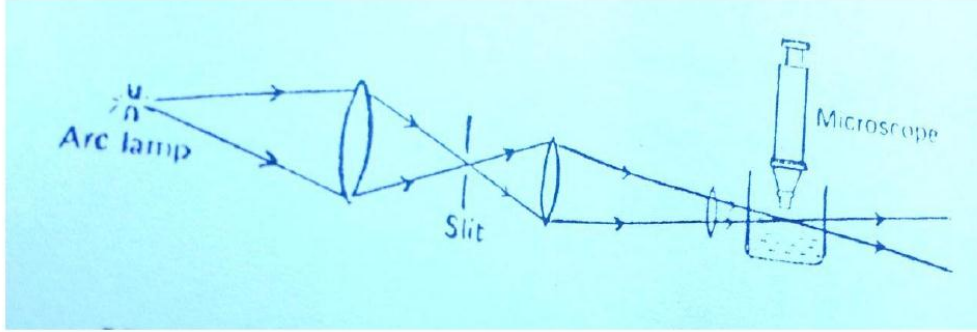
2. خواص جامعة يمكن الربط بينها Colligative Properties

للغرويات ، وكذلك المحاليل الحقيقية خواص عامة ، ولكن قيم هذه الخواص في حالة الغرويات أقل بكثير من نظيراتها في حالة المحاليل الحقيقية . ويرجع ذلك إلى الاختلاف الكبير بين حجم الدقائق في كل منها . فالوزن المعين من مادة ما ينتج في المحلول الغروي عدداً من الدقائق أقل بكثير من عدد الجزيئات أو الأيونات التي ينتجها نفس الوزن في محلول حقيقي . ومن المعروف أن الخواص العامة للمحاليل تعتمد على عدد دقائق المادة الموجودة في المحلول ، لا على طبيعتها .

3. خواص ضوئية Optical Properties

إذا مر شعاع ضوئي في محلول حقيقي مثل كلوريد الصوديوم في الماء ، فإن هذا الشعاع لا يمكن رؤيته في المحلول إذا نظر إليه في اتجاه عمودي مع اتجاه مساره ، وذلك لأن جزءاً من الضوء يمتصه المحلول ، وينفذ الباقي . أما إذا مر الشعاع خلال محلول غروي ، فإنه يظهر بوضوح على هيئة ضوء مشتت ، ويعزي ذلك إلى دقائق الغروي (نظراً لكبر حجمها بالنسبة لدقائق المحلول الحقيقي) لها القدرة على تشتيت الضوء ، وتعرف هذه الظاهرة بتأثير تندال (Tyndall effect) ، وقد لاحظ تندال أن منطقة الضوء المشتت أكبر من حجم الجسم نفسه ، وأحياناً يمكن رؤيتها بالعين المجردة ، وتكون بعض أنواع الصل ملونة ، موضحة أنها تمتص بعض الأطوال الموجية ، فقد يبدو صول الذهب أحمر ، وأزرق ، اعتماداً على حجم الجسم ، فإذا مر شعاع ضوئي شديد خلال الصول سوف نلاحظ الضوء المشتت خلال الميكروسكوب عند النظر عمودياً على اتجاه الشعاع ، ويمكن إدراك عدد الدقائق أو الجسيمات المعلقة في الوسط الناشر وتحديد أشكالها بصفة تقريبية ، وحيث أن مدى التشتت الضوئي يعتمد على مدى الاختلاف بين معاملي انكسار

المادة المنتشرة ووسط الانتشار ، فإن ظاهرة تئدال هذه تكون أكثر وضوحاً في حالة الغرويات اللئوفولبية ، عنها في حالة الغرويات اللئوفولبية ، وذلك لأن ارتباط جزيئات وسط الانتشار بالدقيقة الغروية اللئوفولبية يلاشي إلى حد كبير الفرق بين معاملي انكسار المادة المنتشرة ووسط الانتشار . والجهاز المستعمل لرؤية هذه الظاهرة يعرف بفوق الميكروسكوب ، وبواسطته تظهر الدقائق كنقط مضيئة في وسط معتم.



شكل (1) ترتيب فوق الميكروسكوب Ultramicroscope

4. خواص حركية Kinetic Properties

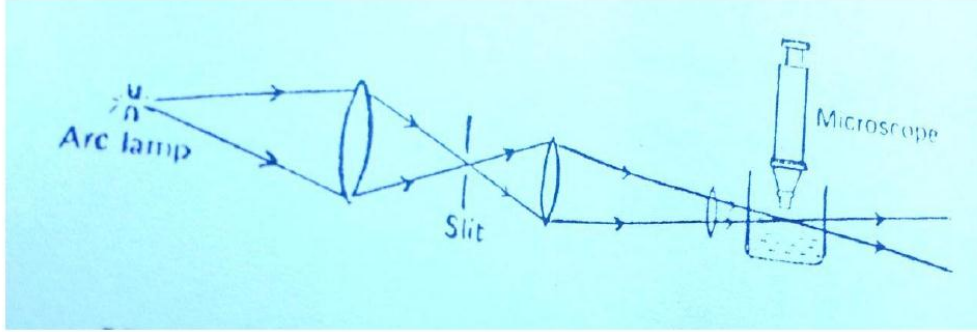
اكتشف العالم النباتي براون (منذ 100 عام تقريباً) أن حبوب اللقاح المعلقة في الماء تكون في حركة مستمرة وغير منتظمة ، وقد سميت هذه الحركة بالحركة البراونية (Brownian movement) نسبة إليه . وقد لوحظ أن هذه الحركة تظهر بوضوح في المحاليل الغروية عند رؤيتها بفوق الميكروسكوب ، كما أنها لا تعتمد على المؤثرات الخارجية . ويمكن القول بأن الحركة البراونية ما هي إلا نتيجة طبيعية لمحصلة الصدمات المتتالية التي تتأثر بها الدقائق الغروية نتيجة لحركة جزيئات السائل الدائمة المستمرة . ومن الطبيعي أنه كلما ازداد حجم الدقيقة الغروية ، كلما كانت حركتها البراونية ضعيفة نتيجة لصدمات جزيئات السائل معها، وتبعاً لذلك فإن هذه الظاهرة تبدو أكثر وضوحاً في حالة الغرويات اللئوفولبية عنها في الغرويات اللئوفولبية ، نظراً لكبر حجم الدقائق في النوع الأخير .

5. خواص كهربية Electrical properties

نشأة الشحنة على السطح :

كما أوضحنا من قبل في هذا الباب ، فإن إحدى الخواص المميزة للأجسام الغروية هي وجود شحنة على سطحها ، فإذا وضع صول هيدروفوبي تحت تأثير مجال كهربى ، فإن الجسيمات سوف تتحرك نحو أحد القطبين ، فيما يوضح أن الجسيمات الغروية مشحونة كهربياً بالنسبة للوسط الناشر . فبعض الجسيمات الغروية ، مثل جسيمات هيدروسول أكسيد الحديد تكون موجبة الشحنة ، في حين أن غيرها مثل هيدروسول كبريتيد الزرنيخوز تكون سالبة الشحنة وتكون

المادة المنتشرة ووسط الانتشار ، فإن ظاهرة تئدال هذه تكون أكثر وضوحاً في حالة الغرويات اللئوفولبية ، عنها في حالة الغرويات اللئوفولبية ، وذلك لأن ارتباط جزيئات وسط الانتشار بالدقيقة الغروية اللئوفولبية يلاشي إلى حد كبير الفرق بين معاملي انكسار المادة المنتشرة ووسط الانتشار . والجهاز المستعمل لرؤية هذه الظاهرة يعرف بفوق الميكروسكوب ، وبواسطته تظهر الدقائق كنقط مضيئة في وسط معتم.



شكل (1) ترتيب فوق الميكروسكوب Ultramicroscope

4. خواص حركية Kinetic Properties

اكتشف العالم النباتي براون (منذ 100 عام تقريباً) أن حبوب اللقاح المعلقة في الماء تكون في حركة مستمرة وغير منتظمة ، وقد سميت هذه الحركة بالحركة البراونية (Brownian movement) نسبة إليه . وقد لوحظ أن هذه الحركة تظهر بوضوح في المحاليل الغروية عند رؤيتها بفوق الميكروسكوب ، كما أنها لا تعتمد على المؤثرات الخارجية . ويمكن القول بأن الحركة البراونية ما هي إلا نتيجة طبيعية لمحصلة الصدمات المتتالية التي تتأثر بها الدقائق الغروية نتيجة لحركة جزيئات السائل الدائمة المستمرة . ومن الطبيعي أنه كلما ازداد حجم الدقيقة الغروية ، كلما كانت حركتها البراونية ضعيفة نتيجة لصدمات جزيئات السائل معها، وتبعاً لذلك فإن هذه الظاهرة تبدو أكثر وضوحاً في حالة الغرويات اللئوفولبية عنها في الغرويات اللئوفولبية ، نظراً لكبر حجم الدقائق في النوع الأخير .

5. خواص كهربية Electrical properties

نشأة الشحنة على السطح :

كما أوضحنا من قبل في هذا الباب ، فإن إحدى الخواص المميزة للأجسام الغروية هي وجود شحنة على سطحها ، فإذا وضع صول هيدروفوبي تحت تأثير مجال كهربى ، فإن الجسيمات سوف تتحرك نحو أحد القطبين ، فيما يوضح أن الجسيمات الغروية مشحونة كهربياً بالنسبة للوسط الناشر . فبعض الجسيمات الغروية ، مثل جسيمات هيدروسول أكسيد الحديد تكون موجبة الشحنة ، في حين أن غيرها مثل هيدروسول كبريتيد الزرنيخوز تكون سالبة الشحنة وتكون

البروتينات وغيرها من الأنواع المماثلة مترددة (amphoteric) ، وقد تكون إما سالبة أو موجبة الشحنة ، اعتماداً على الأس الهيدروجيني (pH) للمحلول وبعض العوامل الأخرى.

وهناك طريقتان أساسيتان يمكن بواسطتهما أن يكتسب السطح شحنة:

في العملية الأولى

يكتسب الغروي شحنة عن طريق الامتزاز (adsorption) الاختياري للأيونات من المحلول التي تكون فيه الجسيمات معلقة. فمثلاً يفضل صول يوديد الفضة امتزاز أيونات اليوديد عن الأيونات الموجبة التي يكون أيون اليوديد مرتبطاً بها في المحلول.

وفي العملية الثانية

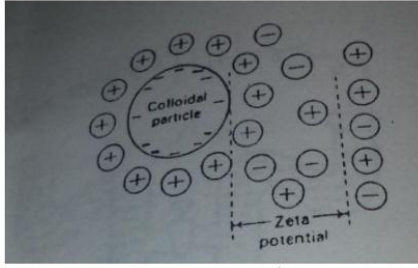
تنتج الشحنة من التأين المباشر للمجموعات السطحية على سطح الجسيمات ، وهذه حقيقة بالنسبة للبروتينات التي تعزي شحنتها إلى المدى الكبير لتأين الجزئيات عند سطح الجسيم الغروي ، فأحمر الكنجو (Congo Red) ومثله عديد من المواد الملونة الأخرى تكتسب شحنة عبر عملية من هذا النوع .

أولاً : خاصية الامتزاز Adsorption

تظهر خاصية الامتزاز بوضوح بالنسبة للغرويات ، نظراً للسطح الكبير الذي تتميز به ، فإذا كان لدينا مكعب طول ضلعه 1cm ، ومساحة سطحه 6cm^2 ، فإنه إذا قسم هذا المكعب إلى مكعبات صغيرة طول ضلع كل منها 10 ميلي ميكرون ، فإن مساحة السطح سوف تقفز إلى $6 \times 10^6 \text{cm}^2$. وحينئذ سوف يكون الامتزاز كبيراً جداً بالنسبة للغرويات نظراً لكبر مساحة سطحها.

وقد لوحظ غالباً أن كميات صغيرة من الكتروليتات تكون ضرورية لثبات الأنظمة الغروية. وبذلك فإنه يبدو أن آثاراً من أيونات موجودة في الصول ، تكون مسئولة عن كل من الشحنة ، وثبات النظام الغروي. ويؤدي ذلك إلى الاقتراح بأن الشحنة تعزي إلى امتزاز أيونات من المحلول، ويصبح سطح الجسيمات مغطى بطبقة من الأيونات الممتزة، فمثلاً بالنسبة لصول هيدروكسيد الحديدك ، إذا وجدت زيادة من أيونات الحديدك Fe^{3+} في المحلول ، فإنها تمتز وتعطي جسيمات موجبة الشحنة. ولكن إذا فرض عند ظروف مناسبة ووجدت زيادة من أيونات OH^- فإنها تمتز ويصبح الصول سالب الكهربية .

وبالرغم من أن نشأة الشحنة على جسيم الغروي لازال موضع بعض الشك ، إلا أنه يعتقد كخطوة أولى أن جسيمات الصول تكون مماهة بنوع ما نت غلاف كامل من جزئيات الماء وإن الأيونات ذات الشحنة المضادة والموجودة في المحلول سوف تجذب بواسطة الجسم الغروي ، وتنشأ طبقة كهربية مزدوجة كما هو موضح بالشكل (2) ويعتبر ذلك مشابهاً للطبقة التي تحدث عندما يكون فلز في تلامس مع محلول أيوناته حيث ينشأ فرق في الجهد بين سطح الجسيم والمحلول



شكل (2) نشأة الشحنة على الجسيم الغروي

وتعرف بجهد زيتا (Zeta potential) وهو ذلك الجهد الذي

يحدد سرعة الجسيمات كما أن وجود الطبقة الكهربائية المزدوجة

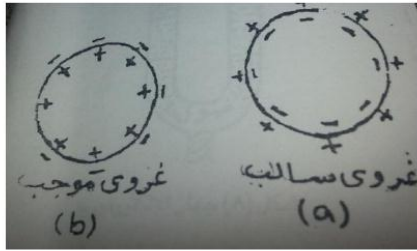
يهيئ الثبات لجسيمات الصول. وإذا احتوى محلول على أيونات يوديد.

، وأيونات نترات ، وهما سالبان فإن أيون الفضة يمتز أيون

اليوديد على سطحه ، مفصلا عن أيون النترات ، وذلك لأن يوديد

الفضة أقل ذوبانية من نترات الفضة، والأيونات الممتزة على سطح الجسيم الغروي هي التي تكسبه تلك الشحنة الكهربائية المتماثلة ، كما يعتمد نوع الشحنة على الإلكتروليت الموجود في المحلول بكمية زائدة.

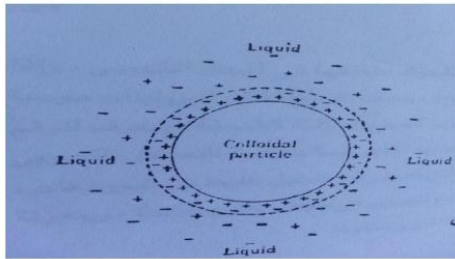
فيوديد الفضة المحضر بإضافة نترات الفضة إلى زيادة من يوديد البوتاسيوم سوف يحدث على سطحه امتزاز لأيونات I^- ، ويصبح سالب الشحنة . وحيث أن المحلول الغروي كوحدة يجب أن يكون متعادلا ، فإن أيون K^+ الموجب سوف يكيف نفسه في المحلول في مواجهة الأيون السالب الذي امتز على سطح الجسيم الغروي ويصبح وسط الانتشار موجب الشحنة ، ويمكن تمثيل الدقيقة الغروية بالصيغة



شكل (3)

كما هو موضح بالشكل (3- a). أما إذا حضر يوديد الفضة $[AgI]I^-K^+$ بإضافة يوديد البوتاسيوم إلى زيادة من نترات الفضة ، فإن دقائقه الناتجة تكون موجبة الشحنة نظراً لإمتزاز أيونات الفضة على السطح ، بينما يصبح المحلول سالب الشحنة ، وتصبح الصورة النهائية للمحلول الغروي كما في شكل (3- b) ويمكن تمثيل الدقيقة في هذه الحالة هكذا

$[AgI]Ag^+NO_3^-$. وكما ذكر من قبل فإن وجود زيادة بسيطة من الإلكتروليت يكون ضرورياً للحصول على محلول غروي ثابت ، فلو كانت كمية يوديد البوتاسيوم ، وكمية نترات الفضة في المحلول متكافئتين لترسب الغروي الناتج وتجلط وذلك لعدم وجود شحنة عليه (كما سوف نرى فيما بعد).



ويوضح شكل (4) مثالا لشحنة غروية مشحونة (انظر أيضا شكل 2) حيث تفسر الشحنة أساسا بحدوث امتزاز اختياري للأيونات الموجبة من المحلول ، ويوجد حول الجسيم تجمع من الأيونات السالبة وذلك بسبب التجاذب الكهروستاتيكي بين الطبقة المكونة من الأيونات الموجبة

والأيونات

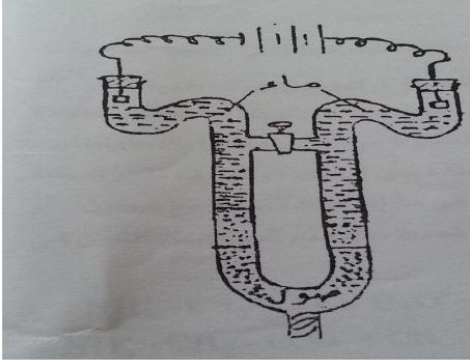
السالبة في المحلول ويميل جزء من هذه الأيونات السالبة كما يوضحه الخط المتقطع ، إلى تكوين طبقة ثانية تبقى مثبتة إلى الجسيم الغروي ، وتكون هذه الطبقة منتشرة بطبيعتها إلى حد ما ، وهي تكون مع الطبقة الموجبة ما يعرف بالطبقة المزدوجة لهيلمهولتز (Helmholtz Double Layer) أما خارج الخط المتقطع فإن جميع الأيونات السالبة تكون

حرة الحركة وتكون غلاماً أيونياً مماثلاً لذلك الذي اقترحه " ديبياي وهوكل " لكي يوجد حول الأيونات في المحلول الحقيقي.

وبسبب الشحنة السطحية فإنه يوجد فرق في الجهد بين الجسم الغروي والمحلول ، والجزء من الجهد الذي يوجد بين الطبقة السالبة الثابتة والموضحة بالخط المتقطع والمحلول ككل تعرف بالجهد الالكتروكيناتيكي أو جهد زيتا (ξ Zeta Potential) ويكون هذا الجهد مسئولاً إلى حد كبير عن الخواص الكهربية للأنظمة الغروية.

الالكتروفوريز (Electrophoresis)

نظراً لأن الجسيمات الغروية تكون عادة مشحونة كهربياً ، فإنها تتحرك تحت تأثير مجال كهربى ، مثل ما تقوم به الأيونات بالضبط ، إذ تتحرك الجسيمات الغروية سالبة الشحنة نحو الأنود ، بينما تتحرك الجسيمات موجبة الشحنة نحو الكاثود وتعرف حركة الجسيمات الغروية تحت تأثير مجال كهربى بالالكتروفوريز ويمكن ملاحظة التحرك بواسطة



الميكروسكوب أو بتحريك الحدود الغروية ، ويوضح الشكل (5) نموذجاً للجهاز المستخدم لهذا الغرض ، وهو يركب من أنبوبة ذات شعبتين يوضع في الجزء الأسفل منها المحلول الغروي ويوضع فوقه باحتراس محلول الكتروليتي (أقل كثافة من المحلول الغروي وله تقريبا نفس درجة التوصيل) بشرط أن يكون الحد الفاصل بين المحلولين واضحاً.

وعند غلق الدائرة يلاحظ أن سطح الانفصال في إحدى الشعبتين يرتفع

، بينما ينخفض في الأخرى دلالة على أن دقائق الغروي تتحرك كوحدة ، شكل (5) جهاز الالكتروفوريز واحدة نحو أحد القطبين ، دون الأخرى أي أنها مشحونة بشحنة كهربية موحدة . ويمكن حساب التناقص في الجهد بالفولت لكل سم من معرفة قيمة emf المؤثرة ، وأبعاد الجهاز .

وباجراء دراسة على الغرويات الليو فوبية ، وجد أن الغالبية العظمى لأنواع الصول المختلفة ، تكون سالبة الشحنة مثل الفلزات ، الكبريتيدات الفلزية ، الكبريت ، وظمي الكبريت ، فقد وجد مثلاً أن الكبريت يتجه نحو القطب الموجب دلالة على أنه مشحون بشحنات سالبة .

أما صول أكسيد الحديد وكذلك بعض الأصباغ (في الماء) فإنها تكون موجبة الشحنة ، حيث أنها تتجه نحو القطب السالب وتعرف سرعة الجسيمات تحت تأثير فرق في الجهد قدره 1 volt لكل سم بالحركة الالكتروفوريتية electrophoretic mobility وتقع قيمتها بالنسبة لغرويات الصول في الماء في المدى $2 \cdot 10^{-4}$ - $4 \cdot 10^{-4}$ cm / sec .

أما الغرويات الليو فوبية (المحبة للمذيب) فقد وجد أنها تسلك مسلك الغرويات الليو فوبية من حيث أنها تكون مشحونة بشحنة كهربية موحدة ، إلا أنه لوحظ أن شحنة بعض الغرويات مثل البروتينات تعتمد على الرقم الهيدروجيني للمحلول

المراجع:

١- اسس الكيمياء الغروية

اسس الكيمياء التحليلية

