

الكيمياء التحليلية لطلبة المرحلة
الأولى علوم حياة
أعداد

أ.م.د. الهام نعيمش مزعل حسين

Dr. Elham Nghaimesh

علم الكيمياء Chemistry

يشمل علم الكيمياء عدة فروع وهي:

1- الكيمياء التحليلية Analytical Chemistry

2- الكيمياء العضوية Organic Chemistry

3- الكيمياء الفيزيائية Physical Chemistry

4- الكيمياء الحياتية BioChemistry

5- الكيمياء اللاعضوية Inorganic Chemistry

الكيمياء التحليلية Analytical Chemistry

هي فرع من فروع علم الكيمياء يهتم بالتقدير الكمي والنوعي للعناصر أو المركبات المكونة للمادة المراد تحليلها. وينقسم هذا الفرع إلى عدة طرائق واساليب لكل منها استخداماته وأهميته وهي :

1- التحليل النوعي أو الوصفي Qualitative Analysis

وهو مجموعة العمليات التي يتم فيها الكشف عن تركيب المواد أو المركبات أو العناصر الداخلة في تركيب مادة معينة أو خليط من المواد سواء كانت في الحالة الصلبة أو محلول في مذيب معين ولا يتعرض هذا التحليل إطلاقاً إلى كميات هذه المكونات .

2- التحليل الكمي Quantitative Analysis

ويبحث في تقدير كميات المكونات أو العناصر الداخلة في تركيب المركب الكيميائي أو الخليط ويتبين من هذا أن التحليل النوعي لمادة مجهولة التركيب يسبق عادة التحليل الكمي لها لأنه لا يجوز تقدير مادة معينة تقديراً كميّاً ما لم يتأكد من وجودها وصفيّاً. أنواع التحليل الكمي وهي:

أولاً- التحليل الحجمي Volumetric Analysis

ثانياً- التحليل الوزني Gravimetric Analysis

ثالثاً- التحليل الآلي Instrumental Analysis

أولاً- التحليل الحجمي Volumetric Analysis

تستعمل في هذه الحالة طرائق مباشرة وغير مباشرة لتعيين أوزان المواد أو بعض مكوناتها وتشمل هذه الطرائق ما يلي:

- طرائق المعايرة الحجمية Volumetric Calibration Methods

أوطرائق التسحيح Titration Methods

التحليل الحجمي هي إحدى الطرق المفيدة في الكيمياء التحليلية حيث تتصف بأنها طريقة سريعة وذات دقة جيدة وتعتمد على طريقة التسحيح Titration

التسحيح Titration

هو اضافة مادة قياسية معلومة التركيز الى مادة مجهولة التركيز حتى اتمام التفاعل والذي يستدل عليه عن تغيير لون المحلول عند الوصول الى نقطة التعادل (نقطة التكافؤ أو نقطة نهاية التفاعل (The end point)) ومنها تستخرج تركيز المادة المجهولة حيث يتم ذلك باستخدام الدلائل .

الدلائل Indicators

هي مواد كيميائية لها خاصية التغيير في اللون عند الوصول الى نقطة نهاية التفاعل مثل دليل الفينو نفثالين والمثيل البرتقالي.

الشروط الواجب مراعاتها عند إجراء التحليل الحجمي

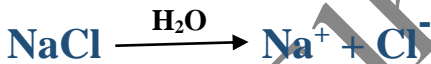
- 1- أن يكون التفاعل سريع
- 2- أن يكون التفاعل باتجاه واحد
- 3- أن يعطي تغيير واضح في أحد الخواص الفيزيائية عند الوصول الى نقطة نهاية التفاعل أي تغيير في اللون أو الصفات الكهربائية والفيزيائية الأخرى
- 4- يجب أن يكون التفاعل متزنًا

المحلول Solution

هو خليط متجانس من مادتين أو أكثر بنسب مختلفة المادة الموجودة بكمية أكبر تسمى المذيب والمادة الموجودة بكمية أقل تسمى مذاب هذا بالنسبة للمواد السائلة ، أما المادة الصلبة في السائل فأن المادة الصلبة هي المذاب والسائل هو المذيب.

أنواع المحاليل Types of Solutions**1- المحلول الأيوني Ionic Solution**

هو المحلول الناتج من إذابة مادة صلبة أيونية في محلول وينتج عندما تكون المادة المذابة تحوي على أصرة ايونية

**2- المحلول الجزيئي Molecular Solution**

هو المحلول الذي يحتوي أصرة تساهمية في المادة المذابة .

3- المحلول القياسي Standard Solution

هو المحلول المعلوم الحجم والمضبوط التركيز والذي يستخدم في أستخراج تراكيز العينات أو النماذج غير معلومة التركيز

مواصفات المحلول القياسي

- 1- أن يبقى تركيزه ثابت لبضعة أشهر
- 2- أن يكون التفاعل بين مادة المحلول القياسي والمادة المراد تقديرها تفاعلاً أنياً وسريعاً
- 3- أن يكون التفاعل تام وغير عكسي وذلك ضروري للحصول على نقطة تكافؤ واضحة
- 4- أمكانية التعبير عن التفاعلات بالمعادلات الكيميائية المتوازنة
- 5- أن يعطي كاشف المحلول القياسي نقطة تكافؤ واضحة يعول عليها حسابياً في تقدير المادة المجهولة

*المادة التي تستعمل في تحضير المحلول القياسي تسمى المادة القياسية الأولية والتي يمكن تحضير المحلول منها بالوزن المباشر
صفات المادة القياسية الأولية

- 1- أن تكون المادة على درجة عالية من النقاوة
- 2- أن تكون المادة ثابتة أو مستقرة بدرجة حرارة الغرفة ولا تتأثر بمكونات الجو أي لا تكون متميئة
- 3- أن يكون التفاعل بين المادة القياسية والمادة المراد معرفة تركيزها بسرعة وأن لا يكون التفاعل عكسي كما يجب أن تكون للمادة القابلة على الذوبان في المذيب المستعمل ضمن ظروف التجربة
- 4- يجب أن تكون المادة القياسية الأولية في متناول اليد أي سهل الحصول عليها ورخيصة الثمن
- 5- يجب أن تكون المادة القياسية الأولية ذات وزن عالي حيث يزداد الوزن اللازم لتحضير المحلول القياسي بازدياد الوزن المكافئ وتقل على ضوء ذلك نسبة الخطأ النسبي في الوزن
- 6- كما أن التفاعلات التي تشارك فيها المادة القياسية الأولية أثناء التسحيح يجب أن تكون أنية وسريعة وتسير نحو الكمال

أنواع التفاعلات الكيميائية التي تحدث في التسحيح

أولاً- تفاعلات الترسيب Precipitation Reactions

وهي تفاعلات تكون فيها أحد المواد الناتجة راسبا ويمكن الاستدلال على نقطة نهاية التفاعل بأستعمال دلائل تسمى دلائل الترسيب يوجد انواع من تفاعلات الترسيب:

1- طرائق التسحيح باستخدام نترات الفضة وتسمى طريقة مور Mohr Method

وتعتبر من الطرائق المستخدمة في تقدير ايونات الكلوريد عن طريق ترسيبها على شكل كلوريد الفضة بعد اضافة نترات القضة $AgNO_3$ الى العينات المتعادلة أو القاعدية وباستخدام دليل كرومات البوتاسيوم K_2CrO_4 عند نقطة نهاية التسحيح يتغير لون المحلول من اللون الاصفر الى اللون البرتقالي التفاعل الذي يحدث حسب المعادلة التالية:



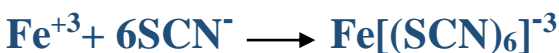
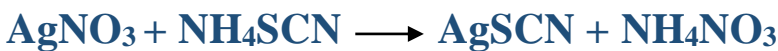
2- طرائق التسحيح باستخدام نترات الزئبق

وهي من الطرائق المستخدمة في تقدير ايونات الكلوريد في الوسط الحامضي وباستخدام دليل داي فنيل كاربازون وعند نقطة نهاية التسحيح يتغير لون المحلول من الازرق الى البنفسجي التفاعل كما موضح في المعادلة التالية:



3- طريقة فولهارد

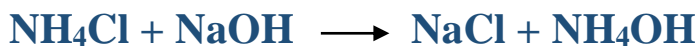
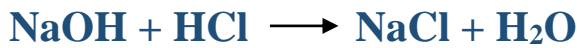
وهي من الطرائق المستخدمة في تقدير ايونات الكلوريد والبروميد واليوديد (I^- , Br^- , Cl^-) باضافة زيادة من محلول نترات القضة $AgNO_3$ وتكوين راسب من كلوريد الفضة ، بروميد الفضة ، يوديد الفضة وتسحيح الزيادة رجوعياً من نترات الفضة مع ثايوسيانات الامونيوم بوجود ايونات الحديدك نقطة نهاية التسحيح يتكون لون احمر نتيجة تكون ثايوسيانات الحديدك كما موضح في المعادلات:



لون احمر

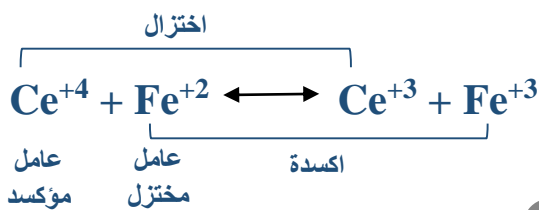
ثانياً. تفاعلات التعادل Neutralization Reactions

تتم هذه التفاعلات بين الحامض والقاعدة أو ملح حامضي مع قاعدة أو ملح قاعدي مع حامض ويمكن الاستدلال على نقطة نهاية التفاعل من خلال متابعة الاس الهيدروجيني pH باستخدام دليل مناسب مثل المثل الاحمر أو الفينونفثالين أو المثل البرتقالي. ومن المواد القياسية التي تستخدم في هذا التفاعل كاربونات الصوديوم Na_2CO_3 ، او كزالات الصوديوم $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ، رابع بورات الصوديوم $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$



ثالثاً. تفاعلات الاكسدة والاختزال Oxidation Reduction Reactions

تتضمن هذه التفاعلات كاشف مؤكسد مع كاشف مختزل ويكون مصحوب بتغيير بالاعداد التأكسدية أي يحدث انتقال للألكترونات ويمكن الاستدلال على نقطة نهاية التفاعل باستخدام دلائل الاكسدة والاختزال مثل Diphenylamine ومن المواد القياسية المستخدمة في هذا التفاعل برومات البوتاسيوم KBrO_3 ، بيريدات البوتاسيوم KIO_4 واوكزالات الصوديوم $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$. المعادلة التالية مثال على حدوث عملية الاكسدة والاختزال



Ce^{+4} يكتسب الالكترن ويتحول الى Ce^{+3} أي يختزل وبذلك يكون عامل مؤكسد قوي أما Fe^{+2} يفقد الالكترن ويتحول الى Fe^{+3} أي يتأكسد وبذلك يكون عامل مختزل قوي.

رابعاً. تفاعلات تكوين معقدات Complex Formation Reactions

يتضح أن ناتج عملية التسحيح هو تكوين معقدات ويمكن الاستدلال على نقطة نهاية التفاعل باستخدام الدلائل الخاصة بهذا التفاعل أو باستخدام جهاز قياس الحامضية ومن المواد القياسية المستخدمة في هذا التفاعل كلوريد البوتاسيوم (KCl) أو اثيلين ثنائي الامين رباعي حامض الخليك (EDTA) صيغته $(\text{HOOC}-\text{CH}_2)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_2-\text{COOH})_2$. يستخدم EDTA في التسحيح لتقدير الكالسيوم والمغنيسيوم (أي قياس عسرة الماء) في عينات مائية حيث يتفاعل مع الاثنان في pH=10 أما في pH أعلى من 12 يتفاعل مع الكالسيوم أما المغنيسيوم فيكون هيدروكسيد المغنيسيوم كما موضح في المعادلة:



الدلائل المستخدمة في هذا التسحيح نوعين:

- 1- صبغة الميروكسيد Murexied
- 2- صبغة الايروكروم بلاك تي Eriochrome Black T

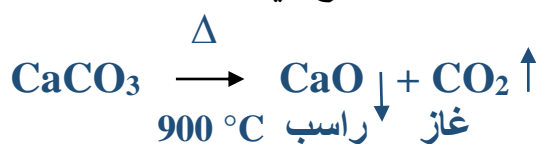
ثانياً- التحليل الوزني Gravimetric Analysis

هناك عدة طرائق تستخدم في التحليل الوزني

1- طرائق الانحلال والتطاير Volatilization Methods**2- طرائق العزل Isolation Methods****3- طرائق الترسيب Precipitation Methods****1- طرائق الانحلال والتطاير Volatilization Methods**

- انحلال المواد الصلبة في درجات الحرارة العالية

أن تسخين بعض المركبات الكيميائية بدرجات حرارية عالية تنتج مركبات أو عناصر جديدة وبمواصفات تختلف عن المادة الاولية والتي يمكن وزنها مثلاً نلاحظ أن المادة الصلبة CaCO_3 تتحلل الى مادة صلبة أخرى CaO معلومة التركيب الكيميائي ويمكن وزنها بسهولة وهذا الانحلال يتطلب درجة حرارة عالية حيث يتم تحرير غاز CO_2 المتطاير كما موضح في المعادلة التالية:



- امتصاص النواتج الغازية

هذه الطريقة تعتمد على النواتج الغازية الناتجة من تحلل المادة الكيميائية مثل خليط من CO_2 ، H_2O حيث تستخدم مادة بركلورات المغنيسيوم MgClO_4 لامتصاص بخار الماء ، بينما تستخدم الاسكاريت التي هية عبارة عن حبيبات من السليكا مغلفة بهيدروكسيد الصوديوم تستخدم لامتصاص غاز ثاني اوكسيد الكربون

2- طرائق العزل Isolation Methods

نعزل في هذه الحالة كمية مكونة معينة من المادة المحللة في حالة حرة ونقية وتوزن في الميزان الحساس وتستهمل هذه الطريقة في تعيين العناصر في السبائك (هي مجموعة من العناصر تتحد مع بعضها البعض بنسب وزنية ثابتة لتعطي مركبات للعناصر تختلف في صفاتها عن صفات العناصر الحرة) تستعمل هذه الطريقة في تعيين الذهب والنحاس كميأ في سبائكها ، إذ يتم اذابة السبيكة في الماء الملكي (هو مزيج من ثلاثة حجوم حامض الهيدروكلوريك وحجم واحد من حامض النتريك) ويتم عزل الذهب عن طريق اختزال ايوناته بواسطة بيروكسيد الهيدروجين الذي لا يؤثر على ايونات النحاس وبالتالي نحصل على الذهب بحالته النقية بعد غسله بحامض الهيدروكلوريك المخفف وتجفيفه .اما المحلول المتبقي والذي يحتوي على ايونات النحاس فيمكن ترسيبه من خلال أمرار تيار كهربائي وجمع النحاس بحالته النقية على الكاثود

3- طرائق الترسيب Precipitation Methods

وتتضمن تكوين راسب فمثلا "التعيين ايون الكبريتات لمادة ما يذاب وزن معين من تلك المادة في الماء المقطر وتحامض بحامض النتريك HNO_3 ويضاف اليها نترات الباريوم حيث يتكون راسب ابيض من كبريتات الباريوم BaSO_4 ، يفصل الراسب بالترشيح ثم يغسل بالماء المقطر ومن ثم يجفف ويحرق ويوزن ثم تحسب منه النسبة المئوية للكبريتات ، هذه الطرائق تحتاج الى وقت لذلك اصبحت من الطرائق الاخيرة التي يلجى اليها المحللون ولكن يجب أن يتعلمها الكيميائي بسبب أن الاسس النظرية لها مهمة كالفصل والتبلور والترشيح والتجفيف

صفات الراسب الجيد المستعمل في التحليل الوزني

- 1- تركيبه البلوري معروف
- 2- أن يكون قليل الذوبانية
- 3- يجب أن تكون بلوراته كبيرة بحيث يمكن ترشيحها بسهولة
- 4- يمتلك نقاوة عالية (خالي من الشوائب)
- 5- يمتلك ثباتية عالية بدرجات الحرارة
- 6- أن يكون ذو وزن جزيئي كبير
- 7- ان يكون غير ممتيء

انواع الرواسب

1- رواسب متخثرة Coagulated Precipitates

هذه الرواسب تكون على شكل عالق غروي لا يمكنها تكوين بلورات كبيرة ومثال عليها كلوريد الفضة AgCl

2- رواسب جيلاتينية Gelatinous Precipitates

أثناء تكوين هذه الرواسب يتم حفر كمية من الماء والعديد من الملوثات وتكون ذات مساحة سطحية كبيرة مقارنة بكتلتها مثل هيدروكسيد الحديد $Fe(OH)_3$ وهيدروكسيد الألمنيوم $Al(OH)_3$

3- رواسب بلورية Crystalline Precipitates

تكون هذه الرواسب منتظمة الشكل وذات بلورات مميزة منفصلة سهلة الترشيح واكثر نقاوة من الرواسب الأخرى مثل $BaSO_4$

ثالثاً- التحليل الألي Instrumental Analysis

تقدر المادة بقياس بعض خواصها الفيزيائية أو الكيمائية مثل الكثافة واللون ومعامل الإنكسار والتوصيلة الكهربائية والتغيرات الحرارية والكهربائية.... الخ باستخدام أجهزة خاصة لهذا الغرض ولهذه الطريقة من التحليل مزايا مثل :

- سرعة في انجاز التحاليل
- دقة عالية في النتائج
- اكثر اقتصادية

Methods of Expressing Concentration

طرائق التعبير عن التراكيز

1- المولارية (M) or []

وتعرف بأنها عدد المولات من المادة المذابة في لتر من المحلول

$$M = \frac{\text{number of moles}}{V(L)} \quad M = \frac{n}{V(L)} \quad \frac{\text{عدد المولات}}{\text{الحجم بالتر}} = M$$

$$n = \frac{Wt}{M.Wt} \quad \frac{\text{الوزن بالغرام}}{\text{الوزن الجزيئي}} = \text{عدد المولات}$$

$$M = \frac{\text{number of millimoles}}{V(\text{mL})}$$

$$M = \frac{\text{عدد المليمولات}}{\text{الحجم بالمليتر}} = M$$

$$M = \frac{Wt}{M.Wt} \times \frac{1000}{V(\text{mL})}$$

وزن المادة المذابة بالغرام
 Wt =
 يمثل الوزن الجزيئي للمادة المذابة
 M.Wt =
 حجم المحلول بالمليتر
 V(mL) =
 وحدات المولارية هي مول / لتر أو مليمول / مليتر
 *الوزن الجزيئي يساوي مجموع الاوزان الذرية

سؤال 1 : أحسب عدد غرامات نترات الفضة المطلوبة لتحضير 500 mL من محلول نترات الفضة $AgNO_3$ 0.125 M علماً ان الوزن الجزيئي لنترات الفضة هو 169.9 g/mole

$$M = \frac{Wt}{M.Wt} \times \frac{1000}{V(\text{mL})}$$

$$0.125 = \frac{Wt}{169.9} \times \frac{1000}{500}$$

$$Wt = 10.619 \text{ g}$$

سؤال 2 : أحسب مولارية محلول ناتج من إذابة 20 غرام من هيدروكسيد الصوديوم في لترين من الماء المقطر علماً ان الاوزان الذرية هي H=1, O=16, Na=23

$$M = \frac{n}{V(\text{Liter})}$$

$$M.Wt = 23 + 16 + 1 = 40 \text{ g/mole}$$

$$n = \frac{Wt}{M.Wt} = \frac{20}{40} = 0.5 \text{ mole}$$

$$M = \frac{0.5}{2} = 0.25 \text{ M}$$

Or

$$M = \frac{Wt}{M.Wt} \times \frac{1000}{V(\text{mL})}$$

$$M = \frac{20}{40} \times \frac{1000}{2000} = 0.25 \text{ M}$$

Or

$$M = \frac{Wt}{M.Wt} \times \frac{1}{V(L)} \quad M = \frac{20}{40} \times \frac{1}{2} = 0.25 M$$

2- العيارية (Normality (N)

وتعرف بأنها عدد المكافئات الغرامية من المذاب في لتر من المحلول

$$N = \frac{\text{number of equivalent}}{V(L)} \quad N = \frac{\text{no. of eq}}{V(L)} \quad \frac{\text{عدد المكافئات الغرامية}}{\text{الحجم باللتر}} = N$$

$$\text{no. of eq} = \frac{Wt}{\text{eq. Wt}} \quad \frac{\text{الوزن بالغرام}}{\text{الوزن المكافئ}} = \text{عدد المكافئات الغرامية}$$

$$N = \frac{\text{number of milliequivalent}}{V(\text{mL})} \quad \frac{\text{عدد المليمكافئات}}{\text{الحجم بالمليلتر}} = N$$

$$N = \frac{Wt}{\text{eq. Wt}} \times \frac{1000}{V(\text{mL})}$$

Wt = وزن المادة المذابة بالغرام
 eq. Wt = يمثل الوزن المكافئ للمادة المذابة
 V(mL) = حجم المحلول بالمليلتر
 وحدات العيارية هي مكافئ / لتر أو مليمكافئ / مليلتر

طرائق حساب الوزن المكافئ**1- الوزن المكافئ للعنصر**

$$\frac{\text{الوزن الذري}}{\text{عدد التأكسد}} = \text{الوزن المكافئ للعنصر}$$

2- الوزن المكافئ للحامض

$$\frac{\text{الوزن الجزيئي للحامض}}{\text{عدد أيونات الهيدروجين القابلة للأحلال}} = \text{الوزن المكافئ للحامض}$$

3- الوزن المكافئ للقاعدة

$$\frac{\text{الوزن الجزيئي للقاعدة}}{\text{عدد أيونات الهيدروكسيل القابلة للأحلال}} = \text{الوزن المكافئ للقاعدة}$$

4- الوزن المكافئ للملح

الوزن الجزيئي للملح

$$\frac{\text{الوزن الجزيئي للملح}}{\text{عدد ذرات الفلز} \times \text{عدد تأكسد ذرة الفلز}} = \text{الوزن المكافئ للملح}$$

عدد ذرات الفلز × عدد تأكسد ذرة الفلز

5- الوزن المكافئ للعامل المختزل

الوزن الجزيئي

$$\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{\text{عدد الالكترونات المفقودة}} = \text{الوزن المكافئ للعامل المختزل}$$

عدد الالكترونات المفقودة

6- الوزن المكافئ للعامل المؤكسد

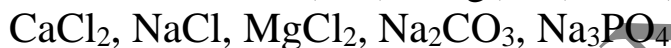
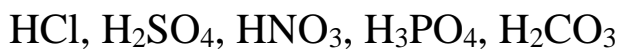
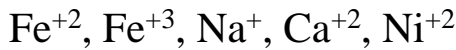
الوزن الجزيئي

$$\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{\text{عدد الالكترونات المكتسبة}} = \text{الوزن المكافئ للعامل المؤكسد}$$

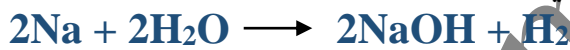
عدد الالكترونات المكتسبة

* يحسب الوزن الجزيئي من مجموع الاوزان الذرية

سؤال 1: كيف يمكن حساب الوزن المكافئ لكل مما يأتي:-



سؤال 2: احسب الوزن المكافئ ل Na في التفاعل التالي:



23

$$\text{eq. Wt Na} = \frac{23}{1}$$

1

سؤال 3: احسب الوزن المكافئ لحمض الكبريتيك في التفاعل التالي:



98

$$\text{eq. Wt H}_2\text{SO}_4 = \frac{98}{1}$$

1

سؤال 4: أحسب عدد غرامات كاربونات الصوديوم المطلوبة لتحضير 250 mL من محلول كاربونات الصوديوم 0.2 N Na_2CO_3 علماً أن الوزن الجزيئي لكاربونات الصوديوم هو M.Wt= 106 g/mole

M.Wt

$$\text{eq. Wt} = \frac{\text{M.Wt}}{\text{no.of cation} \times \text{oxidation no.of cation}}$$

no.of cation × oxidation no.of cation

$$\text{eq. Wt} = \frac{106}{2 \times 1} = 53 \text{ g/eq}$$

$$N = \frac{Wt}{\text{eq. Wt}} \times \frac{1000}{V(\text{mL})}, 0.2 = \frac{Wt}{53} \times \frac{1000}{250}$$

$$Wt = 2.65 \text{ g}$$

سؤال 5: أحسب نورمالية محلول ناتج من إذابة 0.5g من هيدروكسيد النحاس $\text{Cu}(\text{OH})_2$ في 100 mL من الماء المقطر علماً أن الأوزان الذرية هي $\text{Cu} = 63.5$ $\text{O} = 16$ $\text{H} = 1$

$$M. Wt = 63.5 + 2 \times 16 + 2 \times 1 = 97.5 \text{ g/mole}$$

$$\text{eq. Wt} = \frac{M. Wt}{\text{no. of OH ions ready to substituted}}$$

$$\text{eq. Wt} = \frac{97.5}{2} = 48.75 \text{ g/eq}$$

$$N = \frac{Wt}{\text{eq. Wt}} \times \frac{1000}{V(\text{mL})}$$

$$N = \frac{0.5}{48.75} \times \frac{1000}{100} = 0.103 \text{ N}$$

3- الفورمالية Formality

هي عدد اوزان الصيغة الغرامية للمذاب في لتر من المحلول.

عدد اوزان الصيغة الغرامية

$$F = \frac{\text{number of formula weight}}{V(\text{L})} = \frac{\text{no. of fw}}{V(\text{L})} = \frac{\text{عدد اوزان الصيغة الغرامية}}{\text{الحجم بالتر}} = F$$

$$\text{no. of fw} = \frac{Wt}{\text{g.fw}} = \frac{\text{الوزن بالغرام}}{\text{وزن الصيغة الغرامية}}$$

$$F = \frac{\text{number of milliformula weight}}{V(\text{mL})} = \frac{\text{no. of m. fw}}{V(\text{mL})}$$

$$F = \frac{Wt}{\text{g.fw}} \times \frac{1000}{V(\text{mL})}$$

Wt = وزن المادة المذابة بالغرام
 fw = يمثل وزن الصيغة للمادة المذابة
 V(mL) = حجم المحلول بالمليتر
 وحدات الفورمالية هي fw/L or mfw/mL
 4- المولالية (m) Molality
 تمثل عدد مولات المذاب في كيلو غرام من المذيب
 عدد مولات المذاب

$$m = \frac{\text{number of moles of solute}}{Wt. \text{ solvent (Kg)}}$$

$$\frac{\text{عدد مولات المذاب}}{\text{وزن المذيب (كيلو غرام)}} = m$$

$$m = \frac{Wt}{M.Wt} \times \frac{1000}{Wt. \text{ solvent (g)}}$$

وحدات المولالية mole / Kg or mmole / g

سؤال : أحسب مولالية محلول ناتج من إذابة 5 g من هيدروكسيد الصوديوم في 250 g من الماء المقطر، علما بأن الوزن الجزيئي لهيدروكسيد الصوديوم M.Wt=40 g/mole

$$n = \frac{Wt}{M.Wt} = \frac{5}{40} = 0.125 \text{ mole}$$

$$Kg = 1000 \text{ g} \quad 250 \text{ g} = \frac{250}{1000} = 0.250 \text{ Kg}$$

$$m = \frac{\text{number of moles of solute}}{Wt. \text{ solvent (Kg)}} = \frac{0.125}{0.250} = 0.5 \text{ m}$$

$$\text{or: } m = \frac{Wt}{M.Wt} \times \frac{1000}{Wt. \text{ solvent (g)}}$$

$$m = \frac{5}{40} \times \frac{1000}{250} = 0.5 \text{ m}$$

5- الكسر المولي Mole Fraction

هو النسبة بين عدد مولات المذاب أو المذيب الى العدد الكلي لمولات المذاب والمذيب

$$X_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \quad X_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

$$X_1 + X_2 = 1$$

X_1 = الكسر المولي للمذاب , X_2 = الكسر المولي للمذيب , n_1 = عدد مولات المذاب , n_2 = عدد مولات المذيب

سؤال: أحسب الكسر المولي لكل من A & B في مزيج لهما ، إذا علمت بأن عدد مولات A=18 وعدد مولات B= 40

$$X_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \quad X_1 = \frac{18}{18 + 40} = 0.310$$

$$X_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \quad X_2 = \frac{40}{18 + 40} = 0.6896$$

6- النسبة المئوية Percentage Ratio

اولاً- النسبة المئوية الوزنية الحجمية : هي عدد غرامات المذاب في 100 مليلتر من المحلول

$$W/V \% = \frac{\text{Wt(g) of solute}}{\text{V(mL) of solution}} \times 100$$

$$W/V \% = \frac{\text{وزن المذاب بالغرام}}{\text{حجم المحلول بالمليتر}} \times 100$$

ثانياً- النسبة المئوية الحجمية : هي عدد مليترات المذاب في 100 مليلتر من المحلول

$$V/V \% = \frac{\text{V(mL) of solute}}{\text{V(mL) of solution}} \times 100$$

$$V/V \% = \frac{\text{حجم المذاب بالمليتر}}{\text{حجم المحلول بالمليتر}} \times 100$$

حجم المحلول = حجم المذاب + حجم المذيب

ثالثاً- النسبة المئوية الوزنية: هي عدد غرامات المذاب في 100 غرام من المحلول

$$W/W \% = \frac{\text{Wt(g) of solute}}{\text{Wt(g) of solution}} \times 100$$

$$W/W \% = \frac{\text{وزن المذاب بالغرام}}{\text{وزن المحلول بالغرام}} \times 100$$

وزن المحلول = وزن المذاب + وزن المذيب

سؤال 1: أحسب النسبة المئوية لمحلول ناتج من إذابة 5 g من هيدروكسيد الصوديوم في 0.25 L من المحلول

$$W/V \% = \frac{\text{Wt(g) of solute}}{\text{V(mL) of solution}} \times 100 = \frac{5}{250} \times 100 = 2\%$$

سؤال 2: أحسب النسبة المئوية لمحلول ناتج من إضافة 200 mL من الميثانول الى 400 mL من الماء المقطر

$$V/V \% = \frac{\text{V(mL) of solute}}{\text{V(mL) of solution}} \times 100$$

$$V/V \% = \frac{200}{200 + 400} \times 100 = 33.333\%$$

سؤال 3: أحسب عدد غرامات سكر الكلوكوز في 800 mL من المحلول السكري الصناعي علماً أن النسبة المئوية للسكر في المحلول هي 15%

$$W/V \% = \frac{\text{Wt(g) of solute}}{\text{V(mL) of solution}} \times 100$$

$$15 = \frac{\text{Wt(g) of glucose}}{800} \times 100 \quad \text{Wt}=120 \text{ g}$$

7- جزء بالألف (part per thousand (ppt)

$$\text{ppt} = \frac{\text{Wt(g) of solute (وزن المذاب)}}{\text{Wt(g) of solution (وزن المحلول)}} \times 10^3$$

8- جزء بالمليون (ppm) part per million

$$\text{ppm} = \frac{\text{Wt(g) of solute (وزن المذاب)}}{\text{Wt(g) of solution (وزن المحلول)}} \times 10^6$$

9- جزء بالبليون (ppb) part per billion

$$\text{ppb} = \frac{\text{Wt(g) of solute (وزن المذاب)}}{\text{Wt(g) of solution (وزن المحلول)}} \times 10^9$$

gram (g) = 1000 milligram (mg)

milligram (mg) = 1000 microgram (μg)

microgram (μg) = 1000 nanogram (ng)

Liter (L) = 1000 milliliter (mL)

milliliter (mL) = 1000 microliter (μL)

microliter (μL) = 1000 nanoliter (nL)

الأجزاء	سائل في سائل	صلب في سائل	صلب في صلب
ppt	mL / L = μL / mL	g / L = mg / mL	g / Kg = mg / g
ppm	μL / L = nL / mL	mg / L = μg / mL	mg / Kg = μg / g
ppb	nL / L	μg / L = ng / mL	μg / Kg = ng / g

10- يمكن استخدام القوانين الاتية لأيجاد تراكيز المحاليل السائلة من معرفة نسبتها المئوية ووزنها النوعي

$$M = \frac{\% \times \text{sp.gr} \times 1000}{\text{M.Wt}} = \frac{1000 \times \text{الوزن النوعي} \times \text{النسبة المئوية}}{\text{الوزن الجزيئي}} = M$$

$$N = \frac{\% \times \text{sp.gr} \times 1000}{\text{eq.Wt}} = \frac{1000 \times \text{الوزن النوعي} \times \text{النسبة المئوية}}{\text{الوزن المكافئ}} = N$$

$$F = \frac{\% \times \text{sp.gr} \times 1000}{\text{g.fw}} = \frac{1000 \times \text{الوزن النوعي} \times \text{النسبة المئوية}}{\text{وزن الصيغة}} = F$$

*يمكن تحضير محاليل بتراكيز اخرى من التخفيف للتركيز الاصلي باستخدام القوانين التالية:

$$N_1 V_1 = N_2 V_2$$

$$M_1 V_1 = M_2 V_2$$

$$F_1 V_1 = F_2 V_2$$

$$d = \frac{Wt(g)}{V(mL)} = \frac{\text{الكتلة بالغرام}}{\text{الحجم بالمليتر}} = \text{الكثافة}$$

$$\frac{\text{كثافة المادة}}{\text{كثافة الماء}} = \text{الوزن النوعي}$$

* الوزن النوعي للمادة خالي من الوحدات

* الكثافة النوعية (sp.gr) specific gravity

سؤال 1: احسب عيارية محلول ناتج من تخفيف 100 mL من محلول 0.25N حامض النتريك الى حجم 250 mL

$$N_1 V_1 = N_2 V_2$$

$$0.25 \times 100 = N_2 \times 250$$

$$N_2 = 0.1 \text{ N}$$

سؤال 2: كيف تحضر 250 mL من 0.1 N حامض الكبريتيك اذا علمت أن الكثافة النوعية للحامض هي $sp.gr = 1.84$ وأن نسبته المئوية % 96 والوزن الجزيئي $M.Wt = 98 \text{ g/mole}$

$$Eq.Wt(acid) = \frac{M.Wt}{\text{no.of H ions ready to substituted}} = \frac{98}{2} = 49$$

$$N = \frac{\% \times sp.gr \times 1000}{eq.Wt} = \frac{0.96 \times 1.84 \times 1000}{49} = 36.049 \text{ N}$$

هذا يمثل تركيز الحامض الأصلي ولتحضير محلول تركيزه 0.1 N وحجمه 250 mL نطبق قانون التخفيف

$$N_1 V_1 = N_2 V_2$$

$$36.049 \times V_1 = 0.1 \times 250$$

$$V_1 = 0.694 \text{ mL}$$

اي نسحب 0.694 mL من الحامض الأصلي ونضعه في قنينة حجمية ذات سعة 250 mL فيها كمية قليلة من الماء المقطر ثم نكمل الحجم الى العلامة بالماء المقطر

طرائق حساب المعامل الوزني gravimetric factor (gr.f)

- 1- يجب ان يحتوي المعامل الوزني على الصيغة الكيميائية للمادة المجهولة المراد تعيينها في البسط والصيغة الكيميائية للمادة المعلومة في المقام
- 2- في حالة وجود ذرة مشتركة بين الصيغتين في البسط والمقام يجب ضرب البسط والمقام أو كلاهما برقم أو رقمين مختلفين بحيث يكون عدد الذرات المشتركة متساوي

3- في حالة عدم وجود ذرة مشتركة في البسط والمقام فإن المعامل الوزني يحسب كما في المعادلة التالية

$$\text{gr.f} = \frac{\text{eq.wt unknown}}{\text{eq.wt known}}$$

الجدول التالي يبين طرائق حساب المعامل الوزني

Unkown	Known	gr.f
BiCl ₂	Bi ₂ O ₃	$\frac{\text{M.Wt BiCl}_2 \times 2}{\text{M.Wt Bi}_2\text{O}_3 \times 1}$
		$\frac{\text{M.Wt Bi}_2\text{O}_3 \times 1}{\text{M.Wt KNO}_3 \times 2}$
KNO ₃	K ₂ PtCl ₆	$\frac{\text{M.Wt KNO}_3 \times 2}{\text{M.Wt K}_2\text{PtCl}_6 \times 1}$
		$\frac{\text{M.Wt K}_2\text{PtCl}_6 \times 1}{\text{M.Wt P}_2\text{O}_3 \times 1}$
P ₂ O ₃	MgP ₂ O ₇	$\frac{\text{M.Wt P}_2\text{O}_3 \times 1}{\text{M.Wt MgP}_2\text{O}_7 \times 1}$
		$\frac{\text{M.Wt MgP}_2\text{O}_7 \times 1}{\text{M.Wt MgP}_2\text{O}_7 \times 1}$

سؤال :

Calculate: the gr.f for the determination of Fe when precipitated as Fe₂O₅, Fe₃O₄ or Fe₇O₅ atomic weight Fe = 55.8, O = 16, S = 32

Fe: known

Fe₂O₅, Fe₃O₄ or Fe₇O₅ : unknown

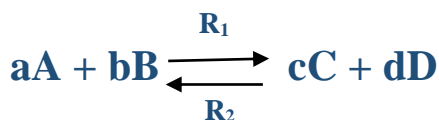
$$\text{gr.f Fe}_2\text{O}_5 = \frac{\text{M.Wt Fe}_2\text{O}_5 \times 1}{\text{A.Wt Fe} \times 2} = 1.43$$

$$\text{gr.f Fe}_3\text{O}_4 = \frac{\text{M.Wt Fe}_3\text{O}_4 \times 1}{\text{A.Wt Fe} \times 3} = 1.38$$

$$\text{gr.f Fe}_7\text{O}_5 = \frac{\text{M.Wt Fe}_7\text{O}_5 \times 1}{\text{A.Wt Fe} \times 7} = 1.5$$

التوازن الكيميائي Chemical Equilibrium

أن معظم التفاعلات الكيميائية التي تصادفنا في الكيمياء التحليلية ليست تامة ولكنها تنتهي بحالة يكون فيها تفاعلان متعاكسان ومتساويان بالسرعة تسمى بحالة التوازن. ولتوضيح ذلك نأخذ التفاعل العام التالي:



ويعتمد معدل سرعة التفاعل الأمامي والذي يرمز له بالرمز R_1 على عدد التصادمات في وحدة الزمن بين جزيئات المواد المتفاعلة A, B والتي تمثل فعالية المواد المتفاعلة وبالتالي على التراكيز المولارية للمواد المتفاعلة مرفوعة الى أس يمثل عدد مولات تلك المواد كما يلي:

$$R_1 \propto [A]^a [B]^b$$

$$R_1 = K_1 [A]^a [B]^b \quad K_1 = \text{ثابت سرعة التفاعل الأمامي}$$

نفس الشيء يقال عن ثابت سرعة التفاعل العكسي K_2

$$R_2 = K_2 [C]^c [D]^d$$

معدل سرعة التفاعل العكسي R_2

$$R_1 = R_2$$

عند التوازن نجد

$$K_1 [A]^a [B]^b = K_2 [C]^c [D]^d$$

بترتيب المعادلة نحصل على ما يسمى ثابت التوازن K_{eq} Equilibrium Constant

$$K_{eq} = \frac{K_1}{K_2} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

تتفاعل المادة A مع المادة B ويقل تركيزهما وفي نفس الوقت يزداد تركيز كل من المواد الناتجة C و D حتى نصل إلى حالة التوازن حيث تثبت تراكيز المواد المتفاعلة والناتجة (تراكيز التوازن) عند قيمة معينة. وكلما كانت قابلية المواد المتفاعلة للتفاعل مع بعضها عالية كلما كانت تراكيزها عند التوازن ضئيلة وتراكيز المواد الناتجة عند التوازن كبيرة وبالتالي كلما كان ثابت التوازن كبير جداً أي أن التفاعل يقترب من حالة التمام.

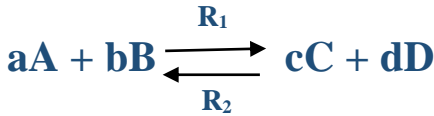
تمثل المعادلة السابقة تعبيراً رياضياً لقانون فعل الكتل (The Law of The Act of Mass) والذي ينص على أن سرعة التفاعل تتناسب طردياً مع تركيز المواد المتفاعلة. ويختلف الزمن اللازم للوصول إلى حالة التوازن من أجزاء من الثانية إلى عدة أيام ولكن التفاعلات المستخدمة في التحليل الكيميائي غالباً ما تصل إلى حالة التوازن في حدود عدة دقائق. أن قيمة ثابت التوازن لا تعطي فكرة عن سرعة التفاعل وإنما تدل فقط على اتجاه التفاعل وعلى مدى إكتماله.

العوامل المؤثرة على التوازن

عند تعريض أي نظام في حالة توازن إلى جهد (حرارة أو ضغط أو تركيز) فإن هذا النظام سوف يتجه إلى الإتجاه الذي يتم فيه تخفيف هذا الجهد. وفيما يلي أهم العوامل المؤثرة على التوازن:

1- التركيز Concentration

إن زيادة تركيز إحدى المواد المتفاعلة أو الناتجة أو نقصانه لن يؤثر على قيمة ثابت التوازن نظراً لأن تراكيز المواد الأخرى سوف تتغير بطريقة تجعل قيمة ثابت التوازن ثابتة ولكن نقطة الاتزان سوف تتغير بتغير التركيز مثلاً نلاحظ من التفاعل التالي :



نجد أن زيادة تركيز المادة A سوف يؤدي إلى نقص في تركيز المادة B وزيادة في تركيز المادتين C و D تظل قيمة ثابت التوازن ثابتة ولكن وضع التوازن قد تغير . فإن التفاعل سوف يتجه إلى اليمين بزيادة تركيز المادة A لكي يخفف من الجهد

2- درجة الحرارة Temperature

تؤثر الحرارة على كل من K_1 , K_2 وبالتالي على قيمة K_{eq} . أن رفع درجة الحرارة سوف يجبر التفاعل على الإتجاه إلى الجهة التي يمتص فيها الحرارة، وبناء على ذلك فإن التفاعلات التي يكون فيها التفاعل الأمامي ماص للحرارة Endothermic فإن قيمة K_{eq} سوف تزداد برفع درجة الحرارة والعكس صحيح بالنسبة للتفاعلات التي يكون فيها التفاعل الأمامي باعث للحرارة Exothermic حيث رفع درجة الحرارة يؤدي إلى نقص في قيمة K_{eq} وتؤثر الحرارة أيضاً على السرعة التي يصل فيها التفاعل إلى حالة التوازن وذلك لأن رفع درجة الحرارة يؤدي إلى زيادة عدد التصادمات وإلى زيادة طاقة التصادم للمواد المتفاعلة وبالتالي إلى زيادة سرعة التفاعل.

3- العوامل المساعدة

أن العوامل المساعدة لها تأثير على سرعة وصول التفاعل إلى حالة التوازن وذلك لأنها تؤثر على كل من معدل سرعة التفاعل الأمامي ومعدل سرعة التفاعل العكسي ولكن لأن تأثيرها على هذين المعدلين عند التوازن متساوي فإن العوامل المساعدة لن تؤثر على قيمة ثابت التوازن

سؤال : تفاعلت المادة A مع المادة B لتكوين المادة C وفق المعادلة التالية:



وبعد بلوغ التفاعل مرحلة التوازن كانت تراكيز المواد المختلفة كالتالي:

$$[A] = 2.5 \times 10^{-3} \text{ M}, [B] = 3.3 \times 10^{-3} \text{ M}, [C] = 0.03 \times 10^{-3} \text{ M}$$

احسب قيمة ثابت التوازن واعطيه الوحدة المناسبة

$$K_{eq} = [C] / [A] [B]$$

$$K_{eq} = (0.03 \times 10^{-3} \text{ mole / L}) / (2.5 \times 10^{-3} \text{ mole / L}) (3.3 \times 10^{-3} \text{ mole / L})$$

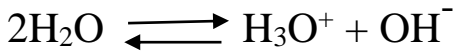
$$K_{eq} = 3.6363 \text{ L / mole}$$

Types of Equilibrium Constant أنواع ثابت التوازن

1-The Product of The Ionic Hydrolysis Constant of Water

ناتج ثابت التحلل الأيوني للماء

الماء مذيب أمفوتيري يمتلك خصائص حامضية وقاعدية



$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

$$K_{\text{eq}} [\text{H}_2\text{O}]^2 = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \quad [\text{H}_2\text{O}] \text{ constant}$$

$$K_{\text{W}} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

$$\text{Log } K_{\text{W}} = \text{Log } [\text{H}_3\text{O}^+] + \text{Log } [\text{OH}^-]$$

$$-\text{Log } K_{\text{W}} = -\text{Log } [\text{H}_3\text{O}^+] + (-\text{Log } [\text{OH}^-])$$

$$\text{p}K_{\text{W}} = \text{pH} + \text{pOH} = 14$$

$$\text{pH} = -\text{Log } [\text{H}_3\text{O}^+] = -\text{Log } [\text{H}^+]$$

$$\text{pOH} = -\text{Log } [\text{OH}^-]$$

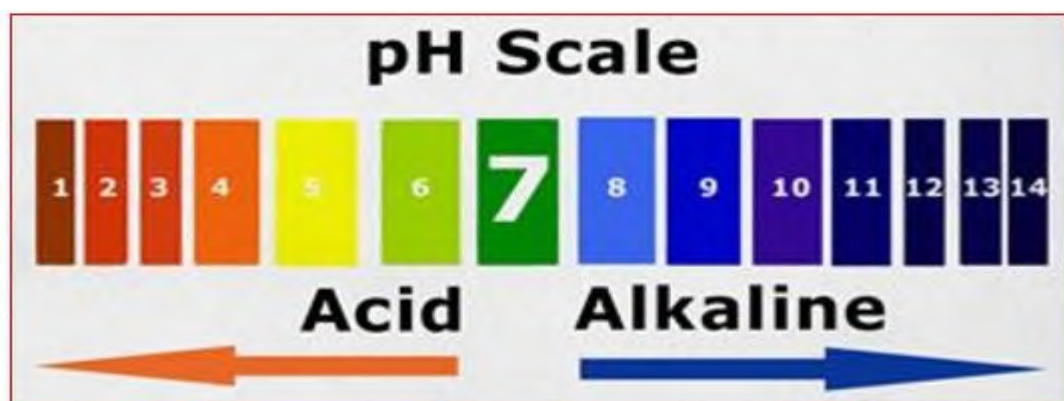
*ملاحظة: لماذا لا يظهر تركيز الماء في ثابت التوازن؟

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{1000 \text{ g}}{18 \text{ (g/mole)}} \times \frac{1}{V(\text{L})} = 55.6 \text{ M}$$

$$[\text{H}_2\text{O}] = 55.6 \frac{\text{mol}(\text{H}_2\text{O})}{\text{L}(\text{H}_2\text{O})} + 1 \times 10^{-7} \frac{\text{mol}(\text{OH}^-)}{\text{L}(\text{H}_2\text{O})} \times \frac{1 \text{ mol}(\text{H}_2\text{O})}{\text{mol}(\text{OH}^-)} \approx 55.6 \text{ M}$$

$$\text{Thus, } K(\text{H}_2\text{O})^2 = K(55.6)^2 = K_{\text{W}} = 1 \times 10^{-14}$$

ولهذا فإن الماء متعادل، وإذا كان الوسط حامضياً فإن الرقم الهيدروجيني سيقل عن ال 7 أما إذا كان الوسط قاعدياً فإن الرقم الهيدروجيني سيكون أكثر من 7



الجدول التالي يبين قيم K_w والتي تزداد بزيادة درجة الحرارة

Temperature (°C)	K_w
0	0.1×10^{-14}
25	1.0×10^{-14}
50	5.0×10^{-14}
100	49.0×10^{-14}

Example: calculate the hydronium and hydroxide ion concentration at 25 and 100°C

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14} \text{ at } 25^\circ\text{C}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = [\text{OH}^-]^2 = 1.0 \times 10^{-14}$$

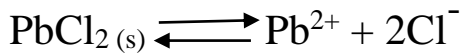
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-7}$$

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] = 49.0 \times 10^{-14} \text{ at } 100^\circ\text{C}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 7 \times 10^{-7}$$

2- Solubility Product Constant

يكون للاملاح الشحيحة الذوبان مثل PbCl_2



$$[\text{Pb}^{2+}] [\text{Cl}^-]^2$$

$$K = \frac{[\text{Pb}^{2+}] [\text{Cl}^-]^2}{[\text{PbCl}_2]} \quad K [\text{PbCl}_2] = [\text{Pb}^{2+}] [\text{Cl}^-]^2$$

$$K [\text{PbCl}_2] = \text{constant} = K_{sp} = [\text{Pb}^{2+}] [\text{Cl}^-]^2$$

3-Dissociation of A Strong Acid

تأين أو تحلل الحامض القوي

تتأين الأحماض القوية تأين تام بنسبة مئة بالمئة وذلك فإن الحامض يتحول كلياً إلى أيونات ولهذا فإنه عند ذوبان الحامض القوي في الماء فإن تركيز أيونات الهيدروجين الناتجة يمثل التركيز المولاري الابتدائي للحامض أي أن:

$$C_a = [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}^+]$$

C_a يمثل تركيز الحامض القوي الابتدائي وفي هذه الحالة يمكن حساب الرقم الهيدروجيني مباشرة من العلاقة التالية:

$$\text{pH} = -\text{Log} [\text{H}_3\text{O}^+] = -\text{Log} [\text{H}^+]$$

* الحوامض القوية مثل HCl , H_2SO_4 , HNO_3

Example: calculate the pH and pOH of 0.05 M solution of HCl?

$$[H^+] = 0.05$$

$$pH = -\log [H^+] = -\log[0.05] = 1.3$$

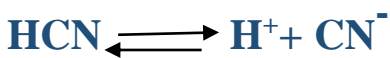
$$pOH + pH = 14$$

$$pOH = 14 - 1.3 = 12.7$$

4-Dissociation of A Weak Acid تأين أو تحلل الحامض الضعيف

تتأين الأحماض الضعيفة في الماء بشكل غير كامل، وتختلف من حامض إلى آخر حسب قوة الحامض، ولهذا فإن تركيز أيونات الهيدروجين الناتجة من تأين الحامض الضعيف لا يساوي تركيز الحامض الابتدائي، ويمكن حسابه كما موضح :

Example 1:



$$K_a = \frac{[H^+][CN^-]}{[HCN]}$$

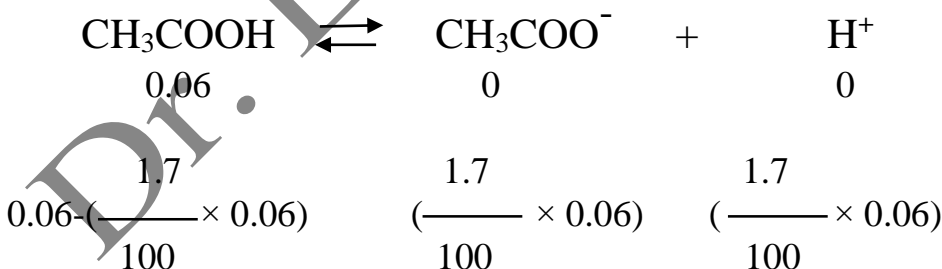
$$[HCN] = C_a, [H^+] = [CN^-]$$

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{C_a}$$

$$[H^+]^2 = K_a C_a$$

$$[H^+] = \sqrt{K_a C_a}$$

Example 2: Calculate the ionization constant of acetic acid 0.06 M at a specific temperature if 1.7 % of the acid solution is ionized.



$$[CH_3COO^-] = [H^+] = \frac{1.7}{100} \times 0.06 = 0.00102 \text{ M}$$

$$[CH_3COOH] = 0.06 - \left(\frac{1.7}{100} \times 0.06\right) = 0.06 - 0.00102 = 0.059 \text{ M}$$

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{(0.00102)^2}{0.059} = 1.76 \times 10^{-5}$$

5-Dissociation of A Strong Base تأين أو تحلل القاعدة القوية

تتأين القواعد القوية تأين تام بنسبة مئة بالمئة وذلك فإن القاعدة تتحول كلياً إلى أيونات ولهذا فإنه عند ذوبان القاعدة القوية في الماء فإن تركيز أيونات الهيدروكسيد الناتجة تمثل التركيز المولاري الابتدائي للقاعدة أي أن:

$$C_b = [\text{OH}^-]$$

C_b يمثل تركيز القاعدة القوية الابتدائي وفي هذه الحالة يمكن حساب الرقم الهيدروجيني مباشرة من العلاقة التالية:

$$\text{pOH} = -\text{Log} [\text{OH}^-]$$

يكن حساب قيمة pH من المعادلة التالية:

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH}$$

*القاعدة القوية مثل NaOH , KOH

6-Dissociation of A Weak Base تأين أو تحلل القاعدة الضعيفة

تتأين القواعد الضعيفة تأيناً جزئياً غير كامل، وتختلف النسبة من قاعدة لأخرى حسب قوتها، ولهذا فإن تركيز أيونات الهيدروكسيد الناتجة من تأين القاعدة الضعيفة لا يساوي تركيز القاعدة الابتدائي، ولكن يمكن حسابه كما موضح:



$$K_b = \frac{[\text{B}^+][\text{OH}^-]}{[\text{BOH}]}$$

$$[\text{BOH}] = C_b, [\text{B}^+] = [\text{OH}^-]$$

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_b}$$

$$[\text{OH}^-]^2 = K_b C_b$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b C_b}$$

Example: calculate the pH of 0.075 M solution of NH_3 , $K_b = 1.86 \times 10^{-5}$?

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \times C_b} = \sqrt{1.86 \times 10^{-5} \times 0.075}$$

$$[\text{OH}^-] = 1.18 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = -\log 1.18 \times 10^{-3} = 2.93$$

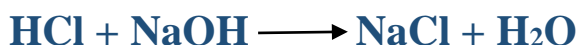
Calculating pH of Salts Solutions حساب pH لمحالييل الاملاح

يعرف الملح بأنه المادة المشتقة من حامض وقاعدة. ولما كان هناك أحماض وقواعد قوية، وكذلك أحماض وقواعد ضعيفة فإن عملية تكوين الملح ستعتمد على نوع الحامض والقاعدة المتفاعلين لإنتاجه، ولهذا فإن للأملاح خمسة أنواع حسب اشتقاقها وهي:

1- Salt Derived From A strong Acid and A Strong Base

ملح مشتق من حامض قوي وقاعدة قوية

مثل كلوريد الصوديوم الذي ينتج من تفاعل حامض الهيدروكلوريك مع هيدروكسيد الصوديوم كما في المعادلة التالية:



$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_w} = \sqrt{1 \times 10^{-14}} = 1 \times 10^{-7}$$

$$\text{pH} = -\text{Log} [\text{H}^+] = -\text{Log} 1 \times 10^{-7}$$

$$\text{pH} = 7$$

2- Salt Derived From A Weak Acid and A Strong Base

ملح مشتق من حامض ضعيف وقاعدة قوية

مثل خلات الصوديوم الذي ينتج من تفاعل حامض الخليك مع هيدروكسيد الصوديوم كما في المعادلة التالية:



$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_w K_a}{C_s}}$$

ثابت التآين للحامض K_a , تركيز الملح C_s

Example: calculate the pH of 0.02 M solution benzoate solution K_a of benzoic acid 6.3×10^{-5}

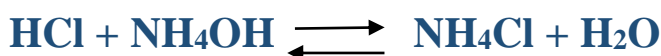
$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_w K_a}{C_s}} = \sqrt{\frac{1 \times 10^{-14} \times 6.3 \times 10^{-5}}{0.02}} = 5.6 \times 10^{-9}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log 5.6 \times 10^{-9} = 8.25$$

3- Salt Derived From A Strong Acid and A Weak Base

ملح مشتق من حامض قوي وقاعدة ضعيفة

مثل كلوريد الامونيوم الذي ينتج من تفاعل حامض الهيدروكلوريك مع هيدروكسيد الامونيوم كما موضح في المعادلة التالية:



$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_w C_s}{K_b}}$$

ثابت التآين للقاعدة K_b , تركيز الملح C_s

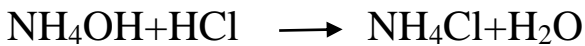
Example 1 : calculate the pH of 0.1 M AgNO₃ solution K_b of AgOH

$$1.09 \times 10^{-4}$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w C_s}{K_b}} = \sqrt{\frac{1 \times 10^{-14} \times 0.1}{1.09 \times 10^{-4}}} = 3 \times 10^{-6}$$

$$pH = -\log [H^+] = -\log 3 \times 10^{-6} = 5.52$$

Example 2 : calculate the pH at equivalence point for the titration of 40 ml of 0.075 M ammonium hydroxide with 0.106 M hydrochloric acid. Assume the solution is diluted to 100 ml K_b of ammonium hydroxide 1.8×10^{-5}



At equivalence point: no. mmol of acid = no. mmol of base = no. mmol of salt

$$\text{no. mmol of } NH_4Cl = 0.075 \times 40 = 3$$

$$[NH_4Cl] = \frac{\text{no. mmol of } NH_4Cl}{\text{Total volume of solution}} = \frac{3}{100} = 0.03 = C_s$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w C_s}{K_b}} = \sqrt{\frac{1 \times 10^{-14} \times 0.03}{1.8 \times 10^{-5}}} = 4 \times 10^{-6}$$

$$pH = -\log [H^+] = -\log 4 \times 10^{-6} = 5.39$$

4- Salt Derived From A Weak Acid and A Weak Base

ملح مشتق من حامض ضعيف وقاعدة ضعيفة

مثل خلات الامونيوم الذي ينتج من تفاعل حامض الخليك مع هيدروكسيد الامونيوم كما في المعادلة التالية:



$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w K_a}{K_b}}$$

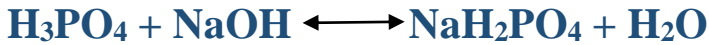
Example: calculate the pH of 0.25 M ammonium formate solution K_a of formic acid (HCOOH) = 1.77×10^{-4} and K_b (NH₃) = 1.8×10^{-5}

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w K_a}{K_b}} = \sqrt{\frac{1 \times 10^{-14} \times 1.77 \times 10^{-4}}{1.8 \times 10^{-5}}} = 3 \times 10^{-7}$$

$$pH = -\log [H^+] = -\log 3 \times 10^{-7} = 6.5$$

5- Amphiprotic Salt

املاح ناتجة من تسحيح الاحماض المتعددة الهيدروجين مع قاعدة كما موضح من المعادلات التالية:



A- Salts Like NaHA

املاح تشبه NaHA

مثل : NaHS , NaHCO_3 , NaH_2PO_4

فيتم حساب تركيز ايون الهيدروجين كما موضح من المعادلة التالية:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_1 K_2}$$

B- Salts Like Na₂HA

املاح تشبه Na₂HA

مثل : Na_2HPO_4

فيتم حساب تركيز ايون الهيدروجين كما موضح من المعادلة التالية:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_2 K_3}$$

Example: calculate the pH of 0.1M NaHCO_3 , $K_1=4.45 \times 10^{-7}$, $K_2=4.69 \times 10^{-11}$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_1 K_2} = \sqrt{4.45 \times 10^{-7} \times 4.69 \times 10^{-11}}$$

$$[\text{H}^+] = 4.568 \times 10^{-9}$$

$$\text{pH} = -\text{Log}[\text{H}^+] = -\text{Log} 4.568 \times 10^{-9}$$

$$\text{pH} = 8.340$$

Buffer Solutions المحاليل المنظمة

تعرف المحاليل المنظمة بأنها المحاليل التي تقاوم التغير في الرقم الهيدروجيني للمحلول عند تخفيفه أو اضافة حامض أو قاعدة يتكون محلول البفر من مزيج من حامض ضعيف وملحه أو قاعدة ضعيفة مع ملحها

Calculating pH of Buffer Solutions

حساب pH لمحاليل البفر

تشمل محاليل البفر أنواع :

1- Weak Acid and Its Salt حامض ضعيف وملحه



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{K_a [\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} = K_a \frac{[\text{acid}]}{[\text{salt}]}$$

$$-\text{Log} [\text{H}^+] = -\text{Log} K_a - \text{Log} \frac{[\text{acid}]}{[\text{salt}]}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \text{Log} \frac{[\text{salt}]}{[\text{acid}]}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \text{Log} \frac{C_s}{C_a} \quad C_a = \text{تركيز الحامض}, C_s = \text{تركيز الملح}$$

Example 1: calculate the pH for solution that is 0.5M propanoic acid and 0.25 M sodium propanoate $\text{p}K_a$ of propanoic acid 4.87.

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \text{Log} \frac{C_s}{C_a}$$

$$\text{pH} = 4.87 + \text{Log} \frac{0.25}{0.5} = 4.87 - 0.3 = 4.57$$

Example 2: calculate the pH of the solution that results when 20 mL of 0.1 M sodium hydroxide is added to 30 mL of 0.15 M acetic acid $\text{p}K_a$ of acetic acid 4.76.

Initial no.mmol of $\text{CH}_3\text{COOH} = M \times V = 0.15 \times 30 = 4.5$ mmol

no.mmol of NaOH added = $M \times V = 0.1 \times 20 = 2$ mmol

	CH_3COOH	$+$	NaOH	\longleftrightarrow	CH_3COONa	$+$	H_2O
Initial (mmol)	4.5		2		0		0
Equilibrium (mmol)	2.5		0		2		2

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{\text{Initial no.mmol of CH}_3\text{COOH} - \text{no.mmol of NaOH added}}{\text{Total volume of solution}}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{4.5 - 2}{30 + 20} = \frac{2.5}{50} = C_a$$

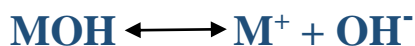
$$[\text{CH}_3\text{COONa}] = \frac{\text{no.mmol of CH}_3\text{COONa}}{\text{Total volume of solution}} = \frac{2}{50} = C_s$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{C_s}{C_a}$$

$$\text{pH} = 4.76 + \log \frac{2/50}{2.5/50} = 4.76 + \log 0.8$$

$$\text{pH} = 4.66$$

2- Weak Base and Its Salt قاعدة ضعيفة وملحها



$$K_b = \frac{[\text{M}^+][\text{OH}^-]}{[\text{MOH}]}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_b [\text{MOH}]}{[\text{M}^+]} = K_b \frac{[\text{base}]}{[\text{salt}]}$$

$$-\text{Log} [\text{OH}^-] = -\text{Log} K_b - \text{Log} \frac{[\text{base}]}{[\text{salt}]}$$

$$\text{pOH} = \text{p}K_b + \text{Log} \frac{[\text{salt}]}{[\text{base}]}$$

$$\text{pOH} = \text{p}K_b + \text{Log} \frac{C_s}{C_b} \quad C_b = \text{تركيز القاعدة}, C_s = \text{تركيز الملح}$$

Example: calculate the pH of the solution produced by mixing 20 mL of 0.2 M ammonium hydroxide with 2 mL of 0.5 M hydrochloric acid pK_b of ammonium hydroxide 4.74.

	$NH_4OH + HCl \rightleftharpoons NH_4Cl + H_2O$			
Initial (mmol)	4	1	0	0
Equilibrium (mmol)	3	0	1	1

$$[NH_4OH] = \frac{\text{Initial no.mmol of } NH_4OH - \text{no.mmol of HCl added}}{\text{Total volume of solution}}$$

$$[NH_4OH] = \frac{4 - 1}{20 + 2} = \frac{3}{22} = C_b$$

$$[NH_4Cl] = \frac{\text{no.mmol of } NH_4Cl}{\text{Total volume of solution}} = \frac{1}{22} = C_s$$

$$pOH = pK_b + \log \frac{C_s}{C_b}$$

$$pOH = 4.74 + \log \frac{1/22}{3/22} = 4.74 + \log 0.33$$

$$pOH = 4.26$$

$$pH = 14 - 4.26 = 9.74$$

Calculate pH of Acid-Base Titration Indicators

حساب pH لدلائل تسحيح الحامض والقاعدة



$$K_a = \frac{[H^+][In^-]}{[HIn]}$$

$$[H^+] = \frac{K_a [HIn]}{[In^-]}$$

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \text{Log} \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$$

Concentration ratio of about 10 to 1

$$\text{pH (base color)} = \text{pK}_a + \text{Log} \frac{10}{1} = \text{pK}_a + 1$$

$$\text{pH (acid color)} = \text{pK}_a + \text{Log} \frac{1}{10} = \text{pK}_a - 1$$

Indicator pH range = $\text{pK}_a \pm 1$

Example: calculate the pH range of methyl red indicator if acid dissociation constant = 1×10^{-5}

$$\text{pK}_a = -\text{LogK}_a = -\text{Log} 1 \times 10^{-5} = 5$$

$$\text{Indicator pH range} = \text{pK}_a \pm 1$$

$$\text{Indicator pH range} = 5 \pm 1$$

$$\text{Indicator pH range from 4 to 6}$$

Dr. Elham Nghaimesh

التحليل الاحصائي للبيانات Statistical Analysis of Data

ان المحلل يحتاج الى اعادة التحليل للنموذج لاكثر من مرة (بين 2-3 مرات) وان النتائج نادراً ما تكون متطابقة بسبب:-

Sources of Errors مصادر الاخطاء

Limited Errors - أخطاء محدودة

وتشمل:-

1- اخطاء جهازية Instrument Errors

عدم التأكد من قراءة الجهاز او استعمال الادوات الزجاجية بشكل خاطيء

2- اخطاء بطريقة العمل Methods Errors

بسبب طبيعة التحليل او ارتفاع ذوبان الراسب او تلوثه

3- اخطاء تشغيلية Operational Errors

قلة خبرة المحلل

4- اخطاء شخصية Personal Errors

-أخطاء غير محدودة Unlimited Errors

وهي اخطاء عشوائية لذلك نحتاج الى بعض القواعد والقوانين الاحصائية لتقييم النتائج المختبرية.

تعريف المصطلحات

المعدل أو المتوسط الحسابي Mean

يمثل مجموع القيم مقسوم على عددها يرمز له \bar{X}

$$\bar{X} = \sum X_i / N$$

N تمثل عدد القيم

Xi تمثل القيم

$$\sum X_i = X_1 + X_2 + X_3 + X_4 + \dots$$

سؤال : احسب المعدل للقيم التالية 10,20,30,40

الحل : $\bar{X} = \sum X_i / N$

$$\bar{X} = \sum (10+20+30+40) / 4$$

$$\bar{X} = 25$$

الوسيط Median

هو العدد المركزي يكون في سلسلة من الاعداد ويكون هناك اعلى واقل منه عدد متساوي من القيم.

سؤال 1: احسب الوسيط للقيم التالية 10.06, 10.20, 10.08 اذا كانت عدد القيم فردي

الحل: يتم ترتيب الاعداد تصاعدي او تنازلي

10.06, 10.08, 10.20

الوسيط هو العدد 10.08

سؤال 2: احسب الوسيط للقيم التالية 10.06, 10.08, 10.20, 10.10 اذا كانت عدد القيم زوجي

الحل: يتم ترتيب الاعداد تصاعدي او تنازلي

10.06, 10.08, 10.10, 10.20

الوسيط = $(10.08+10.10) / 2$

الوسيط = 10.09

التباين Variance

هو مربع الانحراف القياسي ويعبر عنه بالرمز S^2

عندما تكون القيم عددها قليل اي n اقل من 30 $S^2 = \sum(X_i - \bar{X})^2 / n-1$ أو σ^2

عندما تكون القيم عددها كبير اي n اكبر من 30 $S^2 = \sum(X_i - \bar{X})^2 / n$ أو σ^2

يستعمل التباين لمعرفة مدى تبعثر القيم وتباعدها عن بعضها البعض

الانحراف القياسي Standard Deviation

هو الجذر التربيعي للتباين يرمز له S أو σ

عندما تكون القيم عددها قليل اي n اقل من 30 $S = \sqrt{\sum(X_i - \bar{X})^2 / n-1}$ أو σ

عندما تكون القيم عددها كبير اي n اكبر من 30 $S = \sqrt{\sum(X_i - \bar{X})^2 / n}$ أو σ

معامل التباين (C.O.V) Coefficient Of Variation

هو حاصل قسمة الانحراف القياسي على المعدل للقيم

$$C.O.V = S / \bar{X}$$

المدى Range

هو الفرق بين اعلى واقل قيمة بين القيم

الانحراف القياسي النسبي المئوي Relative Standard Deviation

$$\text{RSD \%} = (S / \bar{X}) \times 100$$

سؤال : احسب الانحراف القياسي النسبي المئوي لتسعة نماذج وحساب التباين

11.7, 12.2, 10.9, 11.4, 11.3, 12.0, 11.1, 10.7, 11.6

الحل : يتم حساب المعدل للقيم

$$\bar{X} = (11.7 + 12.2 + 10.9 + 11.4 + 11.3 + 12.0 + 11.1 + 10.7 + 11.6) / 9$$

$$\bar{X} = (102.9) / 9 = 11.43$$

حساب الانحراف القياسي

$$S = \sqrt{\sum (X_i - \bar{X})^2 / n - 1} \text{ او } \sigma$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum (11.7 - 11.43)^2 + (12.2 - 11.43)^2 + (10.9 - 11.43)^2 + (11.4 - 11.43)^2 + (11.3 - 11.43)^2 + (12.0 - 11.43)^2 + (11.1 - 11.43)^2 + (10.7 - 11.43)^2 + (11.6 - 11.43)^2}{9 - 1}}$$

S=

9-1

$$S = 0.49$$

$$S^2 = 0.24$$

التباين

$$\text{RSD \%} = (S / \bar{X}) \times 100 \text{ حساب الانحراف القياسي النسبي المئوي}$$

$$\text{RSD \%} = (0.49 / 11.43) \times 100$$

$$\text{RSD \%} = 4.2869$$

الدقة Precision

هي مدى تقارب النتائج من بعضها البعض ويعبر عنها التكرارية repeatability أي أن الباحث يقوم بالتحليل بنفسه وبنفس الوقت وعلى نفس الجهاز ونفس ظروف العمل لذلك النتائج المستحصلة تسمى التكرارية.

ولغرض تطبيقها يتم حقن تركيز معين عدة مرات 6 او 8 او 10 او..... مرات ثم حساب الانحراف

$$\text{RSD \%} \text{ القياسي النسبي المئوي}$$

اما التتابعية reproducibility أي الحصول على نتائج تحليلية لنفس المادة من قبل محللين مختلفين في مختبرات مختلفة وخلال ايام مختلفة.

كلا التعبيران يعبران عن دقة الطريقة التحليلية واداة القياس ويعبر عنها بحساب الانحراف

$$\text{RSD \%} \text{ القياسي النسبي المئوي}$$

$$\text{RSD \%} = (S / \bar{X}) \times 100$$

الضبط Accuracy

ويعبر عن مدى تقارب أو تباعد القيمة العملية عن القيمة الحقيقية كلما اقتربت القيمة العملية من القيمة الحقيقية كلما زاد ضبط الطريقة . وعليه فمدى ضبط الطريقة أو النتائج ترتبط بمعرفة القيمة الحقيقية والتي تكون صعبة المنال وفي معظم الاحيان تستعمل القيمة الاكثر احتمالاً والتي يكون احتمال الخطأ فيها قليلاً وتعتبر هذه القيمة مساوية للقيمة الحقيقية أو يمكن الحصول على القيمة الحقيقية بطريقة قياسية تقليدية حجمية أو وزنية أو طريقة موثوق بها وفي حالة عدم توفر مثل هذه الطرق القياسية يمكن اعتبار الوسط الحسابي هو القيمة الحقيقية ويمكن التعبير عن ضبط الطريقة عن طريق حساب الخطأ النسبي المئوي $E_{rel}\%$

$$E_{rel}\% = (D / \mu) \times 100$$

D الخطأ المطلق ويساوي الفرق بين القيمة العملية والقيمة الحقيقية

$$D = X - \mu$$

X = القيمة العملية , μ = القيمة الحقيقية

وبصورة عامة كلما قل الخطأ النسبي كلما زاد ضبط الطريقة

الاسترداد المئوي Recovery Percent

وهو مقياس اخر لمعرفة مدى دقة أو ضبط الطريقة المستخدمة مقارنة بالطرق التقليدية ويكون من خلال قياس الاسترداد المئوي (Rec%).
كلما كانت القيمة عالية تكون الطريقة اكثر دقة ومضبوطة وقياس الاسترداد يعد وسيلة اخرى لمعرفة مدى التقارب بين القيمة العملية والقيمة الحقيقية .

$$Rec\% = (X / \mu) \times 100$$

X = القيمة العملية , μ = القيمة الحقيقية

حدود الثقة Confidence Limits

يمكن التعبير عن حدود الثقة بالمعادلة التالية

$$\mu = \bar{X} \pm t (\sigma / \sqrt{n})$$

n = عدد القراءات , σ = الانحراف القياسي

t = تاخذ من الجداول عند مستوى الثقة 95%

\bar{X} = معدل القيم او المتوسط الحسابي للقيم

سؤال: اوجد حدود الثقة اذا علمت ان نتيجة تحليل الحديد كما يلي:-

الوسط الحسابي = 15.30 , الانحراف القياسي = 0.1 , عدد القراءات = 4 وقيمة t الجدولية عند

مستوى الثقة 95% = 2.353

$$\mu = \bar{X} \pm t (\sigma / \sqrt{n})$$

$$\mu = 15.30 \pm 2.353 (0.1 / \sqrt{4})$$

$$\mu = 15.30 \pm 0.1176$$

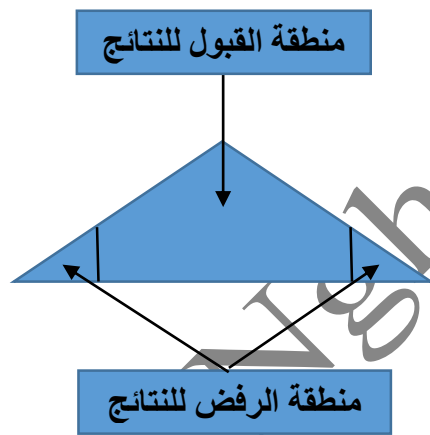
أختبار t-test

يستخدم للمقارنة بين زوج من القيم وهو مصطلح يستخدم أيضاً لمعرفة مدى التقارب بين القيمة الحقيقية والقيمة العملية أو القيم المقاسة بطريقة مستحدثة و طريقة تقليدية (بطريقة المقارنة) ولغرض معرفة التقارب يتم من خلال مقارنة قيمة t المحسوبة ويرمز لها t_{cal} مع قيمة t الجدولية ويرمز لها t_{tab} .

1- إذا كانت قيمة t_{tab} الجدولية اكبر من قيمة t_{cal} المحسوبة فيقال انه لا يوجد فرق جوهري بين القيمة العملية والقيمة الحقيقية أو لا يوجد فرق جوهري بين الطريقتين.

$$t_{tab} > t_{cal}$$

أي أن t_{cal} المحسوبة تقع ضمن منطقة القبول وليس ضمن منطقة الرفض للنتائج



2- إذا كانت t_{cal} المحسوبة اكبر من t_{tab} الجدولية فيقال أن هناك فرق جوهري بين القيمة الحقيقية والقيمة العملية قد يعزى الى خطأ محدد في الطريقة التحليلية أو اسباب تقع اثناء العمل ويقال أيضاً هناك فرق جوهري بالغ الاهمية بين الطريقة التقليدية والطريقة الحديثة.

هناك ثلاث طرق لحساب t

1- إذا كانت هناك قيمة عملية وقيمة حقيقية

$$t_{cal} = \frac{(\bar{X} - \mu) \sqrt{n}}{S}$$

تأخذ قيمة t قيمة مطلقة $|t|$

\bar{X} = معدل القيم

μ = القيمة الحقيقية

S = الانحراف القياسي

n = عدد القراءات

سؤال: تحليل تسعة نماذج مختلفة من مركب يعطي النتائج التالية:

11.7, 12.2, 10.9, 11.4, 11.3, 12.0, 11.1, 10.7, 11.6

$\mu=12.1$, $t_{tab}=2.31$

الحل:

يتم حساب المتوسط الحسابي للقيم او المعدل

$$\bar{X} = \frac{(11.7+12.2+10.9+11.4+11.3+12.0+11.1+10.7+11.6)}{9}$$

$$\bar{X} = 11.43$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{n-1}}$$

$$S = \frac{\sqrt{(11.7-11.43)^2+(12.2-11.43)^2+(10.9-11.43)^2+(11.4-11.43)^2+(11.3-11.43)^2+(12-11.43)^2+(11.1-11.43)^2+(10.7-11.43)^2+(11.6-11.43)^2}}{9-1}$$

$$S=0.49$$

$$S^2=0.24$$

$$t_{cal} = \frac{(\bar{X} - \mu) \sqrt{n}}{S}$$

$$t_{cal} = \frac{(11.43 - 12.1) \sqrt{9}}{0.49}$$

$$t_{cal} = -4.1$$

إذا كانت القيمة سالبة تأخذ القيمة المطلقة

$$t_{cal} > t_{tab}$$

$$4.1 > 2.31$$

القيمة المحسوبة اكبر من القيمة الجدولية أي أن هناك فرق جوهري بين القيمة الحقيقية ومعدل القيم العملية

2- إذا كانت عدد القياسات متساوية للطريقتين تحسب قيمة t من المعادلة التالية

$$t_{cal} = \frac{\bar{X}_d \sqrt{n}}{S_d}$$

\bar{X}_d = معدل الفرق بين الطريقتين

S_d = الانحراف القياسي للفرق

سؤال: احسب قيمة t اذا علمت ان t الجدولية = 4.303 للنتائج التالية باستخدام طريقتين

الطريقة الاولى	الطريقة الثانية	حساب الفرق d	حساب $(d - \bar{X}d)^2$
483.59	473.60	9.99	44.2225
496.09	492.77	3.32	0.0004
506.29	509.59	- 3.3	44.0896

حساب معدل الفرق $\bar{X}d$

$$\bar{X}d = \frac{\sum d}{n}$$

$$\bar{X}d = \frac{9.99+3.32-3.3}{3} = 3.3366$$

$$Sd = \frac{\sqrt{\sum (d - \bar{X}d)^2}}{n-1}$$

$$Sd = \frac{\sqrt{(44.2225+0.0004+44.0896)}}{3-1} = 6.6$$

حساب الانحراف القياسي للفرق

$$t_{cal} = \frac{\bar{X}d \sqrt{n}}{Sd}$$

$$t_{cal} = \frac{3.3366 \sqrt{3}}{6.6} = 0.8756$$

$$t_{tab} = 4.303$$

$$t_{tab} > t_{cal}$$

إذا لا يوجد فرق جوهري بين الطريقتين

3- إذا كانت عدد القياسات متساوية أو غير متساوي في الطريقتين يتم حساب t من المعادلة التالية:

$$t_{cal} = \frac{\bar{X}_1 - \bar{X}_2}{S \sqrt{1/n_1 + 1/n_2}}$$

$\bar{X}_1, \bar{X}_2 =$ المتوسط الحسابي لكل طريقة
 $n_1, n_2 =$ عدد القياسات لكل طريقة

الانحراف القياسي = S

يتم حسابه كما يلي:-

$$S^2 = \frac{S_1^2 + S_2^2}{2}$$

$S_1^2, S_2^2 =$ التباين للطريقتين

$$S = \sqrt{S^2}$$

أخذ الجذر التربيعي لل S^2 لحساب قيمة S

سؤال :- تم تسليم وجبتين من مواد كيميائية الى مصنع وتم عمل عشرة تحاليل لكل وجبة لتقدير نسبة المنغيز فيها وكانت النتائج كما يلي:- علماً ان t_{tab} الجدولية = 2.88

الطريقة الاولى 3.7, 3.2, 3.8, 4, 3.5, 3.4, 4.1, 3.5, 3.7, 3.3

الطريقة الثانية 3.6, 3.3, 3.1, 2.8, 3.4, 3, 3.4, 3.1, 3.6, 3.2

حساب المتوسط الحسابي لكل طريقة

$$\bar{X} = \frac{\sum X_i}{n}$$

$$\bar{X}_1 = \frac{3.7+3.2+3.8+4+3.5+3.4+4.1+3.5+3.7+3.3}{10} = 3.62$$

$$\bar{X}_2 = \frac{3.6+3.3+3.1+2.8+3.4+3+3.4+3.1+3.6+3.2}{10} = 3.25$$

حساب التباين لكل طريقة

$$S^2 = \frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{n-1}$$

$$S_1^2 = \frac{(3.7-3.62)^2 + (3.2-3.62)^2 + (3.8-3.62)^2 + (4-3.62)^2 + (3.5-3.62)^2 + (3.4-3.62)^2 + (4.1-3.62)^2 + (3.5-3.62)^2 + (3.7-3.62)^2 + (3.3-3.62)^2}{10-1} = 0.0862$$

$$S_2^2 = \frac{(3.6-3.25)^2+(3.3-3.25)^2+(3.1-3.25)^2+(2.8-3.25)^2+(3.4-3.25)^2+(3-3.25)^2+(3.4-3.25)^2+(3.1-3.25)^2+(3.6-3.25)^2+(3.2-3.25)^2}{10-1} = 0.0672$$

$$S^2 = \frac{S_1^2 + S_2^2}{2} \quad \text{التباين للطريقتين } S_1^2, S_2^2$$

$$S^2 = \frac{0.0862+0.0672}{2} = 0.0767$$

$$S = \sqrt{S^2} = \sqrt{0.0767} = 0.2769$$

$$t_{cal} = \frac{\bar{X}_1 - \bar{X}_2}{S \sqrt{1/n_1 + 1/n_2}}$$

$$t_{cal} = \frac{3.62-3.25}{0.2769 \sqrt{1/10+1/10}} = 2.98$$

$$t_{tab} < t_{cal}$$

إذاً يوجد فرق جوهري بين الطريقتين

ولغرض حساب قيمة t نظرياً يتم استخدام المعادلة التالية في حالة وجود منحني معايرة اي وجود علاقة بين قيم x و y :-

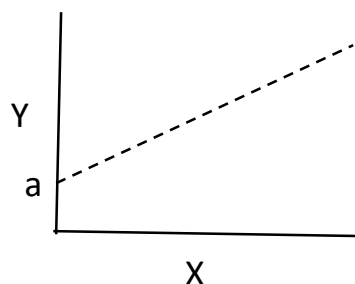
$$t_{cal} = \frac{r / \sqrt{n-2}}{(1-r^2)} \quad r = \text{معامل الارتباط}, n = \text{عدد القراءات}$$

$$r = \frac{\sum (X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})}{\sqrt{\sum (X_i - \bar{X})^2 \sum (Y_i - \bar{Y})^2}}$$

معادلة الخط المستقيم

$$Y = a + bX$$

$a =$ التقاطع , $b =$ الميل



حساب قيمة F-test

يتم حساب F-test كما في المعادلة التالية

$$F_{cal} = \frac{S_1^2}{S_2^2} \quad \text{التباين للطريقتين } S_1^2, S_2^2 =$$

يبين هذا الاختبار مدى الاختلاف بين طريقتين تم استعمالها لتحليل نموذج وعند حساب قيمة F يتم مقارنتها مع القيمة الجدولية عند مستوى ثقة معين.

إذا كانت F_{cal} المحسوبة $F_{tab} <$ الجدولية فهذا يدل على أن هناك اختلاف جوهري بين الطريقتين أما إذا كانت F_{cal} المحسوبة $F_{tab} >$ الجدولية فهذا يدل على أنه لا يوجد اختلاف جوهري بين الطريقتين وتكون قيمة F دائماً أكثر من الواحد

$$F > 1$$

سؤال: احسب قيمة F إذا علمت أن F الجدولية = 6.62 لتحليل الالمنيوم في خاماته بطريقتين

2.01, 2.10, 1.86, 1.92, 1.94, 1.99

الطريقة الاولى

1.88, 1.92, 1.90, 1.97, 1.94

الطريقة الثانية

يتم حساب المتوسط الحسابي لكل طريقة

$$\bar{X} = \frac{\sum X_i}{n}$$

$$\bar{X}_1 = \frac{\sum X_i}{n} = \frac{2.01+2.10+1.86+1.92+1.94+1.99}{6} = 1.97$$

$$\bar{X}_2 = \frac{\sum X_i}{n} = \frac{1.88+1.92+1.90+1.97+1.94}{5} = 1.92$$

$$S_1^2 = \frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{n-1} = \frac{0.034}{5} = 0.0068$$

يتم حساب التباين كما حسب سابقاً

$$S_2^2 = \frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{n-1} = \frac{0.0049}{4} = 0.0012$$

$$F_{cal} = \frac{S_1^2}{S_2^2} = \frac{0.0068}{0.0012} = 5.7$$

لا يوجد فرق جوهري بين $F_{cal} < F_{tab}$ الطريقتين

References

1. Skoog D. A., West D. M., Holler F. J. and Crouch S. R. 2013. *Fundamentals of analytical chemistry*, Nelson Education.
2. جون أج كندي .1991. أساسيات في الكيمياء التحليلية العملي . ترجمة سرمد بهجت ديكران و نبيل عادل فخري . جامعة صلاح الدين .
3. Miller J. M. and Miller J. C. 2005. *Statistical and chemometric for analytical chemistry*. 5th Ed. St. Person education limited, London.
4. Bluman A. G. 1997. *Elementary statistics* .3th Ed. St .WCB/MC Graw– Hill, New York.
5. Jeffery J. H., Bassett J., Mendham J. and Denney R. C. 1997. *Elementary statistics a step by step approach, textbook of quantitative chemical analysis*. 5th Ed. New York.

Dr. Elham Nghaimesh