الفصل الأول

الأسس النظرية والعملية للتحاليل الكيميائية

الفصل الأول

الأسس النظرية والعملية للتحاليل الكيميائية

أهداف التدريب (التعلم):

بانتهاء التدريب على أعمال هذا الفصل ينبغى أن يكون المتدرب قادراً على أن:

- يعبر عن نتائج التحاليل الكيميائية بالوحدات الفيزيائية والكيميائية المناسبة.
 - يعرف العيارية والمولارية واستخداماتها.
- يشرح كيفية تحضير المحاليل العيارية وخصائص المواد التي تستخدم في ذلك.
- يذكر الطرق المختلفة التي تستعمل لخلط المحاليل والطريقة الصحيحة لقراءة الماصات والسحاحات والمخابير المدرجة.
 - يعرف الأدلة وما هي فائدتها ويشرح معنى خطأ الدليل.
- يعرف المحاليل المنظمة واستخداماتها وكيفية تحديد كميات الأحماض
 والأملاح اللازمة لتحضير المحلول المنظم.
- يحدد بعض العلاقات المستخدمة في التحليل الحجمي والطيفي والجهدى والتحليل بالتوصيل الكهربي.

يعبر عن نتائج التحاليل الكيميائية لأنواع المياه المختلفة بوحدات فيزيائية وكيميائية، ويبين الجدول رقم (1-1) بعض هذه الطرق.

طرق التعبير عن نتائج التحاليل

والجدير بالذكر بأنه وحدة الأوزان هي الجرام ووحدة الحجوم هي اللتر ويبين الجدول رقم (1-7) الوحدات الوزنية المستخدمة والتي تقل عن الجرام.

وتعبر نسبة الكتلة إلى الحجوم عن التركيز، فمثلاً الملليجرام في اللتر هو جزء في المليون (ppm) وهو نفسه الميكروجرام في الميللتر الواحد، والميكروجرام المذاب في لتر هو جزء من البليون (ppb) وهو نفسه النانوجرام في الميللتر الواحد.

جدول رقم (۱-۱) طرق التعبير عن التركيز ووحداتها

وحدة التعبير	العلاقة	الأساس
ماليجرام/ لتر (mg/L)	ملليجرام/ لتر من المحلول	وزن وحدة الحجم
جرام/ لتر (g/L)	جرام/ لتر من المحلول	
جزء في المليون (ppm)	ملليجرام/ كيلوجرام أو لنز من المحلول	نسبة الوزن
ملایاتر / لتر (ml/L)	ميالياتز/ لتر من المحلول	نسبة حجم
جرام/ ملليلتر (g/ml)	كتلة المحلول/ وحدة الحجم	الكثافة
% وزناً (wt)	وزن المذاب × ١٠٠/ وزن المذاب + وزن المذيب	النسبة المئوية وزناً
حجم% (Vol %)	حجم المذاب × ١٠٠/ وزن المذاب + وزن المذيب	النسبة المئوية حجماً
ع (N)	وزن مكافئ جرامي من المذاب/ لتر من المحلول	العيارية
مو لاري (M)	الوزن الجزئي الجرامي للمذاب/ لنر من المحلول	المولارية
مو لالى (L)	الوزن الجزئي الجرامى للمذاب/ كيلوجرام من المحلول	المو لالية
نسبة	عدد جزيئات المكون (أ) الجرامية/ عدد جزيئات جميع المكونات	الكسر المولى
	الجرامية	

الرمز	القيمة بالجرام	الوحدة
(mg)	۳-۱.	ملليجرام
(µg)	٦-١.	ميكروجرام
(ng)	۹-۱۰	نانوجرام
(pg)	14-1.	بيكوجرام
(fg)	10-1.	فمتوجرام
(ag)	18-1.	أوتوجرام
(79)	7 ٤-) •	زيته حد اد

جدول رقم (۱-۲) وحدات الوزن المستخدمة الأصغر من الجرام، وقيمتها ورمزها

وتسجل نتائج الاختبارات الكيميائية والفيزيائية عادة بالميلليجرام/ لتر، وإذا كانت النتائج أقل من ٠٠١ ملليجرام/ لتر فإنه من الأفضل التعبير عنها بالميكروجرام/ لتر، وإذا كانت النتائج أكبر من ١٠٠٠٠ ملليجرام/ لتر فإنه من الأفضل التعبير عنها بالنسبة المئوية (%) حيث أن كل ١% يعادل ١٠٠٠٠ مللبجر ام/ لتر.

العيارية والمولارية تستخدم العيارية والمولارية عادة للتعبير عن تحضير المحاليل القياسية، فالعيارية هي عدد المكافئات الجرامية من المادة في لتر من المذيب، والوزن المكافئ الجرامي من المادة يساوى (الوزن الجزيئ الجرامي/س) حيث (س) تعتمد على طبيعة المادة (حمض - قلوى - مادة مؤكسدة - مادة مختزلة إلخ)، ففي حالة الأحماض فإن (س) = عدد ذرات الأيدروجين البدول في الحامض.

مثال:

الوزن المكافئ الجرامي لحمض الأيدرو كلوريك = ٣٦.٥ ÷ ١ = ٣٦.٥ جرام الوزن المكافئ الجرامي لحمض االكبريتيك = ٩٨ ÷ ٢ = ٩٤ جرام الوزن المكافئ الجرامي لحمض الفوسفوريك = ٩٨ ÷ ٣ = ٣٢.٧ جرام

حيث ١ و ٢ و ٣ هي أعداد ذرات الأيدروجين البدول في هذه الأحماض على الترتيب.

وفى حالة القلويات والقواعد فإن (س) = عدد المكافئات من الحمض التى بتفاعل معها.

الوزن المكافئ الجرامي لهيدروكسيد الصوديوم = \cdot ٤ / ١ الوزن المكافئ الجرامي لكربونات الصوديوم = \cdot ٤ / ٢

حيث ١ و ٢ هي عدد المكافئات من الحمض التي تتفاعل مع وزن جزىء واحد من المادتين على الترتيب:

 $NaOH + HCl = NaCl + H_2O$

 $Na_2CO_3 + 2 HCl = 2 NaCl + H_2O + CO_2$

وفى حالة المواد المؤكسدة أو المختزلة فإن (m) = التغير فى رقم التأكسد (عدد الإلكترونات المكتسبة أو المفقودة فى التفاعل).

مثال:

الوزن المكافئ الجرامي لبرمنجنات البوتاسيوم في الوسط الحامض = الوزن الجزيئي الجرامي لبرمنجنات البوتاسيوم ÷ ٥

وحيث أن رقم التأكسد لعنصر المنجنيز في الصورة المؤكسدة = V وفي الصورة المختزلة = V فالتغير = V في الصورة المختزلة = V في الصورة المختزلة = V في الصورة المؤترلة = V في الصورة المؤتركين المؤتركين = V وفي الصورة المؤتركين = V وفي المؤتركين = V

 $T = \xi - V$ وفي الوسط القاعدي فإن التغير في رقم التأكسد لعنصر المنجنيز $MnO_4-=MnO_2$

وبنفس الطريقة فإن التغير في رقم التأكسد لمادة مؤكسدة أو مختزلة يمكن حسابها بمعرفة الصورة المؤكسدة والصورة المختزلة كما هو مبين في الجدول رقم (1-7).

جدول رقم (۱-۳) التغير في رقم التأكسد لبعض المواد

التغير في رقم التأكسد	الصورة المختزلة	الصورة المؤكسدة
1	Fe ²⁺	Fe ³⁺
2	Sn ²⁺	Sn ⁴⁺
6	2 Cr ³⁺	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$
2	As^{3+}	As^{5+}
2	2I ⁻	I_2
1	$2S_2O_3^{2-}$	$S_4O_6^{2-}$
6	I-	IO ₃
3	Mn ⁴⁺	Mn ⁷⁺ (OH ⁻)
5	Mn ²⁺	$\mathrm{Mn}^{7^+}(\mathrm{H}^+)$
1	Ce ³⁺	Ce ⁴⁺
2	Cl ⁻	OC1 ⁻

وفى حالة المواد المستخدمة فى تفاعلات الترسيب أو تكوين المتراكبات فان الوزن المكافئ يساوى الوزن الذى يتفاعل مع أو يعطى أيون موجب واحد أحادى التكافؤ أو نصف أيون ثنائى التكافؤ.

مثال:

$$Ag+ + Cl- = AgCl$$

والمعروف أن المواد الكيميائية تتفاعل مع بعضها بنسبة أوزانها المكافئة (مكافئ مع مكافئ).

 $(N \times V = N' \times V')$

وبما أن:

- العيارى (ع) = مكافئ/ لتر = مللي مكافئ/ ماليلتر (١)
- وحيث أن المكافئ = الوزن بالجرام/ الوزن المكافئ
- فإن الميللي المكافئ = الوزن بالميلليجرام/ الوزن المكافئ (٣)
- وعليه فإن ع = الوزن بالملليجرام/ (الوزن المكافئ \times مللياتر) (٤)

أي أن:

(mg/ equivalent weight = N X V)

تحضير المحاليل العيارية

- لتحضير محاليل قياسية تستخدم مواد تتميز بالخصائص الآتية والتي إذا توافرت يكون المحلول المحضر محلول قياسي أولي:
 - 1. درجة عالية من النقاوة وخالية من الشوائب.
- يتطابق الرمز الكيميائى مع تركيبها فعدد جزيئات ماء التبلر مثلا يجب تطابقة مع الرمز الكيميائى.
 - ٣. ذو تركيب كيميائي ثابت.
 - ذو وزن مكافئ مرتفع.

ويحسب الوزن المكافئ للمادة ويوزن القدر المطلوب للحجم المراد تحضيره ويذاب في قارورة عيارية محددة الحجم وتستخدم مباشرة.

ومن أمثلة هذه المواد: حمض الأكساليك، وكربونات الصوديوم، وفثلات البوتاسيوم الأيدروجينية، وثانى كرومات البوتاسيوم ويودات البوتاسيوم.

ولا يمكن تحضير محاليل قياسية أولية من بعض المواد الأخرى التى لا ينطبق عليها المتطلبات السابقة ويجب بعد تحضيرها إجراء معايرة لها لتحديد تركيزها الحقيقي. وعلى سبيل المثال عند تحضير محلول من أحماض

الهيدرو كلوريك والكبريتيك والنيتريك والفوسفوريك وأيدرو كسيد الصوديوم وبرمنجنات البوتاسيوم يلزم إجراء معايرة لها بعد التحضير لمعرفة العيارية الحقيقية الدقيقة لها حيث أن هذه المواد ليست مواد قياسية أولية.

وعند تحضير محاليل من الأحماض السائلة لا توزن الكميات المطلوبة بل تؤخذ الحجوم المناظرة. وفي هذه الحالة يجب معرفة نسبة الحمض وكثافتة.

مثال:

كيف تحضر ٢٥٠ ميلليلتر من حمض أيدروكلوريك ٠٠١ عيارى (كثافة الحمض ١٠١٤ جم/ ملليلتر ونسبة الحمض المئوية ٢٨٠١٨%) الوزن المكافئ للحمض ٣٦٠٥.

 $10. \times 0.1 \times 0.0$ میللیلتر من محلول $1.0 \times 0.1 \times 0.0 \times 0.0$ خ $0.9170 \times 0.00 \times 0.00$ خ

ونظراً لعدم سهولة وزن أحماض سائلة وتأثيرها على تآكل مكونات الميزان تحول هذه القيمة إلى حجم يسهل قياسه ونقله باستخدام الماصات، وعليه فإن ٥٩١٢٥ جم تكافئ ١٠١٥٠ ÷ ١٠١٤ = ٠٠٨٠٠ ميلليلتر إذا كان محلول الحمض بتركيز ١٠٠٠ %، نظراً لأن تركيز الحمض ٢٨٠١٨ % فيكون و

الحجم اللازم = $0.0 \times 0.0 \times 0.00$ حدد الحجم اللازم = 0.0×0.000 المركز في قارورة عيارية سعتها 0.0×0.000 مياليلتر وتكملة الحجم حتى العلامة يعطى محلول عياريته 0.0×0.000 تقريرهًا ويجب معايرة المحلول لتحديد عياريته على وجه الدقة.

ويمكن استخدام العلاقة الآتية لمعرفة الحجوم اللازمة من الأحماض المركزة لتحضير محاليل عيارية:

الحجم المطلوب = (الوزن المكافئ للحمض \times العيارية المطلوبة \times الحجم المطلوب) \div (۱۰) \times كثافة الحمض \times نسبة تركيز الحمض).

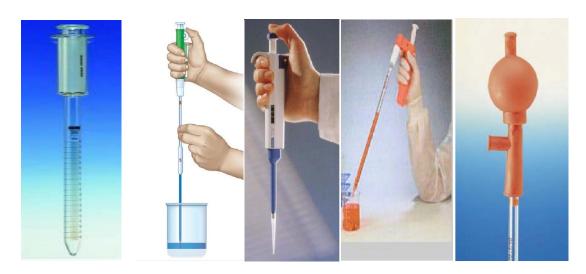
وتنقل الحجوم من الأحماض أو القلويات أو المواد القياسية أو المطلوب معايرتها باستخدام الماصات.

استخدام الماصات

تستخدم الماصات في نقل وقياس حجوم مختلفة من المحاليل القياسية أو محاليل المواد المراد تقديرها، والماصات الزجاجية عبارة عن أنبوبة زجاجية ذات طرف مسحوب وقد تكون مدرجة إلى حجوم مختلفة، أو غير مدرجة ذات انتفاخ بسعة واحدة، أو متغيرة الحجوم، كما هو موضح بالشكل رقم (1-1)، ولا يجب ملئها بواسطة الفم أو تفريغها بالنفخ بل يلزم استخدام وسائل آمنة مثل المضخات المطاطية أو المكابس أو الساحبات الأوتوماتيكية كما هو موضح بالشكل رقم (1-7). ويجب نتظيف الماصات بغسلها بالمنظفات الصناعية والماء المقطر والاحتفاظ بها في وضع رأسي، كما يجب معايرتها بصورة دورية بالطرق القياسية.



شكل رقم (١-١) بعض أنواع الماصات المستخدمة في التحاليل



شكل رقم (١-٢) بعض وسائل ملء وتفريغ الماصات

خلط المحاليل

هناك ثلاثة طرق لخلط المحاليل وتخفيفها:

الطريقة الأولى:

وفيها تغطى العبوة وتمسك في وضع رأسى وتقلب وتعاد لوضعها الأصلى وتكرر العملية عدة مرات.

الطريقة الثانية:

وتستخدم مع القوارير العيارية وفيها يمسك عنق القارورة وغطاؤها بيد والانتفاخ أو باقى القارورة باليد الأخرى وتقلب برجها دورانيا وسريعا فى الاتجاهين المتعاكسين.

الطريقة الثالثة:

وتستخدم لرج وخلط المحاليل فى المخابير أو دوارق المعايرة حيث يمسك طرف المخبار أو الدورق بأطراف ثلاثة أصابع بحيث تميل بزاوية ٤٥ درجة وتحرك حركة دائرية.

ويوضح الشكل رقم (١-٣) الطرق المختلفة لخلط المحاليل.





الطريقة الأولى لخلط المحاليل



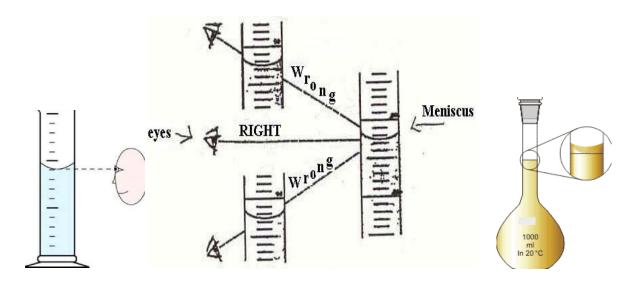
الطريقة الثالثة لخلط المحاليل



الطريقة الثانية لخلط المحاليل

شكل رقم (١-٣) طرق خلط المحاليل

وعند قراءة الماصات والسحاحات والمخابير المدرجة يراعى أن يكون مستوى العين على استقامة القراءة كما هو مبين بالشكل رقم (-1).



شكل رقم (١-٤) الطريقة الصحيحة لقراءة الماصات والسحاحات والمخابير المدرجة

الأدلة

تنقسم التفاعلات المستخدمة في التحاليل الحجمية إلى عدة أنواع: 1. تفاعلات التعادل.

Indicators

- ٢. تفاعلات الأكسدة والاختزال.
 - ٣. تفاعلات الترسيب.
- ٤. تفاعلات تكوين المتراكبات.

ويلزم لتقدير المادة إدخالها في أحد هذه التفاعلات وذلك حسب طبيعتها بمعايرتها مع محلول قياسي معلوم التركيز وإيجاد تركيز المادة المجهولة، وبمعرفة حجم وتركيز المحلول العياري المستخدم مع حجم معلوم من المادة المجهولة يمكن إيجاد تركيز المادة مجهولة التركيز، ويلزم لذلك استخدام أدلة أو مستشعرات لتحديد نقطة التكافؤ أو نهاية التفاعل.

والأدلة هي مركبات معظمها عضوية وقليل منها غير عضوية تغير لونها بتغير الوسط (من حمضي إلى قاعدى وبالعكس، ومن مؤكسد إلى مختزل وبالعكس، ومن الصورة الحرة إلى الصورة التي يتكون فيها متراكبات).

ونظراً لأن الدليل لا يغير لونه عند نقطة التكافؤ في تفاعلات التعادل أو الأكسدة والاختزال أو الترسيب أو تكوين المتراكبات بالضبط بل يتم تغير اللون عند نقطة قريبة منها، فإن ذلك يؤدى إلى حدوث خطأ يعرف بخطأ الدليل.

خطأ الدليل Indicator Error

عند معايرة حمض الأيدروكلوريك ١.٠ عيارى مع أيدروكسيد الصوديوم عيارى ١٠٠ مثلاً يتكون كلوريد الصوديوم عند نهاية المعايرة ويكون الرقم الأيدروجينى للمحلول يساوى ٧٠ فإذا استخدم دليل الميثيل البرتقالى الذى يتغير لونه عند رقم أيدروجينى ٤ فإن الوسط سوف يحتوى على زيادة من الحمض عن الكمية المكافئة ويكون خطأ الدليل:

الخطأ % (لأيون الهيدروجين) =

 $(10-4 \times 2V_1/10-1 \times V_1) \times 100 = -0.2 \%$

حيث V_2, V_1 هما حجم المحلول المعاير قبل المعايرة وبعدها وعند استخدام دليل الفينولفثالين الذي يغير لونه عند رقم أيدروجيني ٩ فإن الوسط سوف يحتوى على زيادة من القلوى عن الكمية المكافئة ويكون خطأ الدليل:

= (لأيون الهيدروكسيل) = الخطأ % (لأيون الهيدروكسيل) = [10-(14-9) x 2V₁ / 10-2 x V₁] x 100 = + 0.02 %

وبذلك يفضل استخدام دليل الفينولفثالين في هذه الحالة نظراً الصغر الخطأ.

ويعرض الجدول رقم ((1-3)) بعض الأدلة المستخدمة في تفاعلات التعاد، ل بينما يعرض الجدول رقم ((1-0)) بعض أدلة التلألؤ المستخدمة في التعاد، ل في حين يعرض الجدول رقم ((1-1)) بعض الأدلة المستخدمة في تفاعلات الأكسدة والإخترا، لكما يعرض الجدول رقم ((1-1)) بعض ادلة الادمصاص المستخدمة في تفاعلات الترسيب.

جدول رقم (١-٤) بعض الأدلة المستخدمة في تفاعلات التعادل

اللون في الوسط القاعدي	اللون في الوسط الحامضي	مدی pH	الدليل
أزرق	أصفر	0.1 - 2.0	Crystal violet
أصفر	أحمر	1.2-2.8	Thymol Blue
أصفر	أحمر	2.9-4.0	Methyl yellow
برتقالى	أحمر	3.1-4.4	Methyl orange
بنفسجى	أصفر	3.0-4.6	Bromphenol blue
أزرق	أصفر	4.0-5.6	Bromcresol green
أصفر	أحمر	4.4-6.2	Methyl red
قر مز <i>ی</i>	أصفر	5.2-6.8	Bromcresol purple
أزرق	أصفر	6.2-7.6	Bromphenol blue
أزرق	أصفر	8.0-9.6	Thymol blue
أحمر	لا لون	8.0-10.0	Phenolphthalein
أزرق	أصفر	0.1 - 2.0	Crystal violet
N		Meth	yl orange
HO	ОН	Pheno	lphthalein

جدول رقم (١-٥) بعض أدلة التلألؤ المستخدمة في تفاعلات التعادل

اللون فى الوسط القلوى	اللون فى الوسط الحامضى	рН مدی	الدليل
أزرق متلألئ	لا لون	8.5 – 9.5	2-Naphthol -3,6-disulfonic acid
أزرق	لا لون	3.5 – 4.5	Chromotropic acid
أخضر	زرق	12.0 - 13.0	Naphthionic acid
أزرق	لا لون	2.5 - 3.5	Salicylic acid
أصفر مخضر متلألئ	لا لون	10.0 - 14.0	Eosin B
أخضر مصفر	أحمر مصفر	1.0 – 3.5	Eosin Y
أخضر	لا لون	4.0 – 4.5	Fluoroscein sodium

جدول رقم (١-٦) بعض الأدلة المستخدمة في تفاعلات الاكسدة والإختزال

اللون في الوسط	اللون في الوسط	لتأكسد	جهد اا	
المختزل	المؤكسد	pH = 7	pH = 0	الدنيل
لا لون	بنفسجى محمر	-0,29	+0.24	Neutral red
لا لون	بنفسجی مزرق	-0.29	+0.24	Safranine
أصفر	أزرق	-0.11	+0.29	Indigo carmine
لا لون	أزرق	+0.01	+0.53	Methylene blue
لا لون	أزرق	+0.23	+0.67	2,6-Dichloroindophenol
لا لون	بنفسجی مزرق	-	+0.76	Diphenylamine
برتقالي محمر	أزرق	+1.06	+1.14	o-Phenanthroline
J	I	Diphenylamine	•	
		o-Phenanthroli	ne	

جدول رقم (۱-۷)	
بعض أدلة الادمصاص المستخدمة في تفاعلات الترسيب	

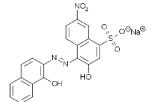
الإستخدام في تقدير	الدليل		
Bromids, iodides	Eosine B		
Bromine, peroxide	Fluorescein acid		
Chloride, bromide, iodide	Fluorescein sodium		
Nitrates	Alizarin saturated		
Br omide, chloride	Bromophenol blue		
СООН	Fluorescein		
C00-	Eosin Y Eosin B (NO2 instead of Br)		
O-Br Br			

بعض الأدلة المستخدمة في المعايرة باستخدام تفاعلات الترسيب:

- Sodium alizarinsulfonate
- Bromophenol blue
- Bromophenol blue sodium salt
- Ferric ammonium sulfate
- Potassium chromate

بعض الأدلة المستخدمة في المعايرة باستخدام تفاعلات تكوين المتراكبات:

- Eriochrome black T
- Murexide
- Morin
- Eriochromocyanine
- Hematoxylin
- Sym.Diphenylcarbazide
- Xylenol Orange



Eriochrome black T

$$0 \xrightarrow{HN} N \xrightarrow{N} N \xrightarrow{NH} 0$$

Murexide

المحاليل المنظمة Buffer Solutions

هي محاليل لها القدرة على مقاومة التغير في الرقم الأيدروجيني للمحاليل عند إضافة حجوم صغيرة من الأحماض أو القاويات مما يحافظ على ثبات الرقم الأيدروجيني، والمحلول المنظم يتكون من مخلوط من حمض ضعيف واحد أملاحه بتركيز محدد ويمكن استخدام العلاقة الآتية في تحديد كمية الحمض وملحه اللازمة لتحضير محلول منظم ذو رقم أيدروجيني معين. pH = pKa + log [A-]/[HA]

حيث:

pKa هي ثابت تأين الحمض.

[AH] تركيز الحامض.

[-A] تركيز ملح الحمض.

ومن المحاليل المنظمة شيوعاً محاليل الخلات والفوسفات والسترات أكثر

والبورات والكربونات.

ويوضح الجدول رقم ($-\Lambda$) ثابت تأين بعض الأحماض الضعيفة المستخدمة في تحضير بعض المحاليل المنظمة شائعة الإستخدام، ويوضح الجدول رقم ($-\Psi$) ثابت تأين بعض القلويات والقواعد الضعيفة المستخدمة في تحضير بعض المخاليل المنظمة شائعة الإستخدام.

جدول رقم (١-٨)
ثابت تأين بعض الأحماض الضعيفة المستخدمة
في تحضير بعض المحاليل المنظمة شائعة الاستخدام

Ka	pKa ثابت التأين	الحمض
1.75 x 10 ⁻⁵	4.75	Acetic acid
7.54x 10 ⁻³	2.12	Phoshoric acid
6.23×10^{-8}	7.20	
4.78×10^{-13}	12.32	
4.47x 10 ⁻⁷	6.35	Carbonic acid
5.62x10 ⁻¹¹	10.25	
8.7x 10 ⁻⁴	3.1	Citric acid
1.8×10^{-5}	4.7	
3.9×10^{-7}	6.4	
5.8x10 ⁻¹⁰	9.24	Boric acid
5.01×10^{-2}	1.30	Oxalic acid
5.13×10^{-5}	4.29	

جدول رقم (١-٩)
ثابت تأين بعض القلويات والقواعد الضعيفة المستخدمة
في تحضير بعض المحاليل المنظمة شائعة الاستخدام

K _b	ثابت التأين pK _b	القلوى او القاعدى
1.75x10 ⁻⁵	4.76	Ammonia
1.07×10^{-9}	8.97	Pyridine
6.6x10 ⁻⁹	8.18	Hydroxylamine
6.53×10^{-9}	3.18	Triethylamine

الرقم الأيدروجينى يعرف الرقم الأيدروجينى بأنه يساوى: [+H] pH = -log وتركيز الأيدروجين للأحماض والقلويات يعبر عنه بالمولر، والأحماض القوية مثل الأيدروكلوريك والكبريتيك القوية والضعيفة والنيتريك تتأين تأينا كاملا ويكون تركيز الحمض بالمولر هو نفسه تركيز أيون الأيدروجين.

وعلیه فإن محلول حامض أیدرو کلوریك ترکیزة $^{-7}$ ۱۰ \times ۲ مولار یکون رقمه الأیدروجینی کما یلی:

[H+] =
$$2.0 \times 10^{-3} \text{ M}$$

pH = $-\log (2.0 \times 10^{-3})$
= $3 - \log 2.0$
= $3 - 0.3 = 2.70$

ويمكن أيضاً حساب الرقم الأيدروجيني للقلويات القوية كاملة التأين بنفس الطريقة مع الأخذ في الاعتبار أن:

$$pH + pOH = 14.00$$

ولحساب الرقم الأيدروجيني لمحلول هيدروكسيد صوديوم بتركيز $^{-1}$ × ۲ × نفإن:

[pOH] =
$$2.0 \times 10^{-3} \text{ M}$$

[pOH] = $-\log (2.0 \times 10^{-3})$
= $3 - \log 2.0$
= $3 - 0.3 = 2.70$
pH = $14.00 - 2.7 = 11.3$

أما الأحماض والقلويات الضعيفة مثل حمض الخليك والأمونيا فتحسب أرقامها الأيدروجينية على النحو التالى:

حمض الخليك:

$$HA = H^+ + A^-$$

 $HA-x \quad x \quad x$
 $K = [x][x]/[HA-x]$

الأمونيا:

$$A-OH = A^+ + OH^-$$

 $A-OH-x x x x$
 $K = [x][x]/[A-OH-x]$

حيث x هي مقدار ما يتفكك من الحمض أو القلوى وهي كمية ضئيلة، وكذلك فإن تركيز أيون الأيدروجين أو الهيدروكسيل يساوى أيون الحمض أو القاعدة على الترتيب، نظرًا لأن ثابت تفكك حمض الخليك يساوى ثابت تفكك و

الأمونيا كما هو مبين من الجدولين السابقين وهو $1.75 \times ^{5}$ 10 فتكون العلاقة على النحو التالى:

$$K = [x]^2/[HA-x] = 1.75 \times 10^{-5}$$

 $K = [x]^2/[AOH-x] = 1.75 \times 10^{-5}$

ولحساب الرقم الأيدروجيني لمحلول حمض الخليك ومحلول أمونيا تركيز كل منهما $1.00 \times 10^{-3} \, \mathrm{M}$

$$1.75 \times 10^{-5} = x^2 / 1.00 \times 10^{-3}$$

 $x = 1.32 \times 10^{-4} M$ [H or OH]

ويكون الرقم الأيدروجيني لحمض الخليك هو:

$$pH = -log 1.32 \times 10^{-4} = 3.88$$

أما بالنسبة للأمونيا فان

$$pOH = -log 1.32 \times 10^{-4} = 3.88$$

وبذلك فالرقم الأيدروجيني للآمونيا هو:

$$pH = 14.00 - 3.88 = 10.12$$

نعرض فيما يلى بعض العلاقات المستخدمة في التحاليل الكيميائية الآتية: التحليل الحجمى، والتحليل الطيفى، والتحليل الجهدى، والتحليل بالتوصيل

بعض العلاقات نعرض في الرياضية في النحليل الديميائية الكهربي،

Volumetric analysis التحليل الحجمي

$$N \times V = N' \times V'$$

 $mg = Eq.wt \times N \times V$

حيث:

N و V هما العيارية والحجم.

Eq.wt هو الوزن المكافئ.

mg هو الكتلة بالميللجر امات.

التحليل الطيفي Spectrophotometric analysis

 $A = \varepsilon \times C \times L$

 $mg/ml = \frac{A \times MW}{L \times \varepsilon}$

 $A = 2 - \log (\%T)$

حيث:

A = كثافة الامتصاص.

Molar absorpitivity الجزئي = الامتصاص الجزئي

C = التركيز الجزيئي.

L = طول مسار الضوء في الخلية المستخدمة.

MW = الوزن الجزيئي.

mg/ml = التركيز بالماليجرامات في المالياتر الواحد.

- النسبة المئوية للعتامة المقاسة.

التحليل الجهدي Potentiometric analysis

$$E = E^{o} \pm \frac{RT}{nF} \log C$$

$$E = E^{o} \pm S \log C$$

حيث:

- E القوة الدافعة الكهربية للخلية.
 - E° = جهد القطب القياسي.
 - R = ثابت الغاز ات.
 - T = c(x) = c(x)
- n = عدد الإليكترونات المفقودة أو المكتسبة.
 - - C = التركيز

التحليل بالتوصيل الكهربي Conductometric analysis

$$G = \frac{1}{R} = K \frac{A}{L}$$

$$A = 1000 \quad \frac{K}{C}$$

حيث:

- Conductance هو التوصيل الكهربي = ه
 - R = |A| = R
 - A = مساحة المقطع.
 - \perp = deb lhae \perp
- Equivalent conductance التوصيل المكافئ = A
 - Specific conductance = التوصيل النوعي S
 - = التركيز (مكافئ لكل سم $^{"}$).