

الأهداف

في نهاية دراسة الطالب لباب التحليل الكيميائي ينبغي أن يكون قادراً على أن :

- يتذكر المفاهيم والقوانين السابق دراستها والمرتبطة بموضوعات باقى الأبواب.

- يشرح مفهوم التحليل الكيميائي وأنواعه.
- يتعرف أنواع التحليل الكمي الوصفي.
- يكتسب مهارة الكشف عن بعض الشقوق الحامضية.
- يكتسب مهارة الكشف عن بعض الشقوق القاعدية.
- يتعرف أنواع التحليل الكمي الحجمي.
- يتعرف أنواع التحليل الكمي الكتلي.
- يجرى تجربة تعادل حمض قوى وقلوى قوى باستخدام دليل مناسب.
- يقارن بين الأدلة الكيميائية واستخداماتها.
- يكتسب مهارة الدقة فى استخدام الأدوات العملية.
- يقدر أهمية «دراسة التحليل الكيميائي» للفرد والمجتمع.
- يكون اتجاهها إيجابياً نحو تكامل الرياضيات والعلوم معاً.

تراكم معرفى

مراجعة المفاهيم والقوانين التى سبق دراستها فى الصفين الأول والثانى الثانوى، ولها علاقة بباقى أبواب الكتاب.

* **المول** هو كمية المادة التى تحتوى على عدد أفوجادرو من الجسيمات (جزيئات أو ذرات أو أيونات أو وحدات صيغة أو إلكترونات).



«يلزم 3 مول من الإلكترونات لاختزال 1 مول من أيونات Al^{3+} لتكوين 1 مول من ذرات Al»

* **الكتلة المولية (g)** = مجموع الكتل الذرية للعناصر الداخلة فى تركيب الجزيء أو وحدة الصيغة، مقدرة بوحدة الجرام.

$$\text{عدد المولات (mol)} = \frac{\text{كتلة المادة (g)}}{\text{الكتلة المولية (g/mol)}}$$

$$\text{عدد الجزيئات} = \text{عدد مولات الجزيئات} \times \text{عدد أفوجادرو}$$

$$(\text{أو الذرات أو الأيونات}) \quad (6.02 \times 10^{23})$$

$$\text{حجم الغاز (L)} = \text{عدد مولات الغاز (mol)} \times 22.4 \text{ (L/mol)} \quad (\text{at STP})$$

$$\text{كثافة الغاز (g/L)} = \frac{\text{الكتلة المولية (g/mol)}}{22.4 \text{ (L/mol)}} \quad (\text{at STP})$$

$$\text{التركيز المولارى (M)} = \frac{\text{عدد المولات (mol)}}{\text{حجم المحلول (L)}}$$

$$\text{النسبة المئوية الكتلية لعنصر فى مركب (g/g\%)} = 100 \times \frac{\text{كتلة العنصر فى مول من المركب}}{\text{الكتلة المولية للمركب}}$$

$$\text{النسبة المئوية الكتلية لمركب فى عينة غير نقية} = 100 \times \frac{\text{كتلة المركب فى العينة}}{\text{كتلة العينة غيرالنقية}}$$

Chemical Analysis

التحليل الكيميائي

يعتبر التحليل الكيميائي أحد فروع علم الكيمياء الهامة الذي ساهم بدور كبير في تقدم هذا العلم، كما لعب دوراً كبيراً في تطور المجالات العلمية المختلفة مثل الطب، والزراعة والصناعات الغذائية والبيئية ... وغيرها.

ففى مجال الطب : يعتمد تشخيص الأمراض على التحليل الكيميائي فتقدير نسب السكر والزلال والبولينا والكوليسترول وغيرها تسهل مهمة الطبيب فى التشخيص والعلاج، وكذلك تقدير كمية المكونات الفعالة فى الدواء.

وفى مجال الزراعة : يعتمد تحسين خواص التربة وبالتالي المحاصيل على التحاليل الكيميائية التى تجرى على التربة لمعرفة خواصها، من حيث الحموضة والقاعدية، ونوع ونسب العناصر الموجودة بها، وبالتالي يمكن معالجتها بإضافة الأسمدة المناسبة.

وفى مجال الصناعة : لا توجد صناعة إلا وكان التحليل الكيميائي للخامات والمنتجات مستخدماً فيها لتحديد مدى مطابقتها للمواصفات القياسية.

وفى مجال خدمة البيئة : معرفة وقياس محتوى المياه والأغذية من الملوثات البيئية الضارة وكذلك نسب غازات أول أكسيد الكربون وثانى أكسيد الكبريت وأكاسيد النيتروجين فى الجو.

وهناك من الأمثلة العديدة التى لا يتسع المجال لحصرها التى تقوم أساساً على التحليل الكيميائي الذى يدرس التركيب الكيميائي للمواد

أنواع التحليل الكيميائي :

لو أن لديك عينة من مادة ما يراد تحليلها كيميائياً فيجب التعرف على نوع العناصر المكونة لها ونسبة كل عنصر وكيف تترايط هذه العناصر مع بعضها إلى أن تصل إلى الصيغة الجزيئية للمادة، أو لمجموعة المركبات المكونة للمادة إن كانت مخلوطاً. ويتم التحليل الكيميائي للمادة بنوعين من التحليل :

١- التحليل الوصفي (الكيفي) : Qualitative Analysis

يهدف إلى التعرف على مكونات المادة سواء كانت نقية (ملحاً بسيطاً) أو مخلوطاً من عدة مواد.

٢- التحليل الكمي : Quantitative Analysis

يهدف إلى تقدير نسبة كل مكون من المكونات الأساسية للمادة.

ولابد من إجراء عمليات التحليل الكيفي أولاً للتعرف على مكونات المادة حتى يمكن اختيار أنسب الطرق لتحليلها كميًا.

أولاً التحليل الكيميائي الوصفي (الكيفي أو النوعي) Qualitative Chemical Analysis

ذكرنا أن التحليل الوصفي يهدف إلى التعرف على مكونات المادة سواء كانت مادة نقية أو مخلوطاً من عدة مواد. فإذا كانت مادة نقية فإنه يمكن التعرف عليها من ثوابتها الفيزيائية مثل درجة الانصهار ودرجة الغليان والكتلة المولية .. إلخ.

وإذا كانت مخلوطاً فيجب أولاً إجراء فصل المواد النقية كل على حدة ثم كشف عنها بالطرق الكيميائية باستخدام الكواشف المناسبة.

وعلى ذلك فالتحليل الكيميائي الوصفي : عبارة عن سلسلة من التفاعلات المختارة المناسبة تجرى للكشف عن نوع المكونات الأساسية لمادة على أساس التغيرات الحادثة فى هذه التفاعلات. ويضم التحليل الكيميائي الوصفي فرعين :



أ- تحليل المركبات العضوية :

يتم فيها الكشف عن العناصر والمجموعات الوظيفية الموجودة بغرض التعرف على المركب.

ب- تحليل المركبات غير العضوية :

يتم فيها التعرف على الأيونات التي يتكون منها المركب غير العضوي، ويشمل الكشف عن الكاتيونات (الشق القاعدي) والأيونات (الشق الحامضي).

وسنكتفى في دراسة التحليل الوصفي على الكشف عن الكاتيونات والأيونات في المركبات غير العضوية.

أ الكشف عن الأيونات (الشق الحامضي)

يمكن تقسيم الأيونات إلى ثلاثة مجموعات لكل منها كاشف معين وهذه المجموعات هي :

١- مجموعة أيونات حمض الهيدروكلوريك المخفف.

٢- مجموعة أيونات حمض الكبريتيك المركز.

٣- مجموعة أيونات محلول كلوريد الباريوم.

١- مجموعة أيونات حمض الهيدروكلوريك المخفف

وتشمل هذه المجموعة أيونات الكربونات CO_3^{2-} ، والبيكربونات HCO_3^- ، والكبريتيت SO_3^{2-} ، والكبريتيد S^{2-} والثيوكبريتات $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ والنتريت NO_2^- . ويعتمد أساس هذا الكشف على أن حمض الهيدروكلوريك أثبت من الأحماض التي اشتقت منها هذه الأيونات وعند تفاعل الحمض مع أملاح هذه الأيونات فإن الحمض الأكثر ثباتاً يطرد هذه الأحماض الأقل ثباتاً والسهولة التطاير أو الانحلال على هيئة غازات يمكن التعرف عليها بالكاشف المناسب ويفضل التسخين الهين الذي يساعد على طرد الغازات. ويوضح الجدول التالي النواتج الغازية الناتجة من فعل حمض الهيدروكلوريك المخفف على هذه الأيونات والكشف عنها.

١- مجموعة حمض الهيدروكلوريك المخفف :

التجربة الأساسية : الملح الصلب + حمض الهيدروكلوريك المخفف

الأيون	رمزه	الغاز الناتج والكشف عنه	تجارب تأكيدية للأيون
(١) الكربونات	CO_3^{2-}	$\text{Na}_2\text{CO}_{3(s)} + 2\text{HCl}_{(aq)} \longrightarrow 2\text{NaCl}_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} + \text{CO}_{2(g)}$ <p>يحدث فوران ويتصاعد غاز ثاني أكسيد الكربون الذي يعكر ماء الجير الرائق.</p> $\text{CO}_{2(g)} + \text{Ca}(\text{OH})_{2(aq)} \xrightarrow{\text{S.T}} \text{CaCO}_{3(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$ <p>يمرر الغاز لفترة قصيرة short time حتى لا تتحول كربونات الكالسيوم إلى بيكربونات الكالسيوم فيختفي الراسب.</p>	<p>* محلول الملح + محلول كبريتات الماغنسيوم يتكون راسب أبيض على البارد يذوب في حمض الهيدروكلوريك.</p> $\text{Na}_2\text{CO}_{3(aq)} + \text{MgSO}_{4(aq)} \longrightarrow \text{Na}_2\text{SO}_{4(aq)} + \text{MgCO}_{3(s)}$ $\text{MgCO}_{3(s)} + 2\text{HCl}_{(aq)} \longrightarrow \text{MgCl}_{2(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} + \text{CO}_{2(g)}$ <p>ملحوظة :</p> <p>جميع كربونات الفلزات لا تذوب في الماء، عدا كربونات الصوديوم والبوتاسيوم والأمونيوم، وتذوب جميعها في الأحماض.</p>

الباب الثاني : التحليل الكيميائي

<p>* محلول الملح + محلول كبريتات الماغنسيوم يتكوّن راسب أبيض بعد التسخين.</p> $2\text{NaHCO}_{3(aq)} + \text{MgSO}_{4(aq)} \longrightarrow \text{Na}_2\text{SO}_{4(aq)} + \text{Mg}(\text{HCO}_3)_{2(aq)}$ $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_{2(aq)} \xrightarrow{\Delta} \text{MgCO}_{3(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} + \text{CO}_{2(g)}$	$\text{NaHCO}_{3(s)} + \text{HCl}_{(aq)} \longrightarrow \text{NaCl}_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} + \text{CO}_{2(g)}$ <p>يتصاعد غاز ثاني أكسيد الكربون الذي يعكر ماء الجير الراق.</p> <p>ملحوظة</p> <p>جميع البيكربونات قابلة للذوبان في الماء.</p>	HCO_3^-	(٢) البيكربونات
<p>* محلول الملح + محلول نترات الفضة يتكوّن راسب أبيض يسود بالتسخين</p> $\text{Na}_2\text{SO}_{3(aq)} + 2\text{AgNO}_{3(aq)} \longrightarrow \text{Ag}_2\text{SO}_{3(s)} + 2\text{NaNO}_{3(aq)}$	$\text{Na}_2\text{SO}_{3(s)} + 2\text{HCl}_{(aq)} \longrightarrow 2\text{NaCl}_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} + \text{SO}_{2(g)}$ <p>يتصاعد غاز ثاني أكسيد الكبريت ذي الرائحة النفاذة والذي يخضر ورقة مبللة. بمحلول ثاني كرومات البوتاسيوم المحمضة بحمض الكبريتيك المركز.</p> $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_{7(aq)} + 3\text{SO}_{2(g)} + \text{H}_2\text{SO}_{4(aq)} \longrightarrow \text{K}_2\text{SO}_{4(aq)} + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_{3(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$	SO_3^{2-}	(٣) الكبريتيت
<p>* محلول الملح + محلول نترات الفضة يتكوّن راسب أسود من كبريتيد الفضة</p> $\text{Na}_2\text{S}_{(aq)} + 2\text{AgNO}_{3(aq)} \longrightarrow 2\text{NaNO}_{3(aq)} + \text{Ag}_2\text{S}_{(s)}$	$\text{Na}_2\text{S}_{(s)} + 2\text{HCl}_{(aq)} \longrightarrow 2\text{NaCl}_{(aq)} + \text{H}_2\text{S}_{(g)}$ <p>يتصاعد غاز كبريتيد الهيدروجين ذي الرائحة الكريهة والذي يسود ورقة مبللة. بمحلول أسيتات الرصاص (II).</p> $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}_{(aq)} + \text{H}_2\text{S}_{(g)} \longrightarrow 2\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)} + \text{PbS}_{(s)}$	S^{2-}	(٤) الكبريتيد
<p>* محلول الملح + محلول اليود يزول لون اليود البنى.</p> $2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_{3(aq)} + \text{I}_{2(aq)} \longrightarrow \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_{6(aq)} + 2\text{NaI}_{(aq)}$ <p>(رباعي ثيونات الصوديوم)</p>	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_{3(s)} + 2\text{HCl}_{(aq)} \longrightarrow 2\text{NaCl}_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} + \text{SO}_{2(g)} + \text{S}_{(s)}$ <p>يتصاعد غاز ثاني أكسيد الكبريت ويظهر راسب أصفر نتيجة لتعلق الكبريت في المحلول.</p>	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	(٥) الثيوكبريتات



<p>* محلول الملح + محلول برمنجنات البوتاسيوم المحمضة بحمض الكبريتيك المركز يزول اللون البنفسجي للبرمنجنات.</p> $5\text{NaNO}_{2(aq)} + 2\text{KMnO}_{4(aq)} + 3\text{H}_2\text{SO}_{4(aq)} \longrightarrow 5\text{NaNO}_{3(aq)} + \text{K}_2\text{SO}_{4(aq)} + 2\text{MnSO}_{4(aq)} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$	$\text{NaNO}_{2(s)} + \text{HCl}_{(aq)} \longrightarrow \text{NaCl}_{(aq)} + \text{HNO}_{2(aq)}$ $3\text{HNO}_{2(aq)} \longrightarrow \text{HNO}_{3(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(\ell)} + 2\text{NO}_{(g)}$ <p>يتصاعد غاز أكسيد النيتريك عديم اللون الذي يتحول عند فوهة الأنبوبة إلى اللون البني المحمر</p> $2\text{NO}_{(g)} + \text{O}_{2(g)} \longrightarrow 2\text{NO}_{2(g)}$	NO_2^-	(٦) النيتريت
--	---	-----------------	--------------

٢- مجموعة حمض الكبريتيك المركز

* تشمل هذه المجموعة الأنيونات الآتية :

الكلوريد (Cl^-) - البروميد (Br^-) - اليوديد (I^-) - النيترات (NO_3^-)

يعتمد الكشف على أن حمض الكبريتيك المركز أكثر ثباتاً من الأحماض التي تشتق منها هذه الأنيونات. فعند إضافة حمض الكبريتيك المركز لأملاح هذه الأنيونات ثم التسخين تنفصل هذه الأحماض في صورة غازية يمكن الكشف عنها بالكواشف المناسبة.

* التجربة الأساسية : الملح الصلب + حمض الكبريتيك المركز ثم التسخين إذا لزم الأمر :

<p>* محلول الملح + محلول نترات الفضة يتكون راسب أبيض من كلوريد الفضة يصير بنفسيجاً عند تعرضه للضوء - يذوب في محلول النشادر المركز.</p> $\text{NaCl}_{(aq)} + \text{AgNO}_{3(aq)} \longrightarrow \text{NaNO}_{3(aq)} + \text{AgCl}_{(s)}$	<p>يتصاعد غاز كلوريد الهيدروجين عديم اللون والذي يكون سحباً بيضاء مع ساق زجاجية مبللة بمحلول النشادر.</p> $2\text{NaCl}_{(s)} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\ell)} \xrightarrow{\text{conc}/\Delta} \text{Na}_2\text{SO}_{4(aq)} + 2\text{HCl}_{(g)}$ $\text{HCl}_{(g)} + \text{NH}_{3(g)} \longrightarrow \text{NH}_4\text{Cl}_{(s)}$	Cl^-	(١) الكلوريد
<p>* محلول الملح + محلول نترات الفضة يتكون راسب أبيض مصفر من بروميد الفضة يصير داكناً عند تعرضه للضوء ، و يذوب ببطء في محلول النشادر المركز.</p> $\text{NaBr}_{(aq)} + \text{AgNO}_{3(aq)} \longrightarrow \text{NaNO}_{3(aq)} + \text{AgBr}_{(s)}$	<p>يتصاعد غاز بروميد الهيدروجين عديم اللون يتأكسد جزئياً بفعل حمض الكبريتيك وتنفصل أبخرة برتقالية حمراء من البروم تسبب إصفرار ورقة مبللة بمحلول النشا.</p> $2\text{NaBr}_{(s)} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\ell)} \xrightarrow{\text{conc}/\Delta} \text{Na}_2\text{SO}_{4(aq)} + 2\text{HBr}_{(g)}$ $2\text{HBr}_{(g)} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\ell)} \xrightarrow{\text{conc}} 2\text{H}_2\text{O}_{(\ell)} + \text{SO}_{2(g)} + \text{Br}_{2(v)}$	Br^-	(٢) البروميد

<p>يتصاعد غاز يوديد الهيدروجين عديم اللون يتأكسد جزء منه بسرعة بواسطة حمض الكبريتيك وتنفصل منه أبخرة اليود تظهر بلونها البنفسجي عند التسخين وتسبب زُرقة ورقة مبللة بمحلول النشا.</p> <p>محلول الملح + محلول نترات الفضة يتكون راسب أصفر من يوديد الفضة، لا يذوب في محلول النشادر.</p> $\text{NaI}_{(aq)} + \text{AgNO}_{3(aq)} \longrightarrow \text{NaNO}_{3(aq)} + \text{AgI}_{(s)}$	<p>محلول ملح النترات + محلول حديد التحضير من كبريتات الحديد II + قطرات من حمض الكبريتيك المركز تضاف بحرص على السطح الداخلي لأنبوبة الاختبار فتتكون حلقة بنية عند السطح الفاصل بين الحمض ومحاليل التفاعل، تزول بالرج أو التسخين.</p> $2\text{NaNO}_{3(s)} + \text{H}_2\text{SO}_{4(l)} \xrightarrow{\text{conc}/\Delta} \text{Na}_2\text{SO}_{4(aq)} + 2\text{HNO}_{3(l)}$ $4\text{HNO}_{3(l)} \xrightarrow{\Delta} 2\text{H}_2\text{O}_{(v)} + 4\text{NO}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)}$ $4\text{HNO}_{3(v)} + \text{Cu}_{(s)} \xrightarrow[\Delta]{\text{conc}} \text{Cu}(\text{NO}_3)_2(aq) + 2\text{H}_2\text{O}_{(l)} + 2\text{NO}_{2(g)}$	<p>I⁻ (٣) اليوديد</p>
<p>محلول ملح النترات + محلول حديد التحضير من كبريتات الحديد II + قطرات من حمض الكبريتيك المركز تضاف بحرص على السطح الداخلي لأنبوبة الاختبار فتتكون حلقة بنية عند السطح الفاصل بين الحمض ومحاليل التفاعل، تزول بالرج أو التسخين.</p> $2\text{NaNO}_{3(aq)} + 6\text{FeSO}_{4(aq)} + 4\text{H}_2\text{SO}_{4(l)} \xrightarrow{\text{conc}} 3\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(aq) + \text{Na}_2\text{SO}_{4(aq)} + 4\text{H}_2\text{O}_{(l)} + 2\text{NO}_{(g)}$ $\text{FeSO}_{4(aq)} + \text{NO}_{(g)} \longrightarrow \text{FeSO}_4 \cdot \text{NO}_{(s)}$ <p>مركب الحلقة البنية</p>	<p>تتصاعد أبخرة من ثاني أكسيد النيتروجين نتيجة لتحلل حمض النيتريك المنفصل وتزداد كثافة الأبخرة عند إضافة قليل من خراطة النحاس.</p> $2\text{NaNO}_{3(s)} + \text{H}_2\text{SO}_{4(l)} \xrightarrow{\text{conc}/\Delta} \text{Na}_2\text{SO}_{4(aq)} + 2\text{HNO}_{3(l)}$ $4\text{HNO}_{3(l)} \xrightarrow{\Delta} 2\text{H}_2\text{O}_{(v)} + 4\text{NO}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)}$ $4\text{HNO}_{3(v)} + \text{Cu}_{(s)} \xrightarrow[\Delta]{\text{conc}} \text{Cu}(\text{NO}_3)_2(aq) + 2\text{H}_2\text{O}_{(l)} + 2\text{NO}_{2(g)}$	<p>NO₃⁻ (٤) النترات</p>

٣- مجموعة محلول كلوريد الباريوم

* تشمل هذه المجموعة أنيونات : الفوسفات (PO_4^{3-}) - والكبريتات (SO_4^{2-})
 أنيونات هذه المجموعة لا تتفاعل مع أيًا من حمض HCl المخفف أو حمض H_2SO_4 المركز ولكن هذه الأنيونات تعطى محاليل أملاحها، راسبًا مع محلول كلوريد الباريوم $BaCl_2$

<p>* محلول الملح + محلول كلوريد الباريوم يتكون راسب أبيض من فوسفات الباريوم يذوب في حمض الهيدروكلوريك المخفف.</p> <p>كل من محلول النشادر وحمض النيتريك</p> $Na_3PO_{4(aq)} + 3AgNO_{3(aq)} \longrightarrow 3NaNO_{3(aq)} + Ag_3PO_{4(s)}$	<p>* محلول الملح + محلول كلوريد الباريوم يتكون راسب أبيض من فوسفات الباريوم يذوب في حمض الهيدروكلوريك المخفف.</p> $2Na_3PO_{4(aq)} + 3BaCl_{2(aq)} \longrightarrow Ba_3(PO_4)_{2(s)} + 6NaCl_{(aq)}$	PO_4^{3-}	(١) الفوسفات
<p>* محلول الملح + محلول أسيتات الرصاص (II) يتكون راسب أبيض من كبريتات الرصاص (II)</p> $Na_2SO_{4(aq)} + (CH_3COO)_2Pb_{(aq)} \longrightarrow 2CH_3COONa_{(aq)} + PbSO_{4(s)}$	<p>* محلول الملح + محلول كلوريد الباريوم يتكون راسب أبيض من كبريتات الباريوم لا يذوب في حمض الهيدروكلوريك المخفف.</p> $Na_2SO_{4(aq)} + BaCl_{2(aq)} \longrightarrow 2NaCl_{(aq)} + BaSO_{4(s)}$	SO_4^{2-}	(٢) الكبريتات

ب) الكشف عن الشق القاعدي في الأملاح البسيطة

يعتبر الكشف عن الشق القاعدي أكثر تعقيداً من الكشف عن الشق الحامضي وذلك لكثرة عدد الشقوق القاعدية وللتداخل فيما بينها. علاوة على إمكانية وجود الشق الواحد في أكثر من حالة تأكسد.

وكما تقسم الشقوق الحامضية إلى عدة مجموعات، تقسم أيضاً الشقوق القاعدية إلى ست مجموعات تسمى المجموعات التحليلية وكل مجموعة من الشقوق القاعدية كاشف معين يسمى بكاشف المجموعة. ويعتمد هذا التقسيم على اختلاف ذوبان أملاح هذه الفلزات في الماء، فمثلاً كلوريدات فلزات المجموعة التحليلية الأولى وهي كلوريدات الفضة (I) والزرنيق (I) والرصاص (II) شحيحة الذوبان في الماء، لذا ترسب هذه الفلزات على هيئة كلوريدات بإضافة كاشف المجموعة وهو حمض الهيدروكلوريك المخفف. وسوف نتناول أمثلة من بعض هذه المجموعات التحليلية الست.

المجموعة التحليلية الثانية :

يمكن ترسيب كاتيونات المجموعة التحليلية الثانية على هيئة كبريتيدات في الوسط الحامضي. ويتم ذلك بإذابة الملح في الماء وإضافة حمض هيدروكلوريك مخفف ليصير المحلول حامضياً ثم يمرر فيه غاز كبريتيد الهيدروجين - أحد كاتيونات هذه المجموعة أيون النحاس (II).

الكشف عن أيون النحاس (II) :

محلول ملح النحاس (II) + كاشف المجموعة $(HCl + H_2S)$ يتكون راسب أسود من كبريتيد النحاس (II) يذوب في حمض النيتريك الساخن.



المجموعة التحليلية الثالثة :

ترسب كاتيونات هذه المجموعة على هيئة هيدروكسيدات بإضافة هيدروكسيد الأمونيوم وذلك عندما لا تكون مختلطة بكاتيونات أخرى. وسندرس من كاتيونات هذه المجموعة التحليلية كاتيونات الألومنيوم والحديد (II)، والحديد (III).

التجربة الأساسية : محلول الملح + كاشف المجموعة (هيدروكسيد الأمونيوم).

الكاتيون	تفاعله مع كاشف المجموعة	تجارب تأكيدية
الألومنيوم Al^{3+}	$Al_2(SO_4)_{3(aq)} + 6NH_4OH_{(aq)} \longrightarrow 3(NH_4)_2SO_{4(aq)} + 2Al(OH)_{3(s)}$ <p>يتكون راسب أبيض جيلاتيني من هيدروكسيد الألومنيوم يذوب في الأحماض المخففة وفي محلول الصودا الكاوية.</p>	<p>* محلول الملح + محلول هيدروكسيد الصوديوم يتكون راسب أبيض جيلاتيني من هيدروكسيد الألومنيوم يذوب في وفرة من هيدروكسيد الصوديوم مكوناً ميتا ألومينات الصوديوم.</p> $Al_2(SO_4)_{3(aq)} + 6NaOH_{(aq)} \longrightarrow 3Na_2SO_{4(aq)} + 2Al(OH)_{3(s)}$ $Al(OH)_{3(s)} + NaOH_{(aq)} \longrightarrow NaAlO_{2(aq)} + 2H_2O_{(l)}$
الحديد (II) Fe^{2+}	$FeSO_{4(aq)} + 2NH_4OH_{(aq)} \longrightarrow (NH_4)_2SO_{4(aq)} + Fe(OH)_{2(s)}$ <p>يتكون راسب أبيض يتحول إلى أبيض مخضر بالتعرض للهواء و يذوب في الأحماض.</p>	<p>* محلول الملح + محلول هيدروكسيد الصوديوم يتكون راسب أبيض مخضر من هيدروكسيد الحديد (II).</p> $FeSO_{4(aq)} + 2NaOH_{(aq)} \longrightarrow Na_2SO_{4(aq)} + Fe(OH)_{2(s)}$
الحديد (III) Fe^{3+}	$FeCl_{3(aq)} + 3NH_4OH_{(aq)} \longrightarrow 3NH_4Cl_{(aq)} + Fe(OH)_{3(s)}$ <p>يتكون راسب جيلاتيني لونه بني محمر يذوب في الأحماض.</p>	<p>* محلول الملح + محلول هيدروكسيد الصوديوم يتكون راسب بني محمر من هيدروكسيد الحديد (III).</p> $FeCl_{3(aq)} + 3NaOH_{(aq)} \longrightarrow 3NaCl_{(aq)} + Fe(OH)_{3(s)}$



المجموعة التحليلية الخامسة :

ترسب كاتيونات هذه المجموعة على هيئة كربونات بإضافة محلول كربونات الأمونيوم.

وسوف ندرس من كاتيونات هذه المجموعة كاتيون الكالسيوم.

التجربة الأساسية : محلول الملح + كاشف المجموعة (محلول كربونات الأمونيوم).

الكاتيون	تفاعله مع كاشف المجموعة	تجارب تأكيدية
الكالسيوم Ca^{2+}	$CaCl_{2(aq)} + (NH_4)_2CO_{3(aq)} \longrightarrow 2NH_4Cl_{(aq)} + CaCO_{3(s)}$	<p>(١) محلول الملح + حمض كبريتيك مخفف يتكون راسب أبيض من كبريتات الكالسيوم.</p>
	<p>يتكون راسب أبيض من كربونات الكالسيوم يذوب في حمض HCl المخفف ويذوب أيضاً في الماء المحتوي على CO_2</p> $CaCO_{3(s)} + H_2O_{(l)} + CO_{2(g)} \longrightarrow Ca(HCO_3)_{2(aq)}$	<p>$CaCl_{2(aq)} + H_2SO_{4(aq)} \longrightarrow 2HCl_{(aq)} + CaSO_{4(s)}$</p> <p>(٢) الكشف الجاف : كاتيونات الكالسيوم المتطايرة تُكسب لهب بنزن لون أحمر طوبى.</p>

ثانياً: التحليل الكمي : Quantitative analysis

١ - التحليل الحجمي : Volumetric Analysis

تعتمد هذه الطريقة على قياس حجوم المواد المراد تقديرها وفى هذا النوع من التحاليل فإن حجماً معلوماً من المادة المراد تحديد تركيزها يضاف إليه محلول من مادة معلومة التركيز حتى يتم التفاعل الكامل بين المادتين . ويعرف المحلول معلوم التركيز بالمحلول القياسى . وتعرف عملية تعيين تركيز حمض أو (قاعدة) بمعلومية الحجم اللازم منه للتعاادل مع قاعدة أو (حمض) معلوم الحجم والتركيز بالمعايرة

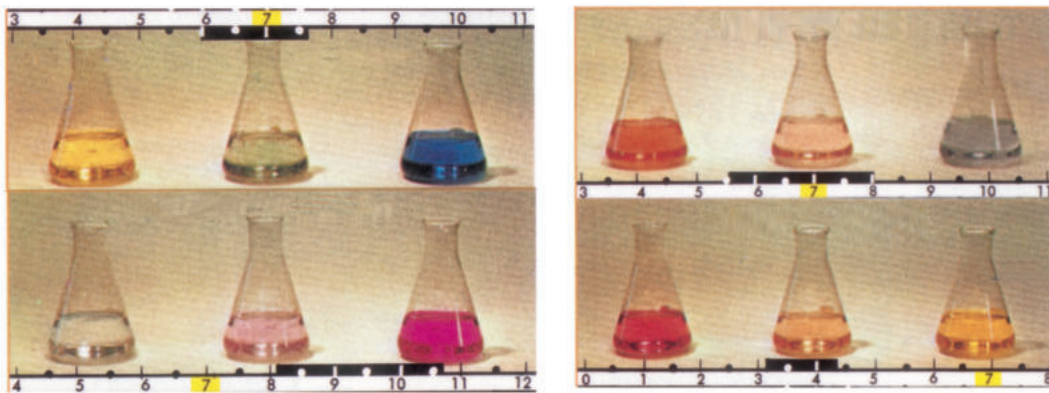
ولاختيار المحلول القياسى يجب معرفة التفاعل المناسب الذى يتم بين محلولي المادتين . وهذه التفاعلات قد تكون :

- (١) - تفاعلات تعادل وتستخدم فى تقدير الأحماض والقواعد .
- (٢) - تفاعلات أكسدة واختزال وتستخدم فى تقدير المواد المؤكسدة والمختزلة .
- (٣) - تفاعلات الترسيب وتستخدم فى تقدير المواد التى يمكن أن تعطى نواتج شحيحة الذوبان فى الماء .

فإذا كانت المادة المراد تقديرها حامضاً يستخدم فى المعايرة محلول قياسى من قلوى أو قاعدة (هيدروكسيد صوديوم أو كربونات صوديوم) وإذا كانت المادة المراد تقديرها ذات خصائص قاعدية يستخدم محلول قياسى معلوم التركيز من الحمض لمعايرتها وهكذا . وللتعرف على نقطة نهاية التفاعل (End Point) وهى النقطة التى يتم عندها تمام تفاعل التعادل بين الحمض والقاعدة وتستخدم أدلة Indicators لتحديد نقطة نهاية التفاعل بتغير لونها بتغيير وسط التفاعل.

وبين الجدول الآتى بعض الأدلة المستخدمة فى تفاعلات التعادل شكل (٢ - ١) :

الدليل	اللون فى الوسط الحامضي	اللون فى الوسط القاعدي	اللون فى الوسط المتعادل
الميثيل البرتقالي الفينولفثالين عباد الشمس أزرق بروموثيمول	أحمر عديم اللون أحمر أصفر	أصفر أحمر (وردي) أزرق أزرق	برتقالي عديم اللون أرجواني أخضر فاتح



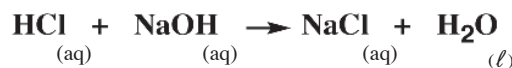
شكل (٢ - ١)



عملية المعايرة

شكل (٢ - ٢)

ويمكن إيضاح ذلك فى تقدير محلول من هيدروكسيد الصوديوم مجهول التركيز بالمعايرة مع محلول قياسى معلوم التركيز (0.1mol/L) من حمض الهيدروكلوريك حيث ينقل حجم معلوم (25m L) من محلول القلوى إلى دورق مخروطى باستخدام ماصة ويضاف إليه قطرتين من محلول دليل مناسب (محلول عباد الشمس أو أزرق بروموثيمول) وتملئ السحاحة بالمحلول القياسى من حمض الهيدروكلوريك. يضاف محلول الحمض بالتدريج إلى المحلول القلوى شكل (٢-٢) حتى يتغير لون الدليل مشيراً إلى نهاية التفاعل (نقطة التعادل) الذى يمكن تمثيله على النحو التالى



فإذا كان حجم الحمض المضاف من السحاحة حتى نقطة تمام التفاعل هو 21mL

$$\frac{\text{الحجم} \times \text{التركيز}}{1000} = \text{فإن عدد المولات من الحمض المضاف}$$

$$\frac{21 \times 0.1}{1000} = 2.1 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

وهذا يعنى أن عدد المولات من هيدروكسيد الصوديوم الموجودة فى 25ml من المحلول

$$2.1 \times 10^{-3} \text{ mol.} =$$

$$\frac{2.1 \times 10^{-3} \times 1000}{25} = \text{عدد المولات الموجودة فى اللتر} = 0.084 \text{ mol/L}$$

وبالتالى فإن تركيز محلول هيدروكسيد الصوديوم = 0.084 mol/L

ولتبسيط طريقة الحساب تستخدم العلاقة :

$$\frac{M_a V_a}{n_a} = \frac{M_b V_b}{n_b}$$

حيث : M_a = تركيز الحمض المستخدم (mol/L)

V_a = حجم الحمض المستخدم فى المعايرة (ml)

n_a = عدد المولات من الحمض فى معادلة التفاعل المتزنة

M_b = تركيز القلوى المستخدم (mol/L)

V_b = حجم القلوى المستخدم فى المعايرة (ml)

n_b = عدد المولات من القلوى فى معادلة التفاعل المتزنة

وفى المثال السابق فإن:

هيدروكسيد	حمض
الصوديوم	الهيدروكلوريك

$$\frac{M_a V_a}{n_a} = \frac{M_b V_b}{n_b}$$

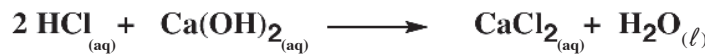
$$\frac{0.1 \times 21}{1} = \frac{M_b \times 25}{1}$$

$$M_b = \frac{21 \times 0.1}{25} = 0.084 \text{ mol/L}$$

مثال (١) :

أجريت معايرة 20 ml من محلول هيدروكسيد الكالسيوم $[Ca(OH)_2]$ باستخدام حمض هيدروكلوريك 0.5 mol/L وعند تمام التفاعل استهلك 25 ml من الحمض . احسب التركيز المولارى لهيدروكسيد الكالسيوم (mol/L)

الحل



هيدروكسيد الكالسيوم حمض هيدروكلوريك

$$\frac{M_a V_a}{n_a} = \frac{M_b V_b}{n_b}$$

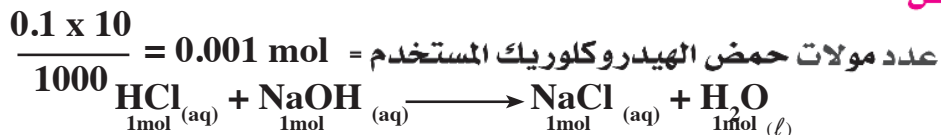
$$\frac{0.5 \times 25}{2} = \frac{M_b \times 20}{1}$$

$$M_b = \frac{25 \times 0.5}{2 \times 20} = 0.3125 \text{ mol/L} = M_b \text{ تركيز هيدروكسيد الكالسيوم}$$

مثال (٢) :

مخلوط من مادة صلبة يحتوى على هيدروكسيد الصوديوم وكلوريد الصوديوم . لزم لمعايرة 0.1 g منه حتى تمام التفاعل 10 ml من حمض هيدروكلوريك 0.1 mol/L . احسب النسبة المئوية لهيدروكسيد الصوديوم فى المخلوط .

الحل



ومن المعادلة المتزنة نجد أن 1 مول من هيدروكسيد الصوديوم يتفاعل مع 1 مول من حمض

الهيدروكلوريك وبذلك فإن : عدد مولات هيدروكسيد الصوديوم = 0.001 mol

الكتلة المولية من هيدروكسيد الصوديوم NaOH = 40 g/mol

كتلة هيدروكسيد الصوديوم فى المخلوط = 40 x 0.001 = 0.04 g

$$40\% = \frac{0.04}{0.1} \times 100 = \text{نسبة هيدروكسيد الصوديوم فى المخلوط}$$

٢ - التحليل الكمي الكتلي : Quantitative analysis

يعتمد التحليل الكتلي على فصل المكون المراد تقديره . ثم تعيين كتلته وباستخدام الحساب الكيميائي يمكن حساب كميته . ويتم فصل هذا المكون بإحدى طريقتين :

أ- طريقة التطاير

ب- طريقة الترسيب

(أ) طريقة التطاير : Volatilization

تبنى هذه الطريقة على أساس تطاير العنصر أو المركب المراد تقديره وتجرى عملية التقدير أما بجمع المادة المتطايرة وتعيين كتلتها أو بتعيين مقدار النقص في كتلة المادة الأصلية .

مثال محلول :

إذا كانت كتلة عينة من ملح كلوريد الباريوم المتهدرت $\text{BaCl}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ هي 2.6903 g ، وسخنت تسخيناً شديداً إلى أن ثبتت كتلتها فوجدت 2.2923 g . احسب النسبة المئوية لماء التبلمر من الكلوريد المتهدرت ، ثم أوجد الصيغة الجزيئية للملح المتهدرت .
(O = 16 , H=1 , Cl = 35,5 , Ba = 137)

الحل :

$$\text{كتلة ماء التبلمر} = 2.6903 - 2.2923 = 0.3989 \text{ g}$$

أي أن 2.2923 g كلوريد باريوم غير متهدرت ترتبط مع 0.398 g ماء تبلمر

$$\therefore \text{النسبة المئوية الكتلية لماء التبلمر} = \frac{100 \times 0.398}{2.6903} = 14.79\%$$

∴ الكتلة المولية BaCl_2 (137+ 71) = 208 g/mol ترتبط مع (س) جم ماء تبلمر

$$\therefore \text{س (كتلة ماء التبلمر)} = \frac{0.398 \times 208}{2.2923} = 36.114 \text{ g}$$

∴ الكتلة الجزيئية للماء = (1x2) + (16x1) = 18 g/mol

$$\therefore \text{عدد مولات جزيئات ماء التبلمر} = \frac{36.114}{18} = 2.006 \text{ mol}$$

∴ الصيغة الجزيئية لكلوريد الباريوم المتهدرت هي $(\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$



(ب) طريقة الترسيب : Precipitation

و تعتمد هذه الطريقة على ترسيب العنصر أو المكون المراد تقديره على هيئة مركب نقي شحيح الذوبان في الماء وذو تركيب كيميائي معروف وثابت . ويفصل هذا المركب عن المحلول بالترشيح على ورقة ترشيح عديمة الرماد (نوع من ورق الترشيح يحترق احتراقاً كاملاً ولا يترك أى رماد) . وتنقل ورقة الترشيح وعليها الراسب في بوتقة احتراق وتحرق تماماً حتى تتطاير مكونات ورقة الترشيح ويبقى الراسب . ومن كتلة الراسب يمكن تحديد كتلة العنصر أو المركب . مثال ذلك ترسيب الباريوم على صورة كبريتات باريوم .

مثال محلول :

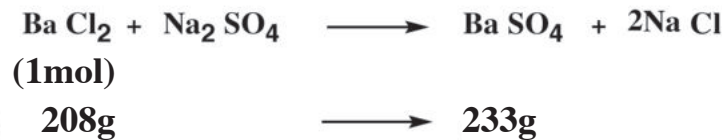
أضيف محلول كبريتات الصوديوم إلى محلول من كلوريد الباريوم حتى تمام ترسيب كبريتات الباريوم وتم فصل الراسب بالترشيح والتجفيف فوجد أن كتلته = 2 g .

احسب كتلة كلوريد الباريوم في المحلول .

$$(O = 16 , S = 32 , Cl = 35.5 , Ba = 137)$$

الحل :

يجب كتابة معادلة التفاعل موزونة ثم تحسب الكتل المولية للمواد المطلوب إيجاد العلاقة بينها وهي هنا كلوريد وكبريتات الباريوم



$$\begin{array}{lcl} xg & \longrightarrow & 2g \\ 1.785g = \frac{2 \times 208}{233} & = & \text{كتلة كلوريد الباريوم (x)} \end{array} \quad \therefore$$

التقويم

١ - وضح بالمعادلات الرمزية المتزنة كيف تميز عمليا بين كل زوج من الأملاح الآتية :

أ - كبريتيت الصوديوم - كبريتات الصوديوم

ب - كلوريد حديد (II) - كلوريد الحديد (III)

ج - نيتريت الصوديوم - نترات الصوديوم

د - كلوريد الصوديوم - كلوريد الألومنيوم

٢ - أذكر اسم وصيغة الشق الحامضى أو القاعدى الذى أعطى النتائج التالية عند الكشف عنه :

أ - محلول الملح + محلول هيدروكسيد الصوديوم تكون راسب أبيض مخضر

ب - محلول الملح + محلول كبريتات الماغنسيوم تكون راسب أبيض بعد التسخين

ج - محلول الملح + محلول نترات الفضة تكون راسب أصفر لا يذوب فى محلول النشادر

٣ - أذكر استخداما واحدا لكل من الكواشف التالية مع توضيح إجابتك بالمعادلات الرمزية :

أ - هيدروكسيد الألومنيوم ب - كلوريد الباريوم

ج - نترات الفضة د - برمنجنات البوتاسيوم المحمضة

٤ - تخير رقم الإجابة الصحيحة فى الحالات الآتية :

أ - محلول الملح + محلول كلوريد الباريوم يتكون راسب أبيض لا يذوب فى الأحماض :

أ - نترات ب - فوسفات ج - كبريتات د - نيتريت

ب - محلول الملح + محلول أسيتات الرصاص (II) يتكون راسب أسود :

أ - كبريتات ب - نترات ج - فوسفات د - كبريتيد

ج - محلول الملح + محلول هيدروكسيد الصوديوم يتكون راسب بنى محمر :

أ - نحاس (II) ب - حديد (III) ج - ألومنيوم د - حديد (II)

د - الملح الصلب + حمض هيدروكلوريك يتصاعد غاز نفاذ الرائحة ويتكون راسب أصفر :

أ - كبريتيد ب - كربونات ج - ثيو كبريتات د - كبريتيت

٥ - علل ما يأتى موضحا إجابتك بالمعادلات الرمزية كلما أمكن :

أ - يظهر راسب أبيض جيلاتينى ثم يختفى عند إضافة محلول هيدروكسيد الصوديوم بالتدريج لمحلول كلوريد الألومنيوم .

ب - لا يصلح حمض الهيدروكلوريك المخفف للتمييز بين ملح كربونات وبيكربونات الصوديوم.

- ج - يزول اللون البنفسجي لمحلول برمنجانات البوتاسيوم المحمضة بحمض الكبريتيك عند إضافة محلول نيتريت البوتاسيوم
- د- تسود ورقة ترشيح مبللة بمحلول أستيئات الرصاص (II) عند تعرضها لغاز كبريتيد الهيدروجين
- هـ - تتصاعد أبخرة بنفسجية عند تفاعل حمض الكبريتيك المركز مع يوديد البوتاسيوم والتسخين
- ٦ - تخير من القسم (أ) المناسب لكل شق من القسم (ب) : عند إضافة محلول نيترات الفضة إلى محاليل بعض الأنيونات يتكون راسب :

(أ)	(ب)
١- أسود لا يذوب في محلول النشادر المركز	الفوسفات
٢- أبيض يذوب في محلول النشادر المركز	البروميد
٣- أبيض مصفر يذوب ببطء في محلول النشادر المركز	الكلوريد
٤- أصفر لا يذوب في محلول النشادر	الكبريتيد
٥- أصفر يذوب في حمض النيتريك ومحلول النشادر	

- ٧ - عند إضافة محلول هيدروكسيد الصوديوم إلى محاليل ثلاث أملاح من الكلوريدات يتكون في :
- الأول : راسب أبيض جيلاتيني
- الثاني : راسب بني محمر
- الثالث : راسب أبيض مخضر
- ثم أذكر الشق القاعدى للأملاح الثلاث وأكتب معادلات التفاعل
- ٨ - أضيف حمض الهيدروكلوريك المخفف إلى ثلاث أملاح صلبة فأمكن ملاحظة الظواهر الآتية علما بأن الأملاح الثلاث أملاح لفلز الصوديوم
- الأول : تصاعد غاز نفاذ الرائحة يسبب إضرار ورقة ترشيح مبللة بمحلول ثانى كرومات البوتاسيوم المحمضة بحمض الكبريتيك المركز
- الثاني : تصاعد غاز عديم اللون يتحول قرب فوهة الأنبوبة إلى غاز بني محمر
- الثالث : تصاعد غاز عديم اللون نفاذ الرائحة وتعلق مادة صفراء
- أذكر الشق الحمضى للأملاح الثلاث وأكتب معادلات التفاعل

- ٩- أجريت معايرة لمحلول هيدروكسيد الصوديوم (25ml) مع حمض الكبريتيك (0.1mol/L) فكان حجم الحمض المستهلك عند نقطة النهاية هي (8ml) . أحسب تركيز محلول هيدروكسيد الصوديوم .
- ١٠- أحسب حجم حمض الهيدروكلوريك (0.1mol/L) اللازم لمعايرة (20ml) من محلول كربونات الصوديوم (0.5mol/L) حتى تمام التفاعل .
- ١١- أوجد كتلة هيدروكسيد الصوديوم المذابة في (25ml) والتي تستهلك عند معايرة (15ml) من حمض الهيدروكلوريك (0.1mol/L)
- ١٢- أذيب 2 جرام من كلوريد الصوديوم (غير النقي) في الماء وأضيف إليه وفرة من نترات الفضة فترسب 4.628g من كلوريد الفضة . أحسب نسبة الكلور في العينة .

الباب الثالث

الاتزان الكيميائي