

Analytical Chemistry الكيمياء التحليلية

تعريف الكيمياء التحليلية:

يمكن تعريف الكيمياء التحليلية بأنها الوسيلة الكيميائية التي يتم بها الكشف عن العناصر والمواد وكذلك طرق فصلها ومعرفة مكونات تلك المواد في خليط منها وأيضا تقدير هذه المكونات تقديرا مركبا.

أهمية الكيمياء التحليلية:

تعتبر الكيمياء التحليلية من فروع الكيمياء الهامة حيث تدخل في حل كثير من المشكلات العلمية المتصلة بفروع الكيمياء ، وأيضا العلوم الأخرى كما أنها تستخدم كوسيلة هامة في إجراء البحوث البحتة والتطبيقية فنجد أنها تدخل في تلك البحوث الخاصة بالمجالات العلمية البحتة والمجالات البيولوجية وأيضا في العلوم الزراعية والطبيعية والهندسية وغيرها من العلوم . ولو حاولنا على سبيل المثال لا الحصر أن نأتي بدلالات على أهمية الكيمياء التحليلية في حياتنا العامة فإننا نذكر الامثلة التالية : لو عرفنا أن احد العقاقير الطبية يجب أن يحتوى على عنصر ما بنسبه معينه لكي يؤدي عمله داخل الجسم فسوف نكشف بالكيمياء التحليلية عن النسبة الموجودة منه وهل هي في حدود النسبة المئوية المسموح بها وبالتالي يقوم العقار بأداء عمله أو زيادة بالتالي يؤدي إلى آثار جانبيه أو اقل من التركيز المطلوب وبالتالي سوف يكون هناك تقصيراً في أداء مهمته . وفي المجال الصناعي يستلزم الأمر أن تكون السلع التي تدخل فيها الكيماويات ذات تركيزات ثابتة ويقدر معين حتى تأخذ الشكل النهائي المرغوب وسوف تحتاج الصناعة الاستعانة بالكيمياء التحليلية للتحقق من التركيزات.

وفي المجال الزراعي سوف نجد العديد من الأمثلة :

ففي مجال مبيدات الآفات لابد من إجراء عملية التحليل الكيماوي اللازمة لا تنتج كميته المتبقية من المبيد على المحاصيل والمعلبات والأغذية المختلفة وتقرير هل هي في حدود الكمية المسموح بها صحيا أم لا. في مجال الإنتاج النباتي تقوم الكيمياء التحليلية بدور هام في تقدير العناصر الغذائية اللازمة لينمو النبات وبالتالي نستطيع تقرير الأعراض الناتجة عن نقص أو زيادة هذه العناصر واقتراح ما يلزم من علاج لهذه الحالات وفي مجال الأراضي والمياه فانه يلزم على الخصوص عند استصلاح الجديدة أن يكون هناك البيانات الكافية



المستنتجة عن عمليات التحليل الكيماوي والمصحوبة بنسبه العناصر والأملاح والمواد العضويه والمواد الجبرية وغير ذلك مما يكون من نتائجه رسم السياسة الخاصة بعلاج واستصلاح تلك الأراضي . وفي مجال النتاج الحيواني والدواجن فانه من الضروري تحميل العلائق المقدمة للحيوانات لتقدير نسبه العناصر الغذائية والمختلفة واللازمة فى عمليات التغذية والتسمين وأيضا فانه فى مجال تكنولوجيا الأغذية والألبان فان الكيمياء التحليلية مع الكيمياء الحيوية تقومان جنب إلى جنب فى تقديم الكثير من البيانات لخدمه هذا المجال حيث يتم تقدير العناصر والمواد الغذائية فى الصناعات الغذائية الزراعية والألبان ومنتجاته.

فوائد الكيمياء التحليلية:

1. التعرف على المواد الكيميائية العضوية وغير العضوية، وكذلك العناصر المختلفة.
2. تحديد شكل المركب وصيغته الكيميائية.
3. إيجاد الصفات الطبيعية لتحديد صلاحية المواد.
4. إيجاد الأوزان الجزيئية للمركبات الكيميائية.
5. خدمة الصناعة والزراعة والطب وغيرها وذلك بالاستفادة من المحللين الكيميائيين.

أي ان الكيمياء التحليلية فرع من فروع الكيمياء التي تهتم بدراسة

المادة(العينة) من حيث معرفة نوع العناصر وكمياتها وتقسيم الى:

1- التحليل النوعي Qualitative Analysis

يهتم بدراسة ومعرفة نوع العنصر الداخل في تركيب المركب (اي هو عملية تشخيص العينة دون حساب كميتها).

2- التحليل الكمي Quantitative Analysis

يهتم بدراسة ومعرفة كمية العنصر او المواد الداخلة في تركيب المركب ويقسم الى:

ا - التحليل الكمي الوزني(Gravimetric Analysis) قياس الوزن بالترسيب او التطاير

ب- التحليل الكمي الحجمي(Volumetric Analysis) قياس الحجم بالتسحيحات Titrations

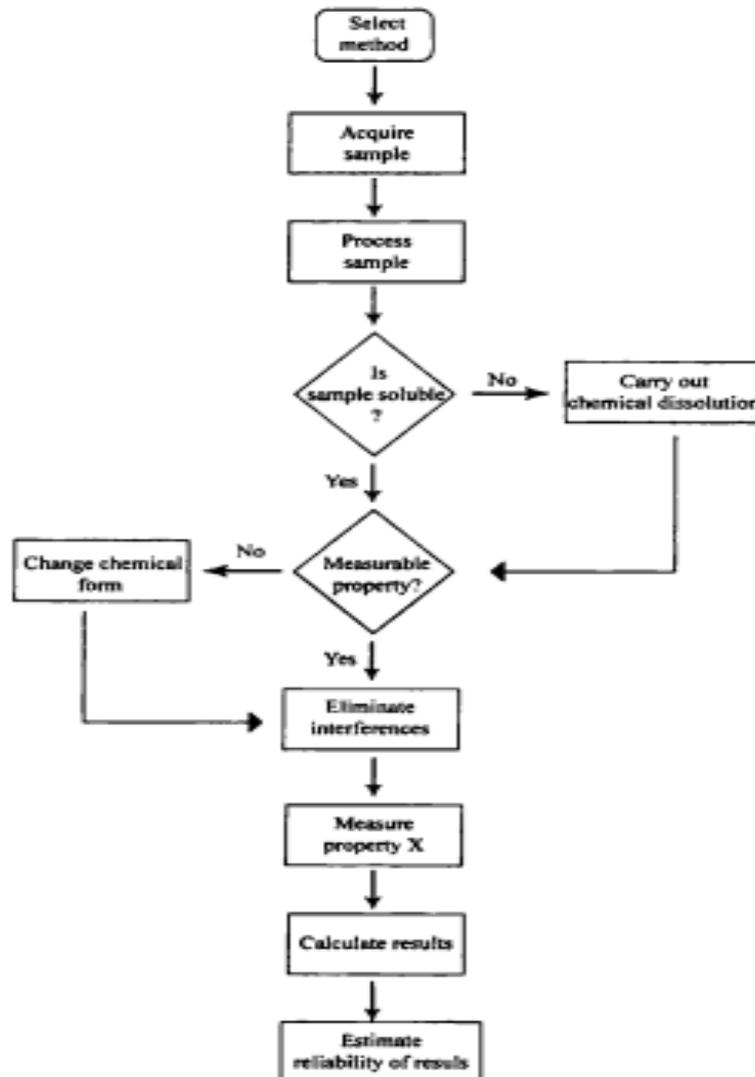
ج- التحليل الالي Instrumental Analysis استخدام الاجهزة لقياس الخصائص الفيزيائية والكيميائية.

دقة التحليل الوزني:

اذا احتوى النموذج على نسبة لا تقل عن 1% للمكون المراد تقديره فان دقة التحليل الوزني لا تقل عن دقة الكثير من طرق التحليل الكمي الاخرى, والاطء التي يحصل عليها لا تقل عن جزء او جزئين من الالف, ولكن زيادة تعقيد النموذج وقلة الكميات المتوفرة للتحليل الوزني تزيد من نسبة الخطأ تجعل الطرق الوزنية أقل دقة من كثير من طرق التحليل الكمي الاخرى. وسبب ذلك يعود الى ان هذه الطرق تخضع الى كثير من المتغيرات مثل الذوبانية والتلوث والمتداخلات والتغيرات التي تحصل في صيغة التركيب الكيميائي للراسب الناتج.

ملاحظة / لا يمكن دراسة التحليل الكمي قبل التحليل النوعي اي يجب معرفة التحليل النوعي (اي دراسة نوع العناصر الموجودة ثم دراسة كميته).

و تتضمن عملية التحليل النوعي عدة خطوات و هي كالتالي:



العناصر الكيميائية

العنصر الكيميائي، الذي كثيراً ما يسمى تبسيطاً "عنصر"، هو نوع من الذرات لها نفس عدد البروتونات في نواتها الذرية (فعلى سبيل المثال، نفس الرقم الذري، أو Z).

التصور الفصل لجميع العناصر الـ 118 هو الجدول الدوري للعناصر، الذي كان تاريخه بجانب مبادئ القانون الدوري أحد التطورات المؤسسة للكيمياء الحديثة. إنه ترتيب مجدول للعناصر حسب خصائصها الكيميائية التي تستخدم عادةً رموز كيميائية مختصرة بدلاً من الأسماء الكاملة للعناصر.

تصنيف العناصر

تتمثل إحدى أبسط طرق تصنيف العناصر في تقسيم العناصر إلى ثلاث فئات:

1-المعادن 2- اللافلزات 3-الفلزات.

خصائص العناصر

1- بعض خصائص المعادن

أكثر من 70٪ من العناصر عبارة عن معادن ، ومن الأمثلة على ذلك الحديد Fe والألمنيوم Al والنحاس Cu لها مظهر مميز ، لامع مع بريق. المعادن لها القدرة على التشوه (المرونة) دون الانكسار عند الاصطدام بالمطرقة والتمدد عند السحب. تسمى قدرة المعدن على التمدد عند سحبه من الاتجاهين المعاكسين اللدونة. كما أنها موصلة جيدة للحرارة. بعض المعادن شديدة التفاعل مثل الصوديوم ، في حين أن المعادن الأخرى مثل الذهب غير متفاعلة للغاية. بعض المعادن صلبة جداً ، والبعض الآخر لينة جداً. الكروم Cr والحديد Fe مثالان على المعادن الصلبة ؛ الذهب والرصاص مثال على تلك الناعمة. الصوديوم معدن ناعم أيضاً. كما تمتاز المعادن باختلاف درجات نقطة الانصهار ، حيث يحتوي التنجستن على أعلى نقطة انصهار تبلغ 3400 درجة مئوية. بينما الزئبق لديه أدنى نقطة انصهار تبلغ -38 درجة مئوية. الزئبق معدن سائل عند درجة حرارة الغرفة ، يشيع استخدامه في موازين الحرارة.

2- بعض خصائص اللافلزات

توجد اللافلزات بثلاث حالات : غازية وسائلة وصلبة وتغطي خصائص اللافلزات نطاقاً واسعاً. بعض اللافلزات كالغازات ، مثل الأكسجين O والنيتروجين N والهيدروجين H

ومثال لبعض اللافلزات السائلة بروم Br ومثال على اللافلزات الصلبة مثل الكربون C ، واليود I تختلف اللافلزات عن بعضها البعض في خواصها الكيميائية. الفلور ، على سبيل المثال ، شديد التفاعل ، بينما الهيليوم خامل (غير متفاعل تمامًا).

3- بعض خصائص الفلزات

الفلزات (تسمى أيضًا أشباه المعادن) هي عناصر لها خصائص بين المعادن واللافلزات. أشهر مثال على ذلك هو عنصر السيليكون. والزرنيخ As والأنتيمون Sb، تكون الفلزات عادةً أشباه موصلات - فهي توصل الكهرباء ، ولكن أضعف من المعادن.

الجدول الدوري وسلوك العناصر الكيميائية

1 H																	2 He																												
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne																												
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar																												
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr																												
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe																												
55 Cs	56 Ba	57 La	58 Hf	59 Ta	60 W	61 Re	62 Os	63 Ir	64 Pt	65 Au	66 Hg	67 Tl	68 Pb	69 Bi	70 Po	71 At	72 Rn																												
87 Fr	88 Ra	89 Ac	90 Rf	91 Db	92 Sg	93 Bh	94 Hs	95 Mt	96 Ds	97 Rg	98 Cn	99 Nh	100 Fl	101 Mc	102 Lv	103 Ts	104 Og																												
<table border="1" style="width: 100%; text-align: center;"> <tr> <td>58 Ce</td> <td>59 Pr</td> <td>60 Nd</td> <td>61 Nd</td> <td>62 Sm</td> <td>63 Eu</td> <td>64 Gd</td> <td>65 Tb</td> <td>66 Dy</td> <td>67 Ho</td> <td>68 Er</td> <td>69 Tm</td> <td>70 Yb</td> <td>71 Lu</td> </tr> <tr> <td>90 Th</td> <td>91 Pa</td> <td>92 U</td> <td>93 Np</td> <td>94 Pu</td> <td>95 Am</td> <td>96 Cm</td> <td>97 Bk</td> <td>98 Cf</td> <td>99 Es</td> <td>100 Fm</td> <td>101 Md</td> <td>102 No</td> <td>103 Lr</td> </tr> </table>																		58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Nd	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr
58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Nd	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu																																
90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr																																

التكافؤات الشائعة لبعض العناصر

تكاؤه	رمزه	اسم العنصر	تكاؤه	رمزه	اسم العنصر
2	Zn	خارصين	1	H	هيدروجين
2	Ba	باريوم	1	Li	ليثيوم
3	Al	ألومنيوم	1	Na	صوديوم
4	Si	سيلكون	1	K	بوتاسيوم
2.1	Cu	نحاس	1	F	فلور
2.1	Hg	زئبق	1	Cl	كلور
3.1	Au	ذهب	1	Br	بروم
3.2	Fe	حديد	1	I	يود
4.2	C	كربون	1	Ag	فضة
4.2	Pb	رصاص	2	Ca	كالسيوم
5.3	P	فوسفور	2	Ba	باريوم
6.4.2	S	كبريت	2	O	أكسجين
5, 3	N	نيتروجين	2	Mg	مغنيسيوم

طرق التعبير عن التركيز

1- الوزن-الحجم (W/V)

يمكن التعبير عن التركيز concentration بعدد الجرامات (g) المذابة في حجم المحلول باللتر (L)، ووحدة قياسه الجرام لكل لتر (g/L) او المليجرام لكل مليلتر (mg/mL) وهناك وحدات اخرى مشتقة تستخدم للتعبير عن التركيز وهي المليجرام لكل لتر (mg/L) وتعرف اختصارا بـ part per million (ppm) جزء من مليون جزء، وكذلك الميكروجرام لكل لتر ($\mu\text{g/L}$) وتعرف بـ part per billion (ppb) جزء من بليون جزء.

2- طرق النسبة المئوية

• النسبة المئوية الوزنية % (W/W)

ويعبر عنها بوزن المذاب بالجرامات الموجودة في 100g من المحلول

$$w/w\% = \frac{w_1}{w_2} \times 100$$

حيث ان w_1 هي وزن المذاب بالغرام و w_2 هي وزن المحلول بالغرام.

• النسبة المئوية الحجمية % (V/V)

يعبر عنها بعدد مليلترات المادة المذابة والموجودة في 100mL من المحلول.

$$V/V\% = \frac{V_1}{V_2} \times 100$$

حيث ان V_1 هي حجم المذاب بالمليلتر و V_2 هي حجم المحلول بالمليلتر.

3- نسبة التخفيف dilution ratio

- يمكن التعبير عن تركيز الحوامض والقواعد المخففة بواسطة نسبة تخفيف الحامض أو القاعدة المركزة بالماء
- HCl (1:1) يتم تحضيره بإضافة حجم من حامض HCl إلى حجم واحد من الماء
- H_2SO_4 (1:4) يتم تحضيره بإضافة حجم واحد من H_2SO_4 إلى أربعة حجومات من الماء
- H_3PO_4 (2:3) يتم تحضيره بإضافة حجمين من H_3PO_4 إلى ثلاثة حجومات من الماء

4-المولارية (M) Molarity

- ويعبر عنها بعدد المولات (عدد الجزيئات الغرامية) المذابة في لتر من المحلول والمحلل المولاري يمكن اعتباره ذلك المحلول الذي يحتوي على الوزن الجزيئي الجرامي من المادة في لتر من المحلول، فعند اذابة 40g من هيدروكسيد الصوديوم في كمية من الماء ويكمل الحجم الى لتر فان هذا المحلول مولاريتته تساوي الوحدة:

- حجم المحلول باللتر/عدد المولات=M
- M.Wt الوزن الجزيئي /wt.(g)الوزن بالجرام=عدد المولات moles
- اذا

$$M = \frac{\text{wt.}(g)}{V_L} \times \text{Mo.wt}$$

$$M = \frac{\text{wt.}(g)}{\text{Mo.wt}} \times \frac{1000}{V_{ml}}$$

يمكن من العلاقات الآتية تعيين عدد المولات (moles) او المليمولات (mmoles) في حجم معين من المحلول بمعلومية المولارية

$$\text{moles} = M \times V_L$$

$$\text{mmoles} = M \times V_{ml}$$

حيث V_L حجم المحلول باللتر و V_{ml} حجم المحلول بالملي لتر.

5- العيارية (N) Normality

- وتمثل عدد الجرامات المكافئة (g.eq.) من المادة المذابة في لتر من المحلول، والمحلل العياري يمكن اعتباره ذلك المحلول الذي يحتوي على الوزن المكافئ الجرامي من المادة في لتر من المحلول، فعند اذابة 40g من هيدروكسيد الصوديوم في كمية من الماء ويكمل الحجم الى لتر فان هذا المحلول عياريته تساوي الوحدة وعدد الجرامات المكافئة له تساوي الوحدة.

• باللتر حجم المحلول/عدد الجرامات المكافئة=N

• اذا كان

(eq.wt) الوزن المكافئ/Wt.(g)=عدد الجرامات المكافئة (g.eq.)

$N = \text{Wt.}(gm) / V_{(L)} \times \text{eq.Wt.}$

او

$$N = \frac{\text{wt.}(g)}{\text{eq.wt}} \times \frac{1000}{V_{ml}}$$

• يمكن من العلاقات الآتية تعيين عدد الجرامات المكافئة (g. eq.) او المليمجرامات المكافئة (mg.eq.) في حجم معين من المحلول بمعلومية العيارية

• $g.\text{eq.} = N \times VL$ عدد الجرامات المكافئة

• $mg.\text{eq.} = N \times Vml$ عدد المليمجرامات المكافئة

6- الشكلية Formality

هي عدد الأوزان الشكلية الجرامية من المادة المذابة في واحد لتر من المحلول ويرمز لها بالرمز F

التركيز الشكلي = وزن المادة المذابة بالجرام / (الوزن الشكلي الجرامي × حجم المحلول باللتر)

طرق تحضير تراكيز مختلفة من الأحماض والقواعد السائلة:

• يتضمن الوعاء الذي يحتوي على المادة معلومات مثل النسبة المئوية للمادة (%) والكثافة (d) والوزن الجزيئي (Mo.wt)،.... ومن خلال هذه المعلومات يمكننا أن نحصل على المولارية (M) والعيارية (N) للمادة السائلة.

$\text{Wt.}(gm) \text{ of } 1ml \text{ solution} = d \times \% / 100$

ومن العلاقة المستنتجة سابقا فان:

$$N = \frac{\text{wt.}(g)}{\text{eq.wt}} \times \frac{1000}{V_{ml}}$$

- يتم التعويض عن المقدار wt بالمقدار المذكور اعلاه فتصبح المعادلة:
- $N = d \times \% \times 10 / \text{eq.wt.}$
- وبنفس الطريقة نحصل على مولارية المادة عند التعويض بهذه المعلومات في المعادلة

$$M = \frac{\text{wt. (g)}}{\text{Mo.wt}} \times \frac{1000}{V_{\text{ml}}}$$

- فان المولارية للمادة:

$$M = d \times \% \times 10 / M.\text{wt}$$

مثال 1. احسب النسبة المئوية لمحلول وزنه 100 جم ويحتوى على 15 جم من مادة كبريتات

الصوديوم Na_2SO_4

$$\% = \frac{W_{\text{t g}}}{V_{\text{(g)}}} \times 100 = \frac{15}{100} \times 100 = 15\%$$

مثال 2. احسب النسبة المئوية لمحلول حضر بإذابة 15 جم من نترات الفضة في ماء خالي من

الايونات حجمه 100 مل علما بان كثافة الماء هي 1 حجم/سم³

الحل

$$\frac{\text{الوزن بالجرام}}{\text{الكثافة}} = \text{الحجم (مل)}$$

$$V_{\text{(ml)}} = \frac{W_{\text{t g}}}{d}$$

$$\therefore W_{\text{t g}} = V \times d$$

∴ وزن المذيب = $1 \times 100 = 100$ جم

وزن المحلول بالكامل = وزن المذيب + وزن المذاب (المادة المذابة)

وزن المحلول بالكامل = $15 + 100 = 115$ جم

$$\therefore \% = \frac{15}{115} \times 100 = 13.04\%$$

2. النسبة المئوية الحجمية

وتعرف بأنها النسبة بين حجم المذاب الي حجم المحلول (حجم المذيب) في 100

$$\% = \frac{\text{solute.volume}}{\text{solvent.volume}} \times 100$$

مثال 1. محلول من ملح كلوريد الصوديوم تركيزه (0.85%) أحسب عدد جرامات كلوريد الصوديوم في 500 مل.

$$Wt_{(g)} = \frac{0.85}{100} \times 500 = 4.25g$$

مثال 2. إذا كانت النسبة المئوية $\frac{Wt}{V}$ لمحلول سكر الجلوكوز يساوي (5%) فما هو وزن السكر المذاب

في واحد لتر بوحدة الملجرام

وزن السكر = النسبة المئوية للسكر \times حجم المذيب

$$Wt_{(g)} = \frac{5}{100} \times 1000 = 50g$$

$$50 \times 1000 = 50000mg$$

مثال 2. إحسب مولارية محلول من كربونات الصوديوم تركيزه 20% ($\frac{Wt}{V}$) في حجم 250 مل ماء مقطر

الحل

$$\frac{\text{النسبة المئوية}}{100} = \frac{\text{الوزن بالجرام}}{\text{الحجم بالمل}}$$

$$\text{الوزن بالجرام} = \frac{\text{النسبة المئوية}}{100} \times \text{الحجم بالمل}$$

$$\therefore Wt_g = \frac{20}{100} \times 250 = 5g$$

$$\therefore M = \frac{Wt}{Mol.Wt} \times \frac{100}{V_{ml}} = \frac{5}{106} \times \frac{1000}{250} = 0.188mol/250ml$$

. الوزن الجزيئي الجرامي للمادة:

ووحده (جرام/مول & مشتقاتها) ، ويعرف بأنه مجموع الأوزان الذرية للعناصر المكونة للمادة الكيميائية مع مراعاة عدد ذرات كل عنصر.

مثال. أحسب الوزن الجزيئي لكاربونات الصوديوم وحمض الفوسفوريك إذا علمت أن الوزن الذري

$$(H=1 \text{ و } P=31 \text{ و } O=16 \text{ و } C=12 \text{ و } Na=23)$$

الحل

يتم كتابة الصيغة الكيميائية لكاربونات الصوديوم Na_2CO_3

$$\text{الوزن الجزيئي} = (16 \times 3) + 12 + (23 \times 2) = 106 \text{ جم/مول}$$

الصيغة الكيميائية لحمض الفوسفوريك H_3PO_4

$$\text{الوزن الجزيئي} = (16 \times 4) + 31 + (1 \times 3) = 98 \text{ جم/مول}$$

وبمعرفة وفهم هذا التعريف البسيط يمكن حساب الوزن الجزيئي لأي مادة كيميائية

الوزن المكافئ الغرامي للمادة

أ. الوزن المكافئ الجرامي للأحماض:

$$\frac{\text{الوزن الجزيئي الجرامي للمادة}}{\text{عدد الهيدروجين البديل أو المتحرر}} = \text{الوزن المكافئ للحمض}$$

ب. الوزن المكافئ الجرامي للقواعد:

$$\frac{\text{الوزن الجزيئي الجرامي للمادة}}{\text{عدد أيونات الهيدروكسيد المتحرر أو البديل}} = \text{الوزن المكافئ للقاعدة}$$

ج. الوزن المكافئ الجرامي للأملاح الحامضية والقاعدية:

$$\frac{\text{الوزن الجزيئي الجرامي للملح}}{\text{تكافؤ أحد الشقين} \times \text{عدده}} = \text{الوزن المكافئ للأملاح}$$

وتكافؤ الشقين تعني الشق الموجب وهو الشق القاعدي ، الشق السالب وهو الشق الحمضي

د . الوزن المكافئ الجرامي للمواد المؤكسدة والمختزلة:

الوزن الجزيئي الجرامي للمادة
الوزن المكافئ الجرامي للمادة المختزلة أو المؤكسدة = $\frac{\text{عدد الإلكترونات المكتسبة أو المفقودة}}{\text{عدد الإلكترونات المكتسبة أو المفقودة}}$

جدول (1 . 2 . 1) الوزن المكافئ لبعض المواد المختزلة

الوزن المكافئ للمادة المختزلة	مجموع التغير في رقمي التأكد	الفرق بين رقمي التأكد	رقم التأكد الجديد للعنصر	نتاج الاكسدة	رقم تأكسد العنصر المؤتأكسد	أاليون القائم بالاختزال	المادة المختزلة
$\frac{\text{FeSO}_4}{1}$	$1 = 1 \times 1$	1	3 +	Fe^{+3}	2 +	Fe^{+2}	FeSO_4
$\frac{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}{2}$	$2 = 2 \times 1$	1	4 +	CO_2	3 +	$\text{C}_2\text{O}_4^{-2}$	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$
$\frac{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}{1}$	$1 = 2 \times 0.5$	0.5	2.5 +	SO_4^{-2}	2 +	$\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
$\frac{\text{SnCl}_2}{2}$	$2 = 1 \times 2$	2	4 +	Sn^{+4}	2 +	Sn^{+2}	SnCl_2

جدول (2. 2) الوزن المكافئ لبعض المواد المؤكسدة

المادة المؤكسدة	ألايون القائم بألاكسدة	رقم تأكسد العنصر المختزل	رقم تأكسد الناتج الاختزال	رقم التأكسد الجديد للعنصر	الفرق بين رقمي التأكسد	مجموع التغير في رقمي التأكسد	الوزن المكافئ للمادة المؤكسدة
$\frac{KMnO_4}{5}$	MnO_4^{-1}	7+	Mn^{+2}	2+	5	5	$\frac{KMnO_4}{5}$
$\frac{KMnO_4}{1}$	MnO_4^{-1}	7+	MnO_4^{-2}	6+	1	1	$\frac{KMnO_4}{1}$
$\frac{KMnO_4}{3}$	MnO_4^{-1}	7+	MnO_2	4+	3	3	$\frac{KMnO_4}{3}$
$\frac{K_2Cr_2O_7}{6}$	$Cr_2O_7^{-2}$	6+	Cr^{+3}	3+	3	6	$\frac{K_2Cr_2O_7}{6}$
$\frac{I_2}{2}$	I^{-1}	صفر	I^{-1}	1-	2	2	$\frac{I_2}{2}$

مثال 1. إحسب الوزن المكافئ للمواد الكيميائية الآتية:

حمض الكبريتيك . هيدروكسيد الكالسيوم . برمنجانات البوتاسيوم عندما تتفاعل كعامل مؤكسد في وسط حمضي . ثاني كرومات البوتاسيوم . حمض الإكساليك . كبريتات الحديدوز؟
الحل

الوزن المكافئ لحمض الكبريتيك H_2SO_4 حسب التعريف السابق للأوزان المكافئة نجد أن الوزن الجزيئي لحمض الكبريتيك = 98 جم/مول
ومن الصيغة الجزيئية نجد أن الحمض يحتوي على عدد 2 هيدروجين

$$\frac{\text{الوزن الجزيئي للحمض}}{2} = \text{الوزن المكافئ للحمض } H_2SO_4$$

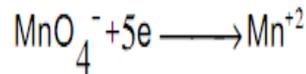
$$\therefore \text{Eq.Wt} = \frac{\text{Mol.Wt}}{2} = \frac{98}{2} = 49\text{g/eq}$$

الوزن المكافئ لهيدروكسيد الكالسيوم $Ca(OH)_2$ يمكن حساب الوزن المكافئ لهذا المركب على أساس أنه قاعدة أعلى أساس ملح

$$\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{\text{تكايف أحد الشغيفين} \times \text{عدد}} = \text{الوزن المكافئ} \quad \& \quad \frac{\text{الوزن الجزيئي}}{\text{لهيدروكسيد البديل}} = \text{الوزن المكافئ}$$

$$\therefore \text{Eq.Wt} = \frac{\text{MOI.Wt}}{2} = \frac{74}{2} = 37\text{g/eq}$$

الوزن المكافئ لبرمنجانات البوتاسيوم $KMnO_4$
تعتبر مادة مؤكسدة لأنها تختزل حيث يتحول فيها Mn^{+7} إلى Mn^{+2} من خلال دراسة تفاعلات الأكسدة والاختزال نظرياً نجد أن برمنجانات البوتاسيوم $KMnO_4$ عند تفاعلها في وسط حمضي يتحول فيها المنجنيز السباعي إلى المنجنيز الثنائي بذلك نجد أن عدد الإلكترونات المكتسبة = 5 إلكترونات



الفرق بين رقمي الأكسدة = 5

$$\frac{\text{الوزن الجزيئي للبرمنجانات}}{5} = \text{الوزن المكافئ لـ } KMnO_4$$

$$\therefore \text{Eq.Wt} = \frac{\text{Mol.Wt}}{5} = \frac{158}{5} = 31.6\text{g/eq}$$

مثال 1. حضر محلول قياسي تركيزه 0.1 عياري من حمض H_3PO_4 في حجم مقداره 250 مل إذا علمت أن الوزن النوعي للحمض 1.69 كجم/لتر ونسبته المئوية 85%؟

الحل

$$\therefore \text{Mol.Wt} = (3 \times 1) + 31 + (41 \times 6) = 98 \text{ g/mol}$$

$$\therefore \text{Eq.Wt} = \frac{98}{3} = 32.60 \text{ g/eq}$$

حساب عيارية الحمض المركز:

$$\therefore N = \frac{1.69 \times 85}{32.60} \times 10 = 44.06 \text{ eq/L}$$

حساب الحجم اللازم تخفيفه للحصول على التركيز المطلوب من قانون التخفيف

$$\therefore N_1 \times V_1 = N_2 \times V_2$$

$$\therefore 44.06 \times V_1 = 0.1 \times 250$$

$$\therefore V_1 = \frac{0.1 \times 250}{44.06} = 0.567 \text{ ml}$$

يتم تجهيز دورق قياسي سعة 250 مل وينظف جيداً ثم يوضع به حوالي 50 مل ماء مقطر ثم يتم نقل الحجم المحسوب سابقاً بدقة بواسطة ماصة قياسية آلية إلى الدورق القياسي ثم اكمل الحجم بالماء المقطرا إلى العلامة، ثم يرج الدورق جيداً بذلك نحصل على محلول قياسي من حمض H_3PO_4 0.1N

مثال 2. أحسب عدد الجرامات اللازم لتحضير محلول قياسي من Na_2CO_3 تركيزه 1000mmol/lm في حجم 0.1 لتر، ثم أحسب عدد الملترات اللازم تخفيفه ومن هذا المحلول للحصول علي محلول قياسي تركيزه $50\text{mmol}/100\text{ml}$ في حجم مقداره 1 لتر.

الحل

Na_2CO_3 مادة قياسية أولية صلبة لتحضير محلول قياسي منها يتم حساب الوزن اللازم للحصول على التركيز المطلوب باستخدام المعادلة التالية :

$$Wt_g = V_{(m)} \times M_{(mol/L)} \times MOI.Wt_{(g/mol)}$$

$$\therefore M = \frac{1000\text{mmol/L}}{1000} = 1\text{mol/L}$$

$$Wt_g = V_L \times M \times MOI.Wt$$

$$\therefore Wt_g = 0.1 \times 1 \times 106 = 10.6\text{g}$$

يتم وزن هذه الوزنة بدقة على ميزان حساس تم تذاب هذه الوزنة في كأس بواسطة الماء المقطر من ثم تنقل كميأ إلى دورق قياسي سعة 100 ml ، ويكمل الحجم بالماء المقطر حتى العلامة، ويرج الدورق جيداً ثم ينقل إلى زجاجة لحفظ هذا المحلول ، وبعد تحضير المحلول الاول يتم حساب الحجم اللازم تخفيفه من المحلول الاول للحصول على المحلول الثاني ($50\text{ mmol}/100\text{ml}$) في حجم مقداره 50 مل

The Treatment of Analytical Data **المعالجة الإحصائية لنتائج التحليل**

ليست مهمة المحلل الكيميائي مقصورة فقط على إجراء التجارب بدقة عدداً من المرات بل عليه أن يحلل النتائج التي حصل عليها لتصبح ذات معنى ولتحقيق ذلك عليه إتباع ما يلي:

1. أن يسجل نتائج كل تحليل بصورة مناسبة ويحسبها بطريقة صحيحة.
 2. أن يكرر التجربة ثلاث مرات ويحسب متوسط القراءات مع استبعاد النتيجة الشاذة.
 3. على المحلل أن يقيم النتائج التي حصل عليها وأن يعين حدود الأخطاء التي يضمنها النتائج النهائية ومما يساعد على ذلك إجراء بعض الحسابات البسيطة
- يقصد بالأخطاء اختلاف القيمة المقاسة او المحسوبة عن القيمة الحقيقية فإذا أعيد إجراء قياس معين لعدة مرات فان القيم ستكون . مختلفة وان كان الاختلاف صغيراً.

مصادر الأخطاء Sources of Errors

يمكن تقسيم الأخطاء التحليلية الى نوعين رئيسيين هما:

اولاً - الأخطاء المحددة **Determinate Error**

وهي الأخطاء التي يمكن تحديدها وتعيينها وتسمى الأخطاء النظامية **Systematic errors** ومن انواعها:

- 1- **أخطاء آلية Instrumental errors** وهي أخطاء ناتجة عن عدم قراءة المقياس بشكل دقيق او استعمال الميزان او أدوات غير معايرة.
- 2- **أخطاء ناتجة عن طريقة التحليل Methodical errors** مثل التفاعلات غير التامة او غير القياسية وتلوث الراسب او ذوبانية الراسب او أخطاء ناتجة عن التجفيف والحرق غير التامين او وزن الجفنة في درجات حرارية مختلفة عند المقارنة.
- 3- **أخطاء تشغيلية Operative errors** وهي أخطاء ناتجة عن قلة خبرة المحلل لو المشغل للأجهزة مثل إجراء التحليل في أواني غير مغطاة مما يؤدي الى تلوث النموذج وكثرة غسل الراسب مما يؤدي الى ذوبانه وهكذا.

4- الأخطاء الشخصية *Personal errors* وهي الأخطاء المقترنة بالمحلل وليس الخبرة مثل عدم القدرة على تمييز الألوان المختلفة أو تحديد القراءة بالضبط أو اختيار نتيجة دون أخرى وبشكل عام ناتجة عن التفاوت النسبي بين الأشخاص.

ثانياً - الأخطاء غير المحددة *Indeterminate error*

وهي الأخطاء التي لا يمكن تحديد مصدرها أو إعادتها أو السيطرة عليها ولذلك تعرف أحياناً بالأخطاء العشوائية *Random errors* ولا تخلو نتائج التحليل الكيميائي على عدد من هذه الأخطاء غير المحددة والتي تكون قيمتها صغيرة غالباً في النتائج المقبولة وإذا تجاوزت حدود معينة ترفض النتائج ولكل طريقة تحليل حدود من الأخطاء المقبولة وهذا ما يعرف الخطأ النسبي المئوي ومنه نحسب الاسترداد (الاسترجاع) المئوي. وهناك طرق إحصائية لحساب هذه الأخطاء ومعالجتها ومن أسبابها اختلاف القياس وتفاوت درجات الحرارة وتذبذب التيار الكهربائي والضوضاء الالكترونية في الأجهزة.

ان معالجة الأخطاء المحددة وكذلك مصدر الخطأ غير المحدد يقلل من نسبة الخطأ في النتائج مثل ضبط كمية أو حجم العينة ومعايرة الأدوات المستخدمة ومقايسة الأجهزة وضبطها واختيار الطرائق القياسية المعتمدة والمحلل الكيميائي ذو الخبرة المقبولة في التحليل وكفاءة ودقة الأجهزة وغيرها وسائل تؤدي الى رفع دقة وضبط النتائج، ويمكن الاستعانة بالأساليب التالية لرفع كفاءة التحليل:

1. تحليل عينات قياسية

2. إجراء التحليل بطرق مختلفة ثم مقارنة النتائج

3. إجراء التحليل بواسطة محللين مختلفين.

4. استعمال عينات (خلب).

5. تحليل عينات مختلفة الأوزان.

تتبع الأخطاء غير المحددة قوانين الاحتمالات وعلى هذا الأساس تستعمل بعض القواعد والقوانين الإحصائية لتقييم النتائج المخبرية ومعرفة دقة النتائج. فإذا عبرنا عن عدد القياسات بالرمز N وللقيم المخبرية $X_1, X_2, X_3, \dots, X_N$ وللوسط الحسابي x فيمكن توضيح الاصطلاحات التالية في المجال الإحصائي:

1. الوسط الحسابي *Average, Mean*: هو المجموع الجبري للقيم مقسوماً على عددها

$$\bar{x} = \frac{\sum x_1 + x_2 + x_3 \dots \dots \dots x_n}{N}$$

2. المنوال *Mode* هو القيمة الأكثر تكرار في مجموعة القيم
3. المدى *Range* هو الفرق بين اصغر قيمة واكبر قيمة
4. الانحراف *Deviation* هو الفرق بين القيمة المحصلة x_i والوسط الحسابي \bar{x} تون النظر الى الاشارة ويرمز له d حيث

$$d = x_i - \bar{x}$$

5. متوسط الانحراف *Average deviation* هو متوسط مجموع الانحراف لقيم المفردات عن وسطها الحسابي \bar{d}

$$\bar{d} = \sum d / N = \sum (x_1 - \bar{x}) + (x_2 - \bar{x}) \dots \dots (x_n - \bar{x}) / N$$

6. الانحراف القياسي *Standard deviation* هو القيمة الموجبة للجذر التربيعي لمجموع مربعات الانحراف لقيم المفردات عن وسطها الحسابي مقسوما على $(N - 1)$ (اذا كان عدد المفردات صغيرا ويرمز له S او يكون عددها كبيرا ويكون الرقم مقسوماً على N ويرمز له في هذه الحالة σ)

$$S = \sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2 / N - 1}$$

$$\sigma = \sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2 / N}$$

7. التباين *Variance* هو مربع الانحراف القياسي ويرمز له عادة S^2 ويعتبر من المقاييس المهمة في الحسابات الإحصائية, ويستعمل لمعرفة مدى بعثرة القراءات

$$S^2 = \sum (x_i - \bar{x})^2 / N - 1$$

8. الانحراف القياسي النسبي المئوي *Relative S.D.*

$$RSD \% = S \times 100 / \bar{x}$$

طرائق التعبير عن الدقة وعن التوافق

أولاً – الدقة Accuracy

1. الخطأ المطلق *Absolute errors* هو الاختلاف بين القيمة الحقيقية والقيمة المقاسة مع الأخذ بالإشارة بنظر الاعتبار

$$E = X_i - X_t$$

2. الخطأ النسبي *Relative errors* هو قيمة الخطأ المطلق مقسوماً على القيمة الحقيقية مضروباً بالمئة

$$E_{rel} = X_i - X_t \times 100 / X_t$$

القيمة الحقيقية *True Value (X_t)* هي القيمة التي تمثل حقيقة مقدار الشيء المحلل وإذا لم تكن معروفة أو يصعب الحصول عليها تستخدم القيمة الأكثر احتمالاً أو المعدل (القيمة النظرية)

القيمة المقاسة (الملاحظة) هي القيمة التي يتم الحصول عليها بالملاحظة أو بالتجربة فإذا كان عدد القيم المقاسة N أصبحت القيم المقاسة ($x_1, x_2, x_3, x, \dots, x_N$)

ثانياً – التوافق (الضبط) Precision

هو مقياس لمدى تقارب النتائج مع بعضها البعض بغض النظر عن قيمتها الحقيقية وكلما كان الفرق بين القيم العددية للنتائج صغيراً كلما كان التوافق أعلى، ويعبر عن التوافق بعدة طرائق:

1. توافق مجموعة متسلسلة من النتائج لقياس أساس معدل الانحراف

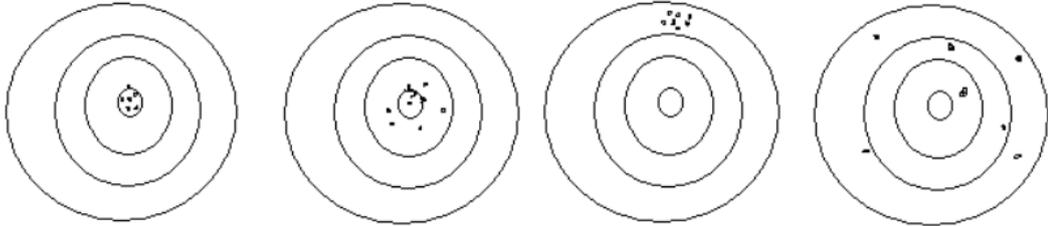
$$\bar{d} = \sum d / N$$

2. توافق مجموعة متسلسلة من النتائج لقياس معدل الانحراف القياسي النسبي

$$RSD = S / \bar{x}$$

3. توافق مجموعة متسلسلة من النتائج لقياس معدل الانحراف القياسي النسبي المثوي

$$RSD\% = S \times 100 / \bar{x}$$



ضبط قليل , دقة قليلة ضبط عالي , دقة قليلة ضبط عالي , دقة عالية ضبط قليل , دقة عالية

مثال / تم قياس حجم سائل من قبل ستة طلاب وكانت نتائجهم كما يلي:

24.32, 24.38, 24.45, 24.29, 24.3, 24.31 cm³

والانحراف القياسي والتباين لهذه القياسات؟

$$Mean = \frac{\sum X_i}{N} = \frac{146.05}{6} = 24.34 \text{ cm}^3$$

$$Range = 24.45 - 24.29 = 0.16 \text{ cm}^3$$

لاستخراج الوسيط يتم ترتيب الأرقام (الحجوم) اما تصاعدياً او تنازلياً 24.29, 24.30, 24.31, 24.32, 24.38, 24.45

cm³ , , ولما كان عدد القياسات زوجياً فإن:

$$Mean = \frac{1}{2} (x_N + x_{N+1})$$

$$Mean = \frac{1}{2} (24.31 + 24.32) = 24.315 \text{ cm}^3$$

نرتب القيم في جدول رياضي ومن الجدول نستخرج قيم الانحراف ومربع الانحراف

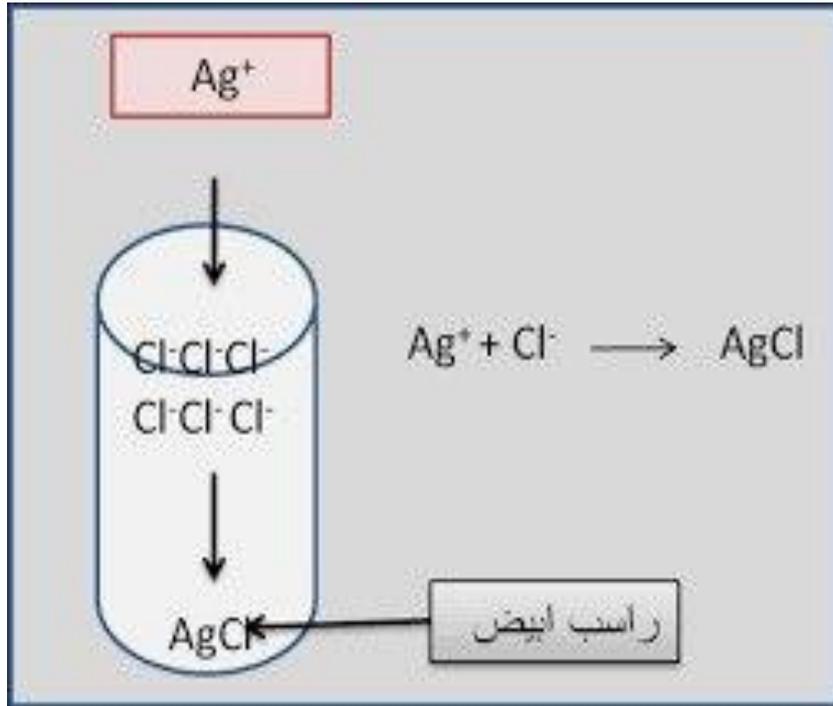
مربع الانحراف d ² (سم ³) ²	الانحراف d (سم ³)	الحجوم (سم ³)
0.000489	- 0.022	24.32
0.001444	0.038	24.38
0.011664	0.108	24.45
0.002704	- 0.052	24.24
0.001764	- 0.042	24.30
0.001024	- 0.032	24.31

$$S = \sqrt{\frac{(x_i - \bar{x})^2}{N-1}} = \sqrt{\frac{d^2}{N-1}} = 0.019084 \text{ cm}^3$$

$$S^2 = \frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{N-1} = \frac{\sum d^2}{N-1} = \frac{0.019084}{6-1} = 0.003817$$

التحليل الوزني Gravimetric Analysis

ويتضمن تحويل المكون المراد تقديره الى مادة قليلة الذوبان في المحلول المحضر فيه او تحويل المكون الى مادة ثنائية غير قابلة للذوبان. او يتحول المكون في المحلول من طور واحد الى طورين احدهما صغير الحجم قابل للوزن يحتوي على المكون المراد تقديره.



ويتم قياس الازان بطريقتين:

- 1- طريقة مباشرة: اذ يقاس وزن المادة الناتجة من التحليل وتكون معروفة التركيب الكيميائي.
- 2- طريقة غير مباشرة: تحدد بواسطة قياسات الأوزان المفقودة او الخسارة في الوزن نتيجة التطاير مثلا.

طرق التحليل الوزني Methods of Gravimetric Analysis:

1- طريقة الانحلال والتطاير

و تقسم الى عدة انواع:

أ- حرق النموذج في الهواء او في وسط غازي مناسب مثل حرق المركبات العضوية
والا عضوية في جو من الهواء لتعطي مادة او مواد اخرى معلومة الصيغة قابلة للوزن
مثل:



القياس بالطريقة المباشرة

يلاحظ ان CaO و MgO معلومة الوزن و معلومة الصيغة الكيميائية.

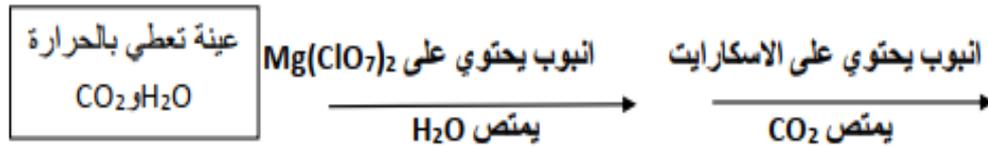
القياس بالطريقة الغير مباشرة

يمكن حساب CO%

ب- معاملة النموذج بكاشف كيميائي يحول المكون المطلوب الى شكل متطاير مثل اضافة
حامض الهيدروكلوريك الى حجر الكلس وتطاير غاز ثنائي اوكسيد الكربون:



ج- امتصاص النواتج الغازية: وتعتمد هذه الطريقة على امتصاص الغازات الناتجة من
انحلال مادة حراريا من قبل مواد لها القدرة على الامتصاص النوعي, ومن خلال معرفة
الفرق في الوزن قبل وبعد الامتصاص نصل الى وزن الغاز الممتص.



الأسكارايت هي الياف من الأسبستوس مشبعة بهيدروكسيد الصوديوم تمتص CO .

وهناك مواد أخرى لها القدرة على امتصاص الماء مثل P_2O_7 , H_2SO_4 , $CaCl_2$.

طرق الأنحلال والتطهير يمكن تطبيقها في الحالات التالية:

1- حساب كمية الرطوبة في النموذج من خلال تسخين المادة في درجة حرارة تصل

($44 - 55$ C) او حساب ماء التبلور بتسخينها ما بين ($110 - 105$ C) مثل ،

. $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, $BaSO_4 \cdot 2H_2O$

2- حساب CO_2 في المواد الحاوية على الكربونات بعد تحريره وامراره على انابيب تحتوي

على الاسبستوس *Asbestos* مشبع بهيدروكسيد الصوديوم حيث يمتص CO_2 و

$NaOH$ كما في المعادلة التالية



3- تقدير الكربونات في الحديد وفي بعض السبائك.

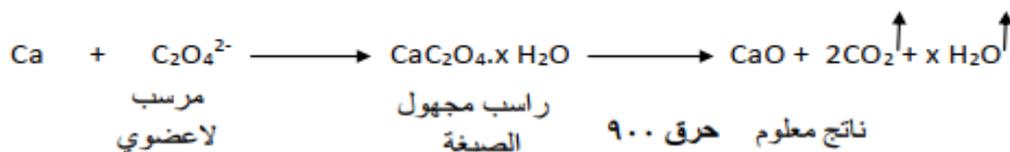
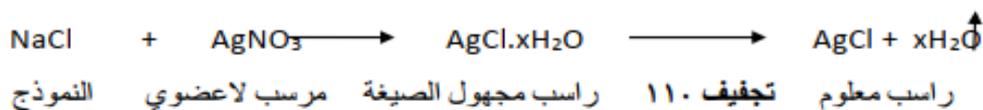
4- تقدير الكربون والهيدروجين في بعض المركبات العضوية.

5- تقدير المركبات المحتوية على مجموعة الامونيوم.

$$I=E/R , E=I \times R$$

ب- الترسيب الكيميائي

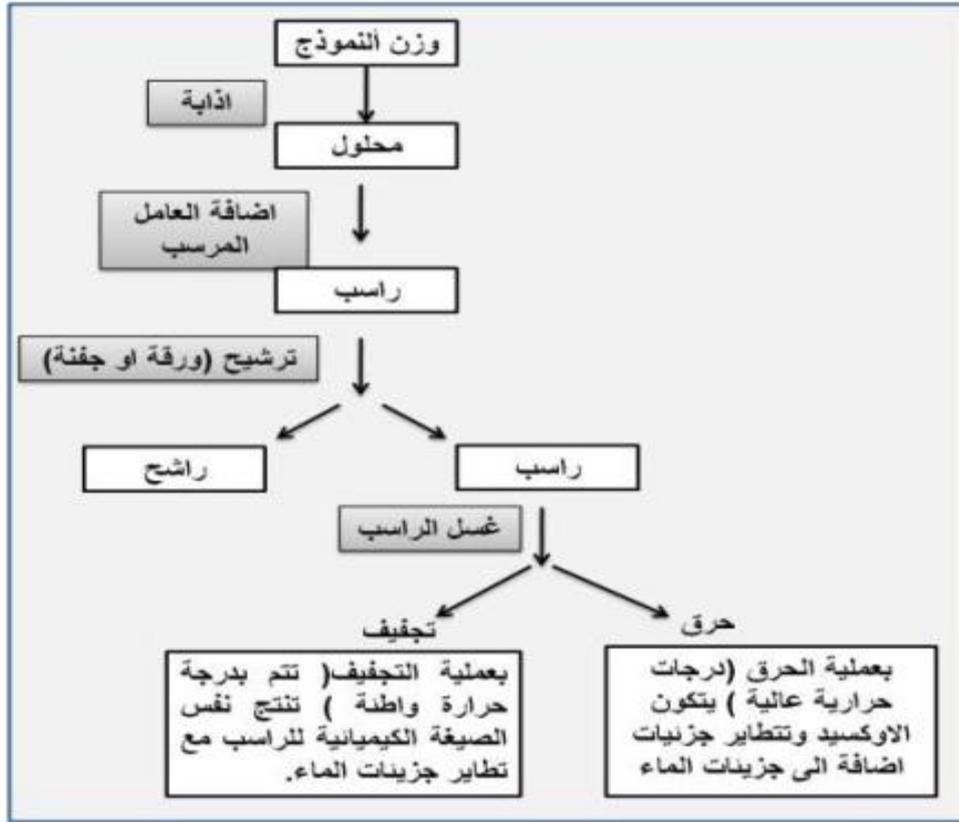
وهي الطريقة التي يتم فيها اضافة مادة تدعى بالعامل المرسب (عضوي او لاعضوي) الى المادة المعينة ليتكون راسب (ملح شحيح الذوبان) يرشح ويغسل و(يجفف او يحرق) ثم يوزن الناتج النهائي ويكون معلوم الوزن والصيغة الكيميائية



ان الكثير من التفاعلات في التحليل النوعي التي مررت سابقا والتي تتضمن تكوين راسب مثل BaSO_4 و AgCl تكون صالحة للترسيب الوزني.

أن طرائق الترسيب الوزني بشكل عام تتم بالخطوات التالية:

- 1 - Preparation of the solution تحضير المحلول.
- 2- اضافة عامل مرسب عضوي او لاعضوي Precipitation .
- 3- هضم الراسب Digestion .
- 4- ترشيح: فصل الراسب عن الراشح ورق ترشيح او جفن ترشيح Filtration
- 5- غسل الراسب بمحلول ملائم Washing
- 6- تجفيف الراسب: نحصل على نفس الصيغة الكيميائية (حرق الراسب) يتكون
Drying or Igniting او كسيد.
- 7- وزن الراسب او الناتج واجراء الحسابات Weighing .
- 8- اجراء الحسابات Calculations .



التحليل الحجمي Volumetric Analysis

مبني على أسس تفاعل حجم معلوم من مادة معلومة التركيز مع حجم من مادة أخرى مجهولة التركيز وبالتالي معرفة المادة الأخيرة من ناحية تركيزها . وتمتاز الطرق التحليلية الحجمية بسهولة إجرائها وتوفر الأجهزة المستخدمة مع قصر الوقت اللازم لإجراء أغلب التقديرات.

كيفية التحليل الحجمي:

يستمر التقطير حتي نقطة يطلق عليها نقطة انتهاء التفاعل وهي تمثل نقطة التكافؤ الحقيقية بين المادتين مع فرق بسيط يرجع إلي خطأ التنقيط وهذه النقطة يكن الوصول إليها بالتغير الواضح والحاد في احدي خواص مواد التفاعل فيتغير لونها أو تكون عكرة أو أن قد نستعين بمادة لا تدخل في التفاعل ويطلق عليها الدليل يتغير لونها عند نقطة انتهاء التفاعل وتستخدم بإضافتها إلي مكونات التفاعل داخل الدورق أو خارجه .

*ملاحظة * : كلما كان التفاعل بسيطاً وتفاعل فيه المواد تفاعلاً تاماً سريعاً مصحوباً بتغير واضح وحاد في لونه أو لون الدليل أو في احدي صفاته الطبيعية أو الكيماوية عند نقطة انتهاء التفاعل كلما كانت النتائج بالتحليل الكمي الحجمي دقيقة وذات قيمة.

مميزات التحليل الحجمي:

بجانب دقة التحليل الحجمي وسهولته و سرعته فإن احتياجاته تعتبر محدودة حيث يستخدم بعض الأدوات المعملية البسيطة مثل السحاحة Burette والماصة Pipette والدوارق المخروطية Conical Flask وأيضاً بعض المواد الكيماوية النقية التي تحضر منها المحاليل القياسية والدلائل.

وتمتاز الطرق التحليلية الحجمية بسهولة إجرائها وتوفر الأجهزة المستخدمة مع قصر الوقت اللازم لإجراء أغلب التقديرات.

الادوات المستخدمة في التحليل الحجمي: ١-

1-السحاحات Burettes

وهي أنابيب زجاجية طويلة سعتها ٥٠ ٢٥ مل ومدرجة وتنتهي من أسفل بصنبور يمكن بواسطته التحكم في نزول المحلول وتستخدم أثناء تفاعلات المعايرة لتعيين حجم المحلول القياسي.

2-الماصات Pipettes

وهي أنابيب زجاجية ذات أحجام مختلفة وتستخدم في نقل حجوم معينة من المحاليل أثناء تفاعلات المعايرة ويلاحظ أن الماصات ذات حجوم مختلفة من ٥ مل إلى ٢٥ مل ولها نوعان:

الماصة المدرجة Graduated pipette

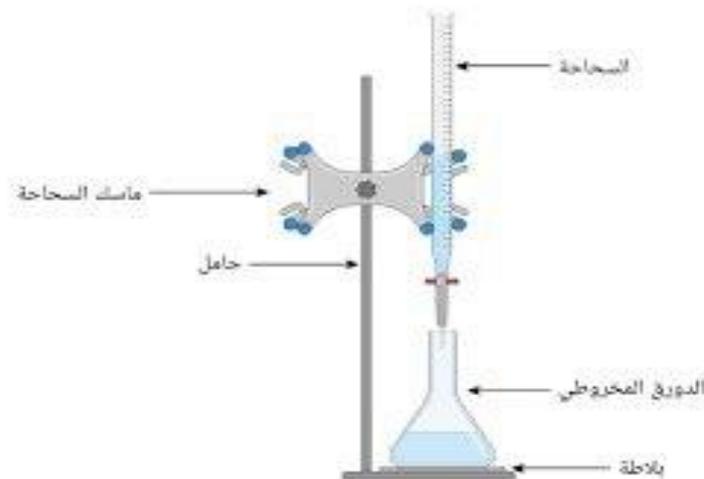
الماصة الحجمية Volumetric pipette

3-الدوارق القياسية Graduated Flasks

وهي دوارق مختلفة الحجم لكل منها حجم معلوم ومنقوش علي كل دورق حجمة وله رقبة طويلة عليها علامة تحدد حجم الدورق ولكل دورق غطاء زجاجي محكم ويستخدم في تحضير حجوم معينة من محاليل معلومة التركيز.

4-الدوارق المخروطية Conical Flasks

وهي ذات فوهة ضيقة حتي لا ينسكب المحلول خارج الدورق عند الرج أثناء عملية المعايرة وينقل إليها حجم معين من القاعدة بواسطة الماصة أثناء إجراء عملية المعايرة.



طرق التحليل الحجمي

اسس التحليل الحجمي

الاسس العامة:

إن التحليل الحجمي يعتمد على تفاعل كيميائي كالتالي:



حيث **a** هي عدد جزيئات المادة المراد تحليلها **A** والتي تتفاعل مع عدد جزيئات **t** من الكاشف

T ويسمى الكاشف **T** أو المحلول القياسي **Titrant**.

ويتم إضافة المحلول القياسي بمقدار قليل من السحاحة **Buret** وهو محلول معلوم التركيز ويسمى هذا المحلول معلوم التركيز بالمحلول القياسي **Standard** ويتم تعيين تركيزه بعملية تسمى المعايرة **Standardization** وهي تلك العملية التي يتم فيها قياس حجم المحلول القياسي المطلوب للوصول لنقطة التكافؤ ولمعرفة متى نصل إلى نقطة التكافؤ فإننا نستخدم مادة تسمى الدليل **Indicator** والذي يسجل ويتجاوب مع ظهور أي مزيد من المحلول القياسي بتغير لونه وهذا التغير في اللون يمكن أن يحدث عند نقطة التكافؤ. وتسمى النقطة في المعايرة والتي يحدث عندها تغير في لون الدليل بنقطة النهاية **End Point** ويراعى أن تكون نقطة النهاية قريبة قدر ما يمكن من نقطة التكافؤ لذلك يراعى الدقة في اختيار الدليل.

نقطة نهاية التفاعل = نقطة التكافؤ

يتم الكشف عن نقطة النهاية بطريقتين هما :

1) طريقة نظرية الأدلة : تغير يحدث في لون الدليل من وسط لآخر.

2) طريقة آلية : مثل المعايرة الطيفية تعتمد علي الضوء.

بعض المصطلحات المهمة:

*المعايرة : هي إضافة محلول قياسي معلوم التركيز إلي محلول مجهول التركيز لمعرفة تركيزه

عن طريق معلومية حجم المحلول القياسي و المجهول.

*نقطة التكافؤ : هي النقطة التي تتكافأ عندها كمية المحلول القياسي مع المحلول المجهول ,
يكون عندها التفاعل تاماً.

نقطة النهاية : هي النقطة التي يتغير فيها لون الدليل.

*المحلول القياسي : هو ذلك المحلول الذي يحتوي علي وزن معلوم من المذاب في قدر معلوم
من المحلول.

*المحلول العياري Normal solution :

هو ذلك المحلول الذي يحتوي علي الوزن المكافئ الجرامي للمذاب في لتر من المحلول ويرمز
له بالحرف (N).

*المحلول المولاري Molar solution :

هو ذلك المحلول الذي يحتوي علي الوزن الجزيئي الجرامي للمذاب في لتر من المحلول ويرمز
له بالحرف (M).

المحاليل القياسية

يمكن تحضير المحلول القياسي بإذابة كمية موزونة بدقة من مادة قياسية لها درجة عالية من
النقاوة وتخفيفها إلي حجم معين في قنينة حجمية . أما عندما تكون المادة غير قياسية (لا تملك
درجة عالية من النقاوة) عندئذ يمكن أن يحضر من هذه المادة محلول ذو تركيز تقريبي ومعايرته
بعدئذ مع تركيز معلوم من مادة قياسية أولية.

المواد القياسية Standard Materials :

أ- المادة القياسية الأولية Primary Standard Materials :

وهي مادة ذات درجة نقاوة عالية جداً ولها مواصفات أو اشتراطات أو متطلبات وهي:

- سهولة الحصول علي المادة القياسية الأولية وسهولة تنقيتها وحفظها و إمكانية فحص الشوائب بحساسية معلومة . وأن لا تتجاوز الكمية الكلية للشوائب الموجودة في المادة القياسية الأولية . % 0.02 : % 0.01 .
- أن لا تتغير المادة في الهواء الجوي خلال عملية الوزن كي لا تكون المادة ماصة للرطوبة ولا تتأكسد بالهواء ولا تتأثر بثاني أكسيد الكربون كما يجب أن لا يتغير تركيبها خلال الخزن.
- أن تملك المادة القياسية الأولية الوزن المكافئ العالي بحيث يمكن إهمال الأخطاء الناجمة عن الوزن

- أن تذوب المادة بسهولة في الماء
- أن لا يستخدم حجم صغير جداً مثلاً : (١٠ مللتر) من محلول قياسي في المعايرة . للحصول علي دقة (خطأ نسبي % 0.1) يجب استعمال محلول قياسي مقداره ٤٠ مللتر.

ب- المادة القياسية الثانوية Secondary Standard Materials:

وهي مادة يمكن معرفة تركيبها بواسطة مادة قياسية أولية.

التفاعلات المستخدمة في المعايرة

(1) تفاعلات الحوامض والقواعد Acid-Base Titrations:

وهو يتم عن طريق تفاعل حجم من حامض معلوم التركيز مع حجم آخر من قلوي مجهول التركيز وبالتالي معرفة تركيز المحلول الأخير . وتعرف نقطة التعادل باستعمال أدلة خاصة.

معايرة قاعدة بحامض مثل معايرة هيدروكسيد الصوديوم بحامض الهيدروكلوريك



معايرة حامض بقاعدة مثل معايرة حامض الخليك بهيدروكسيد الصوديوم.



معايرة ملح حامضي بقاعدة مثل معايرة كلوريد الامونيوم بواسطة هيدروكسيد الصوديوم



معايرة ملح قاعدي بحامض مثل معايرة كربونات الصوديوم بواسطة الهيدروكلوريك



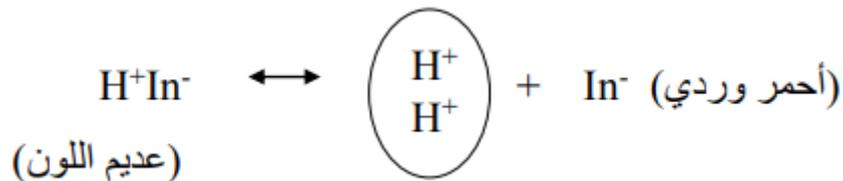
والأساس في هذه التفاعلات يتم بتفاعل القواعد المنفردة بواسطة الأحماض القياسية أو تفاعل الأحماض المنفردة بواسطة القواعد القياسية . وفي جميع الحالات فإن التفاعل يشمل اتحاد ايونات الهيدرجين وايونات الهيدروكسيل لتكون جزئ الماء.

ادلة المعايرة في تفاعلات التعادل:

عند معايرة حمض مع قاعدة نلاحظ أنه يلزم دليل مناسب لكل نقطة تعادل والدلائل -إما أحماض عضوية ضعيفة $\text{In} + \text{H}^+$ مثل الفينولفثالين Phenolphthaline أو $\text{In} + \text{OH}^-$ قواعد عضوية ضعيفة مثل الميثيل البرتقالي MethylOrange. يتغير لونها تبعاً للوسط الموجودة فيه ويختلف لون الصورة المتأينة عن الصورة غير المتأينة . حيث أن: In تعني شق الدليل : Indicator أي: دليل.

أمثلة / 1: تفسير عمل دليل الفينولفثالين Ph.Ph في الوسط الحمضي والقاعدي

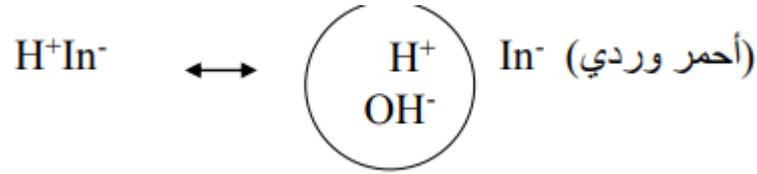
أ-الوسط الحمضي:



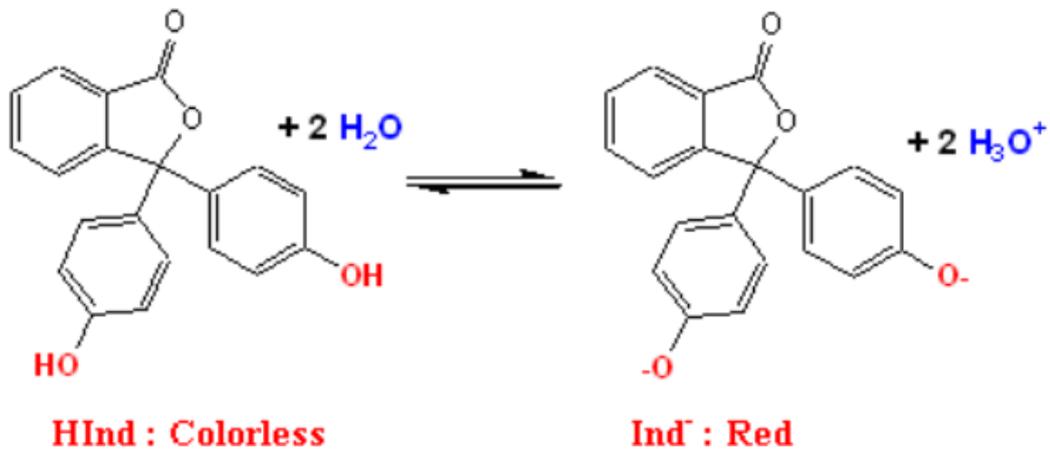
يزداد تركيز أيون الهيدروجين ($[\text{H}^+]$ من الدليل والوسط) فيسير التفاعل في الاتجاه

العكسي ويظهر الدليل بصورته الغير متأينة (عديم اللون.)

ب-الوسط القاعدي (أحمر وردي):

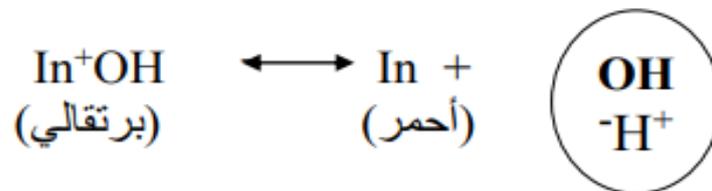


ترتبط أيونات الهيدروجين $[\text{H}^+]$ من الدليل وأيونات الهيدروكسيل $[\text{OH}^-]$ من الوسط فيتشكل الماء ويظهر الدليل بصورته المتأينة (أحمر وردي).



2 / تفسير عمل دليل الميثيل البرتقالي M. O. في الوسط الحمضي والقاعدي

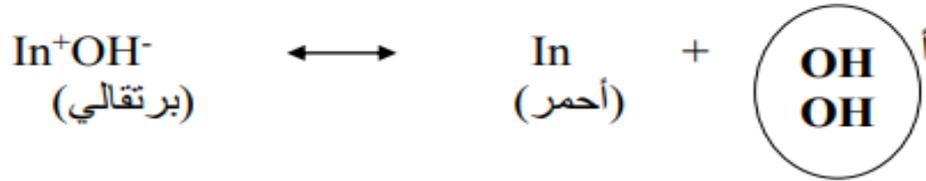
أ- في الوسط الحمضي



ترتبط (أيونات الهيدروكسيل) من الدليل (مع أيونات الهيدروجين) من الوسط فيظهر

الدليل بصورته المتأينة (أحمر).

ب- الوسط القاعدي



يزداد تركيز أيون الهيدروكسيل من الوسط والدليل فيسير التفاعل في الاتجاه المعاكس فيظهر الدليل بالصورة الغير متأينة (ا صفر برتقالي). .

بعض أدلة التعادل المعروفة

اسم الدليل	اللون في الوسط الحمضي	اللون في الوسط القاعدي
أحمر الفينول	أصفر	أحمر
فينولفتالين	عديم اللون	أحمر وردي
الميثيل البرتقالي	أحمر	أصفر برتقالي
الثيمول الأزرق	أحمر	أصفر
بروموثيمول الأزرق	أصفر	أزرق
الثيمولفتالين	عديم اللون	أزرق
الأليزارين الأصفر	أصفر	أحمر
أحمر الكنغو	بنفسجي	برتقالي محمر

(2) تفاعلات الترسيب Precipitation:

وهو على أسس تفاعل حجم من مادة معلومة التركيز مع حجم مادة أخرى مجهولة التركيز وتكوين راسب وهذا الراسب في حالة تفاعل نترات الفضة مع كلوريد الصوديوم أما في مركب كما في حالة تفاعل نترات الفضة مع السيانيد ونستدل على انتهاء التفاعل باستعمال أدلة خاصة.

وتنقسم تفاعلات الترسيب إلى نوعين من التفاعلات:

تفاعلات: يتم فيها تكوين راسب بسيط مثل كلوريد الفضة وينتج من تفاعل نترات الفضة مع كلوريد الصوديوم.



تفاعلات: يتم فيها تكوين ايون مترابك مثل المعقد الناتج من تفاعل نترات الفضة مع سيانيد الصوديوم.



وفي جميع الحالات فإن الراسب أو الايون المترابك يتكون نتيجة الاتحاد بين ايونات المواد المتفاعلة ما عدا ايونات الهيدروجين و الهيدروكسيل لتكوين الراسب المعقد.

(3) تفاعلات الاكسدة و الاختزال Oxidation and Reduction:

تفاعلات: يتم فيها معايرة مواد مختزلة مثل حامض الأكراليك بواسطة المواد المؤكسدة مثل برمنجنات البوتاسيوم.



تفاعلات: يتم فيها معايرة مواد مؤكسد مثل اليود بواسطة مواد مختزلة مثل ثيوكبريتات الصوديوم.



شروط التفاعلات التي تستخدم في التقدير بالمعايرة:

من التفاعلات الكيميائية العديدة فإن عدد محدود منها يصلح كأساس للمعايرة والتفاعل الذي يستخدم في

تقدير العناصر بالمعايرة لابد وأن تتوافر فيه الشروط التالية:

- لابد وأن يتم التفاعل وفقاً لمعادلة كيميائية محددة. والتفاعلات الجانبية يجب ألا تحدث.
- لابد وأن يستمر التفاعل حتى نهايته عند نقطة التكافؤ. وذلك يعني أن ثابت الاتزان للتفاعل يجب أن يكون كبير جداً.

- لابد من وجود وسيلة لمعرفة مكان نقطة التكافؤ. وذلك يعني أنه لابد من وجود دليل أو استخدام طريقة من طرق التحليل بالأجهزة التي تمكن من معرفة نقطة التكافؤ.
- إنه من المرغوب أن يكون التفاعل سريعاً وذلك حتى تنتهي المعايرة في دقائق قليلة.

ذوبانية الرواسب

تعرف الذوبانية على انها اختفاء ذرات او جزيئات او ايونات المذاب بين ذرات او جزيئات المذيب.

كما وهي كمية المادة التي تذوب في حجم معين من المذيب عند درجة حرارة معينة.

تعتمد الذوبانية على نوع المذاب ونوع المذيب, و كل المواد عموما تذوب الى حد معين وحتى المواد الغير ذائبة فان كمية المذاب منها قليل جدا.

و يعتبر الماء مذيب سحري للحوامض والقواعد والاملاح في حين بعض المواد العضوية تذوب في مذيبات عضوية.

مبدأ حاصل الإذابة

عند مزج محلولين لنترات الفضة و حامض الهيدروكلوريك يتكون راسب ابيض من كلوريد الفضة والذي يكون في حاله توازن مع ايوني الفضة والكور في محلول مشبع بالراسب .



قيمه حاصل الاذابه تساوي حاصل ضرب التراكيز المولاريه للايونات المكونه للمركب مرفوعه الى اس يساوي عدد الايونات في المعادله المتوازنه عند درجه حراره معينه للمحاليل المشبعه.



Precipitate in soluti

$$K_{sp}(\text{AaBb}) = [\text{A}^{b-}]^a [\text{B}^{a-}]^b$$

قيمه حاصل الإذابة تساوي حاصل ضرب التراكيز المولاريه للايونات المكونه للمركب مرفوعه الى اس يساوي عدد الايونات في المعادله المتوازنه عند درجه حراره معينه للمحاليل المشبعه . ان تركيز الايونات قد يتغير الا انه حاصل ضرب تراكيز هذه الايونات لا يتغير اي قيمه ثابتة

*قيمه ثابت حاصل الذوبان هي قيمه ثابتة عند ثبوت درجه الحراره وتستعمل بشكل كبير للتعبير (قياس) مقدار ذوبانيه الاملاح شحيحة الذوبان في الماء.



**تناسب ذوبانية المركب طرديا مع قيمه ثابت حاصل الذوبان. وبشكل عام يمكن تعريف ثابت حاصل الذوبان لمركب أيوني شحيح الذوبان على انه: حاصل ضرب التراكيز المولارية (للايونات المكونه للمركب) عند حالة الاتزان(تسمى في المحاليل المائية المشبعة بالذوبانية المولارية).

كل مرفوع لاس مساو لعدد الايونات في المعادله الكيميائية الموزونه التي تعبر عن تفكك المركب.

***الذوبانية المولارية S للملح شحيح الذوبان : هي عدد مولات الملح التي تذوب في لتر واحد من الملح المشبع للملح.

ان تعبيراً (اي عند حالة الاتزان بين المادة الصلبه ومحلول المادة). و ثابت حاصل الاذابه للاملاح احاديه –احاديه التكافئ مثل $AgCl$ او ثنائي – ثنائي التكافئ مثل PbS و $BaSO_4$.

$$K_{sp} = S \times S = S^2$$

اما التعبير عن ثابت حاصل الاذابه لملاح احادي – ثنائي التكافئ او ثنائي – احادي التكافئ مثل $Zn(OH)_2$ فيكون التعبير على الصورة الآتية:

$$K_{sp} = S \times (2S)^2 = 4S^3$$

بينما يكون هذا التعبير للملاح ثنائي – ثلاثي التكافئ مثل $Ca_3(PO_4)_2$ على الصورة الآتية:

$$K_{sp} = (3S)^3 \times (2S)^2 = 108 S^5$$

وتطبيق هذه القواعد فقط عندما يكون الملح الشحيح الذوبان لوحده في حالة الاتزان مع المحلول المشبع.

متى يحدث ترسيب

ثابت حاصل الإذابة يمثل مقياس لمدى ذوبانية المركبات شحيحة الذوبان كما انه يعد مقياساً لعملية الترسيب. فمن خلال معرفة قيم حاصل الإذابة نعرف على مراحل عملية الترسيب للمواد ومدى اكتمال ترسيب مادة معينة من عدمه.

فعندما يكون حاصل ضرب تراكيز ايونات الراسب في محلول اكبر من قيمة ثابت حاصل الإذابة للراسب. تبء عملية الترسيب وذلك باتحاد ايونات الراسب (كل مرفوع الى اس مساو الى عدد مولاته في المعادلة الموزونة) لتكوين

جزيئاته غير المتفككة والتي تنفصل عن المحلول على شكل مادة صلبة (راسب), اما عندما يكون حاصل ضرب تراكيز ايونات الراسب المشار اليها في محلول اصغر من قيمه حاصل الإذابة للراسب تبدا عمليه ذوبان جزيئات الراسب . وعندما يتساوى ثابت حاصل الإذابة مع حاصل ضرب التراكيز فان المحلول يصبح مشبعاً وهذا يعني الوصول الى حالة اتزان بين عمليتي ذوبان الراسب و اعادة ترسيبه.

$[A]^a [B]^b \geq K_{sp}$ precipitation Occur يتكون الراسب

$[A]^a [B]^b \leq K_{sp}$ precipitation not Occur

حاصل ضرب التراكيز المولارية التي تعطى في المحلول = IP

EX / 1L(1 × 10⁻⁴M) NaCl + 1L (6 × 10⁻⁷M) AgNO₃

$K_{sp} AgCl = 1.1 \times 10^{-10}$

اذا علمت

Answer / NaCl + AgNO₃ ↔ AgCl

AgCl ↔ [Ag] [Cl]

I.P = [Ag] [Cl]

$meq[Ag] meq[Cl]$

$M_1V_1 = M_2 V_2$

$6 \times 10^{-7} \times 1 = M_2 \times 2 \rightarrow [Cl]N_2 = 3 \times 10^{-7}$

$V_1 =$ الحجم الكلي

$M_1 V_1 = N_2 V_2$

$1 \times 10^{-4} \times 1 = N_2 \times 2 \rightarrow [Ag] N_2 = 0.5 \times 10^{-4}$



$$I.P = [Ag] [Cl]$$

$$= (3 \times 10^{-7})(0.5 \times 10^{-4}) = 1.5 \times 10^{-11}$$

نقارن بين IP و KSP وبما ان قيمه KSP اكبر اذن لا يحدث ترسيب

$$Ksp > IP$$

العوامل المؤثرة في ذوبانيه الرواسب

عند الحصول على راسب يجب ان يكون الراسب نقي ولهذا تبرز الحاجه الى غسل النموذج للتخلص من الشوائب والحصول على راسب نقي.

هناك عدد كبير من العوامل التي تؤثر على ذوبانية الرواسب (نسبب في زيادتها او نقصانها):

1. طبيعة الراسب

اذا كان التجاذب بين ايونات المذاب اكبر منها بين ايونات المذاب وجزئئات المذيب فان المذاب غير ذائب.

2. طبيعة المذيب

هناك عاملان مهمان من خواص المذيب وهما القطبية وثابت العزل . اذا كانت القطبية عالية فان التجاذب بين ايونات المذاب وجزئئات المذيب اكبر وبالتالي اكثر ذوبانيه.

اما فيما يتعلق بثابت العزل فكلما ازداد يقل التجاذب عند سطح البلوره . الماء كمذيب ذو قطبيه عالية وقيمته ثابت العزل عاليه من افضل المذيبات للمركبات الايونيه في حين المذيبات العضويه هي الافضل لاذابه المركبات الغير ايونيه.

3. درجة الحرارة

زيادتها تزيد من الذوبانيه كما ان عمليه الاذابه في الماء عمليه ماصه للحراره.

4. تأثير الايون المشترك

اذا كان هناك ايون في المذيب هو نفس احد ايونات المذاب عندها يتجه التفاعل نحو اليسار اي تقل الذوبانيه مقارنة مع مذيب نقي لا يحتوي على الايون المشترك.

5. قيمة الدالة الحامضية pH

تؤثر هذه القيمة في تركيز ايونات الهيدروجين والهيدروكسيد وحمضيه المحلول وبالتالي ذوبانيه الاملاح الشحيحة الذوبان.

امثله وتطبيقات حاصل الاذابه

ان طبيعه الاسئله الخاصه بحاصل الاذابه للاملاح شحيحة الذوبان في حاله تماس مع زياده من الملح الغير مذاب اما المسائل ذات العلاقه فتنضمن ما يلي:

1- حساب ذوبانيه الملح من معرفه حاصل الاذابه.

2- حساب حاصل الاذابه من معرفه ذوبانيه الملح.

3- حساب تركيز احد الايونات من معرفه تركيز الايون الاخر ومعرفه حاصل الاذابه للملح

A. حساب قيمة حاصل الاذابه من معرفة ذوبانية الملح

EX.1 / if the solubility of AgBr = 2×10^{-5} gm/100ml at 20 °C, calculate Ksp value ?

The solubility should be calculated in unit of mole / liter

Concentration

Volume

2×10^{-5}

100 ml

X

1000 ml

$$X = 2 \times 10^{-5} \times 100 / 1000 = 2 \times 10^{-4} \text{ gm/L}$$

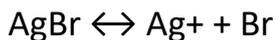
Concentration mole/L = solute weight / formula weight

$$= 2 \times 10^{-4} / 187.8 = 1.065 \times 10^{-6} \text{ mole/L}$$

The means that 1.065×10^{-6} mole of AgBr is dissolved in one liter of solution (available as ions) therefore each liter of the solution contain :

$$[\text{Ag}^+] = 1.065 \times 10^{-6} \text{ mole/L}$$

$[\text{Br}^-] = 1.065 \times 10^{-6} \text{ mole/L}$ KSP can be calculated as follows



$$K_{sp} = [\text{Ag}^+] [\text{Br}^-] = 1.065 \times 10^{-6} \text{ mole/L} \times 1.065 \times 10^{-6} \text{ mole/L}$$

$$= 1.134 \times 10^{-12}$$

EX.2/ If the solubility of BaF₂ at 20°C 0.161 gm/100ml in water calculate Ksp value .

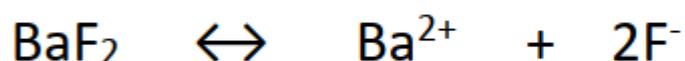
(M. Wt of BaF₂ = 175.36)

<u>Concentration</u>	<u>Volume</u>
0.161	100 ml
X	1000ml

$$X = 0.161 \times 1000 / 100 = 1.61 \text{ gm/L}$$

$$\text{Concentration (mole/L)} = 1.61 / 175.36$$

$$= 0.00919 \text{ mole /L}$$



$$[\text{Ba}^{2+}] = 0.00919 \text{ mole/L}$$

$$\begin{aligned} [F^-] &= 0.00919 \times 2 = 0.01838 \text{ Ksp} = [Ba^{2+}] \times [F^-]^2 \\ &= 0.00919 \times (0.01838)^2 = 3.1 \times 10^{-6} \end{aligned}$$

The Treatment of Analytical Data **المعالجة الإحصائية لنتائج التحليل**

ليست مهمة المحلل الكيميائي مقصورة فقط على إجراء التجارب بدقة عدداً من المرات بل عليه أن يحلل النتائج التي حصل عليها لتصبح ذات معنى ولتحقيق ذلك عليه إتباع ما يلي:

1. أن يسجل نتائج كل تحليل بصورة مناسبة ويحسبها بطريقة صحيحة.
 2. أن يكرر التجربة ثلاث مرات ويحسب متوسط القراءات مع استبعاد النتيجة الشاذة.
 3. على المحلل أن يقيم النتائج التي حصل عليها وأن يعين حدود الأخطاء التي يضمنها النتائج النهائية ومما يساعد على ذلك إجراء بعض الحسابات البسيطة
- يقصد بالأخطاء اختلاف القيمة المقاسة او المحسوبة عن القيمة الحقيقية فإذا أعيد إجراء قياس معين لعدة مرات فان القيم ستكون . مختلفة وان كان الاختلاف صغيراً.

مصادر الأخطاء Sources of Errors

يمكن تقسيم الأخطاء التحليلية الى نوعين رئيسيين هما:

اولاً - الأخطاء المحددة **Determinate Error**

وهي الأخطاء التي يمكن تحديدها وتعيينها وتسمى الأخطاء النظامية **Systematic errors** ومن انواعها:

- 1- **أخطاء آلية Instrumental errors** وهي أخطاء ناتجة عن عدم قراءة المقياس بشكل دقيق او استعمال الميزان او أدوات غير معايرة.
- 2- **أخطاء ناتجة عن طريقة التحليل Methodical errors** مثل التفاعلات غير التامة او غير القياسية وتلوث الراسب او ذوبانية الراسب او أخطاء ناتجة عن التجفيف والحرق غير التامين او وزن الجفنة في درجات حرارية مختلفة عند المقارنة.
- 3- **أخطاء تشغيلية Operative errors** وهي أخطاء ناتجة عن قلة خبرة المحلل لو المشغل للأجهزة مثل إجراء التحليل في أواني غير مغطاة مما يؤدي الى تلوث النموذج وكثرة غسل الراسب مما يؤدي الى ذوبانه وهكذا.

4- الأخطاء الشخصية *Personal errors* وهي الأخطاء المقترنة بالمحلل وليس الخبرة مثل عدم القدرة على تمييز الألوان المختلفة أو تحديد القراءة بالضبط أو اختيار نتيجة دون أخرى وبشكل عام ناتجة عن التفاوت النسبي بين الأشخاص.

ثانياً - الأخطاء غير المحددة *Indeterminate error*

وهي الأخطاء التي لا يمكن تحديد مصدرها أو إعادتها أو السيطرة عليها ولذلك تعرف أحيانا بالأخطاء العشوائية *Random errors* ولا تخلو نتائج التحليل الكيميائي على عدد من هذه الأخطاء غير المحددة والتي تكون قيمتها صغيرة غالباً في النتائج المقبولة وإذا تجاوزت حدود معينة ترفض النتائج ولكل طريقة تحليل حدود من الأخطاء المقبولة وهذا ما يعرف الخطأ النسبي المئوي ومنه نحسب الاسترداد (الاسترجاع) المئوي. وهناك طرق إحصائية لحساب هذه الأخطاء ومعالجتها ومن أسبابها اختلاف القياس وتفاوت درجات الحرارة وتذبذب التيار الكهربائي والضوضاء الالكترونية في الأجهزة.

ان معالجة الأخطاء المحددة وكذلك مصدر الخطأ غير المحدد يقلل من نسبة الخطأ في النتائج مثل ضبط كمية أو حجم العينة ومعايرة الأدوات المستخدمة ومقايسة الأجهزة وضبطها واختيار الطرائق القياسية المعتمدة والمحلل الكيميائي ذو الخبرة المقبولة في التحليل وكفاءة ودقة الأجهزة وغيرها وسائل تؤدي الى رفع دقة وضبط النتائج، ويمكن الاستعانة بالأساليب التالية لرفع كفاءة التحليل:

1. تحليل عينات قياسية

2. إجراء التحليل بطرق مختلفة ثم مقارنة النتائج

3. إجراء التحليل بواسطة محللين مختلفين.

4. استعمال عينات (خلب).

5. تحليل عينات مختلفة الأوزان.

تتبع الأخطاء غير المحددة قوانين الاحتمالات وعلى هذا الأساس تستعمل بعض القواعد والقوانين الإحصائية لتقييم النتائج المخبرية ومعرفة دقة النتائج. فإذا عبرنا عن عدد القياسات بالرمز N وللقيم المخبرية $X_1, X_2, X_3, \dots, X_N$ وللوسط الحسابي \bar{x} فيمكن توضيح الاصطلاحات التالية في المجال الإحصائي:

1. الوسط الحسابي *Average, Mean*: هو المجموع الجبري للقيم مقسوماً على عددها

$$\bar{x} = \frac{\sum x_1 + x_2 + x_3 \dots \dots \dots x_n}{N}$$

2. المنوال *Mode* هو القيمة الأكثر تكرار في مجموعة القيم
3. المدى *Range* هو الفرق بين اصغر قيمة واكبر قيمة
4. الانحراف *Deviation* هو الفرق بين القيمة المحصلة x_i والوسط الحسابي \bar{x} تون النظر الى الاشارة ويرمز له d حيث

$$d = x_i - \bar{x}$$

5. متوسط الانحراف *Average deviation* هو متوسط مجموع الانحراف لقيم المفردات عن وسطها الحسابي \bar{d}

$$\bar{d} = \sum d / N = \sum (x_1 - \bar{x}) + (x_2 - \bar{x}) \dots \dots (x_n - \bar{x}) / N$$

6. الانحراف القياسي *Standard deviation* هو القيمة الموجبة للجذر التربيعي لمجموع مربعات الانحراف لقيم المفردات عن وسطها الحسابي مقسوما على $(N - 1)$ (اذا كان عدد المفردات صغيرا ويرمز له S او يكون عددها كبيرا ويكون الرقم مقسوماً على N ويرمز له في هذه الحالة σ)

$$S = \sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2 / N - 1}$$

$$\sigma = \sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2 / N}$$

7. التباين *Variance* هو مربع الانحراف القياسي ويرمز له عادة S^2 ويعتبر من المقاييس المهمة في الحسابات الإحصائية, ويستعمل لمعرفة مدى بعثرة القراءات

$$S^2 = \sum (x_i - \bar{x})^2 / N - 1$$

8. الانحراف القياسي النسبي المئوي *Relative S.D.*

$$RSD \% = S \times 100 / \bar{x}$$

طرائق التعبير عن الدقة وعن التوافق

أولاً – الدقة Accuracy

1. الخطأ المطلق *Absolute errors* هو الاختلاف بين القيمة الحقيقية والقيمة المقاسة مع الأخذ بالإشارة بنظر الاعتبار

$$E = X_i - X_t$$

2. الخطأ النسبي *Relative errors* هو قيمة الخطأ المطلق مقسوماً على القيمة الحقيقية مضروباً بالمئة

$$E_{rel} = X_i - X_t \times 100 / X_t$$

القيمة الحقيقية *True Value (X_t)* هي القيمة التي تمثل حقيقة مقدار الشيء المحلل وإذا لم تكن معروفة أو يصعب الحصول عليها تستخدم القيمة الأكثر احتمالاً أو المعدل (القيمة النظرية)

القيمة المقاسة (الملاحظة) هي القيمة التي يتم الحصول عليها بالملاحظة أو بالتجربة فإذا كان عدد القيم المقاسة N أصبحت القيم المقاسة ($x_1, x_2, x_3, x, \dots, x_N$)

ثانياً – التوافق (الضبط) Precision

هو مقياس لمدى تقارب النتائج مع بعضها البعض بغض النظر عن قيمتها الحقيقية وكلما كان الفرق بين القيم العددية للنتائج صغيراً كلما كان التوافق أعلى، ويعبر عن التوافق بعدة طرائق:

1. توافق مجموعة متسلسلة من النتائج لقياس أساس معدل الانحراف

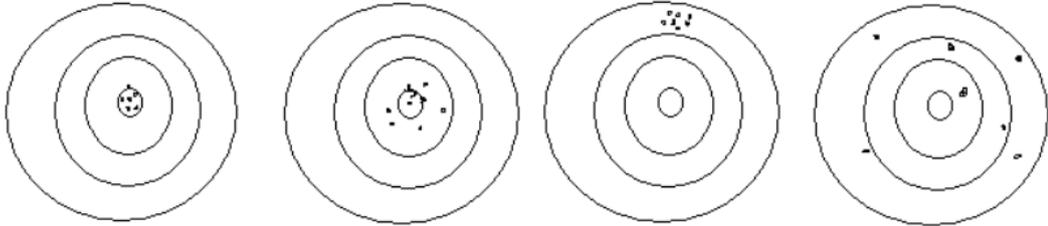
$$\bar{d} = \sum d / N$$

2. توافق مجموعة متسلسلة من النتائج لقياس معدل الانحراف القياسي النسبي

$$RSD = S / \bar{x}$$

3. توافق مجموعة متسلسلة من النتائج لقياس معدل الانحراف القياسي النسبي المثوي

$$RSD\% = S \times 100 / \bar{x}$$



ضبط قليل , دقة قليلة ضبط عالي , دقة قليلة ضبط عالي , دقة عالية ضبط قليل , دقة عالية

مثال / تم قياس حجم سائل من قبل ستة طلاب وكانت نتائجهم كما يلي:

24.32, 24.38, 24.45, 24.29, 24.3, 24.31 cm³

والانحراف القياسي والتباين لهذه القياسات؟

$$Mean = \frac{\sum X_i}{N} = \frac{146.05}{6} = 24.34 \text{ cm}^3$$

$$Range = 24.45 - 24.29 = 0.16 \text{ cm}^3$$

لاستخراج الوسيط يتم ترتيب الأرقام (الحجوم) اما تصاعدياً او تنازلياً 24.29, 24.30, 24.31, 24.32, 24.38, 24.45

cm³ , , ولما كان عدد القياسات زوجياً فإن:

$$Mean = \frac{1}{2} (x_N + x_{N+1})$$

$$Mean = \frac{1}{2} (24.31 + 24.32) = 24.315 \text{ cm}^3$$

نرتب القيم في جدول رياضي ومن الجدول نستخرج قيم الانحراف ومربع الانحراف

مربع الانحراف d ² (سم ³) ²	الانحراف d (سم ³)	الحجوم (سم ³)
0.000489	- 0.022	24.32
0.001444	0.038	24.38
0.011664	0.108	24.45
0.002704	- 0.052	24.24
0.001764	- 0.042	24.30
0.001024	- 0.032	24.31

$$S = \sqrt{\frac{(x_i - \bar{x})^2}{N-1}} = \sqrt{\frac{d^2}{N-1}} = 0.019084 \text{ cm}^3$$

$$S^2 = \frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{N-1} = \frac{\sum d^2}{N-1} = \frac{0.019084}{6-1} = 0.003817$$