الكيمياء العامّة

(الجزء العملي)

وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University

السنة: الأولى

القسم: العلوم الأساسية

الاختصاص: هندسة الميكانيك العام، هندسة التصميم الميكانيكي
وهندسة السيّارات والآليّات الثقيلة

منشورات جامعة دمشق
كلية الهندسة الميكانيكية والكهربائية

الكيمياء العامة

((الجزء العملي))

الدكتور حبيب ضومط
مدرس في قسم العلوم الأساسيَّة

المهندس سعادة أسعد سعد
مدير أعمال في قسم العلوم الأساسيَّة

نصرت بيرقدار
مديرة أعمال قسم العلوم الأساسيَّة

جامعة دمشق

Damascus University
جامعة دمشق

الفهرس

الموضوع	الصفحة
المقدّمة	13
الفصل الأول: بعض التوجيهات والقواعد العامّة حول العمل والسلامة في مخبر الكيمياء	15
1-1- مُقدّمة عامّة	17
1-2- الوقاية الصحيّة والحماية من الحريق في أثناء العمل المخبري	18
1-3- استعداد الطالب للجلسة العمليّة	18
1-4- السلوك العام والتصرُّف في مخبر الكيمياء	19
1-5- دفتر عملي الكيمياء وكيفيّة استخدامه	22
الفصل الثاني: الأدوات والأجهزة المستخدَمة في مخبر الكيمياء...	23
2-1- مُقدّمة	25
2-2- توصيف الأدوات والأجهزة المخبريّة	25
الفصل الثالث: بعض التعاريف المهمّة في الكيمياء العامّة	33
3-1- بنية الذرّة	35
3-2- الكتلة الذريّة والكتلة الجزيئيّة	36
3-3- قانون انحفاظ الكتلة	37
3-4-: قانون النسب الثابتة	38
3-5- تعريف المول	38
3-6- مفهوم الحمض والأساس	39

3-7- طرائق التعبير عن تركيز المحلول	42
3-8- المكافئات الغراميَّة	47
3-9- كيفيَّة تحضير محلول ذي عيار مُحدَّد.....	53
3-10- الكسر الجزيئي (الكسر المولي).....	54
الفصل الرابع: المعايرات الحجميَّة	57
4-1- تعريف التحليل الحجمي	59
4-2- تعريف المعايرة الحجميَّة	59
4-3- المشعرات الملوَّنة (الدلائل)	61
4-4- بعض التجارب في المعايرات الحجميَّة	64
4-4-1- تفاعلات التعديل بين الحموض والأسس	64
التجربة (4-1): مُعايرة هيدروكسيد الصوديوم مجهول العيار مع حمض الكبريت معلوم العيار	69
التجربة (4-2): مُعايرة حمض كلور الماء مجهول العيار مع هيدروكسيد الصوديوم معلوم العيار	70
التجربة (4-3): مُعايرة حمض الخمّاض مجهول العيار مع هيدروكسيد الصوديوم معلوم العيار	72
التجربة (4-4): مُعايرة كربونات الصوديوم مع كلور الماء (0.1N) ...	73
التجربة (4-5): تحديد كتلة كربونات الكالسيوم بمُعايرتها مع حمض كلور الماء	75
4-4-2- مُعايرات الأكسدة والإرجاع	77
4-4-2-1- المبادئ النظريَّة العامَّة	77

4-4-2-2- طرائق تحديد نهاية مُعايرات الأكسدة والإرجاع	80
التجربة (4-6): مُعايرة محلول اليود بمحلول تيو كبريتات الصوديوم ..	81
التجربة (4-7): مُعايرة حمض الحمّاض مع فوق منغنات البوتاسيوم..	83
التجربة (4-8): مُعايرة كبريتات الحديدي مع ثنائي كرومات البوتاسيوم	85
4-4-3- المعايرات الترسيبيّة	87
4-4-3-1- المبادئ العامّة	87
4-4-3-2- الانحلاليّة وجداء الانحلال	88
التجربة (4-9): مُعايرة كلوريد الصوديوم مع نترات الفضّة (0.1N) باستخدام طريقة مور	90
التجربة (4-10): مُعايرة تيوسيانات البوتاسيوم مع محلول نترات الفضّة وفق طريقة فولارد	92
الفصل الخامس: تحليل الماء	95
5-1- مُقدّمة عامّة	97
5-2- الخواص الفيزيائيّة للماء	98
5-3- الخواص الكيميائيّة للماء	98
5-4- قساوة الماء	100
5-5- طرائق إزالة قساوة الماء	101
5-6- تحديد درجة قساوة الماء	101
التجربة (5-1): تحديد القساوة الكليّة للماء	106
التجربة (5-2): تحديد القساوة الدائمة والمؤقّتة للماء	109

5-7- قلويّة الماء	110
التجربة (5-3): تحديد القلويّة الكليّة والجزئيّة للماء	111
5-8- الاحتياج الكيميائي للأوكسجين (COD)	114
التجربة (5-4): تحديد الاحتياج الكيميائي للأوكسجين	115
5-9- الأوكسجين المنحَلّ (DO)	116
التجربة (5-5): تحديد الأوكسجين المنحلّ في الماء	117
الفصل السادس: الغازات والترموديناميك الكيميائي	121
6-1- الغازات	123
6-1-1- الغاز المثالي	123
6-1-1-1- قانون بويل وماريوط	123
6-1-1-2- قانون شارل أو قانون غي لوساك	124
6-1-1-3- قانون أفوغادرو	126
6-1-1-4- قانون الغازات العام	126
6-1-1-5- كثافة الغاز المثالي	127
6-1-1-6- قانون دالتون في الضغوط الجزئيّة	128
6-2- تطبيقات المبدأ الأول في الترموديناميك (الكيمياء الحراريّة)	128
6-3- بعض التجارب في الغازات	130
التجربة (6-1): قياس الكتلة المولّية للغاز	130
التجربة (6-2): تعيين ثابت أفوغادرو	133
6-4- بعض التجارب الخاصّة بتطبيقات المبدأ الأول في الترموديناميك	138
التجربة (6-3): تعيين طاقة تشكيل جزيئة غراميّة واحدة من الماء	138

الأوكسجيني من العناصر المكوِّنة له عن طريق قياس الحرارة عند تفكُّكه إلى عناصره	
التجربة (6-4): استخدام قانون هس (2).....	144
التجربة (6-5): تعيين حرارة تعديل تفاعل حمض مع أساس	150
التجربة (6-6): حساب حرارة تبخُّر الماء المولية	156
الفصل السابع: الكيمياء الحركيَّة	161
7-1- مُقدِّمة عامَّة	163
7-2- علاقة سرعة التفاعل الكيميائي بالمواد المتفاعلة	164
7-3- مرتبة التفاعل	166
7-3-1- التفاعلات الكيميائيَّة اللاعكوسة من المرتبة الأولى	166
7-3-2- التفاعلات الكيميائيَّة اللاعكوسة من المرتبة الثانية	167
7-3-3- التفاعلات الكيميائيَّة اللاعكوسة من المرتبة n	169
7-3-4- التفاعلات الكيميائيَّة اللاعكوسة من المرتبة صفر	170
7-4- تأثير درجة الحرارة على سرعة التفاعل	171
التجربة (7-1): دراسة سرعة التفاعل بدلالة التركيز في تفاعل حمض الكبريت مع ثيوكبريتات الصوديوم مع وتعيين مرتبة التفاعل لكلٍّ منهما	173
التجربة (7-2): دراسة تأثير التركيز في سرعة تفاعل شاردة اليود مسع الماء الأوكسجيني في وسط حمضي ودور ثيوكبريتات الصوديوم ...	177
التجربة (7-3): دراسة العلاقة بين سرعة التفاعل وتركيز الحمض المستعمَل في تفاعل شوارد اليود بالماء الأوكسجيني في وسط حمضي	180
التجربة (7-4): تأثير درجة الحرارة على سرعة التفاعل وتعيين الثابتين	182

(Ea,A) في تفاعل حمض الكبريت مع تيوكبريتات الصوديوم	
التجربة (7-5): دراسة تأثير الحرارة في ثابت سرعة تفاعل فوق منغنات البوتاسيوم مع حمض الحمّاض في وسط حمضي وحساب طاقة التنشيط	185
الفصل الثامن: التوازن الكيميائي	189
8-1- التفاعلات العكوسة اللاعكوسة، وقانون فعل الكتلة.....	191
8-2- بعض التجارب في التوازن الكيميائي	193
التجربة (8-1): التأكُّد من صحّة قانون فعل الكتلة بالطرائق التحليليّة في حالة التوازن بين الهيدروكينون والكينون	193
التجربة (8-2): تحديد ثابت توازن تشرُّد حمض الخلّ عن طريق قياس الناقليّة الكهربائيّة	197
التجربة (8-3): تحديد ثابت التوازن لتفاعل حلمهة خلات الإيتيل	202
الفصل التاسع: بعض التجارب الأساسيَّة في دراسة خواص الحالة السائلة وتطبيقاتها العمليَّة	209
9-1- كثافة السوائل	211
9-2- لزوجة وسيولة السائل	212
9-3- التوتُّر السطحي للسوائل	215
9-4- التجارب المقرَّرة	219
التجربة (9-1): تعيين كثافة السوائل	200
التجربة (9-2): قياس لزوجة وسيولة السائل.....	227
التجربة (9-3): تعيين التوتُّر السطحي للسوائل	230

الفصل العاشر: المحاليل	235
10-1- مُقدَّمة نظريَّة	237
10-2- الاستخلاص	238
10-2-1- المبدأ النظري العام	238
10-2-2- مُعامِل التوزُّع	239
التجربة (10-1): تعيين مُعامِل التوزُّع الانحلالي لليود بين الماء ورباعي كلور الكربون	239
التجربة (10-2): تعيين مُعامِل التوزُّع الانحلالي لحمض الخلّ بطريقة الاستخلاص التجريبي	243
المصطلَحات العلميَّة.....	247
المراجع العلميَّة	253

Damascus University

وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University

المقدّمة

نُقدّم كتاب الكيمياء العامّة (الجزء العملي) لطلاب السنة الأولى الأعـزاء في أقسام هندسة الميكانيك العام، التصميم الميكانيكي وهندسة السيّارات والآليّات الثقيلة، الذي يُدرّس في الفصل الأول من العام الدراسي.

وقد توخّينا عند كتابة هذا الكتاب الدقّة والسهولة قدر الإمكـان بهـدف تقـديم المعلومات الأساسيّة وتطبيقاتها العمليّة المفيدة لطالب الهندسة الميكانيكيّة والكهربائيّـة فيما يتعلّق بهذه الاختصاصات. يحتوي الكتاب على عشرة فصول؛ إضافةً إلى الفهرس وبعض المصطلحات العلميّة الواردة في هذه الفصول باللغتين العربيّة والإنكليزيّة.

يتضمّن الفصل الأول القواعد الواجب اتباعها في مخبر الكيمياء؛ ومنها قواعد الأمـن والسلامة. أمّا الفصل الثاني فيتضمّن توصيفاً للأدوات والأجهزة التي يجري استخدامها في مخبر الكيمياء العامّة؛ بينما يتطرّق الفصل الثالث إلى المفاهيم العامّة والتعـاريف في مقرّر الكيمياء. يحتوي الفصل الرابع على المعايرات الحجميّة والتجـارب الأساسـيّة المتعلّقة بها، التي تُجرَى في المخبر؛ وهي مُعـايرات التعـديل، مُعـايرات الأكـسدة والإرجاع ومُعايرات الترسيب. أمّا الفصل الخامس فيتطرّق إلى الماء وخواصه الفيزيائيّة والكيميائيّة وأهميّة الماء والتجارب الأساسيّة الخاصّة بتحليل المياه؛ وهي تحديد قساوة وقلويّة الماء واستخداماته، إضافةً إلى تحديد الاحتياج الكيميائي للأوكسجين؛ وتحديد الأوكسجين المنحَلّ. أمّا الفصل السادس فيتناول بحـث الغـازات والترموديناميـك الكيميائي والتجارب المتعلّقة بها؛ أمّا الفصل السابع فيناقش بحث الكيمياء الحركيّـة وسرعة التفاعلات الكيميائيّة والعوامل المؤثّرة فيها (درجة الحرارة والتركيز وغيرها)؛ بينما يتطرّق الفصل الثامن إلى التوازن الكيميائي. أمّا الفصل التاسع فيتضمّن بعـض

الدراسات الخاصَّة بالسوائل؛ مثل تعيين كثافة السائل ولزوجته وتعيين التوتُّر السطحي للسوائل.

أمَّا الفصل العاشر والأخير فيتضمَّن بحث المحاليل وعمليَّة الاستخلاص.

أمَّا فيما يتعلَّق بالمصطلحات العلميَّة والمراجع العربيَّة والأجنبيَّة؛ فقد أوردناها في نهاية هذا الكتاب.

نأمل من طلابنا الأعزاء الاستفادة القصوى من هذا الكتاب لما فيه خيرٌ لهم؛ وذلك من خلال الاستفادة العمليَّة من المعلومات الموجودة فيه؛ كما نتمنَّى لهم النجاح الدائم في مُختلف مراحل حياتهم الدراسيَّة.

والله الموفِّق

المؤلِّفون

الفصل الأول

بعض التوجيهات والقواعد العامَّة

حول العمل والسلامة في مخبر الكيمياء

وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University

وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University

بعض التوجيهات والقواعد العامَّة
حول العمل والسلامة في مخبر الكيمياء

1-1- مُقدِّمة عامَّة General introduction

إنَّ المخابر هي الأماكن التي تُجرَى فيها الأبحاث العلميَّة والتجارب العمليَّة؛ حيث تتطلَّب من القائم بهذه التجارب والأبحاث العلميَّة الإحاطة بالمبادئ العلميَّة التي تتعلَّق بالأدوات والأجهزة المستخدَمة من قبله، إضافةً إلى معرفته الجيِّدة بالمواد الكيميائيَّة التي يجري التعامل معها. كذلك يُشترَط في العمل المخبري الموثوق أخذ لمحة شاملة حول مجال العمل وطبيعته، والاحتياطات والتدابير الصحيَّة المتَّخذَة في أثناء العمل، بغية الوقاية من مُختلف أنواع الحوادث والإصابات التي قد تحصل في المخبر خلال إجراء التجارب.

من أجل إنجاز جميع المهمَّات المخبريَّة، من الضروري أن يكون المخبريُّون على معرفة جيِّدة ومقدرة موثوقة فيما يتعلَّق بالأمور الآتية:

1- بنية ووظيفة واستعمال مختلف أنواع الأدوات والتجهيزات في مخبر الكيمياء؛ وكيفيَّة صيانتها والاعتناء بها.

2- الوقاية الصحيَّة والحماية من الحريق في أثناء العمل في المخبر؛ وما حوله من أماكن العمل الملحقة.

3- تدابير الإسعافات الأوليَّة عند الحوادث والإصابات الحاصلة.

4- كيفيَّة نقل وحفظ وتخزين المواد الكيميائيَّة.

5- معرفة أهمِّ تقانات وطرائق العمل في المخبر؛ مثل: انتقال الحرارة، قياس درجة الحرارة،

قياس الحجم، تحديد الوزن، تحديد الكثافة، تحضير المحاليل، فصل المواد، إجراء التحاليل الكيفيَّة والكميَّة وغير ذلك.

1-2- الوقاية الصحيَّة والحماية من الحريق في أثناء العمل المخبري

تُعَدُّ المحافظة على حياة الإنسان من أهمِّ المستلزمات تطلُّباً؛ وتأتي المعرفة والمراعاة الدقيقتان لشروط وأنظمة وقواعد سلامة العمل في مُقدَّمة الواجبات الشخصيَّة والاجتماعيَّة لجميع العاملين في المخبر؛ فيجب على كلِّ من يقوم بالعمل في مخبر الكيمياء أن يتعلَّم نوعيَّة الأخطاء التي يمكن أن تحصل، وكيفيَّة الوقاية منها. لذلك يجب على جميع العاملين في المخبر التعرُّف بصورة دقيقة إلى تعليمات السلامة والأمان سارية المفعول في المخابر الكيميائيَّة. للتمكُّن من اتخاذ التدابير اللازمة، فإنَّ من الضرورة والأهميَّة بمكان اكتساب المعرفة الأكيدة حول إزالة الأخطاء التي قد تواجههم، ثمَّ السيطرة عليها بأسس الإسعافات الأوليَّة. إنَّ الإهمال في العمل المخبري أو عدم أخذ الحذر قد يُعرِّضان صاحبهما للأذى والخطر؛ ومن هنا تأتي ضرورة إجراء جميع الأعمال داخل المخبر بتدبير كامل وتعقُّل، وباحتراس وحذر شديدين قدر المُستطاع حفاظاً على سلامة الطلاب.

1-3- استعداد الطالب للجلسة العمليَّة

على كلِّ طالب أن يُحقِّق عدداً من الأمور قبل الدخول إلى مخبر الكيمياء لإجراء التجربة المُقرَّرة؛ وهذه الأمور هي:

1- على الطالب مُراعاة ترتيب التجارب وفق ما يُقرِّره الأستاذ المشرف على الجلسة العمليَّة والتقيُّد التام بذلك؛ بحيث يكون على معرفة تامَّة بموضوع التجربة وعنوانها قبل دخوله إلى مخبر الكيمياء.

2- على كلِّ طالب الدخول إلى المخبر في الموعد المحدَّد دونما أيِّ تأخير، والوقوف أمام التجربة المراد إجراؤها.

3- على الطالب القيام بتحضير التجربة بصورة جيِّدة قبل الدخول إلى المخبر؛ وذلك من

خلال قراءتها وفهم الغاية من إجرائها، واستيعاب الأساس النظري الذي تقوم عليه، وطريقة العمل، وما هو المطلوب إنجازه؛ سواء الإجراء التجريبي أو إجراء الحسابات اللازمة ومُناقشة النتائج.

4- على الطالب تسجيل مُوجَز عن التجربة المطلوبة في دفتر عملي الكيمياء بطريقته وأسلوبه الخاصَّين؛ على أن يتضمَّن هذا الموجَز مُلخَّصاً عن التجربة يُدوِّن فيه الطالب الهدف من التجربة والأسس والمبادئ النظريَّة التي تقوم عليها، مع كتابة المعادلات الكيميائيَّة والعلاقات الرياضيَّة الخاصَّة بذلك.

5- على الطالب ارتداء اللباس الخاص بالمخبر؛ أيْ الثوب الأبيض المعروف؛ وذلك لوقاية جسمه وثيابه من أيِّ ضرر أو تلوُّث قد يتعرَّض لهما في أثناء قيامه بالتجربة المطلوبة.

1-4- السلوك العام والتصرُّف في مخبر الكيمياء

إنَّ الشرطَ الأساسيَّ لنجاح العمل في مخبر الكيمياء واتِّقاء الحوادث والأخطار يكمن في الترتيب الدقيق والنظافة في المخبر؛ ويشمل ذلك مكان مجاري التصريف وأماكن الخزن وغيرها. بناءً على ذلك لابدَّ للطالب من اتِّباع القواعد العامَّة الآتية:

1- على الطالب قبل إجراء التجربة، التعرُّف إلى الأدوات والأجهزة المستخدَمة، والفهم الجيِّد لطريقة عملها؛ ويُستحسَن منه فهم طبيعة وبنية هذه الأجهزة وعمل كلِّ جزءٍ من أجزائها.

2- على الطالب ترتيب أجهزة التجربة وأدواتها؛ بحيث يمكنه الحصول على جميع المشاهدات والقراءات بسهولة تامَّة دونما أيَّة حاجة إلى اتخاذ أوضاع مُتعِبة أو غير

مُلائمة. يحصل ذلك بجعل الأدوات والأجهزة التي يتكرَّر استعمالها أو تداولها سهلة المنال وقريبة من متناول اليد.

3- قبل وصل منبع التيَّار الكهربائي، يجب التأكُّد من صحَّة الترتيبات وسلامتها؛ كما ينبغي ألا يغيب عن بال الطالب أنَّ أيَّ خطأ في هذا المجال قد يؤدِّي غالباً إلى تخريب الأجهزة والمقاييس المستخدَمة؛ كما يمكن في بعض الأحيان أن تُصيبَ القائم بالتجربة ومن حوله.

4- يجب إنجاز التجربة في كلِّ جلسة عمليَّة ضمن الزمن المحدَّد؛ لذلك ينبغي على الطالب تنظيم خطوات العمل؛ بحيث يُمكنه في أثناء القيام بالعمليَّات الطويلة إنجاز أعمال أخرى في الوقت نفسه.

5- يجب إجراء التجارب والتفاعلات التي تُطلِق غازاتٍ أو أبخرةً ضارَّةً أو ذات رائحة كريهة تحت ساحبات خاصَّة تقوم بسحب الأبخرة والروائح.

6- لا يجوز إطلاقاً تسخين أنابيب الاختبار الحاوية على محاليل المواد المتفاعلة؛ لا سيَّما الخطِرة منها، كالمواد سريعة الاشتعال أو المواد المركَّزة من حموض أو أسس قويَّة، على لهب قويٍّ ومُباشِر؛ وإنَّما يجب تسخينها في حمَّام مائي وعلى لهب مُعتدل؛ مع ضرورة الانتباه إلى عدم توجيه فوَّهة الأنبوب في اتِّجاه الشخص القائم بالتجربة أو زملائه؛ تجنُّباً لاحتمال اندفاع مُحتوياته أو تطايرها، الأمر الذي يؤدِّي إلى التعرُّض للأذى والضرر المباشرين.

7- يُمنَع منعاً باتّاً إلقاء أوراق الترشيح أو أوراق عبَّاد الشمس أو المواد الصلبة في حوض الماء، لأنَّ ذلك يؤدِّي إلى انسداد المجاري المائيَّة وتعطيل العمل على الطاولة وتعذُّر متابعة إجراء التجربة.

8- يجب الاقتصاد في استهلاك المواد الكيميائيَّة؛ ومنها الكواشف والماء المقطَّر، والإقلال في استهلاك الغاز والكهرباء وعدم الهدر في هذا المجال.

9- لا يجوز إطلاقاً تبديل أماكن قوارير وزجاجات المواد الكيميائيَّة، ويُحذَّر بصورة قطعيَّة استعمال الماصَّات إلا بعد غسلها والتأكُّد من نظافتها؛ كما يجب الانتباه عند أخذ العيِّنات بالماصَّة من وصولها إلى الفم.

10- يُمنَع منعاً باتَّاً الأحاديث الجانبيَّة بين الطلاب داخل المخبر، وفي أثناء القيام بالعمل المخبري؛ حرصاً على حسن سير الجلسة العمليَّة.

11- تُمنَع مغادرة المخبر قبل الانتهاء من سائر الأعمال التجريبيَّة المطلوبة، وحساب النتائج ورسم المنحنيات البيانيَّة (إذا كان ذلك مطلوباً)، وتقديم النتائج إلى الأستاذ المشرف على الجلسة.

12- يُمنَع منعاً باتَّاً تناول الأطعمة والمشروبات في المخبر؛ حرصاً على سلامة الطلاب وعلى النظافة العامَّة في المخبر.

13- يجب إجراء القياسات بأقصى دقَّة مُمكنة، إذ إنَّ القياسات الدقيقة الموثوقة هي الأساس في الوصول إلى النتائج العمليَّة الصحيحة.

14- يجب إعادة إجراء التجربة أكثر من مرَّة (وفق ما يسمح به الوقت المتاح)؛ بحيث يُكرَّر قياس كلِّ مقدار بضعَ مرَّات للتأكُّد من صحَّة قياسه، ثمَّ أخذ القيمة الوسطيَّة، ويُصار إلى إجراء الحسابات لكلِّ تجربة فور انتهائها؛ بحيث يجري استبعاد القيم الشاذَّة.

15- بعد الانتهاء من إجراء الحسابات والتأكُّد من أنَّ نتائج التجربة مُرضية، يُثبِّت الطالب هذه النتائج في دفتر عملي الكيمياء الخاص بذلك، ويُقدِّم تقريراً علميَّاً للأستاذ المشرف على الجلسة العمليَّة، الذي يقوم بتقويم عمل الطالب والنتائج التي حصل عليها.

16- إذا كانت التجربة تتطلَّب رسم مُنحنيات بيانيَّة؛ فعلى الطالب القيام برسم الخطوط البيانيَّة المطلوبة بعناية ووضوح على الورق الميليمتري، واختيار مقياس الرسم

على محوريْ الإحداثيَّات؛ بحيث يشمل جميع نتائج التجربة، علماً أنه ليس بالضرورة أن تبدأ الإحداثيَّات من القيمة صفر؛ كما أنه ليس من الضروري أن يتساوى مقياس الرسم على محور الفواصل ومحور التراتيب.

17- يجب عدم مغادرة المخبر إلا بعد غسل وتنظيف الأدوات والأجهزة؛ خصوصاً الزجاجيَّة منها بعد الانتهاء من التجربة، كما يجب التأكُّد من سلامتها وتسليمها إلى المخبري المسؤول عن ذلك، وإخباره عن أيِّ نقص أو عطب في حال حدوثه؛ إضافةً إلى التأكُّد من نظافة مكان العمل وإعادة ترتيب الأدوات إلى أماكنها المخصَّصة لذلك.

18- يجب عند كتابة التقرير عن التجربة المنجَزة، تسجيل أسماء الطلاب الحاضرين الذين قاموا بالتجربة فقط، وعدم تسجيل اسم الطالب الغائب عن الجلسة، تحت طائلة المسؤوليَّة؛ على أن يُسلَّم التقرير للأستاذ المشرف على الجلسة بحضور جميع طلاب المجموعة التي قامت بإجراء التجربة؛ من أجل مُناقشة النتائج والحسابات معهم.

1-5- دفتر الكيمياء العمليَّة وكيفيَّة استخدامه

على كلِّ طالب تدوين جميع المعلومات والنتائج الخاصَّة بالتجارب المخبريَّة التي يُجريها، في سجلٍّ خاص يُسمَّى دفتر عملي الكيمياء. يُعَدُّ هذا الدفتر دفترَ مُذكِّرات عن العمل المخبري للطالب؛ وهو الإثبات أو الدليل الأساسي له في المخبر، كما يُمثِّل تقريراً ثابتاً عن العمل الذي أنجزه خلال الجلسات العمليَّة. لا بُدَّ من التأكيد هنا على أنه لا يجوز للطالب تدوين أيِّ شيء في هذا الدفتر غير الأمور المتعلِّقة بمقرَّر عملي الكيمياء. كما عليه أن يُسجِّل المعلومات في أثناء العمل في المخبر؛ وأن يجري التسجيل بصورة مُنتظِمة وقبل الخروج من المخبر دونما أيِّ تأجيل لليوم التالي؛ أيْ تسجيل نتائج التجربة وإجراء الحسابات مُباشرةً بعد الانتهاء من التجربة؛ كما على الطالب اتِّباع تعليمات ونصائح الأستاذ المشرف على الجلسة في هذا الشأن

الفصل الثاني

الأدوات والأجهزة

المستخدَمة في مخبر الكيمياء

وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University

وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University

الأدوات والأجهزة المستخدَمة في مخبر الكيمياء

2-1- مُقدِّمة

يُستخدَم في مخبر الكيمياء العامَّة عددٌ من الأدوات والأجهزة من أجل إجراء التجارب العمليَّة، مثل المقياس المدرَّج، الماصَّة، بالون المعايرة، أقماع الفصل، المثفِّلة، مصباح الغاز، أنابيب الاختبار، حوامل أنابيب الاختبار، ملاقط خشبيَّة لأنابيب الاختبار، دوارق مخروطيَّة، سحاحة، بيشر، ساعة زجاج، فرشاة لتنظيف الأواني، حمَّام مائي، قطَّارة، مقياس الحرارة، السخَّانة الكهربائيَّة وغيرها من الأدوات.

2-2- توصيف الأدوات والأجهزة المخبريَّة

ندرج فيما يلي قائمة بالأدوات والأجهزة المستخدَمة عادةً في مخبر الكيمياء والتي جرى عرض بعضها في نهاية الفصل؛ وهي الآتية:

1- أنابيب الاختبار Test-tube: تفيد أنابيب الاختبار في إجراء اختبارات التفاعلات البسيطة والسريعة نسبيًّا؛ ومن الأنابيب المستخدَمة:

أ- الأنابيب الأسطوانيَّة: تُستخدَم لتسخين كميَّات صغيرة من السائل.

ب- أنابيب الاختبار المخروطيَّة: تُستخدَم لتثفيل الرواسب بطريقة الطرد المركزي في المثفِّلات.

2- القطَّارة Dropping funnel: يتكوَّن أحد طرفيها من رأس مُدبَّب مسحوب من أنبوب زجاجي موصول إلى ممص مطَّاطي شافط؛ وتُستخدَم في أخذ أو حقن أو تحديد كميَّة أو حجم صغير من سائل على شكل قطرات.

3- الماصَّة Pipette: هي أنبوب زجاجي ضيِّق ينتهي بفتحة مسحوبة، وله انتفاخ في وسطه ويكون مُتفاوتاً في الطول ونصف القطر؛ وهناك ثلاثة أنواع للماصَّات هي:

أ- الماصَّة المدرَّجة (أو ماصَّة القياس): هي أسطوانة زجاجيَّة رقيقة مُدرَّجة بانتظام وبتدريجات دقيقة من مرتبة 0.01mL إلى 0.1mL. يمكن بوساطتها قياس أيِّ حجم بدقَّة كافية. يُوجَد ماصَّات ذات السعات الآتية: (1,2,5,10,25,50mL) إضافةً إلى الماصَّات الميكرويَّة ذات السعة (0.1mL).

ب- ماصَّة الحجم المحدَّد: هي أنبوبة زجاجيَّة يتوسَّطها انتفاخ، ويكون جزء الأنبوبة السفلي للماصَّة حاداً (مُؤَلَّفاً بدقَّة)؛ وتُوجَد علامة أو إشارة تحديد الحجم فوق الانتفاخ ببضعة سنتيمترات. يمكن بهذا النوع من الماصَّات قياس حجوم مُحدَّدة بدقَّة عالية نسبيًّا؛ ويمكن أن تأخذ أمثال هذه الماصَّات السعات الآتية:

(0.5,2,5,10,20,50,100, 200mL)

جـ- الماصَّة الآمنة: هي ماصَّة تكون من أحد النوعين السابقين، ومُزوَّدة بدورق للشفط. إنَّ الغاية من هذا النوع من الماصَّات هي استعمالها لمصِّ أو رشف المواد الكاوية والسامَّة أو المواد التي تُطلِق أو تنشر أبخرة ضارَّة.

3- الأرلينة أو الحوجلة: هي كؤوس زجاجيَّة ذات عنق ضيِّق، تكمن أهمُّ استخداماتها في عمليَّات المعايرة المُختلفة وفي عمليَّة رجِّ المحاليل بهدف تأمين التفاعل التام أو المزج التام المتجانس. تُوجَد الأرلينات بأحجام مُختلفة؛ هي الآتية:

(25,50,200,500, 1000mL)

4- السحاحة burette: تُستخدَم السحاحة بصورة أساسيَّة كأداة للقياس الدقيق لحجم السائل وللمعايرة عند أعمال التحليل الكمّي، ولها عدَّة أنواع من حيث السعة؛ حيث يمكن أن تكون سعاتها (10,25,50,100mL)؛ إلا أنَّ أكثرها شيوعاً في الاستخدام هي السحاحة ذات السعة (25mL)، كما تُوجَد سحاحات دقيقة (ذات سعات صغيرة نسبيًّا وتدريجات من مرتبة الميكروليتر)؛ سعاتها هي: 1mL و 2mL و 5mL.

5- المقياس المدرَّج Cylinder: هو أسطوانة مُدرَّجة مصنوعة من الزجاج أو من البلاستيك، تُستخدَم في قياس الأحجام المطلوبة لإجراء المعايرة والتفاعلات الكيميائيَّة.

6- الدورق المخروطي أو بالون المعايرة Flask: يُستخدَم هذا النوع من الدوارق من أجل قياس حجم مُحدَّد من السائل المطلوب. تُوجَد على عنقه علامة تدلُّ على مقدار الحجم؛ ويكون بأحجام مُختلفة أيضاً وله قاعدة عريضة من أجل سهولة وضعه على الطاولة بصورة مُستقرَّة.

7- الكأس الزجاجيَّة أو البيشر Beaker: تُستخدَم لتسخين السوائل تحت الضغط النظامي، ولتحضير المحاليل وإجراء التفاعلات في المحاليل.

8- أقماع الترشيح Filtration funnels: تُستخدَم للترشيح بوساطة أوراق الترشيح، ولصبِّ السوائل من إناء إلى آخر.

9- أقماع الفصل Separatinon funnels: تُستعمَل في رجِّ السوائل غير المتمازجة، وبالتالي من أجل عمليَّة فصلها عن بعضها.

10- الصفيحة البورسلانيَّة Porcelain plate: تُستخدَم لإجراء التفاعلات على شكل قطرات بأحجام صغيرة من المحاليل.

11- ساعة الزجاج: تُستخدَم لتغطية البياشر والدوارق، وإجراء التجارب عند استخدام قطرات من المواد المتفاعلة، كما تُستخدَم لحفظ أوراق الاختبار.

12- أجهزة التبخُّر البورسلانيَّة Porcelain evaporating dish: تُستخدَم لتبخير السوائل والطرق اللطيف (mild calcination) للرواسب والانحلال (إذابة) الرواسب.

13- قضيب زجاجي glass rod: يُستخدَم لخلط (مزج) المحاليل ونقل الرواسب.

14- المِحقن Wash-bottle: يُستخدَم لغسل الرواسب في أوراق الترشيح وشطف وتنظيف الأوعية.

15- حامل ثلاثي القوائم Triangle: يُستخدَم مع شبكة معدنيَّة لتسهيل تسخين الأوعية بلهب الموقد (المصباح) الغازي.

16- حامل لتسخين أنابيب الاختبار.

17- حامل مع مِقبض وأداة ربط Stand with grip and connector

18- حامل أنابيب الاختبار.

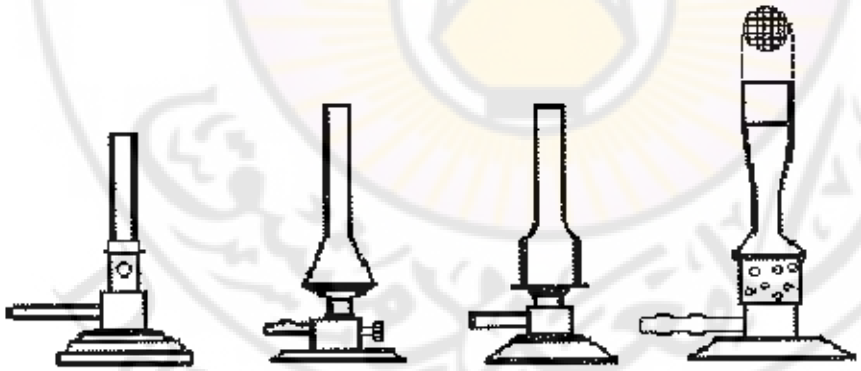
19- المثفّلة Centrifugal machine

20- البوتقة Crucible: هي آنية مصنوعة من البورسلان أو الكوارتز، كما يمكن أن تكون معدنيَّة من الحديد أو النيكل؛ تُستخدَم لتسخين المواد لدرجات حرارة مُرتفعة نسبيًّا (تصل إلى درجة التوهُّج أحياناً).

20- المواقد burners: تُستخدَم المواقد للتسخين، ويُوجَد أنواع مُختلفة للمواقد التي تسمح بتأمين الحرارة في مخبر الكيمياء، نذكر منها:

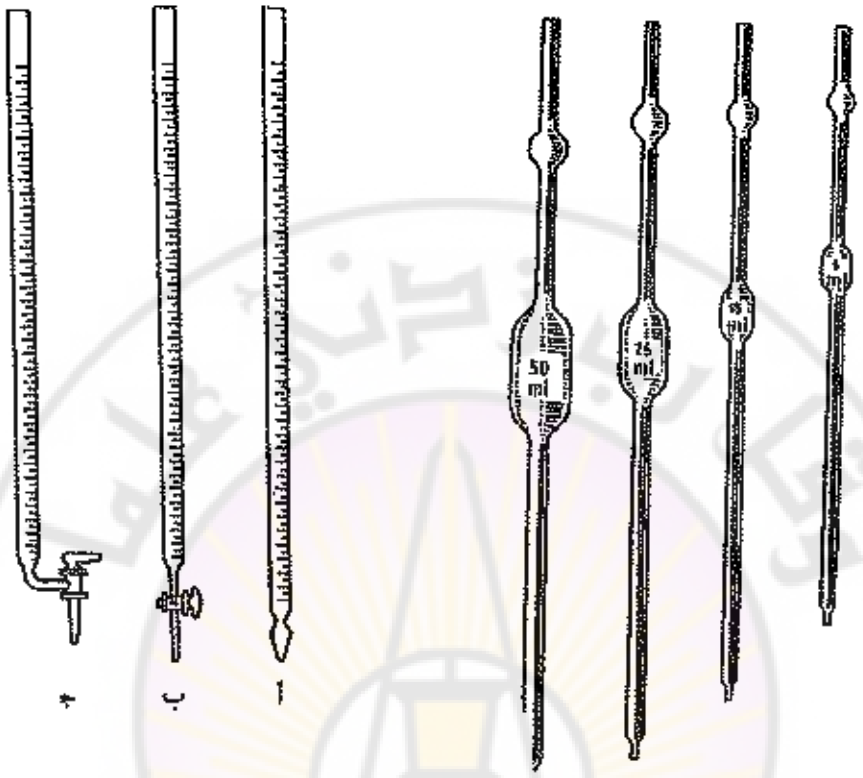
مصباح بنزن، مصباح تيكلو، مواقد الغاز الطبيعي، مواقد النفخ ...الخ.

فيما يلي نعرض أشكال بعض هذه الأدوات:



burners: a) Bunsen, b) Teclo, c) Heinz, d) Meker

بعض أنواع المواقد



المامصّات

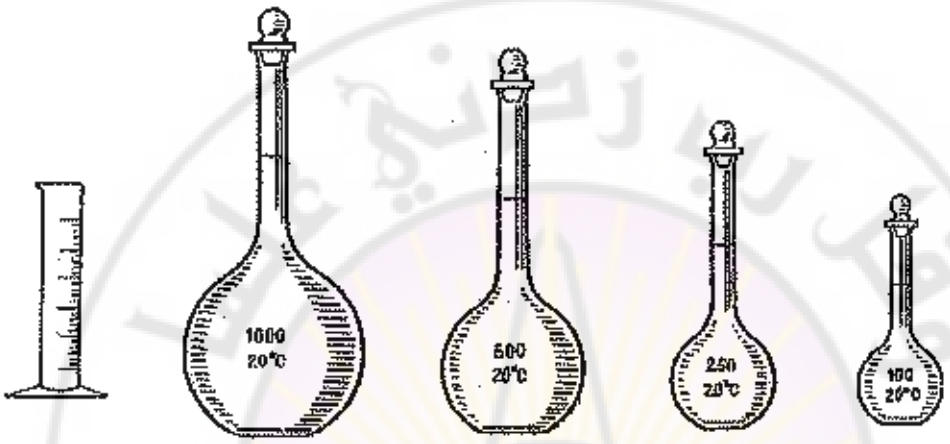
السحاحات

أ- سحاحة ذات نهاية تشبه حبّة الزيتون

ب- سحاحة ذات صنبور مستقيم

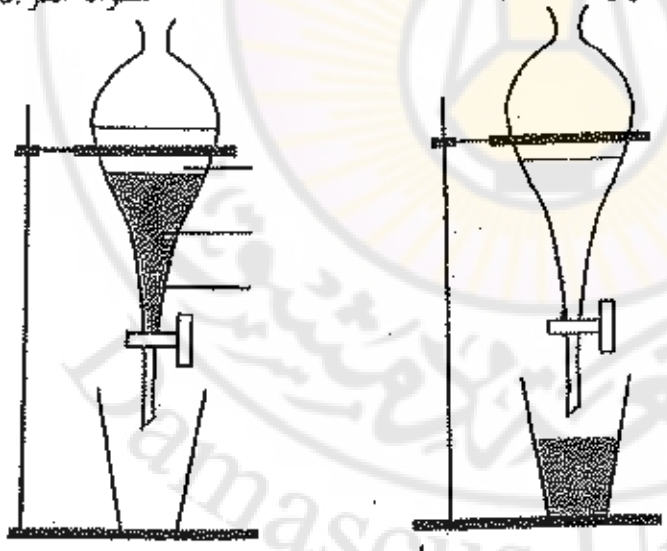
جـ- سحاحة ذات صنبور جانبي

كأس زجاجيّة (بيشر)

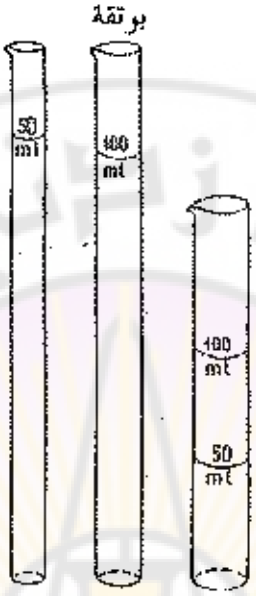


اسطوانة مُدرَّجة

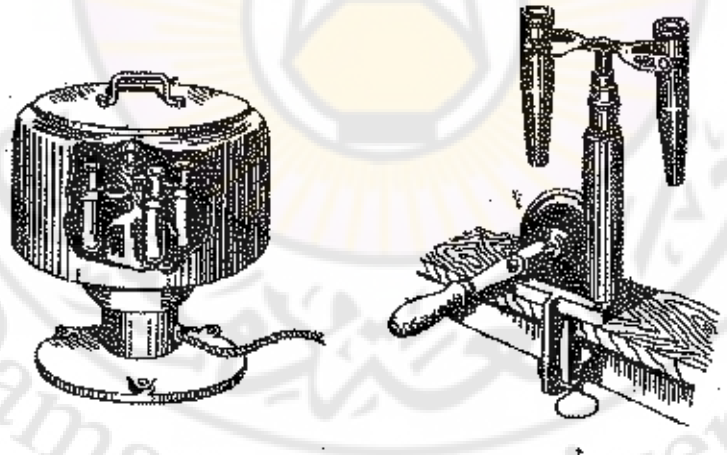
الدوارق الحجميَّة



أقماع فصل



اسطوانات نسلر



ب

أ

مُنفّلة: أ- منفّلة يدويّة، ب- مُنفّلقة كهربائيّة

وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University

الفصل الثالث

بعض التعاريف والمفاهيم المهمَّة في الكيمياء العامَّة

SOME IMPORTANT DEFINITIONS AND CONCEPTS IN GENERAL CHEMISTRY

Damascus University

وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University

بعض التعاريف والمفاهيم المهمَّة في الكيمياء العامَّة

1-3- بنية الذرَّة Structure of atom

تتكوَّن الذرَّة من النواة ومن الإلكترونات التي تدور حولها وفق مدارات مُحدَّدة، يُوافق كلٌّ منها مقداراً مُعيَّناً من الطاقة (نموذج بور للذرة)، علمساً أنَّ الإلكترونات تحمل شحنة سالبة، أما النواة فتحمل شحنة موجبة. تُشكِّل النواة الجزءَ المركزيَّ من الذرَّة؛ ففيها تقع الكتلة الأساسيَّة والشحنة الكهربائيَّة الموجبة التي تُساوي بالقيمة المطلقة مجموع الشحنات الكهربائيَّة التي تحملها الإلكترونات. تتألَّف النواة من البروتونات التي تحمل شحنة كهربائيَّة عنصريَّة موجبة، تبلغ كتلتها 1.0078 وحدة كتلة ذريَّة؛ ويُساوي عدد الشحنات في النواة Z الذي يُطلَق عليه اسم العدد الذري؛ أي إنَّه يوجد Z بروتوناً في كلِّ نواة، ومن النترونات التي لا تحمل أيَّة شحنة كهربائيَّة؛ وتُساوي كتلتها 1.0087 وحدة كتلة ذريَّة. يمكن تعيين كلِّ عنصر كيميائي بعددين صحيحين؛ هما العدد الذري atomic number (Z) الذي يساوي عدد الشحنات الموجبة في نواة الذرَّة، مُقدَّرةً بشحنة البروتون، والعدد الكتلي أو عدد الكتلة mass number (A) الذي يُساوي عدد النيوكليونات في نواة الذرَّة Nucleons. فمثلاً إنَّ العدد الذري للصوديوم Na يُساوي 11، والعدد الكتلي له يُساوي 23. أمَّا العدد الذري للكربون C فيُساوي 6 والعدد الكتلي له يساوي 12، الخ.

وقد بيَّن التحليل وجود دقائق أخرى ذات أصل نووي إلى جانب البروتونات والنترونات، تنتج من النوى غير المستقرَّة؛ وتتشكَّل في لحظة إصدارها؛ منها البوزيترون positron (e+)، النغاترون negatron (e-)، النوترينو neutrino، الذي تكون كتلته معدومة عمليًّا؛ إضافةً إلى الميزون meson الذي يظهر في

التفاعلات النوويَّة. لقد ساعدت الأبحاث التي قام بها رزرفورد ومساعدوه على تحديد قطر النواة؛ حيث كان تقريباً من مرتبة 12-10 سنتيمتر. أمَّا قطر الذرَّة فهو من مرتبة 8-10 سنتيمتر. كما تمكَّن العلماء من تحديد مادَّة النواة، فكان الميلي ليتر الواحد 1013 غراماً (تمَّ حسابه بتقسيم وزن النواة على حجمها). وقد حدَّد المؤتمر العلمي العالمي الذي عُقِد عام 1961 واحدة الكتل بوحدة الكربون التي تساوي 1.66×10-24 غرام.

2-3- الكتلة الذريَّة والكتلة الجزيئيَّة Atomic and molecular mass

لكلِّ ذرَّة أو جزيئة وزنٌ مُحدَّد، إلا أنَّ هذا الوزن صغير جداً؛ بحيث لا يتعدَّى المقدار من مرتبة 22-10-23-10 غرام. ولمَّا كان التعامل مع مثل هذا الوزن الصغير غير مُريح من وجهة النظر العمليَّة؛ فقد جرى إدخال مفهوم الكتلة الذريَّة والكتلة الجزيئيَّة (الكتلة المولِّيَّة) إلى الكيمياء؛ حيث تمَّ في عام 1961 اعتماد واحدة الكربون كواحدة للكتلة الذريَّة؛ التي تعني وزن 1/12 من كتلة نظير الكربون 12 (C^{12})؛ علماً أنَّه كانت تُعتمَد قبل ذلك واحدةٌ أخرى هي 1/16 من كتلة نظير الأوكسجين 16 (O^{16})؛ وكمثالٍ على ذلك فإنَّ الكتلة الذريَّة للزنك Zn تُساوي: 65.37 غرام، والكتلة الذريَّة للباريوم Ba تُساوي: 134.34 غرام، والكتلة الذريَّة للنتروجين N تُساوي: 14.007 غرام، والكتلة الذريَّة للكروم Cr تُساوي: 51.996 غرام، والكتلة الذريَّة للفلور F تُساوي: 19.00 غراماً. أمَّا الكتلة الجزيئيَّة (الكتلة المولِّيَّة) للمركَّبات الكيميائيَّة؛ سواء تلك التي تحتوي على نوع واحد من الذرَّات؛ مثل غاز الهيدروجين H_2 أو غاز الآزوت N_2، أو التي تحتوي على أكثر من نوع من الذرَّات، فإنَّها تُساوي مجموع الكتل الذريَّة لجميع العناصر التي تدخل في تركيب المركَّب الكيميائي المراد تعيين كتلته الجزيئيَّة. نعرض فيما يلي بعض الأمثلة على ذلك:

الكتلة الجزيئيَّة لغاز النتروجين N_2 تُساوي:

$$2 \times 14.007 = 28.0014\ g$$

الكتلة الجزيئيَّة للماء H_2O تُساوي:

$$2\times1.008 + 1\times16 = 18.016\ g$$

الكتلة الجزيئيَّة لكربونات الصوديوم Na_2CO_3 تُساوي:

$$2\times23+1\times12+3\times16 = 106g$$

الكتلة الجزيئيَّة لكربونات الكالسيوم $CaCO_3$ تُساوي:

$$1\times40+1\times12+3\times16 = 100g$$

الكتلة المولِيَّة لحمض الكبريت H_2SO_4 تُساوي:

$$2\times1.008 +1\times32+ 4\times16 =98.016\ g$$

الكتلة المولِيَّة لهيدروكسيد الصوديوم NaOH تُساوي:

$$1\times23+1\times16+1\times1.008 = 40.008g$$

3-3- قانون انحفاظ الكتلة The low of mass conservation

تمَّ اكتشاف قانون انحفاظ الكتلة من قبل كلٍّ من العالِم الروسي ميخائيل لومونوسوف M. Lomonosov، والعالِم الفرنسي انطوان لافوازيه A. Lavousier.

ينصُّ هذا القانون على أنَّ مجموع كتل المواد الداخلة في التفاعل الكيميائي reactants يُساوي مجموع كتل المواد الناتجة عن هذا التفاعل products؛ أيْ إنَّ كتلة المواد المتفاعِلة تبقى ثابتة في أيَّة عمليَّة كيميائيَّة ولا يطرأ عليها أيُّ تغيير؛ شريطةَ أن تجري هذه التفاعلات الكيميائيَّة في جملة مُغلقة (Closed system). فمثلاً إنَّ تفجير مزيج غازي مؤلَّف من 16 غراماً من الأوكسجين (16g) وغرامين من الهيدروجين (2g) يؤدِّي إلى تشكيل 18 غراماً من الماء (18g)؛ أيْ إنَّه يُمكننا كتابة المعادلة الآتية:

كتلة الهيدروجين + كتلة الأوكسجين = كتلة الماء

لا تؤثِّر نظريَّة اينشتاين الخاصَّة بتحوُّل المادَّة إلى طاقة على دقَّة هذا القانون.

3-4- قانون النسب الثابتة The low of constant proportions

عندما يتشكّل مُركّب كيميائي؛ فإنّ النسب الوزنيّة للعناصر التي تتّحد لتشكّل هـذا المركّب تكون نسباً ثابتة. يضع هذا القانون الحدّ الفاصل ما بين المزج والاتحاد؛ حيث إنّ المزج يمكن أن يجري وفق أيّة نسبة؛ أمّا الاتحاد فلا يمكن أن يحدث إطلاقاً إلا بنسبة مُعيّنة وثابتة. يُعرَف هذا القانون بقانون بروست (Proust,s Low)؛ فمثلاً إنّ اتحاد 28 غراماً من الحديد مع 16 من الكبريت يؤدّي إلى تشكيل 44 غراماً من كبريتيـد الحديدي، وأيّة زيادة يحتويها المزيج من الحديد أو من الكبريت، فإنّ هذه الزيـادة لا تتفاعل، وإنما تبقى خارج التفاعل؛ أي إنّ التفاعل يجري بنسبة وزنيّة ثابتة من هـذين العنصرين هي: (7/4)

3-5- تعريف المول Definition of mole

يُعرّف المول بأنّه الوحدة التي يُعبّر بها عن كميّة المادّة؛ وهذا التعريف ينطبق على كلٍّ من الجزيئات والذرّات والشوارد والجذور والإلكترونات على حدٍ سـواء؛ فالجزيئـة الغراميّة gram-molecule مثلاً تُعرّف بأنّها كميّة المادّة التي تُـساوي كتلتـها بالغرامات عدديّاً الكتلة الجزيئيّة لهذه المادّة (الكتلة المولية)، والذرّة الغراميّـة gram-atom هي كميّة المادّة التي تُساوي كتلتها بالغرامات عدديّاً الكتلة الذريّة لهذه المادّة؛ أمّا الشاردة الغراميّة gram-ion فهي كميّة المادّة التي تُساوي كتلتـها بالغرامـات عدديّاً كتلة الشاردة لهذه المادّة. وبذلك فإنّ كتلة المول تكون مُختلفة من مـادّة إلى أخرى؛ ولذلك يجب تحديد الجسيمات التي يجري التعامل معها؛ فمثلاً:

كتلة مول واحد من واحد من حمض الكبريت تُساوي

كتلة مول واحد من جزيئات الأوكسجين O_2 تساوي 32 غراماً.

كتلة مول واحد من جزيئات الهيدروجين H_2 تساوي 2.016 غرام.

كتلة مول واحد من ذرات الأوكسجين O تساوي 16.00 غراماً.

كتلة مول واحد من شوارد الهيدركسيد $O H^-$ تساوي 17.00 غراماً.

كتلة مول واحد من الإلكترونات تساوي 5.48×10^{-4} غرام.

6-3- مفهوم الحمض والأساس Conception of acid and base

1-6-3- المفهوم القديم للحمض والأساس

جرى تعريف مفهوم الحمض والأساس بطرائق مُختلفة، فقد عُرِّف الحمض قديماً بأنّه المادّة ذات الرابطة المشتركة التي تتفكّك بشكلٍ عكوس عند انحلالها في الماء مُعطيةً شوارد الهيدروجين الموجبة وشوارد أخرى سالبة وفقاً لنظريّة أرينيوس Arrhenius theory؛ أي وفق المعادلة الآتية:

$$H^+ + A^- \rightleftharpoons HA$$

تتوقّف القوّة النسبيّة للحمض وناقليّته الكهربائيّة في محاليله على درجة تشرُّده في تركيز مُحدَّد له. تكون شوارد الهيدروجين مُميَّهة كلّها (hydrated) في المحاليل المائيّة؛ ولذلك يُمثّل تشرُّد الحمض في الماء بصورة أفضل وفق المعادلة الآتية:

$$H_3O^+ + A^- \rightleftharpoons HA + H_2O$$

حيث إنّ H_3O^+ هي شاردة الهيدرونيوم. من الأمثلة على الحموض القويّة يمكن أن نذكر حمض كلور الماء HCl وحمض الكبريت H_2SO_4 وحمض الآزوت HNO_3؛ أمّا الحموض الضعيفة فيمكن أن نذكر منها حمض الخلّ CH_3COOH وحمض الكربون H_2CO_3. أما الأساس فقد عُرِّف قديماً بأنّه كلّ مادّة قادرة على تشكيل شوارد الهيدروكسيد (OH^-) في المحاليل المائيّة؛ ومن بين هذه المواد نذكر هيدروكسيدات المعادن الفعّالة التي تتشرّد بصورة كاملة في محاليلها؛ مثل هيدروكسيد الصوديوم NaOH وهيدروكسيد البوتاسيوم KOH. أمّا الهيدروكسيدات ضعيفة الانحلال؛ مثل هيدروكسيد الكالسيوم $Ca(OH)_2$ وهيدروكسيد المغنزيوم

$Mg(OH)_2$، فتُعطي محاليل مُشبَعة ضعيفة الأساسيَّة (القلويَّة)؛ وذلك بسبب ارتباط تركيز الشوارد OH^- فيها بانحلاليَّتها الضعيفة. على الرغم من المزايا الكبيرة لنظريـــة أرينيوس وبساطتها، إلا أنَّها بدت في بعض الحالات غير كافية وغير قادرة على تفسير بعض الظواهر الكيميائيَّة؛ إذ لم تستطعْ تفسير كيف أنَّ الأملاح التي لا تحتوي علـــى شاردة الهيدروجين وشاردة الهيدروكسيد تسلك في الماء سلوكَ الحمض أو الأســـاس؛ فمثلاً محاليل كلور الألمنيوم $AlCl_3$ وكلوريد الحديد $FeCl_3$، وأملاح عديدة أخرى تُسبِّب التغيُّر نفسه في اللون لعبَّاد الشمس؛ مثلها مثل بقيَّة الحموض النموذجيَّة. مـــن جهة أخرى فإنَّ محاليل الكربونات carbonate، الكباريـــت sulfides، الخـــلات acetate وما شابه ذلك، تُظهِر في الماء خواص الأسس.

2-6-3- مفهوم برونستد Brönsted للحمض والأساس

قدَّم كلٌّ من برونستد (Brönsted) ولوري (Lory) تعريفـــاً آخـــر للحمـــوض والأسس، سُمِيَ أيضاً النظريَّة البروتونيَّة (Proton Theory)؛ ولكـــن نظـــراً لأنَّ برونستد قدَّم تطبيقات واسعة ومُهمَّة لنظريَّته؛ فقد ارتبط تعريف كلٌّ من الحمـــض والأساس باسمه. يُعرَّف الحمض وفقاً لبرونستد بأنه كلُّ مادَّة قادرة على منح بروتون أو أكثر؛ ويُطلَق على مثل هذه المادَّة اسم مانح البروتونات (proton donor). أمَّا الأساس فهو كلُّ مادَّة قادرة على ضمِّ أو اكتساب البروتونات التي يُقدِّمها الحمـــض؛ ويُطلَق على هذه المادَّة اسم مُستقبِل البروتونات (proton acceptor).

عندما يتخلَّى الحمض (A) عن البروتون (H^+)، فإنَّه يتحوَّل إلى الأساس B؛ فـــإذا اتَّحد هذا الأساس مع البروتون، فإنَّه يعود من جديد ويتحوَّل إلى الحمض A، بحيث يمكن تمثيل ذلك بالمعادلة العكوسة الآتية:

$$A \rightleftharpoons B + H^+$$

أو:

$$acid_2 + base_1 \rightleftharpoons Acid_1 + base_2$$

أي إنّ الأساس B هو أساس مُرافِق (مُشارك) للحمض A. وبصورة عامّة فإنّ لكلّ حمض أساساً مُرافِقاً؛ ولكلّ أساس حمضاً مُرافِقاً.

نعرض فيما يلي بعض الأمثلة على الحموض والأسس المُرافقة لها.

الحمض	H_2SO_4؛ HBr؛ H_2S؛ H_2CO_3؛ NH_4؛ H_3O+
الأساس	$HSO4^-$؛ Br^-؛ HS^-؛ HCO_3^-؛ NH_3؛ H_2O

3-6-3- مفهوم لويس للحمض والأساس

اقترح لويس Lewis توسيع مفهوم الحمض والأساس، فعرّف الحمض بأنّه كلّ مادّة كيميائيّة قادرة على تقبُّل زوج من الإلكترونات. كما عرّف الأساس بأنه كلّ مادّة قادرة على منح هذا الزوج من الإلكترونات. وبهذا المعنى فإنّ هناك تطابقاً بين مفهوم برونستد ومفهوم لويس للأساس، فكلّ ما هو أساس في مفهوم برونستد هو أساس في مفهوم لويس. أمّا مفهوم الحمض فهو مُختلف عند كلٍّ منهما؛ حيث يشمل مفهوم لويس للحمض مواد تُعاني من نقص أو عوز إلكتروني، إلا أنّ هذه المواد لا تحتوي على أيّة ذرّة هيدروجين قابلة للإزاحة؛ ولذلك لا يمكن عدُّها حموضاً وفق المفهوم الذي اعتمده كلٌّ من برونستد ولوري. نعرض فيما يلي بعض الأمثلة على كلٍّ من الحموض والأسس، انطلاقاً من التعريف الذي وضعه لويس لها:

$$H_3N: + BF_3 \rightarrow H3N:BF_3$$

أساس حمض

$$Ag^+ + 2:NH_3 \rightarrow [H_3N: Ag: NH_3]^+$$

حمض أساس

$$H_3O+ + : OH- \rightarrow 2H:OH$$

حمض أساس

3-7- طرائق التعبير عن تركيز المحلول Concentration of solution

يجري تحديد تركيز المحلول بعدد غرامات المادَّة المنحَلَّة في كميَّة وزنيَّة مُحدَّدة من المحلول (وهذا ما يُسمَّى التركيز الوزني) أو في حجمٍ مُعيَّنٍ من هذا المحلول (وهذا ما يُسمَّى التركيز الحجمي)؛ ويُعبَّر عنه بواحدات مُختلفة؛ مثل الغرامات، النسبة المئويَّة، المولات وغيرها من الواحدات.

3-7-1- كتلة المادَّة المنحلَّة في ليتر واحد من المحلول

يُعبَّر عن التركيز بوحدة (g/L)، وتُساوي كميَّة المادَّة المنحَلَّة؛ مُقدَّرةً بالغرامات في ليتر واحد من المحلول. لا يُستخدَم هذا النوع من التركيز عادةً في الكيمياء التحليليَّة، إلا أنه يُعَدُّ الوحدة القياسيَّة في الكثير من التطبيقات؛ وبصورة خاصَّة في مجال الصناعة.

3-7-2- التركيز المئوي الوزني Weight Percentage (W%)

يُعرَّف التركيز المئوي الوزني بأنَّه كميَّة المادَّة المنحَلَّة (solute)؛ مُقدَّرةً بالغرامات الموجودة في مئة غرام من المحلول (solution)؛ أي إنَّه يُعبِّر عن النسبة المئويَّة للمادَّة في المحلول وزناً؛ ويمكن حسابه من العلاقة الآتية:

$$W\% = \frac{W_i}{W} \times 100 \qquad (1\text{-}1)$$

حيث إنَّ:

W%: التركيز المئوي الوزني.

Wi: وزن المادَّة المنحلَّة مُقدَّراً بالغرام.

W: وزن المحلول مُقدَّراً بالغرام.

فمثلاً إذا كان تركيز محلول مائي من ملح كلور الصوديوم NaCl (5%)، فهذا يعني أنّ كلّ 100 غرام من هذا المحلول يحتوي على 5 غرامات من ملح كلور الصوديوم النقي و 95 غراماً من الماء.

3-7-3- التركيز المئوي الحجمي Volume Percentage (V%)

يُعرَّف التركيز المئوي الحجمي بأنّه حجم المادّة المنحَلّة؛ مُقدَّراً بالميلي ليتر (mL) الموجودة في مئة ميلي ليتر (100 mL) من المحلول، أو حجم المادّة المنحَلّة مُقدَّراً بالليتر (L) الموجودة في مئة ليتر من المحلول (100L)؛ و يمكن حسابه من العلاقة الآتية:

$$V\% = \frac{Vi}{V} \times 100 \qquad (1\text{-}2)$$

-حيث إنّ:

V%: التركيز الحجمي المئوي.

Vi: حجم المادّة المنحَلّة (ميلي ليتر أو ليتر).

V: حجم المحلول ككل (ميلي ليتر أو ليتر).

فإذا كان التركيز المئوي الحجمي لمحلول غاز ثنائي أوكسيد الكربون (0.6%)؛ فهذا يعني أنّ كلّ 100 ليتر من هذا المحلول تحتوي على (0.6) ليتر من CO_2، و (99.4) ليتر من الماء.

3-7-4- التركيز الجزيئي الحجمي (المولّية أو المولارية) Molarity

يُعرَّف التركيز الجزيئي الحجمي بأنّه عدد المولات (الجزيئات الغراميّة) من المادّة المنحَلّة الموجودة في ليتر واحد من المحلول و يُرمَز له بالرمز CM أو اختصاراً بـ (M)؛ ويُعبَّر عن هذا التركيز رياضيّاً بالعلاقة الآتية:

$$C_M = \frac{ni}{V} \quad (1\text{-}3)$$

حيث إنّ:

CM: التركيز الجزيئي الحجمي؛ وواحدته هي مول/لِيتر (mol/L).

ni: عدد المولات من المادّة المنحلّة.

V: حجم المحلول؛ وواحدته هي اللِيتر.

فمثلاً إذا كان التركيز الجزيئي الحجمي لمحلول مائي من حمض الكبريت 2M، فإنّ هذا المحلول يحتوي على مولين من حمض الكبريت والباقي ماء.

يمكن حساب عدد مولات المادّة المنحلّة من العلاقة الآتية:

$$n_i = \frac{Wi}{M_i} \quad (1\text{-}4)$$

حيث إنّ:

Wi: كتلة المادّة المنحلّة، مُقدَّرةً بالغرام.

Mi: الكتلة المولّية للمادّة المنحلّة، مُقدَّرةً بالغرام.

وإذا استبدلنا حجم المحلول بقيمته من العلاقة:

$$V = \frac{W}{d} \quad (1\text{-}5)$$

حيث إنّ:

W: كتلة المحلول، مُقدَّرةً بالغرام (g).

d: كثافة المحلول، مُقدَّرةً بـ (g /L).

V: حجم المحلول مُقدَّراً باللِيتر (L).

تصبح العلاقة المعبِّرة عن التركيز الجزيئي الحجمي على النحو الآتي:

$$C_M = \frac{W_i\, d}{M_i W} \quad (1\text{-}6)$$

3-7-5- التركيز الجزيئي الوزني (المولاليّة) Molality

يُعرَّف التركيز الجزيئي الوزني بأنّه عدد المولات (الجزيئات الغراميّة) من المادّة المنحَلّة في 1000 غرام من المادّة المنحِلّة النقيّة، ويُرمَز له بالرمز Cm ويُعبَّر عن ذلك بالعلاقة الرياضية الآتية:

$$C_m = \frac{n_i}{S} \times 1000 \qquad (1\text{-}7)$$

حيث إنّ:

ni: عدد مولات المادّة المنحَلّة (solute).

S: كتلة المادّة المنحِلّة (solvent)، مُقدَّرةً بالغرام (g).

وباستبدال عدد المولات من العلاقة (4-1) بقيمته، يمكن التعبير عن التركيز المولالي بالعلاقة الآتية:

$$C_m = \frac{W_i}{M_i W} \times 1000 \qquad (1\text{-}8)$$

3-7-6- العيار أو النظاميّة Normality

يُعرَّف العيار أو النظاميّة بأنّه عدد المكافئات الغراميّة من المادّة المنحَلّة في ليتر واحد من المحلول، ويُرمَز له بالرمز (CN) أو اختصاراً بـ (N) ويُعبَّر عنه رياضياً بالعلاقة الآتية:

$$C_N = \frac{nE}{V} \qquad (1\text{-}9)$$

حيث إنّ:

CN: العيار أو النظاميّة؛ وواحدته مُكافئ غرامي/ليتر.

nE: عدد المكافئات الغراميّة للمادّة المنحَلّة.

V: حجم المحلول باللتر.

فإذا كان عيار محلول مائي من هيدروكسيد الصوديوم 3N مثلاً، فإنّ هـذا المحلـول يحتوي على ثلاثة مُكافئات غراميّة من هيدروكسيد الصوديوم، والباقي ماء. يُحسَب عدد المكافئات الغراميّة للمادّة المنحلّة (nE) من العلاقة الآتية:

$$n_E = \frac{W_i}{M_E} \quad (1-10)$$

حيث إنّ:

Wi: وزن المادّة المنحلّة، مُقدّراً بالغرام.

M_E: المكافئ الغرامي لهذه المادّة.

ملاحظة: تُوجَد علاقة بين العيار (النظاميّة) والتركيـز الجزيئـي الحجمـي؛ فهمـا مُتساويان عدديّاً إذا كانت المادّة حمضاً أحاديّ الوظيفة مثل HCl؛ أي يُعطي شاردةً واحدةً من الهيدروجين H^+ أو أساساً أحاديّ الوظيفة مثل NaOH؛ أي يُعطي جذراً واحداً من OH^- أو ملحاً؛ كلٌّ من شقيه أحاديٌّ التكافؤ؛ مثـل كلـور الصوديوم NaCl. أمّا إذا كان الحمض يحتوي على شاردتين من الهيدروجين، والأساس علـى جذرين من الأساس مثلاً، فعندها يكون العيار ضعفيْ التركيز الجزيئـي الحجمـي؛ وبصورة عامّة يمكن كتابة العلاقة ما بين العيار والتركيز الجزيئي الحجمي كما يلي:

$$N = n\,M$$

حيث إنّ n هو عدد صحيح يُساوي عدد شوارد الهيدروجين H^+ التي تُعطيها جزيئة واحدة من الحمض، أو عدد جذور الهيدروكسيد -OH التي تُعطيها جزيئة واحدة من الأساس.

3-8- المكافئات الغراميَّة Gram-equivalents

لا بدَّ من الإشارة إلى أنّ المكافئ الغرامي لمادَّة ما لا يكون ثابتاً، بل تتغيَّر قيمته؛ وذلك تبعاً لدخول المادَّة في التفاعلات الكيميائيَّة؛ ولذلك سوف ندرس المكافئات الغراميَّة لكلٍّ من العناصر والحموض والأسس والأملاح.

3-8-1- المكافئ الغرامي لعنصر

يُعرَّف المكافئ الغرامي لعنصر بأنَّه الكتلة من هذا العنصر (مُقدَّرةً بالغرام)، التي تحلُّ محلّ أو تتَّحد مع (1.008) غرام من الهيدروجين أو (8) غرامات من الأوكسجين، ويُحسَب بتقسيم كتلته الذريَّة على تكافؤه الكيميائي في المركَّب. فيما يلي نُدرِج بعض الأمثلة على ذلك:

المكافئ الغرامي للصوديوم Na في مُركَّباته يساوي:

$$M_E = \frac{23}{1} = 23g$$

والمكافئ الغرامي للكالسيوم Ca في مركَّباته يساوي:

$$M_E = \frac{40}{2} = 20$$

والمكافئ الغرامي للألمنيوم Al في مركَّباته يساوي:

$$M_E = \frac{27}{3} = 9g$$

3-8-2- المكافئ الغرامي للحمض

يجري حساب المكافئ الغرامي لحمض بتقسيم كتلته الجزيئيَّة على عدد ذرات الهيدروجين الحمضيَّة (H^+) في جزيئة واحدة من هذا الحمض.

نُدرِج فيما يلي بعض الأمثلة على ذلك:

المكافئ الغرامي لحمض كلور الماء HCl يُساوي:

$$M_E = \frac{36.5}{1} = 36.5g$$

والمكافئ الغرامي لحمض الكبريت H_2SO_4 يُساوي:

$$M_E = \frac{98}{2} = 49g$$

والمكافئ الغرامي لحمض الفوسفور H_3PO_4 يُساوي:

$$M_E = \frac{98}{3} = 32.7g$$

3-8-3- المكافئ الغرامي للأساس

يُحسَب المكافئ الغرامي لأساس بتقسيم كتلته الجزيئيَّة على عدد شوارد الهيدروكسيد (OH-) المُتفاعِلة في جزيء واحد من هذا الأساس؛ وفيما يلي بعض الأمثلة على ذلك:

المكافئ الغرامي لهيدروكسيد البوتاسيوم KOH يُساوي:

$$M_E = \frac{56}{1} = 56g$$

المكافئ الغرامي للنشادر NH_3 يُساوي:

$$M_E = \frac{17}{1} = 17g$$

والمكافئ الغرامي لهيدروكسيد الكالسيوم $Ca(OH)_2$ يُساوي:

$$M_E = \frac{74}{2} = 37g$$

والمكافئ الغرامي لهيدروكسيد الباريوم $Ba(OH)_2$ يُساوي:

$$M_E = \frac{171}{2} = 85g$$

والمكافئ الغرامي لهيدروكسيد الألمنيوم $Al(OH)_3$ يُساوي:

$$M_E = \frac{78}{3} = 26g$$

3-8-4- المكافئ الغرامي للملح

يمكن أن تكون الأملاح إمَّا أملاحاً حمضيَّة أو أملاحاً قاعديَّة (أساسيَّة)؛ فالملح الحمضي هو الملح الناتج من تفاعل حمض قوي مع أساس ضعيف؛ كلور الأمونيوم NH_4Cl الذي هو ملح ناتج من تفاعل حمض كلور الماء HCl مع هيدروكسيد الأمونيوم NH_4OH. أمَّا الملح القاعدي فهو الملح الناشئ عن تفاعل أساس قوي مع حمض ضعيف، مثل كربونات الصوديوم Na_2CO_3 الذي هو ملح ناتج من تفاعل هيدروكسيد الصوديوم $NaOH$ مع حمض الكربون H_2CO_3. كما يمكن أن تكون الأملاح أملاحاً ترسيبيَّة، مثل نترات الفضة $AgNO_3$. لذلك فإنَّ حساب المكافئات الغراميَّة للأملاح يجري تبعاً لطبيعة الملح وتبعاً لتفاعلاته المُختلفة.

3-8-4-1- المكافئ الغرامي للملح الحامضي

يُعرَّف المكافئ الغرامي للملح الحامضي بأنَّه كتلة الملح التي تتفاعل مع مُكافئ غرامي واحد من أساس، أي كتلة الملح التي تتفاعل مع مول واحد من أساس أحادي الوظيفة الأساسيَّة؛ أو نصف مول من أساس ثنائي الوظيفة الأساسيَّة... الخ. ففي تفاعل كلوريد الأمونيوم $NH4Cl$ مع هيدروكسيد الصوديوم $NaOH$ الذي يجري وفقاً للمعادلة الآتية:

$$NH4Cl + NaOH \rightarrow NH_4OH + NaCl$$

يكون المكافئ الغرامي لكلوريد الأمونيوم مُساوياً:

$$M_E = \frac{53.5}{1} = 53.5g$$

3-8-4-2- المكافئ الغرامي للملح القاعدي (الأساسي)

يُعرَّف المكافئ الغرامي لملح قاعدي بأنّه كتلة الملح التي تتفاعل مع مُكافئ غرامي واحد من الحمض، أي كتلة الملح التي تتفاعل مع مول واحد من حمض أحادي الوظيفة الحامضيَّة أو نصف مول من حمض ثنائي الوظيفة الحمضية، الخ. ففي تفاعل كربونات الصوديوم Na_2CO_3 مع حمض كلور الماء HCl مثلاً، الذي يجري وفق المعادلة الآتية:

$$Na_2CO_3 + 2HCl \rightarrow 2NaCl + H_2O + CO_2$$

يكون المكافئ الغرامي لملح كربونات الصوديوم وفق التفاعل السابق مُساوياً:

$$M_E = \frac{106}{2} = 53g$$

3-8-4-3- المكافئ الغرامي لملح في تفاعلات الترسيب

المكافئ الغرامي لملح في تفاعلات الترسيب هو كتلة الملح التي تحتوي على ذرَّة غراميَّة من معدن أحادي التكافؤ أو نصف ذرَّة غراميَّة من معدن ثنائي التكافؤ. وبصورة عامَّة فإنَّ المكافئ الغرامي لملح في تفاعلات الترسيب يُساوي كتلته الجزيئيَّة مقسومةً على حاصل جداء عدد ذرَّات المعدن الموجودة في جزيئة واحدة من هذا الملح مضروباً بتكافؤ هذا المعدن (أو بصورة أخرى يُساوي كتلته الجزيئيَّة مقسومةً على جداء عدد شوارد أحد شقَّيْ الملح مضروباً بتكافؤ هذا الشقّ)؛ وفيما يلي نُدرِج بعض الأمثلة على ذلك:

المكافئ الغرامي لنترات الفضة $AgNO_3$ يُساوي:

$$M_E = \frac{170}{1} = 170g$$

والمكافئ الغرامي لكبريتات الحديدي المائيَّة $FeSO_4.7H_2O$ يُساوي:

$$M_E = \frac{278}{2} = 139g$$

و المكافئ الغرامي لكلور الصوديوم NaCl يساوي:

$$M_E = \frac{58.5}{1} = 58.5g$$

والمكافئ الغرامي لكبريتات الحديد $Fe_2(SO4)_3$ يُساوي:

$$M_E \frac{400}{6} = 66.67g$$

والمكافئ الغرامي لكبريات الألمنيوم $Al_2(SO4)_3$ مثلاً يساوي:

$$M_E = \frac{342}{3} = 114g$$

والمكافئ الغرامي لفوسفات الصوديوم $Na_3(PO4)_3$ مثلاً يساوي:

$$M_E = \frac{164}{3} = 54.7g$$

3-8-5- المكافئ الغرامي للمواد المؤكسِدة والمرجِعة

تتغيَّر المكافئات الغراميَّة للمواد المؤكسِدة والمواد المرجِعة بحسب دخول هذه المواد في التفاعلات الكيميائيَّة؛ وتعتمد على التغيُّر في رقم الأكسدة؛ أي على عدد الإلكترونات المأخوذة أو المعطاة الناتجة من تفاعل جزيئة واحدة. فمثلاً إنَّ المكافئ الغرامي لفوق منغنات البوتاسيوم $KMnO_4$ عند تفاعلها في الوسط الحمضي وفق المعادلة الآتية:

$$MnO_4^- + 8\,H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{+2} + 4H_2O$$

يكون مُساوياً كتلته الجزيئيَّة مقسومةً على 5؛ أي:

$$M_E = \frac{158}{5} = 31.6g$$

أمَّا المكافئ الغرامي لفوق منغنات البوتاسيوم في تفاعلها في الوسط المعتدل أو القلوي الضعيف بحسب المعادلة الآتية:

$$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$$

فيكون مُساوياً كتلته الجزيئيَّة مقسومةً على 3، أي:

$$M_E = \frac{158}{3} = 52.7g$$

أمَّا المكافئ الغرامي لفوق منغنات البوتاسيوم في تفاعلها في الوسط القلوي القوي بحسب المعادلة الآتية:

$$MnO_4^- + 2H_2O + 1e^- \rightarrow Mn^{6+} + 4OH^-$$

فيكون مُساوياً كتلته الجزيئيَّة مقسومةً على 1، أي:

$$M_E = \frac{158}{1} = 158g$$

وعند حساب المكافئ الغرامي لثنائي كرومات البوتاسيوم K2Cr2O7 عند تفاعلها في وسط حمضي بحسب التفاعل الآتي:

$$Cr_2O_7^{-2} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{+3} + 7H_2O$$

نلاحظ أنَّ رقم الأكسدة للكروم في ثنائي كرومات البوتاسيوم هو (+6)، وبعد التفاعل أصبح رقم الأكسدة للكروم (+3)؛ حيث اكتسبت كلُّ ذرَّة من الكروم ثلاثة إلكترونات؛ ونظراً لأنَّ ثنائي كرومات البوتاسيوم يحتوي على ذرتين من الكروم، فإنَّ عدد الإلكترونات المكتسَبة من قبل جزيئة واحدة من ثنائي كرومات البوتاسيوم بحسب التفاعل السابق هو ستة إلكترونات، وهذا فإنَّ المكافئ الغرامي لثنائي كرومات البوتاسيوم بحسب التفاعل السابق يساوي كتلته الجزيئيَّة مقسومةً على 6؛ أي:

$$M_E = \frac{294}{6} = 49g$$

أمَّا المكافئ الغرامي لكبريتات الحديدي المائية $FeSO_4.7H_2O$، فيجري حسابه على الشكل الآتي:

إنّ كبريتات الحديدي المائيّة تتفكّك في المحلول المائي إلى شوارد الحديدي (Fe^{+2})، والتي يمكن أن تتأكسد بتخلّيها عن إلكترون واحد؛ مُتحوّلةً إلى الحديد ثلاثي التكافؤ (Fe^{+3})، فيكون المكافئ الغرامي لها مُساوياً كتلته الجزيئيّة مقسومةً على 1؛ أي:

$$M_E = \frac{278}{1} = 278.g$$

ملاحظة: إنّ المادّة المؤكسِدة هي المادّة التي تؤكسِد غيرها من المواد ويتمّ إرجاعها نتيجة اكتسابها إلكترونات؛ أمّا المادّة المرجعة فهي المادّة التي تُرجع غيرها من المواد وتتمّ أكسدتها نتيجة فقدانها الإلكترونات.

3-9- كيفيّة تحضير محلول ذي عيار مُحدّد

لتحضير كميّة مُحدّدة من محلول حمض أو أساس أو ملح ما ذي عيار مُحدّد يُصار إلى القيام بالخطوات الآتية:

1- يُحدّد الحجم الكلي للمحلول المطلوب تحضيره، ثمّ يُحسَب وزن المادّة اللازمة لتحضير الحجم المطلوب.

2- تُوزَن المادّة اللازمة بدقّة وتُضاف إلى كميّة من المحِلّ يكون حجمه أقلّ من الحجم الكلي اللازم، ثمّ يُحرّك المحلول جيّداً حتى تمام الانحلال.

3- تُضاف كميّة من المحِلّ لإتمام الحجم إلى الحدّ المطلوب؛ فنكون بذلك قد حضّرنا المحلول بالعيار المطلوب.

* مثال: يُراد تحضير ثلاثة ليترات (3L) من محلول مائي لكبريتات الحديدي $Fe(SO_4).7H_2O$ ذي العيار (0.1N)؛ فما هي كميّة كبريتات الحديدي النقيّة اللازمة لذلك؟

الحلّ:

لتحضير المحلول المطلوب من $Fe(SO_4).7H_2O$ يجب اتباع الخطوات الآتية:

1- يُحسَب أولاً المكافئ الغرامي لكبريتات الحديدي $FeSO_4 .7H_2O$ الذي يُساوي الكتلة الجزيئيَّة لها مقسومةً على 2؛ أي:

$$M_E = \frac{278}{2} = 139g$$

2- يُحسَب عدد غرامات كبريتات الحديدي اللازمة لتحضير ليتر واحد من المحلول ذي العيار (0.1N)؛ حيث إنَّ كلَّ ليتر من المحلول يجب أن يحتوي على (0.1) مُكافئ غرامي من كبريتات الحديدي؛ أي:

$$0.1\times139 = 13.9g$$

3- لتحضير (3) ليترات تُضرَب الكميَّة اللازمة لتحضير ليتر واحد بـ 3؛ أي:

$$m = 13.9 \times 3 = 41.7\ g$$

4- يُوزَن (41.7g) من كبريتات الحديدي بوساطة ميزان تحليلي وتُحلُّ في كميَّة من الماء، ثمَّ يُتمَّم الحجم إلى (3) ليترات؛ وهو المطلوب.

10-3- الكسر الجزيئي (الكسر المولي) Mole fraction

يُعرَّف الكسر الجزيئي xi بأنه نسبة عدد مولات مُكوِّن ما في محلول إلى المجموع الكلي لعدد مولات المواد المكوِّنة للمحلول، ويُعطى من العلاقة الآتية:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n}$$

xi: الكسر الجزيئي للمكوِّن i.

ni: عدد مولات المكوِّن i.

$\sum n$: المجموع الكلي لعدد مولات المواد المكوِّنة للمحلول.

لابدَّ من الإشارة هنا إلى أنَّ مجموع الكسور الجزيئية في المحلول يُساوي الواحد، أي:

$$X1+X2+X3+\ldots = \sum n_i = 1$$

فإذا كان المحلول مُؤلّفاً من ثلاثة مُكوّنات مثلاً، هي A و B و C، وكان عدد مولات المكوّن A هو nA، وعدد مولات المكوّن B هو nB، وعدد مولات المكوّن C هو nC يكون الكسر الجزيئي لكلٍّ منها هو:

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B + n_C}$$

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B + n_C}$$

$$x_C = \frac{n_C}{n_A + n_B + n_C}$$

أمّا مجموع هذه الكسور فيساوي الواحد؛ أي:

$$xA + xB + xC = 1$$

Damascus University

وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University

المعايرات الحجميَّة
VOLUMETRIC TITRATION

4-1- تعريف التحليل الحجمي

التحليل الحجمي هو التحليل الذي يتمُّ عن طريقه معرفة كميَّة الكتلة؛ ويشمل كـــلاً من المعايرات الحجميَّة الآتية:

1- مُعايرات التعديل Neutralization Titrations

2- مُعايرات الأكسدة والإرجاع Oxidation-ReductionTitrations

3- المعايرات الترسيبيَّة SedimentationTitrations

4- المعايرة بالمعقَّدات Complexiметric Titration

4-2- تعريف المعايرة الحجميَّة Definition o volumetric titration

تُعرَّف المعايرة الحجميَّة بأنَّها العمليَّة الكيميائيَّة التي يجري بوساطتها تحديد تركيـــز أو عيار مادَّةٍ ما اعتماداً على تفاعلها مع مادَّة أخرى معلومة العيار؛ ويُستدَلُّ على نهايـــة التفاعل من خلال إضافة مُشعِر مُلوَّن يتغيَّر لونه عند انتهاء التفاعل والوصول إلى نقطة التكافؤ، أو من خلال تغيُّر لون إحدى المادَّتين المتفاعلتين. إضافةً إلى ذلك فإنَّه يمكن استخدام طرائق أخرى غير لونيَّة من أجل تحديد انتهاء التفاعـــل، كقيـــاس الناقليَّـــة الكهربائيَّة مثلاً.

يعتمد مبدأ المعايرة الحجميَّة على أنَّ المواد تتفاعل مع بعضها بنسبة مُكافئاتها الغراميَّة، إذ إنَّ مُكافئاً غراميَّاً واحداً من حمض كلور الماء HCl مثلاً يتفاعل مع مُكافىء غرامي واحد من هيدروكسيد الصوديوم NaOH؛ أي إنَّ 36.5 غرام من حمض كلور الماء يتفاعل مع 40 غراماً من هيدروكسيد الصوديوم. بناءً على ذلك فإنَّ حجماً مقداره V_1 من حمض كلور الماء عياره N_1 نظامي، يحتوي على N_1V_1 مُكافئـــاً غراميَّـــاً؛

وحجماً مقداره V_2 من هيدروكسيد الصوديوم عياره N_2 نظامي، يحتوي على N_2V_2 مُكافئاً غرامياً؛ وعند إجراء عمليَّة المعايرة يجب أن يكون عدد المكافئات الغراميَّة للحمض مُساوياً عددَ المكافئات الغراميَّة للأساس؛ وبذلك يمكننا كتابة العلاقة الآتية:

$$N_1V_1 = N_2V_2$$

هذا هو القانون الأساسي في عمليَّات المعايرة الذي سنعتمد عليه عند إجرائنا التجارب الكيميائيَّة في مخبر الكيمياء. يمكن تعميم العلاقة السابقة عند استخدام عدَّة حموض ذات عيارات مُختلفة لمعايرة عدَّة أسس عياراتها مُختلفة أيضاً؛ فيكون مجموع المكافئات الغراميَّة للحموض مُساوياً مجموع المكافئات الغراميَّة للأسس؛ أي يُمكننا كتابة العلاقة الآتية:

$$N_1V_1 + N_2V_2 + N_3V_3 + \ldots = \acute{N}_1\acute{V}_1 + \acute{N}_2\acute{V}_2 + \acute{N}_3\acute{V}_3 + \ldots$$

يمكن تطبيق قانون المعايرة على تفاعلات الأكسدة والإرجاع أيضاً، فمُكافئ غرامي واحد من مادَّة مُؤكسِدة يتفاعل مع مُكافئ غرامي واحد من مادَّة مُرجِعة؛ فمثلاً من أجل معايرة محلول حمضي مجهول العيار يُصار إلى إنجاز الخطوات الآتية:

1- تُملأ السحاحة بمحلول من أساس معلوم العيار.

2- يُؤخَذ حجم مُحدَّد (V_1) من الحمض المطلوب معرفة عياره، ويُوضَع في بيشر، ثمَّ يُضاف إليه عدَّة قطرات من مُشعِر مُناسب.

3- يُنقَّط محلول الأساس من السحاحة فوق محلول الحمض قطرةً، قطرةً حتى الوصول إلى نقطة التعادل، التي يُستدَلُّ عليها من تغيُّر لون المشعِر. يُسجَّل حجم محلول الأساس المستهلَك للمعايرة؛ وليكن V_2، ثمَّ يُحسَب عيار محلول الحمض المطلوب بتطبيق القانون الأساسي في المعايرة.

ملاحظة هامَّة جداً: يجب الانتباه هنا إلى وجوب التوقُّف عن إضافة محلول الأساس من السحاحة عند اللحظة التي يتغيَّر فيها لون المشعِر؛ إذ إنَّ استمرار الإضافة بعد تغيُّر

اللون بهدف إظهار اللون بصورة واضحة يُسبِّب خطأً في الحساب؛ لأنَّ أيَّة كميَّة مُضَافة بعد تغيُّر اللون هي كميَّة زائدة تُؤدِّي حتماً إلى نتائجَ غير صحيحة تماماً.

3-4- المشعِرات الملوَّنة (الدلائل) Indicators

تُستخدَم المشعِرات الملوَّنة لتحديد نقطة التكافؤ (أي لحظة انتهاء المعايرة)؛ وهي مواد يتغيَّر لونها في مجال pH الوسط الذي تُوجَد فيه. يتَّصف الكثير من المواد العضويَّة بهذه الصفة التي تتغيَّر بحسب خواصها النوعيَّة في مجالات مُختلفة لـــ pH الوســـط. إنَّ مُعظم المشعِرات الملوَّنة هي حموض عضويَّة ضعيفة أو أسس عضويَّة ضعيفة؛ لـــذلك يمكن أن نرمز لجزيء المشعِر بالصيغة HInd أو IndOH، ويختلف لون الشاردة عن لون الجزيء الأصلي للـــمُشعِر؛ فإذا كان المشعِر حمضاً فإنَّه يتفكَّك وفـــق المعادلـــة الآتية:

$$H_3O^+ + Ind^- \rightleftharpoons HInd + H_2O$$

أمَّا إذا كان المشعِر أساساً؛ فإنَّ معادلة التفكُّك تكون على الشكل الآتي:

$$Ind^+ + 2OH^- \rightleftharpoons IndOH + H_2O$$

حيث إنَّ:

HInd، IndOH: الجزيء غير المتفكِّك

Ind^+، Ind^-: الشاردة الموجبة والشاردة السالبة للمشعِر على الترتيب

استناداً إلى قانون فعل الكتلة يمكننا للمشعِر الحمضي HInd كتابة العلاقة:

$$K_{HInd} = \frac{[H^+][Ind^-]}{[HInd]}$$

حيثُ إنَّ:

HInd: هو ثابت تفكُّك المشعِر؛ وهو مقدار يتعلَّق بدرجة الحرارة ولا يتعلَّق بتركيز شوارد +H و -Ind. يُستخدَم المشعِر عادةً بكميَّات ضئيلة جداً؛ بحيـــث لا يكـــون لنواتج تفكُّكه أيُّ تأثير في تركيز الشاردة في المحلول، بلْ إنَّ هذا التركيز هو الـــذي

يُحدَّد من خلال فعل الشاردة المشتركة النسبةَ ما بين تركيزيْ شكليْ المشعر Hlnd و -Ind. يتراوح لون المشعر ما بين لون أحد هذين الشكلين ولون الشكل الآخـــر، مروراً ببعض الألوان المتوسِّطة بينهما؛ وذلك تبعاً لكميَّاتهما النسبيَّة في المحلول، فيغلب لون الشكل (Hind) عندما يكون تركيز الشاردة [H_3O^+] مُرتفعاً (pH مُنخفض) في حين يأخذ المحلول لون الشكل (Ind-) عندما يكون تركيز الـــشاردة [H_3O^+] مُنخفضاً (pH مُرتفع). أمَّا إذا كان تركيز هذه الشاردة مُساوياً قيمة ثابت تفكُّـــك المشعر؛ أي: $Kind=[H_3O^+]$؛ فعندها يتساوى تركيزا الشكلين ويأخذ المحلول لوناً وسطاً بين لونيْ هذين الشكلين. يختلف مجال الـ pH الذي يتغيَّر فيه لون المشعر تبعاً لنوع المشعر.

يُبيِّن الجدول (4-1) ألوان بعض المشعرات في كلٍّ من الوسط الحمـــضي والوســـط القلوي، والمجال الذي يجري فيه تغيُّر لون المشعر.

الجدول (4-1): ألوان بعض المشعرات (المدلائل)

اسم المشعر	حدود الألوان	مجال تغيُّر اللون بحسب الـــ pH	
		الوسط الحمضي	الوسط الأساسي
أزرق التيمول	2.8- 1.2	أحمر	أصفر
الهليانتين	4.4-3.1	أحمر	أصفر
أزرق البروموتيمول	4.6-3	أصفر	أزرق بنفسجي
برتقالي الميتيل	4.4-3.1	أحمر	أصفر برتقالي
عبَّاد الشمس	8.0-5.0	أحمر	أزرق
أحمر الميتيل	6.3-4.2	أحمر	أصفر
الفينول فتالئين	10-8.2	عديم اللون	أحمر

أزرق بروم تيمول	7.6-6	أصفر	أزرق

* تحضير بعض المشعرات الملوّنة

1- برتقالي الميتيل Methyl orange:

إنّ الصيغة العامّة لبرتقالي الميتيل هي: $C_{14}H_{14}O_3N_3SNa$؛ يُرمَز له بالرمز: XOH؛ وهو أساس ضعيف يتشرّد وفق المعادلة الآتية:

$$XOH \leftrightarrow X^+ + OH^-$$

يكون لون جزيئاته أصفر؛ أمّا لون شواردِه فهو أحمر. يُحضَّر برتقالي الميتيل بحلّ نصف غرام (0.5g) من ملح الصوديوم لهذا المشعِر في ليتر من الماء الساخن. عند إجراء المعايرات ينبغي تجنُّب استخدام كميّات كبيرة من هذا المشعِر، لأنّه في مثل هذه الشروط يصبح من الصعوبة بمكان ملاحظة تغيُّر اللون؛ لذلك يكفي إضافة مابين قطرة إلى قطرتين (1-2 drops) من هذا المشعِر إلى (20 mL) من المحلول المفحوص.

2- الفينول فتالئين Phenolphthalein: هو حمض عضوي ضعيف يتشرّد في المحاليل، وتكون جزيئاته عديمة اللون؛ أمّا شواردِه فتكون ذات لون أحمر. يتشرّد الفينول فتالئين وفق المعادلة الآتية:

$$HA \leftrightarrow A^- + H_3O^+$$

يُحضَّر الفينول فتالئين بحلّ نصف غرام منه في نصف ليتر من الكحول، ثمّ يُضاف إلى ذلك نصف ليتر من الماء.

3- أحمر الميتيل Methyl red:

إنّ أحمر الميتيل وبرتقالي الميتيل يُشبهان بعضهما من حيث البنية الكيميائيّة مع فارق واحد هو أنّ أحمر الميتيل يحتوي في صيغته على الجذر الكربوني —COO بينما يحتوي برتقالي الميتيل على جذر الكبريتيت SO_3^-

يُظهِر أحمر الميتيل لوناً برتقالياً انتقالياً عند (pH=4.2-6.2). تكون صيغته الحمضيَّة ذات لون أحمر؛ أما الصيغة القاعديَّة فلونها أصفر. يجري تحضيره على شكل محلول ذي تركيز (0.2%) في الغول الإيتيلي (90%).

4- أزرق البروموتيمول: يُحضَّر بحلِّ غرام واحد من المسحوق في ليتر واحد من الكحول، تركيزه (20%)

4-4- بعض التجارب في المعايرات الحجميَّة

سوف يجري التجارب الآتية:

1- تفاعلات التعديل بين الحموض والأسس

2- تفاعلات الأكسدة والإرجاع

3- المعايرات الترسيبيَّة

4- المعايرة بالمعقَّدات (سنتطرَّق إليها في الفصل الخامس)

4-4-1- تفاعلات التعديل بين الحموض والأسس

عندما تتفاعل الحموض أو المواد الحمضيَّة مع الأسس أو المواد القلويَّة، فإنَّها تعطي أملاحاً. جرى تعريف الحمض سابقاً بحسب برونستد بأنَّه المادَّة القادرة على منح بروتونات؛ أما الل زمخمخلووأما الأساس فهو المادَّة القادرة على استقبال بروتونات. يمكن التعبير عن هذه النظريَّة كما يلي:

$$HA \leftrightarrow H^+ + A^-$$

حمض بروتون أساس

$$NH_4^+ \leftrightarrow H^+ + NH_3$$

$$HCl \leftrightarrow H+ + Cl^-$$

حمض بروتون أساس

وبذلك يمكن التعبير عن الحموض تبعاً لنظرية برونستد:

حمض ↔ أساس + بروتون

$$HA + B \leftrightarrow BH^+ + A^-$$

أساس (1) + حمض (2) ↔ أساس (2) + حمض (1)

أما بحسب نظريَّة لويس، فإنَّ الحمض هو المادَّة القادرة على ضمِّ زوج من الإلكترونات، بينما الأساس هو المادَّة القادرة على منح هذا الزوج من الإلكترونات؛ فبحسب نظريَّة لويس فإنَّ ثنائي أوكسيد الكربون CO_2 لا يحتوي في تركيبته على الهيدروجين، لكنَّه قابل لضمِّ الإلكترونات؛ لذلك فإنَّ له صفاتٍ حمضيَّة، بينما غاز النشادر (NH_3) هو مُركَّب يعطي الإلكترونات عند تفاعله؛ لذلك فإنَّ له صفاتٍ قلويَّة.

*** حسابات التحليل الحجمي:**

تستند هذه الحسابات على العلاقة البسيطة الآتية؛ وهي القانون الأساسي في المعايرة الذي أوردناه سابقاً؛ أي:

$$N_1V_1 = N_2V_2$$

حيث إنَّ:

N_1V_1: هو حجم ونظاميَّة المحلول الأول

N_2V_2: هو حجم ونظاميَّة المحلول الثاني اللازم لمعايرة المحلول الأول.

بالطبع إنَّ هذه العلاقة البسيطة تعني أنَّ عدد المكافئات الغراميَّة من المحلول الأول يجب أن يُساوي عدد المكافئات الغراميَّة من المحلول الثاني للوصول إلى نقطة التكافؤ (Equivalent point)؛ أي نهاية المعايرة. على أنَّ معنى المكافئ الغرامي يختلف تبعاً لنوع المعايرة؛ ولذلك لابدَّ من معرفة طبيعة التفاعل الذي يدخل فيه المركَّب قبل أن نُحدِّد المكافئ الغرامي (الكتلة المكافئة) لذلك المركَّب؛ حيث إنَّ المُركَّب ذاته قد يكون له مُكافئان غراميَّان مُختلفان أو أكثر في؛ وذلك تبعاً لطبيعة التفاعل الحاصل، وقد أوردنا في الفصل الثالث بعض المفاهيم والتعاريف التي يجب على الطالب حفظها وفهمها من أجل إجراء الحسابات اللازمة بعد إجراء التجارب المطلوبة. يُعرَّف

المكافئ الغرامي (الكتلة المكافئة) للمادَّة التي تدخل في تفاعل التعديل على أنَّه كتلة تلك المادَّة التي تُساهم أو تتفاعل مع كتلة مُكافئة من شاردة الهيدروجين في ذلك التفاعل؛ فالكتلة المكافئة لكلٍّ من حمض كلور الماء وحمض الخلّ (حموض أحاديَّة الوظيفة الأساسيَّة) تُساوي الكتلة الجزيئيَّة لكلٍّ منهما؛ والكتلة المكافئة لكلٍّ من هيدروكسيد الصوديوم وهيدروكسيد البوتاسيوم تُساوي الكتلة الجزيئيَّة لكلٍّ منهما (أسس أحاديَّة الوظيفة الحمضيَّة). أما الكتلة المكافئة لحمض الكبريت فهي تُساوي نصف كتلته الجزيئيَّة (حمض ثنائي الوظيفة الأساسيَّة)؛ أي إنَّ حمض الكبريت لا يتعدَّل إلا على شكل واحد كما يلي:

$$SO^{--} + 2H_2O \rightarrow H_2SO_4 + 2OH^-$$

أمَّا في مُعايرات الأكسدة والإرجاع فتتعلَّق الكتلة المكافئة للمادَّة المؤكسِدة أو المرجِعة بتفاعل الأكسدة والإرجاع لهذه المادَّة، والذي يمكن تعريفه بأنَّه كتلة تلك المادَّة التي تأخذ أو تعطي بصورة مباشرة أو غير مباشرة جزيئاً غرامياً (مولاً) من الإلكترونات مثال على ذلك التفاعل الآتي:

$$5C_2O_4^{--} + 2MnO_4^- + 16\,H^+ \rightarrow 10CO_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O$$

فالكتلة المكافئة لشاردة فوق المنغنات في هذا التفاعل هي الكتلة الجزيئيَّة مقسومةٌ على خمسة؛ والكتلة المكافئة لشاردة الحمّاضات ($C_2O_4^{--}$) هي نصف الكتلة الجزيئيَّة لها.

*** الأسس النظريَّة في معايرات التعديل:**

المعايرات الحمضيَّة الأساسيَّة بصورة عامَّة هي المعايرات التي يتفاعل فيها الحمض مع الأساس والتي يُستخدَم فيها مُشعِر يُحدِّد نقطة التكافؤ الخاصَّة بهذا التفاعل. ولابدَّ من الإشارة إلى أنَّ نقطة التكافؤ هي نفسها نقطة نهاية التفاعل أو نقطة نهاية المعايرة.

*** حلمهة الأملاح Salt hydrolysis:**

تُوجَد أربع طرائق رئيسيَّة لتكوين الأملاح هي:

1- حمض قوي + أساس قوي:

$$NaCl + H_2O \rightarrow HCl + NaOH$$

2- حمض قوي + أساس ضعيف:

$$NH_4Cl + H_2O \rightarrow HCl + NH_4OH$$

3- حمض ضعيف + أساس قوي:

$$CH_3COONa + H_2O \rightarrow CH_3COOH + NaOH$$

4- حمض ضعيف + أساس ضعيف:

$$CH3COONH_4 + H_2O \rightarrow CH_3COOH + NH_4OH$$

يُبيِّن الجدول الآتي نتائج حلمهة الملح:

ملح مُكوَّن من	مثال	طبيعة المحلول
حمض قوي + أساس قوي	NaCl	مُتعادِل
حمض قوي + أساس ضعيف	NH4Cl	حمضي
حمض ضعيف + أساس قوي	CH_3COONa	قلوي
حمض ضعيف + أساس ضعيف	CH_3COONH_4	تقريباً مُتعادِل

*** قيم الـ pH**

يسلك الماء سلوك المركّب المذبذب لأنّ له صفاتٍ حمضيَّةً وصفاتٍ قلويَّـةً؛ ويمكـن استنتاج ثابت تشرُّد الماء من العلاقة:

$$C_{H_3O^+} \cdot C_{OH^-} = K_w = [H_3O^+][OH^-]$$

تُعطَى قيم pH من العلاقة الآتـية:

$$pH = -\log C_{H_3O^+}$$

أو:

$$pH = -\log C_{H^+}$$

يأخذ pH عند الدرجة 22° سيلسيوس وتبعاً للوسط القيمَ الآتية:

في المحلول المعتدل: $pH = 7$

وفي المحلول الحامضي: $0 \leq pH < 7$

وفي المحلول القلوي: $14 \geq pH > 7$

وقد جرى بحث ذلك بالتفصيل في الجزء النظري من كتاب الكيمياء العامَّة؛ لـذلك اكتفينا في الجزء العملي بهذه المعلومات المختصرَة؛ فلا داعٍ للتكرار.

أولاً- المعايرات اللونيَّة باستخدام المشعِرات الملوَّنة (الدلائل):

يُستخدَم عند تحديد بداية ونهاية مُعايرات التعديل مُشعِرات مُلوَّنة (دلائل) مُختلفـة؛ وهي كما ذكرنا سابقاً حموض عضويَّة ضعيفة أو أسس عضويَّة ضعيفة، تتغيَّر ألوانها حسبما تكون في الحالة المتشرِّدة أو غير المتشرِّدة؛ لذلك فإنَّ لون جزيئـات المـشعِر الملوَّن أو (الدليل) تختلف عن لون شواردِه. سوف نورد مثالين عن ذلك هما الفينـول فتالئين وبرتقالي الميتيل.

أ- الفينول فتالئين: هو كما ذكرنا سابقاً حمض عضوي ضعيف يمكن كتابة معادلـة تشرُّده كالآتي:

$$HA + H_2O \leftrightarrow A^- + H_3O^+$$

عديمة اللون أحمر وردي

ففي الوسط الحمضي يتزاح التوازن نحو الجزيئات غير المتشرِّدة؛ حيث يكون المحلـول الحمضي الحاوي على الفينول فتالئين عديمَ اللون، بينما تؤدِّي إضافة محلول قلوي إلى انزياح التوازن نحو جهة الشوارد، حيث يأخذ اللون الأحمر الوردي .

ب- برتقالي الميتيل المحلول: هو كما أسلفنا أساس ضعيف يمكن كتابة معادلة تشرُّده وفق المعادلة الآتية:

$$XOH \leftrightarrow X^+ + OH^-$$

ونظراً لأنه يحتوي على مجموعات السـلفونيك الحمـضيَّة (SO_3H) ومجموعـات $N(CH_3)_2$ القلويَّة فإنَّه يُعَدُّ من المركَّبات المُذبذبة.

عندما يتشرَّد جزيء هذا المشعِر تتكوَّن شوارد مُذبذبة تحمل شحنة موجبة وشـحنة سالبة؛ حيث إنَّه في الوسط القلوي ينـزاح التوازن نحو جهة الجزيئات غير المتشرِّدة،

ويتلوَّن المحلول باللون الأصفر. أمَّا في الوسط الحمضي فينـزاح التوازن نحو الشوارد ويتلوَّن المحلول باللون الأحمر.

***بعض التجارب في معايرات التعديل:**

أ- المعايرة بوساطة الحموض: إنَّ المعايرة بوساطة الحموض تعني مُعايرة أساس مجهول العيار مع حمض معلوم العيار.

ب- المعايرة بوساطة الأسس: تُعرَّف المعايرة بوساطة الأسس بأنَّها تلك المعايرة الـتي تجري فيها مُعايرة حمض مجهول العيار مع أساس معلوم العيار.

سنقوم في هذا المجال بإجراء التجارب الآتية:

التجربة (4-1): مُعايرة هيدروكسيد الصوديوم مجهول العيار مع حمض الكبريت معلوم العيار

أ- المبدأ النظري للتجربة: يتفاعل حمـض الكبريـت H_2SO_4 مـع هيدروكـسيد الصوديوم NaOH وفق معادلة التفاعل الآتية:

$$H_2SO_4 + 2NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O$$

إنَّ حمض الكبريت هو حمض قوي ثنائي الوظيفة الحمضيَّة يتشرَّد بصورة تامَّة علـى مرحلتين وفق المعادلتين الآتيتين:

$$H_2SO_4 + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + HSO_4^-$$
$$HSO_4^- + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + SO_4^{-2}$$

ب- الأدوات اللازمة: سحاحة مُدرَّجة، ماصَّة سعة ($10cm^3$)، دورق مخروطـي، بيشر.

جـ- المواد الكيميائيَّة اللازمة: محلول حمض الكبريت ذو العيـار (0.1N) ، محلـول هيدروكسيد الصوديوم مجهول العيار، مُشعِر الفينول فتالئين.

د- الإجراء التجريبي:

1- تُملأ السحاحة بمحلول من حمض الكبريت (0.1N) نظامي.

2- تُؤخذ كميَّة مُحدَّدة من محلول هيدروكسيد الصوديوم مجهول العيار ولتكن (10cm3)، وتُوضَع في دورق المعايرة، ثمَّ تُضاف إليها قطرتان من مُشعِر (دليل) الفينول فتالئين ويكون المحلول عديم اللون.

3- يُنقَّط من السحاحة محلول حمض الكبريت ذو العيار (0.1N) نقطةً، نقطةً مع التحريك المستمرّ حتى يتحوَّل لون المحلول إلى وردي خفيف؛ وهذا يدلُّ على انتهاء المعايرة. يُدوَّن حجم حمض الكبريت الذي استُهلِك في المعايرة (V_1).

ه- طريقة الحساب: يُحسَب عيار هيدروكسيد الصوديوم من القانون العام للمعايرة:

$$N_1V_1 = N_2V_2$$

حيث إنَّ:

N_1: عيار محلول حمض الكبريت المستهلَك في المعايرة (0.1N).

V_1: حجم محلول حمض الكبريت المستهلَك في المعايرة.

N_2: عيار محلول هيدروكسيد الصوديوم مجهول العيار.

V_2: حجم محلول هيدروكسيد الصوديوم المستخدَم في المعايرة.

يُحسَب تركيز هيدروكسيد الصوديوم؛ مُقدَّراً بالغرام في الليتر (g/L) من العلاقة الآتية:

$$P = N_2M_E$$

حيث إنَّ:

P: تركيز هيدروكسيد الصوديوم مُقدَّراً بالغرام في الليتر (g/L).

N_2: عيار محلول هيدروكسيد الصوديوم الذي تمَّ حسابه في التجربة.

M_E: المكافئ الغرامي لهيدروكسيد الصوديوم (g).

التجربة (2-4): مُعايرة حمض كلور الماء مجهول العيار مع هيدروكسيد الصوديوم معلوم العيار

أ- المبدأ النظري للتجربة: يتفاعل حمض كلور الماء مع هيدروكسيد الصوديوم وفق معادلة التفاعل الآتية:

$$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$$

ب- الأدوات اللازمة: سحاحة مُدرَّجة، ماصَّة سعة ($10cm^3$)، دورق مخروطي، بيشر.

جـ- المواد الكيميائيَّة اللازمة: محلول حمض كلور الماء مجهول العيار، محلول هيدروكسيد الصوديوم ذو العيار (0.1N)، مُشعِر برتقالي الميتيل.

د- الإجراء التجريبي:

1- تُملأ السحاحة بمحلول هيدروكسيد الصوديوم (0.1N) نظامي.

2- يُؤخَذ ($10cm^3$) من محلول حمض كلور الماء، وتُوضَع في دورق المعايرة، ثمَّ تُضاف إليها قطرتان من مُشعِر برتقالي الميتيل، فيتلوَّن المحلول باللون الأحمر.

3- يُنقَّط من السحاحة محلول هيدروكسيد الصوديوم نقطةً نقطةً مع التحريك المستمرِّ حتى يتحوَّل لون المحلول من الأحمر إلى الأصفر؛ وهذا يدلُّ على انتهاء المعايرة. يُدوَّن حجم هيدروكسيد الصوديوم الذي لزم للمعايرة (V_1).

ه- طريقة الحساب: يُحسَب عيار حمض كلور الماء من القانون العام للمعايرة:

$$N_1V_1 = N_2V_2$$

حيث إنَّ:

N_1: عيار محلول هيدروكسيد الصوديوم المستهلَك في المعايرة (0.1N).

V_1: حجم محلول هيدروكسيد الصوديوم المستهلَك في المعايرة.

N_2: عيار محلول حمض كلور الماء مجهول العيار.

V_2: حجم محلول حمض كلور الماء المستعمَل في المعايرة.

يُحسَب تركيز حمض كلور الماء؛ مُقدَّراً بالغرام في الليتر (g/L) استناداً إلى العلاقة الآتية:

د- الإجراء التجريبي:

1- نُملأ السحاحة بحمض كلور الماء (0.1N) نظامي.

2- يُؤخذ ($10cm^3$) من محلول كربونات الصوديوم وتُوضَع في دورق مُعايرة، ثمّ يُضاف إليها ($20cm^3$) من الماء المقطّر وقطرتان من مُشعِر برتقالي الميتيل فيتلوّن المحلول باللون الأصفر. يُنقّط محلول حمض كلور الماء من السحاحة إلى محلول كربونات الصوديوم حتى ظهور اللون الأحمر الوردي. يُوقَف التنقيط ويُسخّن المحلول مُدّة دقيقتين؛ فإذا ثبت اللون الأحمر ولم يختفِ فإنّ المعايرة تكون قد انتهت. أمّا إذا اختفى اللون الأحمر فإننا نتابع المعايرة من جديد بحمض كلور الماء حتى ظهور اللون الأحمر الوردي وثباته.

3- يُدوّن حجم حمض كلور الماء المستهلَك (V_1)، ويُحسَب عيار كربونات الصوديوم من قانون المعايرة:

$$N_1V_1 = N_2V_2$$

حيث إنّ:

N_1: عيار محلول حمض كلور الماء المستهلَك في المعايرة (0.1N).

V_1: حجم محلول حمض كلور الماء المستهلَك في المعايرة.

N_2: عيار محلول كربونات الصوديوم مجهول العيار.

V_2: حجم محلول كربونات الصوديوم المستعمَل في المعايرة.

يُحسَب عدد غرامات كربونات الصوديوم في الليتر (g/L) من العلاقة الآتية:

$$P = N_2M_E$$

حيث إنّ:

P: عدد غرامات كربونات الصوديوم في الليتر (g/L).

N_2: عيار محلول كربونات الصوديوم الذي تمّ حسابه في التجربة.

M_E: المكافئ الغرامي كربونات الصوديوم (g).

التجربة (4-5): تحديد كتلة كربونات الكالسيوم بمعايرتها بحمض كلور الماء

أ- المبدأ النظري: يتفاعل حمض كلور الماء مع كربونات الكالسيوم وفق معادلة التفاعل الآتية:

$$CaCO^3 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + H_2O + CO_2$$

ب- الأدوات اللازمة: سحاحة مُدرَّجة، ماصَّة سعة ($10cm^3$)، ماصَّة سعة ($10cm^3$)، دورق مخروطي، بالون مُعايرة سعة ($100cm^3$)، بيشر زجاجي، سخَّانة كهربائيَّة.

جـ- المواد الكيميائيَّة اللازمة: محلول حمض كلور الماء (0.1N)، كربونات الكالسيوم الصلبة، مُشعِر برتقالي الميتيل، هيدروكسيد الصوديوم (0.1N)، دليل بروم تيمول الأزرق.

د- الإجراء التجريبي:

1- تُملأ السحاحة بحمض كلور الماء (0.1N).

2- تُؤخَذ كميَّة من كربونات الكالسيوم الصلبة وتُوضَع في بالون مُعايرة سعة ($100cm^3$)؛ ثمَّ يُضاف إليها (10cm3) من الماء المقطَّر و ($20cm^3$) من محلول حمض كلور الماء (0.1N). يُمدَّد المحلول الناتج بالماء المقطَّر إلى الحجم ($100cm^3$).

3- تُوضَع هذه الكميَّة في دورق مخروطي وتُسخَّن حتى الغليان.

4- يُضاف إليها بعد ذلك ($0.5cm^3$) من محلول أزرق البروموتيمول فيتلوَّن باللون الأصفر.

5- تُملأ السحاحة بمحلول هيدروكسيد الصوديوم (0.1N). يُنقَّط بعد ذلك من السحاحة محلول هيدروكسيد الصوديوم إلى محلول كربونات الكالسيوم وحمض كلور الماء، حتى ينقلب اللون إلى اللون الأخضر المزرقّ دليلَ انتهاء المعايرة، ويُدوَّن حجم هيدروكسيد الصوديوم الذي استُهلك.

هـ- طريقة الحساب: إنّ كربونات الكالسيوم هي مادة قليلة الانحلال في الماء، تنحلُّ في الوسط الحمضي؛ لذلك تحلُّ كميَّة زائدة من محلول حمض كلور الماء وفق معادلة التفاعل الآتية:

$$CaCO_3 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + H_2O + CO_2$$

يتفاعل حمض كلور الماء مع كربونات الكالسيوم وتبقى كميَّة زائدة من حمض كلور الماء تجري مُعايرتها بهيدروكسيد الصوديوم (0.1N).

يُحسَب حجم حمض كلور الماء الفائض عن تفاعله مع كربونات الكالسيوم من القانون الأساسي للمعايرة:

$$N_1V_1 = N_2V_2$$

ومنه:

$$V_2 = N_1V_1/N_2$$

حيث إنّ V_2 هو حجم حمض كلور الماء الفائض

وبذلك يكون حجم حمض كلور الما ء المتفاعِل مع كربونات الكالسيوم:

$$V = 20 - V_2$$

أمَّا كميَّة كربونات الكالسيوم فتُحسَب من القانون:

$$\frac{NV}{1000} = \frac{m}{M_E}$$

$$\frac{0.1V}{1000} = \frac{m}{50}$$

ومنه:

$$m = \frac{0.1V \times 50}{1000}$$

حيث إنّ:

m: كتلة كربونات الكالسيوم مُقدَّرةً بالغرام.

M_E: المكافىء الغرامي (الكتلة المكافِئة) لكربونات الكالسيوم.

V: حجم حمض كلور الماء (0.1N) المتفاعِل.

N: عيار حمض كلور الماء.

4-4-2- مُعايرات الأكسدة والإرجاع

4-4-2-1- المبادئ النظريَّة العامَّة

تُدعَى العمليَّة التي يحصل فيها انتقال الإلكترونات بين مادَّة وأخرى عمليَّة أكسدة-إرجاع Oxidation-Reduction.

* الأكسدة: هي التفاعل الذي يتمُّ من خلاله فقدان الإلكترونات.

* الإرجاع: هو التفاعل الذي يتمُّ من خلاله ضمُّ (اكتساب) الإلكترونات. وبصورة يمكن كتابة:

$$OX + ne \leftrightarrow Red$$

الشكل المرجِع الشكل المؤكسِد

$$Fe^{++} \leftrightarrow Fe^{+++} + e$$

$$Ce^{+++} \leftrightarrow Ce^{++++} + e$$

$$Sn^{++} \leftrightarrow Sn^{++++} + 2e$$

إنَّ تفاعلات الأكسدة والإرجاع هي تفاعلات مُترافِقة يتمُّ فيها انتقال الإلكترونات بين المواد المتفاعِلة؛ بحيث يكون مجموع الإلكترونات التي تُعطيها المواد المرجِعة مُساوياً مجموع الإلكترونات التي تكتسبها المواد المؤكسِدة.

* مثال:

$$Zn + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2$$

يتأكسد عنصر التوتياء في التفاعل السابق لأنَّه يفقد إلكترونين بحسب التفاعل الآتي:

$$Zn \rightarrow Zn^{+2} + 2e$$

يتمُّ بالمقابل إرجاع شاردتين من شوارد الهيدروجين إلى جزيء هيدروجين حر.

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$$

فقد انتقل عنصر التوتياء من رقم الأكسدة صفر إلى رقم الأكسدة (2+)، بينما انتقلت شاردة الهيدروجين من رقم الأكسدة (1+) إلى جزيء الهيدروجين (H_2) ذي رقم الأكسدة صفر (H_2).

يُحدَّد رقم أكسدة عنصر وفق القواعد الآتية:

1- العنصر الحرُّ له رقم أكسدة يساوي الصفر.

2- يأخذ الهيدروجين في جميع مُركّباته رقم أكسدة يساوي (1+)، ما عدا مُركّبات الهيدريد مع المعادن حيث يأخذ رقم أكسدة يساوي (1-).

3- يأخذ الأوكسجين في جميع مُركّباته رقم أكسدة (2-)، ما عدا مُركّبات فوق الأكاسيد؛ حيث يأخذ رقم أكسدة (1-) ومع الفلور (2+).

4- تأخذ عناصر الفصيلة الأولى (Na,K,L) في مُركّباتها دائماً رقم أكسدة مُساوياً الواحد (1+).

5- تأخذ عناصر الفصيلة الثانية (Ba, Be, Mg, Ca) في مُركّباتها دائماً رقم أكسدة مُساوياً اثنين (2+).

6- تأخذ عناصر الفصيلة الثالثة (Al) في مُركّباتها دائماً رقم أكسدة مُساوياً اثنين (3+).

7- إنّ المجموع الجبري لأرقام الأكسدة في أيّ مُركّب يُساوي الصفر.

* مثال: لحساب رقم أكسدة المنغنيز في مُركّب فوق منغنات البوتاسيوم

$KMnO_4$ (برمنغنات البوتاسيوم)

$$1 + X + 4(-2) = 0$$

$$X - 7 = 0$$

$$X = +7$$

رقم أكسدة المنغنيز في فوق منغنات البوتاسيوم يُساوي: (7+)

لحساب رقم أكسدة الكروم في ثنائي كرومات البوتاسيوم $K_2Cr_2O_7$

$$2(+1) + 2x + 7(-2) = 0$$
$$2x - 12 = 0 \quad x = +6$$

رقم أكسدة الكروم في ثنائي كرومات البوتاسيوم يُساوي: (+6)

تُراعَى عند موازنة تفاعلات الأكسدة والإرجاع القواعد الآتية:

1- تحديد العنصر الذي تأكسد والعنصر الذي أُرجِع.

2- تحديد عدد الإلكترونات التي فقدها العنصر الذي تأكسد، وعدد الإلكترونات التي اكتسبها العنصر الذي أُرجِع.

3- يجب أن يتساوى مجموع الإلكترونات المفقودة مع مجموع الإلكترونات المكتسَبة (التوازن الالكتروني).

* مثال: موازنة تفاعل فوق منغنات (برمنغنات) البوتاسيوم $KMnO_4$ مع الماء الأوكسجيني في وسط حمضي.

$$\overset{+7}{Mn}O_4^{-1} + 5e + 8H^+ \leftrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$
$$H_2O_2 \leftrightarrow O_2^0 + 2H^+ + 2e$$

نرى في هذا التفاعل أنّ عنصر المنغنيز انتقل من رقم الأكسدة (+7) إلى رقم الأكسدة (+2) مُكتسِباً خمسة إلكترونات، بينما انتقل الأوكسجين في جزيء الماء الأوكسجيني من رقم الأكسدة (-1) إلى الأوكسجين الحرّ الذي له رقم أكسدة يساوي الصفر. تفقد ذرة الأوكسجين الواحدة إلكتروناً واحداً، في حين يحتوي جزيء الماء الأوكسجيني على ذرتين من الأوكسجين، وبذلك فإنّ الجزيء الواحد يفقد إلكترونين. تتمُّ الموازنة الإلكترونيَّة بضرب أمثال الإلكترونات؛ حيث تصبح على الشكل الآتي:

$$2|MnO_4^{-1} + 5e + 8H^+ \leftrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$
$$5|\quad H_2O_2 \leftrightarrow O_2 + 2H^+ + 2e|$$

حيث تصبح المعادلة النهائيَّة بعد التوازن:

$$2MnO_4^{-1} + 5H_2O_2 + 6H^+ + \leftrightarrow 2Mn^{2+} + 5O_2 + 8H_2O$$

* موازنة تفاعل ثنائي كرومات البوتاسيوم K_2CrO_7 مع كبريتات الحديدي (F^{2+}) في وسط حمضي:

$$Cr_2O_7^{2-} + Fe^{2+}\ H^+ \leftrightarrow 2Cr^{3+} + Fe^{3+}$$

بعد كتابة معادلتيْ نصفيْ التفاعل وموازنة الأوكسجين والهيدروجين تصبح المعادلتان على الشكل الآتي:

$$Cr_2O_7^{2-} + 6e^- + 14H+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$
$$Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+} + 1e^-$$

نضرب المعادلة الأولى بأمثال المعادلة الثانية؛ أي بـ (1) والمعادلة الثانية بأمثال المعادلة الأولى؛ أي بـ (6) فنجد:

$$Cr_2O_7^{2-} + 6e + 14H^+ \leftrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$
$$Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+} + 1e^-$$

4-4-2-2- طرائق تحديد نهاية مُعايرات الأكسدة والإرجاع

تُحدَّد نهاية المعايرة في مُعايرات الأكسدة والإرجاع بعدَّة طرائق، منها الطريقة اللونيَّة التي تعتمد على استخدام مُشعِرات (دلائل)؛ وهناك ثلاثة أنواع من المُشعِرات هي الآتية:

1- المشعِرات الداخليَّة: هي المشعرات التي تُضاف إلى المحلول المراد مُعايرته؛ مثل مُشعِر ثنائي فنيل أمين أو إضافة النشاء في المعايرة اليوديَّة.

2- المشعِرات الذاتيَّة: في هذا النوع من المشعِرات تكون إحدى المواد المتفاعلة مُشعِراً ذاتيًّا؛ حيث يختلف لونها عند انتقالها من درجة أكسدة إلى درجة أكسدة أخرى؛ مثل فوق منغنات (برمنغنات) البوتاسيوم بتفاعله مع حمض الحمَّاض في وسط حمضي؛ حيث يتغيَّر لونه بعد التفاعل من اللون البنفسجي عندما تكون درجة أكسدته (+7) إلى عديم اللون عند درجة الأكسدة (+2).

3- المشعرات الخارجيّة: هي المشعرات التي تبقى خارج وسط التفاعل؛ مثل مُـشعر فري سيانور البوتاسيوم المستخدَم في مُعايرة كبريتات الحديد (II) مع ثنائي كرومات البوتاسيوم.

* مثال: مُعايرة إرجاع اليود بتيوكبريتات الصوديوم.

إنّ الغاية من التجربة هو موازنة معادلة تجري بين تيوكبريتات الصوديوم واليود:

$$aNa_2S_2O_3 + b\,I_2 \rightarrow \text{نواتج}$$

الشرح:

كي نُحدِّد الأمثال a و b على الطالب أن يُحدِّد نقطة التعادل. يتمُّ ذلك بأخذ كميَّة من اليود ومُعايرتها بمحلول عياري من تيو كبريتات الصوديوم.

المشعر الذي نستخدمه في هذه المعايرة هو مطبوخ النشاء، الذي يتلوَّن باللون الأزرق الغامق لدى وجود اليود. تجري إضافة مطبوخ النشاء عندما يُصبح لون المحلول المعايَر أصفر فاتحاً، في حين إنّ إضافة النشاء مباشرةً يجعل الطالب يحصل على راسب أزرق – أسود لا ينحلُّ بسهولة حتى لو تمّت إضافة زيادة من التيوكبريتات. تكون نقطة نهاية المعايرة في النقطة التي تتشكّل عند إضافة قطرة واحدة من التيوكبريتات والتي بعد إضافتها يختفي اللون الأزرق الغامق.

التجربة (4-6): مُعايرة محلول اليود بمحلول تيو كبريتات الصوديوم

أ- المبدأ: يتفاعل اليود الحرُّ مع تيو كبريتات الصوديوم وفق التفاعل الآتـــي:

$$2Na_2S_2O_3 + I_2 \rightarrow 2NaI + Na_2S_4O_6$$

لمعرفة نهاية المعايرة، يُعايَر اليود بتيو كبريتات الصوديوم حتى يصبح لونه أصفر؛ عندها يُضاف مطبوخ النشاء فيتلوَّن المحلول باللون الأزرق. نتابع المعايرة حتى زوال اللـــون الأزرق الذي يشير إلى انتهاء المعايرة، مع التأكيد على استعمال مطبوخ النشاء المحضَّر حديثاً.

ب- أدوات التجربة: سحاحة مُدرَّجة، ماصَّة سعة ($10cm^3$)، دورق مخروطي، كأس زجاجي (بيشر).

جـ- المواد الكيميائيَّة اللازمة: محلول تيوكبريتات الصوديوم (0.1N)، محلول اليود، مطبوخ النشاء.

د- طريقة العمل:

1- تُملأ السحاحة بمحلول تيوكبريتات الصوديوم (0.1N).

2- تُؤخَذ باستخدام ماصَّة كميَّة من محلول اليود البني؛ ولتكنْ ($10cm^3$)، وتُوضَع في دورق مخروطي، ثمَّ يُنقَّط محلول تيوكبريتات الصوديوم من السحاحة نقطةً نقطةً مع التحريك، حتى يصبح لون محلول اليود أصفر فاتحاً.

3- يُضاف إلى الدورق قطرات من النشاء فيتلوَّن المحلول باللون الأزرق، ثمَّ يُتابَع تنقيط محلول تيوكبريتات الصوديوم حتى زوال اللون، الشيء الذي يدل على انتهاء المعايرة.

ه- النتائج وطريقة الحساب:

تُقرأ كميَّة تيوكبريتات الصوديوم المستهلكة من السحاحة، ويُحسَب عيار اليود بتطبيق القانون الأساسي للمعايرة؛ أي:

$$N_1V_1 = N_2V_2$$

ومنه:

$$N_2 = N_1\,V_1/V_2$$

حيث إنَّ:

N_1: عيار (نظاميَّة) محلول تيوكبريتات الصوديوم.

V_1: حجم محلول تيوكبريتات الصوديوم المستهلَك في المعايرة.

N_2: عيار (نظاميَّة) اليود.

V_2: حجم محلول اليود المستخدَم في المعايرة.

يُعطَى عدد غرامات اليود (P) في الليتر (تركيز اليود) من العلاقة الآتـــية:

$$P = N_2 \times M_E$$

M_E: المكافىء الغرامي لليود، ويُحسَب بتقسيم الكتلة الجزيئيَّة لليـــود علـــى عـــدد الإلكترونات المكتسَبة من قبل جزيء واحد منه.

N_2: عيار أو نظاميَّة اليود المحسوبة تجريبيًّا.

التجربة (4-7): مُعايرة حمـــض الحمَّـــاض مـــع فـــوق منغنـــات البوتاســـيوم

أ- المبدأ النظري: تتفاعل فوق منغنات البوتاسيوم (برمنغنات البوتاسيوم) مع حمض الحمَّاض بوجود حمض الكبريت وفق التفاعل الآتـــي:

$$2KMnO_4 + 5H_2C_2O_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 10CO_2 + 8H_2O$$

إنَّ اللون البنفسجي لفوق المنغنات (البرمنغنات) يزول عند تحوُّلها إلى منغنيـــز ثنـــائي وتصبح عديمة اللون، وإضافة أيَّة كميَّة زائدة منها تُعطي لوناً ورديـاً فاتحاً؛ وبذلك فإنَّ مادَّة البرمنغنات تؤدِّي دور المشعِر (مُشعِر ذاتي).

قبل مُعايرة حمض الحمَّاض يُسخَّن محلوله إلى حوالي (70) درجة سيلسيوس، حتى يتمَّ التفاعل بشكلٍ سريع.

ملاحظة هامَّة: عند إضافة كميَّة غير كافية من حمض الكبريت تتحوَّل فوق المنغنات (البرمنغنات) إلى ثنائي أوكسيد المنغنيز ذي اللون البني.

ب- أدوات التجربة: سحاحة مُدرَّجة، ماصَّة ســـعة ($10cm^3$)، كـــأس زجـــاجي (بيشر)، مقياس حرارة، سخَّانة كهربائيَّة.

جـ- المواد الكيميائيَّة اللازمة: محلول فوق منغنات البوتاسيوم (0.1N) ، محلول حمض الحمَّاض، محلول حمض الكبريت الممدَّد.

د- طريقة العمل:

1- تُملأ السحاحة بمحلول فوق منغنات البوتاسيوم (0.1N).

- تُؤخَذ بوساطة ماصَّة كميَّة مُحدَّدة من من محلول حمض الحمَّاض؛ ولتكنْ ($10cm^3$)، وتُوضَع في الدورق المخروطي، ثمَّ يُضاف إليها ($10cm^3$) من حمض الكبريت الممدَّد.

2- يُوضَع الدورق الحاوي على المحلول فوق السخَّانة الكهربائية، ويُسخَّن حتى الدرجة (70) درجة سيلسيوس تقريباً.

3- يُنقَّط محلول فوق منغنات البوتاسيوم من السحاحة فوق محلول حمض الحمَّاض الساخن نقطةً، نقطةً مع التحريك المستمرِّ حتى ظهور اللون الوردي الفاتح الذي يدلُّ على انتهاء المعايرة.

٥- النتائج وطريقة الحساب:

يُقرأ الحجم المستهلَك من محلول فوق منغنات البوتاسيوم من السحاحة.

ويُطبَّق قانون المعايرة لحساب عيار حمض الحماض؛ أي:

$$N_1V_1 = N_2V_2$$

حيث إنَّ:

N_1: عيار (نظاميَّة) محلول فوق منغنات البوتاسيوم.

V_1: حجم محلول فوق منغنات البوتاسيوم المستهلَك في المعايرة .

N_2: عيار (نظاميَّة) حمض الحمَّاض.

V_2: حجم حمض الحماض المستخدَم في المعايرة.

يُحسَب عدد غرامات حمض الحمَّاض (P) الموجودة في ليتر من محلوله (تركيزه) من العلاقة الآتية:

$$P = N_2 \times M_E$$

حيث إنَّ:

M_E: المكافئ الغرامي لحمض الحمَّاض؛ ويُساوي كتلة مول من المصيغة: $H_2C_2O_4.2H_2O$ مقسوماً على عدد الإلكترونات التي يُعطيها جزيء واحد.

N_2: عيار (نظاميَّة) حمض الحمَّاض.

التجربة (4-8): مُعايرة كبريتات الحديدي مع ثنائي كرومات البوتاسيوم

أ- المبدأ النظري: تتأكسد شاردة الحديدي (Fe^{2+}) بتفاعلها مع شاردة ثنائي الكرومات في وسط حمضي مُتحوِّلةً إلى شاردة الحديد (Fe^{3+}) وفق التفاعل الكيميائي الآتي:

$$Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H^+ \leftrightarrow 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + H_2O$$

يُستخدَم مُشعِر (دليل) فري سيانور البوتاسيوم لتحديد نهاية التفاعل. تُعطي شاردة الحديدي (Fe^{2+}) بتفاعلها مع فري سيانور البوتاسيوم راسباً أزرق بحسب التفاعل الآتي:

$$FeSO_4 + K_3[Fe(CN)_6] \rightarrow FeK[Fe(CN)_6] + K_2SO_4$$

أمَّا شاردة الحديد الثلاثيَّة (Fe^{3+}) فلا تُعطي راسباً أزرق معه؛ وبذلك فإنَّ انتهاء شوارد الحديدي (Fe2+) من وسط التفاعل يُحدَّد تجريبيًّاً بعدم ظهور الراسب الأزرق.

ب- أدوات التجربة: سحاحة، ماصَّة سعة ($10cm^3$)، دورق مخروطي، كأس زجاجي (بيشر)، لوح زجاجي صغير، قضيب زجاجي.

جـ- المواد الكيميائيَّة: محلول ثنائي كرومات البوتاسيوم (0.1N)، محلول كبريتات الحديدي (Fe^{2+})، حمض الكبريت الممدَّد، محلول فري سيانور البوتاسيوم.

د- طريقة العمل:

1- تُملأ السحاحة بمحلول ثنائي كرومات البوتاسيوم (0.1N).

2- يؤخَذ ($10cm^3$) من محلول كبريتات الحديدي (Fe^{2+})، ويُضاف إليها بوساطة ماصَّة ($10cm^3$) من حمض الكبريت الممدَّد.

3- تُوضَع مجموعة قطرات مُتساوية من المشعِر صفاً واحداً على لوحة زجاجيَّة صغيرة.

4- يُضاف محلول ثنائي كرومات البوتاسيوم من السحاحة إلى محلول كبريتات الحديدي (Fe^{2+}) الموجود في الدورق على دفعات (كلُّ دفعة $1cm^3$).

5- بعد إضافة كلِّ دفعة يُغمَس القضيب الزجاجي النظيف في المحلول بعد تحريكه جيِّداً، ثمَّ يجعله يُلامِس قطرة من قطرات المشعِر المصفوفة على اللوح الزجاجي الصغير؛ فإذا تكوَّن راسب أزرق، فهذا يعني أنَّ المعايرة لم تنته بعد، فنتابع إضافة الدفعات حتى الدفعة التي لا تُعطي الراسب الأزرق مع المشعِر.

– تُعاد التجربة لكن في هذه المرَّة نضيف دفعةً واحدةً كميَّةً من محلول ثنائي كرومات البوتاسيوم من السحاحة؛ ولكن أقلَّ من الكميَّة المستهلَكة سابقاً بسنتيمتر مكعب واحد ($1cm^3$).

– يُوضَع طرف الأنبوب الزجاجي في محلول كبريتات الحديدي (Fe^{2+})، ثمَّ ندعه يُلامِس قطرة من قطرات فري سيانور البوتاسيوم فتتلوَّن القطرة باللون الأزرق.

– يُنقَّط محلول ثنائي كرومات البوتاسيوم نقطةً، نقطةً، وبعد كلِّ نقطة نُعيد غمس القضيب الزجاجي في المحلول، ثمَّ يجعله يُلامِس قطرة من قطرات المشعِر الذي يتلوَّن بدوره باللون الأزرق حتى القطرة التي يتوقَّف فيها اللون الأزرق عن الظهور؛ وفي هذه اللحظة تكون المعايرة قد انتهت.

ه- النتائج وطريقة الحساب:

يُقرأ الحجم المستهلَك من محلول ثنائي كرومات البوتاسيوم من السحاحة. يُحسَب بعدها عيار كبريتات الحديدي (Fe^{2+}) بتطبيق قانون المعايرة؛ أي:

$$N_1V_1 = N_2V_2$$

حيث إنَّ:

N_1: عيار (نظاميَّة) محلول ثنائي كرومات البوتاسيوم.

V_1: حجم محلول ثنائي كرومات البوتاسيوم المستهلَك في المعايرة .

N_2: عيار (نظاميَّة) كبريتات الحديدي (Fe^{2+}).

V_2: حجم كبريتات الحديدي (Fe^{2+}) المستخدَم في المعايرة.

يُحسَب عدد غرامات كبريتات الحديدي (Fe^{2+}) الموجودة في الليتر بتطبيق القانون الأساسي للتكافؤ:

$$P = N_2 \times M_E$$

N_2: عيار (نظاميَّة) كبريتات الحديدي (Fe^{2+})

M_E: المكافئ الغرامي لكبريتات الحديدي (Fe^{2+})؛ ويُساوي كتلة الصيغة: $FeSO_4.7H_2O$ مقسوماً على عدد الإلكترونات التي يفقدها جزيء واحد.

4-4-3- المعايرات الترسيبيَّة

4-4-3-1- المبادئ العامَّة

إنَّ مُعايرات الترسيب هي المعايرات التي يُرافقها تشكُّل رواسب؛ والشرط الضروري لتطبيق مثل هذه التفاعلات في القياسات الحجميَّة هو إمكانيَّة التحديد الدقيق لنقطة التكافؤ؛ أي تحديد اللحظة التي يتوقَّف عندها تشكُّل الراسب وانتهاء التفاعل بين المادَّة القياسيَّة والمادَّة المدروسة. تعتمد المعايرة بوساطة الترسيب على خاصيَّة انحلال المواد في المحاليل المائيَّة. تُقسَم المواد بحسب خاصيَّة انحلالها إلى الأنواع الآتية:

أ- مُركَّبات سهلة الانحلال: هي المركَّبات التي ينحلُّ منها أكثر من مول واحد في الليتر.

ب- مُركَّبات مُتوسِّطة الانحلال: هي المركَّبات التي ينحلُّ منها (0.1) مول في الليتر.

جـ- مُركَّبات صعبة الانحلال: هي المركَّبات التي ينحلُّ أقل من (0.1) مول منها في الليتر. وبالاعتماد على جداء انحلال المواد الصعبة الانحلال نستطيع حساب انحلاليَّة هذه المواد.

4-4-3-2- الانحلاليَّة وجداء الانحلال

لتكن لدينا المادَّة قليلة الانحلال الآتية: Ax By

تتشرَّد المادَّة السابقة عند انحلالها كما يلي:

$$A_xB_y \leftrightarrow xA^{+y} + yB^{-x}$$

يُعطَى جداء انحلال المادَّة السابقة من العلاقة الآتية:

$$K_{sp} = [A^{+y}]^x[B^{x-}]^y$$

وبحسب قواعد التوازن الكيميائي فإنَّ إضافة شاردة مُشتركة من شوارد الملح تـؤدِّي إلى انزياح التوازن الكيميائي نحو الطور الصلب؛ وبالتالي ترسُّب الملح من محلوله. إذا احتوى محلول على شاردتين لمعدنين مُختلفين وأُضيف لهذا المحلول شاردة تُشكِّل مع الشاردتين المعدنيتين رواسب؛ فإنَّ الملح الذي يكون جداء انحلاله أصغر سوف يترسَّب أولاً وبعد انتهاء ترسُّب الشاردة المعدنيَّة الأولى يبدأ ترسُّب الشاردة المعدنيَّة الثانية. تُحدَّد نقطة نهاية المعايرات عن طريق استخدام المشعِرات أو استخدام الطرائق الكمونيَّة الكهربائيَّة.

- **تحديد نقطة نهاية المعايرة بوساطة استخدام المشعِرات:**

تختلف نظريَّة المشعِرات في مُعايرات الترسيب عنها في مُعايرات تعديل حمض - أساس. يُستخدَم عادةً نوعان من المشعِرات هما:

النوع الأول الذي يُشكِّل مُركَّباً مُلوَّناً مع المادَّة المعايَرة. أمَّا النوع الثاني الذي يُعرَف بمُشعِر الامتزاز، فيجري امتزازه فجأةً على سطح الراسب عند نقطة التكافؤ؛ حيث يتغيَّر لون المشعِر عند امتزازه.

- **طريقة مور:**

تُستخدَم طريقة مور في الكشف عن الكلور وتحديد كميَّته؛ وذلك بمُعايرة الكلور بمحلول من نترات الفضة معلوم العيار بوجود قدر ضئيل من ملح الكرومات المنحَل

كمشعِر يلوّن المحلول بلون أصفر، وبعد ترسُّب الكلور بأكمله تتفاعل أول زيادة من شاردة الفضّة (Ag+) فترسُّب كرومات الفضّة ذات اللون الأحمر الآجري؛ أي إنّ نهاية المعايرة تُعرَف من بدء تشكُّل الراسب الأحمر الآجري.

فالتفاعل الأول هو :

$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl\downarrow$$

(راسب أبيض)

أما التفاعل الثاني فلا يبدأ حتى تترسّب عملياً كلُّ شوارد الكلور الموجودة في المحلول وهو:

$$CrO_4^{2-} + 2Ag^+ \rightarrow Ag_2CrO_4\downarrow$$

(راسب أحمر آجري)

أمّا تركيز المشعِر فهو أمرٌ على غايةٍ من الأهميّة؛ فإذا أُخِذ حداء انحلال كلوريد الفضة بالحسبان:

$$Ksp(AgCl) = 1.8\times10\text{-}10$$

يصبح تركيز شوارد الفضة عند نقطة التكافؤ مُساوياً:

$$[Ag^+] = \sqrt{K_{SP}} = 10^{-5}M$$

لذلك لا بدَّ من حساب تركيز الكرومات اللازم حتى يكون المشعِر فعّالاً.

$$Ag_2CrO_4 \leftrightarrow 2Ag^+ + CrO_4^{--}$$

$$K_{SP} = [Ag^+]^2[CrO_4^{--}]$$

$$1.1\times10^{-12} = [10^{-5}]^2[CrO_4^{--}]$$

$$[CrO_4^{--}] = 1.1\times10^{-2}M$$

فإذا كان تركيز الكرومات أكبر من $1.1\times10^{-2}M$ عندها تبدأ الكرومات Ag_2CrO_4 بالترسُّب. أمّا إذا كان أقلّ من $1.1\times10^{-2}M$ فلا يحدث ترسيب. لذا يؤخَذ التركيز 0.02M، مع المحافظة على pH مُعيَّن(pH=8)؛ لأنّ pH<6 يؤدّي إلى تشكُّل $HCrO_4$، كما أنّها تحتاج إلى زيادة من Ag^+ لترسُّب كرومات الفضّة.

أمّا إذا كان PH>10 فيؤدّي إلى ترسّب هيدروكسيد الفضّة، ويمكن المحافظة على PH=8 بإضافة كربونات الصوديوم الصلبة إلى المحلول، وكذلك كربونات الكالسيوم.

- **طريقة فولارد:**

تجري المعايرة باستخدام طريقة فولارد في وسط حمضي، ويمكن استخدامها في المعايرة المباشرة لتعيين شاردة التيوسيانات (thiocyanate):

$$Ag^+ + SCN^- \rightarrow AgSCN$$

أو المعايرة غير المباشرة لتعيين SCN^-, Br^-, Cl^- في وسط حمضي؛ حيث تُضاف كميّة زائدة من محلول يحتوي على شوارد الفضة +Ag لترسيب الشاردة X^-

$$Ag^+ + X^- \rightarrow AgX + Ag^+ \quad \text{زيادة من}$$

وتُحدَّد نقطة نهاية المعايرة في الحالتين بإضافة شاردة الحديد الثلاثيّة (Fe3+)، مثل نترات الحديد أو شب الحديد (كبريتات النشادر والحديد)؛ فشاردة الحديد الثلاثيّة تُشكّل مُعقّداً أحمر مُنحَلاً تبعاً للمعادلة الآتية:

$$Fe^{3+} + SCN^- \rightarrow Fe(SCN)_2^+$$

التجربة (9-4): مُعايرة كلوريد الصوديوم مع نترات الفضة (0.1N)

باستخدام طريقة مور

أ- المبدأ النظري: تتفاعل شاردة الفضّة مع شاردة الكلور مُعطيةً راسباً صعب الانحلال من كلور الفضة وفق التفاعل الآتي:

$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl\downarrow$$

يجري التفاعل في وسط قلوي ضعيف؛ وذلك بإضافة ثنائي كربونات الصوديوم أو كربونات البوتاسيوم. أمّا المشعر المستخدَم في هذه المعايرة فهو محلول كرومات البوتاسيوم. تُشكّل شاردة الفضّة راسباً أبيض من كلوريد الفضّة عند تفاعلها مع

شاردة الكلور، كما تُشكّل راسباً أحمر آجرياً عند تفاعلها مع شاردة الكرومات بحسب التفاعل الآتي:

$$2Ag^{+} + CrO_4^{--} \rightarrow Ag_2CrO_4\downarrow$$

إذا أُضيفت شاردة الفضّة إلى محلول يحتوي على شاردة الكلور وشاردة الكرومات سويةً. فإنّ شوارد الكلور تترسّب أولاً لأنّ راسب كلوريد الفضّة أقلّ انحلالاً من راسب كرومات الفضّة؛ وبعد ترسُّب كامل شوارد الكلور تبدأ شوارد الكرومات بالترسُّب؛ حيث يظهر اللون الأحمر الآجري الذي يدلُّ على انتهاء المعايرة.

ب- أدوات التجربة: ماصّة سعة ($10cm^3$)، سحاحة مُدرَّجة، دورق مخروطي، كأس زجاجيّة (بيشر).

جـ- المواد الكيميائيّة: محلول كلوريد الصوديوم، محلول نترات الفضة (0.1N)، محلول كرومات البوتاسيوم، محلول كربونات البوتاسيوم.

د- طريقة العمل:

1- تُملأ السحاحة بمحلول نترات الفضة (0.1).

2- يُوضَع $10cm^3$ من محلول كلوريد الصوديوم في الدورق المخروطي و ($2cm^3$) من محلول كرومات البوتاسيوم وقطرات من محلول كربونات البوتاسيوم. يُنقّط محلول نترات الفضّة من السحاحة قطرةً، قطرةً مع التحريك المستمرّ، حتى بداية تشكّل الراسب الأحمر الآجري الذي يدلُّ على نهاية المعايرة.

ه- النتائج وطريقة الحساب:

- يُقاس حجم نترات الفضّة المستهلَك في المعايرة من السحاحة:

حجم نترات الفضة اللازم للمعايرة (cm^3)	مُتوسّط الحجم (cm^3) (مجموع الحجوم اللازمة للمعايرة في المرّات الثلاث مقسوماً على عددها)

1- المرَّة الأولى:	
2- المرَّة الثانية:	
3- المرَّة الثالثة:	

- يُحسَب عيار كلوريد الصوديوم من قانون المعايرة:

$$N_1V_1 = N_2V_2$$

حيث إنَّ:

N_1: عيار محلول نترات الفضَّة.

V_1: حجم نترات الفضَّة المستهلَك في المعايرة.

N_2: عيار محلول كلوريد الصوديوم.

V_2: حجم محلول كلوريد الصوديوم المستخدَم في المعايرة.

يُحسَب تركيز كلوريد الصوديوم؛ أي عدد الغرامات منه في الليتر (g/L) من العلاقة:

$$P = N_2 \times M_E$$

حيث إنَّ:

P: تركيز كلوريد الصوديوم (g/L).

M_E: الوزن المكافىء لكلوريد الصوديوم

N_2: عيار (نظاميَّة) كلوريد الصوديوم المحسوب سابقاً.

التجربة (4-10): مُعايرة تيوسيانات البوتاسيوم مع نترات الفضة بطريقة فولارد

أ- المبدأ النظري: تتفاعل شوارد الفضَّة مع شوارد التيوسيانات؛ مُعطيةً راسباً وفق المعادلة الآتية:

$$Ag^+ + SCN^- \rightarrow AgSCN\downarrow$$

تُجرَى المعايرة في وسط، ويُستعمَل محلول نترات الحديد كمشعِر. يُضاف محلول تيوسيانات البوتاسيوم إلى محلول الفضَّة الذي يحتوي إضافةً إلى شوارد الفضَّة شواردَ

الحديد. بعد ترسُّب شوارد الفضَّة كاملةً يبدأ ترسُّب شوارد الحديد التي تُعطي راسباً أحمر هو سيانات الحديد.

ب- الأدوات اللازمة: سحاحة مُدرَّجة، ماصَّة سعة ($10cm^3$)، ماصَّة سعة ($10cm^3$)، دورق مخروطي، بيشر زجاجي.

جـ- المواد الكيميائيَّة اللازمة: محلول سيانات البوتاسيوم، محلول نترات الفضَّة (0.1N)، محلول نترات الحديد، حمض الآزوت.

د- طريقة العمل:

1- تُملأ السحاحة بمحلول تيوسيانات البوتاسيوم.

2- يُؤخَذ ($10cm^3$) من محلول نترات الفضَّة (0.1N)؛ وتُوضَع في دورق مخروطي، ثمَّ يُضاف إليها ($10cm^3$) من الماء المقطَّر وحوالى ($5cm^3$) من حمض الآزوت و ($2cm^3$) من محلول نترات الحديد.

3- يُنقَّط من السحاحة محلول تيوسيانات البوتاسيوم فوق محلول نترات الفضَّة من السحاحة على شكل قطرات؛ مع التحريك المستمرّ، حتى بداية ظهور اللون الأحمر البني الذي يدلُّ على نهاية السمعايرة.

ه- النتائج والحسابات: نقوم بالخطوات نفسها التي اتبعناها في تجربة مور:

1- يُحسَب عيار تيوسيانات البوتاسيوم (N_2) استناداً إلى قانون المعايرة:

$$N_1V_1 = N_2V_2$$

2- يُحسَب تركيز تيوسيانات البوتاسيوم (P)؛ مُقدَّراً بـ (g/L) من العلاقة:

$$P = N_2 \times M_E$$

حيث إنَّ:

M_E: المكافىء الغرامي لتيوسيانات البوتاسيوم

N_2: عيار (نظاميَّة) تيوسيانات البوتاسيوم المحسوب سابقاً.

وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University

الفصل الخامس

تحليل المياه

ANALYSIS OF WATERS

وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University

وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University

تحليل المياه
ANALYSIS OF WATER

5-1- مُقدِّمة عامَّة

يُعَدُّ الماء من أهمِّ المركَّبات الحاوية على الأوكسجين وأكثرها انتشاراً في الطبيعة؛ إلا أنه لم يُعرَف تركيب الماء حتى العام 1781م؛ وذلك على يد العالم كافنديش الذي أثبت أنَّ الماء ينتج من احتراق الهيدروجين بالأوكسجين بوساطة الشرارة الكهربائية؛ وقد جرى أوَّل تحليل للماء عن طريق التيار الكهربائي عام 1800م. ينتشر الماء في الطبيعة في الحالات الثلاث؛ أي الغازيَّة والصلبة والسائلة؛ حيث يُوجَد في الغلاف الجوي على شكل بخار، وفي البحار والأنهار والبحيرات على شكل سائل. أما في المناطق القطبيَّة فيوجد على شكل جليد صلب. يحتوي الهواء في المناطق المعتدلة على نحو ثلثيْ بخار الماء حجماً؛ ويمكن لهذا الهواء أن يكون مُشبَعاً ببخار الماء، وعندما يبرد الهواء يتكاثف بخار الماء على شكل ضباب أو غيوم، ثمَّ يتحوَّل إلى الحالة السائلة ويهطل على شكل مطر. إنَّ الحالة السائلة للماء هي الحالة الأكثر انتشاراً؛ وهي تُشكِّل ثلاثة أخماس كميَّة الماء الموجودة في الطبيعة؛ ويتركَّز وجودها في المحيطات والبحار ومياه الأنهار والبحيرات والمياه الجوفيَّة. أما الحالة الثالثة للماء فهي الحالة الصلبة، وتُعرَف بالجليد الذي يُغطِّي قسماً كبيراً من الكرة الأرضية، خصوصاً في المناطق القطبيَّة. يُعَدُّ الماء المكوِّن الرئيسي لجميع الأجسام الحيَّة؛ حيث يُكوِّن (65%) من وزن الجسم البشري و (95%) من وزن النباتات؛ وله استعمالات صناعيَّة كثيرة وكبيرة؛ فهو يُشكِّل الوسط الذي يمكن أن يجري فيه الكثير من التفاعلات الكيميائيَّة، وهو المادَّة الأوليَّة للحصول على الأوكسجين والهيدروجين والحموض وغيرها. كما

أنّه يُستعمَل كمحلٍّ للكثير من المركّبات العضويّة وغير العضويّة؛ إضافةً إلى ذلك فإنّ الماء يُعَدُّ حاملاً حراريّاً في الكثير من العمليّات التي يجري فيها التسخين والتبريد.

5-2- الخواص الفيزيائيّة للماء

يكون الماء النقي عديم اللون والطعم والرائحة؛ يتجمّد في درجة الحرارة صفر سلسيوس (0°C)، ويغلي في الدرجة مئة سلسيوس (100°C) في الشروط النظاميّة. تبلغ كثافة الماء قيمتها العظمى في درجة الحرارة (4+) سلسيوس؛ وفي هذه الدرجة من الحرارة يكتسب الماء أصغر قيمة لحجمه، حيث يزن ليترٌ واحدٌ منه عند هذه الدرجة كيلو غراماً واحداً (1kg)؛ فالجليد أقلُّ كثافةً من الماء، إذ إنّ كثافته النسبيّة هي 0.92، حيث يطفو على سطح الماء السائل؛ ومعنى هذا أنّ كثافة الماء لا تتناقص تدريجيّاً عند ارتفاع درجة الحرارة، كما هو الحال عند بقيّة السوائل، وإنما تتزايد إلى أن تبلغ قيمة أعظميّة عند درجة الحرارة (4+) سلسيوس، ثمّ تعود لتتناقص كما هو مُوضّحٌ في الجدول رقم (5-1). إنّ الماء النقي عديم الناقليّة الكهربائيّة تقريباً؛ حيث تبلغ ناقليّته الكهربائيّة: ($0.04\times10^{-6}\Omega^{-1}cm^{-1}$)؛ ويتميّز الماء بوجود الروابط الهيدروجينيّة التي تنشأ بين الجزيئات؛ وذلك بسبب الفرق الكبير في الكهرسلبيّة بين ذرتي الأوكسجين والهيدروجين.

الجدول (5-1): علاقة درجة الحرارة بكثافة الماء

درجة الحرارة (°C)	0	+4	+10	+15	+20
كثافة الماء (g/cm^3)	0.0008	1.0000	0.9997	0.9991	0.9980

5-3- الخواص الكيميائيّة للماء

يُعَدُّ الماء كهرليتاً ضعيفاً، يتشرّد عند درجة الحرارة (25°C) وفق المعادلة الآتية:

$$H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$$

يتفاعل الماء مع المعادن التي تقع فوق الهيدروجين في السلسلة الكهركيميائيَّة؛ حيث يحلُّ المعدن محلَّ الهيدروجين في جزيئة الماء وينطلق الهيدروجين. تختلف تفاعلات المعادن بحسب فعاليَّة المعدن؛ فمثلاً عند تفاعل الصوديوم مع الماء تنتشر كميَّة كبيرة من الحرارة. أما المعادن الأقلُّ فعاليةً، مثل الحديد والتوتياء فإنَّها تتفاعل في درجات الحرارة المرتفعة؛ فالحديد يتفاعل تفاعلاً متوازناً على الشكل الآتي:

$$3Fe + 4H_2O \leftrightarrow Fe_2O_3 + 4H_2$$

يتفاعل الماء أيضاً مع اللامعادن؛ حيث يتفاعل بخار الماء مع الفحم المتوهِّج مُعطياً أوَّلَ أوكسيد الكربون والهيدروجين.

$$C + H_2O \xrightarrow{1200\ ^oC} CO + H_2$$

ثمَّ يتفاعل أول أكسيد الكربون مع بخار الماء بوجود وسيط من أوكسيد الحديد، فيتحوَّل إلى CO_2 ويتشكَّل الهيدروجين من جديد.

$$CO + H_2O \xrightarrow{Fe_2O_4} CO_2 + H_2$$

كما يتفاعل بخار الماء مع الفحوم الهيدروجينيَّة عند درجات الحرارة المناسبة وبوجود وسيط مناسب وفق التفاعل الآتي:

$$C_nH_{2n+2} + nH_2O \rightarrow nCO + (2n+1)H_2$$

ويتفاعل الماء مع الهالوجينات ليتشكَّل هذريد الهالوجين الموافق فمثلاً مع الكلور يحصل التفاعل الآتي:

$$Cl_2 + H_2O \rightarrow HCl + HOCl$$

وعند اتحاد الماء مع الفوسفور، يتشكَّل ميتا حمض الفوسفور

$$2P + 6H_2O \rightarrow 2HPO_3 + 5H_2$$

يتفاعل الماء مع الأكاسيد القلويَّة ليعطي الأسس الموافقة، كما في المثالين:

$$Na_2O + H_2O \rightarrow 2NaOH$$
$$BaO + H_2O \rightarrow Ba(OH)_2$$

أما مع الأكاسيد الحمضيَّة فإنَّ الماء يُعطي الحموض الموافقة، كما في المثالين الآتيين:

$$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2 + H_2SO_4$$

$$N_2O_5 + H_2O \rightarrow 2HNO_3$$

يتفاعل الماء مع هيدريدات المعادن شديدة الكهرجابيَّة، مُعطياً الأسسَ الموافقة للمعدن، وينطلق الهيدروجين؛ وفيما يأتي المثالين الآتيين:

$$CaH_2 + 2\,H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + H_2$$

$$NaH + H_2O \rightarrow NaOH + H_2$$

تتحلمه (hydrolyze) بعض الأملاح الشارديَّة والمركَّبات القطبيَّة عند تلامسها الماء؛ فعلى سبيل المثال نذكر التفاعلين الآتيين:

$$PCl_5 + 4\,H_2O \rightarrow H_3PO_4 + 5HCl$$

$$CH_3Br + H_2O \rightarrow CH_3OH + HBr$$

يتفاعل الماء مع بعض المركَّبات، مثل كربيد الكالسيوم مُعطياً هيدروكسيد الكالسيوم ويتشكَّل نتيجةً لذلك الأستيلين، وفق المعادلة الآتية:

$$CaC_2 + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + HC \equiv CH$$

4-5- قساوة الماء Hardness of water

تحتوي بعض المياه الطبيعيَّة على كميَّات كبيرة من أملاح الكالسيوم والمغنزيوم؛ وهذا يجعلها غير صالحة في عمليَّة الغسل، إذ إنها تُرسِّب الصابون؛ كما تمنع تشكُّل الرغوة معه من خلال تشكيلها ملحاً صابونيّاً لا يذوب في الماء. يُوجَد نوعان لقساوة الماء؛ وذلك تبعاً لنوع أملاح الكالسيوم والمغنزيوم الموجودة في الماء هما:

أولاً- القساوة الكربوناتيَّة (carbonate hardness):

تُدعَى أيضاً القساوة المؤقَّتة (temporary hardness)؛ وتعود أسباب هذه القساوة إلى وجود البيكربونات (bicarbonate)؛ أيْ أملاح ثنائي كربونات الكالسيوم والمغنزيوم $Ca(HCO_3)_2$ و $Mg(HCO_3)_2$ في الماء، علماً أنَّ هذا النوع من القساوة يزول بالتسخين.

ثانياً- القساوة اللاكربوناتيَّة (non-carbonate hardness):

تُدعَى أيضاً القساوة الدائمة (permanent hardness)، وسبب هذه القساوة هو وجود كلوريدات أو كربونات أو كبريتات الكالسيوم والمغنسزيوم في الماء، ولا تزول هذه القساوة بغلي الماء. إنّ مجموع قيميّ القساوة الدائمة والقساوة المؤقّتة يُشكّل القساوة الكلّيّة للماء total hardness.

تُحدَّد نوعيّة المياه بكميّة الأملاح المنحلّة فيها. يعرض الجدول (5-2) أنواع المياه، اعتماداً على كميّة الأملاح المنحلّة فيها، مُقدَّرةً بالميلي غرام/لتر.

الجدول (5-2): أنواع المياه، تبعاً لكميّة الأملاح المنحلّة فيها

الرقم المتسلسل	نوع المياه	كميّة الأملاح (mg/ℓ)
1	طريّة	0 -200
2	مُتوسّطة القساوة	200 - 400
3	قاسية	400 - 600
4	قاسية جداً	أكثر من 600

5-5- طرائق إزالة قساوة الماء

تجري عمليّة إزالة قساوة الماء بعدّة طرائق نذكر منها:

أولاً- طريقة الغليان:

ثانياً- الطريقة الكيميائيّة:

ثالثاً- الطريقة الفيزيائية/الكيميائية:

تمّ شرح هذه الطرائق في الجزء النظري من كتاب الكيمياء العامّة.

5-6- تحديد درجة قساوة الماء

يُعبَّر عن قساوة الماء بعدّة طرائق؛ علماً أنّ كلّ طريقة تختلف عن الأخرى، وذلك تبعاً للنظام (المقياس) المستخدَم. ندرج فيما يلي أهمّ هذه الأنظمة:

أولاً: بوساطة درجات القساوة (hardness degrees)؛ حيث تُوجَد الأنظمة الآتيـــة:

1- درجة القساوة وفق المقياس الألماني: إنّ كلّ درجة قساوة وفق هذا المقياس تُعبِّـــر عن وجود 10mg من أوكسيد الكالسيوم CaO المنحلّة في ليتر واحد مـــن المـــاء المطلوب تحديد درجة قساوته (10mg/L).

2- درجة القساوة وفق المقياس الفرنسي: إنّ كلّ درجة قســـاوة بحســـب المقيـــاس الفرنسي تدلُّ على وجود 5.6mg من أوكسيد الكالسيوم CaO المنحلّـــة في ليتـــر واحد من الماء المطلوب تحديد درجة قساوته (5.6mg/L) أي ما يُعادل 10mg من كربونات الكالسيوم $CaCO_3$ المنحلّة في ليتر واحد من الماء المطلوب تحديد درجـــة قساوته (10mg/L).

3- درجة القساوة وفق المقياس البريطاني: إنّ كلّ درجة قساوة واحدة وفقـــاً لهـــذا المقياس تعني وجود 7mg من أوكسيد الكالسيوم CaO المنحلّة في ليتر واحد من الماء المطلوب تحديد درجة قساوته (7mg/L).

4- درجة القساوة وفق المقياس الأمريكي: وفقاً للمقياس الأمريكي فإنّ كلّ 9.6 mg من CaO موجودة في ليتر واحد من الماء المدروس هو كناية عن درجة قساوة واحدة (9.6mg/L).

ثانياً: بوساطة الميلي مُكافئات الغراميَّة من $CaCO_3$ الموجودة في ليتر واحد من المـــاء المدروس (mE/L). وقد أصبح هذا المقياس يجد استخداماً واسعاً في العـــالم؛ نظـــراً لسهولة التعامل مع هذه الواحدة.

يمكن تحويل درجة القساوة للماء إلى عدد الميلي مُكافئات الغراميَّة؛ وهذا ما عرضـــناه في الجدول (5-3). كما أوردنا جدولاً خاصّاً بنوعيَّة المياه من حيث القســـاوة هـــو الجدول رقم (5-4)؛ وذلك تبعاً لدرجة قساوتها.

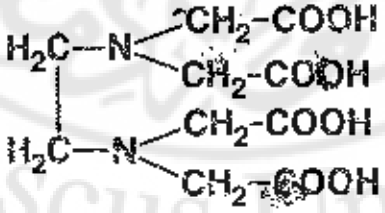
الجدول رقم (5-3): عوامل تحويل واحدات قساوة الماء

واحدة القساوة	عدد الميلي غرامات المكافئة	درجة القساوة		
		البريطانيّة	الألمانيّة	الفرنسيّة
(m_{eq}./l)	1	3.5	2.8	5
الألمانيّة	0.357	1.25	1	1.79
الفرنسيّة	0.2	0.7	0.56	1
البريطانيّة	0.286	1	0.8	1.43

الجدول رقم (5-4): نوعيّة المياه تبعاً لدرجة قساوتها

الرقم المتسلسل	درجة القساوة	نوعيّة المياه
1	0 - 20	مياه طريّة (يسرة)
2	20 - 40	مياه متوسّطة القساوة
3	40 - 60	مياه قاسية
4	> 60	مياه قاسية جداً

يجري تحديد قساوة الماء من خلال مُعايرة عيّنة من الماء المراد تحديد درجة قساوته بمحلول معروف العيار من EDTA، الذي هو اختصار للاسم الإنكليزي للمركّب الكيميائي: "إيتيلين ثنائي أمين رباعي حمض الخلّ" وصيغته هي على النحو الآتي:



يُشكّل هذا المركّب مع الكالسيوم مُركّباً مُعقّداً. يُرمَز لهذا المركّب اختصاراً بالصيغة: H_4X؛ حيث يمكن استبدال أربع ذرّات من الهيدروجين من خلال التفاعل بين هذه المادّة والشوارد المعدنيّة. تجري المعايرة عادةً باستخدام محلول ثنائي الصوديوم لـ EDTA، الذي صيغته المختصَرة هي: Na_2H_2X؛ وذلك بسبب سهولة انحلاله في الماء. إنّ هذا المركّب هو من فصيلة المواد المخلبيّة chelate التي ترتبط جزيئة منها مع شاردة كالسيوم؛ مُشكّلةً مُركّباً مُعقّداً. يمكن معرفة انتهاء المعايرة باستعمال كاشف يُدعَى أسود الإيروكروم (eriochrome) ورمزه T؛ حيث يُعطي لوناً بنفسجيّاً مُحمَرّاً في وسط قلوي (pH=11)، وبوجود شوارد الكالسيوم. عند إضافة محلول EDTA إلى المحلول الذي يحتوي على شوارد الكالسيوم والكاشف الملوّن، ترتبط جزئية الـ EDTA بالكالسيوم؛ وعند انتهاء التفاعل ينقلب لون الكاشف من اللون البنفسجي المحمَرّ إلى اللون الأزرق.

- **المحلول الموقي (المنظِّم) Buffer Solution**

يجب إجراء هذا التفاعل في وسطٍ لا تتغيّر فيه قيمة الـ pH إلا في حدود ضيّقة؛ وهذا يتطلّب استعمال المحلول الموقي أو (المحلول المنظِّم) الذي يتّصف بأنّه محلول يُقاوم التغيُّر في قيمة الـ pH عند إضافة حمض أو أساس إليه بكميّات قليلة؛ أي إنّه يقسي من تغيُّرات pH الوسط لكي يبقى ضمن حدود مُعيَّنة. تُقسَم المحاليل الموقية إلى محاليل موقية حمضيّة ومحاليل موقية قلويّة. يُعرَّف المحلول الموقي الحمضي بأنّه المحلول المكوَّن من حمض ضعيف مع أحد أملاحه؛ أمّا المحلول الموقي القلوي فهو المحلول المكوَّن من أساس ضعيف مع أحد أملاحه. يعمل المحلول الموقي كما أسلفنا على الحدّ من قيمة التغيُّر الذي يمكن أن يطرأ على درجة حموضة المحلول أو درجة قلويته؛ وذلك نتيجةً لإضافة كميّات صغيرة من حمض قوي أو أساس قوي إليه؛ ولهذا السبب يُطلَق على المحلول الموقي اسم المحلول المنظِّم أيضاً. يُعَدُّ محلول حمض الخلّ مع خلات الصوديوم

مثالاً نموذجيّاً للمحلول الموقي الحمضي؛ إذ إنّ تفاعل ملح خلات الصوديوم الشاردي يُقدِّم شاردة الخلات السالبة (CH_3COO^-)، التي تُعَدُّ الأساسَ المرافقَ لحمض الخلّ؛ ولذلك تعمل على تعديل أيّة إضافات قليلة من حمض قوي إلى المحلول من خلال قيامها بدور أساس برونستد فيه؛ أي:

$$CH_3COO^- + H_3O^+ \leftrightarrows CH_3COOH + H_2O$$

أمّا جزيئات حمض الخلّ غير المتشرِّدة، فسوف تعمل على تعديل أية إضافات قليلة من أساس قوي إليه:

$$CH_3COOH + OH^- \leftrightarrows CH_3COO^- + H_2O$$

لذلك فإنّ إضافة حمض قوي أو أساس قوي إلى جملة موقية حمضيّة لن تُغيِّر من قيمة (pH) للمحلول الموقي إلا بمقدار بسيط نسبياً، ويستمرُّ فعل هذه الوقاية ما دام عدد مولات (H_3O^+) أو (OH^-) المضافة أقلّ من عدد مولات الخلات أو حمض الخلّ في المحلول. أمّا إذا استُنزِف أحد هذين المكوِّنين؛ فإنّ أيّة إضافة لاحقة من الحمض أو الأساس سوف تُحدِث تغيُّراً كبيراً في قيمة (pH) المحلول. يُعَدُّ محلول النشادر (NH_3) مع ملح كلوريد الأمونيوم (NH_4Cl) أيضاً مثالاً نموذجيّاً للمحلول الموقي القلوي؛ فهو يُقاوِم إلى حدٍّ ما تغيُّر قيمة (pH) للمحلول عند إضافة كميّات قليلة من حمض قوي أو أساس قوي؛ فجزيئات الأساس غير المتشرِّدة تعمل على تعديل أيّة كميّة مُضافة من الحمض القوي:

$$NH_3 + H_3O^+ \rightarrow NH_4^+ + H_2O$$

كذلك يعمل حمضها المرافِق (NH_4^+)، الذي يُقدِّمه الملح (NH_4Cl) المنحَلُّ، على تعديل أيّة كميّة مُضافة من الأساس القوي:

$$NH_4^+ + OH^- \rightarrow NH_3 + H_2O$$

تجدر الإشارة هنا إلى أنه يمكن أن يتكوَّن المحلول الموقي أحياناً من أحد أملاح الحمض الضعيف (بدلاً من الحمض الضعيف نفسه) مع ملح آخر له مثل:

$$(Na_2HPO_4, NaH_2PO_4)$$

يمكن حساب قيمة (pH) للمحلول الموقي الحمضي من العلاقة الآتية:

$$pH = pK_a + \log\frac{[s]}{[a]} = pK_a + \log\frac{n_s}{n_a}$$

حيث تُمثّل [a] تركيز الحمض؛ أمّا [s] فتُمثّل تركيز ملح هذا الحمض. أمـا (n_a) و(n_s)، فتُمثّلان عدد مولات كلٍّ من الحمض وملحه على الترتيب في أيّ حجم مُعيَّن من المحلول. كما يمكننا أيضاً حساب قيمة (pOH) للمحلول الموقي القلوي أو قيمة (pH) له من العلاقتين الآتيتين اللتين تُشبهان العلاقة السابقة:

$$pOH = pK_b + \log\frac{[s]}{[b]} = pK_b + \log\frac{n_s}{n_b}$$

$$pH = 14 - pK_b + \log\frac{[b]}{[s]} = 14 - pK_b + \log\frac{n_b}{n_s}$$

ندرج فيما يلي بعض الأمثلة عن المحاليل الموقية:

1- المحلول الموقي النشادري: $NH_4OH + NH_4Cl$

2- المحلول الموقي الخلاتي: $CH_3COOH + CH_3COONa$

3- المحلول الموقي البيكربوناتي: $H_2CO_3 + NaHCO_3$

4- المحلول الموقي الفوسفاتي: $NaH_2PO_4 + Na_2HPO_4$

سنستخدم في تحديد درجة قساوة الماء المحلـول المـوقي النـشادري المكـوَّن مـن هيدروكسيد الأمونيوم NH_4OH وكلوريد الأمونيوم NH_4Cl.

التجربة (I-5): تحديد القساوة الكليَّة للماء

أ- الأدوات والأجهزة اللازمة: سحاحة مُدرَّجة، دورق مخروطي، ماصَّة سعتها عشرة سنتيمترات ($10cm^3$)، محلول الملح الصوديومي لـ EDTA (0.01N)، مُـشير أسود الإيريوكروم، محلول مُنظِّم مُكوَّن مـن هيدروكـسيد الأمونيـوم NH_4OH وكلوريد الأمونيوم NH_4Cl.

ب- الإجراء التجريبي:

1- تُملأ السحاحة بمحلول الملح الصوديومي لـ EDTA (0.01N).

2- تُؤخذ بأستخدام ماصّة كميّة مُعيّنة من الماء الطبيعي يتمّ تحديدها من قبل الأستاذ المشرف على جلسة العملي في المخبر، وتُوضع في دورق مخروطي، ثمّ يُضاف إليهـا ($2-4cm^3$) من المحلول المنظّم؛ (وذلك تبعاً لكميّة عيّنة الماء المدروسة) مع وجـوب إعادة الغطاء إلى الزجاجة بسرعة بعد أخذ الكميّة المطلوبة. تُوضع كميّة قليلة مـن مُشعر أسود الإيروكروم بأستخدام ملعقة معدنيّة، فيتلوّن المحلول باللون الأحمر.

3- يُنقّط من السحاحة محلول الملح الصوديومي لـ EDTA قطرةً، قطـرةً مـع التحريك المستمرّ حتى ينقلب اللون الأحمر إلى اللون الأزرق؛ وهذا دليل انتهاء المعايرة.

جـ- نتائج المعايرة والحسابات:

تُقاس كميّة محلول الملح الصوديومي لـ EDTA المستهلَكة على السحاحة في أثنـاء المعايرة؛ ولنفرض أنّ حجمها يبلغ ($V_2\ cm^3$).

يجري تحديد درجة القساوة الكليّة للماء وفق المقياس الفرنسي المعمول به في القطـر العربي السوري (المواصفات القياسيّة السوريّة)؛ وذلك استناداً إلى القانون الأساسي في المعايرة، أي:

$$N_1V_1 = N_2V_2$$

ومنه:

$$N_2 = \frac{N_1V_1}{V_2}$$

حيث إنّ:

N_1: عيار EDTA، الذي يُساوي في هذه التجربة (0.01N) نظامي.

V_1: حجم EDTA المستهلَك لمُعايرة الماء المطلوب تحديد درجة قساوته؛ ويُؤخَذ هذا الحجم من السحاحة.

N_2: عيار شوارد الكالسيوم Ca^{++} الموجودة في عيِّنة الماء المطلوب تحديد درجة قساوته، مُقدَّراً بالمكافئ الغرامي في الليتر.

V_2: حجم عيِّنة الماء المفحوص (المطلوب تحديد درجة قساوته).

إنَّ قيمة N_2 تُمثِّل عدد المكافئات الغراميَّة لشوارد الكالسيوم في الليتر، كما أسلفنا؛ وللحصول على ما يُكافئها من كربونات الكالسيوم، فإنَّنا نضرب N_2 بالمكافئ الغرامي لكربونات الكالسيوم $CaCO_3$ في الليتر أي:

$$\mathbf{P = N_2 . M_E}$$

حيث إنَّ:

P: عدد غرامات كربونات الكالسيوم في الليتر (g/L)

M_E: المكافئ الغرامي لكربونات الكالسيوم $CaCO_3$.

نحوِّل عدد الغرامات (P) إلى ميلي غرامات (X) فنحصل على:

$$\mathbf{X = 1000\ P}$$

نُقسِّم X على 10 فنحصل على درجة القساوة الكليَّة ($d^\circ H_{total}$) للماء المفحوص وفقاً للمقياس الفرنسي (المواصفات القياسيَّة السوريَّة)؛ أي:

$$d^\circ H_{total} = \frac{\mathbf{X}}{\mathbf{10}}$$

ملاحظة: يمكن حساب عدد ميلي غرامات كربونات الكالسيوم $CaCO_3$ في الليتر (P)، بطريقة أخرى؛ وهي ضرب N_2 بالمكافئ الغرامي للكالسيوم Ca؛ وذلك بتقسيم الوزن الذري له، والذي يُساوي (40g) على تكافؤه الذي يُساوي (2)، فنحصل على عدد غرامات الكالسيوم في الليتر (20g)، ثمَّ نُحوِّلها إلى ما يُكافئها من كربونات الكالسيوم $CaCO_3$؛ وذلك من خلال ضربها بالرقم 100 (الذي هو

الوزن الجزيئي $CaCO_3$) والتقسيم على 40 (الذي هو الوزن الذري للكالسيوم)؛ حيث إنّ كلّ 100 غرام من كربونات الكالسيوم $CaCO_3$ تحتوي على 40 غراماً من الكالسيوم (Ca). بعد ذلك نُحوِّل الناتج إلى ميلي غرامات (X) بضربه بالرقم 1000، ثمّ نحسب درجة قساوة الماء وفق المقياس الفرنسي بتقسيم X على 10؛ وذلك انطلاقاً من أنّ كلّ 10mg من $CaCO_3$ موجودة في ليتر واحد من الماء المدروس (10mg/L) يُعادل درجة قساوة واحدة؛ أي:

$$dH = \frac{X}{10}$$

يمكننا تبعاً لدرجة القساوة التي حصلنا عليها تحديد نوعيّة عيِّنة الماء المفحوصة من حيث القساوة (طري، قاسٍ،...الخ)؛ وعلى الطالب أن يذكر ذلك في تقريره الذي سيُقدِّمه للأستاذ المشرف على جلسة العملي.

التجربة (5-2): تحديد القساوة الدائمة والمؤقّتة للماء

أ- الأدوات والأجهزة اللازمة: سحاحة مُدرَّجة، دورق مخروطي، ماصّة سعتها عشرة سنتيمترات ($10cm^3$)، سخّانة كهربائيّة، محلول الملح الصوديومي لـ EDTA (0.01N)، مُشعِر أسود الإيروكروم، محلول مُنظِّم مُكوَّن من هيدروكسيد الأمونيوم (NH_4OH) وكلوريد الأمونيوم (NH_4Cl).

ب- الإجراء التجريبي:

1- تُملأ السحاحة بالمحلول الصوديومي لـ: EDTA (0.01N).

2- تُؤخذ باستخدام ماصّة كميّة مُعيَّنة من الماء الطبيعي السابق (أي من العيِّنة نفسها التي تمّ تحديد القساوة الكليّة لها)، يجري تحديدها من قبل الأستاذ المشرف على جلسة العملي، ونضعها في دورق مخروطي.

3- نضع الدورق المخروطي على سخّانة كهربائيّة ونترك المحلول حتى يغلي.

4- بعد مضي دقيقة على بدء الغليان يُرفَع الدورق عن السخّانة الكهربائيّة، ويُترَك حتى يبرد ثمّ يُضاف إليه ($2cm^3$) من المحلول المنظِّم؛ باستخدام ساحبة على الماصّة وإعادة الغطاء بسرعة بعد أخذ الكميّة المطلوبة.

5- نضيف كميّة قليلة جداً من مُشعِر الإيريوكروم الأسود؛ حيث يتلوّن المحلول باللون الأحمر، ونجري المعايرة بالمحلول الصوديومي لـ EDTA ذي العيار (0.01N)؛ وذلك بالتنقيط من السحاحة نقطةً بعد نقطة إلى أن ينقلب اللون الأحمر إلى الأزرق؛ وعندها تكون المعايرة قد انتهت.

ج- نتائج المعايرة والحسابات:

لحساب درجة القساوة الدائمة، نقوم باتباع الخطوات نفسها التي اتبعناها في التجربة (5-1) التي جرى فيها حساب درجة القساوة الكليّة للماء المفحوص. ولحساب القساوة المؤقّتة نقوم بطرح القساوة الدائمة من القساوة الكليّة التي تمّ حسابها سابقاً؛ أي:

$$d^{\circ}H_{temporay} = d^{\circ}H_{total} - d^{\circ}H_{permanent}$$

حيث إنّ:

$d^{\circ}H_{total}$: القساوة الكليّة للماء

$d^{\circ}H_{temporay}$: القساوة المؤقّتة للماء

$d^{\circ}H_{permanent}$: القساوة الدائمة للماء

7-5- قلويّة الماء Alkalinity of water

يُقصَد بقلويّة الماء احتواءه على كميّات من الهيدروكسيد OH^- والكربونات (CO_3^{--}) وثنائي الكربونات HCO_3^- (البيكربونات **bicarbonate**).

أما تحديد هذه القلويّة فيتمّ بوساطة مُعايرة كميّة مُعيَّنة من الماء الطبيعي بمحلول حمض مُعيَّن. يجري التوصّل إلى معرفة أنواع المركّبات الموجودة في الماء الطبيعي، وكذلك كميّة هذه المواد عن طريق مُعايرة كميّة مُعيَّنة من هذا الماء على مرحلتين اثنتين هما:

أ- المرحلة الأولى: تتمُّ في هذه المرحلة مُعايرة قلويَّة الماء الجزئيَّة؛ حيث تجري مُعايرة كميَّة مُحدَّدة من الماء بمحلول من حمض كلور الماء معلوم العيار، وبوجود الفينول فتالئين كمشعر. تتعدَّل عند انتهاء هذه المعايرة شوارد الهيدروكسيد ونصف شوارد الكربونات فقط؛ وذلك تبعاً للتفاعلات الآتية:

$$OH^- + H^+ \rightarrow H_2O$$
$$CO_3^{--} + H^+ \rightarrow HCO_3^-$$

ب- المرحلة الثانية: تتمُّ في هذه المرحلة مُعايرة القلويَّة الكليَّة للماء؛ حيث تجري مُعايرة كميَّة مُحدَّدة من الماء الطبيعي بمحلول حمض كلور الماء معلوم العيار وبوجود دليل برتقالي الميتيل. تتعدَّل عند انتهاء هذه المعايرة كامل مُركَّبات الكربونات، ثنائي الكربونات (البيكربونات) والهيدروكسيد؛ وذلك بحسب التفاعلات الآتية:

$$OH^- + H^+ \rightarrow 2H_2O$$
$$CO_3^{--} + H^+ \rightarrow CO_2 + H_2O$$
$$HCO_3^- + H^+ \rightarrow CO_2 + H_2O$$

التجربة (3-5): تحديد القلويَّة الكليَّة والجزئيَّة للماء

أ- الأدوات المستخدَمة: سحاحة مُدرَّجة، ماصَّة سعة ($10cm^3$)، بيشر، دورق مخروطي.

ب- المواد الكيميائيَّة اللازمة: حمض كلور الماء ($0.1N$)، مُشعِر (دليل) برتقالي الميثيل، مُشعِر (دليل) الفينول فتالئين.

جـ- الإجراء التجريبي: نقوم بتحديد القلويَّة الكليَّة والجزئيَّة كما يلي:

أ - مُعايرة القلويَّة الجزئيَّة للماء: تُملأ السحاحة بمحلول حمض كلور الماء ($0.1N$)، ويُؤخَذ ($10cm^3$) من المحلول المائي باستخدام ماصَّة زجاجيَّة، ثمَّ تُوضَع في دورق مخروطي. تُضاف إلى هذا المحلول قطرتان من مُشعِر الفينول فتالئين فيتلوَّن المحلول باللون الأحمر. يُنقَّط من السحاحة محلول حمض كلور الماء فوق المحلول المائي مع التحريك المستمرِّ حتى يزول لون المحلول المائي؛ أي حتى ينقلب من اللون الأحمر إلى عديم اللون؛ حيث تكون المعايرة قد انتهت. يُقاس حجم محلول حمض كلور الماء الذي استُهلِك في هذه المعايرة ويُدوَّن في الجدول حاملاً القيمة PA.

ب- مُعايرة القلويَّة الكليَّة للماء: تُملأُ السحاحة بمحلول حمض كلور الماء (0.1N)، ويُؤخذ ($10cm^3$) من المحلول المائي باستخدام ماصَّة زجاجيَّة ثمَّ تُوضَع في دورق مخروطي، ثمَّ تُضاف إلى هذا المحلول قطرتان من مُشعر برتقالي الميتيل؛ حيث يتلوَّن باللون الأصفر. يُنقَّط من السحاحة محلول حمض كلور الماء فوق المحلول المائي نقطةً، نقطةً مع التحريك المستمرِّ حتى ينقلبَ اللون الأصفر إلى اللون الأحمر؛ فتكون المعايرة عندئذٍ قد انتهت. يُقاس حجم محلول حمض كلور الماء الذي استُهلِك في هذه المعايرة ويُدوَّن في الجدول حاملاً القيمة MA.

د- النتائج وطريقة الحساب: لحساب القلويَّة نقوم بالخطوات الآتية:

يُبيِّن الجدول (5-5) أنواع المركَّبات المحتمَل وجودها في عيِّنة الماء المدروسة وكميَّة حمض كلور الماء اللازمة لتعديل كلٍّ منها. أمَّا كميَّة هذه المركَّبات فيتمُّ تحديدها عن طريق تطبيق القانون الأساسي في المعايرة. فعلى سبيل المثال نفترض أنَّ نتيجة التجربة كانت الاحتمال الثاني، فتكون المركَّبات الموجودة في الماء في هذا الاحتمال وبحسب الجدول (5-5) هي مُركَّبات الكربونات ومُركَّبات ثنائي الكربونات (البيكربونات).

تُحسَب كميَّة الكربونات كما يلي:

إنَّ حجم كلور الماء اللازم لتعديل الكربونات يُساوي 2PA وفق مُعطيات الجدول السابق؛ وبتطبيق قانون المعايرة:

$$N_1V_1 = N_2V_2$$

حيث إنَّ:

N_1: عيار حمض كلور الماء الذي يُساوي في التجربة (0.1N).

V_1: حجم حمض كلور الماء اللازم للتعديل (2PA)

N_2: عيار الكربونات المطلوب إيجاده (المجهول).

V_2: حجم محلول الكربونات المأخوذ في المعايرة السابقة.

بفرض أنّ الكربونات الموجودة في الماء المفحوص هي كربونات الصوديوم؛ فإنّ تركيز هذه الكربونات مُقدَّراً بالغرام في الليتر (g/L) يُحسَب من العلاقة:

$$P = N_2 M_E$$

حيث إنّ:

N_2: هو عيار الكربونات المحسوب سابقاً.

M_E: هو المكافئ الغرامي لكربونات الصوديوم.

يُحسَب عيار وكميَّة ثنائي الكربونات (البيكربونات) كما يلي:

إنّ الحجم اللازم لتعديل ثنائي الكربونات (البيكربونات) وفق مُعطيات الجدول السابق يساوي:

$$MA\text{-}2PA$$

وبتطبيق القانون الأساسي في المعايرة نجد:

$$N_1 V_1 = N_2 V_2$$

حيث إنّ:

N_1: هو عيار حمض كلور الماء المستخدَم في المعايرة (0.1N).

V_1: هو حجم حمض كلور الماء اللازم للتعديل (MA – 2PA).

N_2: هو عيار ثنائي الكربونات (البيكربونات) المطلوب إيجاده.

V_2: هو حجم محلول ثنائي الكربونات المأخوذ في المعايرة السابقة؛ ومنه:

$$N2.10 = 0.1\ (M - 2PA)$$

$$N2 = \frac{0.1(M - 2PA)}{10}$$

بفرض أنّ ثنائي الكربونات الموجودة في الماء هي ثنائي كربونات الصوديوم؛ فإنّ تركيزها؛ مُقدَّراً بالغرام في الليتر (g/L) يُحسَب من العلاقة:

$$P = N_2 M_E$$

حيث إنّ:

N_2: عيار ثنائي كربونات الصوديوم المحسوب سابقاً.

$M_{\text{م}}$: المكافئ الغرامي لثنائي كربونات الصوديوم.

يجري بالطريقة نفسها حساب النتائج من أجل الاحتمالات الأخرى للتجربة.

الجدول (5-5): نوع المركّبات المحتمَل وجودها في عيّنة الماء المفحوصة

الرقم	النتائج المُحتمَلة للتجربة	حجم HCl المُستهلَك لتعديل OH^-	حجم HCl المُستهلَك لتعديل CO^{2-}	حجم HCl المُستهلَك لتعديل HCO_3^-
1	PA= 0	0	0	MA
2	PA<0.5MA	0	2 PA	MA– 2PA
3	PA =0.5MA	0	2 PA	0
4	PA >0.5MA	2PA- MA	2(MA– PA)	0
5	PA =MA	MA	0	0

5-8- الاحتياج الكيميائي للأوكسجين Chemical Oxygen Demand

يُعَدُّ الاحتياج الكيميائي للأوكسجين (COD) أحدَ معايير نوعيَّة الماء من حيث صلاحيَّته للاستخدام البشري في المجالات المختلفة وأحدَ مُؤشِّرات تلوُّث الماء بالمواد العضويَّة؛ وهو مفهومٌ اصطلاحي؛ فتبعاً لدرجة التلوُّث فإنّ الماء يحتوي على مواد تخضع لعمليَّة الأكسدة تحت تأثير مُؤكسِدات قويَّة مثل فوق المنغنات، الكرومات، اليودات وغيرها. يُطلَق على كميَّة الأوكسجين المكافئة لكميَّة المادَّة المؤكسِدة المستهلَكة اسمَ الاحتياج الكيميائي (Chemical Demand). يمكننا إذاً تعريف COD بأنه كميَّة الأوكسجين اللازمة لأكسدة المواد العضويَّة في كميَّة مُحدَّدة من الماء المفحوص عن طريق المكافئ الأوكسجيني اللازم من المادَّة المؤكسِدة التي تكون عادةً محلول فوق منغنات البوتاسيوم أو ثنائي كرومات البوتاسيوم. يجري هذا الاختبار في درجة حرارة مُعيَّنة وفي خلال زمن مُعيَّن.

التجربة (5-4): تحديد الاحتياج الكيميائي للأوكسجين (COD)

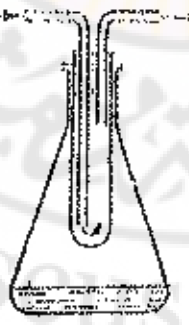
أ- المبدأ النظري للتجربة: يعتمد تحديد الاحتياج الكيميائي للأوكسجين (COD) على أكسدة المركّبات العضويّة وبعض المركّبات غير العضويّة عند درجة الغليان، بوساطة كرومات البوتاسيوم $K_2Cr_2O_7$ في وسط حمضي (حمض الكبريت)؛ ومُعايرة الفائض من $K_2Cr_2O_7$ بكبريتات الحديدي والأمونيوم $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ بوجود الفروئين Ferroine كمشعر. إنّ كميّة المركّبات العضويّة المتأكسدة تكون مُتناسبة طرداً مع كميّة ثنائي كرومات البوتاسيوم المستهلَكة.

يجري التفاعل وفق المعادلة الآتية:

$$(CHO) + Cr_2O_7^{-2}\ H^+ + Cr^{+3} + CO_2 + H_2O$$
$$6Fe^{+2} + Cr^2O_7^{-2} + 14H^+\ 6Fe + 2Cr^{+3} + 7H_2O$$

ب- الأدوات والمواد الكيميائيّة اللازمة: جهاز أكسدة مع مُبرِّد موضوع بداخل سدادة مثلما هو مُبيَّن في الشكل رقم (5-1)، حمض الكبريت مع كبريتات الفضّة ($1LH_2SO_4 + 11gAg_2SO_4$)، محلول مُشعر الفروئين، كرومات البوتاسيوم، محلول من $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ ذو العيار (0.1N).

• تحضير مُشعر الفروئين: يُذاب (1.485g) من الفينانترولين أحادي الماء phenantroline و (0.7g) من $H_2SO_4.5H_2O$ في الماء؛ ثمّ يُستتمّ الحجم إلى ($100cm^3$).



الشكل (5-1): جهاز تحديد الاحتياج الكيميائي للأوكسجين

جـ- الإجراء التجريبي:

يُوضَع في الدورق الموصوف في الشكل (5-1) كميَّة من كبريتات الزئبق وزنها 0.4g و ($20cm^3$) من العيِّنة المفحوصة ويُمزجان جيِّداً. يُضاف بعد ذلك بضع قطع صغيرة من الزجاج و ($10cm^3$) من كرومات البوتاسيوم ذي العيار (0.25N)؛ ثمَّ يُضاف إلى ذلك مع المزج الجيِّد ($30cm^3$) من ($H_2SO_4+Ag_2SO_4$) مع وصل البيشر بالمبرِّد فوراً. يُسخَّن المزيج حوالى ساعتين. بعد أكسدة المركَّبات الموجودة في العيِّنة يُترَك المزيج ليبرد، ثمَّ يُتمَّم الحجم إلى ($150cm^3$) ويُعايَر الفائض عن ثنائي كرومات البوتاسيوم بكبريتات الحديدي والأمونيوم مع إضافة قطرتين من مُشعِر الفروئين.

يجري في الوقت نفسه إجراء تجربة مقارنة (تجربة الشاهد) ويتمُّ ذلك بإضافة المواد السابقة و ($20cm^3$) من الماء المقطَّر.

د- النتائج والحسابات:

يتمُّ حساب الاحتياج الكيميائي للأوكسجين (COD) من العلاقة الآتية:

$$X = (a-b)\times N\times 800/v \ mg/dm^3$$

حيث إنَّ:

X: هي كميَّة كبريتات الحديدي والأمونيوم المستهلَك في مُعايرة دورق المقارنة (تجربة الشاهد).

a: هي كميَّة كبريتات الحديدي والأمونيوم المستهلَك في مُعايرة دورق العيِّنة المدروسة؛ أيْ المراد معرفة قيمة COD لها.

N: عيار محلول كبريتات الحديدي والأمونيوم المستعمَل في التجربة.

5-9- الأوكسجين المنحَلّ Desolved Oxygen

إنَّ المصدر الرئيسي للأوكسجين المُنحَلّ في الماء هو الهواء، ولكن في بعض الحالات تكون عمليَّة التركيب الضوئي للنباتات المائيَّة هي مصدر الأوكسجين. يُعَدُّ محتوى

الأوكسجين المنحَلّ (DO) أحدَ أهمّ المؤشّرات التي تُحدّد نوعيّة الماء، لأنّه المصدر الذي لا غنىً عنه في حياة الأسماك والكائنات الحيّة المائيّة الأخرى. تظهر في أغلب المياه السطحيّة علاقة حيويّة هامّة بين الطحالب المُنتِجة للأوكسجين والبكتريا المستهلِكة للأوكسجين. يتشكّل بنتيجة هذه العلاقة ما يُسمّى الوحل الحيوي slime. يتأثّر وجود الأوكسجين في المياه السطحيّة بأشعّة الشمس؛ حيث تزداد كميّة الأوكسجين المُنحَلّ في الماء في أثناء النهار وتنخفض في أثناء الليل. يُبدي وجود الطحالب في المياه نتحاً في الأوكسجين المُنحَلّ في الماء؛ إلا أنّ كثرته في الماء تُسبّب حادثة الموت البطيء للجسم المائي. فإذا وصلت الطحالب إلى نهاية نموّها تموت وتنتج بتفسّخها كميّةً من المواد العضويّة التي تُعَدّ مصدراً غذائيّاً هامّاً للبكتريات المائيّة. تنمو هذه البكتريات وتتكاثر بمُعدّل أسي نتيجة توافر الغذاء والأوكسجين في الماء، تستهلك بنتيجتها الأوكسجين في الماء. بعد نضوب الغذاء والأوكسجين ينخفض مُعدّل التكاثر ويزداد معه تراكم مُخلّفات البكتريات الميتة، وينعدم بذلك وجود الأوكسجين في الماء.

التجربة (5-5): تحديد الأوكسجين المنحَلّ (DO)

أ- المبدأ النظري للتجربة: يعتمد تحديد الأوكسجين المنحَلّ (DO) على أنّ الأوكسجين الموجود في الماء يؤكسِد في الوسط القلوي هيدروكسيد المنغنيز ثنائي التكافؤ (Mn^{+2}) إلى مُركّبات المنغنيز رباعي التكافؤ (Mn^{+4}). في الوسط الحمضي يتحرّر اليود الحرّ من يوديد البوتاسيوم؛ وتكون كميّته مُعادلةً لمحتوى الأوكسجين في الماء. يجري تعيين اليود بمُعايرته بتيوكبريتات الصوديوم بوجود النشاء؛ كما يتمّ حساب كميّة الأوكسجين الموجود في الماء. توضّح المعادلات الآتية مسار التفاعل:

$$2Mn^{2+} + 4OH^- \rightarrow 2Mn(OH)_2$$
$$2Mn(OH)_2 + O_2 \rightarrow 2MnO(OH)_2$$
$$MnO(OH)_2 + 4H+ \rightarrow Mn^{2+} + 3H_2O$$

$$Mn^{2+} + 2J^- \rightarrow Mn^{2+} + J_2$$
$$J_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2J^-$$

ب- الأدوات اللازمة: قارورة ذات سعة ($250\text{-}300cm^3$)، دورق مُعايرة سعة ($250cm^3$)، ماصّة، سحاحة، بيشر.

جـ- المواد الكيميائيّة اللازمة: مزيج من يوديد البوتاسيوم KJ ومحلول قلوي من كبريتات المنغنيز $MnSO_4.4H_2O$ (يتمّ تحضيرهما بصورة مُنفردة؛ حيث يُحَلّ 700g من KOH أو NaOH في ماء مُقطّر مُحضّر حديثاً؛ كما يُحَلّ 150g من KJ أو NaJ؛ ثمّ يُضاف المحلولين إلى بعضهما ويُتمّم الحجم إلى ليتر واحد)، حمض الكبريت (H_2SO_4)، محلول يوديد البوتاسيوم (10%) يُحفَظ في قارورة زجاجيّة، محلول (0.025N) من ثنائي كرومات البوتاسيوم $K_2Cr_2O_7$، محلول (0.025N) من يودات البوتاسيوم KJO_3، محلول (0.1N) من تيوكبريتات الصوديوم، محلول (0.025N) من تيوكبريتات الصوديوم.

د- الإجراء التجريبي: يُضاف إلى قارورة ذات سعة ($250\text{-}300cm^3$) حاوية على عيّنة الأوكسجين المسحوبة وفق الأسس النظاميّة الخاصّة بأخذ العيّنات مع إدخال نهاية الماصّة تحت سطح السائل ($2cm^3$) من كبريتات المنغنيز (Mn^{2+}) و ($2cm^3$) من المحلول القلوي ليوديد البوتاسيوم. تُغلَق القارورة بهدوء وبحذر بسدادة كي لا تتشكّل فقاعات هوائيّة. يُمزَج مُحتوى الزجاجة جيّداً وبصورة دقيقة وتُترَك في مكان مُعتِم حتى سقوط الراسب إلى الأسفل. يُضاف بعد ذلك ($2cm^3$) من حمض الكبريت مع إدخال نهاية الماصّة تحت سطح السائل، ثمّ تُغلَق القارورة بسدادة دون أن تتشكّل أيّة فقاعات هوائيّة ودون أن يتسرّب السائل. يُؤخَذ من العيّنة $100cm^3$ من المحلول ويُوضَع في دورق مُعايرة سعته $250cm^3$ وتُعايَر فوراً بمحلول يوديد البوتاسيوم (0.025N) حتى يصبح اللون أصفر؛ ثمّ يُضاف $1cm^3$ من النشاء المحضّر حديثاً ويُعايَر بسرعة حتى زوال اللون.

٥- النتائج والحسابات:

1- حساب مُحتوى الأوكسجين في الماء:

يتمُّ حساب محتوى الأوكسجين المنحَلّ في الماء من العلاقة الآتية:

$$X = 0.2 \times a \times v \times 100/(v-b)\ 100mg/L(\%)$$

حيث إنّ:

0.2: هي كميَّة الأوكسجين المعادلة لـ $1cm^3$ من محلول (0.02N) من تيوكبريتات الصوديوم.

a: حجم تيوكبريتات الصوديوم المستخدَم لمعايرة اليود المتحرِّر في $100cm^3$ من العيِّنة.

V: حجم القارورة التي تمّ أخذ عيِّنة المياه لها (cm^3) .

b: حجم المحاليل المضافة من كبريتات المنغنيز والمحلول القلوي ليوديد البوتاسيوم؛ مُقدَّراً بالسنتيمتر المكعب (cm^3) .

2- حساب درجة إشباع الماء بالأوكسجين:

يمكن إعطاء مُحتوى الأوكسجين المنحَلّ في الماء كنسبة مئويَّة في درجة حرارة مُعيَّنة استناداً إلى العلاقة الآتية:

$$Xa = m \times 100/n\%$$

حيث إنّ:

m: هو مُحتوى الأوكسجين؛ مُقدَّراً بالميلي غرام في الليتر (mg/L) .

n: هي كميَّة الأوكسجين الموجودة في ليتر واحد من الماء المقطَّر عند درجة حرارة مُعيَّنة، اللازمة لإشباع الماء بالأوكسجين عند الإغلاق وعند ضغط جوي ($760cm^3$).

وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University

الفصل السادس

الغازات والترموديناميك الكيميائي

GASES AND CHEMICAL THERMODYNAMIC

وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University

وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University

الغازات والترموديناميك الكيميائي

6-1- الغـــازات

تتّصف جزيئات الغاز بحركة عشوائيّة دائمة تتصادم في أثنائها ببعضها وبجدران الوعاء الذي يحتوي عليها؛ وينجم عن اصطدام هذه الجزيئات بالجدران خاصّة الغـــاز الـــتي ندعوها الضغط.

6-1-1- الغاز المثالي Ideal gas

يُعرَّف الغاز المثالي بأنّه الغاز الذي تكون قوى التجاذب ما بين جزيئاته ضعيفة جـــداً ويمكن إهمالها؛ وبصورة عامّة يمكن افتراض جميع الغازات مثاليّة عند الضغط المنخفض ودرجات الحرارة العالية. تكون جزيئات الغاز المثالي بعيدة عن بعضها؛ وهذا ما يجعل الغاز قادراً على التمدُّد وملء الوعاء الموجود فيه، ويكون الحجـــم الكلـــي لجميـــع الجزيئات مُهمَلاً مُقارنةً مع الحجم الذي تُوجَد فيه هذه الجزيئات.

تخضع الغازات المثاليّة لمجموعة قوانين تربط بين حجم كميّة مُعيَّنة من الغاز ودرجـــة الحرارة والضغط. إنّ حجم الغاز المثالي يكون تابعاً للضغط ودرجة الحـــرارة وعـــدد المولات؛ ويمكن التعبير عن ذلك بالعلاقة العامّة الآتية:

$$V = f(P.T.n)$$

يمكن دراسة قوانين الغازات المثاليّة بدراسة تأثير مُتحوِّلٍ ما في حجم الغاز مع تثبيـــت المتحوِّلات الأخرى.

6-1-1-1- قانون بويل وماريوط

يدرس هذا القانون تأثير الضغط في حجم الغاز عند ثبات درجة الحرارة وعدد مولات هذا الغاز، وينصُّ قانون بويل وماريوط على مايلي: يتناسب حجم الغاز عكساً مـــع الضغط الواقع عليه عند ثبات درجة الحرارة وعدد المولات أي:

$$V \sim \frac{1}{P}$$

$$V = \text{const}\frac{1}{P}$$

لنفرض أننا أخذنا (12) ليتراً من غاز تحت ضغط جو واحد (1atm.) وعند درجة حرارة ثابتة. فإذا غيّرنا الضغط الواقع على هذه الكميَّة من الغاز؛ بحيث يكون (2,3,4,6atm.) وقسنا الحجم عند كلّ ضغط من هذه الضغوط لوجدنا أنّه يساوي (2,3,4,6L) ووجدنا أنّ جداء الضغط بالحجم في كلّ حالة يساوي 12. وهكذا نجد أنّه عند ثبات درجة الحرارة فإنّ جداء الضغط والحجم لكتلة مُعيَّنة من غاز مثالي يساوي مقداراً ثابتاً هو:

$$PV = \text{constant} \qquad (6\text{-}1)$$

6-1-1-2- قانون شارل أو قانون غي لوساك

لقد وجد شارل أنّ حجم كتلة مُعيَّنة من الغاز يزداد بارتفاع درجة الحرارة عند ضغطٍ ثابت، وأنّه عند ثبات الضغط فإنّ حجم كميَّة مُعيَّنة من غاز مثالي يزداد بمقدار $\frac{1}{273}$ من حجمه الأصلي؛ وهو في الدرجة صفر سيلسيوس عندما ترتفع درجة حرارته بمقدار درجة سيلسيوس واحدة. بفرض أنّ حجم الغاز عند الدرجة صفر سيلسيوس هو (V_0) وحجم الغاز عند الدرجة (t) سيلسيوس هو (V)؛ فإنّ حجمه النهائي عند الدرجة (t) سيلسيوس يساوي حجمه الأصلي مُضافاً إليه الزيادة الناجمة عن تسخينه؛ وبذلك يصبح حجمه النهائي:

$$V = V_0 + \frac{V_0 t}{273}$$

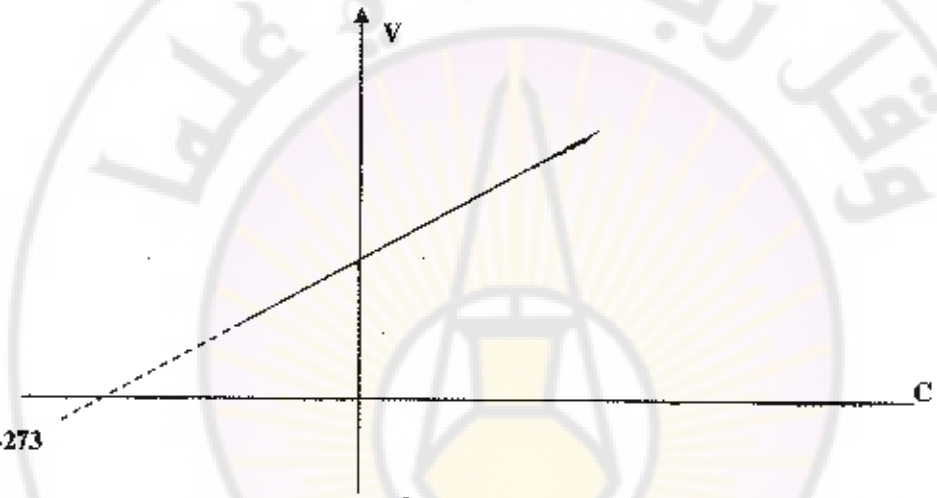
$$V = V_0\left(\frac{t+273}{273}\right)$$

$$V = V_0\frac{T}{T_0}$$

$$\frac{V}{T} = \frac{V_0}{T_0} \quad (6-2)$$

ولكن T_0, V_0 هما مقداران ثابتان؛ ومنه: $V = const \times T$

أي إنّ حجم كتلة مُعيَّنة من غاز مثالي عند ضغطٍ ثابت يتناسب طرداً مع الحرارة المُطلقة. يُبيِّن الشكل (6-1) تغيُّرات حجم الغاز مع تغيُّر درجة الحرارة عند ضغطٍ ثابت.



الشكل (6-1): تغيُّرات حجم الغاز مع تغيُّر درجة الحرارة عند ضغط ثابت

وبالمقابل فقد وجد غي لوساك أنّه عند ثبات حجم كميّة مُعيَّنة من غاز مثالي فإنّ الضغط يتغيَّر بمقدار $\frac{1}{273}$ من ضغطه الأصلي عند درجة الحرارة صفر سيلسيوس فيما لو ارتفعت درجة الحرارة بمقدار درجة واحدة؛ وبفرض أنّ ضغطه الأصلي عند درجة الحرارة صفر سيلسيوس هو (P_0)؛ وعند تسخين الغاز إلى درجة الحرارة (t) سيلسيوس يصبح ضغطه (P)؛ فإنّ الضغط النهائي يُحسَب من العلاقة الآتية:

$$P = p_0 + \frac{p_0 t}{273} = p_0 \frac{T}{T_0}$$

$$\frac{P}{T} = \frac{p_0}{T_0} \quad (6 - 3)$$

ومنه:

$$P = \text{const}\ T$$

أي إنّ ضغط كميّة مُعيّنة من غاز مثالي عند حجم ثابت يتناسب طرداً مع درجة الحرارة المطلقة.

6-1-1-3- قانون أفوغادرو

ينصّ هذا القانون على أنّ الحجوم المتساوية من الغازات المختلفة عند الشروط نفسها من درجة الحرارة والضغط تحتوي على العدد نفسه من الجزيئات. فالليتر الواحد من غاز الهيدروجين يحتوي على العدد نفسه من الجزيئات التي يحتوي عليها ليتر واحد من غاز الكلور، أو أيُّ غاز آخر عند الشروط نفسها من درجة الحرارة أو الضغط. يبلغ حجم مول واحد من أيّ غاز مثالي في الشروط النظاميّة من الضغط والحسرارة 22.4 ليتراً؛ وبحسب قانون أفوغادرو فإنّ عدد الجزيئات الحقيقيّة في المول الواحد لجميع الغازات يُساوي عدداً ثابتاً يُسمّى ثابت أفوغادرو؛ وقد تبيّن أنّ مولاً واحداً من أيّ غاز يحتوى على 6.023×10^{23} جزيء حقيقي. كذلك فإنّ زيادة عدد مولات غاز ما عند الشروط نفسها من الضغط والحرارة يؤدّي إلى زيادة حجمه؛ أي:

$$V \sim n$$

$$V = \text{const}$$

6-1-1-4- قانون الغازات العام

يدرس هذا القانون تحوُّل حجم كميّة مُعيّنة من غاز مع تغيُّر درجة الحرارة والضغط؛ فإذا كان عدد من مولات الغاز مُساوياً n مول، فبحسب قانون أفوغادرو يكون حجم الغاز مُتناسباً تناسباً طرديّاً مع عدد مولاته؛ أي: $V \sim n$ كذلك فإنّ حجم الغاز يتناسب عكساً مع الضغط الواقع عليه بحسب بويل وماريوط؛ أي:

$$V \sim \frac{1}{P}$$

ويتناسب حجم الغاز طرداً مع درجة الحرارة بحسب قانون شارل.

بناءً على ذلك فإنّ حجم الغاز يتناسب عكساً مع ضغطه وطرداً مع درجة الحرارة المطلقة وعدد المولات؛ أي:

$$V \sim \frac{1}{P} nT$$

وبذلك فمن أجل المساواة يكون:

$$V = const \frac{nT}{P}$$

$$PV = const\, nT$$

يُرمَز للثابت بالرمز R ويُدعَى ثابتَ الغازات العام؛ ومنه تصبح معادلة الحالة:

$$PV = nRT \qquad (6\text{-}4)$$

لقد تمّ في الجزء النظري من كتاب الكيمياء العامّة حساب قيمة ثابت الغازات العام استناداً إلى العلاقة السابقة في عدّة واحدات هي الآتية:

$$R = \frac{PV}{nT} = 0.082 L.atm\, K^{-1} mol^{-1}$$

$$R = 8.314 \times 10^{7} erg K^{-1} mol^{-1}$$

$$R = 8.314 J\ K^{-1} mol^{-1}$$

$$R = 1.98 cal\, K^{-1} mol^{-1}$$

حيث إنّ: $1cal = 4.18J$، و: $1J = 10^{7}\ erg$

6-1-1-5- كثافة الغاز المثالي

يُعطَى عدد مولات الغاز بالعلاقة: $n = \frac{m}{M}$

m: كتلة الغاز (g)

M: الكتلة الجزيئيّة الغراميّة للغاز (كتلة مول واحد).

وبالتعويض في العلاقة: $PV = nRT = \frac{m}{M} RT$

إلا أنّ كثافة الغاز تساوي: $d = \frac{m}{V}$

ومنه يمكن حساب كثافة الغاز من العلاقة الآتية:

$$d = \frac{P.M}{RT} \quad (6-5)$$

6-1-1-6- قانون دالتون في الضغوط الجزئيّة

ينصُّ هذا القانون على أنّ الضغط الكلي لمزيج مُؤلّف من عدّة غازات يُساوي مجموع الضغوط الجزئيّة للغازات المؤلّفة له؛ أي إنّ الضغط الكلي لمزيج مُؤلّف من غازين هما الغاز A والغاز B يُعطَى بالمعادلة الآتية:

$$P_t = P_A + P_B$$

عدد مولات المزيج الغازي الكلي:

$$n = n_A + n_B$$

$$Pi = P_t \, Xi \quad (6-6)$$

P_i: الضغط الجزئي لغاز في المزيج الغازي

X_i: الكسر المولي لغاز في المزيج الغازي

P_t: الضغط الكلي للمزيج الغازي

6-2- تطبيقات المبدأ الأول في الترموديناميك (الكيمياء الحرارية)

يُفسِّر المبدأ الأول في الترموديناميك تحوُّلات الطاقة في التفاعلات الكيميائيّة؛ حيث ينصُّ المبدأ الأول في الترموديناميك على أنّه عند تحوُّل طاقة من نوعٍ ما، تظهر طاقة مُكافِئة من نوعٍ آخر. يترافق كلُّ تفاعل كيميائي بتغيُّرات في الطاقة، وتمتلك الجملة الكيميائيّة طاقة داخلية يُرمَز لها بـ U، وتتغيَّر الطاقة الداخليّة في أثناء التفاعل بمقدار مُعيَّن يُرمز إليه بالعلاقة:

$$\Delta u = (u_2 - u_1)$$

لا تتعلّق قيمة هذا التغيُّر بالطريق الذي تسلكه الجملة؛ وإنّما يتعلّق بالحالة الابتدائيّة والحالة النهائيّة للجملة. تظهر تحوُّلات الطاقة الداخليّة على شكل حرارة وعمل

استناداً إلى ذلك يمكن كتابة النصّ الرياضي للمبدأ الأول في الترموديناميك على الشكل الآتي:

$$du = dQ + dW \qquad (6\text{-}7)$$

حيث إنّ: Q هي كميّة الحرارة، W هو العمل.

إنّ العمل يساوي القوّة مضروبةً بالانتقال، ويمكن التعبير عن القوّة في التفاعلات الكيميائيّة من خلال الضغط P ومن الانتقال من خلال تغيُّر الحجم dv؛ وبالتالي يمكن التعبير عن العمل بالعلاقة:

$$dW = -pdV$$

يمكن كتابة العلاقة بالشكل الآتي:

$$du = dQ - pdV \qquad (6\text{-}8)$$
$$dQ = du + pdV$$

إنّ تغيُّرات الحجم عند حجمٍ ثابت تساوي الصفر وبالتالي فإنّ:

$$dQ_v = du$$

أي إنّ تغيُّرات الطاقة الداخليّة التي تحصل عند حجمٍ ثابت تساوي التغيُّر في كميّة الحرارة (الفعل الحراري Thermal effect).

تجري مُعظم التفاعلات الكيميائيّة تحت ضغطٍ ثابت؛ وفي هذه الحالات تُقاس تغيُّرات الانتالبيه (أو المحتوى الحراري dH) بدلاً من تغيُّرات الطاقة الداخليّة. تُعرَّف الانتالبيه H من العلاقة الآتية:

$$H = u + PV$$

وبالتالي فإنّ تغيُّرات الانتالبيه:

$$dH = H + d(pv)$$
$$dH = du + pdv + vdp$$

وعند ضغط ثابت فإنّ: $dP = 0$؛ وبالتالي فإنّ:

$$dH = du + pdv$$

ومن العلاقة (2) $du + pdv = dQ$ وعند ضغط ثابت فإنّ: $dH = dQ_p$.

عند إجراء التفاعلات الكيميائيّة عند ضغط ثابت تُقاس تغيُّرات الانتالبيه من تغيُّرات كميّة الحرارة. فتكون تغيُّرات ΔH سالبة في التفاعلات الناشرة للحرارة وموجبة في التفاعلات الماصّة للحرارة؛ غير أنّ هذه القيمة السالبة أو الموجبة لتغيُّرات الانتالبيه لا تُحدِّد اتجاه سير التفاعل (تلقائي أو غير تلقائي)؛ في حين يُعطي المبدأ الثاني في الترموديناميك صورةً قاطعةً عن تلقائيّة هذا التفاعل أو عدم تلقائيّته. فمن تغيُّرات الطاقة الحرّة القياسية ΔG° نستطيع الاستدلال فيما كان هذا التفاعل تلقائيّاً أم لا؛ حيث إنّ:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta A^\circ$$
$$\Delta G^\circ = -RT\ln k \qquad (6\text{-}9)$$

فإذا كانت ΔG° سالبة كان التفاعل تلقائيّاً؛ أمّا إذا كانت ΔG° موجبة فالتفاعل عندها يكون غير تلقائي.

6-3- بعض التجارب في الغازات

التجربة (6-1): قياس الكتلة المولّيّة لغاز

أ- المبدأ النظري للتجربة: إنّ الغاية من هذه التجربة هو قياس حجم ووزن عيّنة من غاز ثنائي أوكسيد الكربون CO_2، ثمّ تطبيق هذه القيم التي حصلنا عليها في تعيين الكتلة المولّيّة.

* تمهيد: زِنْ دورقاً جافّاً ونظيفاً مملوءاً بالهواء، ثمّ زِنه بعد ذلك وهو مملوء بثنائي أوكسيد الكربون CO_2. تستطيع الحصول على حجمه عن طريق ملء الدورق بالماء وإعادة وزنه؛ كما تستطيع بالاستعانة بكثافة الهواء حساب وزن الهواء الذي يملأ الدورق واستخدام هذا الوزن في معرفة وزن الدورق الفارغ ووزن ثنائي أوكسيد

الكربون؛ حيث تُستخدَم بعد ذلك مُعادلة الغاز المثالي لتحديد الكتلة الجزيئيَّة لغـــاز ثنائي أو كسيد الكربون.

ب- الأجهزة والأدوات اللازمة:

- دورق حجم سعة ($100cm^3$) جاف ومُزوَّد بغطاء.
- ميزان قياسي مُعَدٌّ لحمل الدورق الحجمي ولوزنه.
- يزن ما يزيد عن 100g بدقَّة تبلغ 0.001g.
- يزن ما يزيد عن 200g بدقَّة تبلغ 0.1.
- أسطوانة تحتوي على ثنائي أوكسيد الكربون أو مُولِّد لثنائي أوكسيد الكربون.
- أنبوب صبيب يبلغ طوله ($20-30cm^3$).
- أنبوب مطّاطي يبلغ طوله ($30-90cm^3$)، يصل بين أســطوانة الغـــاز وأنبـــوب الصبيب.
- مقياس حرارة يقيس من (0-100) درجة سيلسيوس
- بارومتر

جـ- الإجراء التجريبي:

1- اتَّبِعْ إرشادات الأستاذ المشرف على جلسة العملي بخصوص تشغيل الأســطوانة؛ فهناك بعض الصمَّامات التي يُحظَّر لمسها. كما أنَّه من الممكن استبدال أسطوانة الغاز باستخدام مُولِّد غاز ثنائي أوكسيد الكربون الذي يُزوِّدك بغاز نقي من بخَّاخة الحمض ويُجفِّفه لك قبل استخدامه مرةً ثانيةً. لابدَّ من الاستفسار عن هذه الأمور من أستاذك المشرف.

2- زِنْ دورقاً حجميًّا جافّاً مع غطاء إلى مـــا يقـــرب (0.001g). دوِّن الـــوزن في الجدول الخاص بالنتائج (6-1).

3- انزع الغطاء وضعْ أنبوب الصبيب الزجاجي القادم من اسطوانة غاز ثنائي أوكسيد الكربون أو المولِّد حتى يصل إلى قعر الدورق. افتح الصمَّام ودع الغاز يمرُّ مدةً لا تقلُّ عن الدقيقة. ابقِ الدورق شاقولياً دوماً دون تمييل.

4- انزع أنبوب الصبيب ببطء، وأغلق الدورق بسرعة بالغطاء وأغلق الصمَّام الذي على الأسطوانة أو المولِّد.

5- زِن الدورق مرَّةً ثانيةً والغطاء عليه حتى أقرب 0.001g.

6- أعِد الخطوات (3،4،6) وتأكَّد من عدم حدوث أيِّ تغيُّر في الوزن؛ أي تأكَّد من أنَّ ثنائي أوكسيد الكربون قد حلَّ بالفعل محلَّ الهواء الذي في الدورق. في حال عدم حدوث ذلك أعِد الخطوات ثانيةً إذا كان ذلك ضرورياً حتى الحصول على وزن ثابت.

7- املأ الدورق بالماء وضع الغطاء حتى يتمَّ طرد أيِّ زيادة في الماء. جفِّف الدورق من الخارج وهو مملوء بالماء على ميزان قوي إلى أقرب 0.1g.

8- راقب درجة حرارة الغرفة والضغط الجوي.

9- دوِّن النتائج في الجدول (6-1)

الجدول (6-1): النتائج المستحصَل عليها في التجربة (6-1)

وزن الدورق مملوءاً بالهواء	(g)
وزن الدورق مملوءاً بـ CO_2	(g)
وزن الدورق مملوءاً بالماء	(g)
درجة حرارة الغرفة	درجة سيلسيوس
الضغط الجوي	ميليمتر زئبقي
كثافة الهواء في شروط التجربة	(g/cm^3)

يُبيِّن الجدول (6-2) قيم كثافة الهواء في شروط مُختلفة من الضغط ومن درجة الحرارة. في حال عدم تطابق الشروط المتوافرة في المخبر مع أيٍّ من القيم الواردة في الجدول فما على الطالب إلا أن يُقدِّر القيمة المناسبة.

الجدول (6-2): كثافة الهواء من أجل قيم مُختلفة من الضغط ودرجات الحرارة؛ مُقدَّراً بالغرام في السنتيمتر الواحد (g/cm^3)

ملم زئبقي	15°C	17°C	19°C	21°C	23°C	25°C
740	0.00119	0.00119	0.00118	0.00117	0.00116	0.0015
750	0.00121	0.00120	0.00119	0.00119	0.00118	0.00117
760	0.00123	0.00122	0.00121	0.00120	0.00119	0.00119
770	0.00124	0.00123	0.00123	0.00122	0.00121	0.00120
780	0.00126	0.00125	0.00124	0.00123	0.00122	0.00122

جـ- الحسابات:

لابدَّ من حساب كتلة ثنائي أوكسيد الكربون CO_2 من نتائج التجربة قبل استخدام معادلة الغاز المثالي: $PV = \frac{m}{M}RT$. أمَّا خطوات الحسابات فهي كالآتي:

1- حجم الدورق (من وزن الماء وكثافته)

2- وزن الهواء الذي في الدورق.

3- وزن الدورق الفارغ ذي الغطاء (أي الخالي من الهواء).

4- وزن ثنائي أوكسيد الكربون الذي في الدورق.

5- الكتلة المولية لثنائي أوكسيد الكربون.

التجربة (6-2): تعيين ثابت أفوغادرو

أ- مُقدِّمة نظريَّة: إنَّ الغاية من هذه التجربة هي تعيين قيمة ثابت أفوغادرو ومقارنة القيمة التي حصلنا عليها مع القيمة الحقيقيَّة لثابت أفوغادرو.

عندما نسكب محلولاً من حمض الزيت $C_{17}H_{33}COOH$ (حمض مقرون 9-أوكتاديسينوئيك) في البنتان على سطح الماء، يتبخّر البنتان مُخلّفاً وراءه طبقةً مسن حمض الزيت ذات ثخن تبلغ سماكته، سماكة جزيئاً واحداً من حمض الزيت؛ لهذا السبب أُطلِق على هذه التجربة اسم تجربة (الطبقة أحادية الجزيء). يُستخدَم لقياس المساحة السطحيّة حلقة من الشعر أو خيط من القطن اللذين يقومان بالإحاطة بحمض الزيت إحاطةً تامّة. نستطيع الحصول على قيمة دقيقة ومعقولة عن ثابت أفوغادرو عن طريق وضع افتراضات مُحدَّدة بخصوص شكل الجزيء وطريقة توضُّعه على السطح.

تنقسم هذه التجربة إلى شقّين؛ حيث يجري في الشقّ الأول فحص الماصّة والتعرُّف على حجم القطرة المأخوذة من المحلول، بينما يجري في الشقّ الثاني تحديد عدد القطرات التي تمّ تقطيرها حتى امتلأت الحلقة بطبقة من جزيئات حمض الزيت.

ب- الأجهزة والأدوات اللازمة: مقياس مُدرَّج سعة ($10cm^3$)، قطّارة تساعد في الحصول على قطرات صغيرة، حوض، خيط من القطن يبلغ طوله (40-50cm).

ج- المواد اللازمة: فازلين، محلول حمض الزيت في البنتان ($0.05cm^3$) من حمض الزيت في الليتر.

• تحذيرات بخصوص المخاطر:

إنّ البنتان قابل للاشتعال بشدّة، كما أنّ استنشاقه مؤذٍ؛ لذا على الطالب التقيُّد بما يلي:

1- إبقاء الغطاء على الزجاجة عند عدم الاستعمال.

2- إبقاء السائل بعيداً عن اللهب.

د- الإجراء التجريبي:

1- املأ القطّارة بمحلول من حمض الزيت وقطّر هذا المحلول قطرةً، قطرةً في مقياس مُدرَّج سعة ($10cm^3$).

2- قمْ بعدِّ القطرات اللازمة حتى تصل القراءة إلى ($1cm^3$).

3- دوِّن نتائجك في الجدول (6-3)

الجدول (6-3): نتائج التجربة (6-2)

عدد القطرات الواجب تقطيرها حتى تشكل $1cm^3$ من المحلول	عدد القطرات التي تم نقلها والتي تشكل طبقة أحادية الجزيئة.	نصف قطر الطبقة الأحادية الجزيئة.

4- اربطْ خيط القطن على شكل عقدة ثنية الشراع في الشكل (6-2) عوضاً عن عقدة قصيرة؛ بحيث تُشكِّل دائرة مُسطَّحة. قُصَّ نهايات الأطراف بصورة تامَّة.

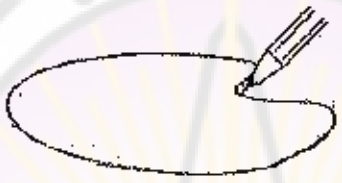
الشكل (6-2)

يُفضَّل استخدام الشعر الطبيعي في هذه التجربة كونه لا يحتاج إلى تزييت، لكن عند استخدام الخيط فلا بدَّ من تزييته بلطف بالفازلين على طول الخيط للتأكُّد من عدم ترك أيِّ جزء من أجزاء الخيط دون تزييت. مرِّر أصابعك عدَّة مرَّات قبل أن تجفَّ الكميَّة الزائدة.

5- املأ الحوض بالماء واجعل الدائرة تطفو على سطحه؛ مع التأكيد على ضرورة أن يمسَّ كامل محيط هذه الدائرة سطحَ الماء. تحرَّ عن ظهور أيِّ قطرة (ارتفاع السطح) أو

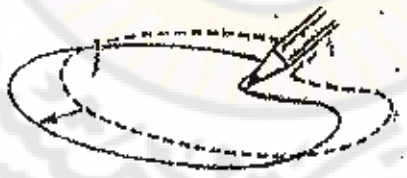
انغمار (انخفاض عن السطح) وحرّك مُستخدماً قضيباً زجاجيّاً نظيفاً أو رأس قلم رصاص داخل السطح.

6- أضف (مُستخدماً الماصّة نفسها) محلول حمض الزيت، قطّر بلطف داخل الدائرة حتى تمتلئ تماماً. سوف ترى على الأغلب أنّ الأنشوطة تتمدّد مُشكّلةً دائرةً في البدء، تعود بعدها إلى الانكماش. قبل أن يتمّ امتلاء الأنشوطة، فإنها تعطي عندما يتمّ تحريكها من الخارج بقلم رصاص الشكل (6-3) الآتي:



الشكل (6-3)

عندما تمتلئ الأنشوطة، فإنّها سوف تنسزاح عبر السطح لتنبعج (تتشوّه) بشكل ضئيل جداً عندما يتمّ دفعها باستخدام قلم رصاص كما في الشكل (6-4):



الشكل (6-4)

قمْ بعدّ القطرات المطلوبة والكافية -حتى تمتلئ الأنشوطة ودوّن ذلك على جدول النتائج.

7- قسْ قطر الأنشوطة وأكمل ملء جدول النتائج.

8- إذا توافر لديك الوقت الكافي، أعد كامل الإجراء؛ لكن مع مراعاة استخدام شعر أو خيط حديدين؛ ولابدَّ من غسل الحمض بـ مرة جيِّدة لضمان الحصول على سطح نظيف.

الحسابات:

1- احسب حجم القطرة التي تمَّ تقطيرها من القطّارة باستخدام القيمة التي وردت في الجدول (6-3) للنتائج

حجم قطرة واحدة = cm^3

2- احسب حجم حمض الزيت الموجود في قطرة واحدة من المحلول من القطّارة؛ مع العلم أنَّ $1000cm^3$ من هذا المحلول يحتوي على $0.05cm^3$ من حمض الزيت.

حجم حمض الزيت الموجود في قطرة واحدة = cm^3

3- احسب حجم حمض الزيت الذي تمَّ تقطيره لتشكيل طبقة أحاديَّة الجزيئة؛ وهـذا يعني:

حجم حمض الزيت الذي قطرة واحدة X عدد القطرات المطلوبة

حجم حمض الزيت

الذي يوجد في طبقة = cm^3

أحاديَّة الجزيئة.

4- احسب المساحة السطحيَّة لطبقة حمض الزيت:

المساحة = $\frac{\pi d^2}{4}$ = cm^3

5- أصبح حجم حمض الزيت معلوماً (3) كذلك المساحة السطحيَّة المغطّاة من (4) وهذا يجعل حساب ثخن الطبقة سهلاً حيث إنَّ:

الحجم = السطح × الثخن

6- احسب حجم جزيء حقيقي واحد من حمض الزيت على افتراض أنّه يُشكّل مُكعباً يساوي كلُّ جانب من جوانبه ثخنَ هذه الطبقة.

حجم جزيء حقيقي واحد = cm^3

الشكل (6-5)

7- احسب حجم جزيء مُعطَسيٍّ من حمض الزيت والذي تبلغ كثافته ($0.890g/cm^3$) وكتلته الجزيئيّة 282g/mole.

8- احصل على ثابت أفوغادور بتقسيم حجم كلّ مول على حجم جزيء حقيقي:

جزيء حقيقي/ مول = L

6-4- بعض التجارب الخاصّة بتطبيقات المبدأ الأول في الترموديناميك

التجربة (6-3): تعيين طاقة تشكيل جزيئة غراميّة من الماء الأوكسجيني من العناصر المكوّنة له عن طريق قياس الحرارة عند تفكّكه إلى عناصره

أ- المبدأ النظري للتجربة: تُعرَّف طاقة التشكيل القياسيّة ΔH_f^0 لمركّب ما بأنّها كميّة الحرارة الناتجة أو اللازمة لتشكيل مول واحد منه؛ بدءاً من عناصره الأوليّة عند الشروط القياسيّة من الضغط والحرارة؛ أي (T=298K,P=1atm). إنّ عنصريْ الهيدروجين والأوكسجين لا يتّحدان مع بعضهما ببساطة لتشكيل الماء الأوكسجيني؛ لذلك يجب اعتماد طريق آخر من أجل الحصول على حرارة تشكيل جزيئة غراميّة واحدة (1mol) من الماء الأوكسجيني، استناداً إلى الافتراضات الآتية:

$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O_2 \qquad \Delta H_1 = 2x\ KJ$$

$$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2 \qquad \Delta H_2 = 2y\ KJ$$
$$2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2 \qquad \Delta H_3 = 2\times285.5KJ$$

حيث إنّ:

x: طاقة تشكيل مول واحد من الماء الأوكسجيني.

y: طاقة تفكُّك مول واحد من الماء الأوكسجيني إلى الماء والأوكسجين.

68.3: طاقة تفكُّك مول واحد من الماء.

وبحسب قانون انحفاظ الطاقة، فإنّ تبدُّلات (ΔH) في التفاعلات الثلاثيّة السابقة هي الصفر؛ أي إنّ:

$$2x + 2y + 2\times285.5 = 0$$

تُحسَب قيمة y تجريبيًّا ثمّ تُحسَب قيمة x:

$$X = -y - 285.5$$

ب- الأجهزة والأدوات اللازمة: زجاجة مِسعر (ترمس) بسدادة ذات ثقبين، مقياس حرارة مُدرَّج بأعشار التدريجة، مقياس مُدرَّج سعة ($500cm^3$)، كأس زجاجيَّة سعة ($500cm^3$)، مقياس مُدرَّج سعة ($100cm^3$)، قضيب تحريك زجاجي، مِلعقة معدنيَّة (سباتيولا).

جـ- المواد اللازمة: محلول ماء أوكسجيني بتركيز (3%) وزناً، أوكسيد المنغنيز (MnO_2).

د- الإجراء التجريبي:

1- يُؤخَذ ($100cm^3$) من محلول الماء الأوكسجيني بوساطة المقياس المدرَّج، وتُوضَع في المِسعر ويُضاف إليها ($700cm^3$) من الماء فيصبح الحجم ($800cm^3$)؛ ويمكن استعمال حجوم أخرى من الماء الأوكسجيني والماء وفقاً لتعليمات الأستاذ المشرف على الجلسة.

2- يُملأ الحوض الزجاجي بالماء؛ بحيث يبقى سطح الماء أدنى من سطح الحوض بحوالى ($5-10cm^3$)، ويُملأ المقياس المدرَّج بالماء حتى الفوَّهة العلويَّة تماماً وتوضَع راحة اليد على تلك الفوَّهة؛ بحيث تسدُّها بإحكام ويُقلَب المقياس المدرَّج رأساً على عقب وتُغطَّس في الحوض الزجاجي، ثمَّ تُثبَّت بوساطة الحامل المعدني، كما هو مُبيَّن في الشكل (6-6).

3- تُسَدُّ فوَّهة المِسعر بالسدادة ذات الفتحتين (يوضَع في الفتحة الأولى مقياس الحرارة، بينما يصعد من الفتحة الأخرى أنبوب زجاجي). إنَّ مقياس الحرارة مُثبَّت ضمن السدادة؛ بحيث يستطيع الطالب قراءة درجات الحرارة مباشرةً من القسم العلوي (فوق السدادة)، ويكون القسم السفلي لهذا المقياس (بحسب الشروط المعطاة في التجربة) مغموساً في المحلول حتى إغلاق السدادة مع مراعاة عدم رفع أو تنزيل هذا المقياس المدرَّج مُطلقاً.

4- تُقرَأ درجة الحرارة الابتدائيَّة لمحلول الماء الأوكسجيني، ثمَّ يُضاف بعد ذلك حوالى (2mg) من ثنائي أوكسيد المنغنيز MnO_2؛ علماً أنَّ ثنائي أوكسيد المنغنيز لا يدخل في التفاعل وإنَّما يعمل كوسيط كيميائي حتى يتمَّ تفكُّك الماء الأوكسجيني إلى عناصره.

5- تُقرَأ درجة حرارة المحلول عندما يصبح حجم الأوكسجين (50، 100، 150، 200، 250، 300، 350، 400، 450، $500cm^3$) تباعاً؛ بحيث تُقرَأ كلُّ $50cm^3$. تنتهي التجربة عندما تصل درجة الحرارة إلى حدٍّ لا يظهر فيه أيُّ ارتفاع فيه بالعين المجرَّدة.

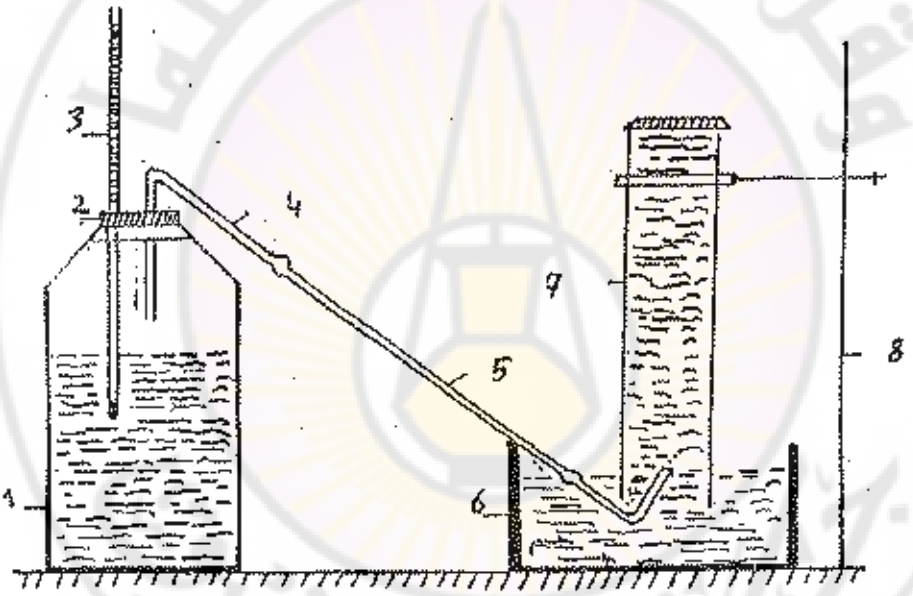
6- تُقرَأ درجة حرارة المخبر والضغط الجوي وتُسجَّل في جدول النتائج الذي يُبيِّن تغيُّرات درجة الحرارة من لحظة بدء التفاعل (أي اللحظة التي يكون فيها حجم

الأوكسجين الناتج مُساوياً الصفر) وحتى نهاية التجربة (ثبات درجة الحرارة والحجم الناتج للأوكسجين).

ه- النتائج والحسابات: تُرتَّب نتائج التجربة في الجدول الآتي:

الجدول (6-4): نتائج التجربة

حجم O_2 الناتج (cm^3)	0	50	100	150	200	300	...	....
T=t+273K								



الشكل (6-6)

1- مسعر
2- سدادة ذات ثقبين
3- ميزان درجة حرارة
4- أنبوبة زجاجيَّة معقوفة
5- أنبوب مطاطي
6- حوض زجاجي
7- مقياس مُدرَّج
8- حامل معدني

إنَّ الحجم النهائي للأوكسجين الناتج في المقياس المدرَّج عند انتهاء التجربة (V) جرى قياسه في شروطٍ مُعيَّنة من درجة حرارة المخبر (T) وضغط جسوي في أثناء التجربة (P) ينبغي أخذها بالحسبان؛ وعليه يُحسَب حجم الأوكسجين المنطلق هذا في الشروط النظاميَّة من العلاقة الآتية:

$$V_0 = \frac{PVT_0}{P_0T}$$

حيث إنَّ:

V_0: حجم الغاز في الشرطين النظاميين (مُقدَّراً بالليتر L).

V: حجم الغاز في شروط التجربة (مُقدَّراً بالليتر L).

P_0: الضغط النظامي ويُساوي 760 ملم زئبقيًّا (760mm Hg) .

P: الضغط الجوي في أثناء التجربة (mm Hg).

T_0: درجة الحرارة النظاميَّة المطلقة (273K).

T: درجة حرارة المخبر المطلقة (t+273).

بعد معرفة حجم الغاز المنطلق في الشرطين النظاميين (V_0) يُحسَب عدد الجزيئات الغراميَّة من الأوكسجين الناتج؛ وذلك بتقسيم (V_0) على حجم الجزيئة الغراميَّة في الشرطين النظاميين (أي على 22,4 ليتر):

$$n = \frac{V_0}{22,4}$$

حيث إنَّ (n) هو عدد جزيئات الأوكسجين الغراميَّة الناتجة.

تُحسَب كميَّة الحرارة الناتجة عن التفاعل (تفكُّك الماء الأوكسجيني) بافتراض أنَّ السعة الحراريَّة للجهاز مُهمَلة من العلاقة الآتية:

$$Q = m \times C \times \Delta T$$

حيث إنَّ:

m: كتلة الماء الأوكسجيني المبدَّد في المِسعر؛ مُقدَّراً بالكيلوغرام (kg).

C: الحرارة النوعيَّة للمحلول؛ وتُساوي: $(4.186\frac{KJ}{kg.T})$

ΔT: التغيُّر الحاصل في درجة الحرارة عند إجراء التفاعل؛ وهو الفرق بين درجة الحرارة النهائيَّة ودرجة الحرارة الابتدائيَّة للتفاعل (K).

بتبديل قيم (m) و (C) بالعلاقة السابقة ينتج:

$$Q = 0.8 \times 4.18 \times \Delta T$$

وتكون كميَّة الحرارة المنتشرة لدى تكوين جزيئة غراميَّة واحدة من الأوكسجين:

$$\Delta H = -m \times 4.18 \frac{\Delta T}{n} \text{ Kj/mol}$$

ملاحظة هامَّة: لقد وضعت إشارة الناقص (-) في العلاقة السابقة لأنَّ تفاعل تفكُّك الماء الأوكسجيني هو تفاعل ناشر للحرارة؛ وهذا ما يلاحظه الطالب تجريبيًّا في المخبر؛ ومن الواضح أنَّ قيمة تغيُّر الانتاليبه (ΔH) هذه تساوي (2yKj) بحسب مُعادلات التفاعل المذكورة في المبدأ النظري؛ ومنه:

$$Y = \frac{\Delta H}{2} \text{kj/mol}$$

$$x = -y - 285.5$$

من مُجمَل الدراسة السابقة يمكن استنتاج العلاقة الآتية لحساب x مباشرةً من القيم الثابتة ومن القيم الناتجة عن التجربة؛ أي:

$$X = \frac{11.2 \times 4.18 \times m \times T \times P_0 \times \Delta t}{P \times V \times T_0} - 285.5$$

حيث إنَّ:

m: كتلة الماء الأوكسجيني الممدَّد الموجود في زجاجة المسعر (kg)

T: درجة حرارة المخبر المطلقة (T =t+273)

P_0: الضغط الجوي النظامي؛ ويُقدَّر بالميلي متر زئبقي (760mmHg)

ΔT: الفرق بين درجتيْ الحرارة الابتدائيَّة والنهائيَّة للتفاعل (K)

P: الضغط الجوي في أثناء التجربة ويُقدَّر بالميلي متر زئبقي (mmHg)

V: حجم الأوكسجين الناتج في أثناء التجربة ويُقدَّر بالليتر (L)

T_0: درجة الحرارة النظامية المطلقة وتساوي (273K)

التجربة (4-6): استخدام قانون هِس (2)

أ- المبدأ النظري للتجربة: إنَّ الغاية من هذه التجربة هي تحديد تغيُّر انتالبيه التفاعل:

$$CuSO_4 + 5H_2O \rightarrow CuSO_4 . 5H_2O$$

صلب سائل صلب

لمَّا كان $CuSO_4$ الصلب بطيء الانحلال و ΔH° صغيرة؛ فمن الأفضل إجراء هذه التجربة في مسعر (**ترمس**). مع ذلك فإنَّ للمسعر سعةً حراريَّةً يمكن قياسها، لـذلك لابدَّ من تحديدها قبل إجراء التجربة.

لحساب تغيُّرات الانتالبيه المطلوبة، نطبِّق حسابين من حسابات (حـرارة المحلـول). نحسب كلاً من كتلي الأملاح والماء اللازمة؛ مُعتمِدين في إجـراء الحـسابات علـى المعادلتين الآتيتين:

$$CuSO_4 + 100H_2O \rightarrow CuSO_4 (aq\ 100H_2O)$$

صلب سائل

$$CuSO_4 . 5H_2O + 95H_2O \rightarrow CuSO_4 (aq\ 100H_2O)$$

صلب سائل

حيث نستخدم (0.025mol) من الملح المناسب؛ وفي كلِّ حساب من الحـسابات على الطالب التأكُّد من صحَّة حساباته؛ وذلك بعرضها على الأستاذ المـشرف، لأنَّ أيَّ خطأ يمكن أن يُفسِد على الطالب عمله المخبري.

ب- الأجهزة والأدوات اللازمة: نظَّارات أمان، مِسعر (الشكل 6-7)، ماصَّة سعة $50cm^3$، ماء مُقطَّر، كأسان سعة الواحدة $100cm^3$، مصباح بنـزن ثلاثي القوائم مع شبك معدني، مقياس درجة حرارة يقيس (0-100°C) درجة سيلسيوس، ميزان

يزن بدقة (0.01g)، زجاجتان موزونتان بدقّة، ملعقة معدنيّة أو سباتيولا (spatule).

ج- المواد الكيميائيّة: كبريتات النحاس (II) اللامائيّة $CuSO_4$، كبريتات النحاس (II) خماسيّة الماء $CuSO_4.5H_2O$ مطحونة بصورة ناعمة قبل الاستعمال (كن حذراً فهي مؤذية فيما لو ابتلعتها أو استنشقت غبارها).

د- الإجراء التجريبي:

أولاً- الجزء آ: تحديد السعة الحراريّة للمسعر

1- تفحّصْ داخل المسعر وتأكّد من كونه جافّاً إلى حدٍّ معقول، وضعْ في داخله باستخدام ماصة $50cm^3$ من الماء المقطّر في درجة حرارة الغرفة.

2- ضعْ مقياس الحرارة في الفتحة المناسبة التي في السدادة بالوضعيّة المناسبة وحرّك بلطف، وتأكّد من كون كامل السطح الداخلي للمسعر رطباً. لقراءة درجة الحرارة عند ثباتها امسك السدادة بشدّة وأمِل المسعر على جانبه، بحيث تغمر المياه المستودع الزئبقي لميزان الحرارة. اقرأ درجة الحرارة عند ثباتها إلى أقرب (0.1) درجة سيلسيوس واترك السدادة والميزان في وضع سليم.

3- ضعْ $50cm^3$ من الماء المقطّر في كأس نظيف وجاف وسخّن إلى أن تبلغ درجة حرارة الماء 40 درجة سيلسيوس؛ مُستخدِماً ميزان الحرارة (100-0) درجة سيلسيوس (ارفعه عن الحرارة).

4- استخدمْ مقياس الحرارة الذي في المسعر (وهو لا يزال في السدادة) وحرّك بلطف الماء الذي في الكأس لتتأكّد من أنّ درجة الحرارة قد تساوت في داخلها. سجّل الحرارة إلى أقرب (0.1) درجة سيلسيوس.

الشكل (6-7)

5- صُبَّ على الفور الماء الساخن في المسعر، وأغلق السدادة الموجود في داخلها مقياس الحرارة. حرِّك بلطف واقرأ درجة الحرارة إلى أقرب (0.1) سيلسيوس. لا تنسَ أن ترطب السطح الداخلي وأن تميل المسعر كي تقرأ درجة الحرارة مثلما قمت بذلك سابقاً.

6- املأ النتائج في الجدول (6-5) وحاول إعادة الحسابات مرتين وأحسب متوسّط النتائج؛ والأهمُّ من ذلك وحيث إنَّك تجري تجربةً كهذه للمرَّة الأولى؛ فإنَّ في إعادة الخطوات فرصةً للحصول على نتائجَ أفضل.

7- لاستغلال وقت المختبر الاستغلال الأمثل، من الأفضل إلغاء الخطوة ب والخطوة ج من التجربة وحساب سعة المسعر.

الجدول (6-5): نتائج التجربة

كتلة الماء البارد في المسعر	(g)	(g)
كتلة الماء الساخن المضاف	(g)	(g)
درجة الحرارة الابتدائيَّة لكلٍّ من المسعر والماء	سيلسيوس	سيلسيوس

البارد		
درجة الحرارة الابتدائيّة للماء الساخن	سيلسيوس	سيلسيوس
درجة الحرارة النهائيّة لكل من المسعر والماء الساخن	سيلسيوس	سيلسيوس

تبلغ الحرارة النوعية للماء (4.18KJ/kg.T) وكثافة الماء $1g/cm^3$.

ملاحظة: إنّ كميّة الحرارة التي فقدها الماء الساخن = كميّة الحرارة التي اكتسبها الماء البارد والمسعر

ثانياً- خطوات الجزء ب: حرارة محلول $Cu\ SO_4$ الصلب

8- اغسل داخل المسعر بالماء المقطّر وقمْ بتصفية الماء منه جيّداً.

9- قمْ بوزن الكميّة المحسوبة من كبريتات النحاس (II) اللامائيّة $CuSO_4$ إلى أقرب (0.01g)، داخل زجاجة نظيفة موزونة بدقّة (لا تترك غطاء الزجاجة أو السدادة مفتوحة وقتاً أطوال من الوقت اللازم. لماذا؟).

10- زن الكميّة المناسبة المطلوبة من الماء إلى أقرب (0.1g) داخل كأس سعة $100cm^3$، ثمّ صُبّ الماء داخل المسعر (إذا كان للميزان الذي تستخدمه قدرة كافية على الوزن، يمكنك عندها أن تزن الماء مباشرةً داخل المسعر. علّل لماذا من الأفضل إجراء ذلك؟). غطّ بالسدادة التي في داخلها مقياس الحرارة، وسجل درجة الحرارة عند ثباتها؛ وذلك بتسييل المسعر مثلما فعلت سابقاً.

11- انزع السدادة ومقياس الحرارة من المسعر واقلب بسرعة وعناية كامل العيّنة الموزونة من كبريتات النحاس (II) اللامائيّة في الماء. أعد السدادة ومقياس الحرارة، وحرّك حتى ينحلّ الملح. دوّن درجة الحرارة عند ثباتها؛ علماً أنّ هذه الخطوة الأخيرة قد تستغرق 15 دقيقة.

12- أعِد محلول كبريتات النحاس **(II)** ثانيةً إلى المخبري، فقد يكون من الممكن استخدامها من أجل تجارب أخرى. إذا لم يكن هناك داعٍ لإعادتها فلا بدَّ من تمديدها بحجم كبير من الماء قبل رميها.

13- أكمِل نتائج الجدول (6-6) الآتي:

الجدول (6-6): نتائج التجربة

كتلة كبريتات النحاس اللامائية	(g)
كتلة الماء	(g)
درجة الحرارة الابتدائيَّة لكلٍّ من الماء والمِسعر .	سيلسيوس
درجة الحرارة العظمى التي يبلغها كلٌّ من المِسعر والمحلول	سيلسيوس

ثالثاً- خطوات الجزء ج

سخِّن محلول $CuSO_4.5H_2O$ الصلب واغسل أدواتك وأعِد الخطوات التي في الجزء ب؛ مُستخدِماً الملح المائي $CuSO_4.5H_2O$. في هذا الحساب الثاني ينحلُّ الملسح بسرعة في الخطوة 11. يمكن الحصول على درجة الحرارة الثابتة النهائيَّة خلال نصف دقيقة. أكمِل النتائج في الجدول (6-7).

الجدول (6-7): النتائج

كتلة كبريتات النحاس II خماسيَّة الماء	**(g)**
كتلة الماء	**(g)**
درجة الحرارة الابتدائيَّة التي للمِسعر وللماء	سيلسيوس
درجة الحرارة العظمى التي يبلغها كلٌّ من المِسعر والمحلول .	سيلسيوس

• الحسابات:

– الجزء آ:

1- طالما أنّه قد تمّ تهيئة المِسعر، فليس هناك أيُّ انتقال لأيِّ طاقة بين الجملة والمحيط (في هذه الحالة فإنّ المِسعر هو جزء من الجملة)؛ وهنا يمكن كتابة الآتي:

التغيُّر في الطاقة الحراريَّة للمِسعر + التغيُّر في الطاقة الحراريَّة للماء البارد + التغيُّر في الطاقة الحراريَّة للماء الساخن = 0

2- في كلِّ حالة من الحالات يكون:

التغيُّر في الطاقة الحراريَّة = السعة الحراريَّة × ΔT

ومن أجل الماء:

السعة الحراريَّة = الكتلة × الحرارة النوعيَّة للماء.

= الكتلة × 4.18KJ/Kg K

3- عوِّض القيم من جدول النتائج (8.6) في هذه المعادلات واحصل على قيمة السعة الحراريَّة للمِسعر. تذكّر أنّ ΔT موجبة بالنسبة للمِسعر وللماء البارد، وسالبة بالنسبة للماء الساخن؛ وكذلك فإنّ الكتلة يجب أن تكون مُقدَّرةً بالكيلوغرام (kg).

– الجزء ب و ج: تغيُّرات الانتالبيه:

1- ثابتة، لا يوجد انتقال في الطاقة الحرارية بين الجملة والجوار لذلك:

تغيُّر الطاقة الحراريَّة للمِسعر + تغيُّر الطاقة الحراريَّة للمكوِّنات + تغيُّرات المحلول = 0

2- استخدام هذه المعادلة والقيم من نتائج الجدولين (2.8) و (2.9) للحصول على تغيُّرات لحلِّ الكميَّات الموزونة من المحلين الاثنين.

تُهمَل السعات الحراريَّة الصغيرة جداً التي للأملاح؛ وهذا يعني استخدام الكتلة والحرارة النوعيَّة للماء في حسابات الطالب.

3- زِن الكميَّة التي تظهر في المعادلات.

4- استخدم قانون هس لحساب تغيُّرات الانتالبيه المطلوب.

التجربة (5-6): تعيين حرارة تعديل تفاعل حمض مع أساس

آ- المبدأ النظري للتجربة: إنّ حرارة التعديل هي فعل حراري يترافق مع حصول التفاعل الآتي:

$$H_3O^+ + OH^- \leftrightarrow 2H_2O + Q$$

يُمكننا كتابة معادلة التفاعل بين شوارد الحمض والأساس كما يلي:

$$H_3O^+ + A^- + M^+ \leftrightarrow M^+ + A^- + 2H_2O + Q$$

إنّ الشوارد الموجبة للأساس (M^+) والشوارد السالبة للحمض (A^-) تظهر في كلا الطرفين دون أيّ تغيير؛ وبالتالي فإنّ جوهر وأساس عمليّة التعديل يعتمد على اتحاد شوارد الهيدروجين (H^+) وشوارد الهيدروكسيد (OH^-) وتشكيل جزيئات الماء ضعيفة التشرُّد؛ وهذا بالضبط مصدر الفعل الحراري. وللبرهان على هذا الفعل هو أنّ تعديل مُكافئ غرامي واحد من حمض قوي لمكافئ غرامي واحد من أساس قوي يُعطي فعلاً حراريًّا واحداً؛ أي كميَّةً ثابتةً من الحرارة، ويتشكّل نتيجةً لذلك مول واحد من الماء؛ ولا تتعلّق كميَّة الحرارة المنطلقة بنوع الحمض أو الأساس. تتشرَّد الحموض القويَّة والأسس القويَّة بصورة كاملة في المحاليل المائيَّة؛ ولذلك فإنّها تنتشر لدى تفاعلها مع بعضها كميَّة حرارة أعلى من كميَّة الحرارة التي تنشرها الحموض الضعيفة والأسس الضعيفة؛ حيث إنّ قسماً من الحرارة الناتجة يُستهلك في تفكيك الجزيئات الحمضيَّة أو الأساسيَّة غير المتشرِّدة. يمكن حساب كميَّة الحرارة المنطلقة عن طريق معرفة ارتفاع درجة حرارة الحمض والأساس بعد مزجهما ومعرفة كتلة المزيج المتفاعل؛ أي كتلة الحمض والأساس وحرارته النوعيَّة، استناداً إلى العلاقة الآتية:

$$Q = m \times C \times \Delta T$$

حيث إنّ:

Q: كميَّة الحرارة الناتجة عن تفاعل الحمض والأساس بالشروط المعطاة في كلِّ تجربة (kJ).

m: كتلة المزيج؛ أي مجموع كتلتيْ الحمض والأساس المتفاعلين، وتُعطَى بالكيلوغرام (kg) ويُعَدُّ حجم المزيج المستعمَل في التجربة مُساوياً كتلته.

C: الحرارة النوعيَّة للمحلول؛ وتساوي: (C=4.18kJ/kg×K).

ΔT: الفرق بين درجتيْ الحرارة الابتدائيَّة والنهائيَّة (قبل المزج وبعد المزج)؛ مُقاسةً بالكلفن (K). إذا كانت كميَّة الحمض مُساويةً مُكافئاً غراميّاً واحداً، وكميَّة الأساس مُساويةً مُكافئاً غراميّاً واحداً؛ فإنَّ كميَّة الماء الناتجة هي جزيئة غراميَّة واحدة أو مول (1mol)، والحرارة المنطلِقة تعادل بالقيمة المطلَقة حرارة تشكُّل جزيئة غراميَّة واحدة من الماء (ΔH)؛ أي إنَّ:

$$(\Delta H) = -Q$$

بناءً على ما سبق نستطيع تعريف حرارة التعديل بأنَّها الحرارة الناتجة عن تفاعل مُكافئ غرامي واحد من حمض مع مُكافئ غرامي من أساس؛ مُرافقاً ذلك مع تشكيل جزيئة غراميَّة واحدة من الماء ($1mol/H_2O$).

ملاحظة هامَّة: إنَّ إشارة الناقص (-) تدلُّ على أنَّ التفاعل ناشر للحرارة.

أ- الأجهزة والأدوات اللازمة: مِسعر، مقياس مُدرَّج سعة ($100cm^3$)، ميزان حرارة، كأس زجاجيَّة، قضيب تحريك زجاجي.

ب- المواد اللازمة: حمض الكبريت (1N)، هيدروكسيد الصوديوم (1N)، هيدروكسيد الأمونيوم (1N)، حمض الكبريت (2N)، هيدروكسيد الصوديوم (2N)، هيدروكسيد الأمونيوم (2N).

جـ- الإجراء التجريبي: سنقوم بإجراء تجربتين اثنتين لتحديد حرارة التفاعل؛ إحداهما لتحديد حرارة تفاعل حمض قوي مع أساس قوي، والأخرى لتحديد حرارة تفاعل حمض قوي مع أساس ضعيف.

أولاً- التجربة الأولى: يقوم الطالب بتنفيذ الخطوات الآتية:

1- يؤخذ بوساطة المقياس المدرَّج كميَّة من محلول حمض الكبريت (1N)؛ ولتكنْ ($100cm^3$)، ثمَّ تُقاس درجة حرارته بوساطة ميزان الحرارة ($T_{acid}=t_1+273$).

2- يُصَبُّ الحمض في المِسعر وتُغسَل الاسطوانة المدرَّجة بالماء جيِّداً.

3- يؤخذ بوساطة المقياس المدرَّج كميَّة من محلول من هيدروكسيد الصوديوم (1N)؛ ولتكنْ ($100cm^3$)، وتُقاس درجة حرارته بوساطة ميزان الحرارة (T_{base} $=t_1+273$).

4- يُحسَب مُتوسِّط درجتيْ الحرارة المقاستين بجمعهما ($T_{acid}+T_{base}$) وتقسيم الناتج على 2؛ وهذا المتوسِّط هو درجة الحرارة الابتدائيَّة للحمض والأساس قبل المزج (T_1).

5- تُضاف كميَّة هيدروكسيد الصوديوم إلى المِسعر بحذر (يجب إبعاد الوجه عن فوَّهة المِسعر)، ويُحرَّك بصورة هادئة ومُستمرَّة حتى تتوقَّف درجة الحرارة عن الارتفاع. تُقرَأ درجة الحرارة النهائيَّة؛ وهذه الدرجة هي درجة الحرارة النهائيَّة بعد المزج ($T_2=t_1+273$)..

6- تُعاد خطوات التجربة السابقة من أجل تراكيز أخرى للحمض والأساس؛ أي حمض الكبريت (2N, 3N) وهيدروكسيد الصوديوم (2N, 3N) وغيرها.

ثانياً- التجربة الثانية: يقوم الطالب بتنفيذ الخطوات الآتية:

1- يُؤخذ بوساطة المقياس المدرَّج كميَّة من محلول حمض الكبريت (1N)؛ ولتكنْ ($100cm^3$)، ثمَّ تُقاس درجة حرارته بوساطة ميزان الحرارة ($T_{acid}=t_1+273$).

2- يُصَبُّ الحمض في المِسعر وتُغسَل الاسطوانة المدرَّجة بالماء جيِّداً.

3- يؤخَذ بوساطة المقياس المدرَّج كميَّة من محلول لأساس ضعيف هو هيدروكسيد الأمونيوم (1N)؛ ولتكنْ ($100cm^3$)؛ وتُقاس درجة حرارته بوساطة ميزان الحرارة ($T_{base}=t_1+273$)، وتُسجَّل من قبل الطالب في دفتر العملي.

4- يُحسَب متوسِّط درجتيْ الحرارة المقاستين ($T_{acid}+T_{base}$) بجمعهما وتقسيم الناتج على 2؛ وهذا المتوسِّط هو درجة الحرارة الابتدائيَّة للحمض والأساس قبل المزج (T_1).

5- تُضَاف كميَّة هيدروكسيد الأمونيوم إلى المِسعر بحذر (يجب إبعاد الوجه عن فوَّهة المِسعر)، ويُحرَّك بصورة هادئة ومُستمرَّة حتى تتوقَّف درجة الحرارة عن الارتفاع. تُقرَأ درجة الحرارة النهائيَّة؛ وهذه الدرجة هي درجة الحرارة النهائيَّة بعد المزج ($T_2=t_1+273$).

6- تُعَاد التجربة السابقة من أجل تراكيز أخرى للحمض والأساس؛ أي حمض الكبريت (2N, 3N) وهيدروكسيد الأمونيوم (2N, 3N)، وتُسجَّل من قبل الطالب في دفتر العملي.

7- تُرتَّب بحمل النتائج في الجدول (6-9) والجدول (6-10)، إضافةً إلى تسجيلها في دفتر عملي الكيمياء الخاص بكلِّ طالب.

د- النتائج والحسابات: لحساب حرارة التعديل نقوم بالخطوات الآتية:

1- تُحسَب حرارة التفاعل لكلٍّ من التجارب السابقة من العلاقة الآتية (العلاقة التي أوردناها سابقاً)؛ وهي:

$$Q = m \times C \times \Delta T$$

2- يُحسَب عدد المكافئات الغراميَّة (n) الموجودة في (100) ميلي ليتر من الحمض أو الأساس المستعمَل في كلِّ تجربة من التجارب السابقة؛ انطلاقاً من عيار الحمض أو الأساس المستعمَل في كلِّ تجربة.

3- انطلاقاً من تعريف حرارة التعديل الذي ينصُّ على أنَّها كميَّة الحرارة الناتجة عن تفاعل مُكافئ غرامي واحد من حمض مع مُكافئ غرامي واحد من أساس لتشكيل مول واحد من الماء؛ وانطلاقاً من النتائج السابقة يتمُّ حساب حرارة التعديل لكلِّ نوع من أنواع التفاعلات السابقة؛ مُقدَّرةً بواحدة الكيلو جول، ثمَّ بالكيلو حريرة لكلِّ مول واحد من الماء المتشكِّل؛ أي: (kJ/mol)، (kcal/mol).

الجدول (6-9): نتائج تفاعل حمض قوي مع أساس قوي

الحمض والأساس المتفاعِلان	متوسِّط درجتيْ حرارة الحمض والأساس قبل المزج (T_1) مُقدَّراً بالكلفن (K)	درجة حرارة التفاعل النهائية بعد المزج (T_2) مُقدَّرةً بالكلفن (K)	ارتفاع درجة الحرارة بعد المزج ($\Delta T=T_2-T_1$) مُقدَّراً بالكلفن (K)
H_2SO_4 (1N) + NaOH (1N)			

H_2SO_4 (2N) + NaOH (2N)			

الجدول (10-6): نتائج تفاعل حمض قوي مع أساس ضعيف

الحمض والأساس المتفاعلان	متوسّط درجتيْ حرارة الحمض والأساس قبل المزج (T_1) مُقدَّراً بالكلفن (K)	درجة حرارة التفاعل النهائية بعد المزج (T_2) مُقدَّرةً بالكلفن (K)	ارتفاع درجة الحرارة بعد المزج ($\Delta T = T_2 - T_1$) مُقدَّراً بالكلفن (K)
H_2SO_4 (1N) + NH_4OH (1N)			
H_2SO_4 (2N) + NH_4OH (2N)			

ملاحظة أولى: يمكن في هذه التجربة استخدام حموض وأسس أخرى غير التي استخدمناها؛ تبعاً لما يرتأيه الأستاذ المشرف على جلسة العملي.

ملاحظة ثانية: إنَّ الطريقة السابقة لحساب حرارة التعديل يشوبها بعض الأخطاء الناتجة عن الأسباب الآتية:

1- لم يُؤخَذ بالحسبان المعادل الحراري المائي للمسعر ولميزان الحرارة.

2- جرى إهمال حرارة التمديد.

3- جرى إهمال تأثير درجة الحرارة على حرارة التفاعل.

التجربة (6-6): حساب حرارة تبخُّر الماء المولِّيَّة

أ- المبدأ النظري للتجربة: عند تقديم كميَّة من الحرارة لسائل عند درجة غليانه يتبخَّر هذا السائل مُتحوِّلاً إلى بخار. يمكن بتبريد البخار وجمع السائل المتكاثف حساب حرارة التبخُّر المولِّيَّة للسائل، ويمكن باعتماد الطريق الكهربائيَّة في حساب الطاقة الكهربائيَّة حساب كميَّة الحرارة:

$$Q = I.u.t \qquad (6\text{-}10)$$

حيث إنَّ:

Q: كميَّة الحرارة مُقاسةً بالجول (J).

I: شدَّة التيَّار الكهربائي مُقدَّراً بالأمبير (A)

t: الزمن مُقدَّراً بالثانية (s).

وفي جملة معزولة حرارياً تتناسب الاستطاعة الكهربائيَّة مع عدد المولات المتكافئة نسبة إلى الزمن .

$$Iu \sim \frac{n}{t}$$

$$Iu = \frac{n}{t} \times \Delta H + C \qquad (6\text{-}11)$$

حيث إنَّ:

C: كميَّة الحرارة المقدَّمة خلال واحدة الزمن (خلال ثانية واحدة).

فإذا اعتبرنا تغيُّر C خلال فترة التبخُّر لاستطاعات تسخين مُختلفة يبقى ثابتاً، وأنسه في مجال قياسين يمكن حساب ΔH من العلاقة:

$$\Delta H = \frac{I_1 u_1 - I_2 u_2}{\frac{n_1}{t_1} - \frac{n_2}{t_2}} \quad (6\text{-}12)$$

يمكن بالرسم البياني بين u.I و $\frac{n}{t}$ حساب ΔH من ميل المستقيم.

أ- الأجهزة والأدوات: وعاء ديوار، مقاومة منسزلقة (130Ω)، مقيـاس فولـت، كأس زجاجية، أربعة دوارق مخروطيَّة سعة ($50cm^3$) مع سدادة، ميـزان، سـاعة ميقاتيَّة، مبرد بطول (50cm) موصول بأنبوب تنقيط.

ب- المواد اللازمة: ماء مُقطَّر فقط

جـ- الإجراء التجريبي:

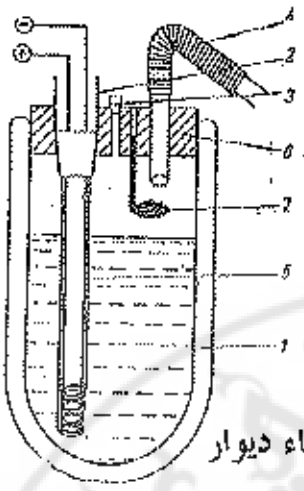
تجري التجربة في جهاز يُدعى وعاء ديوار المبيَّن في الشكل (6-8).

1- يُوضَع الماء المقطَّر في جهاز التبخُّر الموصول بمكثِّف طوله (50mm) وموصـول مع أنبوب تكاثف يؤمِّن تنقيط القطرات للماء المتكاثِف. يجب أن يكـون الـسخَّان الكهربائي مغموراً بالماء المقطر.

2- يُوصَل السخَّان الكهربائي وتُنظَّم شدَّة التيار الكهربائي، بحيث تساوي (1.6A)؛ وذلك بتحريك مُنزلقة مقاومة ويكون فرق الكمون (300V).

3- بعد تثبيت شدَّة التيار الأعظميَّة (1.6A) يُسخَّن الماء حتى التبخُّر ويُنتظَر حـتى يبدأ الماء بالتكاثف في دورق بعد مرور (300) ثانية، ثمَّ يُحسَب وزناً وحجماً.

4- تُقرأ خلال فترة التكاثف شدَّة التيَّار وفرق الكمون عدَّة مرَّات وتُدوَّن في الجدول (6-11) الآتي:



الشكل (6-8): وعاء ديوار

1- جدار عازل، 2- سخّان، 3- سدادة، 4- أنبوب تكاثف، 5- سلك تسخين كهربائي، 6- سدادة مطاطيّة بأربع فتحات، 7- ملعقة معدنيّة

الجدول (6-11): نتائج القياسات

u_1	شدّة التيار I (A)	فرق الكمون (V)	T_s	كميّة البخار المتكاثف (g)
300V	1.6			
	1.2			
	1			
	0.8			

5- تُعاد التجربة بعد ملء الوعاء بالماء المقطّر مُجدّداً بشدّة تيار آخر وفرق كمون آخر عدّة مرّات، وفي كلّ مرّة تُقاس كميّة الماء المتكاثف خلال (300) ثانية.

6- يمكن من التجربة (1) والتجربة (2) كتابة الجدول (6-12) الآتي:

الجدول (6-12): نتائج التجربة (1) والتجربة (2)

عدد مولات الماء المتكاثفة (mole)	كميّة الماء المتكاثفة (g)	فرق الكمون	شدّة التيار I(A)

7- تُحسَب ΔH من العلاقة (3-6)، ومن مجموعة التجارب السابقة يمكن حساب ΔH من المُخطَّط البياني (u.I) و $\frac{n}{t}$؛ ومن ميل المستقيم يجري حساب قيمة ΔH.

ملاحظات: على الطالب التقيُّد بما يلي:

1- وضع وعاء ديوار بالشكل القائم، كما يجب حمايته من الصدمات تجنُّباً من الكسر.

2- وضع نظّارة واقية عند فتح وإغلاق الوعاء.

3- التحقُّق من أنّ السخّان مغمور، ويجب سحبه بعد فصل الكهرباء عنه.

جامعة دمشق Damascus University

وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University

الفصل السابع

الكيمياء الحركيَّة

CHEMICAL KINETICS

وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University

وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University

الكيمياء الحركيَّة

7-1- مُقدِّمة عامَّة

تُعَدُّ الكيمياء الحركيَّة أحدَ فروع الكيمياء الفيزيائيَّة، الذي يهتمُّ بدراسة سرعة حدوث التفاعلات الكيميائيَّة وعلاقة هذه السرعة بالعوامل المؤثِّرة عليها؛ مثل تركيز المواد المتفاعلة ونوعيَّتها، نوعيَّة المواد المحفِّزة أو الوسائط، درجة الحرارة، الضغط وغير ذلك.

إنَّ دراسة حركيَّة التفاعلات الكيميائيَّة هامَّة جداً من الناحية النظريَّة والعمليَّة، حيث إنَّ سرعة حدوث جميع التفاعلات الكيميائيَّة ليست مُتساوية، وإنَّما مُتباينة جداً؛ فبعض التفاعلات يحدث بسرعة كبيرة جداً من مرتبة 10^{-4} ثانية، (وهي تفاعلات تفكُّك المواد المتفجِّرة)، وبعضها الآخر يستغرق عدَّة دقائق أو ساعات وأحياناً عدَّة أيام. كما أنَّ هناك تفاعلات تجري ببطء شديد، وتستغرق كي تحدث شهوراً أو بضع سنين. إضافةً إلى ذلك فإنَّ للعوامل المؤثِّرة على المواد المُتفاعِلة أهميَّةً كبيرة؛ فهي تقوم بعمليَّة تسريع أو تبطيء سرعة التفاعل الكيميائي؛ ففي بعض التفاعلات الكيميائيَّة تزداد سرعة حدوث التفاعل الكيميائي من مرَّتين إلى أربع مرَّات عند ارتفاع درجة حرارة المواد المُتفاعِلة عشر درجات مئويَّة. عند استخدام أيِّ تفاعل كيميائي من المهمِّ جداً ومن الضرورة بمكان معرفة سرعة هذا التفاعل، والتكيُّف مع هذه السرعة بما يتلاءم وطبيعةَ الصناعة. فمعرفة سرعة تجمُّد الإسمنت مثلاً تُحدِّد مواعيد إتمام البناء، ومعرفة سرعة ترسيب الفضَّة فوق قطعة من الحديد تُعطينا فكرة واضحة عن زمن طلاء الحديد بالفضَّة؛ وهناك أمثلة كثيرة ومُتعدِّدة تؤكِّد الأهميَّة الكبيرة لدراسة حركيَّة التفاعلات الكيميائيَّة.

إنّ التطوُّر الحديث لمفاهيم الكيمياء الحركيَّة لم يقتصر على إيجاد المعادلات الكيميائيَّة التي تُعبِّر عن إنتاج المُنتَج المطلوب وإثبات عدد من القوانين الهامَّة في هذا المجال، بل تعدَّى ذلك وأخذ يوضح نوعيَّة التأثير الكيميائي المُتبادل في التفاعلات المُختلفة؛ أي دراسة آليَّة هذه التفاعلات الكيميائيَّة والتحكُّم بآليَّة هذه التفاعلات، وإيجاد القوانين الناظمة لهذه المراحل التفاعليَّة.

7-2- علاقة سرعة التفاعل الكيميائي بالمواد المتفاعِلة

يُعبَّر عن سرعة التفاعل الكيميائي بتغيُّر تركيز إحدى المواد المتفاعلة أو الناتجة في واحدة الزمن، ويُعبَّر عن ذلك بالمعادلة الآتية:

$$v = \pm \frac{dc}{dc} \qquad (7-1)$$

حيث إنّ:

v: سرعة التفاعل الكيميائي؛ مُقدَّراً بـ: $(M.sec^{-1})$

c: تركيز أيِّ مادَّة من المواد الداخلة في التفاعل أو الناتجة عنه (M).

t: زمن حدوث التفاعل

تُوضَع الإشارة الموجبة (+) في العلاقة (7-1) عندما نُعبِّر عن تغيُّر تركيز إحدى المواد الناتجة عن التفاعل، وتُوضَع الإشارة السالبة (-) عندما نُعبِّر عن تغيُّر تركيز إحدى المواد الداخلة في التفاعل.

إذا كان لدينا التفاعل الكيميائي الآتي:

$$aA + bB \rightarrow cC + dD \qquad (7-2)$$

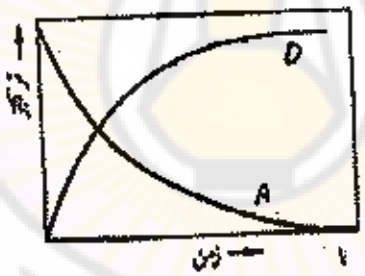
فإنّ العلاقة التي تُعبِّر عن سرعة هذا التفاعل تُعطَى بالعلاقة الآتية:

$$v = -\frac{1}{a}\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b}\frac{d[B]}{dt} = +\frac{1}{c}\frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d}\frac{d[D]}{dt} \qquad (7-3)$$

حيث إنّ: a، b، c، d هي أمثال الموازنة أو الثوابت في المعادلة.

تُبيِّن العلاقة (3-7) أنّ سرعة التفاعل الكيميائي تتناقص بانخفاض تركيز المواد الداخلة في التفاعل (substrates) مع مرور الزمن؛ وهذا ما يُعبِّر عنه كلٌّ من الشكل-1) (7 والشكل (7-2).

الشكل (7-1): علاقة سرعة التفاعل بالزمن



الشكل (7-2): علاقة التركيز لمادّة داخلة بالتفاعل (A)
وأخرى ناتجة عنه (D) بالزمن

إلا أنّ هذا التناقص غير مُنتظَم؛ إذ إنّ التفاعل الكيميائي يبدأ سريعاً، ثمّ تقلُّ سرعته بالتدريج، فتنقص تراكيز المواد الداخلة في التفاعل وتزداد تراكيز المواد الناتجة عن التفاعل (products)؛ وذلك تبعاً لزمن التفاعل.

تتناسب سرعة التفاعل الكيميائي عند درجة حرارة ثابتة تناسباً طردياً مع حاصل جداء تراكيز المواد المتفاعلة؛ بحيث يكون كلٌّ تركيز من هذه التراكيز مرفوعاً إلى أسٍّ تُمثِّل أمثال الموازنة أو الثابت في المعادلة؛ وبذلك فإنَّ سرعة التفاعل (2-7) تُعطَى بالعلاقة الآتية:

$$V = k[A]^a \times [B]^b \qquad (7\text{-}4)$$

حيث إنَّ:

k: هو عامل التناسب؛ ويُسمَّى ثابتَ سرعة التفاعل الكيميائي؛ وهو مقدار فيزيسائي تتغيَّر واحدته بحسب مرتبة التفاعل الكيميائي، وله قيمة ثابتة من أجل كلِّ تفاعل كيميائي وعند درجة حرارة ثابتة؛ ويساوي سرعة التفاعل في حال كانت تراكيز المواد المتفاعلة مُتساوية وتساوي الواحد، أو في حال كان التفاعل من المرتبة صفر.

7-3- مرتبة التفاعل

تُصنَّف التفاعلات الكيميائيَّة تبعاً لقيم الأمثال في المعادلات ؛ فهناك تفاعلات من الدرجة الأولى وأخرى من الدرجة الثانية، الخ.

7-3-1- التفاعلات الكيميائيَّة اللاعكوسة من المرتبة الأولى

إذا كان لدينا التفاعل الكيميائي الآتي:

$$A \rightarrow P \qquad (7\text{-}5)$$

فإنَّ سرعة التفاعل تُعطَى بالعلاقة:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad (7\text{-}6)$$

إذا أجرينا تكاملاً محدوداً من $[A]_0$ التي تُمثِّل تركيز المادَّة المتفاعِلة A في بداية التفاعل، إلى [A] التي تُمثِّل تركيز المادَّة المتفاعِلة في لحظة ما؛ ولتكن (t)، فإنَّنا نجد:

$$\ln = \{ [A]_0 / [A] \} k \cdot t \qquad (7\text{-}7)$$

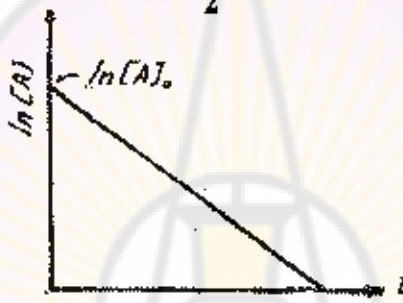
يمكننا كتابة العلاقة (7-7) بصورة أخرى هي الآتية:

$$\ln[A] = -k \cdot t + \ln [A]_0 \quad (7\text{-}8)$$

تُمثّل العلاقة (7-8) قانون سرعة التفاعل الكيميائي اللاعكوس من المرتبة الأولى؛ وهي معادلة مستقيم للتابع [$\ln[A] = f(t)$]، ميله هو (-k)، ونقطة تقاطعه مع محور التراتيب تُمثّل قيمة ($\ln[A]_0$) .

يُمثّل الشكل (7-3) لوغاريتم تركيز المادّة المتفاعلة في لحظة ما بدلالة الزمن. سوف نُدخل الآن مفهوم زمن نصف التفاعل الذي هو بالتعريف الزمن اللازم لتفاعل نصف تركيز المادّة المُتفاعلة (التركيز الابتدائي)؛ ويُرمَز له بـ: $t_{1/2}$.

$$[A] = \frac{[A]0}{2} \quad (7\text{-}9)$$



الشكل (7-3): لوغاريتم تركيز المادّة المتفاعلة في لحظة ما بدلالة الزمن

نُعوّض العلاقة (9-6) في العلاقة (7-6) فنجد:

$$Ln2 = k. t_{1/2} \quad (7\text{-}10)$$

أو:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (7\text{-}11)$$

تجدر الإشارة هنا إلى أنّه يوجد مفاهيم أخرى، مثل زمن ربع التفاعل $t_{1/4}$، زمن ثلث التفاعل $t_{1/3}$، زمن ثلاثة أرباع التفاعل $t_{3/4}$، الخ .....

7-3-2- التفاعلات الكيميائيّة اللاعكوسة من المرتبة الثانية

عندما تتصادم جزيئتان من نوع واحد أو من نوعين مُختلفين؛ ويحدث تفاعل كيميائي وفق المعادلة:

$$2A \rightarrow P \qquad (7\text{-}12)$$

أو:

$$A + B \rightarrow P \qquad (7\text{-}13)$$

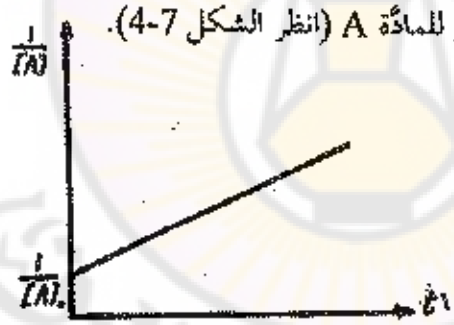
فإنّ هذا التفاعل هو من المرتبة الثانية؛ واعتماداً على قانون سرعة التفاعل يمكننا كتابة العلاقة الآتية:

$$v = -\frac{d[A]}{2dt} = k[A]^2 \quad (7\text{-}14)$$

بإجراء عمليّة التكامل المحدود من $[A]_0$ في اللحظة الابتدائيّة إلى [A] في اللحظة (t)، نجد:

$$\frac{1}{[A]} = 2k.t + \frac{1}{[A]_0} \quad (7\text{-}15)$$

تُمثّل العلاقة قانون سرعة التفاعل اللاعكوس من المرتبة الثانية؛ وهي مُعادلة مستقيم ضمن الإحداثيّات $f(t) = 1/[A]$، ميله هو (2k)، ونقطة تقاطعه مع محور التراتيب تُمثّل مقلوب التركيز الابتدائي للمادّة A (انظر الشكل 7-4).



الشكل (7-4): التابع $f(t)$- $1/[A]$ تبعاً للعلاقة (7-16)

من الملاحظ أنّ واحدة ثابت سرعة التفاعل اللاعكوس من المرتبة الثانية هي مقلوب واحدة التركيز في مقلوب الزمن (مثلاً: $M^{-1}.sec^{-1}$). لإيجاد زمن نصف التفاعل نُعوّض $[A]_0=2[A]$ في العلاقة، فنجد:

$$t_{½} = \frac{1}{2k[A]_0} \quad (7\text{-}16)$$

إلا أنّ قانون سرعة التفاعل يُعطى بالعلاقة الآتية :

$$\frac{1}{[A]} = k.t + \frac{1}{[A]_0} \quad (7-17)$$

في حالة تساوي أمثال الموازنة القيمة واحد، وتساوي التراكيز الابتدائيّة لكلٍّ من المركّبين الداخلين في التفاعل.

نناقش الآن حالة عدم تساوي التراكيز الابتدائيّة لكلا المركّبين الداخلين في التفاعل، وتساوي أمثال الموازنة القيمة واحد، كما هو الحال في المعادلة.

إنّ الشكل التكاملي لقانون سرعة التفاعل في هذه الحالة يُعطى بالعلاقة:

$$\ln\frac{[A][B]_0}{[A]_0[B]} = ([A]_0 - [B]_0)k.t \quad (7-18)$$

تُمثّل العلاقة (7-18) مُعادلة مستقيم ضمن الإحداثيات $\ln\frac{[A][B]_0}{[A]_0[B]} = f(t)$ وميله: $([A]_0 - [B]_0)k.t$ ويمرُّ من مبدأ الإحداثيّات (انظر الشكل 7-5).

الشكل (7-5): تمثيل العلاقة (7-18)

7-3-3- التفاعلات الكيميائيّة اللاعكوسة من المرتبة n

يُعطَى قانون سرعة التفاعلات الكيميائيَّة اللاعكوسة من المرتبة n في حالة تساوي التراكيز الابتدائيَّة للمواد المتفاعلة، وتساوي الثوابت أو الأمثال في المعادلات لكسل مادَّة للواحد بالشكل التفاضلي الآتي:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_0[A]^n \quad (7-19)$$

ويُعطَى بالشكل التكاملي بالعلاقة الآتية:

$$\frac{1}{[A]^{n-1}} - \frac{1}{[A]_0^{n-1}} = (n-1)k_n.t \quad (7-20)$$

حيث إنَّ:

n: وتُعبِّر عن مرتبة التفاعل.

k_n: ثابت سرعة التفاعل اللاعكوس من المرتبة n.

يُعطَى قانون زمن نصف التفاعل للتفاعلات الكيميائيَّة اللاعكوسة من المرتبة n ضمن الشروط السابقة بالعلاقة الآتية:

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1}-1}{(n-1)k_n[A]_0^{n-1}} \quad (7-21)$$

7-3-4- التفاعلات الكيميائيَّة اللاعكوسة من المرتبة صفر

يُطلَق اسم التفاعلات الكيميائيَّة اللاعكوسة من المرتبة صفر على تلك التي تبقى سرعتها ثابتة مع الزمن؛ أي إنَّ سرعتها مُستقلَّة عن التركيز:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k_0 \quad (7-22)$$

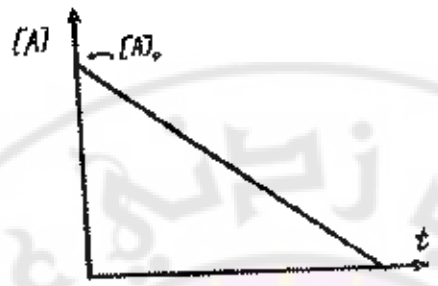
بإجراء عمليَّة التكامل المحدود من $[A]_0$ عند الزمن صفر، إلى [A] عند الزمن t نجد:

$$[A]_0 - [A] = k_0.t \quad (7-23)$$

حيث إنَّ:

k_0: ثابت سرعة التفاعل اللاعكوس من المرتبة صفر، وواحدته $(M^{-1}.sec^{-1})$

تُمثّل العلاقة (7-23) معادلة مستقيم ضمن الإحداثيّات $f(t)= [A]$، وميله هـو $-k_0$؛ كما هو مُوضّح في الشكل (7-6).



الشكل (7-6): تمثيل العلاقة (7-23)

7-4- تأثير درجة الحرارة على سرعة التفاعل الكيميائي

لقد بيّن فانت هوف (Vant Hoff) أنّ سرعة التفاعل الكيميائي تزداد ما بين مرّتين وأربع مرّات عند رفع درجة الحرارة بمقدار عشر درجات، وقد لخّص نتائجه التجريبيّة بعلاقة هامّة سُميت باسمه؛ وهي الآتية:

$$\frac{d}{dT}\ln k_c = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad (7-24)$$

حيث إنّ:

ΔH^0: انتالبيه التفاعل الكيميائي المولّية؛ وتكون قيمتها سالبة في التفاعلات الناشـرة للحرارة وموجبة في التفاعلات الماصّة للحرارة.

k_c: ثابت التوازن الكيميائي؛ ويساوي: k_1/k_2، حيث إنّ k_1 و k_2 هما ثابتا سرعتيْ التفاعل التفاعلين المباشر والعكسي على الترتيب.

R: ثابت الغازات العام؛ وقيمته تساوي: (R=8.314J/mol.K)

T: درجة الحرارة المُطلقة؛ وتُقاس بالكلفن (K).

إذا اعتبرنا أنّ تغيُّر الانتالبيه يساوي تغيُّر الطاقة الداخليّة؛ أي:

$$\Delta H = \Delta E = E_1 - E_2 \qquad (7 - 25)$$

نعوّض العلاقة (25 - 7) في العلاقة (24 - 7) فنجد:

$$\frac{d}{dT}\ln\frac{k_1}{k_2} = \frac{E_1 - E_2}{RT^2} \quad (7 - 26)$$

أو:

$$\frac{d}{dT}\ln k_1 - \frac{d}{dT}\ln k_2 = \frac{E_1}{RT^2} - \frac{E_2}{RT^2} \quad (7 - 27)$$

يمكن كتابة العلاقة بمُطابقة مُتحوّلات التفاعل المباشر من الطرف الأيسر مع الطرف الأيمن للعلاقة ومُطابقة مُتحوّلات التفاعل العكسي من الطرف الأيسر للعلاقة من الطرف الأيمن .

$$\frac{d}{dT}\ln k_1 = \frac{E_1}{RT^2} \quad \text{و} \quad \frac{d}{dT}\ln k_2 = \frac{E_2}{RT^2} \quad (7 - 28)$$

وبالتالي نكتب مُعادلة سرعة التفاعل بدلالة درجة حرارته بشكلها العام:

$$\frac{d}{dT}\ln k = \frac{E_a}{RT^2} \quad (7 - 29)$$

تُدعَى العلاقة (7-29) معادلة أرينوس؛ وبتكاملها نجد:

$$\ln k = -\frac{E_a}{R}\cdot\frac{1}{T} + \ln A \quad (7 - 30)$$

حيث إنّ:

Ln A: ثابت التكامل

A: ثابت أرينوس

Ea: طاقة التنشيط؛ وهي كميَّة الطاقة التي تُصرَف لفصم الروابط في الجزيئات أو إضعاف هذه الروابط بغية البدء في حدوث التفاعل الكيميائي.

إنّ العلاقة تُمثّل معادلة مستقيم ضمن الاحداثيّات: (Lnk=(f/T، ميله هو: Ea/R- ونقطة تقاطعه مع محور التراتيب هي: (LnA)؛ وبذلك يمكن حساب الثابت (A).

يمكن كتابة العلاقة (30-7) من أجل درجتيْ حرارة بالشكل الأسي؛ أيْ:

$$K = Ae^{-Ea/RT}$$

التجربة (1-7): دراسة سرعة التفاعل بدلالة التركيز في تفاعل حمض الكبريت مع تيوكبريتات الصوديوم وتعيين مرتبة التفاعل لهما

أ- المبدأ النظري للتجربة: تتعلّق سرعة التفاعلات الكيميائيّة بتركيز المواد المتفاعلة. سندرس في هذه التجربة مثالاً على ذلك من خلال تفاعل حمض الكبريت مع تيوكبريتات الصوديوم. إنّ تفاعل محلول حمض الكبريت مع محلول تيوكبريتات الصوديوم ليس تفاعلاً لحظيّاً أو آنيّاً؛ وإنّما يستغرق عدّة ثوانٍ أو دقائق تبعاً لتركيز كلٍّ من محلول حمض الكبريت ومحلول تيوكبريتات الصوديوم. يجري التفاعل وفق المعادلة الآتية:

$$H_2SO_4 + Na_2SO_3 \leftrightarrow Na_2SO_4 + SO_2 + H_2S + S\downarrow$$

عندما نصبُّ حجماً ما من محلول أحد المادّتين المتفاعلتين فوق الآخر فإنّه يحدث تفاعل كيميائي ويتشكّل راسب أصفر هو زهر الكبريت الذي يقوم بتعكير المحلول الناتج عن التفاعل؛ وبذلك فإنّ العكر يدلُّ على حدوث التفاعل. يمكن اعتبار هذا التفاعل لا عكوساً لأنّ التفاعل المباشر أسرع بكثير من التفاعل العكسي. لقد تبيَّن بالتجربة أنّ الخطّ البيانيّ لتحوُّلات تركيز تيوكبريتات الصوديوم بدلالة الزمن هو مُنحنٍ يُماثِل منحني التفاعلات الكيميائيّة من المرتبة الأولى؛ وهذا يعني أنّ المرتبة الجزيئيّة لمحلول تيوكبريتات الصوديوم هي المرتبة الأولى (الشكل 7-3)؛ وعند دراسة تحوُّلات تركيز حمض الكبريت بدلالة الزمن تبيَّن أنّ سرعة تفاعل محلول حمض الكبريت ثابتة مع الزمن بسبب تغيُّر تركيزه القليل مع الزمن (الشكل 7-6)؛ وبالتالي فإنّ المرتبة الجزئيّة لحمض الكبريت هي الصفر؛ وعليه تكون المرتبة الكليّة للتفاعل الكيميائي هي الأولى.

ب- الأدوات والمواد اللازمة: كأس أسطواني مُدرَّج سعة ($50cm^3$)، عدد 2، ماصَّة زجاجيَّة سعة ($50cm^3$) مع إجاصة مطاطيَّة عدد 2، ميقاتيَّة أو ساعة اليد، محلول حمض الكبريت تركيزه (2N)، ماء مُقطَّر.

جـ- طريقة العمل:

1- خذْ بواسطة الماصَّة الأولى ($25cm^3$) من محلول تيوكبريتات الصوديوم (1N)، وضعْه في الكأس الأسطواني المدرَّج.

2- خذ بواسطة الماصَّة الثانية ($5cm^3$) من محلول حمض الكبريت ($5cm^3$)، وضعْه في الكأس الأسطواني المدرَّج الثاني.

3- افرغ مُحتوى الكأس الأول في الثاني، وعيِّن زمن التفاعل من لحظة انتهائك لتفريغ مُحتوى الكأس الثاني وحتى لحظة ظهور العكارة.

4- أعِد التجربة مُغيِّراً تركيز (عيار) محلول تيوكبريتات الصوديوم تبعاً للجدول (1-7) مع الإبقاء على ثبات تركيز الحمض المستخدَم.

الجدول (7-1)

Nr	الحجم (cm^3)			الحجم الكلي (Cm^3)	تركيز Na_2SO_3	زمن التفاعل (S)	مقلول زمن التفاعل
	Na_2SO_3 (1N)	H_2SO_4 (1N)	H_2O				
1	25	5	-	30			
2	20	5	5	30			
3	15	5	10	30			
4	10	5	15	30			
5	5	5	20	30			

5- أعِد التجربة مُغيِّراً تركيز الحمض (عيار) تبعاً للجدول (7-2) مع الإبقـــاء علـــى تركيز محلول تيوكبريتات الصوديوم ثابتاً.

يتمُّ حساب تركيز محلول تيوكبريتات الصوديوم أو محلول حمض الكبريت من القانون الأساسي للمعايرة:

$$N_1 V_1 = N_2 V_2$$

حيث إنَّ:

N_1: عيار (نظاميَّة) المحلول المعطَى.

V_1: الحجم الواجب أخذه من المحلول معلوم العيار.

N_2: عيار (نظاميَّة) المحلول المطلوب تحضيره.

V_2: الحجم النهائي للمحلول المطلوب تحضيره.

الجدول (7-2)

Nr	الحجم (cm^3)			الحجم الكلي (Cm^3)	تركيز Na_2SO_3	زمن التفاعل (S)	مقلول زمن التفاعل
	H_2SO_4 (2N)	Na_2SO_3 (1N)	H_2O				
1	5	10	-	15			
2	4	10	1	15			
3	3	10	2	15			
4	2	10	3	15			
5	1	10	4	15			

د- النتائج والحسابات:

1- ارسم الخطَّ البيانيَّ لتحوُّلات تركيز تيوكبريتات الصوديوم بدلالة الزمن وبيِّن أنَّـــه يُماثِل منحني تفاعلات المرتبة الأولى.

2- ارسم الخطَّ البيانيَّ لتحوُّلات تركيز حمض الكبريت بدلالة الزمن وبيِّن أنَّه مُستقيم يُماثِل مستقيم المرتبة صفر.

3- مثّل بيانيًا تغيُّر سرعة التفاعلات الكيميائيّة عند ثبات حجم حمض الكبريت المضاف بدلالة تركيز تيوكبريتات الصوديوم على اعتبار أنّ السرعة تتناسب مع مقلوب زمن التفاعل؛ أي:

$$-\frac{1}{t} = f(c) \quad v \sim$$

4- مثّل بيانيًا تغيُّر سرعة التفاعل الكيميائي عند ثبات حجم توكبريتات الصوديوم المضافة بدلالة حمض الكبريت على اعتبار أنّ السرعة تتناسب مع مقلوب زمن التفاعل؛ أي:

$$v \sim \quad -\frac{1}{t} = f(c)$$

5- عيِّن مرتبة التفاعل وثابت سرعته؛ وذلك على اعتبار أنّ:

$$v = B/t = k[Na_2SO_3]^x[H_2So_4]^y$$

حيث إنّ سرعة التفاعل تتناسب عكساً مع زمن ظهور العكر (t)، وبالتالي عند الانتقال من التناسب إلى المساواة، وضع ثابت التناسب B. إذا فرضنا أنّ تركيز حمض الكبريت لا يتغيَّر نسبيًا في أثناء حدوث التفاعل عندما يكون تركيزه كبيراً فإنّ العلاقة السابقة تؤول إلى الشكل:

$$v = B/t\ k[Na_2SO_3]^x$$

تجب الإشارة إلى أنّ درجة حرارة التفاعل ثابتة ويتغيَّر زمن ظهور العكر تبعاً لتغيُّر تركيز تيوكبريتات الصوديوم. يمكن كتابة العلاقة الأخيرة بالشكل اللوغاريتمي؛ أي:

$$\ln\frac{1}{t} = A + x\ln[Na_2SO_3]$$

تُمثّل هذه العلاقة مُعادلة مُستقيم لتحوُّلات $\ln\frac{1}{t}$ بدلالة $\ln[Na_2SO_3]$، ميله x؛ وتُمثّل مرتبة تفاعل تيوكبريتات الصوديوم مع حمض الكبريت. أمّا الثابت (A) الذي يُساوي:

$$A = \ln \frac{kapp.}{B}$$

فتتعيَّن قيمته من تقاطع المستقيم مع محور التراتيب؛ حيث إنَّ:

k_{app}: هو ثابت سرعة التفاعل الظاهري.

التجربة (7-2): دراسة تأثير التركيز في سرعة تفاعل شاردة اليود مع الماء الأوكسجيني في وسط حمضي ودور تيوكبريتات الصوديوم

أ- المبدأ النظري للتجربة: تتأكسد شوارد اليود في الوسط الحمضي بوساطة الماء الأوكسجيني H_2O_2 إلى اليود الحرّ I_2 وفق التفاعل الآتي:

$$2I^- + H_2O_2 + 2H^+ \rightarrow I_2 + 2H_2O$$

يُميَّز اليود الحرُّ بإضافة مطبوخ النشاء الذي يُعطي لوناً أزرق مع اليود الحرّ.

إذا أُجريت التجربة بوجود شوارد التيوكبريتات، فإنَّ اللون الأزرق لا يظهر إلا بعد مدَّة من الزمن؛ وذلك لأنَّ شاردة التيوكبريتات تتفاعل مع اليود الحرّ وفق التفاعل الآتي:

$$I_2 + 2S_2O_3^{-2} \rightarrow S_4O_6^{-2} + 2I^-$$

إنَّ هذا التفاعل يُعيق ظهورَ اللون الأزرق الذي يعود ليظهرَ عندما تنتهي جميع شوارد التيوكبريتات من المحلول. يمكن دراسة تغيُّر السرعة بتغيُّر التركيز من عدَّة تفاعلات يحدث فيها تغيير تركيز إحدى المواد.

ب- الأدوات اللازمة: دوراق زجاجيَّة سعة ($100cm^3$)، ماصَّات مُدرَّجة سعة ($5,10,25cm^3$)، دورق مُعايرة سعة ($100cm^3$)، دورق مُعايرة سعة ($500cm^3$).

جـ- المواد اللازمة: ماء أوكسجيني (3%)، مطبوخ النشاء، حمض الكبريت (5 N)، محلول يود البوتاسيوم (0.5N)، تيوكبريتات الصوديوم (0.05N).

* طريقة التحضير:

يُحضَّر في البدء المحلول الأول وفق ما يلي: يُؤخَذ $25cm^3$ من محلول الماء الأوكسجيني (3%) بوساطة ماصَّة، وتُوضَع في دورق مُعايرة سعة $500cm^3$، يُضاف إليها $25cm^3$ من حمض الكبريت (5N) ويُتمَّم الحجم بالماء المقطَّر إلى الحجم الكلي $500cm^3$. يُحضَّر المحلول الثاني بأجزائه الأربعة على النحو الآتي:

الجزء (1) من المحلول الثاني:

$5cm^3$ من محلول تيوكبريتات الصوديوم (0.05N) + $10cm^3$ من محلول يوديد البوتاسيوم (0.5N)+$5cm^3$ من مطبوخ النشاء توضع في دورق مُعايرة سعة $100cm^3$ ويُتمَّم الحجم بالماء المقطر إلى الحجم 100 cm^3.

الجزء (2) من المحلول الثاني:

$10cm^3$ من محلول تيوكبريتات الصوديوم (0.05N) $10cm^3$ من محلول يوديد البوتاسيوم (0.5N) +$5cm^3$ من مطبوخ النشاء توضع في دورق مُعايرة ويُمدَّد الحجم بالماء المُقطَّر إلى الحجم 100 cm^3.

الجزء (3) من المحلول الثاني:

$15cm^3$ من محلول تيوكبريتات الصوديوم (0.05N) +$10cm^3$ من محلول يوديد البوتاسيوم (0.05N) + $5cm^3$ من مطبوخ النشاء توضع في دورق المعايرة، ويُمدَّد الحجم بالماء المقطَّر إلى الحجم $100cm^3$.

الجزء (4) من المحلول الثاني:

$20cm^3$ من تيوكبريتات الصوديوم (0.05N) +$10cm^3$ من محلول يوديد البوتاسيوم (0.5N) + $5cm^3$ من مطبوخ النشاء توضع في دورق مُعايرة، ويُمدَّد الحجم بالماء المقطَّر إلى الحجم $100cm^3$.

د- الإجراء التجريبي:

1- يُؤخذ $10cm^3$ من المحلول الأول ويُوضع في دورق مخروطي ويُضاف إليها $10cm^3$ من الجزء الأول من المحلول الثاني ويُقاس الزمن من لحظة بدء المزج وحتى بداية ظهور اللون الأزرق على أن يُحرَّك المحلول بهدوء مرَّةً كلّ عشر ثوان تقريباً.

2- يُؤخذ $10cm^3$ من المحلول وتُوضع في دورق مخروطي ويُضاف إليها $10cm^3$ من الجزء الثاني من المحلول الثاني ويُقاس الزمن بوساطة ميقاتيَّة زمنيَّة كما في التجربة الأولى.

3- يُؤخذ $10cm^3$ من المحلول الأول ويُوضع في دورق مخروطي، ويُضاف إليه $10cm^3$ من الجزء الثالث من المحلول الثاني ويُقاس الزمن.

4- يُؤخذ $10cm^3$ من المحلول الأول ويُوضع في الدورق المخروطي ويُضاف إليه $10cm^3$ من الجزء الرابع من المحلول الثاني ويُقاس الزمن. تُرتَّب النتائج التي تمّ الحصول عليها في الجدول (7-3) الآتي:

الجدول (7-3)

رقم التجربة	كميَّة ثيوكبريتات 0.05N	نسبة تراكيز الثيوكبريتات	الزمن اللازم لتغيُّر اللون	نسبة الزمن
1	$5cm^3$	1		
2	$10cm^3$	2		
3	$15cm^3$	3		
4	$20cm^3$	4		

ملاحظة: يُقصَد بنسبة الزمن حاصل قسمة الزمن في كلّ تجربة من التجارب الأربع على زمن التفاعل في التجربة الأولى.

- يرسم الطالب مُخطَّطاً بيانيّاً بين نسبة التراكيز على محور الفواصل ونسبة الزمن على محور التراتيب.

التجربة (3-7): دراسة العلاقة بين سرعة التفاعل وتركيز الحمض المستعمَل في تفاعل أكسدة شوارد اليود بالماء الأوكسجيني في وسط حمضي

أ- المبدأ النظري للتجربة: تتفاعل شوارد اليود في وسط حمضي مع الماء الأوكسجيني وفق التفاعل الآتي:

$$2I^- + H_2O_2 + 2H^+ \rightarrow I_2 + 2H_2O$$

إنّ زيادة تركيز الحمض المستعمَل يؤدي إلى زيادة في تركيز شوارد الهيدروجين الداخلة في التفاعل السابق؛ وهذا يؤدي إلى زيادة في سرعة التفاعل.

ب- الأدوات اللازمة: دوارق زجاجيَّة سعة $100cm^3$، ماصَّات مُدرَّجة ($5,10,15cm^3$)، دورق مُعايرة سعة $100cm^3$، دورق مُعايرة سعة $500cm^3$، ميقاتيَّة زمنيَّة.

جـ- المواد اللازمة: ماء أو كسجيني (3%)، محلول مطبوخ النشاء مُحضَّر حديثاً بتركيز(1%)، تيوكبريتات الصوديوم بتركيز (0.05N)، حمض الكبريت (5N)، محلول يوديد البوتاسيوم (0.05N)+$5cm^3$ من مطبوخ النشاء (1%) تُوضَع في دورق المعايرة ذي السعة $100cm^3$ ويُتمَّم الحجم بالماء المقطَّر إلى العلامة الموجودة على عنق الدورق، التي تدلُّ على الحجم ($100cm^3$).

يُحضَّر المحلول الثاني بأجزائه الأربعة على النحو الآتي:

1- الجزء (1) من المحلول الثاني:

يُؤخَذ $5cm^3$ من حمض الكبريت (5N) و $10cm^3$ من محلول الماء الأوكسجيني وتُوضَع في دورق مُعايرة سعة $100cm^3$ ويُتمَّم الحجم بالماء المقطَّر إلى العلامة الموجودة على دورق المعايرة.

2- الجزء (2) من المحلول الثاني:

يُؤخَذ $10cm^3$ من حمض الكبريت (5N) + $10cm^3$ من محلول الماء الأوكسجيني وتُوضَع في دورق مُعايرة سعة $100cm^3$، ويُتمَّم الحجم بالماء المقطَّر إلى العلامة الموجودة على الدورق.

3- الجزء (3) من المحلول الثاني:

يُؤخَذ $15cm^3$ من حمض الكبريت (5N) و $10cm^3$ من محلول الماء الأوكسجيني ويُتمَّم الحجم بالماء المقطَّر إلى العلامة الموجودة على الدورق؛ وهو ($100\ cm^3$).

4- الجزء (4) من المحلول الثاني:

يُؤخَذ $20cm^3$ من حمض الكبريت (5N) + $10cm^3$ من محلول الماء الأوكسجيني وتُوضَع في دورق المعايرة، ويُتمَّم الحجم إلى العلامة الموجودة على الدورق (سعة $100\ cm^3$).

د- الإجراء التجريبي:

1- التجربة الأولى: يُؤخَذ $10cm^3$ من المحلول الأول وتُوضَع في دورق مخروطي ويُضاف إليها $10\ cm^3$ من الجزء (1) من المحلول الثاني، ويُقاس الزمن من لحظة المزج وحتى بداية ظهور اللون الأزرق على أن نحرِّك المحلول بهدوء كلّ عشر ثوان تقريباً.

2- التجربة الثانية: يؤخَذ $10cm^3$ من المحلول الأول وتُوضَع في دورق مخروطي ويُضاف إليها $10cm^3$ من الجزء (2) من المحلول ويُقاس الزمن اللازم لظهور اللون كما في التجربة الأولى.

3- التجربة الثالثة: يؤخَذ $10cm^3$ من المحلول الأول وتُوضَع في دورق مخروطي، ويُضاف إليها $10cm^3$ من الجزء (3) من المحلول الثاني ويُقاس الزمن اللازم لظهور اللون.

4- التجربة الرابعة: يُؤخَذ $10cm^3$ من المحلول الأول وتُوضَع في دورق مخروطي، ويُضاف إليه $10cm^3$ من الجزء (4) من المحلول الثاني ويُقاس الزمن اللازم لظهور اللون. تُرتَّب نتائج التجارب السابقة في الجدول (7-4) .

الجدول (7-4)

رقم التجربة	كميّة H_2SO_4 (5N)	نسبة تركيز H_2SO_4	زمن ظهور اللون (sec)	نسبة الزمن	نسبة السرعة (1/t)
1	$5cm^3$	1			
2	$10cm^3$	2			
3	$15cm^3$	3			
4	$20cm^3$	4			

– ارسم مُخطَّطاً بيانيّاً يُبيِّن العلاقة ما بين سرعة التفاعل وتركيز حمض الكبريت (نسبة التركيز على محور X ونسبة السرعة على محور Y).

– ناقش النتائج واكتب استنتاجاتك من المخطّط البياني السابق؟

ملاحظة أولى: يُقاس الزمن في التجارب السابقة بالثانية.

ملاحظة ثانية: يُقصَد بنسبة الزمن في الجدول السابق حاصل قسمة الأزمنة في كلٍّ من التجارب الأربعة على زمن التجربة (1) ويُقصَد بنسبة السرعة مقلوب نسبة الزمن.

التجربة (7-4): تأثير درجة الحرارة على سرعة التفاعل، وتعيين الثابتين Ea و A في تفاعل حمض الكبريت مع ثيوكبريتات الصوديوم

أ– المبدأ النظري للتجربة: تهدف هذه التجربة إلى دراسة تأثير درجة الحرارة على سرعة التفاعل وتعيين الثابتين لتفاعل حمض الكبريت مع ثيوكبريتات الصوديوم. وقد وجدنا في تجربة سابقة أنّ تفاعل حمض الكبريت مع محلول ثيوكبريتات الصوديوم هو تفاعل من المرتبة الأولى، وقد حدث التفاعل عند درجة حرارة ثابتة (درجة حرارة

المخبر)؛ أما في هذه التجربة فسوف ندرس سرعة التفاعل عند درجات حرارة مُختلفة.

وقد بيَّن فانت هوف أنَّ سرعة التفاعل الكيميائي تزداد من مرتين إلى أربع مرات عند رفع درجة الحـ ة بمقدار عشر درجات، ولخَّص نتائجه التجريبيَّة بعلاقة هامَّة سُميت باسمه. استطاع أرينيوس باستخدامه فكرة التنشيط من استخراج علاقة تُبيِّن اختلاف ثابت السرعة مع درجة الحرارة؛ وذلك انطلاقاً من علاقة فانت هوف التي تُبيِّن اختلاف ثابت توازن التفاعل k_c مع درجة الحرارة. تُعطَى علاقة أرينيوس بالشكل الآتي:

$$\ln k = -\frac{E_a}{R}\cdot\frac{1}{T} + \ln A$$

وقد وُجِد تجريبيا أنَّ علاقة أرينيوس صحيحة ونتائجها دقيقة جداً من أجل مُعظم التفاعلات الكيميائيَّة ويمكن استخدامها لحساب ثابت سرعة التفاعل الكيميائي عند أيَّة درجة حرارة؛ فعند درجتيْ الحرارة T_1 و T_2 تأخذ العلاقة السابقة حينئذٍ الشكل الآتي:

$$\ln\frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

حيث إنَّ:

k_1: ثابت سرعة التفاعل عند درجة الحرارة (T_1).

k_2: ثابت سرعة التفاعل عند درجة الحرارة (T_2).

Ea: طاقة تنشيط التفاعل المولِّية؛ وواحدها الجول للمول الواحد (J/mol) أو الكيلو جول للمول الواحد (kJ/mol)

يمكن كتابة العلاقة السابقة باستخدام اللوغاريتم العشري بالشكل الآتي:

$$\log\frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2.303R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

ب- الأجهزة والأدوات: بيشر سعة ($250cm^3$)، ماصّة زجاجيّة مع إجاصة مطّاطيّة عدد /2/، حمّام مائي مع حامل ثلاثي الأرجل وموقد مع شبكة معدنيّة، أنبوب اختبار كبير وآخر صغير، ميقاتيّة ويُفضّل أن تكون إلكترونيّة للدقّة، مقياس حراري عادي، حمض الكبريت (2N)، محلول تيوكبريتات الصوديوم (0.5N).

جـ- الإجراء التجريبي:

1- ضعْ في أنبوب اختبار كبير ($10cm^3$) من محلول تيوكبريتات الصوديوم (0.5N)، وضعْ في أنبوب اختبار صغير ($2cm^3$).

2- ضع الأنبوبين في حمّام حتى تصبح درجة حرارتهما مُساويةً درجة حرارة الحمّام (توازن حراري).

3- صُبَّ أنبوب الاختبار الصغير فوق أنبوب الاختبار الكبير وقِس الزمن الفاصل بين لحظة إضافة حمض الكبريت إلأى تيوكبريتات الصوديوم ولحظة ظهور العكر (تشكّل الكبريت الحرّ)؛ مع إبقاء الأنبوب في الحمّام.

4- أعِد الخطوات السابقة من أجل سبع درجات حرارة أخرى مُختلفة.

5- رتب النتائج في الجدول الآتي:

الجدول (7-5)

Nr	T (K)	$\frac{1}{T}$	t (S)	v (1/t)	Ln v=ln t^{-1}
1					
2					
3					
4					
5					
6					
7					

8					

د- النتائج والحسابات:

1- ارسم الخطّ البياني لتحوّلات سرعة التفاعل (مقلوب الزمن) بدلالة درجة الحرارة.

2- ارسم الخطّ البياني لتحوّلات Ln v بدلالة مقلوب درجة الحرارة.

3- احسب طاقة تنشيط آرينوس من ميل الخطّ البياني، ثم احسب تواتر ثابت آرينوس من تقاطع المستقيم مع محور التراتيب.

التجربة (7-5): دراسة تأثير درجة الحرارة في ثابت سرعة تفاعل فوق منغنات البوتاسيوم مع حمض الحمّاض في وسط حمضي، وحساب طاقة التنشيط.

أ- المبدأ النظري للتجربة: تتفاعل فوق منغنات البوتاسيوم مع حمض الحمّاض في وسط حمضي وفق معادلة التفاعل الآتية:

$$2MnO_4^- + 5H_2C_2O_4 + 6H^+ \leftrightarrow 2Mn^{2+} + 8H_2O + 10CO_2$$

تتمُّ معرفة نهاية هذا التفاعل بزوال اللون البنفسجي. يجري هذا التفاعل في درجة الحرارة العاديَّة بسرعة مُعيَّنة؛ وعند زيادة درجة الحرارة فإنّ التفاعل يجري بسرعة أكبر ويزداد معه ثابت سرعة التفاعل. إنّ تركيز فوق المنغنات في شروط هذا التفاعل تنخفض بعد انتهاء التفاعل بنسبة $\frac{1}{200}$ أي إنّه إذا فرضنا أنّ تركيز فوق المنغنات في بداية التفاعل في اللحظة (t) يساوي (C_0) فإنّ تركيز فوق المنغنات عند الزمن (t) لحظة انتهاء التفاعل يساوي (C_t) حيث إنّ:

$$C_t = \frac{C_0}{200}$$

استناداً إلى ذلك يمكن حساب ثابت سرعة التفاعل لكلّ درجة حرارة من خلال معرفة زمن التفاعل اللازم من العلاقة الآتية:

$$k = \frac{2.303}{t - t_0} \log \frac{C_0}{C_t}$$

يمكن كتابة العلاقة السابقة فيما يخصُّ التفاعل الحالي كما يلي:

$$k = \frac{2.303}{t - t_0} \log \frac{C_0}{\frac{C_0}{200}}$$

$$k = \frac{2.303}{t - t_0} \log 200$$

ب- الأجهزة والأدوات اللازمة: كؤوس زجاجيَّة (بياشر) سعة $600cm^3$ عدد (4)، دورق حجمي سعة ($500cm^3$)، ماصَّة سعة($5cm^3$)، مقياس حرارة يقيس حتى 100 درجة سيليسيوس، مُحرِّك مغناطيسي.

جـ- المواد اللازمة: حمض كبريت (0.1N)، حمض الخمَّاض (0.2N)، فوق منغنات البوتاسيوم (4g/L أي 0.127N).

د- الإجراء التجريبي: تُجرَى هذه التجربة في أربع درجات حرارة هي الآتية: (50, 55, 60, 65°C) درجة سيلسيوس. تنخفض درجة حرارة المحاليل في أثناء إجراء التجربة بحدود (2-3°C) درجات سيلسيوس؛ لذلك تُقاس درجة الحرارة الابتدائيَّة ودرجة الحرارة النهائيَّة. أمَّا درجة حرارة التفاعل لكلِّ تجربة فهي المُتوسِّط الحسابي لهاتين الدرجتين.

1- يُؤخَذ بوساطة دورق مُعايرة كميَّة من الماء قدرها ($500cm^3$)، ويُوضَع في كأس زجاجيَّة (بيشر)، ثمَّ يُوضَع في حمَّام مائي ويُسخَّن حتى درجة الحرارة (50-52°C) درجة سيليسيوس.

2- تُرفَع الكأس الزجاجيَّة من الحمَّام المائي وتُوضَع فوق ورقة بيضاء موضوعة على طاولة العمل ويُضاف إليها ($5cm^3$) من محلول فوق منغنات البوتاسيوم و ($5cm^3$) من محلول حمض الكبريت، ثمَّ ($5cm^3$) من محلول حمض الخمَّاض.

3- تُقاس درجة الحرارة لحظةَ إضافة محلول حمض الخمَّاض وتُعَدُّ درجة الحرارة هذه درجةَ الحرارة الابتدائية للتفاعل.

4- يبدأ قياس الزمن لحظةَ إضافة حمض الخمّاض وتشغيل المحرّك المغناطيسي.

5- يُحدَّد زمن نهاية التفاعل لحظةَ زوال اللون البنفسجي؛ وعندها تُقاس درجة الحرارة التي هي درجة الحرارة النهائية للتفاعل.

6- تُعَاد التجربة بالخطوات نفسها وباستخدام الكميّات السابقة نفسها من المواد الكيميائيّة في درجات الحرارة (55, 60, 65°C) درجة سيلسيوس.

7- تُسجَّل النتائج في الجدول (7-4).

ه- النتائج والحسابات:

1- تُحسَب قيمة k لكلّ تجربة من العلاقة رقم (13-6) وتُدوَّن في الجدول (7-2).

2- يُرسَم على ورق ميليمتري مُخطَّطٌ بياني بين ($\frac{1}{T}$) على محور (X) وقسيم (log k) على محور (Y).

3- يُحسَب ميل المستقيم الناتج بيانيّاً حيث إنّ:

$$tg\alpha = \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{\Delta(\log k)}{\Delta(\frac{1}{T})}$$

4- تُحسَب طاقة التنشيط من العلاقة:

$$E = -2.303R\ tg\alpha$$

حيث إنّ:

E: طاقة التنشيط

R: ثابت الغازات العامّة.

$tg\alpha$: ظلّ الزاوية α وهو ميل المستقيم الناتج بيانيّاً.

5- تُحسَب طاقة التنشيط من العلاقة (8-7) وتُقارن النتيجتان مع بعضهما.

6- استناداً إلى النتائج السابقة والرسم البياني ناقش تغيُّر سرعة التفاعل بتغيُّر درجة الحرارة.

الجدول (7-6)

رقم التجربة	درجة الحرارة الابتدائيّة (°C)	درجة الحرارة النهائيّة (°C)	مُتوسّط درجة الحرارة (°C)	درجة الحرارة المطلقة للمتوسط (T)	$\frac{1}{T}$	زمن التفاعل (S)	k	log k
1								
2								
3								
4								

جامعة دمشق Damascus University

الفصل الثامن

التوازن الكيمائي

EQUILIBRIUM

وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University

وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University

التوازن الكيميائي

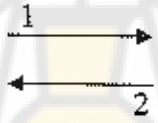
1-8- التفاعلات العكوسة والتفاعلات اللاعكوسة وقانون فعل الكتلة

إذا فرضنا أنّ المادّة A تتفكّك إلى المادتين C و B وفق المعادلة الآتية:

$$A \rightarrow B + C$$

فإنّ التفاعل يكون لاعكوساً عندما يستحيل على المادتين الناتجتين C و B التفاعل مع بعضهما وإعطاء المادةّ A. وقد يكون التفاعل اللاعكوس تامّاً؛ أي إنّ المادّة A التي دخلت في التفاعل السابق تتحوّل بكاملها إلى المادتين B و C. ويكون التفاعل عكوساً عندما تتفاعل المادّتان الناتجتان B و C مع بعضهما في الشروط المفروضة ذاتها و تعطيان المادّة A.

يُرمَز للتفاعل العكوس في معادلة التفاعل بسهمين مُتعاكسين:



يُسمّى الاتجاه (1) الاتجاهَ الطرديَّ أو المباشر؛ أمّا الاتجاه (2) فيُدعَى الاتجاهَ العكسيَّ.

نقول عن التفاعل العكوس إنّه في حالة توازن عندما لا يحدث أيُّ تغيير في تراكيز المواد المتفاعلة؛ أمّا عندما يكون التفاعل في حالة توازن كيميائي ويُضاف إليه كميَّة من إحدى المواد المتفاعلة؛ فإنّ التوازن يختلُّ نتيجة التغيُّر الذي حدث في تراكيز المواد الباقية؛ حيث يسير التفاعل في كلا الاتجاهين؛ المباشر والعكسي حتى يتمّ الوصول إلى حالة توازن جديدة تختلف فيها تراكيز المواد عن التراكيز السابقة التي كانت عليها.

أمّا التغيُّر في التركيز الناجم عن اختلال التوازن فيدعى (إزاحة التوازن).

لقد وجد أنّ سرعة التفاعل الكيميائي تتناسب تناسباً طرديّاً مع تراكيز المواد المتفاعلة. فعندمايتفاعل مول واحد من المادّة A مع مول واحد من المادّة B لتشكيل المـــادّة C وفق التفاعل:

$$A + B \rightarrow C$$

فإنّ العلاقة بين سرعة التفاعل والتراكيز تُكتب على الشكل الآتي:

$$V = k\,[A][B]$$

حيث إنّ:

[A]: تُمثّل التركيز الجزيئي الحجمي (المولاريّة) للمادّة A

[B]: تُمثّل التركيز الجزيئي الحجمي (المولاريّة) للمادّة B

k: ثابت سرعة التفاعل؛ ويتعلّق بدرجة الحرارة التي يحدث عندها التفاعل.

وبصورة عامّة فإنّه عندما يتفاعل a مول من المادّة A مع b مول من المادّة B لتكوين المادّة C؛ أي:

$$aA + bB \rightarrow C$$

فإنّ العلاقة بين سرعة التفاعل وتراكيز المواد المتفاعلة تُكتب على الشكل:

$$V = k[A]^a[B]^b$$

ليكن لدينا التفاعل:

$$aA + bB \leftrightarrow cC + dD$$

حيث إنّ:

a: عدد المولات المتفاعِلة من المادّة A.

b: عدد المولات المتفاعِلة من المادّة B.

c: عدد المولات المتفاعِلة من المادّة C.

d: عدد المولات المتفاعِلة من المادّة D.

فتكون سرعة التفاعل الطردي أو المباشر:

$$V_1 = k_1[A]^a[B]^b$$

وسرعة التفاعل العكسي:

$$V_2 = k\ [C]^c[D]^d$$

وعندما يحدث التوازن فإنّ: $V_1 = V_2$

أي: $k_1[A]^a[B]^b = k_2[C]^c[D]^d$

$$\frac{k_1}{k_2} = K_C = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$$

تُعبِّر هذه العلاقة رياضيّاً عن قانون فعل الكتلة بشكله العام؛ وهي لا تُمثّل الحقيقة تماماً إلا في حالة المحاليل المُمدَّدة والتراكيز السابقة للمواد؛ محسوبةً في اللحظة التي يتوطّد فيها التوازن وتُقدَّر عادةً بالمولات في الليتر.

8-2- بعض التجارب في التوازن الكيميائي

التجربة (8-1): التأكُّد من صحّة قانون فعل الكتلة بالطرائق التحليليّة في حالة التوازن بين الهيدروكينون والكينون

أ- المبدأ النظري للتجربة: يمكننا في التفاعل الآتي:

$$C_6H_4(OH)_2 + 2Ag^+ \leftrightarrow C_6H_4O_2 + 2Ag + 2H^+$$

قياس ثابت التوازن الكيميائي بطرائق مُختلفة؛ وبحسب الطريقة التحليلية فإنّ المواد الداخلة في التفاعل والمواد الناتجة عن التفاعل في مزيج تُوحَّد إلى جانب بعضها وعند درجة حرارة ثابتة إلى أن يتمَّ التوازن. أمّا ثابت التوازن الكيميائي فيُعطَى بحسب قانون فعل الكتلة من العلاقة الآتية:

$$Ka = \frac{C^2_{H^+} f^2_{H^+} . C_{C_6H_4O_2}\ f_{C_6H_4O_2}}{C_{C_6H_4(OH)_2}\ f_{C_6H_4(OH)_2}\ C^2_{Ag^+} f^2_{Ag^+}}$$

إنّ مُعامِليْ الفعاليّة (f) للهيدروكينون والكينون يُساويان الواحد تقريباً، بينما مُعامِل فعاليّة شاردة الهيدروجين ومُعامِل فعاليّة شاردة الفضّة فلا يُساويان الواحد. ولمّا كان

كلٌّ من الشاردتين أحاديَّة وتُوجدان في محلول ذي قوَّة شارديَّة (أيونيَّة) مُتساوية؛ فإنَّه يمكن تقريب مُعامِل الفعاليَّة لهما: $\mathbf{f_{H^+} = f_{Ag^+} = 1}$

ويمكن بالتالي التعبير عن ثابت التوازن الكيميائي بدلالة التراكيز؛ أي:

$$\mathbf{K_C = \frac{C^2_{H^+}\ C_{C_6H_4O_2}}{C_{C_6H_4(OH)}\ C^2_{Ag^+}}}$$

حيث إنَّ:

$C_{(Q)}$: تركيز الكينون لحظةَ التوازن.

$C_{(H_2Q)}$: تركيز الهيدروكينون لحظةَ التوازن.

C_{Ag^+}: تركيز شاردة الفضَّة لحظةَ التوازن.

C_{H^+}: تركيز شاردة الهيدروجين لحظةَ التوازن.

يتفاعل الكينون الناتج والموجود في حالة التوازن مع شاردة اليود في وسط حمضي وفق التفاعل الآتي:

$$\mathbf{C_6H_4O_2 + 2I^- + 2H^+ \rightarrow C_6H_4(OH)_2 + I_2}$$

يُعايَر اليود الناتج بمحلول تيوكبريتات الصوديوم، ويُحسَب عدد مولات اليود الناتجة التي تُساوي تركيز عدد مولات الكينون.

يُحسَب تركيز الكينون الذي يُساوي تركيز شاردة الهيدروجين في حالة التوازن الكيميائي؛ ثمَّ تُحسَب التراكيز لشاردة الفضة والهيدروكينون من التراكيز الابتدائيَّة للمواد السابقة.

ب- الأدوات اللازمة: أسطوانة مُدرَّجة سعة ($250cm^3$)، ثلاث كؤس زجاجيَّة (بياشر) سعة ($600cm^3$)، ماصَّة سعة (10cm3)، قطَّارة.

المواد الكيميائيّة اللازمة: حمض الآزوت (0.1N) حمض كلور الماء (6N)، يـــود البوتاسيوم (10%)، محلول تيوكبريتات الصوديوم (0.1N)، مطبوخ النشاء، نترات الفضّة، هيدروكينون فضّة (مأخوذة من الفضّة المترسّبة من التجربة الابتدائية).

جـ- الإجراء التجريبي:

تُحضَّر أربعة محاليل يبلغ حجم كلٌّ محلول ($250cm^3$)؛ بحيث تحتوي على محلـول نترات الفضّة بتركيز (0.025M) و (0.1M) من H^+.

إذا كان المحلول المحضَّر من نترات الفضة (1M)؛ أي إنّ الليتر الواحد من المحلـول يحتوي على مول واحد من نترات الفضّة نأخذ منه بوساطة الماصّـــة ($6.25cm^3$)، وتوضَع في أسطوانة مُدرَّجة، ويُكمَل الحجم بوساطة حمض الآزوت إلى ($25cm^3$)، فيكون عيار نترات الفضّة (0.025 M) وتركيز شـــاردة الهيـــدروجين (0.1M). يُوزَّع الطلاب على أربع مجموعات؛ بحيث تقوم كلُّ مجموعة بالتجربة بتركيز ابتدائي مُعيَّن).

تُوضَع المحاليل الأربعة في أربعة بياشر يحتوي كلٌّ بيشر على (2g) من الفـــضّة الـــتي تعمل كوسيط، ويُوضَع فوق خلاط مغناطيسي ويُشغَّل الخلاط المغناطيسي. يُـــضاف إلى المحاليل الأربعة السابقة محلول الهيدروكينون؛ بحيث تكون التراكيـــز الابتدائيّـــة كالآتي: (0.025,0.05,0.075,0.1M). يُوقَف التحريك. تُحرَّك المحاليل الأربعـــة مدّةَ عشرين دقيقة وتُترَك مدّة 2-3 دقائق حتى تترقّد الفضة الناتجة. يُؤخَذ بعد ذلـــك بوساطة الماصّة ($10cm^3$) من كلّ محلول للمعايرة حتى ثبات حجم المحلول المستهلَك في المعايرة؛ وهذا يستغرق زمناً يتراوح ما بين 2-3 ساعات. تُوضَع العيّنات المأخوذة التي يبلغ حجم كلٌّ منها ($10cm^3$) في دورق معايرة مباشـــرة، ويُـــضاف إليهـــا ($10cm^3$) من محلول يود البوتاسيوم (10%) و ($10cm^3$) من حمض كلور المـــاء

(6N) و ($3cm^3$) من محلول مطبوخ النشاء، ويُعاير المحلول الناتج بمحلول تيوكبريتات الصوديوم ذي العيار (0.01N).

تُترك الفضّة المترسبة بعد انتهاء التجربة لتترقّد بصورة جيّد ويُفصل المحلول الذي فوق سطح الفضّة بالإبانه بصورة دقيقة. تُغسَل الفضّة المترسبة بالماء المقطّر حتى يصبح ماء الغسل عديم اللون. تُغطّى البياشر بعد ذلك وتُحفَظ من أجل إجراء تجربة جديدة.

ملاحظات:

1- يُحضّر محلول يوديد البوتاسيوم مع حمض كلور الماء قبل فترة قصيرة من إجراء المعايرة.

2- كذلك لابدّ من إجراء المعايرة مع تيوكبريتات الصوديوم بسرعة حتى لا تتأكسد شاردة اليود بوجود الوسط الحمضي القوي ووجود أوكسجين الهواء.

د- النتائج وطريقة الحساب: تُوضَع النتائج في الجدول (8-1) الآتي:

الجدول (8-1)

المحلول A		المحلول B		المحلول C		المحلول D	
t (min)	حجم $Na_2S_2O_3$ (cm^3)	t	حجم $Na_2S_2O_3$ (cm^3)	t	حجم $Na_2S_2O_3$ (cm^3)	t	حجم $Na_2S_2O_3$ (cm^3)
0							
20							
40							
60							
80							
100							

يُعايَر في البداية قبل مُعايرة العيّنات محلول مُكوَّن من ($10cm^3$) من يوديد البوتاسيوم (10%) و ($10cm^3$) من محلول حمض كلور الماء (6N) و ($10cm^3$) من محلول

حمض الآزوت (0.1N) مع محلول تيوكبريتات الصوديوم. تُحسَب كميَّة التيوكبريتات اللازمة لتعديل اليود لكلّ عيِّنة من خلال طرح كميَّة التيوكبريتات في المعايرة رقم (0cm³) من كميَّة تيوكبريتات الصوديوم (cm³) لكلّ عيِّنة؛ وعند حدوث التوازن يمكن حساب كميَّة اليود وتركيزه من العلاقة الآتية:

$$1cm^3\ (0.01N)Na_2S_2O_3 \triangleq 10^{-5}\frac{molI}{10ml}$$

- إذا لم يتمَّ الوصول إلى مرحلة التوازن (ثبات كميَّة تيوكبريتات الصوديوم اللازمة للمعايرة في العيِّنات الأخيرة).

- تُقدَّر من الرسم البياني بين كميَّة تيوكبريتات الصوديوم (cm³) والزمن.

- يُحسَب عدد مولات الكينون الناتجة من العلاقة:

$$1molI_2 \triangleq 1mol \quad \text{كينون}$$

- يُحسَب تركيز الكينون عند التوازن الكيميائي، ويُحسَب تركيز الهيدروكينون وتركيز شوارد الفضَّة من التراكيز الابتدائيَّة بعد أن ينقص منها تركيز الكينون لحظة التوازن.

التجربة (8-2): تحديد ثابت توازن تشرُّد حمض الخلّ عن طريق قياس الناقليَّة الكهربائيَّة

أ- المبدأ النظري للتجربة: لنفرضْ أنَّ لدينا مادَّة من النوع AB؛ فعند انحلالها تتفاعل مع جزيئات الماء على النحو الآتي:

$$AB + H_2O \leftrightarrow A^+_{H_3O} + B^-$$

وبصورة عامَّة تتشرَّد المواد الكيميائيَّة عند انحلالها؛ أما ثابت التشرُّد فيُعطَى من العلاقة الآتية:

$$K_D = \frac{C_{A^+}\, C_{B^-}}{C_{AB}}$$

حيث إنَّ:

C_{A+}، C_{B^-}، C_{AB} هي تراكيز المواد لحظة التوازن.

لنفرض أن:

C_0: التركيز الابتدائي للمادَّة AB

n': عدد المولات المتشرِّدة

n_0: عدد المولات الأصليَّة

α: درجة التشرُّد $(\alpha = \frac{n'}{n_0})$

كما يمكن التعبير عن درجة التشرُّد عند حجم ثابت بالتراكيز

$$C' = \alpha C_0 \ , \alpha = \frac{C'}{C_0}$$

C': التركيز المتشرِّد.

فيكون تراكيز المواد لحظةَ التوازن:

$$C_{B^-} = \alpha C_0 \ , C_{A^+} = \alpha C_0$$

بينما يكون تركيز AB لحظةَ التوازن: $C_0 - \alpha C_0$

وبالتبديل في علاقة ثابت التوازن نحصل على:

$$K_D = \frac{\alpha C_0 . \alpha C_0}{C_0 - \alpha C_0}$$

$$K_D = \frac{\alpha^2 C_0}{1 - \alpha}$$

إنَّ انتقال التيَّار الكهربائي في المحاليل الكيميائيَّة يحدث عن طريق انتقسال الـشوارد الموجبة والشوارد السالبة (راجع الناقليَّة في المعايرة الكوندومتريَّة).

يمكن التعبير عن درجة التشرُّد عن طريق الناقليَّة: $\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$

ففي المحاليل القويَّة والضعيفة تكون الناقليَّة الكهربائيَّة المكافئة:

$$\Lambda = \frac{x.1000}{C}$$

حيث إنَّ x هي الناقليَّة النوعيَّة

والناقليَّة الكهربائيَّة المكافئة: $\Lambda_{\infty} = \Lambda_{+} + \Lambda_{-}$

وفي المحاليل الضعيفة يمكن تبديل قيم الناقليَّة الكهربائيَّة المكافئة في ثابت التشرُّد.

$$K = \frac{A^2.C_0}{(\Lambda_{\infty} - A)\Lambda_{\infty}}$$

إنَّ الناقليَّة المكافئة في التحديد اللامتناهي لشوارد الخلات وشوارد الهيدروجين عنسد الدرجة (25°C) درجة سيلسيوس

$$\Lambda CH_3COO^- = 40.9 \ cm^2.\Omega^{-1}mol^{-1}$$

$$\Lambda \ H^+ = 349.8 \ cm^2.\Omega^{-1}mol^{-1}$$

إنَّ الغاية من التجربة هي:

1- تحديد ثابت الوعاء حيث إنَّ: $x = \frac{C}{R} = C.G$

إنَّ وجود عدد من الشوارد في حقل كهربائي يؤدِّي إلى انتقال الشاردة إلى الإلكترود الحامل لعكس إشارة الشاردة؛ أمَّا المقاومة R فإنَّها تتعلَّق بالعوامل الآتية:

أ- تركيز المحلول، الأبعاد الهندسيَّة لجهاز القياس (البعد ما بسين القطـــبين ومقاسات الإلكترودات).

ب- نوع الشوارد (حجمها وعدد شحنات الشاردة الواحدة). الثابـــت C يعطـــي صورةً عن ثابت الوعاء المستخدَم لقياس، بينما G هي قيمة الناقليَّة.

2- تحديد الناقليَّة الكهربائيَّة المكافئة اللامتناهية Λ_{∞}

3- تحديد الناقليَّة الكهربائيَّة النوعيَّة X والناقليَّة المولاريَّة Λ وتحديد درجة التشرُّد، ثمَّ تحديد ثابت التشرُّد لتراكيز في حالة تمديدات مختلفة.

لتحديد ثابت الوعاء (سعة المقاومة للوعاء) الحاوي على الإلكترودات، يُستخدَم محلول من كلوريد البوتاسيوم بتركيز (0.01N)، الذي تبلغ ناقليَّته الكهربائيَّة المعروفة عند درجات حرارة مُعيَّنة القيم الآتية ($X\ \Omega^{-}cm^{-}$)، كما هو مُبيَّن في الجدول (8-2).

الجدول(8-2): قيم ناقليَّة كلوريد البوتاسيوم (0.01N) تبعاً لدرجات الحرارة

18°C	20°C	22°C	25°C
0.001225	0.001278	0.001332	0.001413

ويُحسَب ثابت الوعاء من العلاقة: $X = C \times G$

يمكن بوساطة جسر وطسطن قياس قيمة الناقليَّة G؛ وبقياس قيم الناقليَّة بوساطة جسر وطسطن لمحاليل مُختلفة التركيز لحمض الخلّ يمكن حساب الناقليَّة النوعيَّة لحمض الخلّ عند تراكيز مُختلفة؛ ثمَّ حساب الناقليَّة المولاريَّة من العلاقة:

$$\Lambda = \frac{\mathbf{x.1000}}{\mathbf{C}}$$

ولحساب درجة التشرُّد في تراكيز مُختلفة من العلاقة: $\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_{\infty}}$

يجب تحديد الناقليَّة اللامتناهية المعطاة للشوارد الموجبة والشوارد السالبة وعلاقتها مع درجة الحرارة:

$$\Lambda_{\infty} = \Lambda_{\infty 25}[1 + B(t - 25)]$$

$$B_{CH_3COO^-} = 0.0238, B_{H^+} = 0.0154$$

أ- الأدوات اللازمة: جسر وطسطن، وعاء يحتوي على إلكترودين، ميزان حرارة، كأس زجاجيَّة (بيشر) سعة ($100cm^3$) عدد /2/، أسطوانة مُدرَّجة سعة ($100cm^3$)، قضيب زجاجي، ماصَّة سعة ($50cm^3$)، زجاجة غسل، مقياس الناقليَّة.

ب- المواد الكيميائيّة اللازمة: محلول حمض الخل (0.1N)، محلول كلوريد البوتاسيوم (0.01 N).

جـ- الإجراء التجريبي:

1- مُعايرة مقياس الناقليّة بوساطة محلول كلوريد البوتاسيوم (0.1N):

يُملأ وعاء القياس الحاوي على الإلكترودات حتى حدٍّ مُعيَّن بمحلول كلوريد البوتاسيوم (0.01N)، وتُدوَّن درجة الحرارة بوساطة ميزان الحرارة المغمور حتى حدٍّ مُعيَّن في وعاء القياس وتُقاس بوساطة جسر وطسطن قيمة الناقليّة G ومن قيم الناقليّة النوعيّة لمحلول كلوريد البوتاسيوم في درجات حرارة مُختلفة يمكن حساب ثابت الوعاء C.

2- قياس الناقليّة لحمض الخلّ: يُملأ وعاء قياس الناقليّة الحاوي على الإلكترودات بمحلول حمض الخلّ (0.1N) حتى حدٍّ مُعيَّن، وتُقاس في البدء قيمة الناقليّة لمحلول من حمض الخلّ (0.1N).

3- يُؤخذ ($50cm^3$) من محلول حمض الخلّ (0.1N) بوساطة ماصَّة وتُوضَع في أسطوانة مُدرَّجة سعة ($100cm^3$)، ويُمدَّد المحلول إلى ($100cm^3$) بوساطة الماء المقطَّر، فيصبح تركيز حمض الخلّ في المحلول الجديد (0.05V).

4- تُقاس قيمة الناقليّة للمحلول الجديد لحمض الخلّ وتُدوَّن.

5- تُقاس قيم الناقليّة بعد تمديد محلول حمض الخلّ إلى التركيزين الآتيين: (0.025N) و (0.0125)

د- طريقة الحساب: يمكن استناداً إلى العلاقة: $X=C\times G$ حساب الناقليّة النوعيّة للمحلول. ومن العلاقة: $\Lambda = \frac{x.1000}{C}$ يمكن حساب الناقليّة المولاريّة المكافئة، ونحسب العلاقة: $\Lambda_{\infty t} = \Lambda_{\infty 25}[1+B(1-25)]$

بعد تحويلها إلى $\Omega^{-1}\,mol^{-1}$ لكلٍّ من (CH_3COO^-) و (H^+)؛ ومن قيم الناقليّة اللامتناهية المعطاة لكلٍّ منها عند درجة (25°C) سيلسيوس؛ وبالتالي يمكن حساب درجة التشرُّد وثابت التشرُّد.

التجربة (8-3): تحديد ثابت التوازن لتفاعل حلمهة خلات الإيتيل

أ- المبدأ النظري للتجربة: إنّ الغاية من هذه التجربة هي حساب ثابت التوازن للتفاعل الآتي:

$$CH_3COO\,C_2H_5\ (\text{سائل}) + H_2O\ (\text{سائل}) \leftrightarrow$$

خلات الإيتيل ماء

$$C_2H_5OH\ (\text{سائل}) + CH_3COO\,H\ (\text{سائل})$$

إيتانول حمض الخل

إنّ التفاعل بين خلات الإيتيل والماء بطيء جداً؛ لكنّ استخدام وسيط من حمض كلور الماء الممدَّد يجعل التوازن يحدث في خلال 48 ساعة.

يجري في الجزء (أ) من التجربة تحضير مزيج يحتوي على أجزاء مُختلفة من المتفاعلين الاثنين؛ وذلك ضمن أوعية مُغلَقة. يُضاف إلى كلّ مزيج كميَّة مُحدَّدة من حمض كلور الماء كوسيط. أمّا في الجزء (ب) وبعد أن يبلغ المزيج حالة التوازن في درجة حرارة الغرفة، فيجري تحليل كامل المزيج؛ وذلك عن طريق مُعايرته بمحلول هيدروكسيد الصوديوم. يتفاعل جزء من هيدروكسيد الصوديوم المضاف مع الوسيط، في حين تُحدِّد الكميَّة الباقية حمض الخلّ الموجود في المزيج المتوازن. في النهاية واستناداً إلى الكميَّات التي تمّ البدء بها، ومن كميَّة حمض الخلّ الناتجة نحسب الكميَّات التي تمّ توازنها لجميع المكوِّنات الأربعة كي نستخدمها في حساب ثابت التوازن.

أ- الأجهزة والأدوات اللازمة (لإنجاز المرحلة أ): 5 أنابيب اختبار ذات سدادة مُحكَمة الإغلاق، لصائق يتمُّ لصقها على كلٍّ من أنابيب الاختبار والأغطية ميزان حسَّاس (تبلغ حساسيَّته $\pm 0.01g$ أو أكثر)، ماصَّات سعة كلٍّ واحدة ($5cm^3$) مُزوَّدة بسحابة مِمص، أسطوانتان مُدرَّجتان؛إحداهما يجب أن تكون جافَّة

ب- المواد الكيميائيَّة اللازمة: حمض كلور الماء (2N)، ماء مُقطَّر، خلات الإيتيل ($CH_3COOC_2H_5$).

ج- الإجراء التجريبي:

أولاً- خطوات العمل في الجزء /أ/:

1- ضعْ لصائق تحمل اسمك والتاريخ على أنابيب الاختبار الخمسة، ثمَّ قمْ بترقيمهم بالأرقام (1/أ، 2/ب، 3، 4).

2- زِن كلَّ أنبوب، وهو مُحكَم الإغلاق، ودوِّن الأوزان في نسخة النتائج التي في الجدول (8-3).

3- أضِف بعناية $5cm^3$ من حمض كلور الماء (2N)، مُستخدِماً الماصَّات المزوَّدة بسحابة مِمص إلى كلِّ أنبوب من هذه الأنابيب؛ مع مراعاة إعادة السدادة كما كانت عند الانتهاء. يجب أن يكون حجم الحمض مُتساوياً تماماً في كلِّ أنبوب. يجب إجراء القياس بدقَّة فائقة. إذا ساورك شكٌّ بأنَّك قد ارتكبت خطأً ما؛ اغسل عندها الأنبوب وجفِّفه وأعِد التجربة مرَّةً أخرى.

4- زِن الأنابيب المحكَمة الإغلاق ودوِّن الأوزان.

5- استخدِم أسطوانة مُدرَّجة ومُجفَّفة عند إضافة الحجوم المطلوبة من خلات الإيتيل إلى الأنابيب (2،3،4) كما يبدو في الجدول (8-3). أعِد السدادات إلى أماكنها.

6- زِن الأنابيب (2،3،4) المحكَمة الإغلاق ودوِّن الأوزان.

7- أضف باستخدام الأسطوانة المدرّجة الثانية إلى الأنابيب (4،3) الحجوم المقدّرة من الماء المقطّر التي تظهر في الجدول (8-3)؛ مع مراعاة إعادة السدادات ثانيةً بعد الانتهاء.

8- زن الأنابيب المغلّقة ذات الأرقام (4،3) ودوّن الأوزان.

9- حرّك الأنابيب بلطف واتركها جانباً مدّة 48 ساعة على الأقل. في أثناء ذلك رتّب من أجل هزّ الأنابيب بين الفينة والأخرى .

• **تحذيرات من المخاطر:**

إنّ حلات الإيتيل قابلة للاشتعال؛ لذلك يجب عليك:

1- المحافظة على إبقاء السدادة على الزجاجة قد الإمكان.

2- إبقاء السائل بعيداً عن اللهب المكشوف.

الجدول (8-3)

رقم الأنبوب	أ/1	ب/1	2	3	4
وزن الأنبوب الفارغ (g)					
حجم aq (HCl) المضاف (cm^3)	5	5	5	5	5
وزن الأنبوب بعد الإضافة (g)					
حجم حلات الإيتيل المضافة (cm^3)			5	4	2
وزن الأنبوب بعد الإضافة (g)					
حجم الماء المضاف (cm^3)				1	3
وزن الأنبوب بعد الإضافة (g)					
كتلة aq (HCl) المضاف (g)					
كتلة الماء المضاف (g)					

إضافةً إلى الأنبوبين اللذين يحتويان على حمض كلور الماء فقط، لديك الآن ثلاثة أنابيب تحتوي على مقادير مختلفة من خلات الإيثيل والماء (يحتوي الأنبوب رقم 2 على الماء من الحمض). عندما تبلغ هذه المزائج حالة التوازن يصبح بالإمكان تحليلها وفق الجزء /ب/ من التجربة.

ثانياً- خطوات العمل الجزء /ب/: قبل البدء بالجزء /ب/ لا بدَّ من إجراء تعديل على التقنية التي تجري وفقها المعايرة.

أ- الأجهزة والأدوات اللازمة: 5 دوارق مخروطيَّة سعة $250cm^3$، قارورة للغسيل مملوءة بالماء المقطَّر، سحاحة وبلاطة بيضاء

ب- المواد اللازمة: محلول هيدروكسيد الصوديوم (1M)، مُشعِر الفينول فتالئين

جـ- الإجراء التجريبي الخاص بالجزء /ب/من العمل:

1- اغسل السحاحة واملأها بمحلول هيدروكسيد الصوديوم العياري.

2- صُبَّ بحذر محتويات الأنبوب (1أ) في الدورق المخروطي وضعْ ماءً مُقطَّراً داخل الأنبوب، ثمَّ صُبَّ محتويات الأنبوب داخل الدورق، وكرِّر العمليَّة ثلاث مرَّات.

3- أضِف قطرتين أو ثلاث قطرات من مُشعِر الفينول فتالئين إلى المحلول وعاير بعد ذلك بمحلول هيدروكسيد الصوديوم، ثمَّ سجِّل القراءات التي حصلت عليها من السحاحة في جدول النتائج رقم (8-4)

4- أعِد الخطوتين (2) و (3) لكلٍّ أنبوب بالتناوب.

تذكَّر أنَّ الأنبوب (1ب) يجب أن يستهلِك الحجمَ نفسَه من القلوي الذي يستهلكه الأنبوب (1أ)؛ بينما تتطلَّب الأنابيب الباقية أكثر من ذلك بقليل.

أتمِم النتائج في الجدول (8-4).

الجدول (8-4)

المحلول الذي في الدورق	المزيج المتوازن				
المحلول الذي في السحاحة	هيدروكسيد الصوديوم (Mole/L)				
المشعر	الفينول فتالئين				
رقم الأنبوب	1/أ	1/ب	2	3	4
القراءة النهائيّة على السحاحة					
القراءة الابتدائيّة على السحاحة					
حجم ما استُهلِك في أثناء المعايرة (cm^3)					

د- الحسابات:

تبدو الحسابات للوهلة الأولى مُعقّدة، فهي تتألّف من خطوات مُتعدّدة؛ لكنّها سهلة جداً. يُلخّص تسلسل الجدول الذي في الأسفل الخطوات المشار إليها في أثناء العمل؛ بحيث تكون قادراً على إدراك الغاية من كلّ خطوة.

1- خذْ مُتوسّط المعايرة للأنبوبين (1/أ) و(1/ب) (أو المعايرة الأفضل إذا كنت مُتأكّداً من أنّ إحداهما غير دقيقة). احسب وزن الوسيط من حمض كلور الماء المُضاف إلى كلٍّ من الأنابيب الخمس. تذكّر أنّ كلّ من حمض كلور الماء وهيدروكسيد الصوديوم يتفاعلان وفق أعداد مُتساوية من عدد المكافئات الغراميّة (المكافئات الغراميّة = النظاميّة (العياري) × الحجم) دوّن عدد المكافئات الغراميّة في العمود الذي في الجدول (8-3).

2- عند مُعايرة الأنابيب (2،3،4) بالتتابع؛ قمْ بحساب وتدوين عدد مولات الحمض الإجماليّة (مولات حمض كلور الماء) في كلّ مزيج.

3- اجرِ الحساب عن طريق طرح عدد مولات حمض الخلّ في كلّ مزيج متوازن. هذه هي بداية الكميّات الأربع التي تحتاج إليها لتعويضها في معادلة قانون التوازن. املأ السطر الثالث في جدول النتائج (8-3).

4- تُظهِر معادلة التوازن أنّ وزن الإيتانول الناتج يُساوي وزن حمض الخلّ الناتج. لقد توافرت لديك الآن الكميّة الثانية من الكميّات الأربع التي تحتاج إليهما. أتمِم الآن السطر الرابع في جدولك.

5- من المعلومات الواردة في النتائج التي في الجدول (8-4) احسب وزن خلات الإيتيل المضافة إلى كلّ أنبوب:

$$\text{عدد مولات خلات الإيتيل} = \frac{\text{الوزن بعد الإضافة} - \text{الوزن قبل الإضافة}}{\text{وزن المول}}$$

أكمِل السطر الخامس في جدولك.

6- احسب ودوّن عدد المولات المتوازنة من خلات الإيتيل في كلّ أنبوب مُستخدِما العلاقة الآتية:

عدد المولات المتوازنة من CH_3COOH – عدد المولات الابتدائيّة من

$CH_3COO_2CH_5$ = عدد المولات المتوازنة من $CH_3COO_2CH_5$

تستطيع أن تستشفّ من المعادلة الكيميائيّة أنّ عدد مولات خلات الإيتيل المتفاعلة يُساوي عدد مولات حمض الخلّ الناتج. توافر لديك الآن عدد المولات الثلاثة من الأربعة التي تحتاج إليها.

7- احسب ودوّن كتلة HCl الصافي في كلّ مزيج:

الكتلة = عدد المولات × الكتلة المولّيّة $(m = n_{HCl} \times M_{HCl})$

8- احسب ودوّن كتلة الماء في المحلول المائي لـ HCl والمضافة إلى كلّ أنبوب (لابدّ من الرجوع ثانيةً إلى النتائج في الجدول 8-3)

كتلة الماء = كتلة $(HCl)_{aq}$ – كتلة (HCl)

9- احسب ودوّن الكميّة الإجماليّة للماء الابتدائي في كلٍّ مزيج.

عدد مولات الماء الابتدائيّة = الماء في (HCl)aq + الكتلة المضافة

الكتلة المولّيّة

10- احسب ودوّن الكميّة المتوازنة من الماء في كلٍّ مزيج.

الكميّة المتوازنة من H_2O = الكميّة الابتدائيّة من H_2O – الكميّة المتوازنة من CH_3COOH

11- اكتب معادلة قانون التوازن للتفاعل واحسب ثلاث قيم لثابت التوازن (Kc).

الجدول (8-5)

رقم الأنبوب	2	3	4
1- عدد مولات HCl (Mole)			
2- عدد مولات الحمض عند التوازن (Mol)			
3- عدد مولات المتوازنة من حمض الخلّ(Mole)			
4- عدد الولات المتوازنة من الإيتانول (Mole)			
5- عدد المولات الابتدائيّة من خلات الإيتيل (Mole)			
6- عدد المولات المتوازنة من خلات الإيتيل (Mole)			
7- كتلة HCl الصافي (g)			
8- كتلة الماء في $HCl_{(aq)}$ (g)			
9- الكمية الابتدائيّة للماء (Mole)			
10- الكميّة المتوازنة من الماء (Mole)			
11- ثابت التوازن Kc			

الفصل التاسع

بعض التجارب الأساسيَّة في دراسة خواص السوائل وتطبيقاتها العمليَّة

وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University

وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University

بعض التجارب الأساسيَّة في دراسة خواص السوائل وتطبيقاتها العمليَّة

1-9- كثافة السوائل

تُعرَّف كثافة أيِّ سائل بأنَّها كتلة واحدة الحجم من هذا السائل؛ أي إنَّ:

$$d = \frac{M}{V} \qquad (9\text{-}1)$$

حيث إنَّ:

d: كثافة السائل

M: كتلة السائل

V: حجم السائل

يُؤخَذ عادةً السنتيمتر المكعب (cm^3) أو الميلي ليتر (mL) كواحدة للحجم، في حين أنَّ الكتلة تُقدَّر بالغرام (g)؛ وبذلك فإنَّ واحد الكثافة هي الغرام على السنتيمتر (g/cm^3) أو الغرام على الميلي ليتر (g/ mL). ولمَّا كان الميلي ليتر هو بالتعريف حجم غرام واحد من الماء عند درجة الحرارة التي تكون كثافة الماء عندها عظمى؛ أي عند درجة الحرارة (4^oC)؛ فإنَّ كثافة الماء (d_4^{to}) عند هذه الدرجة تساوي: (1g/ cm^3)؛ أمَّا كثافته عند أيِّ درجة حرارة أخرى فتُؤخَذ بالنسبة إلى كثافته العظمى. أمَّا الكثافة النوعيَّة للسائل ($d_{t^o}^{to}$) فتُعرَّف بأنَّها نسبة وزن حجم مسا منه إلى وزن الحجم نفسه من الماء عند درجة الحرارة نفسها؛ لذلك فإنَّ كثافة المادَّة عند الدرجة (t^oC) تُساوي كثافتها النسبيَّة مضروبةً بكثافة الماء عند درجة الحرارة نفسها.

9-2- لزوجة وسيولة السوائل

تُقاوم طبقات السائل جريانه بقوّة الاحتكاك الداخلي بين جزيئات هذه الطبقات؛ وتزداد قوّة الاحتكاك هذه بين طبقات السائل الجاري في الأنبوب بدءاً من الطبقة المركزيّة حتى الطبقة المحيطيّة. لذلك تتناسب قوّة الاحتكاك مع تدرُّج السرعة (dv/dx)، ومع سطح التماس بين طبقات السائل (S)؛ وعندها يكون:

$$F \approx S \cdot \frac{dv}{dx} \qquad (9-2)$$

حيث إنّ:

F: هي قوّة الاحتكاك

S: هو سطح التماس بين طبقات السائل

فإذا رمزنا إلى ثابت التناسب بالرمز (η) أصبح لدينا:

$$F = \eta \cdot S \cdot \frac{dv}{dx} \qquad (9-3)$$

يُسمّى ثابت التناسب η مُعامل اللزوجة أو اختصاراً اللزوجة؛ ويُقدَّر بالواحدة (g/cm.sec) أو بالبواز (poise). تتراوح لزوجة السوائل ما بين القيمة (0.002poise) في الإيتر والقيمة (8poise) في الغليسيرين، مروراً بالقيمة 10^{-2} بواز poise في الماء. ينتج من العلاقة (9-3) أنّ البواز هو قوّة الاحتكاك المطبّقة على سنتيمتر مُربَّع واحد من منطقة التماس بين طبقتين مُتحرِّكتين بسرعتين تتفاوتان بمقدار (1cm/sec)، وتتباعدان بمسافة سنتيمتر واحد (1cm). إنّ العلاقة (9-3) صحيحة وقابلة للتطبيق على جميع المواد السائلة النقيّة، وعلى جميع المحاليل السائلة باستثناء المحاليل الغرويّة؛ حيث تخضع جزيئات المكوِّنات في المحاليل الغرويّة إلى حقول قسوى نيوتونيّة خاصّة. تُعَدُّ لزوجة السائل إحدى خواصه الفيزيائيّة المهمّة ذات القيمة الثابتة

في درجة حرارة مُعيَّنة. تُعرَّف السيولة أو (التدفُّق) بأنَّها مقلوب اللزوجة، ويُرمَز لها بالرمز φ؛ أي:

$$\frac{1}{\eta} \qquad (9-4)$$

أمَّا اللزوجة الحركيَّة (kinematic viscosity)، فتُعرَّف بأنَّها نسبة لزوجة السائل إلى كثافته، ويُرمَز لها بالرمز (α)؛ وتُعطى بالعلاقة الآتية:

$$\alpha = \frac{\eta}{d} \qquad (9-5)$$

إنَّ للزوجة الحركيَّة أهميَّةً خاصَّة في الدراسات الهيدروليكيَّة؛ وذلك لأنَّ خواص جريان السائل تتعلَّق بقوَّة العطالة وبقوَّة الاحتكاك الداخلي.

تتناقص لزوجة السوائل مع ارتفاع درجة الحرارة بمُعدَّل (2%) لكلِّ درجة مئويَّة. تُبيِّن العلاقة الآتية:

$$\eta = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \qquad (9-6)$$

العلاقة ما بين لزوجة السائل ودرجة حرارته؛ حيث تُعبِّر المقادير (A) و (E) في هذه العلاقة عن مقادير ثابتة ترتبط بطبيعة السائل؛ ومن الواضح أنَّ للمقدار (E) أبعاد الطاقة، لذلك فهو يُمثِّل طاقة فعل الجريان اللزج للسائل. كما ينتج من العلاقة الأخيرة (6-9) أنَّ:

$$\ln\eta = \ln A - \frac{E}{R}\cdot\frac{1}{T} \qquad (9-7)$$

إذاً فإنَّ العلاقة بين لوغاريتم لزوجة السائل ومقلوب درجة حرارته المطلقة هي علاقة خطيَّة، لذلك يمكن بدءاً من العلاقة البيانيَّة الآتية:

$$\ln\eta = f\left(\frac{1}{T}\right) \qquad (9-8)$$

حساب طاقة فعل الجريان.

لا يمكن من وجهة النظر التطبيقيَّة البحتة استخدام العلاقة (3-9) مباشرةً في قياس اللزوجة؛ وذلك بسبب المقادير الداخلة فيها والتي لا يمكن قياسها بصورة مباشرة؛ لذلك تُستخدَم علاقة بوازيل الناتجة عنها؛ أي:

$$\eta = \frac{\pi R^4 \cdot P}{8 \cdot V \cdot L} \cdot t \qquad (9-9)$$

حيث إنَّ:

V: حجم السائل المنساب خلال زمن قدره (t) ثانية عبر أنبوب نصف قطره (R) سنتيمتر وطوله (L) سنتيمتر عندما يكون فرق الضغط بين نهايتيه مساوياً P جو (Patm). كما أنَّ استخدام العلاقة الأخيرة مباشرةً لقياس لزوجة السائل ليس سهلاً؛ لذلك يتمُّ اللجوء غالباً إلى مُقارنة لزوجة السائل مع لزوجة سائل آخر معروفة بدقَّة. لأجل ذلك تُؤخَذ حجوم مُتساوية من سوائل مُختلفة وتُمرَّر عبر أنبوب شعري واحد طوله (L)cm ونصف قطره (r)cm. يمكن عند هذه الشروط كتابة العلاقة:

$$\eta = K \cdot d \cdot t \qquad (9-10)$$

فإذا أُخِذ حجم ما من سائل كثافته (d_1) ولزوجته (η_1) معلومتان، وقيسَ الزمن (t_1) اللازم لسيلانه عبر الأنبوب الداخلي في مقياس اللزوجة؛ كان بالإمكان حساب ثابت الجهاز (k)؛ وبالتالي حساب لزوجة أيِّ سائل آخر عند استخدام الأنبوب نفسه؛ وعندها يمكن كتابة:

$$\eta_2 = \frac{d_2 \cdot t_2}{d_1 \cdot t_1} \cdot \eta_1 \qquad (9-11)$$

إذا عُدَّ الماء سائلاً مُقارناً؛ فإنَّ النسبة (d_2/d_1) تُمثِّل عندئذٍ الكثافة النوعيَّة للسائل المدروس. وبما أنَّ الكثافة النوعيَّة لأيِّ سائل يمكن قياسها بسهولة أو اقتباسها من أيِّ مرجع جدولي عند درجة حرارة مُعيَّنة؛ فمن الممكن قياس لزوجة السائل بسهولة. تدلُّ الدراسات النظريَّة على أنَّه لا تُوجَد علاقة مُهمَّة بين لزوجة محلول سائل

والكسور الجزيئيَّة للمكوِّنات المشكِّلة له. غير أنه غالباً ما يُعبَّر عن النتائج التجريبيَّة بصيغ رياضيَّة مُحدَّدة لها صفة القوانين الفيزيائيَّة التجريبيَّة، وبالتالي لايمكن تعميمها لأنها تُعبِّر عن حالات مُعيَّنة؛ لكن سيولة المحلول هي خاصَّة سعويَّة؛ لذلك يمكن إيجادها بدءاً من سيولة مُكوِّنات هذا المحلول عند معرفة الكسور الجزيئيَّة للمحلول (غير القطبي) المدروس؛ أي:

$$\varphi = X_1.\varphi_1 + X_2.\varphi_2 + \ldots\ldots + Xn.\varphi_n \quad (9\text{-}12)$$

حيث إنَّ:

تدفُّق أو سيولة المحلول مُتعدِّد المكوِّنات, تدفُّق أو سيولة المكوِّن الذي كسره الجزيئي (X_i).

3-9- التوتُّر السطحي للسوائل

تُقاوم السوائل (خلافاً للغازات) أيَّ تغيُّرات في حجمها عند تطبيق قوى خارجيَّة؛ وذلك بسبب قوى فاندرفالس المُؤثِّرة بين جزيئات السائل. تُسيطر قوى التنافر في السائل عندما تكون المسافة بين جزيئاته صغيرة. أمَّا في الحالة المعاكسة فتسيطر فيها قوى التجاذب؛ لذلك تُعاكس قوى التنافر في السائل الضغوطَ الكبيرة المُطبَّقة عليها، بينما تُعاكس قوى التجاذب تبخُّر السائل عند تسخينه أو عند تطبيق ضغوط مُنخفضة جداً فوقه. لذلك يسعى السائل دوماً إلى أخذ شكل مُعيَّن؛ بحيث يكون سطحه أصغريَّاً (كرة). يمكن تصوُّر الخاصَّة الأخيرة كما لو أنَّ السائل مُحاط بغشاء مطَّاطي مرن ومشدود يعمل على ضغط الطبقات السطحيَّة منه إلى الداخل. تُقدَّر قوَّة تأثير الغشاء السطحي في سنتيمتر مُربَّع واحد من سطح السائل بألاف الأجواء عادةً؛ كما تتعلَّق هذه القوَّة بنوع السائل وبالسطح الفاصل بين السائل والوعاء الذي يحتويه. لذلك تخضع جزيئات الطبقة السطحيَّة من السائل لقوى تجاذب بينها وبين طاقة زائدة على الطبقة السطحيَّة (الطاقة السطحيَّة) لا تتمتَّع بها جزيئات الطبقات الأخرى من

السائل. إذاً يجب استهلاك عمل ما عند نقل جزيئات السائل من داخله إلى خارجه (أيْ على سطحه)؛ لأنّ هذا الانتقال يُعاكِس القوى التي تشدُّ هذه الجزيئات إلى داخل السائل. يُسمَّى العمل اللازم لزيادة سطح السائل بمقدار سنتيمتر مُربَّع واحد التوتُّرَ السطحيَّ للسائل، ويُرمَز له بالرمز (γ)؛ وبذلك فإنّ واحدات التوتُّر السطحي هي: (erg/cm^2) أو (dyn/cm). من جهة أخرى يكون الضغط في الجانب المقعَّر من سطح السائل أكبر منه في الجانب المحدَّب؛ إذ لو لم يكن كذلك لما تشكَّلت القطرات؛ وذلك لأنّ قوّة التوتُّر السطحي تعمل على إزالتها عندئذٍ. يمكن تصوُّر ذلك إذا تخيَّلنا قطرة من السائل قُطِعَت بمستوٍ ناظمي وهمي إلى نصفيْ كرة. ليكن (P) الضغط داخل الكرة مُقدَّراً بـ (erg/cm^2). يعمل هذا الضغط على إبعاد نصفيْ الكرة عن بعضهما تحت تأثير القوّة ($P\Pi r^2$)؛ حيث إنّ r هو نصف قطر الكرة أو نصف قطر دائرة الالتقاء. تعارض هذه القوّة قوّة التوتُّر السطحي المؤثِّرة في مدى محيط دائرة الالتقاء ($2\Pi r$)، مُحاولةً شدَّ نصفيْ الكرة إلى بعضهما وتساوي ($2\Pi r\gamma$). تتساوى هاتان القوّتان عند استتباب التوازن؛ ومنه:

$$P = \frac{2\gamma}{r} \qquad (9-13)$$

إذا وُضِع أنبوب شعري ناظميًّا في حوض مليء بالسائل؛ فإنّ الضغط في النقطة (A) من الشكل (9-1) يكون أكبر منه في النقطة (B) بالمقدار [$2\gamma/a(erg/cm^2)$]؛ حيث إنّ (a) هي نصف قطر هلال تقعُّر السائل داخل الأنبوب الشعري؛ لذلك يندفع السائل في الأنبوب بمقدار (b) سنتيمتر فوق سطح السائل الذي في الوعاء ليتحقّق التوازن الديناميكي في النقطتين (A) و (B)؛ لذلك فإنّ:

$$\gamma = \frac{1}{2} \cdot \frac{h \cdot g \cdot d \cdot r}{\cos\theta} \qquad (9-14)$$

حيث إنّ:

g: تسارع الجاذبيَّة الأرضية.

d: كثافة السائل.

r: نصف قطر تقعُّر السائل داخل الأنبوب الشعري.

0: زاوية تماس سطح السائل مع جدار الأنبوب الشعري.

لكن خلال التقعُّر يكون عادةً نصف كروي؛ لذلك فإنَّ زاوية التماس تساوي الصفر؛ وبذلك يكون:

$$\gamma = \frac{1}{2} \cdot h \cdot g \cdot d \cdot r \quad (9-15)$$

تسمح العلاقة (9-15) بحساب التوتُّر السطحي لأيِّ سائل كان؛ غير أنَّه غالباً ما يكون من الصعوبة بمكان قياس نصف قطر الأنبوب الشعري، لذلك يجري تعيين التوتُّر السطحي لسائلين توتُّر أحدهما معروف، بوساطة أنبوب شعري واحد؛ أي:

$$\gamma_2 = \frac{h_2 \cdot d_2}{h_1 \cdot d_1} \gamma_1 \qquad (9-16)$$

نصادف ثلاث صعوبات عند قياس التوتُّر السطحي للسائل بوساطة الأنابيب الشعريَّة؛ وهي:

1- اختيار الأنبوب الشعري المنتظَم وقياس نصف قطره.

2- ضرورة وجود سطح كبير من السائل، وخاصَّةً في طبقاته السفليَّة كي لا تؤدِّي الظواهر الديناميكيَّة دوراً كبيراً.

3- صعوبة القياسات فوق السطوح الواسعة.

يمكن تذليل هذه الصعوبات باستخدام طريقة الأنابيب الشعريَّة التفاضليَّة المبيَّنة في الشكل (9-2)؛ حيث إنَّ (a) و (b) أنبوبان شعريَّان مُنتظمان، قطراهما غير مُتساويين مُعلَّقان في داخل أنبوب اختبار كبير (c)، بوساطة سدادة فلينيَّة يخترقهما أنبوب شعري ثالث يؤدِّي دور صمَّام الأمان في توازن الضغط. يُقرأ ارتفاع السائل

في كلٍّ من الأنبوبين (a) و (b)، بدءاً من مستوى السائل في الأنبوب (c) بوساطة مقياس الارتفاعات أو ورقة ميليمترية مُلصَقة على الجانب الآخر من أنبوب الاختبار في الناحية المعاكسة لمنطقة الرؤية. وفقاً لقوانين الأواني المستطرقة ينتج من العلاقة (9-15) أنّ:

$$\Delta h = h_1 - h_2 = \frac{\gamma}{c}\left[\frac{2}{g}\left(\frac{1}{r_1}-\frac{1}{r_2}\right)\right] = \frac{\gamma}{d}\cdot B \qquad (9-17)$$

ولمّا كان الجهاز نفسه يُستخدَم للقياسات المختلفة، فإنّ المقدار (B) يُمثّل مقداراً ثابتاً يُعرَف بثابت الجهاز. لذلك تأخذ العلاقة (9-16) في هذه الحالة الشكل الآتي:

$$\gamma_2 = \frac{(\Delta h_2)\cdot d_2}{(\Delta h_1)\cdot d_1}\cdot \gamma_1 \qquad (9-18)$$

يُمثّل التوتُّر السطحي للسائل العملَ المُستهلَك على زيادة سطح السائل بمقدار واحدة المساحة؛ لذلك فهو يُعبِّر عن تغيُّر الكمون مُتساوي الدرجة والضغط (كمون جيبس أو الطاقة الحرّة لجيبس) عند ازدياد سطح السائل بمقدار واحدة السطوح؛ أي:

$$\gamma = \Delta G = \Delta H - T\cdot\Delta S \qquad (9-19)$$

حيث إنّ: ΔH، ΔS هما تغيُّرت الانتاليبه والانتروبيه المرافقة لهذا التحوُّل الجاري عند درجة الحراة (T). ولمّا كان:

$$\gamma = \left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right]_P = -\Delta S \qquad (9-20)$$

فمن الممكن حساب تغيُّر الانتروبيه عند تشكُّل واحدة المساحة من السطح الجديد للسائل، وحساب تغيُّر الانتاليبه المُرافق لهذا التحوُّل.

وقد بيَّن العالِم مندلييف أنّ العلاقة بين التوتُّر السطحي للسوائل ودرجة الحرارة هي علاقة خطيّة؛ لذلك فالمقدار ΔS هو مقدار ثابت.

تُعطَى العلاقة بين التوتُّر السطحي للسائل ودرجة حرارته الحرجة بوساطة معادلة اتيفيش الآتية:

$$\gamma \cdot \left(\frac{M}{d}\right)^{\frac{2}{3}} = \gamma \cdot V^{\frac{2}{3}} = \alpha(T_C - T) \qquad (9-21)$$

أو بوساطة معادلة رامسي- شيلد الآتية:

$$\gamma \cdot V^{\frac{2}{3}} = \alpha(T_C - 6 - T) \qquad (9-22)$$

حيث إنّ (a) هو مقدار ثابت بالنسبة إلى السائل المدروس الذي وزنه الجزيئي (M) وكثافته (d) ودرجة حرارته الحرجة (T_C). كما أثبت كلٌّ من العالمين باشينسكي ومالك لويد أنّ العلاقة بين التوتُّر السطحي للسائل وكثافته (d) وكثافة بخاره (d') تأخذ الشكل الآتي:

$$\gamma = K(d - d')^4 \qquad (9-23)$$

حيث إنّ (K) هو مقدار ثابت بالنسبة للسائل المدروس. ولمّا كانت كثافة المادّة وهي سائلة أكبر بكثير من كثافتها وهي في الحالة الغازيّة؛ فإنّ:

$$\gamma = K \cdot d^4 \qquad (9-24)$$

تُساعد هذه العلاقة في حساب باراخور (parachor) أيّ سائل كان، بدءاً من معادلة سوجدان الآتية:

$$[P] = K^{\frac{1}{4}} = \frac{\gamma^{\frac{1}{4}} \cdot M}{d} \qquad (9-25)$$

عند الدراسة التجريبيّة للظواهر السطحيّة يجب الانتباه دوماً إلى ضرورة كون التوتُّر السطحي (γ) والكثافة (d) في السائل هو موضع الدراسة التجريبيّة، مأخوذين عند درجة حرارة واحدة.

9-4- التجارب المقرَّرة

سنقوم في هذا الفصل بإجراء التجارب الأساسيّة الآتية:

1- تعيين كثافة السوائل

2- تعيين لزوجة وسيولة السوائل

3- تعيين التوتُّر السطحي للسوائل

التجربة (9-1): تعيين كثافة السوائل

أ- مُقدِّمة نظريَّة: تُقاس كثافة السوائل عادةً اعتماداً على مبدأ أرخميدس؛ أي (تعيين القوة الدافعة التي يُطبِّقها السائل على جسم عياري مغمور فيه)؛ وهي طريقة ميزان ويستفال، أو اعتماداً على تحديد وزن حجم مُعيَّن من السائل؛ وهي الطريقة البيكنومتريَّة.

أولاً- تعيين كثافة السائل بطريقة ميزان ويستفال:

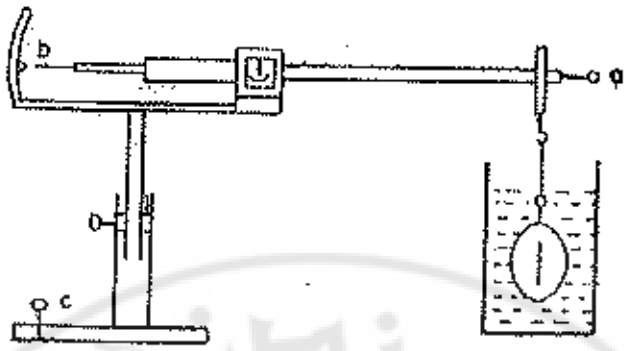
يجري في هذه الطريقة استعمال الميزان المصمَّم من قبل العالم ويستفال المبيَّن في الشكل (9-1). تُقسَم ذراع ويستفال إلى عشرة أقسام مُتساوية، تتحرَّك فوقها أربع قطع معدنيَّة (رواكب) مختلفة الأوزان. لنفترضْ أنَّ كتل القطع الأربع مُقدَّرةً بالغرامات تُساوي: 1g, 0.1g, 0.01g, 0.001g على الترتيب. يُعطَى مع الميزان مِخبار زجاجي وجسم عياري زجاجي أيضاً.

يُوجَد في أسفل الجسم العياري مستودع زئبقي (أو حُبيبات معدنيَّة) يعمل على غمره في السوائل؛ وينتهي هذا الجسم بحلقة علويَّة تُستخدَم لتعليقه بالميزان بسلك خاص، كما يُلصَق عادةً على الجدار الخارجي لهذا الجسم العياري ميزان حرارة دقيق نوعاً ما لقياس درجة حرارة السائل المراد قياس كثافته. يجري قياس كثافة السائل بوساطة ميزان ويستفال وفق الخطوات الآتية:

1- مُعايرة الميزان:

يُعلَّق الجسم العياري بعد تنظيفه وتجفيفه جيِّداً بخطَّاف ذراع الميزان، ثمَّ يدور اللولب (a) إلى اليمين أو إلى اليسار إلى أن يصبح مؤشِّرا الميزان مُتقابلين؛ مع الحرص على عدم تبديل وضعيَّة اللولب (a) أو اللولب (c) حتى نهاية التجربة.

2- قياس حجم الجسم العياري: يجري قياسه في درجة حرارة المخبر كما يأتي:



الشكل (9-1)

يُملأ المحبار بالماء المقطّر، ثمّ يُغمَر فيه الجسم العياري المعلّق بالميزان إلى ما دون سطح الماء بمسافة مُحدَّدة وثابتة. تُوضَع القطع المعدنيَّة على ذراع الميزان، ثمّ تُنقَل من تقسيمة إلى أخرى حتى يبلغ الميزان نظامه الصفري؛ وذلك عندما يصبح مؤشّراه (b) مُتقابلين. لنفترضْ الآن أنّ الميزان بلغ حالته التوازنيَّة عندما كانت القطعة المعدنيَّة ذات الكتلة غرام واحد (1g) واقعةً على التقسيمة (8) والقطعة المعدنيَّة ذات الكتلة (0.1g) واقعةً على التقسيمة (6) والقطعة المعدنيَّة ذات الكتلة (0.01g) واقعةً على التقسيمة (2) والقطعة المعدنيَّة ذات الكتلة (0.001g) واقعةً على التقسيمة (9)؛ فإنّ دافعة الماء النقي وفقاً لقانون العطالة ووفقاً لمبدأ أرخميدس تساوي:

$$1\times8/10+0.1\times6/10+0.01\times2/10+0.001\times9/10 = 0.8629$$

إنّ هذه الدافعة تساوي وزن الماء النقي المزاح. لنفترضْ أنّ درجة الحرارة عند إجراء التجربة كانت (20°C). ولمّا كان حجم الجسم العياري المغمور في الماء يساوي حجم الماء المزاح؛ فإنّ حجم الجسم يساوي:

$$V=(m/d)_{H2O}=0.8629/0.9982=0.8645\ cm^3$$

حيث إنّ كثافة الماء النقي عند درجة الحرارة (20°C) تساوي:

$$d=0.9982g/cm^3$$

3- قياس دافعة أرخميدس: يجري قياس دافعة أرخميدس في السائل المدروس بالطريقة السابقة نفسها. وفقاً لتعريف الكثافة فإنّها تساوي حاصل قسمة هذه الدافعة على حجم الجسم المغمور؛ أي تساوي حجم السائل المُزاح. لنفترض الآن أنّ الميزان بلغ حالته التوازنيَّة عندما كانت القطعة المعدنيَّة (1g) على التقسيمة (9) والقطعة المعدنيَّة (0.1g) على التقسيمة (6) والقطعة المعدنيَّة (0.01g) على التقسيمة (8) والقطعة المعدنيَّة (0.001g) على التقسيمة (3)؛ فإنّ دافعة أرخميدس في السائل تساوي:

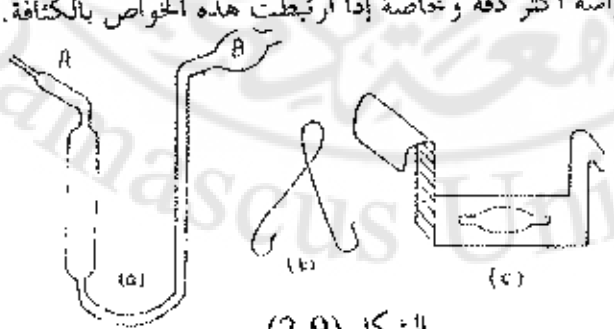
$$1\times9/10+0.1\times6/10+0.01\times8/10+0.001\times3/10=0.9683$$

وبذلك فإنّ كثافة السائل تساوي:

$$d= 0.9683/0.8645 = 1.12 g/cm^3$$

ثالثاً- تعيين كثافة السائل بالطريقة البيكنومتريَّة Pycnometric method

إنّ طريقة ويستفال السابقة تُقاس بوساطتها كثافة السوائل بدقَّة (2%)؛ ولهذا السبب لا يجوز استخدامها عندما يكون مطلوباً دقَّة في الكثافة من مرتبة (10^{-4}) مثلاً. يجري في هذه الحالة استخدام الطريقة البيكنومتريَّة؛ ونظراً لأهميَّة هذه الطريقة ودقَّتها فإنّنا سوف نشرحها بصورة مُفصَّلة. تمّ اقتراح عدَّة أشكال للبيكنومتر، إلا أنّ أكثرها دقَّة وسهولة هو البيكنومتر المبيَّن في الشكل (9-2) الذي اقترحه العالم سبرنجل وطوَّره بعده العالم بارينغتون. يكون حجم البيكنومتر عادةً من مرتبة ($8\text{-}15 cm^3$)؛ لذلك فهو يسمح بإيجاد كثافة السائل بدقَّة تصل إلى ($\pm0.0001 g/cm^3$)، وبدراسة خواص السائل دراسةً أكثر دقَّةً وخاصَّةً إذا ارتبطت هذه الخواص بالكثافة.



الشكل (9-2)

نظراً للدقّة التي تعطيها القياسات البيكنومتريّة؛ فإنّه من الضروري تنظيف البيكنومتر بصورة تامّة ومطلقة. يُنظّف البيكنومتر بالماء المقطّر أو بالمحلات الأخرى عند الضرورة، ثمّ يُشطَف بالغول أو السيتون وأخيراً يُمرَّر تيّار هواء جاف عبر البيكنومتر. يُوزَن البيكنومتر الجاف والنظيف وهو فارغ؛ وذلك بتعليقه على إحدى نهايتيْ ذراع ميزان تحليلي دقيق بوساطة خطّاف من الشكل (9-2b)، مصنوع عادةً من الزجاج أو البلاتين أو النحاس. يُملأ البيكنومتر بعدئذٍ بالماء المُقطّر بوساطة أنبوب مطّاطي يحيط بالنهاية (A) من البيكنومتر؛ وذلك عن طريق غمر النهاية (B) في كأس مليئة بالماء المقطّر (من الكأس إلى البيكنومتر)، ويجب التأكّد من عدم وجود فقاعات داخله. يُعلّق البيكنومتر في مُنظّم حراري ذي دقّة (±0.1°C) بخطّاف حساس من صفيحة توتيائيّة أو نحاسيّة ذات فجوة خاصّة لها شكل البيكنومتر، وحجمها كما هو مُبيّن في الشكل (9-2c)؛ حيث ترتفع نهايتا البيكنومتر (A) و (B) فوق نهايتيْ الفجوة (a) و(b)؛ وهذا يُزيل خطر دخول الماء من المنظّم الحراري إلى البيكنومتر؛ كما أنّ البيكنومتر يأخذ في هذه الحالة وضعيّة ثابتة دون أن يتعرّض لأيّ اهتزاز. يُترَك البيكنومتر والماء فيه مُدّة عشر دقائق أو خمس عشرة كي يأخذ درجة حرارة المنظّم. إذا كان مستوى الماء في البيكنومتر تحت الإشارة على الذراع (B)، وجب إضافة الماء إليه بوساطة قضيب زجاجي يحمل في نهايته قطرة من الماء؛ وذلك بملامسته رأس الذراع (A)؛ وفي هذه الحالة يُعاد البيكنومتر إلى المنظّم الحرارة مُدّة خمس دقائق على الأقلّ. أمّا إذا كان مستوى الماء في البيكنومتر فوق الإشارة على الذراع (B)، وجب التخلّص من كميّة الماء الزائدة بوساطة ورقة ترشيح غير وبريّة تُوضَع بحيث تلامس رأس الذراع (A). يُجفّف الجدار الخارجي للبيكنومتر بقطعة قماش غير وبري على ألاّ تلمسه يد القائم على التجربة في أثناء ذلك، كي لا ترتفع درجة حرارته فينسكب السائل منه. يُوزَن البيكنومتر والماء فيه بدقّة، ثمّ يُحسَب وزن الماء.

يُفرَّغ البيكنومتر من الماء ويُنظَّف جيِّداً كما أسلفنا، ثمَّ يُملأ بالسائل المدروس وتُجرى العمليَّات نفسها، وأخيراً يُحدَّد وزن السائل الذي له حجم الماء المستخدَم في التجربة الأولى. إذا كانت درجة حرارة البيكنومتر في أثناء تحديد وزن الماء هي نفسها في أثناء وزن السائل؛ فإنَّ نسبة وزن السائل (m') إلى وزن الماء (m) تعطي الكثافة التقريبيَّة للسائل؛ وذلك بالمقارنة مع كثافة الماء عند هذه الدرجة من الحرارة؛ أي:

$$d_{t_0}^{t_0} = \frac{m'}{m} \qquad (9-26)$$

يمكن أحياناً الاكتفاء بالعلاقة الأخيرة لحساب كثافة السائل الذي سوف تُقاس بعض خواصه الفيزيائيَّة الأخرى، مثل ضغط البخار واللزوجة والسيولة، ولا يجوز ذلك عندما تُستخدَم كثافة السائل كثابت أساسي لتحديد خواصه الأخرى؛ لذلك يجب مقارنة وزن حجم السائل عند درجة الحرارة (t^0) مع وزن الحجم نفسه من الماء عند درجة الحرارة (4^0C)؛ وذلك بضرب طرفيْ العلاقة الأخيرة (9-26) بكثافة الماء عند درجة الحرارة الأخيرة:

$$d_4^{t_0} = d_{t_0}^{t_0} \cdot D = \frac{m'}{m} \cdot D \qquad (9-27)$$

إنَّ العلاقة الأخيرة لا تأخذ بالحسبان دافعة أرخميدس في الهواء ولا التسارع الأرضي؛ لذلك يجب إدخال حد تصحيحي يوضح تأثير هذين المقدارين في هذه العلاقة؛ ومنه:

$$d_{t_0}^{t_0} \cdot D = \frac{m'}{m} \cdot D - 0.0012\frac{m'-m}{m} \qquad (9-28)$$

حيث إنَّ 0.0012 هي كثافة الهواء. إذا كانت درجة حرارة البيكنومتر عند وزن السائل لا تُساوي درجة حرارته عند وزن الماء، فمن الضروري إدخال حد تصحيحي آخر يأخذ عامل تمدُّد البيكنومتر في الحسبان؛ أي:

$$d_4^{t_0} = \frac{m'}{m} \cdot D - 0.0012\frac{m'-m}{m} + 0.00024\frac{m'}{m}(t'-t) \qquad (9-29)$$

حيث إنَّ:

0.000024: هو عامل التمدُّد الحجمي الوسطي للزجاج

m: هو وزن الماء عند درجة الحرارة (t)

m': هو وزن السائل عند درجة الحرارة (t')

D: هو كثافة الماء عند درجة الحرارة (t)

تختلف الكثافة المحسوبة بالعلاقة (4) عن الكثافة المحسوبة بالعلاقة (5), بمقدار مرتبته؛ وذلك لأنّ تأثير الضغط الجوي في كثافة الهواء لم يُؤخَذ في الحسبان؛ فإذا كان الضغط الجوي في المخبر ثابتاً ومُساوياً جواً واحداً (1atm), أعطت هاتان العلاقتان نتيجة واحدة. من ناحية ثانية فإنّ الحجم النوعي للسائل يساوي مقلوب كثافته؛ لذلك فواحدات الحجم النوعي هي $\left(\frac{cm^3}{g}\right)$؛ وبذلك فإنّ الحجم المولي (الجزيئي) للسائل (V_m)يساوي جداء وزنه الجزيئي في حجمه النوعي؛ أي حاصل قسمة وزنه الجزيئي على كثافته؛ أي:

$$V_m = \frac{M}{d} \quad (cm^3/mol) \quad (9-30)$$

يُرافق تشكيل المحاليل غالباً فعل حجمي، إلا إذا كانت هذه المحاليل كاملة؛ فمثلاً إذا أضيف (N_1) سنتيمتراً من الغول إلى (N_2) سنتيمتراً من الماء أو من محلول مائي, فإنّ حجم المحلول الكلي لن يساوي (N_1+N_2) سنتيمتراً إلاّ في المحاليل الكاملة؛ لذلك سوف يأخذ الكحول في المحلول حجماً جزيئيّاً (يُسمّى الحجم الجزيئي الجزئي) لا يساوي حجمه الجزيئي وهو نقي؛ ووفقاً لتعريف المقادير الجزيئيّة الجزئيّة:

$$\overline{V} = \left(\frac{\partial V}{\partial m}\right)_{P,T,m_1} = \frac{dV}{dm} \quad (9-31)$$

يُحسَب الحجم الجزيئي بيانيّاً بدءاً من العلاقة التابعيّة $V_m = f(m)$؛ حيث إنّ V_m هو حجم مول واحد من المحلول؛ أمّا m فهي مولاليّة المادّة المُنحلّة، أي عدد مولات المادّة المُنحلّة في 1000 غرام من المحِلّ.

ب- الهدف من التجربة:

تهدف هذه التجربة إلى ما يلي:

1- قياس كثافة الغول الميتيلي النقي وحجمه الجزيئي بطريقة ميزان ويستفال

2- دراسة منحني تغيُّرات الحجم الجزيئي الجزئي للغول الميتيلي في محاليله المائيَّة تبعاً لمولاليَّته فيها.

جـ- الإجراء التجريبي:

1- يُعايَر ميزان ويستفال في الهواء بالطريقة المشروحة أعلاه.

2- يُحدَّد وزن الرواكب المرافقة لميزان ويستفال بوساطة ميزان تحليلي دقيق.

3- يُنظَّف مخبار ميزان ويستفال بالماء المُقطَّر عدَّة مرات. تُوضَع كميَّة من الماء المقطَّر في المخبار تكفي لغمر الجسم العياري فيه كليًّا. تُسجَّل درجة الحرارة التي يُعطيها ميزان حرارة الجسم العياري؛ وذلك بعد مدَّة من الزمن يتحقَّق فيها التوازن الحراري. تُقاس دافعة الماء للجسم العياري وفق ما هو مشروح سابقاً.

4- يُشطَف الجسم العياري بالغول الميتيلي في المِخبار عدَّة مرات، وكذلك مخبار الميزان. تُوضَع كميَّة من الغول الميتيلي في المخبار تكفي لغمر الجسم المعياري كليًّا. تُقاس دافعة الكحول العياري.

5- يُحضَّر محلول الغول الميتيلي في الماء بحيث تكون نسبة الميتانول الحجميَّة فيه (5%). تُقاس دافعة المحلول الذي تمَّ تحضيره، تماماً كما في الخطوة السابقة.

6- تُقاس الدافعة في محاليل أخرى للغول الميتيلي في الماء بحيث تكون نسبة الغول الميتيلي الحجميَّة فيها على التوالي:

جـ- النتائج والحسابات:

1- يُحسَب حجم الجسم المعياري بالاستعانة بالجدول الآتي الذي يُبيِّن كثافة الماء المقطَّر مع درجة الحرارة.

2- يُحسَب الحجم الجزيئي لكلٍّ من الماء والغول الميتيلي النقيين، ثمّ تُحسَب مولّيّة الغول الميتيلي النقي.

3- يُحسَب الحجم الجزيئي لكلٍّ من المحاليل التي جرى قياس كثافتها، ثمّ تُحسَب مولاليّة الغول الميتيلي في كلٍّ من هذه المحاليل على النحو الآتي:

لنعتمد المحلول الأول أي المحلول الذي نسبة الغول الميتيلي الحجميّة فيه

أ- الحجم الجزيئي للمحلول: لنرمز بـ: إلى كثافة الغول الميتيلي النقي والماء والمحلول على التوالي. من الواضح أنّ حجم مول واحد من المحلول يساوي:

$$V_m = \frac{5d_1 + 95d_2}{d\left(\frac{5d_1}{M_1} + \frac{95d_2}{M_2}\right)}$$

حيث إنّ: M_1؛ M_2 هما الكتلة الجزيئيّة للغول الميتيلي والماء على الترتيب.

ب- مولاليّة المحلول: وفقاً لتعريف المولاليّة وللفرضيّات السابقة، يمكن بسهولة إثبات أنّ مولاليّة المحلول المدروس تُساوي:

$$m = 1000\frac{5}{95}\frac{d_1}{M_1 \cdot d_2}$$

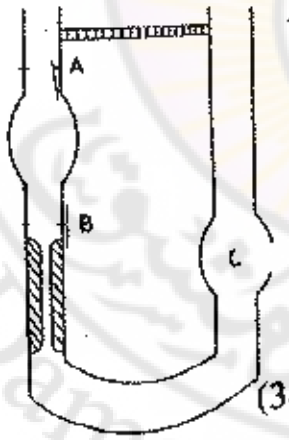
4- يُطلَب من الطالب رسم المنحني البياني $V_m = f(m)$ بدءاً من المنحني الناتج، كما يُطلَب منه إيجاد الحجم الجزيئي للغول الميتيلي عندما تكون نسبته الحجميّة في المحاليل مُساويةً: 15% و 65%.

التجربة (9-2): قياس لزوجة وسيولة السوائل

أ- مُقدّمة نظريّة:

تُقاس لزوجة السوائل بطرائق مُختلفة منها طريقة مِلزاج أوستفالد المبيَّن في الشكل. بما أنّ لزوجة السائل تُستخدَم لحساب خواصه الفيزيائيّة والترموديناميكيّة الأخرى؛ فمن الضروري التخلُّص من جميع العوامل؛ مثل الشوائب التي تؤثّر في لزوجته. يُنظَّف المِلزاج بالحمض الكرومي الساخن عدّة مرّات إلى أن ينساب المزيج الكرومي داخله

دون أن يُخلّف قطرات أو بقايا على جدران المِلزاج الداخليّة. يُشطَف المِلزاج بعدئذ بالماء المقطّر الساخن حتى درجة الحرارة (40°C) مرّتين على الأقل، ثمّ يُعلّق شاقوليًّا وبشكل معكوس على حامل مُدّة دقيقتين على الأقل، وأخيراً يُشطَف المِلزاج مرّتين بالكحول ويُعلّق من جديد على الحامل ليجفّف داخله بوساطة مُخلية هواء مائيّة. يُسكَب مقدار ($5-10cm^3$) من المادّة السائلة في الذراع الأيمن من المِلزاج حيث الانتفاخ (C)، ثمّ يُعلّق المِلزاج بمحتوياته شاقوليًّا في مُنظّم حراري (أو في بيشر طويل مليء بالماء) درجة حرارته مُحدّدة بدقّة ($\pm 0.1°C$)؛ وذلك بعد وصل ذراعه الأيسر بوساطة أنبوب مطّاطي مع هواء مائيّة. يُترَك المِلزاج مُدّة لا تقلّ عن عشر دقائق في المنظّم، ثمّ تُفتَح المخلية بهدوء فيرتفع مستوى السائل إلى ما فوق الإشارة (A). يُبعَد الأنبوب المطّاطي عن المِلزاج، ثمّ يُترَك السائل لينساب انسياباً حرًّا داخل المِلزاج. تُعاد هذه العمليّة عدّة مرّات حتى زوال الفقاعات الغازيّة كلّيًّا داخله. يُقاس الزمن اللازم لمرور السائل بين الحدّين (A) و (B) على الذراع الأيسر من المِلزاج. تُعاد هذه القياسات حتى الحصول على ثلاث قيم مُتقاربة.



الشكل (9-3)

ب- الهدف من التجربة: تهدف هذه التجربة إلى ما يلي:

1- قياس لزوجة كلٍّ من الكحول الميتيلي ورباعي كلوريد الكربون وحمض الخلّ والبنزن .

2- حساب سيولة المواد السابقة ولزوجتها الحركيَّة، وطاقة فعل جريانها اللزج.
3- تعيين الكسر الجزيئي لمكوِّني المحلول (حمض الخلّ- البنـــزن).

ج- الإجراء التجريبي:

1- يُنظَّف المِلزاج وفق الطريقة المشروحة سابقاً.
2- يُوضَع مقدارٌ من الماء المقطَّر في المِلزاج عبر الذراع المتَّصل بالانتفاخ (C) حـــتى مُنتصف هذا الانتفاخ. يُثبَّت المِلزاج في مُنظِّم حراري (أو في حمَّام مائي) درجة حرارته (20°C)، ويُترَك مُدَّة عشر دقائق إلى أن يحصل توازن حراري بين المُنظِّم الحـــراري ومحتوى المِلزاج. يُشفَط الماء داخل المِلزاج إلى الذراع الآخر من باســـتخدام مُخليـــة الهواء المائيَّة، ثمَّ يُقاس الزمن اللازم لمرور الماء المُقطَّر بين الحـــدَّين (A) و (B) مـــن المِلزاج. يُعاد القياس ثلاث مرَّات على الأقلّ ويُؤخَذ المتوسِّط الحسابي.
3- يُسخَّن المِلزاج بما يحتويه داخل المنظِّم الحراري حتى درجـــة الحـــرارة (30°C)، ويُقاس الزمن اللازم لمرور الماء المقطَّر بين الحدَّين (A) و (B) ثلاث مرَّات، ثمَّ يُؤخَذ المتوسِّط الحسابي كما في الخطوة السابقة.
4- يُشطَف المِلزاج بالكحول الميتيلي، ثمَّ يُقاس الزمن اللازم لمرور الكحول بين الحدَّين (A) و (B) عند درجتيْ الحرارة (20°C) و (30°C).
5- تُعاد القياسات نفسها لكلٍّ من رباعي كلوريد الكربون وحمض الخلّ والبنـــــزن والمزيج ثنائي المكوِّن المتشكِّل من حمض الخلّ والبنـــزن.
تُقاس كثافة المزيج باستخدام ميزان ويستفال، تماماً كما في التجربة السابقة.

د- النتائج والحسابات: تجري الحسابات وفق ما يلي:

1- تُحسَب لزوجة الكحول الميتيلي ورباعي كلوريد الكربون وحمض الخلّ والبنـــزن عند درجتيْ الحرارة (20°C) و (30°C) بوســـاطة العلاقـــة (9-10) وبالاســـتعانة بالجدول الآتي:

اسم المادّة	(20°C)			(30°C)		
	d	t(sec)	η (m.poise)	D	t(sec)	η (m.poise)
H_2O	0.9982		10.087	0.9957		8.094
CH_3OH	0.7910			0.7825		
CCl_4	1.5939			1.5748		
C_6C_6	0.8790			0.8680		
CH_3COOH	1.0491			1.0392		
المزيج						

2- تُحسَب سيولة هذه المواد ولزوجتها الحركيَّة وتُستنتَج الواحدات.

3- تُحسَب الكسور الجزيئيَّة للبنزن في المزيج ثنائي المكوِّن من المعادلة الآتية:

$$\varphi = X_1.\varphi_1 + X_2.\varphi_2 = \varphi_2 + X_1(\varphi_1 - \varphi_2)$$

ومنه:

$$X_1 = \varphi - \varphi_2 / \varphi_1 - \varphi_2$$

حيث إنَّ:

φ: سيولة المزيج.

φ_1: سيولة البنزن عند درجة حرارة المزيج.

φ_2: سيولة حمض الخلّ عند درجة الحرارة نفسها.

X_1: الكسر الجزيئي للبنزن في المزيج.

4- يُرسَم المخطَّط البياني: $\eta = f(1/T)$ لكلٍّ من المواد النقيَّة، ثمَّ تُحسَب طاقة فعل جريانها.

التجربة (3-9): تعيين التوتُّر السطحي

أ- الهدف من التجربة: تهدف هذه التجربة إلى ما يلي:

1- التعرُّف إلى الخواص السطحيَّة للمواد السائلة.

2- قياس التوتُّر السطحي لكلٍّ من المواد الآتية: الكحول الميتيلي، البنـــزن، رباعي كلوريد الكربون.

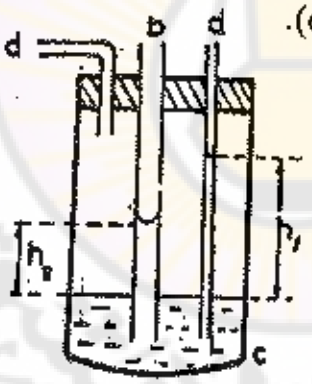
3- حساب الخواص الترموديناميكيَّة ($\Delta H, \Delta S, \Delta G$) للمواد السابقة استناداً إلى خواصها السطحيَّة.

4- حساب درجة الحرارة الحرجة لكلٍّ من المواد السابقة وبارانحورها.

ب- الإجراء التجريبي: يجري القيام بالخطوات الآتية:

1- يُنظَّف أنبوب الاختبار المبيَّن في الشكل بمزيج كرومي ساخن، ثمَّ بالماء المقطَّر عدَّة مرَّات. تُنشَّف الجدران الداخليَّة لأنبوب الاختبار بالمادَّة السائلة التي هي موضوع الدراسة التجريبيَّة.

2- تُصنَع أنابيب شعريَّة مُنتظمَة مُختلفة القطر، ثمَّ تُثبَّت في سدادة فلينيَّة كما هو مُبيَّن في الشكل (9-4) أو تُثبَّت إلى جانب بعضها بالاستعانة بورق صمغي دون الحاجة عندئذٍ إلى الأنبوب الشعري الثالث (d).



الشكل (9-4)

3- تُوضَع كميَّة من الماء المقطَّر في أنبوب الاختبار، ثمَّ تُثبَّت فيه الأنابيب الشعريَّة؛ بحيث تكون نهاية هذه الأنابيب مغمورة في السائل داخل أنبوب الاختبار. يُعلَّق أنبوب الاختبار في حمَّام مائي يغمر السائل كليَّةً، ويُسخَّن الحمَّام المائي إلى درجة الحرارة

(20°C). يُحرَّك ماء الحمَّام مُدَّة خمس دقائق، ثمَّ يُقاس ارتفاع مستويَيْ الماء (h_1) و (h_2) في الأنبوبين الشعريين (a) و (b)، بدءاً من مستوى الماء في أنبوب الاختبار.

4- يُسخَّن الحمَّام المائي إلى درجة الحرارة (30°C)، ويُحرَّك ماء الحمَّام باستمرار مُدَّة خمس دقائق، ثمَّ يُقاس ارتفاع مستويَيْ الماء (h_1) و (h_2) في الأنبوبين الشعريين (a) و (b)، عند درجة الحرارة (30°C). تُعاد القياسات نفسها عند درجتَيْ الحرارة (40°C) و (50°C).

5- يُنظَّف الأنبوبان الشعريَّان (a) و (b) بوساطة الكحول الميتيلي، ثمَّ يُغمَران في أنبوب اختبار نظيف يحتوي على ميتانول نقي. يُقاس ارتفاع مستويَيْ الميتانول في الأنبوبين الشعريين (a) و (b)، عند درجات الحرارة: (20°C)، (40°C)، (30°C) و (50°C)، كما هو وارد في الخطوتين السابقتين الثالثة والرابعة.

6- تُعاد القياسات نفسها على كلٍّ من البنزن ورباعي كلوريد الكربون عند درجات الحرارة المذكورة سابقاً.

د- النتائج والحسابات:

1- يُحسَب التوتُّر السطحي لكلٍّ من الكحول والبنزن ورباعي كلوريد الكربون عند درجات الحرارة المذكورة وفقاً للجدول الآتي:

T°C		20	30	40	50
γ (H_2O)		72.75	71.18	69.56	67.91
D_t^{t0}	H_2O	0.99824	0.99567	0.99221	0.98804
	CH_3OH	0.7896	0.7810	0.7724	0.7639
	C_6H_6	0.8790	0.8680	0.8576	0.8468
	CCl_4	1.5919	1.5747	1.5550	1.5358

2- يُرسَم الخط البياني $f(T) = \gamma$ لكلٍّ من المواد السائلة المدروسة.

3- تُحسَب المقادير: $\Delta H, \Delta S, \Delta G$ لكلٍّ من السوائل الثلاثة المدروسة.

4- تُحسَب درجة الحرارة الحرجة لكلٍّ من السوائل الثلاثة المدروسة.

5- يُحسَب باراخور كلٍّ من السوائل الثلاثة السابقة.

ملاحظة هامّة: يُسجِّل الطالب ملاحظاته واستنتاجاته في دفتر العملي.

وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University

وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University

الفصل العشر

المحـــاليـــــل

Solutions

وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University

وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University

المحاليل

10-1- مُقدّمة نظريّة

نطلق اسم محلول على المزيج المتجانس الذي يتألّف من مادتين نقيتين أو أكثر. لا تتفاعل هاتان المادّتان مع بعضهما كيميائيّاً. فإذا أضفنا السكر إلى الماء تلاشت المادّة الصلبة التي هي السكر في الماء حتى لا يبقى لدينا بعد مدّة من الزمن سوى طور سائل هو ما ندعوه السكر في الماء؛ فالسكّر ينحلّ في الماء بمقادير مُتغيّرة دون أن يحدث أيّ تفاعل بين السكّر والماء, كما يمكن استعادة كميّة السكر التي تمّت إضافتها؛ وذلك بتبخير المحلول المُتشكّل. تُسمّى المادّة المنحلّة مُذاباً، والسائل الأولي مُذيباً؛ وقد يكون المذاب صلباً أو سائلاً أو غازاً, وغالباً ما نطلق كلمة "محلول" على المزيج المتجانس السائل. تُدعَى المادّة التي تكون كميّتها كبيرة المذيبَ (المحِلّ), في حين تُدعَى المواد الأخرى التي تكون كميّاتها أقلّ الموادَ المُذابةَ أو المنحلّةَ. قد يكون المحلول مادّة سائلة في مادة سائلة أخرى، مثل انحلال الغول أو الحموض العضويّة في الماء، ويكون هذا الانحلال غير محدود كما هو الحال في انحلال الكلوروفورم في الأستيون، أو محدوداً كما في انحلال الفينول في الماء. أو قد يتكوّن المحلول من انحلال مادّة صلبة في مادّة صلبة أخرى كتشكّل مزيج بلورات معدنيّة لمعدنين مختلفين، ويكون هذا المزج غير محدود مثل مزيج الفضّة مع الذهب، أو محدوداً كما في مزيج الذهب مع النيكل. وهنالك نوع آخر للمحلول يتكوّن من انحلال مادّة صلبة في سائل ويُقسَم هذا النوع من المحاليل إلى: محاليل مصهور معدني، محاليل غير كهرليتيّة ومحاليل كهرليتيّة.

أ- المحاليل المعدنيّة: هي محاليل تتكوّن عندما تنصهر المعادن وتذوب مُشكّلةً خلائط معدنيّة. تتمتّع هذه الخلائط المعدنيّة بناقليّة جيّدة للحرارة والكهرباء.

ب- المحاليل الكهرليتيَّة: وهي محاليل ناقلة للتيار الكهربائي نظـراً لاحتوائهـا علـى شوارد، وتنشأ هذه المحاليل من انحلال الحموض والأسس والأملاح في الماء أو في غيره من المُحِلاَّت.

جـ- المحاليل غير الكهرليتيَّة: هي محاليل غير ناقلة للتيار الكهربائي؛ وذلـك لانعـدام وجود الشوارد فيها، وتنشأ عادةً من انحلال مواد عضويَّة صلبة في مـواد عـضويَّة سائلة. كما يمكن للمحاليل أن تتكوَّن من انحلال الغازات في السوائل أو انحـلال الغازات في المواد الصلبة أو انحلال المواد الصلبة في الغازات. سوف نـدرس في هـذا الفصل طريقة فصل المواد المنحلَّة عن بعضها بوساطة الاستخلاص.

10-2- الاستخلاص

10-2-1- المبدأ النظري العام

يُشكِّل الاستخلاص إحدى الطرائق التي يتمُّ بوساطتها فصل المواد عن بعضها. يعتمد مبدأ هذه الطريقة على التوزُّع الانحلالي لمادَّة في مذيبين مُختلفين لا يمتزجـان مـع بعضهما أو أنَّ نسبة مزجهما مع بعضهما تكون صغيرة جداً. أمَّا الفائدة الكبيرة لهذه التقنية فهي في الفصل السريع و"النظيف" لكلٍّ من المواد العضويَّة واللاعضويَّة علـى حدٍ سواء.

لا بدَّ من الإشارة هنا إلى أنَّ، مُعامِل التوزُّع الانحلالي ثابت بالنسبة لتـوزُّع انحـلال مادَّة بين محلولين مُعينين في درجات حرارة ثابتة.

أمَّا فصل المواد بوساطة الاستخلاص فيتمُّ اعتماداً على مُعامِل التوزُّع الانحلالي لكـلِّ مادَّة من هذه المواد. تزداد فعاليَّة الفصل عند تحقيق الشروط الآتية:

1- كلَّما كان معامل التوزع الانحلالي كبيراً.

$$\infty >>> 1$$

2- كلما كانت نسب مزج المذيبين صغيرة جداً.

3- كلّما تشكّل سطح فصل واضح وسريع بين طبقتي المذيبين.

يتمُّ الفصل بوساطة الاستخلاص إما بشكل عادي؛ وذلك بوضع كميَّة مُعيَّنة من كلٍّ مُحِل من هذين المُحِلين ورجّهما مع بعضهما، ثمّ فصلهما دفعةً واحدة، أو عن طريق استخلاص كميَّات مُتساوية وعلى دفعات مُتعدِّدة؛ وهو ما يُعرَف بالاستخلاص التجزيئي.

10-2-2- مُعامِل التوزُّع The distribution coefficient

يتوزَّع المُذاب s بين طورين بعد المزج وانفصال هذين الطورين.

أما نسبة المذاب في هذين الطورين فتقع ضمن حدود معينة وثابتة تبلغ:

$$K_D = \frac{[S]_1}{[S]_2}$$

حيث K_D هو "معامل التوزُّع".

ويُمثِّل $[S]_1$ المذيب الأول و $[S]_2$ المذيب الثاني. فإذا كان مُعامِل التوزُّع كبيراً فهذا يعني أنَّ التوزُّع الأكبر للمذاب هو في الطور 1.

تُدعَى الأداة التي تُستخدَم في استخلاص المذيب "قمع الفصل".

يُمزَجُ المزيج في قمع الفصل حوالى دقيقتين, يُترَك الطوران بعد ذلك كي ينفصلا، تُسحَب الطبقة السفلى (المذيب الأكثر كثافةً) لإنهاء الفصل.

لابدَّ من الإشارة هنا إلى أنَّ مُعامِل التوزُّع الانحلالي ثابت بالنسبة لتوزُّع انحلال مادَّة بين محلولين مُعينين في درجات حرارة ثابتة. أمَّا فصل المواد بالاستخلاص فيتمُّ اعتماداً على مُعامِل التوزُّع الانحلالي لكلِّ مادَّة من هذه المواد.

التجربة (10-1): تعيين مُعامِل التوزُّع الانحلالي لليود بين الماء ورباعي كلور الكربون

أ- المبدأ النظري للتجربة: يكون انحلال اليود الصلب ذي اللون البني المُحمَرّ في رباعي كلور الكربون CCl_4 (مُحِلٌّ عضوي) أكبر بكثير من انحلاله في الماء (مُحِلٌّ

غير عضوي). فإذا جرى مزج محلول رباعي كلور الكربون المشبّع باليود مع كميّة من الماء ورُجَّ المزيج جيّداً، فإنّ توزُّع اليود بين هذين المحلّين يكون بنسبة مُحدَّدة تُدعَى مُعامِل التوزُّع الانحلالي، ويُرمز له بالرمز α. لتحديد قيمة α يُفصَل الطوران السائلان بوساطة قمع الفصل؛ ويحدث ذلك بسهولة لأنّ الماء ورباعي كلور الكربون هما سائلان غير قابلين للامتزاج مع بعضهما، ويتشكّل بينهما سطح فاصل؛ حيث يتوضّع رباعي كلور الكربون في الأسفل كونه أكثر كثافةً من الماء وتعلوه الطبقة المائيّة. بعد فصل السائلين يُعايَر كلٌّ منهما بوساطة محلول معلوم العيار من تيوكبريتات الصوديوم (Na_2SO_3)، ومن معرفة عيار اليود في كلٍّ من الماء ورباعي كلور الكربون يمكن حساب قيمة معامل التوزُّع α. لا بدَّ من الإشارة هنا إلى أنّ اليود يؤدّي دور المادّة المؤكسِدة في مُعظم تفاعلات المعايرة باليود؛ ويتحوَّل إلى شاردة اليود عديمة اللون (I^-) تبعاً لمعادلة التفاعل الآتية:

$$I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^-$$

يتحوَّل اليود بوجود شاردة اليود إلى شاردة اليود الثلاثيّة (I_3^-) المنحَلّة ذات اللون البني المُحمَرّ وفق المعادلة الآتية:

$$I_2 + I^- \rightarrow I_3^-$$

تُرجَع شارة اليود الثلاثيّة إلى شارة اليود الأحاديّة عديمة اللون وفق المعادلة:

$$I_3^- + e^- \rightarrow 3I^-$$

ثمّ تتفاعل شاردة اليود الثلاثيّة مع شاردة التيوكبريتات ($S_2O_3^{--}$)؛ مُعطيةً شاردة اليود الأحاديّة وفق المعادلة:

$$2S_2O_3^{--} + I_3^- \rightarrow S_4O_6^{--} + 3I^-$$

عندما تتحوَّل كلُّ شوارد اليود الثلاثية (I_3^-) إلى شاردة اليود الأحاديّة (I^-)، فإنّ اللون البني المحمَرّ يزول؛ وبذلك يمكن الاستدلال على انتهاء عمليّة المعايرة من زوال اللون البني المُحمَرّ عند إضافة التيوكبريتات.

ب- الأجهزة والأدوات اللازمة: قمع فصل، سحاحة، مقياس مُدرَّج سعة ($100cm^3$)، ماصَّة مُدرَّجة سعة ($10cm^3$)، دورق مخروطي سعة ($150cm^3$).

جـ- المواد الكيميائيَّة اللازمة: محلول مُشبَع من اليود في رباعي كلور الكربون، محلول تيوكبريتات الصوديوم (0.1N)، مطبوخ النشاء.

د- الإجراء التجريبي: يتمُّ القيام بالخطوات الآتية:

1- تُملأ السحاحة بمحلول تيوكبريتات الصوديوم (0.1N).

2- يؤخَذ بوساطة ماصَّة حجم مُحدَّد بدقَّة من محلول رباعي كلور الكربون المشبَع باليود وليكن ($10cm^3$) مثلاً، ويُضاف إليها عشر أضعاف ($100cm^3$) من الماء. يُغلَق قمع الفصل بصورة جيِّدة ويُرَجُّ المزيج مدَّة دقيقتين (يجب التخلُّص من الضغط الزائد داخل القمع بين الفينة والأخرى)، ثمَّ يُترَك المحلولان لحين تشكُّل سطح فاصل واضح فيما بينهما.

3- يُفتَح صنبور قمع الفصل وتُسحَب كميَّة رباعي كلور الكربون الموجودة في الطبقة السفليَّة وتُوضَع في كأس زجاجيَّة (بيشر).

4- تُرمَى طبقة السطيح الفاصل التي بين المحلولين وتُؤخَذ الطبقة المائيَّة.

5- يُؤخَذ حجمٌ قدره ($25cm^3$) من الطبقة المائيَّة، ويُعايَر بوساطة محلول تيوكبريتات الصوديوم (0.1N)، حيث يُنقَّط محلول تيوكبريتات الصوديوم من السحاحة فوق محلول اليود نقطةً، نقطةً حتى يصبح لون محلول اليود أصفر فاتحاً؛ وعندها تُضاف قطرتان من مطبوخ النشاء، وتُتابَع المعايرة حتى زوال اللون؛ حيث تكون المعايرة قد انتهت.

6- يُحسَب عيار اليود في الطبقة المائيَّة بتطبيق القانون الأساسي في المُعايرة؛ أي:

$$N_1V_1 = N_2V_2$$

ومنه:

$$N_1 = N_2V_2/V_1$$

حيث إنّ:

N_1: عيار اليود في الطبقة المائيّة.

V_1: حجم عيّنة اليود المأخوذة من الطبقة المائيّة.

N_2: عيار محلول تيوكبريتات الصوديوم.

V_2: حجم محلول تيوكبريتات الصوديوم المستهلَك من السحاحة.

7- يُحسَب تركيز اليود في الطبقة المائيّة (C_1) بضرب العيار المحسوب سابقاً (N_1) بالمكافئ الغرامي لليود (M_E)؛ أي:

$$C_1 = N_1 M_E$$

8- يُؤخَذ $(5cm^3)$ من طبقة رباعي كلور الكربون ذات اللون البني التي جرى سحبها من قمع الفصل، ويُعايَر بمحلول تيوكبريتات الصوديوم (0.1N)؛ وذلك بإضافة تيوكبريتات الصوديوم من السحاحة قطرةً، قطرةً مع التحريك المستمرّ والكافي حتى تمام زوال اللون البني وتشكُّل محلول عديم اللون؛ فتكون المُعايرة عندئذٍ قد انتهت.

9- يُحسَب عيار اليود في محلول رباعي كلور الكربون بتطبيق القانون الأساسي للمعايرة؛ أي:

$$\acute{N}_1 V'_1 = \acute{N}_2 V'_2$$

ومنه:

$$\acute{N}_1 = \acute{N}_2 V'_2 / V'_1$$

حيث إنّ:

$\acute{N}_1$: عيار اليود في الطبقة العضويّة.

V'_1: حجم عيّنة اليود المأخوذة من الطبقة العضويّة.

$\acute{N}_2$: عيار محلول تيوكبريتات الصوديوم.

V'_2: حجم محلول تيوكبريتات الصوديوم المستهلَك من السحاحة.

10- يُحسَب تركيز اليود (C_2) في رباعي كلور الكربون من خلال ضرب العيار المحسوب سابقاً ($\acute{N}_1$) بالمكافئ الغرامي لليود (M_E)؛ أي:

$$C_2 = \acute{N}_1 M_E$$

11- يُحسَب مُعامِل التوزُّع الانحلالي بتقسيم تركيز اليود في الطبقة المائيَّة على تركيز اليود في طبقة رباعي كلور الكربون؛ أي:

$$\alpha = \frac{C_1}{C_2}$$

- يمكن حساب مُعامل التوزُّع الانحلالي بتقسيم N_1 على $\acute{N}_1$ مباشرةً ؛ أي يمكن اختصار المكافئ الغرامي لليود في العلاقتين السابقتين المتعلّقتين بحساب كلٍّ من C_1 و C_2.

ملاحظات هامَّة: ينبغي الانتباه إلى الأمور الآتية:

1- يجب رفع غطاء قمع الفصل قبل فتح الصنبور.

2- يجب أن تجري عمليَّة الفصل بدقَّة؛ بحيث يكون حجم كلٍّ من السائلين بعد المزج والفصل مُساوياً حجمهما قبل المزج.

3- يُستعان بسلك لدفع قطرات رباعي كلور الكربون داكنة اللون العالقة على السطح الداخلي لقمع الفصل.

التجربة (10-2): تعيين مُعامِل التوزُّع الانحلالي لحمض الخلّ بطريقة الاستخلاص التجزيئي

أ- المبدأ النظري للتجربة: ينحلُّ حمض الخلّ في الماء بصورة جيِّدة، أمَّا في نظامي البوتانول فإنَّ انحلاله يكون ضئيلاً؛ وفي حال وجود المحلولين مع بعضهما، فإنَّ حمض الخلّ ينحلُّ في كلٍّ من الماء ونظامي البوتانول بمقدار ثابت. يُستخدَم في المعايرة محلول معلوم العيار من هيدروكسيد الصوديوم.

ب- الأدوات اللازمة: قمع فصل، سحاحة مُدرجَّة، دوارق زجاجيَّة سعة الواحد ($200cm^3$)، ماصَّة، أسطوانة مُدرَّجة.

جـ- المواد الكيميائية اللازمة: حمض الخلّ، نظامي البوتانول، هيدروكسيد الصوديوم (0.1N).

د- الإجراء التجريبي: سنقوم في هذه التجربة بتحديد مُعامِل التوزُّع الانحلالي لحمض الخلّ وتركيزه بطريقة الاستخلاص التجزيئي باستعمال الماء ونظامي البوتانول؛ وذلك تبعاً للخطوات العمليَّة الآتية:

1- يُوضَع في قمع فصل زجاجي ($50cm^3$) من محلول حمض الخلّ، ويُضاف إليه ($20cm^3$)من نظامي البوتانول، ثمّ يُرجُّ المزيج جيِّداً.

2- يُترَك المزيج بعد ذلك مدَّةً من الزمن حتى يتشكَّل بوضوح سطح فاصل بين المحلولين.

3- يُفصَل المحلول المائي عن محلول نظامي البوتانول.

4- يُحفَظ المحلول العضوي (محلول البوتانول) لمعايرته في نهاية التجربة.

5- يُوضَع المحلول المائي في قمع الفصل من جديد، ويُضاف إليه ($20cm^3$) من نظامي البوتانول ويُرَجُّ جيِّداً، ويُترَك مدَّةً للاستقرار، ثمّ يُفصَل.

6- يُعايَر المحلول المائي لحمض الخلّ مع هيدروكسيد الصوديوم (0.1N)، ويُحسَب عيار حمض الخلّ فيه وفق الآتي:

أ- يُعايَر المحلول المائي؛ يأخذ ($10cm^3$) من المحلول المائي ويُضاف إليه بضع قطرات من دليل الفينول فتالئين فيبقى المحلول عديم اللون.

ب- يُنقَّط من السحاحة محلول هيدروكسيد الصوديوم نقطةً، نقطةً حتى ظهور اللون الزهري، فتكون المعايرة بذلك قد انتهت.

جـ- يُحسَب عيار حمض الخلّ في الماء من القانون العام للمعايرة؛ أي:

$$N_1V_1 = N_2V_2$$

حيث إنّ:

N_1: عيار حمض الخلّ المطلوب معرفته.

V_1: حجم حمض الخلّ المفصول والمقاس بوساطة الأسطوانة المدرّجة.

N_2: عيار هيدروكسيد الصوديوم المستعمَل (0.1N).

V_2: حجم هيدروكسيد الصوديوم اللازم للمعايرة.

يُحسَب تركيز حمض الخلّ في الطبقة المائيّة (C_1) من خلال ضرب العيار (N_1) بالمكافئ الغرامي لحمض الخلّ (M_E)؛ أي:

$$C_1 = N_1M_E$$

6- يُعايَر كلٌّ من محلول نظامي البوتانول الأول والثاني ويُحدَّد عيار حمض الخلّ (N_1) وتركيزه (C_2) في كلٍّ منهما باتباع الخطوات السابقة.

6- يُحسَب مُعامِل التوزُّع الانحلالي في كلّ مرّة استناداً إلى العلاقة:

$$\alpha = \frac{C_1}{C_2}$$

ثمّ تجري مُقارنة بين الاستخلاص العادي والاستخلاص التجزيئي.

Damascus University

وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University

المصطلحات العلميَّة

A	
Absorption	امتصاص
Acid	حمض
Activity	فعاليَّة
Alkaline	قلوي
Alkalinity	قلويَّة
Analysis	تحليل
Analytical	تحليلي
Aqueous	مائي
B	
Base	أساس
Basic	أساسي
Bicarbonate	ثنائي كربونات، بيكربونات
Buffer	محلول موقٍ
Burette	سحاحة
C	
Calibration	مُعايَرة
Calomel Electrode	مسرى الكالوميل
Colorimetric method	طريقة لونيَّة
Carbonate hardness	قساوة كربوناتيَّة
Complex	مُعقَّد

Compound	مُركّب
Concentration	تركيز
Conductivity	ناقليّة
Constant	ثابت
D	
Decomposition	تفكّك
Density	كثافة
Diffusion	نفوذيّة
Diluted	مُمدَّد، مُخفّف
Dissociation	تفكّك
Dissolution	انحلال
Distiled water	ماء مُقطّر
Distribution	توزّع
E	
Electricity	كهرباء
Electrode	مسرى (قطب)
Electrolysis	تحليل كهربائي
Electrolyte	محلول كهربائي (كهرليت)
Effect	تأثير
Energy	طاقة
Equilibrum constant	ثابت التوازن
Equivalent	مُكافئ

Extraction	استخلاص
F	
Factor	عامل
Fludity	سيولة
Formation	تشكُّل
Formula	صيغة
G	
Gram	غرام
Gram Equivalent	مُكافئ غرامي
H	
Hardness	قساوة
Hardness of water	قساوة الماء
Hydrolsyis	حلمهة
I	
Indicator	مُشعِر، دليل
Iodine	يود
K	
Kinematic viscosity	لزوجة حركيَّة
Layer	طبقة
Liquid	سائل
M	
Mass	كتلة
Mercury	زئبق
Mixture	مزيج

Molarity	التركيز الجزيئي الحجمي (المولاريَّة)
Molality	التركيز الجزيئي الوزني (المولاليَّة)
Mole	مول، جزيء غرامي
Molecule	جزيء
Moleculer	جزيئي
N	
Natural	طبيعي
Neutralization	تعديل
Non-carbonate hardness	قساوة لاكربوناتيَّة، قساوة غير كربوناتيَّة
Normal	نظامي
Normality	نظاميَّة
O	
Oxidant	مُؤكسد
Oxidation	أكسدة
Oxidation Reduction Titration	مُعايرات أكسدة – إرجاع
P	
Permanent hardeness	قساوة دائمة
Pipette	ماصَّة
Polar	قطبي
Polarity	قطبيَّة
Pole	قطب
Potential	كمون

Potentiometric Titration	مُعايرات كمونيَّة
Precipitation	ترسيب
Precipitation Titration	مُعايرات الترسيب
R	
Reaction	تفاعل
Reduction	إرجاع
S	
Specific Conductivity	ناقليَّة نوعيَّة
Solid	حمض قوي
Solubility	انحلاليَّة
Solution	محلول
Solute	مادَّة مُنحلَّة، مادَّة مُذابة
Solvent	مادَّة مُحِلَّة، مادَّة مُذيبة (مُحِل)
Strong acid	حمض قوي
Substance	مادَّة
Sulfate	كبريتات
Surface tension	توتُّر سطحي
System	جملة
T	
Temperature	درجة حرارة
Temporary hardness	قساوة مؤقَّتة
Thermochemistry	كيمياء حراريَّة
Titration	مُعايرة

Total hardness	قساوة كلّية
U	
Unit	وحدة
V	
Viscosity	لزوجة
Viscometer	مقياس اللزوجة
Voltameter	قياس الكمون
Voltametric Analyis	تحليل حجمي
W	
Weak acid	حمض ضعيف

جامعة دمشق
Damascus University

المراجع باللغة العربيَّة

1- الكيمياء الفيزيائيَّة (1)، أسس الترموديناميك الكيميائي؛ د. غدير زيزفون، منشورات جامعة دمشق 1998

2- الكيمياء الفيزياء؛ د. منذر شرف، د. عزت علوش، م. مهى شمعون بربر؛ منشورات جامعة البعث، 1991

3- الكيمياء المتقدِّمة (1) الفيزيائيَّة والصناعيَّة، ترجمة د. توفيق ياسين، 2000

4- الكيمياء الفيزيائيَّة؛ د. منير بيطار، د. منذر شرف، الكيمياء الفيزيائيَّة (2)، منشورات جامعة البعث، 1993

5- الكيمياء العامَّة (الجزء النظري)؛ د. حبيب ضومط، د. مروان دنكريا، م. سعادة أسعد سعد، منشورات جامعة دمشق 2007

6- عملي الكيمياء الفيزيائيَّة (2)؛ د. غدير زيزفون، د. يحي وليد البزرة، د. فؤاد الصالح، د. علي غوتوق، د. عدنان الحبش، منشورات جامعة دمشق، 1997.

المراجع باللغة الإنكليزية

1- Michael Education, Chemistry in action, London 1991

2-Rosenberg R.M., Priciles 0f Physical Chemistry, Oxford University Press, New York 1977

3- Advanced Practical chemistry John Murray Great Britain 1997

4- Basic chemistry, (Sees and Daub) New Jersy 1977

5-Farrington Daniels and Robert A. Alberty, Experimental Physical Chemistry, New York, London1970
6-Rosenberg R.M., Priciles 0f Physical Chemistry, Oxford University Press, New York 1977

المراجع باللغة البولونيّة

1- Chemia Analytyczna z Elementami Analizy Instrumentalnej, Tadeusz Lipiec, Zdzisław Stefan Szmal, 1997
2- Chemia Sanitarna, Witold Hermanowicz, 1994
3- Chemia Fizyczna dla przyrodnik w, 1995
4- Kinetyka i Termodynamika Proces w Inżynierii Chemicznej, Ryszard Pohorecki, Stanisław Wronski, 1989
5- Chemia Fizyczna, z Zadaniami, Tadeusz Drapała, 1992
6- Fizyczno-Chemiczne Badanie Wody i Ściek w, Witold Hermanowicz , Wiera Dożanska, Jan Dojlido, Bohdan Koziorowski, Arkady, Warszawa, 1995

اللجنة العلميّة:

د. علي ألاريك غوتوق

د. محمّد علاء الدين هدا

د. مروان دنكريا

المدقّق اللغوي

د. سكينة موعد

حقوق الطبع والترجمة والنشر محفوظة لمديرية الكتب والمطبوعات

وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University