

الجدول (١): أمثلة عن كيفية حساب المعامل الوزني

المادة المراد تقديرها	المادة الموزونة	المعامل الوزني
Cl^-	$AgCl$	$\frac{Cl^-}{AgCl}$
Fe^{3+}	Fe_2O_3	$\frac{2 \times Fe}{Fe_2O_3}$
HgO	$Hg_5(IO_6)_2$	$\frac{5 \times HgO}{Hg_5(IO_6)_2}$

٢.٦ تقدير كمية المادة المراد تقديرها:

تحسب كمية المادة المراد تقديرها كالآتي:

$$\text{Weight of analyzed substance (g)} = GF \times \text{weight of precipitate (g)}$$

٣.٦ طريقة حساب النسبة المئوية للمادة المراد تقديرها:

تحسب النسبة المئوية للمادة المراد تقديرها كالآتي:

$$\text{Weight \% of analyzed substance} = \frac{GF \times \text{weight of precipitate (g)}}{\text{weight of sample (g)}} \times 100$$

تمرين: احسب وزن أيون الكلوريد في 0.204 جرام من راسب كلوريد الفضة ($AgCl$) علما بأن الوزن الجزيئي لـ $AgCl$ يساوي 143.3 و الوزن الذري لـ Cl يساوي 35.5 و وزن العينة يساوي 0.5 جرام ثم احسب النسبة المئوية للكلوريد في العينة.

$$GF = \frac{35.5}{143.3}$$

$$GF = 0.2478$$

$$\text{Weight of Cl}^- = 0.2478 \times 0.204$$

$$\text{Weight of Cl}^- = 0.05 \text{ g}$$

$$\text{Cl}^- (\%) = \frac{0.2478 \times 0.204}{0.5} \times 100 = 10.11\%$$

أساسيات الكيمياء التحليلية

مبادئ التحليل النوعي النظرية



أن يكون الطالب قادرا على وصف الأسس النظرية للتحليل النوعي.

الأهداف:

عندما تكتمل هذه الوحدة يكون لديك القدرة على:
وصف طرق تكوين الرواسب لكاتيونات المجموعات الأولى إلى الخامسة.
وصف كيفية إذابة الرواسب.

الوقت المتوقع:

٦ ساعات.

متطلبات الجدارة:

١. معرفة ما سبق دراسته في "جميع الحقائق السابقة".
٢. مراجعة قاعدة حاصل الإذابة.
٣. مراجعة قانون الاتزان الكيميائي.



١. مقدمة:

إن الضرورة تستدعي إلى التعرف على المواد الكيميائية في مجالات متعددة كالزراعة والصناعة والصحة والبيئة. و فرع الكيمياء المتخصص في التعرف على مكونات المواد هو التحليل النوعي الذي يهتم بالمبادئ النظرية والخطوات العملية وجميع التقنيات التي تستخدم للتعرف على مكونات المادة عناصر كانت أو مركبات نقية بسيطة أو خليط.

إن العمليات التي تُتبع في التحاليل النوعية قد تكون سهلة نسبيا مثل التعرف على الأيونات غير العضوية الشائعة، وقد تكون في منتهى التعقيد مثل التحليل النوعي الدقيق للسبائك والمعادن والخامات والمنتجات الصناعية والطبيعية وغيرها من المخاليط المعقدة. و يستخدم الدارس للتحاليل الكيميائية النوعية، بصورة أساسية، حاسة البصر للاستدلال على حدوث التفاعلات الكيميائية و ذلك بمشاهدة تكوين الرواسب في محاليل الاختبار أو تغير ألوانها أو تصاعد الغازات الملونة أو عديمة اللون منها. وقد تستخدم حاسة الشم ولكن بحذر شديد للتعرف على هذه الغازات المتصاعدة.

الهدف الأساسي من هذه الوحدة هو تعريف الطالب بالأسس النظرية للتحليل النوعي.

٢. قاعدة حاصل الإذابة Solubility product rule:

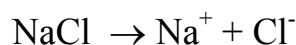
راجع "قاعدة حاصل الإذابة" (الوحدة الثالثة).

٣. تأثير الأيون المشترك Common ion effect:

نفترض أن لدينا مركب كلوريد الفضة AgCl في اتزان كيميائي مع أيوناته (في ماء مقطر):



أضيف لهذا المحلول ملح كلوريد الصوديوم NaCl.



بسبب إضافة كلوريد الصوديوم، يزداد تركيز الكلوريد في التفاعل العكسي (1) الذي يندفع من اليمين إلى اليسار مسببا بذلك زيادة تركيز كلوريد الفضة غير المتفكك. الأيون Cl^- في هذا المثال يسمى بالأيون المشترك.

مثال:

احسب الذوبانية S لمركب يوديد الرصاص PbI_2 بعد إذابته في محلول نترات الرصاص $Pb(NO_3)_2$ تركيزه 0.1 مولار. $K_{sp}(PbI_2) = 1.4 \times 10^{-8}$.

الحل:

التركيز في محلول نترات الرصاص بعد إضافة يوديد الرصاص	التركيز المضافة من يوديد الرصاص	التركيز قبل إضافة يوديد الرصاص	
$0.1+S \approx 0.1^*$	$+S$	0.1	Pb^{2+}
$2S$	$+2S$	0.0	I^-

* هنا نفترض أن S صغير جدا مقارنة مع 0.1.

حسب قاعدة حاصل الإذابة $K_{sp}(PbI_2)$ يساوي:

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

نعوض K_{sp} و تركيز كل من Pb^{2+} و I^- من الجدول أعلاه:

$$K_{sp} = (0.1)(2S)^2 = 1.4 \times 10^{-8}$$

$$4S^2 = 1.4 \times 10^{-7}$$

$$S^2 = 3.5 \times 10^{-8}$$

$$S = 1.9 \times 10^{-4} \text{ M}$$

٤. تكوين الرواسب: Formation of precipitates

نستخلص من قاعدة حاصل الإذابة أن تكوين راسب يحدث في حالة كون قيمة حاصل ضرب

Remove Watermark Now

تراكيز الأيونات الذائبة أعلى من قيمة ثابت حاصل الإذابة K_{sp} .

$$[A^{m+}]^a \times [B^{n-}]^b > K_{sp}$$

مثال: هل يترسب كلوريد الفضة (عند 25 درجة مئوية) إذا كان تركيز كل من Ag^+ و Cl^- يساوي 1×10^{-4} مولار.

الحل:

من الملحق (١) نجد أن $K_{spAgCl} = 1.7 \times 10^{-10}$ عند 25 درجة مئوية.

$$[Ag^+] \times [Cl^-] = (1 \times 10^{-4}) \times (1 \times 10^{-4})$$

$$[Ag^+] \times [Cl^-] = 1 \times 10^{-8}$$

بما أن قيمة $[Ag^+] \times [Cl^-]$ أعلى من K_{spAgCl} ، يحدث ترسيب لكلوريد الفضة.

٤ - ١ ترسيب الكلوريدات: Precipitation of chlorides

يستخدم حمض الهيدروكلوريد المخفف لترسيب كلوريدات فلزات المجموعة الأولى: Pb^{2+} , Ag^+ , Hg_2^{2+} .

مثال : ترسيب الفضة.

نعلم من الملحق (١) أن ثابت حاصل الإذابة لكلوريد الفضة يساوي 1.7×10^{-10} و لكي يترسب أيون الفضة

على شكل كلوريد يجب أن يكون $[Ag^+] \times [Cl^-]$ أكبر من 1.7×10^{-10} .

نفترض أننا أضفنا كمية من HCl المخفف إلى 0.1 مولار من أيونات الفضة حتى أصبح تركيز أيونات

Cl^- يساوي 0.01 مولار. في هذا المثال أيون الكلوريد هو الأيون المشترك.

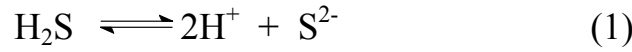
نحسب $K(Ag^+, Cl^-)$:

$$K(\text{Ag}^+, \text{Cl}^-) = [\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-] = 0.1 \times 0.01$$
$$K(\text{Ag}^+, \text{Cl}^-) = 1 \times 10^{-3}$$

نجد أن $K(\text{Ag}^+, \text{Cl}^-) > K_{sp}(\text{AgCl})$ وبالتالي نستنتج أنه يحدث ترسيب لأيون الفضة.

٢.٤ ترسيب الكبريتيدات: Precipitation of sulfides

يستخدم كبريتيد الهيدروجين لترسيب كاتيونات المجموعة الثانية Cu^{2+} , Cd^{2+} , As^{3+} , Sb^{3+} , Sn^{4+} , Hg^{2+} , Bi^{3+} في وسط حامضي كما يستخدم كذلك لترسيب كاتيونات المجموعة الرابعة Zn^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} في وسط قاعدي. يتفكك كبريتيد الهيدروجين H_2S كالآتي:



ثابت التفكك لـ H_2S يساوي:

$$K = \frac{[\text{H}^+]^2 \times [\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} \quad (2)$$

لقد وجد أن K يساوي 1.1×10^{-22} كما أن تركيز المحلول المشبع لكبريتيد الهيدروجين عند درجة حرارة 25 درجة مئوية يساوي 0.1 مولار.

$$K = \frac{[\text{H}^+]^2 \times [\text{S}^{2-}]}{0.1} = 1.1 \times 10^{-22}$$

$$[\text{H}^+]^2 \times [\text{S}^{2-}] = 1.1 \times 10^{-23}$$

نجد أن $[\text{S}^{2-}]$ يساوي:

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{1.1 \times 10^{-23}}{[\text{H}^+]^2} \quad (3)$$

و يظهر واضح من المعادلة السابقة أن تركيز S^{2-} يزداد حين ينخفض تركيز H^+ و ينخفض عندما يزداد تركيز H^+ .

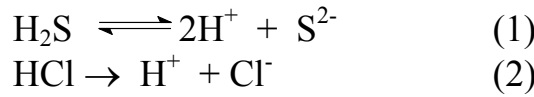
٤. ٢. ١ ترسيب كاتيونات المجموعة الثانية:

لكي تترسب كاتيونات المجموعة الثانية يجب تخفيض تركيز S^{2-} لأن ثابت حاصل الإذابة لكبريتيدات هذه المجموعة صغيرة جدا:

مثال:

$$\begin{aligned}K_{sp}(CdS) &= 1 \times 10^{-28} \\K_{sp}(Bi_2S_3) &= 1 \times 10^{-97} \\K_{sp}(CuS) &= 9 \times 10^{-36} \\K_{sp}(HgS) &= 4 \times 10^{-53}\end{aligned}$$

يتم ترسيب كاتيونات هذه المجموعة بإضافة HCl المخفف.



حسب مبدأ لي شاتيليه Le Chatelier Principle، عند إضافة HCl المخفف يزداد تركيز H^+ و يندفع التفاعل من اليمين إلى اليسار، في التفاعل (١)، و ينخفض تركيز أيون الكبريتيد. سنشرح فيما يلي سبب تخفيض تركيز S^{2-} . لنفترض أن تركيز المحلول أصبح يساوي 0.3 مولار بعد إضافة الكاشف HCl. نجد أن تركيز S^{2-} في المعادلة (3) يساوي:

$$\begin{aligned}[S^{2-}] &= \frac{1.1 \times 10^{-23}}{0.3^2} \\[S^{2-}] &= 1.2 \times 10^{-22}\end{aligned}$$

نحسب حاصل ضرب تراكيز كبريتيدات لفلزات المجموعة الثانية علما بأن، من التجارب التطبيقية، عند ترسيب فلزات هذه المجموعة يكون تركيز الفلز أقل من 1.0×10^{-4} مولار. نفترض أن M^{2+} هو الفلز المترسب و MS هو كبريتيد هذا الفلز: