

المختصر في حل مسائل  
الكيمياء التحليلية الكمية

أ.د. منذر سليم عبد اللطيف

2016



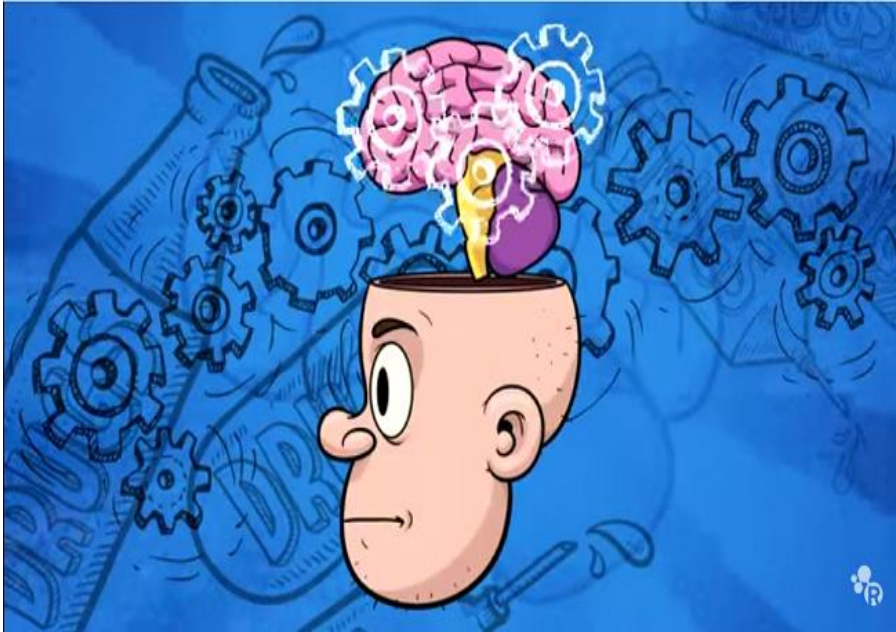
# المختصر في حل مسائل الكيمياء التحليلية الكمية

أ.د. منذر سليم عبد اللطيف

قسم الكيمياء

الجامعة الإسلامية بغزة

2016



**All Rights Reserved. Direct your inquiries, comments,  
and suggestions to:**

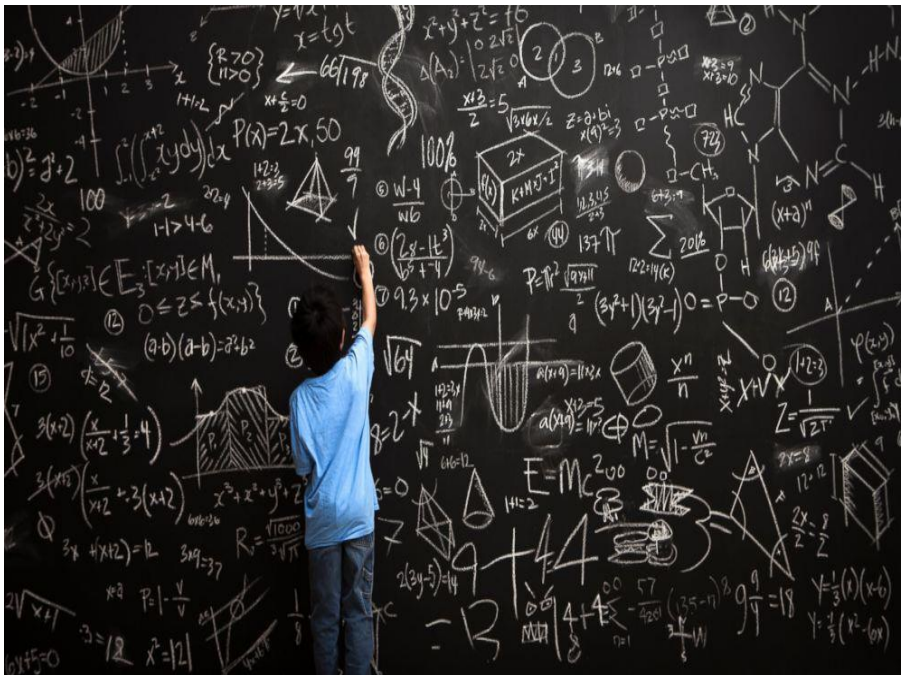
**[mlatif@iugaza.edu.ps](mailto:mlatif@iugaza.edu.ps)**

## المحتويات

9	مقدمة
	الجزء الأول:
13	الفصل الأول: معالجة البيانات
13	الدقة والصحة
15	الأرقام ذات الدلالة
16	الأرقام المعنوية في القيم اللوغاريتمية
19	القيم المضبوطة (Exact Numbers)
26	العمليات الحسابية باستخدام مفهوم الأرقام ذات الدلالة
27	أولاً: الجمع والطرح
29	ثانياً: الضرب والقسمة
43	التعبير عن الأخطاء
43	الخطأ المنهجي
43	الخطأ العشوائي
44	الخطأ المطلق
45	الخطأ النسبي
47	الانحراف المعياري
48	أنواع الانحراف المعياري
48	الانحراف المعياري لمجتمع إحصائي
49	الانحراف المعياري لعينة إحصائية
53	الانحراف المعياري المشترك
55	الانحراف المعياري للفروق
59	الزيادة في الخطأ الناتج عن الحساب
66	علاقة الأرقام ذات الدلالة بقيمة عدم التأكد المحسوبة

73	حدود الثقة
77	الاختبارات ذات الدلالة
78	اختبار $F$
80	اختبار $t$
81	حساب $t_{calculated}$ إذا كانت النتيجة الصحيحة معلومة
82	حساب قيمة $t$ بالمقارنة بين المتوسطين
89	حساب $t_{calculated}$ في حالة العينات المتعددة
92	اختبار $Q$
95	معادلة الخط المستقيم
97	معامل الارتباط
101	الجزء الثاني: تدريبات على حل بعض مسائل الكيمياء التحليلية
103	الفصل الثاني: الحسابات المتعلقة بتحضير المحاليل
105	التحويل من مولارية إلى ppm or ppb والعكس
111	الفصل الثالث: حسابات التحليل الوزني
	الحسابات المتعلقة بالمعايير
115	الفصل الرابع: معايرات الأحماض والقواعد
115	معايرات الأحماض القوية مع القواعد القوية
119	معايرات الأحماض القوية مع القواعد الضعيفة والعكس
	الفصل الخامس: المسائل المتعلقة باتزان الأملاح شحيحة الذوبان في
145	الماء
145	الذوبانية في محلول الماء النقي
147	الذوبانية في محلول أيون مشترك
149	الذوبانية في المحاليل التي تحتوي على أيونات مختلفة
151	الذوبانية في وجود حمض
152	الذوبانية في وجود Complexing agent

155	الفصل السادس: معايرات الترسيب
155	طريقة Mohr
155	طريقة Fajan
156	طريقة Volhard
159	الفصل السابع: المعايرات التي يتم خلالها تكوين <i>Complexes</i>
169	الفصل الثامن: تفاعلات ومعايرات الأكسدة والاختزال
181	الفصل التاسع: أنواع أخرى من المسائل لا بد من معرفتها
181	عودة إلى مسائل المحاليل المنظمة
188	المسائل المتعلقة بال titer
190	المسائل المتعلقة ب Kjeldahl nitrogen analysis
197	امتحانات سابقة





## مقدمة

يعالج هذا الكتاب المختصر طرق حل المسائل في الكيمياء التحليلية الكمية التقليدية ، حيث يعتبر هذا المساق مقدمة ضرورية وأساسية لجميع الطرق التحليلية. ومن المعروف أن الكيمياء التحليلية الكمية (Quantitative Analytical Chemistry) تناقش الطرق التحليلية الكمية التقليدية ، ممثلة بالتحليل الوزني (Gravimetric Analysis) والحجمي (المعايير ، Titrations) . ومن المعايير التي يتضمنها المساق ما يلي:

1. معايير الأحماض والقواعد بأنواعها
2. المعايير التي يتم خلالها تكوين Complexes
3. معايير الترسيب
4. معايير الأكسدة والاختزال

إلا أن مساق الكيمياء التحليلية الكمية لا يقتصر على هذه الموضوعات ، بل يشتمل على الكثير من التفاصيل ، مثل أسس الاتزان ، واتزان الأحماض والقواعد ، والاتزان في وجود Complexes ومكوناتها ، واتزان تفاعلات الترسيب ، إضافة إلى أسس التحليل الكهروكيميائي ، بما في ذلك أنواع تفاعلات الأكسدة والاختزال ، والأسس النظرية لقياس جهد القطب والخلية ، والأقطاب المرجعية ، وخلافه.

كما يتضمن مساق الكيمياء التحليلية الكمية تفاصيل التعامل مع النتائج الرقمية ، وطرق التعبير عنها ، وآليات تقييم تلك النتائج ، والأخطاء المصاحبة لها ، والتعامل الإحصائي مع كل ذلك.

وعليه فليس من الإنصاف التعامل مع الموضوعات المطروحة في هذا الكتاب على أنها موضوعات شاملة ، أو اعتبار الكتاب صالحاً وبديلاً مناسباً عن كتب الكيمياء التحليلية الكمية ، وإنما المقصود منه أن يكون أداة مساعدة ، أو وسيلة مراجعة سريعة لمعظم أنواع الحسابات التي من الممكن أن تواجه الطالب خلال دراسته للمساق المذكور.

ومع ذلك ، فإنني أستطيع القول أن الطالب الذي ينهي دراسة وفهم آليات الحلول الواردة في الكتاب ، ويتمكن من حل الأمثلة والأسئلة فيه دون مساعدة ، فإنه بالتأكيد سينجح ليس فقط في تجاوز المساق ، ولكن ربما في الحصول على درجة عالية فيه ، لأن أساس مساق الكيمياء التحليلية الكمية قائم على حل المسائل ، أكثر بكثير من اعتماده على الأسئلة المقالية ، التي عادة ما تكون غائبة في اختبارات المساق. لكن بلا شك يجب عدم اعتبار الكتاب وكأنه البديل الكامل عن كتاب المادة ، أو التفاصيل التي تضمنها الكتاب والمحاضرات.

وقد راعيت في سرد الموضوعات نفس السياق المعتمد في الكتب التي تقدم هذا النوع من العلوم ، كما راعيت التطرق لشتى أنواع الأسئلة التي يمكن أن يواجهها الطالب في الاختبارات المختلفة ، والأسئلة التي تعبر عن مشاكل

تحليلية حقيقية يحتاجها الكيميائي في المختبر بشكل متكرر. ويستطيع القارئ ملاحظة مدى تشعب بعض الموضوعات (مثل الأحماض والقواعد) ، ومدى الاختصار والمحدودية في بعض الموضوعات الأخرى (مثل التحليل الوزني) ، كما أنني أضفت بعض أنواع المسائل (ومن الممكن ضم معظمها إلى الأحماض والقواعد) التي لا بد للطالب من معرفتها وإتقان طرق حلها ، فأفردت لها فصلاً خاصاً ، إذ لا يخلو اختبار من بعضها.

ولكي تتم الاستفادة من هذا الكتاب بالشكل الأمثل ، فإنني أنصح الطالب بداية بحضور المحاضرات ، وإعادة دراسة كل موضوع من الموضوعات من الكتاب المقرر ، ومن ثم الاطلاع على المحاضرات المكتوبة ، وحل أمثلتها بشكل واضح ، قبل البدء بتقليب صفحات هذا الكتاب ومحاولة حل الأمثلة والأسئلة الواردة فيه ، وإن كنت بذلت ما أستطيع لجعل الكتاب مرجعاً مستقلاً ، ومصدراً للتعليم الذاتي الخاص بآليات ومنهجيات حل المسائل في الموضوعات المختلفة للكيمياء التحليلية الكمية ، وطرق معالجة البيانات (النتائج) المستقاة من التجارب العملية ، وحرصت أن يتمكن الطلبة من متابعة الحلول بشكل مبسط ، ودون الحاجة لخلفية واسعة.

في النهاية ، أمل أن يكون الكتاب إضافة جديدة لمصادر دراسة المساق ، إذ أن الدارس يستطيع الوصول بسهولة إلى مصادر أخرى عديدة ، قمت بترتيبها وتنظيمها ، بما في ذلك المحاضرات المصورة ، والمسائل المحولة ، والاختبارات السابقة ، والمحاضرات المكتوبة في عروض التقديم ، وجميعها على الشبكة العنكبوتية.

وحيث أن هذه النسخة تجريبية ، فإنني أتمنى من الأخوة والأخوات الزملاء والطلبة الأعزاء تنبيهي لأية أخطاء موجودة حتى أتلافها في الطبعة القادمة ، وأشكر الجميع سلفاً علي مشاركتهم ، عبر التواصل معي على البريد الإلكتروني:

[mlatif@iugaza.edu.ps](mailto:mlatif@iugaza.edu.ps)

والله الموفق

## الجزء الأول

### الفصل الأول: معالجة البيانات

بداية وقبل الخوض في معالجة البيانات ، دعونا نحدد مفهومي الصحة (*accuracy*) والدقة (*precision*). ونعني بصحة النتائج مدى قرب متوسط النتائج من القيمة الصحيحة أو المقبولة. فمثلاً في تحليل عينة ما وجد أن نسبة الكربونات كانت 24 ، 26 ، 25 ، 23 ، 27 % ومتوسط تلك القراءات هو 25% ، فإذا كانت نتيجة التحليل الصحيحة أو المقبولة قريبة من 25% فإننا نصف النتائج التي حصلنا عليها بأنها صحيحة (*accurate*). بينما لو كانت النتيجة الصحيحة مثلاً 37% فإننا نصف النتائج بأنها غير صحيحة (*inaccurate*).

بينما نعني بالدقة (*precision*) مدى قرب النتائج التي نحصل عليها من بعضها البعض ، فكلما كانت النتائج متقاربة أكثر كلما كانت النتائج أكثر دقة (*more precise*). فمثلاً نتائج تحليل نفس العينة السابقة من خلال شخص آخر كانت 25.2 ، 25.0 ، 24.6 ، 25.4 ، 24.8 % تعتبر أكثر دقة من نتائج المجموعة الأولى ، لكن المتوسط أيضاً كان 25.0% وعليه فالنتائج لا زالت غير صحيحة (باعتبار أن النتيجة الصحيحة هي 37%) مع أنها في هذه الحالة أكثر دقة (*more precise*).

ومن الممكن للنتائج أن توصف بإحدى الصفات الآتية:

1. صحيحة ودقيقة: وفيها تكون النتائج متقاربة من بعضها البعض ، ومتوسطها قريب من القيمة الحقيقية.

2. صحيحة لكن غير دقيقة: وفيها يكون متوسط النتائج قريب من القيمة الصحيحة ، بينما النتائج متباعدة عن بعضها البعض (مثلاً 27 ، 37 ، 47%) حيث أن المتوسط 37% يساوي القيمة الحقيقية للتحليل ، لكن النتائج متباعدة عن بعضها البعض.
3. دقيقة لكن غير صحيحة: وفيها تكون النتائج متقاربة لكن متوسطها بعيد عن القيمة الصحيحة ، مثلاً النتائج 25.2 ، 25.0 ، 24.6 ، 25.4 ، 24.8% تعتبر إلى حد ما دقيقة ، لكنها ليست صحيحة حيث أن القيمة الحقيقية كانت 37% ، على سبيل المثال.
4. غير صحيحة وغير دقيقة: وفيها تكون النتائج متباعدة عن بعضها البعض ، ومتوسطها بعيد عن القيمة الحقيقية. ومثال ذلك النتائج 17 ، 27 ، 22 ، 30 ، 14% فالمتوسط يساوي 22% بينما النتيجة الصحيحة هي 37% مثلاً.

## الأرقام ذات الدلالة (Significant Figures)

كما نعلم فإن الكيمياء التحليلية الكمية يتم فيها الحصول على بيانات ونتائج رقمية متعددة. إذ إن نتيجة كل تجربة يتم إجراؤها في المختبر تتضمن عدة عمليات منها - على سبيل المثال - تحديد الوزن أو الحجم أو التركيز أو النسبة المئوية ، وكل قيمة من تلك القيم تنتج عن متوسط ثلاثة قراءات على الأقل. لذلك من البديهي أن نتعلم الطرق العلمية المتعلقة بتصدير البيانات ومعالجتها ، كي تعبر تعبيراً صادقاً عن النتائج التي حصلنا عليها ، وما يرتبط بها من دقة (Precision) أو عدم تأكد (Uncertainty). لكن قبل أن نبدأ مشوارنا في التعرف على ماهية الأرقام ذات الدلالة والحسابات المتعلقة بها ، لنبدأ بكيفية تحديد عدد الأرقام المعنوية في القيم المختلفة ، وطريقة تعيينها:

1. جميع الأرقام الصحيحة (1-9) تعتبر ذات دلالة ، وعليه يجب عدها من ضمن الأرقام المعنوية. فمثلاً القيمة 592 تحتوي على 3 أرقام معنوية.
2. القيم التي تحتوي على أصفار ، وتشمل عدة أنواع:
  - أ. الأصفار البينية ، أي التي تقع بين الأرقام الصحيحة ، جميعها ذات دلالة. فمثلاً القيمة 400105 تحتوي على 6 أرقام معنوية.
  - ب. إذا لم تكن هناك علامة عشرية في القيمة المراد تحديد عدد الأرقام المعنوية فيها ، تعتبر الأصفار على يمين ويسار الأرقام الصحيحة غير ذات دلالة. فمثلاً القيمة 320000 تحتوي على رقمين ذات دلالة فقط ، وأيضاً القيمة 00274 تحتوي على 3 أرقام ذات دلالة.

ت. إذا احتوت القيمة المراد معرفة عدد الأرقام ذات الدلالة فيها على علامة عشرية ، فإن الأصفار التي تقع على يمين الرقم الصحيح تعتبر ذات دلالة ، بينما الأصفار التي تقع بين العلامة العشرية والرقم الصحيح ليست ذات دلالة. فمثلاً القيمة 0.002601000 تتكون من 7 أرقام ذات دلالة ، بينما القيمة 0.0023 تتكون من رقمين ذات دلالة فقط.

### الأرقام المعنوية في القيم اللوغاريتمية

من الممكن تحويل قيمة طبيعية (أسية) إلى قيمة لوغاريتمية والعكس ، وذلك باستخدام المعادلة:

$$b^x = y$$

$$\log_b y = x$$

$$\text{antilog}_b x = y$$

حيث  $b$  هي الأساس و  $y$  هي القيمة الأسية (الطبيعية) بينما  $x$  هي القيمة اللوغاريتمية ، وفي هذا المساق سنتعامل مع الأساس 10 فقط.

فمثلاً يمكن تحويل القيمة الطبيعية 118 إلى قيمة لوغاريتمية (الأساس 10) ، وتساوي 2.072 ، وسنرى كيف يمكن تحديد عدد الأرقام ذات الدلالة في الجواب عند إجراء مثل هذا التحويل.



في البداية لا بد من الإشارة إلى أن للقيم اللوغاريتمية معاملة خاصة من حيث معرفة عدد الأرقام ذات الدلالة ، وذلك بسبب طبيعة تلك القيم ، حيث:

1. تعتبر الأصفار بين العدد الصحيح والعلامة العشرية أرقام ذات دلالة ، إذ إن تلك الأصفار هي جزء من القيمة ، وليست موضوعة لتحديد موضع العلامة العشرية ، كما هو الحال في القيم العادية.

2. تعتبر الأعداد الصحيحة على يسار العلامة العشرية غير ذات دلالة ، إذ إنها انعكاس لكتابة القيمة بالطريقة العلمية (10<sup>س</sup>).

فمثلاً لننظر إلى القيمة الطبيعية 4.67 وهي تحتوي على 3 أرقام ذات دلالة ، فإذا نظرنا إلى القيمة اللوغاريتمية لها نجد أن:

لو  $4.67 = 0.66932$  وعليه فإن الجواب يجب أن يتضمن نفس العدد من الأرقام ذات الدلالة (أي 3) ، مع مراعاة ما ورد في الشرطين أعلاه ، أي أن الجواب  $= 0.669$  .

وبنفس الطريقة لننظر إلى لو 467 أو لنكتبها مثلاً لو  $4.67 \times 10^2$  وفي كلتا الحالتين فإن القيمة 467 تتكون من 3 أرقام ذات دلالة لأنها قيمة طبيعية ، وبالتالي فإن الجواب يجب أن يتضمن أيضاً 3 أرقام ذات دلالة. وباستخدام الآلة الحاسبة نجد أن لو  $467 = 2.66932$  ، وبما أن الأعداد الصحيحة على يسار العلامة العشرية ليست ذات دلالة ، فإن الجواب  $= 2.669$  ويتضمن 3 أرقام ذات دلالة فقط لا أربعة.

ولننظر أيضاً إلى نفس المسألة ولكن بصيغة كسرية ، مثلاً لو  $0.000467$  فنجد أن الآلة الحاسبة تعطينا النتيجة  $-3.33068$  ، وحيث أن الأعداد الصحيحة على يسار العلامة العشرية (في القيمة اللوغاريتمية) ليست ذات دلالة ، فإن الجواب الصحيح هو  $-3.331$  ، ويتضمن أيضاً 3 أرقام ذات دلالة وليس 4.

وبالعكس فإنه من الممكن تحويل قيمة لوغاريتمية إلى قيمة طبيعية ، باتباع نفس القوانين والقواعد:

فمثلاً إذا كانت القيمة  $2.6620$  هي قيمة لوغاريتمية فإننا نعلم أنها تتضمن 4 أرقام ذات دلالة (لأن الأعداد الصحيحة على يسار العلامة العشرية ليست ذات دلالة ، وجميع الأرقام التي على يمين العلامة العشرية هي ذات دلالة) ، وعليه فالقيمة الطبيعية يجب أن تتكون من 4 أرقام فقط. وباستخدام الآلة الحاسبة نجد أن الجواب  $(antilog_b) = 459.2$

أيضاً فإن  $antilog_b$  للقيمة اللوغاريتمية  $0.0065$  (هذه القيمة اللوغاريتمية تحتوي على 4 أرقام ذات دلالة (لأن جميع الأرقام التي على يمين العلامة العشرية هي ذات دلالة ، بما فيها الأصفار). وعليه فإن القيمة الطبيعية =  $1.015$

مثال: إذا كان تركيز أيون الهيدروجين لمحلول ما يبلغ  $2.463 \times 10^{-3}$  ، أوجد ال pH.

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$$

$$\text{pH} = -\log 2.463 \times 10^{-3} = 2.608535588$$

بالطبع تتضمن قيمة تركيز أيون الهيدروجين ( $2.463 \times 10^{-3}$ ) أربعة أرقام ذات دلالة ، وعليه فإن القيمة اللوغاريتمية يجب أن تتكون من نفس العدد من الأرقام ذات الدلالة. وحيث أن الأعداد الصحيحة إلى يسار العلامة العشرية لا تحسب ، بينما جميع الأرقام على يمين العلامة العشرية - بما فيها الأصفار - هي ذات دلالة ، فالجواب الصحيح = 2.6085

### القيم المضبوطة (Exact Numbers)

القيم المضبوطة هي القيم التي تحتوي على عدد لا نهائي من الأرقام ذات الدلالة ، وعليه فإنها لا تدخل في تحديد عدد الأرقام ذات الدلالة عند القيام بالعمليات الحسابية المختلفة. وهي ثلاثة أنواع:

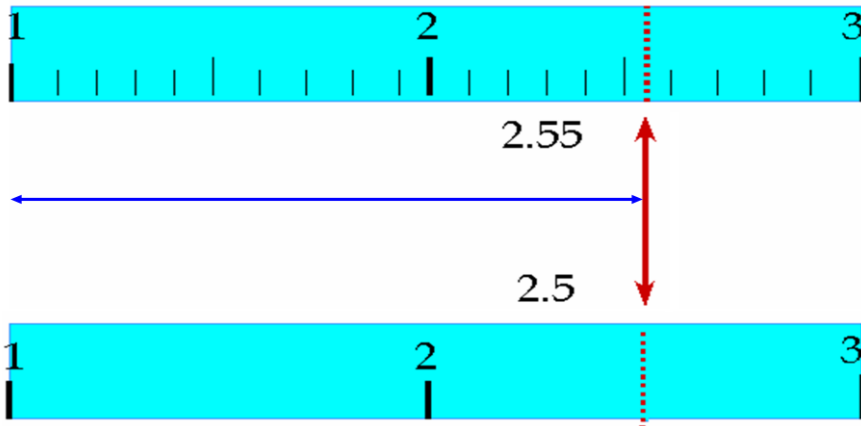
1. الأرقام المعدودة ، كأن نقول بأن صف ما يحتوي على 19 شخصاً ، فالعدد 19 هو عدد مضبوط بمعنى أنه ليس من الممكن أن يكون عدد الأشخاص 19.2 أو 18.9 مثلاً ، وعليه فإن العدد 19 يحتوي على عدد لا نهائي من الأرقام المعنوية. ومثله عند القيام بعدد معين من التجارب ، فهذا العدد لا يمكن إلا أن يكون مضبوطاً. وكذلك عند حساب متوسط قيم معينة فإننا نقسم مجموع القيم على عددها ، فهذا العدد أيضاً مضبوط ، أي يحتوي على عدد لا نهائي من الأرقام ذات الدلالة.

2. العلاقات المتكافئة ، كأن نقول 1 م = 100 سم أو 1 كجم = 1000 جم ، فعدد الأرقام ذات الدلالة في 1 م هو لا نهائي وكذلك الحال في

ال 100 سم ، ومن الممكن كتابة العلاقة بإضافة أي عدد من الأصفار بعد العلامة العشرية ، أي  $1.0000 \text{ م} = 100.00000 \text{ سم}$ .  
 3. عند كتابة القيمة باستخدام الطريقة العلمية فإن ال  $10^5$  لا تدخل في حساب عدد الأرقام ذات الدلالة. فمثلاً القيمة 340000 تحتوي على رقمين ذات دلالة فقط ومن الممكن كتابة القيمة باستخدام الطريقة العلمية بالشكل  $3.4 \times 10^5$  وهنا أيضاً تحتوي القيمة على رقمين ذات دلالة فقط بينما ال  $10^5$  لا تدخل ضمن حساب عدد الأرقام المعنوية.

في المحصلة وببساطة فإن القيم المضبوطة تُستثنى ، ولا تعتبر عند القيام بالحسابات المتعلقة بتحديد عدد الأرقام المعنوية.

والآن لننظر في إجراء بعض القياسات والتعبير عن نتائجها باستخدام العدد الصحيح من الأرقام ذات الدلالة ، وكأمثلة على ذلك دعونا نحاول قياس طول جسم ما باستخدام مسطرة مدرجة كما هو في الشكل أدناه:



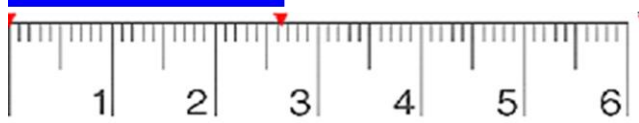
في البداية لنستخدم المسطرة في الشكل السفلي ولنلاحظ أن التدرج يشتمل على الأعداد الصحيحة فقط (1، 2، 3، ...) ، من الواضح أن الجسم المراد

قياس طوله يمتد من الصفر ويتجاوز الرقم 2 بينما هو بالتأكيد أقل من 3. في هذه الحالة نحن واثقون أن طول الجسم يزيد عن 2 بكل تأكيد ، أو بمعنى آخر فإن القيمة 2 مؤكدة. والآن من الضروري أن نقدر أين تقع نهاية الجسم بين 2 و 3. ويتم ذلك عبر تقسيم المسافة نظرياً إلى عشرة أجزاء ، ومن ثم تحديد موقع نهاية الجسم. وأنا أقدر ذلك أنه تقريباً في المنتصف ، وعليه فإن طول الجسم باستخدام المسطرة السفلى يكون 2.5 علماً بأن القيمة 2 مؤكدة بينما ال 0.5 مقدرة (أو غير مؤكدة). كما تجب الإشارة إلى أنه لا يمكننا الاحتفاظ في الإجابة بأكثر من رقم مقدر واحد ، أي أنه لا يمكننا بأي حال من الأحوال قبول إجابة تحتوي على رقمين عشريين (مثل 2.53 أو غيرها) باستخدام المسطرة السفلى. أو بمعنى آخر فيما أن المسطرة السفلى مدرجة بالأعداد الصحيحة فإن الرقم التقديري لا بد أن يكون في الجزء العشري ، ولا يمكن مطلقاً أن نعبر عن النتيجة بدقة أفضل من ذلك.

أما باستخدام المسطرة العليا فنجد أن طول الجسم بالتأكيد أكبر من 2.5 بينما هو أقل من 2.6 ، وذلك لأن المسطرة مدرجة بالأعشار ، ومن المؤكد هنا أن طول الجسم أكبر من 2.5 أي أن العدد الصحيح والجزء العشري كلاهما مؤكدان ، وعليه فالتقدير يجب أن يكون في الجزء من مائة. ومهمتنا الآن أن نقدر أين موقع نهاية الجسم بين ال 0.5 و 0.6. وأنا أقدر ذلك بأنه في المنتصف أي أن النتيجة ستكون 2.55 وتكون ال 5 التي في الجزء المئوي مقدرة. وهنا أيضاً لا بد من الانتباه أنه نظراً لأن المسطرة مدرجة بالأعشار فإن المنطق يقضي أن يكون الجزء المقدر من مئة ، ولا يمكن مثلاً أن يكون

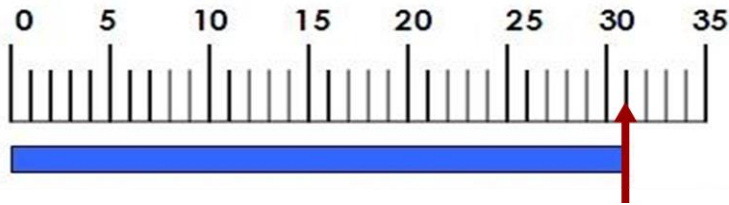
جزءاً من ألف أو جزءاً من عشرة آلاف ، كما لا يمكن التعبير عن النتيجة باستخدام رقم عشري واحد لأن ذلك يتنافى مع دقة المسطرة (أداة القياس).

وكمثال آخر لننظر إلى قياس طول جسم ما باستخدام مسطرة مدرجة بالأعشار أيضاً ، كما في الشكل أدناه:



أرجو أن تكون قد توقعت أن الجواب لا بد أن يحتوي على رقمين عشريين لأن المسطرة مدرجة بالأعشار ، أي أن الجزء العشري معروف والتقدير يجب أن يكون للجزء من مائة. ولقراءة النتيجة أقول بأننا متأكدون أن الجسم أكبر من 2.6 بينما هو أقل من 2.7 ، ومن الممكن تقدير نهاية موقع الجسم بين ال 0.6 و ال 0.7 بتقسيم المسافة بينهما إلى عشرة أجزاء ، وعليه تكون النتيجة 2.62 أو 2.61 أو 2.63 لأن ال 2 أو ال 1 أو ال 3 على يمين النتيجة قيمة مقدرة أو بمعنى آخر فهي غير مؤكدة.

مثال آخر: لننظر إلى الشكل التالي لنحدد طول الجسم في الشكل:



بداية بما أن المسطرة مدرجة بالأعداد الصحيحة فيجب أن تكون النتيجة محتوية على جزء عشري مقدر. وبالنظر إلى طول الجسم نستطيع القول أنه

من المؤكد أن طول الجسم هو 31 تماماً ، إذ ينطبق السهم على ذلك التدرج تماماً. لكن كما تقدم فليس من الصحيح القول بأن طول الجسم هو 31 لأن الإجابة يجب أن تحتوي على جزء عشري ، وعليه فإن الإجابة الصحيحة هي 31.0 ، لأن تقديم الإجابة على أنها 31 فقط تعني أن المسطرة المستخدمة مدرجة بالعشرات (0، 10، 20، 30، 40، ....) وليس بالآحاد. إذاً الجواب يعطينا فكرة عن دقة أداة القياس ، ومن الواضح أن الصفر على يمين القيمة 31 له دلالة هامة.

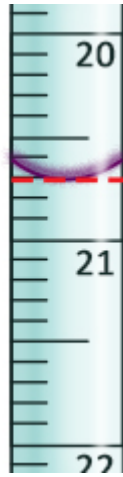
ومن المهم في هذا المساق أن ننظر إلى قياس الحجم باستخدام الماصة أو السحاحة ، فالسحاحة مثلاً مقسمة إلى أعشار ، كما في الشكل أدناه:



عند قياس الحجم فإنه يجب النظر إلى التقعر السفلي ، ومن الصورة يتضح أن الحجم أكثر من 20.9 مل بينما هو أقل من 21.0 مل ، أي أن الأرقام المكونة للقيمة 20.9 مل كلها مؤكدة ، ولذلك علينا تقدير الرقم الأخير (في الجزء من مائة). وعليه يمكن التعبير عن النتيجة على أن الحجم هو 20.96 مل على سبيل المثال ، ولنتذكر أنه لا يمكن الاحتفاظ بأكثر من رقم مقدر

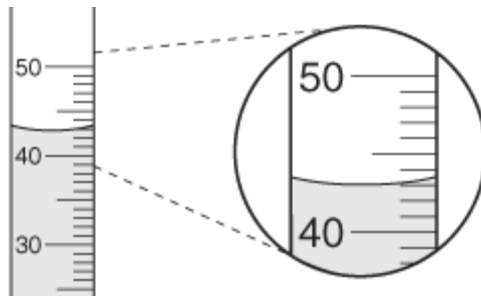
واحد. كما تجدر الإشارة إلى أنه لا يجوز قراءة الحجم باستخدام هكذا سحاحة إلا في وجود رقمين عشريين.

أما قراءة الحجم في الشكل أدناه فيجب أن تكون قادراً على استيعابه كما ورد في الحوار أعلاه:



من الملاحظ أن التقعر يقع على القيمة 20.7 تماماً ، لذلك فالقراءة الصحيحة يجب أن تكون 20.70 مل.

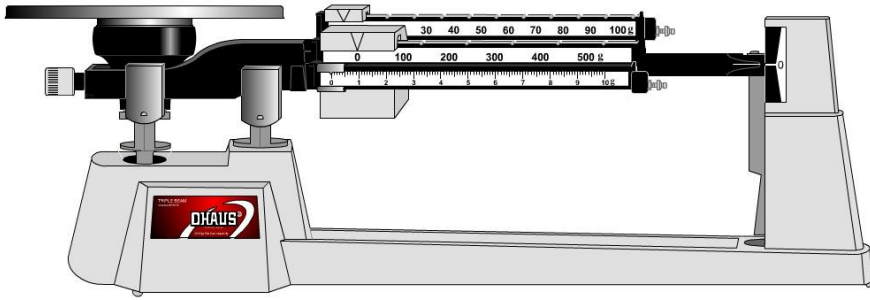
أما المخبر المدرج فإن تدرجه عادة يكون بالأحاد ، وعليه فإن قيمة قياس الحجم باستخدام هكذا مخبر يجب أن تحتوي على جزء عشري:



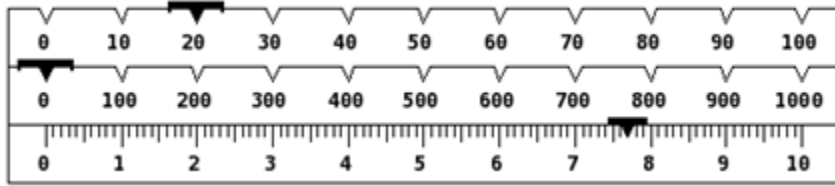


يمكن التعبير عن الحجم على أنه 43 تماماً ، وحيث أن التقعر ينطبق تماماً على 43 وأنه يجب أن تحتوي الإجابة على رقم عشري (للتعبير عن دقة المخبر) فإن الحجم يجب أن يكون 43.0 مل.

ولعله من المفيد أيضاً النظر إلى الميزان ذو الأذرع الثلاثة ، كما في الشكل أدناه:



وبتكبير قياسات الأذرع الثلاثة نستنتج أن هذا النوع من الموازين مدرج بالأعشار ، وعليه فمن المؤكد أن الأوزان باستخدام هذا الميزان يجب أن تحتوي على جزء من مائة ، لأن الجزء العشري مؤكد:



في هذه الحالة نجد أن الوزن الصحيح هو 27.70 جم. والآن هل يمكنك تغيير موضع القطع السوداء على الأذرع الثلاثة للحصول على الأوزان: 377.75 ، 287.00 و 4.23 جم؟

بعد هذا التقديم نرى أن التعبير عن نتيجة أي قياس أو تجربة يجب أن يكون باستخدام العدد الصحيح من الأرقام المعنوية (ذات الدلالة) ، لأن تلك الإجابات - في الحقيقة - تعطينا فكرة عن دقة أداة القياس التي تم استخدامها في الحصول على النتيجة.

### العمليات الحسابية باستخدام مفهوم الأرقام ذات الدلالة

قبل الخوض في القوانين التي تحكم العمليات الحسابية المختلفة من المفيد أن نتكلم قليلاً عن التقريب. من المعلوم بداهة أن الرقم إذا تجاوز النصف فإنه يقرب بإضافة واحد إلى ما قبله ، ولا خلاف في ذلك. لكن ماذا لو كان الرقم الذي يحتاج إلى تقريب يساوي النصف تماماً؟ مثلاً نرغب في تقريب القيمة 14.75 لتحتوي على رقم عشري واحد ، فهل يتم حذف ال 5 أم إضافة 1 إلى ال 7؟ في هذه الحال ننظر إلى الرقم الذي يسبق ال 5 فإن كان فردياً فإن ال 5 تقرب ، وإن كان زوجياً فإن ال 5 لا تقرب. وعليه فتقريب القيمة 14.75 إلى رقم عشري واحد تعطينا 14.8. وبالمثل فإن تقريب القيمة 14.85 إلى رقم عشري واحد تعطينا أيضاً 14.8 ، تطبيقاً للقاعدة المذكورة. وقد نشأت هذه القاعدة من الإحصاء حيث أنه ليس من الصواب تقريب ال 5 دائماً لأن ذلك سيؤدي إلى خطأ إيجابي بالضرورة ، بينما هناك احتمال 50% أن يكون ما قبل ال 5 فردياً و 50% أن يكون ما قبلها زوجياً ، وعليه فإن ال 5 تقرب في 50% من المرات بينما لا تقرب في ال 50% الأخرى ، وهذا منطقي.

ويخطئ بعض الطلبة في تطبيق القانون ، فمثلاً عند تقريب القيمة 12.45001 إلى رقم عشري واحد ، حيث يظن الطالب أن هكذا مسألة تتبع قانون ال 5 بينما هي لا تتبعه ، لأن ال 5001 بالتحديد أكبر من 5000 وهو بذلك يقرب دائماً ، وتصبح النتيجة 12.5 هي الجواب الصحيح لأقرب رقم عشري. أما ال 5 ومهما احتوت عليه من أصفار على يمينها دون أرقام صحيحة فهي تتبع لقانون ال 5.

والآن لننظر في كيفية إجراء العمليات الحسابية باستخدام الأرقام ذات الدلالة:

### أولاً: الجمع والطرح

تتبع عمليتا الجمع والطرح نفس الطريقة ، ولهذا فمن الممكن التعامل معهما كعملية حسابية واحدة. وتتخلص فكرة هذا النوع من الحسابات بالنظر إلى القيمة التي تتضمن أعلى درجة من عدم التأكد ، فمثلاً لننظر إلى المسألة التالية (علماً بأن جميع القيم هي قيم تجريبية):

أوجد حاصل جمع التالي:  $25 + 1.223 + 3.68 + 4.5 = 34.403$  (من الحاسب)

ولتحليل المسألة نقول بأن عدم التأكد في القيمة 25 هو  $\pm 1$  (أي في العدد الصحيح) وعدم التأكد في القيمة 1.223 هو  $\pm 0.001$  (أي جزء من ألف) بينما عدم التأكد في القيمة 3.68 هو  $\pm 0.01$  (أي جزء من مائة) ، وأخيراً فإن عدم التأكد في القيمة 4.5 هو  $\pm 0.1$  (أي جزء من عشرة). وبديهي أن عدم التأكد في العدد الصحيح يعتبر أعلى قيمة لعدم التأكد في القيم المذكورة ، وعليه فالجواب يجب أن يحتوي على عدم تأكد في العدد الصحيح ، ولا يمكن

أن يحتوي على عدم تأكد في الجزء من عشرة أو المائة أو الألف ، وعليه  
فالإجابة الصحيحة للمسألة المذكورة يجب أن يكون 34 فقط  $(25 + 1.223 + 3.68 + 4.5 = 34)$ .

ولننظر إلى مسألة أخرى ونحاول إيجاد ناتج العملية الحسابية التالية:

$$5.045 = 2.60 - 1.2 + 6.445 \text{ (من الحاسب)}$$

ولتحليل المسألة نقول بأن عدم التأكد في القيمة 6.445 هو  $\pm 0.001$  (أي جزء من ألف) ، وعدم التأكد في القيمة 1.2 هو  $\pm 0.1$  (أي جزء من عشرة) ، بينما عدم التأكد في القيمة 2.60 هو  $\pm 0.01$  (أي جزء من مائة). وبديهي أن عدم التأكد في الجزء من عشرة يعتبر أعلى قيمة لعدم التأكد في القيم المذكورة ، وعليه فالجواب يجب أن يحتوي على عدم تأكد في الجزء العشري فقط ، ولا يمكن أن يحتوي على عدم تأكد في الجزء من المائة أو الألف ، وعليه فالإجابة الصحيحة للمسألة المذكورة يجب أن يكون 5.0 فقط  $(6.445 + 1.2 - 2.60 = 5.0)$  ، ويجب الانتباه إلى أنه لا يمكن كتابة الإجابة بدون المنزلة العشرية كأن يكون الجواب 5 على سبيل المثال.

ومن الممكن فهم المعنى والمدلول الفيزيائي لمعالجات مسائل الجمع والطرح وذلك بدراسة المسألة التالية:

إحسب كتلة الصيغة للمركب  $KrF_2$  علماً بأن الوزن الذري للكربتون هو 83.80 جم/مول بينما الوزن الذري للفلور هو 18.9984 جم/مول.

يحتوي المركب على مول كربيبتون واحد و 2 مول من الفلور ، وعليه تكون كتلة الصيغة كما يلي:  $18.9984 * 2 + 83.80 * 1 = 121.7968$  جم/مول

لكن باستخدام ما تعلمناه سابقاً فإننا يجب أن نعبر عن الإجابة الصحيحة على أنها 121.80 جم/مول وذلك لأن عدم التأكد في الوزن الذري للكربيبتون هو في الجزء من مائة ، وهو أعلى بكثير من عدم التأكد في الوزن الذري للفلور (جزء من عشرة آلاف). لكن ما هي المشكلة التي قد تترتب على تصدير النتيجة على أنها 121.7968 وليست 121.80؟ المشكلة ببساطة أن الإجابة تتنافى الواقع وهو أن الوزن الذري للكربيبتون ليس معروفاً إلا لرقمين عشريين ، بينما نفهم من تقديم الجواب على أنه 121.7968 جم/مول بأن الوزن الذري للكربيبتون والفلور كلاهما معروف لأقرب جزء من عشرة آلاف ، وهو غير صحيح البتة بالنسبة للكربيبتون.

### ثانياً: الضرب والقسمة

رأينا أن عمليتي الجمع والطرح تخضعان لنفس المفهوم وبالتالي تعالجان بنفس الطريقة. كذلك فإن عمليتي الضرب والقسمة يتم التعامل معهما بطريقة واحدة وكأتهما أيضاً مسألة واحدة. وفي هذه العملية يتم تحديد عدد الأرقام ذات الدلالة في الجواب بناء على عدد الأرقام ذات الدلالة فيما يسمى بالقيمة المفتاحية ، وهي القيمة التي تحتوي على أقل عدد من الأرقام ذات الدلالة (وفي حالة تساوي قيمتين في عدد الأرقام ذات الدلالة تكون القيمة الأصغر - بغض النظر عن العلامة العشرية - هي القيمة المفتاحية). أيضاً في حالات الضرب والقسمة فإنه من الضروري مقارنة قيمة النتيجة مع قيمة القيمة

المفتاحية (دون النظر إلى العلامات العشرية في كليهما) وذلك لجعل قيمة عدم التأكد بين الجواب والقيمة المفتاحية متقارباً.

ومن الممكن بداية مساواة عدم التأكد النسبي في القيمة المفتاحية بتلك التي من المفترض أن تكون في الجواب ، وذلك كما يلي:

$$\frac{\pm \text{absolute uncertainty in key number}}{\text{key number}} = \frac{\pm \text{absolute uncertainty in answer}}{\text{answer}}$$

$$\begin{aligned} & \pm \text{absolute uncertainty in answer} \\ &= \frac{\text{answer} * (\pm \text{absolute uncertainty in key number})}{\text{key number}} \end{aligned}$$

وحيث أننا نعتبر أن عدم التأكد المطلق في القيمة المفتاحية  $\pm 1$  من آخر رقم على يمين القيمة المفتاحية (دون اعتبار للعلامة العشرية) ، فهذا يعني أن العلاقة أعلاه تصبح:

$$\pm \text{absolute uncertainty in answer} = \frac{\text{answer}}{\text{key number}}$$

أي أن عدم التأكد في الجواب يمكن حسابه ببساطة من قسمة الجواب على القيمة المفتاحية ، وسنرى أمثلة على ذلك أدناه.

ولنبدأ ببعض الأمثلة:

$$8.55 = 3.42 * 2.5$$

القيمة المفتاحية هي القيمة 2.5 حيث أنها تحتوي على أقل عدد من الأرقام ذات الدلالة. وعليه فالجواب أيضاً من المفروض أن يحتوي على نفس عدد

الأرقام ذات الدلالة للقيمة المفتاحية ، وحيث أن ما قبل ال 5 في الجواب فردياً فإن الجواب هو 8.6. لكن نظراً لأن الجواب قد يكون أكبر أو أصغر من القيمة المفتاحية (دون اعتبار العلامة العشرية) فإن عدم التأكد في الجواب قد يزيد بدرجة كبيرة عن عدم التأكد المصاحب للقيمة المفتاحية. وحيث أن الغرض من الحسابات أصلاً هو الحصول على جواب بعدم تأكد مقارب لذلك المصاحب للقيمة المفتاحية (أكبر عدم تأكد في القيم المختلفة) فمن الواجب التدقيق في الأمر بشكل جدي. ومن الممكن الاستدلال على عدم التأكد في الجواب من قسمة قيمة الجواب كما هو على القيمة المفتاحية (دون النظر إلى العلامة العشرية). فمثلاً نستطيع أن نقول بأن الجواب يجب أن يحتوي على خانة عشرية واحدة لأن حاصل قسمة الجواب (8.55) على القيمة المفتاحية بدون العلامة العشرية (25) تساوي 0.342 أي أن عدم التأكد هو في الجزء من عشرة ، أو بمعنى آخر فإن الجواب لا يمكن أن يحتوي على أكثر من خانة عشرية واحدة (أي 8.6). ومن المهم الانتباه أن قيمة عدم التأكد (0.342) يجب أن يفهم منها أنه يوجد عدم تأكد في الأجزاء العشرية ، وعليه فعدم التأكد في الجزء من مائة أو من ألف بديهي أنه موجود لكن لا قيمة له ، نظراً لوجود عدم التأكد في الجزء العشري.

وإذا أردنا التفصيل في ذلك بشكل أكبر فإنه بإمكاننا إجراء الحسابات التالية:

$$1. \text{ عدم التأكد النسبي المصاحب للقيمة المفتاحية } = \pm 1/25 =$$

$$0.04 ، والتي يجب أن تكون أقرب ما يمكن أو تساوي عدم$$

التأكد النسبي في الجواب

$$\frac{\pm \text{absolute uncertainty in key number}}{\text{key number}} = \frac{\pm \text{absolute uncertainty in answer}}{\text{answer}}$$

$$\frac{\pm 1}{25} = \frac{(\pm x)}{8.55}$$

2. عدم التأكد المطلق في الجواب هو النسبة بين الجواب الحقيقي إلى القيمة المفتاحية (دون اعتبار العلامة العشرية في القيمة المفتاحية) ، كما رأينا أعلاه:

$$\pm x = \frac{8.55}{25} = \pm 0.342$$

ويشير ذلك إلى أن الجواب يجب أن يتضمن خانة عشرية واحدة.

3. عدم التأكد النسبي في الجواب  $\pm \frac{0.342}{8.55} = \pm 0.04$  ، أي أن عدم التأكد النسبي في الجواب يساوي تماماً عدم التأكد النسبي في القيمة المفتاحية ، وهو المراد ، وعليه يكون الجواب 8.6 (لاحظ أنه تم تقريب ال 5 لأن ما قبلها فردي ، بحسب القانون).

مسألة أخرى:

$$2.33 * 6.085 * 2.1 = 29.773905$$

القيمة المفتاحية هي 21 وتحتوي على رقمين ذات دلالة ، وعليه فالمفروض أن يحتوي الجواب أيضاً على رقمين ذات دلالة ، بشرط أن يكون عدم التأكد المصاحب للجواب قريباً من ذلك المصاحب للقيمة المفتاحية. ومرة أخرى يمكن الاستدلال على ذلك بقسمة القيمة الفعلية للجواب على القيمة المفتاحية (دون اعتبار العلامة العشرية) ، وبذلك نحصل على النتيجة 1.4178 ، وهذا



يدل على أن عدم التأكد هو في العدد الصحيح ، وبذلك يكون الجواب بعد التقريب 30 ، لكن كتابة القيمة على صورة 30 تشير إلى رقم واحد ذات دلالة ، وعليه يجب كتابة القيمة على الصورة  $3.0 * 10^1$  ، أو بإضافة علامة عشرية على يمين الصفر (30.) ، دون تضمين أية أصفار على يمين العلامة العشرية.

أما تفصيل ذلك فبإجراء الحسابات التالية:

1. عدم التأكد النسبي المصاحب للقيمة المفتاحية  $\pm 0.0476 = \frac{\pm 1}{21}$
2. النسبة بين الجواب الحقيقي إلى القيمة المفتاحية (دون اعتبار للعلامة العشرية)  $\pm 1.42 = \frac{29.77}{21}$  ، وهذه تعبر عن عدم التأكد المطلق في الجواب كما رأينا أعلاه ، ويشير ذلك إلى أن الجواب يجب أن يتضمن أعداداً صحيحة فقط ، بدون أي خانة عشرية.
3. عدم التأكد النسبي في الجواب  $\pm 0.0476 = \frac{1.42}{29.77}$  ، أي أن عدم التأكد النسبي في الجواب يساوي تماماً عدم التأكد النسبي في القيمة المفتاحية ، وهو المراد.

وعليه يكون الجواب في هذه الحالة  $3.0 * 10^1$

في المثالين السابقين وبقسمة القيمة الحقيقية للجواب على القيمة المفتاحية (دون اعتبار العلامة العشرية في القيمة المفتاحية) فإننا نحصل على عدم التأكد المطلق في الجواب ، وبذلك نستطيع كتابة الجواب بكل سهولة. أرجو أن تلاحظ أنه في المثالين السابقين كانت قيمة الجواب (دون اعتبار العلامة العشرية ، واستخدام نفس عدد الأرقام ذات الدلالة كما في القيمة المفتاحية) أكبر من القيمة

المفتاحية (دون اعتبار العلامة العشرية) ، في هذه الحالة وضمن تلك الشروط فإن الجواب دائماً يحتوي على نفس العدد من الأرقام ذات الدلالة مثله مثل القيمة المفتاحية.

والآن لنتناول نوعاً آخر من المسائل التي يكون فيها الجواب بالشروط أعلاه أقل وليس أكبر من القيمة المفتاحية. وبالرغم من أنه سابق لأوانه قليلاً إلا أنني أشير بكل بساطة إلى أن عدم التأكد في الجواب سيكون بلا شك أكبر من عدم التأكد في القيمة المفتاحية ، ذلك لأن عدم التأكد في القيمة الأصغر بديهي أنه أكبر من عدم التأكد في القيمة الأكبر ، وهذه مشكلة عويصة لا بد من حلها ، ببساطة لأنها تعني أننا نراكم ونزيد الخطأ ليس نتيجة للتجربة أو أدوات القياس ، ولكن بسبب العمليات الحسابية.

لنحاول الآن النظر في المثال التالي:

$$14.012 = 4.520 * 3.10$$

والسؤال: كم عدد الأرقام المعنوية التي يجب أن يتضمنها الجواب؟ إذا قلنا بأن القيمة المفتاحية هي 310 وتحتوي على 3 أرقام ذات دلالة ، وأن الجواب يجب أن يحتوي على نفس العدد من الأرقام ذات الدلالة مثل القيمة المفتاحية ، فإن الجواب في هذه الحالة يجب أن يكون 14.0 وهو أقل (دون اعتبار العلامة العشرية) من القيمة المفتاحية ، مما يجعل عدم التأكد في الجواب أكبر من ذلك الذي تتضمنه القيمة المفتاحية.

$$\pm \frac{1}{310} = \pm 3.2 * 10^{-3} = \text{عدم التأكد في القيمة المفتاحية}$$

$$\pm \frac{1}{140} = \pm 7.1 * 10^{-3} = \text{عدم التأكد في الجواب}$$

أي أن عدم التأكد في الجواب أكبر بكثير من عدم التأكد في القيمة المفتاحية. لكن دعونا نقوم بنفس المعالجة كما في الأمثلة السابقة لتحديد عدم التأكد في الجواب:

1. عدم التأكد النسبي المصاحب للقيمة المفتاحية هو

$$\pm \frac{1}{310} = \pm 3.2 * 10^{-3}$$

2. النسبة بين الجواب الحقيقي إلى القيمة المفتاحية (دون اعتبار للعلامة العشرية)  $\pm \frac{14.0}{310} = \pm 0.045$  ، وهذه تعبر عن عدم التأكد المطلق في الجواب ، ويشير ذلك إلى أن الجواب يجب أن يتضمن جزء من مائة ، أي خانتين عشريتين.

$$3. \text{عدم التأكد النسبي في الجواب } \pm \frac{0.045}{14.012} = \pm 3.2 * 10^{-3}$$

أي أن عدم التأكد النسبي في الجواب يساوي تماماً عدم التأكد النسبي في القيمة المفتاحية ، وهو المراد ، لكن بشرط أن يتضمن الجواب عدم تأكد في الجزء من مائة. لكن في هذه الحالة تكون عدد الأرقام ذات الدلالة في الجواب أكبر من تلك التي في القيمة المفتاحية ، ولذلك نضيف الرقم ذو الدلالة الإضافي إلى الجواب على شكل رقم صغير أسفل يمين الجواب للدلالة على أنه ليس أصلياً ، وإن كان ذلك الرقم الإضافي دالاً (ذو دلالة) ، وتعامل معه كغيره من الأرقام في العمليات الحسابية المختلفة ، لكننا نحافظ على صورته الصغيرة كما تقدم. وعليه يكون محصلة العملية الحسابية أعلاه  $14.0_1 = 14.0$  وليس  $14.0$ .

ولننظر إلى مثال آخر يتبع نفس الحالة السابقة:

$$\frac{4.52 * 10^{-4}}{3.980 * 10^{-6}} = 113.568$$

$$2.2 * 10^{-3} = \pm \frac{1}{452} = \text{عدم التأكد في القيمة المفتاحية}$$

$$8.8 * 10^{-3} = \pm \frac{1}{113} = \text{عدم التأكد في الجواب}$$

أي أن عدم التأكد في الجواب أكبر بكثير من عدم التأكد في القيمة المفتاحية. لكن دعونا نقوم بنفس المعالجة كما في المثال السابق وذلك لتحديد عدم التأكد في الجواب:

1. عدم التأكد النسبي المصاحب للقيمة المفتاحية هو:

$$\pm \frac{1}{452} = \pm 2.2 * 10^{-3}$$

2. النسبة بين الجواب الحقيقي إلى القيمة المفتاحية (دون اعتبار

للعلمة العشرية) هي  $\pm 0.25 = \pm \frac{113}{452}$  ، وهذه تعبر عن عدم

التأكد المطلق في الجواب ، ويشير ذلك إلى أن الجواب يجب أن

يتضمن جزءاً عشرياً.

4. عدم التأكد النسبي في الجواب هو  $\pm 2.2 * 10^{-3} = \pm \frac{0.25}{113}$  ، أي

أن عدم التأكد النسبي في الجواب يساوي تماماً عدم التأكد النسبي في

القيمة المفتاحية ، وهو المراد ، لكن بشرط أن يتضمن الجواب عدم

تأكد في الجزء من عشرة. لكن - مرة أخرى - في هذه الحالة تكون

عدد الأرقام ذات الدلالة في الجواب أكبر من تلك في القيمة المفتاحية

، ولذلك نضيف الرقم ذو الدلالة الإضافي إلى الجواب على شكل رقم

صغير أسفل يمين الجواب للدلالة على أنه ليس أصلياً ، وإن كان

ذلك الرقم الإضافي دالاً وتعامل معه كغيره من الأرقام في العمليات

الحسابية المختلفة ، وعليه يكون محصلة العملية الحسابية أعلاه =  
113.6 وليس 114.

من المثالين السابقين والليذان سبقاهما يتبين لنا أن العدد الصحيح من الأرقام ذات الدلالة في الجواب إنما يتوقف على ما إذا كانت قيمة الجواب (بغض النظر عن العلامة العشرية ، واحتوائه على نفس عدد الأرقام ذات الدلالة كما في القيمة المفتاحية) أكبر أو أصغر من القيمة المفتاحية (دون اعتبار العلامة العشرية في القيمة المفتاحية). ومن الواضح أنه في حالة ما يكون الجواب بشروطه السابقة أكبر من القيمة المفتاحية دون اعتبار العلامة العشرية ، فإن عدد الأرقام ذات الدلالة في الجواب يساوي نفس عدد الأرقام ذات الدلالة في القيمة المفتاحية. ومن ناحية أخرى ، ففي حالة كون الجواب بشروطه المذكورة أقل من القيمة المفتاحية بغض النظر عن العلامة العشرية ، فإنه في مثل هذه الحالات تتم إضافة رقم ذو دلالة للجواب ، ويكتب بخط صغير إلى يمين الجواب ، وذلك لجعل عدم التأكد في الجواب أقرب ما يكون لذلك الذي في القيمة المفتاحية.

والآن لنحاول حل بعض المسائل باستخدام النتيجة السابقة ، دون الخوض في المعالجة الرياضية للموضوع كما في الأمثلة السابقة.

لننظر إلى المسألة التالية:

$$14.78 = 3.52 * 4.20$$

ولنسأل أنفسنا كم عدد الأرقام ذات الدلالة التي يجب أن يتضمنها الجواب؟

بداية من المهم أن نحدد القيمة المفتاحية ، وبالنظر إلى القيم في المسألة نلاحظ أن كلاً منهما تحتوي على 3 أرقام ذات دلالة ، فكيف إذاً نحدد القيمة المفتاحية؟ في هذه الحالة نقارن بين قيم البيانات دون اعتبار العلامة العشرية ، فنقول بأن ال 352 أصغر من ال 420 وعليه فإن ال 352 هي القيمة المفتاحية (يجب أن تلاحظ دائماً أن القيمة الأصغر تتضمن أعلى درجة من عدم التأكد). والآن نقارن الجواب الذي يحتوي على نفس عدد الأرقام ذات الدلالة كما القيمة المفتاحية (وفي هذه الحال 147) بالقيمة المفتاحية وذلك ضمن الشروط سالفة الذكر. ومن الواضح أن الجواب أقل من القيمة المفتاحية ، وعليه لا بد من إضافة رقم ذو دلالة للجواب ليصبح 14.78.

والآن لنحاول حل المسألة التالية ، والتي تتضمن عمليتي ضرب وقسمة:

$$\frac{35.63 * 0.5481 * 0.05300}{1.1689} * 100\% = 88.5471\%$$

وبالنظر إلى البيانات المكونة للمسألة نستدل على أن القيمة 3563 هي القيمة المفتاحية (4 أرقام ذات دلالة ، وهي أصغر قيمة ، بغض النظر عن العلامة العشرية). وبمقارنة الجواب (4 أرقام ذات دلالة كما في القيمة المفتاحية) نجد أن الجواب 8854 أكبر من القيمة المفتاحية. وبالتالي فإن الجواب يجب أن يتضمن نفس العدد من الأرقام ذات الدلالة كما في القيمة المفتاحية ، وذلك انسجاماً مع الاستنتاج أعلاه ، أي أن الجواب الصحيح = 88.55%.

مثال آخر:

$$\frac{42.68 * 891}{132.6 * 0.5247} = 546.57$$

لا شك بأن القيمة المفتاحية هي 891 وتتضمن 3 أرقام ذات دلالة. وبمقارنة الجواب (546) بالقيمة المفتاحية نجد أن الجواب أقل من القيمة المفتاحية ، وبالتالي يجب أن يتضمن الجواب 4 أرقام ذات دلالة بدلاً من 3 كما هو في القيمة المفتاحية ، ويكتب بخط صغير أسفل يمين الجواب ، أي أن الجواب الصحيح = 546.6

أخيراً ، لننظر في كيفية حل المسألة التالية ، والتي تتضمن أكثر من عملية حسابية:

$$\frac{\frac{97.7 * 100.0}{32.42} + 36.06}{687} = ??$$

بدايةً لا بد من إيجاد قيمة العملية:

$$\frac{97.7 * 100.0}{32.24} = 301.36$$

القيمة المفتاحية هي 977 وتحتوي على 3 أرقام ذات دلالة ، وبمقارنة الجواب (3) أرقام ذات دلالة ، أي (301) بالقيمة المفتاحية نجد أن الجواب أصغر من القيمة المفتاحية ، وعليه يجب إضافة رقم ذو دلالة للجواب ليصبح 301.4. لكن من المهم الإشارة هنا إلى أن عمليات التقريب المتكررة في كل خطوة تراكم الخطأ ، وعليه لا يجب التقريب في كل خطوة بل نترك ذلك للخطوة النهائية. لذلك فإن نتيجة العملية الحسابية السابقة يجب أن تكتب 301.36 ،

مع التأكيد على أن الرقم 6 لا يعتبر ذي دلالة ، والجواب (301.36) يتضمن 4 أرقام ذات دلالة فقط.

الآن نستطيع الاستمرار في حل المسألة وذلك بإيجاد جواب عملية الجمع كما في المعادلة:

$$\frac{301.36 + 36.06}{687} = \frac{337.42}{687}$$

مرة أخرى فإن جواب عملية الجمع يجب أن يتضمن رقم عشري واحد لأن القيمة 301.36 تحتوي على رقم عشري واحد (ذو دلالة) ، لأن ال 6 على يمين القيمة (في الجزء من مائة) ليس ذو دلالة ، كما تقدم. وكما نعلم فإن عملية الجمع تتبع القيمة ذات عدم التأكد الأكبر ، وطبيعي أن عدم التأكد في القيمة الأخرى (36.06 (جزء من مائة)) أصغر من ذلك الذي في القيمة السابقة (301.36 (جزء من عشرة)).

أما عملية القسمة الأخيرة فهي مباشرة حيث أن البسط يحتوي على أربعة أرقام ذات دلالة بينما يتضمن المقام القيمة المفتاحية ، والتي تتضمن 3 أرقام ذات دلالة. والنتيجة كما يلي:

$$\frac{337.42}{687} = 0.4911$$

وبمقارنة الجواب (3 أرقام ذات دلالة) مع القيمة المفتاحية نجد أن الجواب 491 أصغر من القيمة المفتاحية 687 ن وعليه لا بد أن يتضمن الجواب رقماً إضافياً ذا معنى ليصبح  $0.491_1$ .



بهذه المسألة ننهي هذا الجزء من دراسة الأرقام ذات الدلالة والحسابات الرياضية المختلفة التي من الممكن أن تصادفنا في دراسة مساق الكيمياء التحليلية ، وإن كنا سنعود لتفصيل بعض الحسابات باستخدام الأرقام ذات الدلالة ، وذلك للقيم التي تتضمن عدم تأكد معروف ، لكن بعد فترة يسيرة.



## التعبير عن الأخطاء

لا شك بأن العمل التجريبي تتنابه العديد من الأخطاء ، التي قد يكون مصدرها ناشئاً عن الأدوات والأجهزة ، أو التحضيرات ، أو الإهمال ، أو حتى بسبب استخدام طرق قليلة الجودة ، وغير ذلك. ومن الممكن بداية تقسيم الأخطاء إلى نوعين:

1. **خطأ منهجي:** يمكن تقديره وتتبع مصدره ، وفي معظم الأحيان من

الممكن تصحيحه. وهذا النوع من الأخطاء يتميز عن غيره بأن له اتجاه ، بمعنى أن النتائج دائماً ما تكون جميعها أعلى من القيمة المقبولة ، أو أن جميعها أقل من القيمة المقبولة.

ومن ذلك مثلاً الأخطاء الناتجة عن ميزان غير قياسي ، فمثلاً إذا كان ذلك الميزان يقرأ كتلة قياسية معروفة (مثلاً 1.000 جم) على أنها 0.765 جم ، فبديهي أن تكون جميع النتائج التي نحصل عليها باستخدام هذا الميزان أكبر من المتوقع ، وذلك لأن وزن العينة الحقيقي سيكون دائماً أكبر من ذلك الذي يقرأه الميزان. وبنفس الطريقة ، على فرض أننا في معايرة ما يجب أن ننقل 20.00 مل باستخدام الماصة ، فإذا كان الحجم الحقيقي (بخلاف التدرج على الماصة) هو 17.00 مل ، فإن جميع قراءاتنا ونتائجنا ستكون أقل من المتوقع ، لأن الحجم الذي تم معايرته أقل من 20.00 مل. وفي الحالتين السابقتين من الممكن أن نتتبع الخطأ لنصل إلى أنه بسبب الميزان أو الماصة ، وعند استخدام أدوات قياسية تزول المشكلة.

2. **خطأ عشوائي:** لا يمكن تقديره ولا تتبع مصدره بدقة ، وذلك لأنه ليس

له اتجاه. وقد ينشأ هذا النوع من الأخطاء نتيجة للطابع البشري

للشخص الذي يقوم بعملية التحليل ، خاصة أن - بالرغم من أن كافة الأدوات والأجهزة قياسية - جميع تلك الأدوات والأجهزة تم تصنيعها بواسطة الإنسان ، وهي بذلك تشتمل على درجة من الخطأ. أضف إلى ذلك فإن قلة الخبرة والإهمال في اتباع الإجراءات والخطوات المختلفة بدقة ، وبالذات غسل الزجاجيات بالشكل السليم ، واستخدام نفس الكمية من الكاشف ، والالتزام بالأوقات المقررة لكل عملية ، وغيره ، كله يؤدي إلى أخطاء قد لا تتكرر بنفس الكيفية والمقدار. وعليه فلا شك أن الأخطاء العشوائية ستكون دائماً موجودة ، ولا يمكن تلافيها ، لكن الخبرة التحليلية واتباع الأساليب والخطوات التحليلية بكل دقة ، يجعل هذا النوع من الأخطاء أقل ما يمكن.

### الخطأ المطلق

نسمي الفرق بين النتيجة التجريبية والنتيجة الصحيحة (أو المقبولة) الخطأ المطلق ، ونحتفظ بالإشارة لتوضيح ما إذا كان الخطأ سالباً أم موجباً ، بمعنى إذا ما كانت النتيجة التجريبية أقل أو أكبر من القيمة الصحيحة.

$$\text{Absolute error} = \text{experimental result} - \text{true result}$$

فمثلاً إذا حصلنا على نتيجة لتحليل ما تساوي 7.88% بينما النتيجة الصحيحة كانت 8.22% ، فإنه يمكن حساب الخطأ المطلق كما يلي:

$$\text{الخطأ المطلق} = 7.88\% - 8.22\% = -0.34\%$$

ومن الجدير بالذكر أن استخدام الخطأ المطلق بمعزل عن القيمة المصاحبة له ليس مفيداً على الإطلاق ، وقد يكون مضللاً. فمثلاً إذا كان الخطأ المطلق

في نتيجة تبلغ 2% هو 1% فكيف يمكن مقارنة مدلوله بخطأ مطلق له نفس القيمة (1%) لكن لنتيجة تبلغ 88% مثلاً؟ . أو أن الخطأ في وزنة قدرها 2 مجم هو 1 مجم ، كيف يقارن بخطأ قدره أيضاً 1 مجم لكن في وزنة قدرها 1000 مجم!! لذلك كان من الأفضل استخدام ما يسمى بالخطأ النسبي.

### الخطأ النسبي

هو النسبة المئوية للقيمة الناشئة عن قسمة الخطأ المطلق على القيمة الصحيحة ، ويعتبر أكثر دلالة على الخطأ من الخطأ المطلق.

$$\text{relative error} = \frac{\text{Absolute error}}{\text{true value}} * 100\%$$

ومن المثال السابق يمكن حساب الخطأ النسبي كما يلي:

$$\text{relative error} = \frac{-0.34}{8.22} * 100\% = -4.1\%$$

وبديهى أن الخطأ النسبي يعتبر ذو دلالة تحليلية ، وإن كان لا يخبرنا عن طبيعة النتائج واتساعها أو مدى قربها بعضها من بعض.

### الدقة النسبية

هي النسبة المئوية التي نحصل عليها بقسمة القيمة التجريبية على القيمة الحقيقية أو المقبولة أو العكس ، على أن تكون النتيجة أقل من 100% ، فيتم عادة قسمة القيمة الأقل على الأكبر.

*relative accuracy*

$$= \frac{\text{True or experimental value}}{\text{Experimental or true value}} * 100\%$$

ويمكن تطبيق ذلك على المسألة أعلاه ، فنحصل على النتيجة:

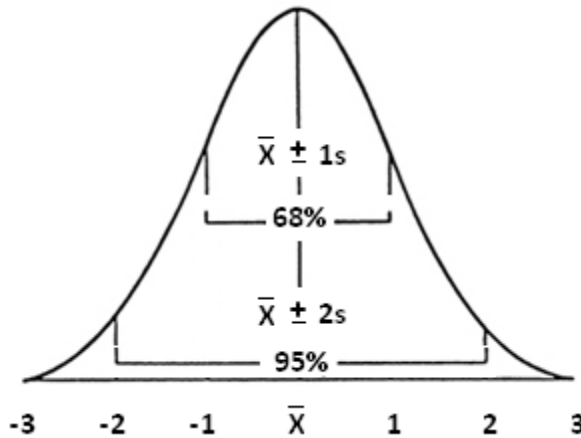
$$\text{relative accuracy} = \frac{7.88}{8.22} * 100\% = 95.9\%$$

ومن قيمة الخطأ النسبي والدقة النسبية في المثالين السابقين يتبين أن مجموعهما المطلق دائماً (بغض النظر عن الإشارة) يجب أن يكون 100%.

## الانحراف المعياري

من أهم طرق التعبير عن الدقة مفهوم الانحراف المعياري ، الذي يعطينا دلالة واضحة جداً عن مدى اتساع النتائج التجريبية التي نحصل عليها بتكرار تجربة ما. ويعبر الانحراف المعياري تحديداً عن عدم التأكد (وبالتالي الدقة المطلقة) المصاحبة للمتوسط التجريبي. وعليه فإن حساب الانحراف المعياري للنتائج يعتبر من أهم الممارسات التي يقوم بها الكيميائي عند معالجة النتائج والبيانات التي حصل عليها ، ذلك لأنه يلخص أكثر أنواع عدم التأكد المصاحبة لنتائج تجربة ما ، بما ينعكس على قيمة الجواب كما يجب أن يكون.

وعند تحليل عدد كبير من العينات فإن توزيع النتائج حول المتوسط يأخذ شكل الجرس التقليدي ، أو Gaussian distribution كما هو معروف في علم الإحصاء ، والشكل أدناه يبين ذلك:



فإذا كان  $\bar{X}$  هو متوسط النتائج و  $s$  هو الانحراف المعياري فإن النتائج - من الناحية الإحصائية - تتوزع حول المتوسط بحيث تكون حوالي 68% من

النتائج واقعة بين قيمة المتوسط  $\pm 1s$  ، بينما تقع حوالي 95% من النتائج بين قيمة المتوسط  $\pm 2s$ . وكمثال على ما سبق لو فرضنا أننا نرغب في معرفة توزيع أوزان عدد 100 طالب حول متوسط أوزانهم البالغ 65 كجم ، وإذا كان الإنحراف المعياري (ستأتي طريقة حسابه بعد قليل) يبلغ  $\pm 3$  كجم فإننا نعلم من البيانات الإحصائية للتوزيع الطبيعي أن:

1. من بين الطلبة ال 100 من المتوقع وجود حوالي 68 طالباً تقع أوزانهم بين  $(3*1-65)$  و  $(3*1+65)$  كجم ، أي بين 62-68 كجم.
2. أيضاً ، من بين الطلبة ال 100 من المتوقع وجود حوالي 95 طالباً تقع أوزانهم بين  $(3*2-65)$  و  $(3*2+65)$  كجم ، أي بين 59-71 كجم.
3. أيضاً يمكننا الاستدلال إحصائياً على أن أكثر من 99% من النتائج تقع بين قيمة المتوسط  $\pm 3s$  ، وغير ذلك.

### أنواع الانحراف المعياري

هناك أربعة أنواع من أنواع الانحراف المعياري التي سنتعرض لدراستها في هذا المساق. ولكل منها طبيعة معينة وشروط استخدام ومدلول ، إضافة إلى ظروف استخدام معينة.

### أولاً: الانحراف المعياري لمجتمع إحصائي

#### Population standard deviation ( $\sigma$ )

وهو نوع من أنواع الانحراف المعياري يتضمن استخدام كافة أفراد العينة (أو كل العينة) في التحليل ، وليس عينة محدودة منها ، وهو غير مستخدم في



الكيمياء التحليلية. فمثلاً إذا رغبتنا في تحليل عينة دوائية معينة فإنه يجب لحساب الانحراف المعياري الكلي أن يتم تحليل كامل العينة ، وإذا أردنا - على سبيل المثال - تحليل الكالسيوم في دم مريض فإنه لا بد من تحليل كامل دم المريض!! ، وهو أمر غير ممكن. أضف إلى ذلك أن هذا النوع من الانحراف المعياري يشترط وجود ما يزيد على عشرين عينة ، بينما في الكيمياء التحليلية نستخدم من 3-5 عينات مكررة. والعلاقة الرياضية التي تستخدم للحصول على الانحراف المعياري لمجتمع إحصائي هي:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \mu)^2}{N}}$$

حيث أن  $x_i$  هي قيمة النتيجة  $i$  ،  $\mu$  هو المتوسط الحقيقي ، و  $N$  تعبر عد عدد العينات ، بينما  $\sigma$  هي الانحراف المعياري الكلي.

### ثانياً: الانحراف المعياري لعينة إحصائية

ويسمى أيضاً *Sample or estimated standard deviation* وهذا النوع من الانحراف المعياري يعالج عدد قليل من العينات بدلاً من المجتمع الإحصائي كاملاً ، وهو بذلك مناسب للاستخدام في الكيمياء التحليلية. والعلاقة الرياضية التي تستخدم لحسابه هي:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N - 1}}$$

حيث  $x_i$  هي قيمة النتيجة  $i$  ، و  $\bar{x}$  هو المتوسط التجريبي ، بينما  $N$  هي عدد التجارب ، و  $s$  هو الانحراف المعياري للعينة. كما يطلق على القيمة  $(N - 1)$  مصطلح درجات التحرر (*degrees of freedom*).

ويجب أن يكون معلوماً أن الانحراف المعياري إنما يعبر عن الدقة (*Precision*) في المتوسط (*mean*) ، أو بمعنى آخر فإن الانحراف المعياري هو القيمة المطلقة لعدم التأكد في المتوسط. فمثلاً كيف يمكن التفريق بين مجموعات النتائج التالية (10 ، 15 ، 20) و (14 ، 15 ، 16) ، (14.9 ، 15.0 ، 15.1)؟ من الملاحظ أن المتوسط دائماً لرقمين ذات دلالة هو 15 ، لكن من الواضح أن الانتشار والدقة وعدم التأكد في المجموعة الأولى أكبر من الثانية والثانية أكبر من الثالثة. أما قيمة عدم التأكد الذي يجب أن يصاحب متوسط كل مجموعة فما هو سوى الانحراف المعياري للقيم المكونة للمجموعة ، والذي يمكن حسابه من المعادلة أعلاه.

ومن المفيد هنا أن نعرف بعض المصطلحات المرتبطة بهذا النوع من الانحراف المعياري ، وذلك كما يلي:

الانحراف المعياري للمتوسط  $s(\text{mean})$

$$s(\text{mean}) = \frac{s}{\sqrt{N}}$$

الانحراف المعياري النسبي

*Relative standard deviation (RSD)*

$$RSD = \frac{s}{\bar{x}} * 100\%$$

وأيضاً يطلق على هذا المصطلح

*.Coefficient of variation (CV)*

الانحراف المعياري النسبي للمتوسط

*Relative standard deviation (RSD(mean))*

$$RSD = \frac{s(\text{mean})}{\bar{x}} * 100\%$$

والآن من الممكن النظر في مثال تطبيقي للتدريب على كيفية استخدام العلاقات أعلاه في الحسابات المختلفة المتعلقة بالانحراف المعياري لعينة من هذا النوع ، أنظر المثال التالي:

تم وزن عينة بشكل متكرر ، فتم الحصول على النتائج التالية: 29.8 ، 30.2 ، 28.6 ، 29.7. احسب المتوسط ، الانحراف المعياري ، الانحراف المعياري للمتوسط ، الانحراف المعياري النسبي والانحراف المعياري النسبي للمتوسط.

أولاً: لحساب المتوسط يتم جمع القيم والقسمة على عددها ، وذلك كما يلي:

$$\bar{X} = \frac{29.8 + 30.2 + 28.6 + 29.7}{4} = 29.6$$

تذكر أن العدد 4 لا يتدخل في تحديد عدد الأرقام المعنوية في الجواب لأنه عدد مضبوط يعبر عن عدد التجارب. وحيث أن عدم التأكد في جميع القيم في الجزء العشري فيجب أن يكون الجواب محتوياً جزءاً عشرياً لا أكثر ولا أقل.

ثانياً: لحساب الانحراف المعياري نكون الجدول التالي (فقط للتوضيح هذه المرة):

$x_i$	$(x_i - \bar{x})$	$(x_i - \bar{x})^2$	عدد الأرقام ذات الدلالة
29.8	0.2	0.04	1
30.2	0.6	0.36	1
28.6	1.0	1.00	2
29.7	0.1	0.01	1
		$\Sigma = 1.41$	2

لاحظ أن القيمة الأقل دقة تتضمن جزءاً عشرياً ، وبالتالي فإن الجواب يجب أن يتضمن جزءاً عشرياً أيضاً ، وليس جزءاً من مائة ، وعليه فالمجموع يحتوي على رقمين عشريين.

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N - 1}}$$

$$s = \sqrt{\frac{1.41}{4 - 1}} = 0.69 \text{ mg}$$

ثالثاً: الانحراف المعياري للمتوسط

$$s(\text{mean}) = \frac{s}{\sqrt{N}} = \frac{0.69}{2} = 0.34 \text{ mg}$$

لاحظ أننا لم نقرب الـ 5 لأن ما قبلها زوجياً.

رابعاً: الانحراف المعياري النسبي

$$RSD = \frac{s}{\bar{x}} * 100\% = \frac{0.69}{29.6} * 100\% = 2.3\%$$

خامساً: الانحراف المعياري النسبي للمتوسط

$$RSD(\text{mean}) = \frac{s(\text{mean})}{\bar{x}} * 100\% = \frac{0.345}{29.6} * 100\% \\ = 1.2\%$$

لاحظ أننا عوضنا عن الانحراف المعياري للمتوسط بـ 0.345 وليس 0.34 وذلك تماشياً مع قاعدتنا بعدم التقريب إلا في الخطوة الأخيرة ، تقيلاً للخطأ الناشئ عن ذلك.

ثالثاً: الانحراف المعياري المشترك

***(Pooled standard deviation,  $s_p$ )***

هذا النوع من الانحراف المعياري يستخدم في حالة وجود أكثر من مجموعة من النتائج ، كل مجموعة منها عبارة عن نتائج لنفس العينة المكررة ، مع العلم أن عدد النتائج في كل مجموعة ليس شرطاً أن يكون متساوياً مع عدد النتائج في المجموعات الأخرى. ومن الجدير بالذكر أننا في هذا المساق سنعالج النتائج لعينة مكررة عبر مجموعتين فقط لا أكثر. ومن الممكن اشتقاق القانون المستخدم لحساب  $s_p$  مباشرة من قانون الانحراف المعياري لعينة ، وذلك بإضافة المصطلحات المناسبة في البسط والمقام ، كما هو أدناه:

$$s_p = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N_1} (x_{i1} - \bar{x}_1)^2 + \sum_{i=1}^{N_2} (x_{i2} - \bar{x}_2)^2}{N_1 + N_2 - 2}}$$

حيث  $s_p$  الانحراف المعياري المشترك ،  $\bar{x}_1$  متوسط نتائج المجموعة الأولى ،  $\bar{x}_2$  متوسط نتائج المجموعة الثانية ،  $N_1$  و  $N_2$  هما عدد نتائج المجموعة الأولى والثانية ، بالترتيب.

مثال: تم تحليل عينة ما لمعرفة تركيز الزئبق فيها ، وذلك 5 مرات متكررة باستخدام طريقة قياسية و 5 مرات أخرى باستخدام طريقة جديدة مقترحة ، والجدول التالي يبين ملخص النتائج:

الطريقة الجديدة (ppm)	الطريقة القياسية (ppm)
10.5	10.1
9.9	10.3
10.4	10.2
11.2	10.3
10.5	10.4

والمطلوب حساب  $s_p$ .

لحساب  $s_p$  يجب بداية حساب متوسط نتائج المجموعة الأولى والثانية:

$$\bar{x}_1 = \frac{10.5 + 9.9 + 10.4 + 11.2 + 10.5}{5} = 10.5$$

$$\bar{x}_2 = \frac{10.1 + 10.3 + 10.2 + 10.3 + 10.4}{5} = 10.3$$

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^{N1} (x_{i1} - \bar{x}_1)^2 &= (10.5 - 10.5)^2 + (9.9 - 10.5)^2 \\ &+ (10.4 - 10.5)^2 + (11.2 - 10.5)^2 + (10.5 \\ &- 10.5)^2 = 0.86 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^{N2} (x_{i2} - \bar{x}_2)^2 &= (10.1 - 10.3)^2 + (10.3 - 10.3)^2 \\ &+ (10.2 - 10.3)^2 + (10.3 - 10.3)^2 + (10.4 \\ &- 10.3)^2 = 0.06 \end{aligned}$$

$$\sum_{i=1}^{N1} (x_{i1} - \bar{x}_1)^2 + \sum_{i=1}^{N2} (x_{i2} - \bar{x}_2)^2 = 0.86 + 0.06 = 0.92$$

$$s_p = \sqrt{\frac{0.92}{5 + 5 - 2}} = 0.34 \text{ ppm}$$

رابعاً: الانحراف المعياري للفروق

(Standard deviation of the difference,  $s_d$ )

وهو نوع من الانحراف المعياري المستخدم في حساب الانحراف المعياري لمجموعتين من النتائج التي يتم الحصول عليها من عينات متعددة بطريقتين مختلفتين ، ويتميز بأن المجموعتين في هذه الحالة يجب أن تتكونان من نفس العدد من النتائج ، حيث يتم تحليل كل عينة على حدة باستخدام الطريقة الأولى ثم الثانية ، وبذلك نحصل على نتيجة واحدة (الفرق) لكل منهما. ومن الممكن التعبير عن الانحراف المعياري للفروق بالعلاقة التالية:

$$s_d = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (D_i - \bar{D})^2}{N - 1}}$$

حيث  $D_i$  الفرق بين نتيجة التحليل لكل عينة على حدة (باستخدام الطريقة الأولى والثانية) ،  $\bar{D}$  هو متوسط مجموع الفروق ، بينما  $N$  عدد العينات و  $s_d$  الانحراف المعياري للفروق.

مثال: إحسب  $s_d$  (الانحراف المعياري للفروق) لعدد 6 عينات تحتوي على الرصاص ، حيث تم تحليل تلك العينات بالطريقة القياسية وطريقة جديدة مقترحة ، فتم الحصول على النتائج التالية ،  $ppm$ :

العينة	نتائج الطريقة الجديدة	نتائج الطريقة القياسية
1	10.3	10.5
2	12.7	11.9
3	8.6	8.7
4	17.5	16.9
5	11.2	10.9
6	11.5	11.1

**الحل:** في البداية من المفيد إيجاد الفروق من الجدول ووضعها في عمود جديد ، لكن مع المحافظة على الإشارة:

رقم العينة	نتائج الطريقة الجديدة	نتائج الطريقة القياسية	$D_i$
1	10.3	10.5	-0.2
2	12.7	11.9	0.8
3	8.6	8.7	-0.1
4	17.5	16.9	0.6
5	11.2	10.9	0.3
6	11.5	11.1	0.4
		$\sum D_i$	1.8



$$\bar{D} = \frac{1.8}{6} = 0.30$$

والآن لنوجد  $\sum_{i=1}^N (D_i - \bar{D})^2$

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^6 (D_i - \bar{D})^2 &= (-0.2 - 0.30)^2 + (0.8 - 0.30)^2 + \\ &(-0.1 - 0.30)^2 + (0.6 - 0.30)^2 + (0.3 - 0.30)^2 + (0.4 - \\ &0.30)^2 = 0.76 \end{aligned}$$

$$s_d = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (D_i - \bar{D})^2}{N - 1}}$$

$$s_d = \sqrt{\frac{0.76}{6 - 1}} = 0.34$$



## الزيادة في الخطأ الناتج عن الحساب (Propagation of error)

تحدثنا في مرحلة سابقة عن العمليات الحسابية التي تتعلق بالجمع والطرح والضرب والقسمة ، لكن للقيم المطلقة (أي التي لا تصاحبها قيم معروفة لعدم التأكد). لكن في هذا الوقت ، وبعد أن تم توضيح مفهوم الانحراف المعياري ، وكيف أنه يعبر عن القيمة المطلقة لعدم التأكد في الجواب ، متم التعرف على طريقة حسابه ، فإنه يمكننا البدء بمعالجة بياناتنا التي تتضمن عدم تأكد معروف من خلال العمليات الحسابية المختلفة ، آخذين بعين الاعتبار القوانين التي تحكم التعبير عن عدم التأكد في الجواب وكيفية حسابها.

ولننظر إلى العمليات الحسابية المختلفة ، بحيث تحتوي كل نتيجة من النتائج على جزأين ، قيمة مطلقة إضافة إلى قيمة عدم تأكد في القيمة المطلقة:

### أولاً: الجمع والطرح

كما ذكرنا سابقاً فقد تبين أن عمليتي الجمع والطرح لهما نفس القوانين التي تحكمهما. حيث أنه يمكن معالجة حساب القيم المطلقة كما تعودنا ، حيث ننظر إلى القيمة ذات عدم التأكد الأكبر ، فعدم التأكد في العدد الصحيح أكبر من عدم التأكد في الجزء العشري ، وهذا بدوره أكبر من عدم التأكد في الجزء من مائة ، وهكذا. فلا مشكلة في التعامل مع القيمة المطلقة إذ تخضع لنفس المنهجية السابقة. أما عدم التأكد في الجواب فيمكن حسابه كما يلي:

$$s_a = \sqrt{s_b^2 + s_c^2 + s_d^2 + s_e^2 + \dots}$$

حيث  $s_b^2$  ،  $s_c^2$  ،  $s_d^2$  ،  $s_e^2$  مربع عدم التأكد في القيم  $b, c, d, e$  ، بينما  $s_a$  هو عدم التأكد في الجواب.

مثال: إحسب جواب العملية التالية:

$$(1.23 \mp 0.03) + (5.406 \mp 0.005) =$$

بداية نقوم بحساب نتيجة القيم المطلقة ، وذلك بنفس الطريقة التي تعلمناها سابقاً ، وهي النظر إلى أكبر عدم تأكد في القيم المختلفة ، حيث يجب أن يتضمن الجواب نفس عدم التأكد الأكبر. وفي حالتنا هذه فعدم التأكد في القيمة 1.23 يقع في الجزء من مائة ، وهو أكبر من عدم التأكد في القيمة 5.406 الذي يقع في الجزء من ألف ، لذلك يكون الجواب لمجموع القيم المطلقة هو:

$$(1.23 \mp 0.03) + (5.406 \mp 0.005) = 6.64 \mp s_a$$

والآن نقوم بحساب  $s_a$  من القانون ، كالتالي:

$$s_a = \sqrt{(\mp 0.03)^2 + (\mp 0.005)^2} = \mp 0.0304$$

وحيث أن عدم التأكد في ال  $s_a$  يقع في الجزء من مائة ، إذاً لا معنى للاحتفاظ بعدم تأكد في الجزء من ألف أو أقل ، وعليه فإن عدم التأكد في الجواب يجب أن يكون  $\mp 0.03$  فقط ، ويكون الجواب كاملاً:

$$(1.23 \mp 0.03) + (5.406 \mp 0.005) = 6.64 \mp 0.03$$

مثال آخر:

احسب متوسط النسبة المئوية لخام حديد وذلك باستخدام نتائج العينات التالية:

$$(65.06 \mp 0.07) , (56.13 \mp 0.01) , (62.68 \mp 0.02)$$

$$\bar{x} = \frac{(65.06 \mp 0.07) + (56.13 \mp 0.01) + (62.68 \mp 0.02)}{3}$$

$$\bar{x} = \frac{183.87}{3} \mp s_a = 61.29 \mp s_a$$

الآن نحسب قيمة  $s_a$  من العلاقة السابقة:

$$s_a = \sqrt{(\mp 0.07)^2 + (\mp 0.01)^2 + (\pm 0.02)^2} = \mp 0.073$$

وحيث أن عدم التأكد موجود في الجزء من مائة ، فلا معنى للاحتفاظ بعدم التأكد في الجزء من ألف. وعليه يكون الجواب:

$$\text{Answer} = 61.29 \pm 0.07\%$$

ثانياً: الضرب والقسمة

كما أشرنا في حالة الجمع والطرح أعلاه فإن معالجة البيانات المطلقة تتم بنفس الطريقة التي تعلمناها سابقاً (فقط بشكل مؤقت لحين استكمال شرح هذا الجزء والوصول إلى الاستنتاج النهائي) ، أي بتحديد القيمة المفتاحية ومن ثم مقارنة الجواب بتلك القيمة. فإذا كان الجواب أكبر من القيمة المفتاحية فإن الجواب يحتوي على نفس العدد من الأرقام ذات الدلالة ، بينما في حالة كان الجواب أقل من القيمة المفتاحية فإننا نضيف رقم ذو دلالة إضافي للجواب ويكتب بخط صغير على اليمين. لكن فيما يتعلق بحساب عدم التأكد في

الجواب فعلى خلاف القاعدة المعمول بها في حالة الجمع والطرح ، فإنه لا يمكن حساب تلك القيمة بشكل مباشر ، ولا بد من حساب عدم التأكد النسبي أولاً ، ثم تحويل ذلك إلى عدم التأكد المطلق ، حيث:

$$s_a = \text{answer} * (s_a)_{rel}$$

ويمكن حساب  $(s_a)_{rel}$  من العلاقة التالية:

$$(s_a)_{rel} = \sqrt{(s_b)_{rel}^2 + (s_c)_{rel}^2 + (s_d)_{rel}^2 + (s_e)_{rel}^2 + \dots}$$

مثال: احسب جواب العملية الحسابية التالية:

$$(1.23 \pm 0.02) * (3.527 \pm 0.006) =$$

كما ذكرت أعلاه ، في البداية نحسب القيمة المطلقة ، حيث أن 1.23 هي القيمة المفتاحية لأنها تحتوي على العدد الأقل من الأرقام ذات الدلالة. فتصبح نتيجة عملية الضرب وجواب هذه العملية هو 4.34:

وذلك لأن 433 أكبر من 123 لا يتم إضافة أية أرقام إضافية ، لكن لا يمكن حساب  $s_a$  مباشرة وإنما يجب بداية حساب  $(s_a)_{rel}$

$$(1.23 \pm 0.02) * (3.527 \pm 0.006) = 4.34 \pm s_a$$

ولحساب ال  $(s_a)_{rel}$  نعوض في العلاقة ذات الصلة أعلاه:

$$(s_a)_{rel} = \sqrt{\left(\frac{\mp 0.02}{1.23}\right)^2 + \left(\frac{\mp 0.006}{3.527}\right)^2} = \mp 0.0163$$

والآن نوجد قيمة  $s_a$  من العلاقة:

$$s_a = \text{answer} * (s_a)_{rel}$$

$$s_a = 4.33821 * 0.0163 = \mp 0.07063$$

وبذلك يمكن كتابة الجواب بشكل مبدئي كما يلي:

$$(1.23 \pm 0.02) * (3.527 \pm 0.006) = 4.34 \pm 0.07063$$

ويتضح من الجواب أن عدم التأكد مكتوب ليعبر عن جزء من مائة (7) وجزء من ألف (0) وجزء من عشرة آلاف (6) و... . وحيث أنه يوجد عدم تأكد في الجزء من مائة ، فإنه لا معنى للاحتفاظ بعدم تأكد في الجزء من ألف أو أقل. وبذلك يكون الجواب النهائي هو:

$$(1.23 \pm 0.02) * (3.527 \pm 0.006) = 4.34 \pm 0.07$$

مثال آخر:

احسب نتيجة العملية الحسابية التالية:

$$\frac{(2.2 \pm 0.1) * (3.58 \pm 0.07)}{(1.623 \pm 0.003)} = 4.8527 \pm s_a$$

يمكن معالجة القيم المطلقة بنفس الطريقة أعلاه ، وحيث أن الجواب (48)

أكبر من القيمة المفتاحية (22) فتصبح النتيجة في هذه الحالة:

$$\frac{(2.2 \pm 0.1) * (3.58 \pm 0.07)}{(1.623 \pm 0.003)} = 4.9 \pm s_a$$

لكن لا يمكن حساب  $s_a$  مباشرة وإنما يجب بداية حساب  $(s_a)_{rel}$

ولحساب ال  $(s_a)_{rel}$  نعوض في العلاقة ذات الصلة أعلاه:

$$(s_a)_{rel} = \sqrt{\left(\frac{\mp 0.1}{2.2}\right)^2 + \left(\frac{\mp 0.07}{3.58}\right)^2 + \left(\frac{\mp 0.003}{1.623}\right)^2}$$

$$= \mp 0.04952$$

والآن نوجد قيمة  $s_a$  من العلاقة:

$$s_a = answer * (s_a)_{rel}$$

$$s_a = 4.8527 * 0.04952 = \mp 0.2405$$

وبذلك يمكن كتابة الجواب بشكل مبدي كما يلي:

$$\frac{(2.2 \pm 0.1) * (3.58 \pm 0.07)}{(1.623 \pm 0.003)} = 4.9 \pm 0.2405$$

ويتضح من الجواب أن عدم التأكد مكتوب ليعبر عن جزء من عشرة (2) وجزء من مائة (4) وجزء من ألف (0) وجزء من عشرة آلاف (5) و... .  
وحيث أنه يوجد عدم تأكد في الجزء من عشرة ، فإنه لا معنى للاحتفاظ بعدم تأكد في الجزء من مائة أو أقل. وبذلك يكون الجواب النهائي هو:

$$\frac{(2.2 \pm 0.1) * (3.58 \pm 0.07)}{(1.623 \pm 0.003)} = (4.9 \pm 0.2)$$

مثال آخر:

تم تقدير الكلورايد في عينة حجمها 25.00 مل ، وذلك باستخدام نترات الفضة التي تركيزها 0.1167 مولر حيث احتاجت المعايرة إلى 36.78 مل. فإذا علمت أن عدم التأكد في تحديد تركيز نترات الفضة كان  $\pm 0.0002$



وأن الانحراف المعياري في الحجم هو 0.04 مل ، إحسب عدم التأكد في عدد مليمولات الكلورايد في عينة حجمها 250.00 مل.

نحن نعلم من دراستنا السابقة أن عدد ال mmols يساوي:

$$mmol = molarity * volume(mL)$$

وعليه يمكن بناء المسألة الحسابية كما يلي:

$$mmol \text{ chloride} = (0.1167 \pm 0.0002) * (36.78 \pm 0.04)$$

$$mmol \text{ chloride} = (0.1167 \pm 0.0002) * (36.78 \pm 0.04) \\ = 4.292 \mp s_a$$

وحيث أننا لا نستطيع حساب ال  $s_a$  بشكل مباشر فإننا نقوم بحساب ال  $(s_a)_{rel}$  وذلك بالتعويض في العلاقة ذات الصلة أعلاه:

$$(s_a)_{rel} = \sqrt{\left(\frac{\mp 0.0002}{0.1167}\right)^2 + \left(\frac{\mp 0.04}{36.78}\right)^2} = \mp 0.00203$$

والآن نوجد قيمة  $s_a$  من العلاقة:

$$s_a = answer * (s_a)_{rel}$$

$$s_a = 4.292 * 0.00203 = \mp 0.00871$$

وبذلك يمكن كتابة الجواب بشكل مبدئي كما يلي:

$$(0.1167 \pm 0.0002) * (36.78 \pm 0.04) = 4.292 \pm 0.00871$$

ويتضح من الجواب أن عدم التأكد مكتوب ليعبر عن جزء من ألف (8) وجزء من عشرة آلاف (7) وجزء من مائة ألف (1) و.. . وحيث أنه يوجد عدم تأكد

في الجزء من ألف ، فإنه لا معنى للاحتفاظ بعدم تأكد في الجزء من عشرة آلاف أو أقل. وبذلك يكون الجواب النهائي هو:

$$(0.1167 \pm 0.0002) * (36.78 \pm 0.04) = 4.292 \pm 0.009$$

لكن هذه القيمة لعدم التأكد فقط في حجم قدره 25.00 مل ، لذلك في عينة حجمها 250 مل فإن عدم التأكد يصبح:

$$\begin{aligned} \text{Uncertainty in 250 mL} &= 10 * (4.292 \pm 0.009) \\ &= (42.92 \pm 0.09) \text{ mmol} \end{aligned}$$

### علاقة الأرقام ذات الدلالة بقيمة عدم التأكد المحسوبة

رأينا في الأمثلة السابقة كيف يمكن حساب عدم التأكد في القيم المختلفة (الانحراف المعياري) ، وفي العمليات الحسابية بنوعيتها ، الجمع والطرح والضرب والقسمة.

وقد تم اختيار الأمثلة بعناية بحيث يكون هناك توافق بين عدم التأكد وعدد الأرقام ذات الدلالة المشتقة من القيمة المفتاحية. لكن السؤال: ماذا لو كان هناك اختلاف بين عدم التأكد المحسوب والدقة في القيمة المطلقة المشتقة من القيمة المفتاحية؟

لننظر في حل الأمثلة التالية:

$$(931.0 \pm 0.4) * (9.245 \pm 0.008) = 8607.095 \pm s_a$$

ولنترك القيمة المطلقة على حالها في الوقت الحالي ، والآن لنحسب قيمة  $(s_a)_{rel}$  كي نتمكن بعدها من حساب ال  $s_a$ .

$$(s_a)_{rel} = \sqrt{\left(\frac{\mp 0.4}{931.0}\right)^2 + \left(\frac{\mp 0.008}{9.245}\right)^2} = \mp 9.66 * 10^{-4}$$

$$s_a = 8607.095 * 9.66 * 10^{-4} = \mp 8.319$$

والآن نقول بأن عدم التأكد المحسوب يقع في العدد الصحيح ، حيث لا معنى لعدم التأكد في الأعداد أو الجزء من مائة ما دام هناك عدم تأكد في العدد الصحيح. وعليه لا يمكن للجواب أن يحتوي على أعشار (لأن عدم التأكد المحسوب هو في العدد الصحيح) ، لذلك لا بد لعدم التأكد في الجواب أن يكون أيضاً في العدد الصحيح. وبالتالي فالجواب الصحيح هو:

$$(931.0 \pm 0.4) * (9.245 \pm 0.008) = 8607 \pm 8$$

ولا مانع من كتابته على صورة:

$$(931.0 \pm 0.4) * (9.245 \pm 0.008) = 8.607 * 10^3 \pm 0.008$$

مثال آخر:

$$(73.1 \pm 0.2) * (2.245 \pm 0.008) = 164.11 \pm s_a$$

مرة أخرى لنترك جواب القيمة المطلقة حتى نهاية حل المسألة ، ولنبدأ في حساب  $(s_a)_{rel}$  حيث أننا لا نستطيع حساب  $s_a$  مباشرة ، وذلك كما يلي:

$$(s_a)_{rel} = \sqrt{\left(\frac{\mp 0.2}{73.1}\right)^2 + \left(\frac{\mp 0.008}{2.245}\right)^2} = \mp 4.493 * 10^{-3}$$

$$s_a = 164.11 * 4.493 * 10^{-3} = \mp 0.737$$

من قيمة  $s_a$  المحسوبة نعلم أن عدم التأكد في الجواب معروف لأقرب جزء عشري وبالتالي فإن الجواب يجب أن يكون معلوماً لأقرب جزء عشري أيضاً ، والنتيجة الصحيحة هي:

$$(73.1 \pm 0.2) * (2.245 \pm 0.008) = 164.1 \pm 0.7$$

ليس بسبب أن الجواب أصغر من القيمة المفتاحية ، ولكن بسبب أن قيمة عدم التأكد المحسوبة كانت في الجزء العشري.

مثال آخر:

$$(73.1 \pm 0.7) * (2.245 \pm 0.008) = 164.11 \pm s_a$$

مرة أخرى لنترك جواب القيمة المطلقة حتى نهاية حل المسألة ، ولنبدأ في حساب  $(s_a)_{rel}$  حيث أننا لا نستطيع حساب  $s_a$  مباشرة ، وذلك كما يلي:

$$(s_a)_{rel} = \sqrt{\left(\frac{\mp 0.7}{73.1}\right)^2 + \left(\frac{\mp 0.008}{2.245}\right)^2} = \mp 0.0102$$

$$s_a = 164.11 * 0.0102 = \mp 1.68$$

وهذا يعني أن عدم التأكد المحسوب يقع في العدد الصحيح ، وبالتالي فإن القيمة المطلقة للجواب يجب أيضاً أن تكون في العدد الصحيح (كي تتوافق مع قيمة عدم التأكد المحسوبة) ، وعليه تكون النتيجة الصحيحة:

$$(73.1 \pm 0.7) * (2.245 \pm 0.008) = 164 \pm 2$$

مع أن الجواب أصغر من القيمة المفتاحية.

مثال آخر: أوجد نتيجة ما يلي:

$$(101.1 \pm 0.9) * (1.562 \pm 0.008) = 157.918 \pm s_a$$

مرة أخرى لنترك جواب القيمة المطلقة حتى نهاية حل المسألة ، ولنبدأ في حساب  $(s_a)_{rel}$  حيث أننا لا نستطيع حساب  $s_a$  مباشرة ، وذلك كما يلي:

$$(s_a)_{rel} = \sqrt{\left(\frac{\mp 0.9}{101.1}\right)^2 + \left(\frac{\mp 0.008}{1.562}\right)^2} = \mp 0.01027$$

$$s_a = 157.918 * 0.01027 = \mp 1.62$$

وهذا يعني أن عدم التأكد المحسوب يقع في العدد الصحيح ، وبالتالي فإن القيمة المطلقة للجواب يجب أيضاً أن تكون في العدد الصحيح (كي تتوافق مع قيمة عدم التأكد المحسوبة) ، وعليه تكون النتيجة الصحيحة:

$$(73.1 \pm 0.2) * (2.245 \pm 0.008) = 158 \pm 2$$

بالرغم من أن الجواب أصغر من القيمة المفتاحية وكان المفروض أن نضيف رقم ذو دلالة جديد على الجواب ، إلا أننا لم نعمل بسبب أن قيمة عدم التأكد المحسوبة كانت في العدد الصحيح.

لذلك يمكن أن نستنتج التالي:

### أولاً: عمليات الضرب والقسمة للقيم المطلقة

إذا كانت العملية الحسابية (الضرب والقسمة) تتضمن قيم مطلقة فقط فإن القيمة المفتاحية هي التي تحدد عدد الأرقام ذات الدلالة في الجواب ، آخذين بعين الاعتبار قيمة الجواب ومقارنتها بالقيمة المفتاحية. فإذا كانت قيمة

الجواب أكبر من القيمة المفتاحية فإن الجواب يحتوي على نفس العدد من الأرقام ذات الدلالة في القيمة المفتاحية ، وأما إن كان الجواب أصغر من القيمة المفتاحية فإننا نضيف رقم ذو دلالة جديد للجواب ويكتب بخط صغير أسفل اليمين.

### ثانياً: العمليات الحسابية بأنواعها المختلفة للقيم التي تتضمن عدم تأكد

إذا كانت القيم تتضمن عدم تأكد فإننا لا ننظر إلى القيمة المفتاحية ، ولكن نحسب عدم التأكد المطلق ، والأرقام ذات الدلالة في الجواب حينها يجب أن تتوافق مع عدم التأكد المحسوب ، مهما كانت العملية الحسابية (جمع ، طرح ، قسمة ، ضرب).

أو بمعنى أشمل فإننا نقول بأن أعلى قيمة لعدم التأكد المحسوب هي التي تحدد عدد الأرقام ذات الدلالة في الجواب.

مثال:

$$(273.1 \pm 0.9) + (2.5 \pm 0.4) = 275.345 \pm s_a$$

$$s_a = \sqrt{(\mp 0.9)^2 + (\mp 0.4)^2} = \pm 0.985$$

وهذا يعني أن عدم التأكد المحسوب يقع في العدد الصحيح إذ لا يمكن إلا أن يتم تقريب عدم التأكد إلى 1 ، وبالتالي فإن القيمة المطلقة للجواب يجب أيضاً أن تكون في العدد الصحيح ، وعليه تكون النتيجة الصحيحة:

$$\text{Answer} = 275 \pm 1$$

بالرغم من أن كلتا القيم تحتويان على عدم تأكد في الجزء العشري وكان الجواب من المفروض أن يحتوي على جزء عشري ، غير أن القاعدة التي تعلمناها أخيراً وهي محصلة الموضوع تنص على أن أعلى قيمة لعدم التأكد المحسوب هي التي تحدد عدد الأرقام ذات الدلالة في الجواب ، وعليه فإن جواب هذه المسألة يجب أن لا يحتوي على أرقام بل أعداد صحيحة وعدم تأكد في العدد الصحيح فقط.





## حدود الثقة

يعطي الانحراف المعياري لمجموعة من النتائج المتكررة معلومات مهمة عن الدقة (*precision*) المتضمنة في تلك النتائج ، وهو - كما رأينا - يعتبر عدم الدقة المطلقة في المتوسط الحسابي للنتائج. لكن لا يعطينا الانحراف المعياري أدنى فكرة عن مدى قرب متوسط تلك النتائج من القيمة الصحيحة أو المقبولة. لذلك من الناحية الإحصائية يمكن حساب المدى ، أو فترة ما ، نتوقع أن تكون القيمة الصحيحة تقع فيها. وبمعنى آخر فإن حدود الثقة تعبر عن المدى (*range*) أو الفترة (*interval*) التي نتوقع أن تقع القيمة الحقيقية خلالها عند مستوى ثقة معين. ويمكن حساب حدود الثقة باستخدام العلاقة التالية:

$$\text{confidence limit} = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}}$$

حيث  $\bar{x}$  هو متوسط النتائج ،  $s$  هو الانحراف المعياري للنتائج ،  $N$  عدد النتائج ، بينما  $t$  هو معامل إحصائي يأخذ قيم مختلفة عند مستويات ثقة مختلفة ويتغير أيضاً بتغير عدد درجات التحرر ، ويمكن معرفة قيمته بمعلومية مستوى الثقة المطلوب ودرجات التحرر من الجداول الإحصائية الخاصة بذلك. وعليه من الممكن حساب المدى أو الفترة من العلاقة السابقة ، ونعبر عن النتيجة كالتالي:

$$\text{confidence interval} = \left( \bar{x} - \frac{ts}{\sqrt{N}} \right) \text{ to } \left( \bar{x} + \frac{ts}{\sqrt{N}} \right)$$

جدول  $t$  عند مستويات ثقة متعددة

Degrees of Freedom	Confidence level		
	95%	99%	99.9%
1	12.71	63.66	636.62
2	4.30	9.93	31.60
3	3.18	5.84	12.92
4	2.78	4.60	8.61
5	2.57	4.03	6.87
6	2.45	3.71	5.96
7	2.37	3.50	5.41
8	2.31	3.36	5.04
9	2.26	3.25	4.78
10	2.23	3.17	4.59

مثال: عند تحليل عينة كربونات صوديوم حصلنا على النتائج التالية:  
 93.50 ، 93.58 ، 93.43 ، فإذا كان الانحراف المعياري لهذه النتائج  
 هو 0.075% احسب حدود الثقة عند مستوى ثقة 95% ، علماً بأن  
 $t_{95\%} = 4.303$

هذا النوع من المسائل بسيط للغاية إذ يمكن التعويض مباشرة في العلاقة:

$$confidence\ limit = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}}$$

لكن يجب أن نحسب  $\bar{x}$  حيث:

$$\bar{x} = \frac{93.50 + 93.58 + 93.43}{3} = 93.50$$

$$\begin{aligned} \text{confidence limit} &= 93.50 \pm \frac{4.303 * 0.075}{\sqrt{3}} \\ &= \mathbf{93.50 \pm 0.19\%} \end{aligned}$$

ويكون المدى

$$\text{range} = (93.50 - 0.19\%) \text{ to } (93.50 + 0.19\%)$$

$$\text{range} = \mathbf{(93.31 - 93.69)\%}$$

أي أننا متأكدون بمستوى ثقة 95% ، وفي غياب أي خطأ منهجي ، أن القيمة الحقيقية للتحليل تقع بين  $(93.31 - 93.69)\%$ .



## الاختبارات ذات الدلالة (*Tests of significance*)

في كثير من الأحيان ، نتيجة للخبرات المتراكمة أو رغبة في تجاوز بعض سلبيات طريقة ما ، أو محاولة لتحسين النتائج التي يمكن الحصول عليها ، فإننا قد نجرب استخدام طريقة جديدة بدلاً من الطريقة القياسية. لكن يجب أن يخضع ذلك لمعايير صارمة إذ من البديهي أن تكون الطريقة الجديدة مكافئة للطريقة القياسية في الأداء. لكن ما هي المعايير التي على أساسها يمكننا القول بأن طريقة ما مكافئة للطريقة القياسية؟

هناك معياران واضحا ، ألا وهما:

1. أن تكون الطريقة الجديدة مكافئة للطريقة القياسية في الدقة (precision) ، وهذا يعني أنه يجب ألا يكون هناك فرق ذو دلالة إحصائية بين ال (*variances*) للطريقتين ، أو بمعنى آخر فإن الانحراف المعياري للطريقتين يجب أن يكون متقارباً. ونستنتج ذلك بتطبيق اختبار  $F$  .
2. أن تكون الطريقة الجديدة مكافئة للطريقة القياسية في قيمة النتائج (*results*) ، بمعنى أن تكون النتائج التي نحصل عليها باستخدام الطريقة الجديدة قريبة من نتائج الطريقة القياسية (النتائج الصحيحة أو المقبولة). ونستنتج ذلك بتطبيق اختبار  $t$  .

## أولاً: اختبار $F$

يعطينا اختبار  $F$  فكرة عن وجود أو عدم وجود فرق إحصائي جوهري بين الـ (*variances*) للنتائج التي نحصل عليها باستخدام الطريقة القياسية والجديدة ، ويمكن حساب قيمة  $F$  من العلاقة:

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2} > 1$$

قيمة  $F$  يجب أن تكون أكبر من 1 ، وعليه فالـ *variance* الأكبر يوضع في البسط بغض النظر ما إذا كان للطريقة الجديدة أو القياسية.

بعد ذلك نقارن قيمة  $F$  المحسوبة من العلاقة أعلاه مع قيمتها المجدولة عند مستوى الثقة المطلوب.

**Critical values of  $F = s_1^2/s_2^2$  at 95% confidence level**

Degrees of freedom for $s_2$	Degrees of freedom for $s_1$									
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12
2	19.0	19.2	19.2	19.3	19.3	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4
3	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.89	8.84	8.81	8.79	8.74
4	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	6.00	5.96	5.91
5	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.77	4.74	4.68
6	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.10	4.06	4.00
7	4.74	4.35	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.68	3.64	3.58
8	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.39	3.35	3.28
9	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.18	3.14	3.07
10	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22	3.14	3.07	3.02	2.98	2.91
11	3.98	3.59	3.36	3.20	3.10	3.01	2.95	2.90	2.85	2.79
12	3.88	3.49	3.26	3.11	3.00	2.91	2.85	2.80	2.75	2.69
13	3.81	3.41	3.18	3.02	2.92	2.83	2.77	2.71	2.67	2.60
14	3.74	3.34	3.11	2.96	2.85	2.76	2.70	2.65	2.60	2.53
15	3.68	3.29	3.06	2.90	2.79	2.71	2.64	2.59	2.54	2.48

ونعتبر أنه ليس هناك فرق إحصائي جوهري بين ال (*variances*) للطريقتين إذا كانت قيمة  $F$  المحسوبة أقل من قيمتها المجدولة:

$$F_{calc} < F_{tab}$$

وإلا فإن الطريقة الجديدة لا يمكن استخدامها لأنها تفتقر إلى الدقة.

مثال: في تحليل للذهب باستخدام طريقة جديدة وأخرى قياسية ، إذا كانت ال *variances* للطريقتين 2.34 و 3.62 بالترتيب. فإذا علمت أنه تم الحصول على ال *variance* للطريقة الجديدة عن طريق إجراء 7 تحاليل مكررة ، بينما تم إجراء 5 تحاليل مكررة باستخدام الطريقة القياسية ، هل هناك فرق إحصائي جوهري بين ال *variances* للطريقتين عند مستوى ثقة 95%؟.

في البداية نوجد قيمة  $F$  بحيث تكون أكبر من 1، وذلك من العلاقة:

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2} = \frac{3.62}{2.34} = 1.547$$

حيث أن ال *variance* الأكبر نتج عن 5 تجارب (4 درجات تحرر) بينما نتج ال *variance* الأصغر عن 7 تجارب (6 درجات تحرر) فيمكن معرفة قيمة  $F$  من الجدول السابق ، وتساوي 4.53 ، وبمقارنة القيمة المحسوبة مع القيمة المجدولة نجد أن قيمة  $F$  المحسوبة أقل من قيمتها المجدولة

$$F_{calc} < F_{tab}$$

وعليه نستنتج أنه لا يوجد فرق إحصائي جوهري بين ال (variances) للطريقتين ، بمعنى أن الطريقة الجديدة تعطي *precision* مقارنة لتلك التي حصلنا عليها من الطريقة القياسية.

### ثانياً: اختبار $t$

أشرنا أعلاه أنه يمكن تطبيق اختبار  $t$  لمعرفة إذا ما كان هناك أي فرق إحصائي جوهري بين النتائج التي حصلنا عليها باستخدام طريقة جديدة وتلك التي حصلنا عليها باستخدام الطريقة القياسية. وبنفس المعالجة التي ذكرناها عند حديثنا عن اختبار  $F$  ، فإننا نقارن بين قيمة  $t$  المحسوبة بقيمتها المجدولة عند درجات التحرر المستخدمة ومستوى الثقة المطلوب. فإذا كان:

$$t_{calculated} < t_{tabulated}$$

فإنه في هذه الحالة لا يكون هناك فرق إحصائي جوهري بين نتائج الطريقة الجديدة والقياسية ، بمعنى أنه يمكن استخدام الطريقة الجديدة بدلاً من القياسية (بشرط نجاح اختبار  $F$ ). لكن كيف يمكن الحصول على  $t_{calculated}$ ؟

من الممكن القول أن هناك ثلاثة أحوال قد تصادفنا عند رغبتنا في حساب  $t_{calculated}$  ، ويجب أن نتعلم كيف نحسب قيمة  $t_{calculated}$  في كل حالة. وهذه الأحوال هي:

1. حساب قيمة  $t_{calculated}$  في حالة معرفتنا للقيمة الصحيحة للنتيجة.
2. في حالة عدم معرفتنا للنتيجة الصحيحة ، فإننا نفترض أن نتيجة التحليل بالطريقة القياسية تعطينا القيمة الصحيحة. وعليه فإن حساب



$t_{calculated}$  في هذه الحالة يتطلب المقارنة بين متوسطي النتائج التي حصلنا عليها باستخدام الطريقتين (الجديدة والقياسية).

3. أما الحالة الثالثة فتعالج حساب قيمة  $t_{calculated}$  عندما يكون لدينا عينات متعددة ، لا عينة متكررة.

أولاً: حساب  $t_{calculated}$  إذا كانت النتيجة الصحيحة معلومة

في جميع حالات حساب ال  $t_{calculated}$  باستخدام ال  $t$  test فإننا نستخدم العلاقة الخاصة بحدود الثقة لاشتقاق العلاقة الخاصة بالحالة تحت الدراسة وعليه يمكن أن نصوغ العلاقة في حالة معرفة القيمة المعلومة كما يلي:

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}}$$

حيث أن  $\mu$  هي القيمة الصحيحة أو المقبولة ، ومنها يمكن الوصول إلى قيمة  $t$ :

$$\pm t = (\bar{x} - \mu) \frac{\sqrt{N}}{s}$$

مثال: عندما تم تحليل 5 عينات متكررة لخام الحديد فإن نتائج التحليل أشارت إلى أن نسبة الحديد كانت 14.1 ، 14.6 ، 15.5 ، 13.9 ، 15.4%. فإذا علمت أن النتيجة الصحيحة للتحليل كانت 14.3% ، هل هناك فرق إحصائي جوهري بين النتائج في الطريقتين عند مستوى ثقة 95%؟

حيث أننا نريد مقارنة النتائج ، وبما أن النتيجة الصحيحة معلومة ، فإننا نستخدم العلاقة أعلاه ، لكن في البداية نحن بحاجة لمعرفة المتوسط والانحراف المعياري:

$$\bar{x} = \frac{14.1 + 14.6 + 15.5 + 13.9 + 15.4}{5} = 14.7$$

أما الانحراف المعياري فيمكن حسابه ، حيث نحصل على قيمة ( $s = 0.73$ ) ،  
والآن نحسب قيمة  $t$  من العلاقة:

$$\pm t = (14.7 - 14.3) \frac{\sqrt{5}}{0.73}$$

$$\pm t = 1.22$$

وبمقارنة  $t_{calculated}$  مع  $t_{tabulated}$  نجد أن المحسوبة (1.22) أقل من الجدولة (2.776) ، أربع درجات تحرر ومستوى ثقة 95% ، لذلك نستنتج أنه لا يوجد فرق إحصائي جوهري بين نتائج الطريقتين ، وإذا نجح إختبار F فإنه يمكن استخدام الطريقة الجديدة بدلاً من القياسية ، واعتبارهما متكافئتان.

**ثانياً: حساب قيمة  $t$  بالمقارنة بين المتوسطين**

من الممكن الوصول إلى العلاقة التالية لحساب قيمة  $t$  :

$$\pm t = (\bar{x}_1 - \bar{x}_2) \frac{\sqrt{\frac{N_1 N_2}{N_1 + N_2}}}{s_p}$$

حيث  $\bar{x}_1, \bar{x}_2$  هما متوسطي النتائج التي حصلنا عليها باستخدام الطريقة الجديدة والقياسية ،  $N_1, N_2$  هما عدد التجارب (المكررة) باستخدام الطريقتين الجديدة والقياسية ، بينما  $s_p$  هو الانحراف المعياري المشترك لمجموعتي النتائج.

مثال: تم تحليل عينة تحتوي على الرصاص بالطريقة القياسية وبطريقة مقترحة ، وتم الحصول على النتائج التالية:

الطريقة المقترحة	الطريقة القياسية
27.1	23.6
25.4	24.5
26.3	23.8
24.4	24.2
26.5	23.7
	23.9

والسؤال: هل هناك فرق إحصائي جوهري بين الطريقتين عند مستوى ثقة 95%؟.

في الحقيقة عندما تكون صيغة السؤال عامة كما في هذا المثال ، فإننا لا نستطيع الإجابة على السؤال إلا بتطبيق اختبار F لمعرفة إذا ما كان هناك فرق إحصائي جوهري في ال *precision* للطريقتين ، ثم إذا ما نجح الاختبار فإننا نحسب قيمة t لمعرفة إذا ما كانت النتائج من الطريقتين متكافئة. وفي حالة نجاح الاختبارين لا يكون هناك فرق إحصائي جوهري بين

الطريقتين عند مستوى ثقة 95% ، بينما لو فشل أحدهما فمن المؤكد وجود فرق إحصائي جوهري بين الطريقتين عند مستوى ثقة 95%.

لذلك لنبدأ بحساب قيمة F من العلاقة:

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2}$$

ومن النتائج نحصل على القيم التالية:

المتغير	القيمة
$\bar{x}_1$	25.94
$\bar{x}_2$	23.95
$s_1^2$	1.11
$s_2^2$	0.11
$s_p$	0.75

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2}$$

$$F = \frac{1.11}{0.11} = 9.65$$

لكن بالنظر إلى قيمة  $F_{tab}$  عند مستوى ثقة 95% نجد أنها تساوي 5.192 ، أي أن  $F_{calc} = 9.65 > F_{tab}$  ، مما يعني فشل الاختبار ، وبالتالي نستنتج أنه يوجد فرق إحصائي جوهري بين ال *variances* للطريقتين ، لذلك لا فائدة من تطبيق اختبار *t* .

مثال: تم تحليل عينة تحتوي على الرصاص بالطريقة القياسية وبطريقة مقترحة ، وتم الحصول على النتائج التالية:

الطريقة المقترحة	الطريقة القياسية
24.7	23.6
25.4	24.5
25.3	23.8
24.8	24.2
25.5	23.7
	23.9

والسؤال: هل هناك فرق إحصائي جوهري بين الطريقتين عند مستوى ثقة 95%؟.

أيضاً في هذه الحالة نجد أن صيغة السؤال عامة كما المثال السابق ، وبالتالي فإننا لا نستطيع الإجابة على السؤال إلا بتطبيق اختبار F لمعرفة إذا ما كان هناك فرق إحصائي جوهري في ال *precision* للطريقتين ، ثم إذا ما نجح الاختبار فإننا نحسب قيمة t لمعرفة إذا ما كانت النتائج من الطريقتين متكافئة. وفي حالة نجاح الاختبارين لا يكون هناك فرق إحصائي جوهري بين الطريقتين عند مستوى ثقة 95% ، بينما لو فشل أحدهما فمن المؤكد وجود فرق إحصائي جوهري بين الطريقتين عند مستوى ثقة 95%.

لذلك لنبدأ بحساب قيمة F من العلاقة:

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2}$$

ومن النتائج نحصل على القيم التالية:

المتغير	القيمة
$\bar{x}_1$	25.14
$\bar{x}_2$	23.95
$s_1^2$	0.133
$s_2^2$	0.115
$s_p$	0.35

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2}$$

$$F = \frac{0.133}{0.115} = 1.16$$

لكن بالنظر إلى قيمة  $F_{tab}$  عند مستوى ثقة 95% نجد أنها تساوي 5.192 ، أي أن  $F_{calc} = 1.16 < F_{tab}$  ، مما يعني نجاح الاختبار ، وبالتالي فإنه لا يوجد فرق إحصائي جوهري بين ال *variances* للطريقتين ، لذلك نطبق اختبار  $t$  .

$$\pm t = (\bar{x}_1 - \bar{x}_2) \frac{\sqrt{\frac{N_1 N_2}{N_1 + N_2}}}{s_p}$$

$$\pm t = (25.14 - 23.95) \frac{\sqrt{\frac{5 * 6}{5 + 6}}}{0.35}$$

$$\pm t = 5.61$$

ومن الجدول ، عند مستوى ثقة 95% و 9 درجات تحرر  $(N_1 + N_2 - 2)$  ، نجد أن قيمة  $t$  المجدولة هي 2.262 ، ويعني ذلك أن:

$$t_{calc} = 5.61 > t_{tab}$$

وعليه فإن اختبار  $t$  يفشل هذه المرة ، والنتيجة مرة أخرى أنه يوجد فرق إحصائي جوهري بين الطريقتين ، وبذلك لا يمكن استخدام الطريقة الجديدة بدلاً من القياسية.

مثال: تم تحليل عينة تحتوي على الرصاص بالطريقة القياسية وبطريقة مقترحة ، وتم الحصول على النتائج التالية:

الطريقة المقترحة	الطريقة القياسية
24.7	24.6
25.4	24.5
25.3	24.8
24.8	25.2
25.5	24.7
	24.9

والسؤال: هل هناك فرق إحصائي جوهري بين الطريقتين عند مستوى ثقة 95%؟.

في الحقيقة عندما تكون صيغة السؤال عامة كما في هذا المثال أيضاً ، فإننا لا نستطيع الإجابة على السؤال إلا بتطبيق اختبار  $F$  لمعرفة إذا ما كان هناك فرق إحصائي جوهري في ال  $precision$  للطريقتين ، ثم إذا ما نجح الاختبار فإننا نحسب قيمة  $t$  لمعرفة إذا ما كانت النتائج من الطريقتين

متكافئة. وفي حالة نجاح الاختبارين لا يكون هناك فرق إحصائي جوهري بين الطريقتين عند مستوى ثقة 95% ، بينما لو فشل أحدهما فمن المؤكد وجود فرق إحصائي جوهري بين الطريقتين عند مستوى ثقة 95%.

لذلك لنبدأ بحساب قيمة F من العلاقة:

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2}$$

ومن النتائج نحصل على القيم التالية:

المتغير	القيمة
$\bar{x}_1$	25.14
$\bar{x}_2$	24.78
$s_1^2$	0.133
$s_2^2$	0.062
$s_p$	0.31

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2}$$

$$F = \frac{0.133}{0.062} = 2.16$$

لكن بالنظر إلى قيمة  $F_{tab}$  عند مستوى ثقة 95% نجد أنها تساوي 5.192 ، أي أن  $F_{calc} = 2.16 < F_{tab}$  ، مما يعني نجاح الاختبار ، وبالتالي فإنه لا يوجد هناك فرق إحصائي جوهري بين ال *variances* للطريقتين ، لذلك نطبق اختبار *t* .



$$\pm t = (\bar{x}_1 - \bar{x}_2) \frac{\sqrt{\frac{N_1 N_2}{N_1 + N_2}}}{s_p}$$

$$\pm t = (25.14 - 24.78) \frac{\sqrt{\frac{5 * 6}{5 + 6}}}{0.31}$$

$$\pm t = 1.93$$

ومن الجدول ، عند مستوى ثقة 95% و 9 درجات تحرر  $(N_1 + N_2 - 2)$  ، نجد أن قيمة  $t$  المجدولة هي 2.262 ، ويعني ذلك أن:

$$t_{calc} = 1.93 < t_{tab}$$

وعليه فإن اختبار  $t$  ينجح هذه المرة ، والنتيجة أن كلاً من اختبار  $t$  و  $F$  قد نجح ، مما يعني أنه لا يوجد هناك فرق إحصائي جوهري بين (*variances*) وأيضاً ال (*results*) للطريقتين ، وبذلك نستنتج أنه يمكن استخدام الطريقة الجديدة بدلاً من القياسية ، إذ أنها مكافئة لها في الدقة والنتائج.

**ثالثاً: حساب  $t_{calculated}$  في حالة العينات المتعددة**

أخيراً لننظر إلى حساب قيمة  $t_{calc}$  وذلك في حالة وجود عينات متعددة وليس عينة واحدة متكررة يتم تحليلها بطرق مختلفة. وعليه فمن الواضح هنا أننا يجب أن نستخدم الانحراف المعياري للفروق ، وبذلك يمكن أن نكتب صيغة العلاقة اللازمة لحساب  $t_{calc}$  بالصورة:

$$\pm t = (\bar{D}) \frac{\sqrt{N}}{s_d}$$

حيث أن  $\bar{D}$  هي متوسط فروق الطريقتين ،  $N$  عدد العينات ، بينما  $s_d$  الانحراف المعياري للفروق.

مثال: في تحليل الجلوكوز في 6 عينات من الدم باستخدام طريقة جديدة وأخرى قياسية ، تم الحصول على النتائج التالية (مجم جلوكوز/100 سم<sup>3</sup>):

رقم العينة	الطريقة الجديدة	الطريقة القياسية
1	82	79
2	115	120
3	94	92
4	89	91
5	172	181
6	249	241

هل هناك فرق إحصائي جوهري بين نتائج الطريقتين عند مستوى ثقة 95%؟ علماً بأن

$$t_{tab,95\%} = 2.571$$

في البداية نحسب  $\bar{D}$  و  $s_d$  كي نتمكن من حساب  $t_{calc}$ :

رقم العينة	الطريقة الجديدة	الطريقة القياسية	$D_i$
1	82	79	3+
2	120	115	5+
3	94	92	2+
4	89	91	2-
5	172	181	9-
6	245	241	4+

$$\bar{D} = \frac{3}{6} = 0.5$$

$$s_d = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (D_i - \bar{D})^2}{N - 1}}$$

$$\sum_{i=1}^6 (D_i - \bar{D})^2 = (3 - 0.5)^2 + (5 - 0.5)^2 + (2 - 0.5)^2 + (-2 - 0.5)^2 + (-9 - 0.5)^2 + (4 - 0.5)^2 = 137.5$$

$$s_d = \sqrt{\frac{137.5}{6 - 1}} = 5.24$$

والآن لنحسب  $t$ :

$$\pm t = (\bar{D}) \frac{\sqrt{N}}{s_d}$$

$$\pm t = (0.5) \frac{\sqrt{6}}{5.24} = 0.23$$

ومن الجدول ، عند مستوى ثقة 95% و 5 درجات تحرر ، نجد أن قيمة  $t$  المجدولة هي 2.571 ، ويعني ذلك أن:

$$t_{calc} = 0.23 < t_{tab}$$

وعليه فإن اختبار  $t$  قد نجح ، مما يعني أنه لا يوجد هناك فرق إحصائي جوهري بين ال (results) للطريقتين.

## اختبار $Q$ للاستبعاد

في بعض الأحيان نحصل على نتائج مقارنة لتحليل ما ، عدا نتيجة نشك في مصداقيتها ، وهنا لا بد من الإجابة على التساؤل: هل نحتفظ بتلك القيمة "الشاذة" أم نستبعدها؟. وللإجابة على هذا التساؤل فإننا نطبق قانون الاستبعاد أو الرفض ، وهو ما يسمى اختبار  $Q$  ، وفيه نحسب قيمة  $Q$  من العلاقة:

$$Q = \frac{a}{w}$$

حيث أن  $a$  هو الفرق الموجب بين القيمة الشاذة (المشكوك فيها) وأقرب قيمة لها ، و  $w$  هو الفرق الموجب للقيمة الشاذة وأبعد قيمة عنها ، بينما  $Q$  هي معامل إحصائي تعتمد قيمته على مستوى الثقة وعدد النتائج. ويمثل الجدول التالي بعض قيم  $Q$  :

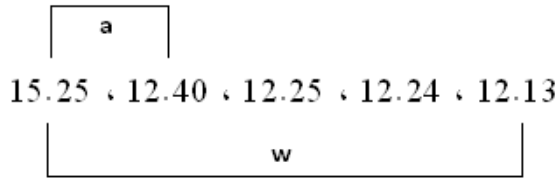
Q values at different confidence levels (CL)

n	CL at 90%	CL at 95%	CL at 99%
3	0.941	0.970	0.994
4	0.765	0.829	0.926
5	0.642	0.710	0.821
6	0.560	0.625	0.740
7	0.507	0.568	0.680
8	0.468	0.526	0.634
9	0.437	0.493	0.598
10	0.412	0.466	0.568

مع العلم أن  $n$  تمثل عدد النتائج ، وليس عدد درجات التحرر كما هو الحال في اختبارات  $F$  و  $t$  .

مثال: في معايرة ما حصلنا على النتائج التالية: 12.13 ، 12.25 ، 12.40 ، 12.24 ، و 15.25 مل. ويبدو واضحاً أن القيمة 15.25 تبدو شاذة ، فهل يتم الاحتفاظ بها أم استبعادها عند مستوى ثقة 95% .

في البداية نقوم بترتيب النتائج إما تصاعدياً أو تنازلياً ، ومن ثم نستخدم العلاقة المذكورة أعلاه لحساب قيمة  $Q$ .



$$Q = \frac{a}{w}$$

$$Q = \frac{(15.25 - 12.40)}{(15.25 - 12.13)} = 0.913$$

لكن قيمة  $Q_{tab} = 0.71$  عند مستوى ثقة 95% لخمس نتائج ، وبما أن  $Q_{calc} > Q_{tab}$  فهذا يعني أن القيمة 15.25 يجب استبعادها ، لأن السبب في قيمتها الشاذة عن القيم الأخرى لا يمكن أن يكون إحصائياً عند مستوى الثقة المطلوب.

مثال: في تحليل نسبة الفضة في عينة ما حصلنا على النتائج التالية:

41.3 ، 45.0 ، 42.5 ، 42.4 ، 43.1 ، 42.2 ، 41.9 % ، ويبدو واضحاً أن القيمة 45.0 تبدو شاذة ، فهل يتم الاحتفاظ بها أم استبعادها عند مستوى ثقة 95% .

في البداية نقوم بترتيب النتائج إما تصاعدياً أو تنازلياً ، ومن ثم نستخدم العلاقة المذكورة أعلاه لحساب قيمة  $Q$ .

41.3 ، 41.9 ، 42.2 ، 42.4 ، 42.5 ، 43.1 ، 45.0 %

$$Q = \frac{a}{w}$$

$$Q = \frac{(45.0 - 43.1)}{(45.0 - 41.3)} = 0.514$$

لكن قيمة  $Q_{tab} = 0.568$  عند مستوى ثقة 95% ، ومن الواضح أن  $Q_{calc} < Q_{tab}$  فهذا يعني أنه يجب الاحتفاظ بالقيمة 45.0 ، لأن السبب في قيمتها الشاذة عن القيم الأخرى من الممكن أن يكون إحصائياً عند مستوى الثقة المطلوب.

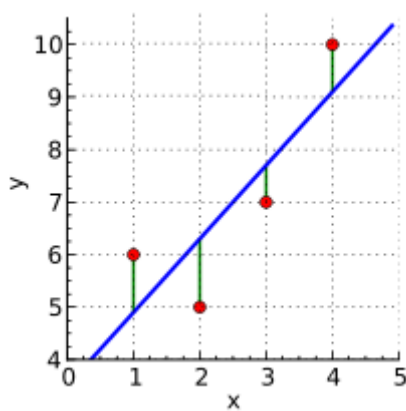
## معادلة الخط المستقيم

في الكثير من الأحيان تواجهنا في الكيمياء التحليلية مشكلة الحاجة إلى رسم البيانات التي نحصل عليها على صورة خط مستقيم. وقد تعلمنا في المراحل السابقة كيف نفعل ذلك باستخدام الرسم البياني ، على أن يمر الخط المستقيم بأكبر عدد من النقاط ، بينما يمر مثالياً من بين النقاط الأخرى. لكن للأسف هذه الطريقة في الرسم تعتمد على الطالب وتقديره لوضعية الخط المستقيم ، ولا تخضع لأسس علمية صحيحة ، إذ لا بد من اختلاف النتائج باختلاف الأشخاص ، بالرغم من أن الجميع يستخدم نفس البيانات. لهذا السبب علينا منذ هذه اللحظة التوقف عن استخدام هذه الطريقة ، وأن نستخدم معادلة الخط المستقيم. ومن الممكن إيجاد معادلة الخط المستقيم بطرق مختلفة من أهمها  $linear\ least\ squares$  والتي من خلالها نجعل مربعات المسافات بين النقاط المختلفة والخط المستقيم (residuals) أقل ما يمكن ، وهذا لا يتحقق إلا لخط مستقيم واحد ، هو الأنسب (best fit).

ولإيجاد معادلة الخط المستقيم ، التي تأخذ الشكل العام:

$$Y = mX + b$$

حيث  $m$  هو الميل (slope) بينما  $b$  القاطع (intercept) ، علينا بداية أن نحسب قيمة  $m$  و  $b$  وحينها يمكن معرفة  $X$  (concentration) وذلك بمعلومية  $Y$  (signal).



وهناك عدة صيغ لحساب  $m$  بهذه الطريقة ، فمثلاً:

$$m = \frac{\{\sum(x_i y_i) - (\sum x_i \sum y_i)/n\}}{\{\sum x_i^2 - ((\sum x_i)^2)/n\}}$$

بينما يمكن حساب  $b$  من العلاقة:

$$\bar{Y} = m\bar{X} + b$$

حيث  $\bar{X}$  متوسط قيم  $x$  ، بينما  $\bar{Y}$  متوسط قيم  $y$ .

مثال: في تجربة لتعيين تركيز فيتامين ب في عينة دوائية تم قياس الوميض

الناشئ عن بعض المحاليل القياسية للفيتامين فكانت النتائج كما يلي:

الوميض	التركيز ( $ng/L$ )
0.000	0.000
5.4	0.100
12.2	0.200
22.3	0.400
43.3	0.800



فإذا أعطت العينة مجهولة التركيز إشارة وميض بقيمة 15.4 ، احسب تركيز الفيتامين في العينة ، دون رسم الخط المستقيم.

في البداية نحسب  $m$  من المعادلة:

$$m = \frac{\{\sum(x_i y_i) - (\sum x_i \sum y_i)/n\}}{\{\sum x_i^2 - ((\sum x_i)^2)/n\}}$$

$$m = 53.75 \text{ فتعطينا}$$

ومن المعادلة:

$$\bar{Y} = m\bar{X} + b$$

$$b = 0.6 \text{ نحصل على:}$$

وبذلك تكون معادلة الخط المستقيم:

$$Y = 53.75X + 0.60$$

وبالتعويض في معادلة الخط المستقيم بقيمة الوميض الناشئ عن العينة ، فإنه يمكننا حساب تركيز العينة المجهولة:

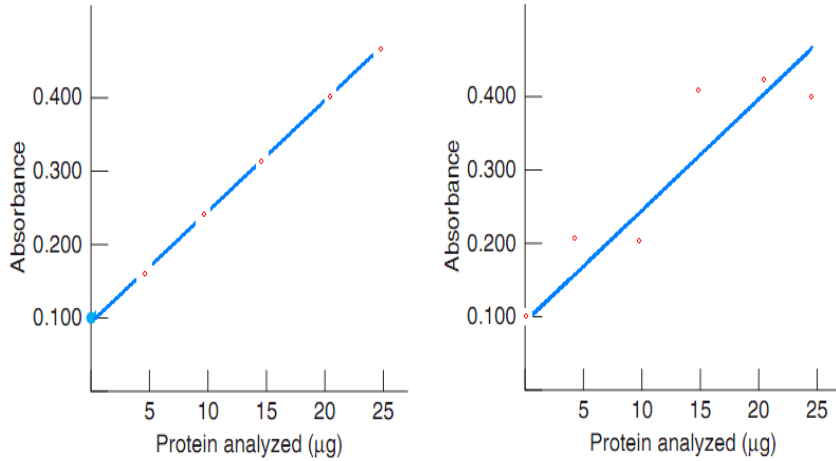
$$15.4 = 53.75X + 0.60$$

$$X = 2.75 \text{ ng/L ومنها}$$

**معامل الارتباط ( $r$ ) correlation coefficient**

رأينا في المثال السابق كيف يمكن التعبير عن التغير في التركيز كدالة في الإشارة باستخدام معادلة الخط المستقيم. لكن للأسف فإن معادلة الخط

المستقيم لا يمكن أن تتنبأ بمدى ارتباط المتغيرين (التركيز والإشارة) ببعضهما البعض ، أو بمعنى آخر مدى قرب النقاط من الخط المستقيم ذاته. ومن الممكن النظر إلى المثال التالي لفهم المراد ، حيث تم الحصول على نفس معادلة الخط المستقيم من مجموعتين من النتائج ، حيث كان معامل الارتباط كبيراً في الأولى (النقاط تقع على أو قريبة جداً من الخط المستقيم ، الشكل الأيسر) ، بينما كان صغيراً في الأخرى (نقاط مشتتة حول الخط المستقيم ، الشكل الأيمن).



ويأخذ معامل الارتباط القيم من  $r = \text{from}(-1) \text{ to } (+1)$  حيث تقترب  $r$  من  $(+1)$  كلما كان الارتباط أكبر (الرسم الأيسر) ، بينما تتجه ناحية الصفر كلما قل الارتباط ، حتى ينعدم عند الصفر.

ويستخدم الكثير من العلماء والبرامج الإحصائية مربع معامل الارتباط ، بدلاً من معامل الارتباط نفسه ، ويحقق ذلك هدفين مهمين:

1. بتربيع  $r$  نتخلص من القيمة السالبة في حالة كانت قيمة  $r$  سالبة.

2. بتربيع  $r$  نحصل عادة على قيمة اقل ، فإذا كان مربع  $r$  قريباً من (+1) فإن هذا يعني أن معامل الارتباط كبير للغاية ، وبذلك فإن قيمة  $r^2$  تعتبر أكثر مصداقية ودلالة على الارتباط ، وهي تستخدم لتوضيح مدى دقة النتائج وتوافقها.

ومن الجدير بالذكر أن اشتقاق معادلة الخط المستقيم ومعامل الارتباط لمجموعة من النتائج يتم بشكل تلقائي وبسيط للغاية باستخدام العديد من البرامج الإحصائية ، وفي مقدمتها برنامج EXCEL الشهير.



## الجزء الثاني: تدريبات على حل بعض مسائل الكيمياء التحليلية

(حسابات كمية ، ائزان ، ومعايرة)

إن حل المسائل يعتبر العنصر الأساس في الكيمياء التحليلية الكمية ، وعليه يتمحور هذا المساق حول آليات وطرق حل المسائل المختلفة المتعلقة بالحسابات الكيميائية ، وذلك في موضوعات المساق المختلفة من تحليل وزني أو حجمي. وكما تقدم خلال محاضرات المساق ، فقد تم تبسيط طرق الحل لتشمل استخدام مصطلحات ال mmol في المسائل الخاصة بالتحضير (مادة واحدة) أو التحليل الوزني ، حيث لا يكون هناك اعتبار للإتزان ، وذلك لكون التفاعلات تتم بنسبة 100%. وفي هذا النوع من المسائل نستخدم العلاقات التالية في الحل ، أو أحدهما:

$$\text{mmol} = \text{Molarity} * \text{Volume (mL)}$$

$$\text{mmol} = \frac{mg}{FW}$$

أما النوع الآخر من المسائل فيتعلق بالتفاعلات التي تتضمن إئزان ، وفيها لا يتم التفاعل بنسبة 100% ، وإنما بأقل من ذلك. كما يرتبط بكل تفاعل ثابت إئزان ، يعبر عن مدى تحول المتفاعلات إلى نواتج ، وفي هذا النوع من المسائل فإن مصطلح ثابت الإئزان يُشكل مفتاح الحل.

إلا أنه في معظم الأحيان ، بالذات في حالة تفاعل محلولين نتيجة خلطهما ، فإن الحل يجب أن يتم تبسيطه بحيث يكون تفاعلاً كيمياً ، أو تفاعل إئزان. وفي حالة المعايير التي تتضمن الوصول إلى نقطة ائزان بعد أي إضافة فإن حل المسألة يجب أن يتضمن خطوتين ، الخطوة الأولى تمثل التفاعل بين المادتين المخلوطتين (ويتم دائماً اعتبار التفاعل كيمياً ، كبدائية) ، أما الخطوة الثانية فيتم فيها استخدام مصطلح ثابت الإئزان لحساب التراكيز الفعلية. وفي الواقع فقط يمكن اعتبار تفاعلات الحمض القوي مع القاعدة القوية تفاعلات تامة ، وما دونها تفاعلات ائزان ، لا يتم فيها اكتمال التفاعل بنسبة 100% ،

وهو الحالة التي تناقشها جميع تفاعلات المعايرة التي لا تتم بنسبة 100%  
(إذا كانت إحدى المواد المتفاعلة ضعيفة).

## الفصل الثاني: الحسابات المتعلقة بتحضير المحاليل

Assume you are asked to prepare 250 mL of 0.1 M  $\text{MgSO}_4$  (FW = 120.37g/mol). How many grams of  $\text{MgSO}_4$  are needed?

بالطبع هذه ليست مسألة اوزان ، وهذا يعني أنه من الممكن حل المسألة باستخدام علاقتي ال mmol ، حيث أن:

$$\text{mmol} = \text{Molarity} * \text{Volume (mL)}$$

$$\text{mmol} = \frac{mg}{FW}$$

وهذا يعني:

$$\frac{mg}{FW} = \text{Molarity} * \text{Volume (mL)}$$

والآن ، ما علينا سوى التعويض في العلاقة أعلاه:

$$\frac{mg}{120.37} = 0.1 * 250$$

$$\text{mg MgSO}_4 = 3009.25 \text{ mg or } 3.00925 \text{ g}$$

ومن الممكن أيضاً اتباع نفس الأسلوب في حالة أن يتم تحديد المولارية لمحلول ما نتج عن إذابة وزنة معينة من المادة في حجم معلوم. ودائماً يكون لدينا مجهول واحد يمكن الوصول إلى قيمته من العلاقة أعلاه.

**Find the molarity of a  $\text{MgSO}_4$  (FW = 120.37 g/mol) in a 2.354g/100 mL.**

بنفس الطريقة يمكن كتابة المعطيات بالصورة:

$$\frac{mg}{FW} = \text{Molarity} * \text{Volume (mL)}$$

$$\frac{2.354*10^3}{120.37} = \text{Molarity} * 100$$

$$\text{Molarity} = 0.196 \text{ M}$$

أما تحضير المحاليل من المحلول المركز بمعلومية الكثافة والنسبة المئوية ، فهو أيضاً من المسائل الهامة ، وطريقته بسيطة للغاية ، وتتضمن بداية تحديد مولارية الحمض المركز ، ومن ثم استخدام علاقة التخفيف للوصول إلى المولارية المطلوبة:

**Assume you are asked to prepare 500 mL of 2.5 M HCl solution, from a stock HCl solution that has a density of 1.145 g/mL and a percentage of 32% (FW of HCl = 36.5 g/mol). How many mL of the concentrated HCl solution will be needed?**

أولاً ، يتم تحديد مولارية الحمض المركز من العلاقة:

$$M = \frac{\text{density} * \text{percentage} * 1000}{FW}$$

من المهم بداية أن نعرف منشأ هذه العلاقة ، حيث أن الكثافة تعبر عن كتلة المحلول لكل 1 mL ، لكن ليس كل المحلول عبارة عن HCl ، لأن نسبة ال HCl هي 32% منه فقط ، مما يحتم علينا ضرب الكثافة بالنسبة المئوية ، لنحصل على عدد الجرامات من ال HCl لكل 1 mL من المحلول. ومن ثم تحويل عدد الجرامات إلى mg عن طريق ضرب قيمة الجرامات في



1000 لتصبح  $\frac{mg}{mL}$  ، ومن ثم فإن القسمة على ال FW يعطي  $\frac{mmol}{mL}$  ، أو المولارية.

$$M = \frac{1.145 * 0.32 * 1000}{36.5} = 10.04$$

والآن من السهل للغاية إكمال الحل ، حيث أن:

$$M_i V_i = M_f V_f$$

$$10.04 * V_i = 2.5 * 500$$

$$V_{HCl} = 124.5 \text{ mL}$$

وهذا يعني أن تحضير المحلول المطلوب يقتضي تخفيف 124.5 mL من الحمض المركز ، عن طريق إضافة الحمض إلى كمية من الماء المقطر ، ومن ثم إكمال المحلول حتى حجم 500 mL بإضافة المزيد من الماء المقطر.

### التحويل من مولارية إلى ppm or ppb والعكس

يتبع مسائل التحضير إمكانية التحويل بين وحدات التركيز ، وبالذات من مولارية إلى ppm والعكس ، وأساس عملية التحويل تعتمد على تعريف ال ppm حيث:

$$ppm = \frac{mg}{1000 \text{ mL}}$$

بينما المولارية هي:

$$M = \frac{mmol}{mL}$$

وبمقارنة التعريفين يتبين لنا أن التحويل من ppm إلى مولارية يتضمن تحويل ال mg إلى mmol:

$$ppm = \frac{mg}{1000 mL}$$

يتم تحويل ال mg إلى ال mmols ، حيث (mg = mmol \* FW):

$$ppm = \frac{mmol * FW}{1000 mL}$$

$$ppm = (mmols \text{ in } 1000 mL) * FW$$

$$ppm = (1000 * M) * FW$$

لأن (M = mmol in 1 mL) ، وعليه فإن ال:  
 { mmols in 1000 mL = M \* 1000} ، ومنه:

$$ppm = M * FW * 1000$$

$$M = \frac{ppm}{FW * 1000}$$

ومن الممكن التحويل من مولارية إلى ppm باستخدام نفس العلاقة:

**Assume a fluoride (AW = 19.0 g/mol) solution that is a 54.66 ppm. Express the concentration as molarity.**

$$M = \frac{\left(\frac{54.66}{19}\right)}{1000} = 0.0029$$

أما التحويل من مولارية إلى ppm فيتبع عكس الخطوات تماماً:

$$M = \frac{mmol}{mL} = \frac{mg}{FW * mL}$$

$$M * FW = \frac{mg}{mL}$$

ومنها ، فإن عدد ال mg لكل mL هو ::

$$mg \text{ in } 1 \text{ mL} = M * FW * 1$$

لكن ال ppm هو عدد ال mg في ال 1000 mL وعليه يكون:

$$mg \text{ in } 1000 \text{ mL} = M * FW * 1000$$

أو ببساطة:

$$ppm = M * FW * 1000$$

**Assume a  $3.2 \cdot 10^{-3}$  M  $Na^+$  solution, express the concentration as ppm  $Na^+$  (AW = 23.0 g/mol).**

$$\frac{mg \text{ } Na^+}{mL} = \left( \frac{0.0032 * 23.0}{mL} \right) = 0.0736 \frac{mg \text{ } Na^+}{mL}$$

أي أن كل mL يحتوي على 0.0736 mg أو يمكن القول بأن كل 1L يحتوي على 73.6 mg أو ppm.

$$ppm = 0.0736 * 1000 = 73.6 \left( \frac{mg \text{ } Na^+}{1000mL} \right)$$

أو يمكن الحل ببساطة الحل باستخدام العلاقة المباشرة :

$$ppm = M * FW * 1000$$

$$ppm = 0.0032 * 23 * 1000 = 73.6$$

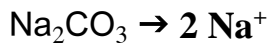
ومن الممكن أيضاً النظر في حسابات تحضير محلول من أيون معين بحيث يكون تركيزه قيمة معينة من ال ppm ، وذلك باستخدام ملح من أملاح الأيون:

How many mg of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (FW = 106 g/mol) are needed to prepare 500 mL of a 10.00 ppm  $\text{Na}^+$  (AW = 23.0 g/mol).

في البداية علينا معرفة ال M لمحلول ال  $\text{Na}^+$  ، ومن ثم يتم تحويل ال M للصوديوم إلى M من المادة المراد استخدامها في التحضير ، وفي حالتنا هذه فالمادة هي  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ، وبعدها يتم إيجاد الوزن:

وزنة ال  $\text{Na}^+$  في ال 500 mL هي 5.00 mg ، لذلك :

$$M_{\text{Na}^+} = \frac{5.00/23.0}{500 \text{ mL}} = 4.35 * 10^{-4} \frac{\text{mmol}}{\text{mL}}$$



من الواضح في المعادلة أعلاه أن عدد مولات الصوديوم ضعف عدد مولات ال  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ، مما يعني أن تركيز الصوديوم ضعف تركيز ال  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  .

$$M_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{4.35 * 10^{-4}}{2} = 2.17 * 10^{-4}$$

والآن أصبحت المسألة كيف نحسب وزنة ال  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  في محلول حجمه 500 mL وتركيزه  $2.17 * 10^{-4} \text{ M}$  ، وهي مسألة سهلة ، حيث نوجد ال  $\text{mmol Na}_2\text{CO}_3$  ومن ثم نضرب ال mmol بال FW لنحصل على الوزن المطلوبة ، أو نفعل ذلك باستخدام العلاقة المباشرة:

$$\frac{\text{mg Na}_2\text{CO}_3}{\text{FW}} = \text{Molarity} * \text{Volume (mL)}$$

$$\frac{\text{mg Na}_2\text{CO}_3}{106} = 2.17 * 10^{-4} * 500$$

$$\text{mg Na}_2\text{CO}_3 = 11.53$$

ومن الممكن النظر في حل المسألة بفلسفة مختلفة قليلاً ، وذلك بحساب الـ  $\text{mmol Na}^+$  ، ومن ثم حساب الـ  $\text{mmol Na}_2\text{CO}_3$  ، وبعدها حساب الوزن المطلوبة ، كالتالي:

$$\text{ppm} = M_{\text{Na}^+} * \text{FW} * 1000$$

$$10.00 = M_{\text{Na}^+} * 23 * 1000$$

$$M_{\text{Na}^+} = 4.35 * 10^{-4}$$

$$\text{mmol Na}^+ = 4.35 * 10^{-4} * 500 = 0.2175$$

$$\text{mmol Na}_2\text{CO}_3 = 1/2 \text{ mmol Na}^+ = 0.10875$$

$$\text{mg Na}_2\text{CO}_3 = 0.10875 * 106 = 11.53 \text{ mg}$$

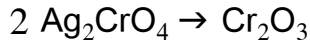


### الفصل الثالث: حسابات التحليل الوزني

في هذا النوع من التحليل ، يتم إضافة مادة مرسبة على المادة المراد معرفة كميتها ، فيتم تحويل المادة المجهولة إلى راسب ، من الممكن ترشيحه وغسله وتجفيفه ومعرفة وزنه. ومن قيمة وزنة الراسب يتم حساب كمية المادة المجهولة ، وهذا النوع من المسائل يعتبر من أبسط مسائل الكيمياء الكمية:

**Assume that excess  $\text{AgNO}_3$  was added to a 2.2226 g of a sample containing  $\text{CrO}_4^{2-}$ . if a 0.3251 g of  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  (FW = 331.73g/mol) was obtained, calculate %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  in the sample.**

أول شيء يجب أن نفعله هو بناء علاقة نسبية لعدد مولات الراسب إلى المادة التي نرغب بتعيينها ، والمشتقة تركيبياً من الراسب. ومن الممكن كتابة المعادلة التالية:



ويجب ملاحظة أننا ضربنا عدد مولات الراسب في 2 وذلك لأن مول واحد منه يحتوي على مول من الكروم ، بينما الطرف الآخر من المعادلة تحتوي على 2 مول من الكروم ، لهذا يجب في البداية وزن المعادلة بالنسبة للمادة المراد تحليلها ، ولا داعي للانتباه للمواد أو المكونات الأخرى ، لأننا مهتمون فقط بحساب المادة المجهولة:

والآن نكتب العلاقة الخاصة بعدد المولات ، وذلك كما يلي:

من الواضح أن عدد مولات ال  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  هو 2 ، بينما عدد مولات  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  هو 1 ، وهذا يعني أن عدد مولات ال  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  ضعف عدد مولات ال  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (FW = 152.3 g/mol) . أو:

$$\text{No. of mol Ag}_2\text{CrO}_4 = 2 * \text{no. of mol Cr}_2\text{O}_3$$

أو ببساطة ، نأخذ طرفي المعادلة كما هما ونقسم كل طرف على عدد مولاته ، كما يلي:

$$(\text{No. of mol Ag}_2\text{CrO}_4)/2 = (\text{no. of mol Cr}_2\text{O}_3)/1$$

وفي الحالتين نحصل على نفس المعادلة أعلاه. والآن تعتبر المسألة منتهية ، حيث أن علينا أن نعوض باستخدام علاقة ال mmol المعروفة:

$$\left(\frac{mg}{FW} \text{Ag}_2\text{CrO}_4\right)/2 = \left(\frac{mg}{FW} \text{Cr}_2\text{O}_3\right)/1$$

$$\left(\frac{325.1}{331.73}\right)/2 = \left(\frac{mg}{152.3} \text{Cr}_2\text{O}_3\right)/1$$

$$\text{mg Cr}_2\text{O}_3 = 74.6 \text{ mg}$$

$$\% \text{Cr}_2\text{O}_3 = \frac{74.6 \text{ mg}}{2222.6 \text{ mg}} * 100\% = 3.4\%$$

وهناك مسألة من نوع آخر يتم من خلالها حساب ال atomic weight لأحد مكونات الراسب ، وقد تم استخدام الطريقة لتحديد ال atomic weights للعديد من عناصر الجدول الدوري ، وفيما يلي مثال على ذلك:

**Silver in a 0.5000 g of pure silver metal was dissolved in aqua regia and  $\text{Ag}^+$  was precipitated as  $\text{AgBr}$  (FW = 187.772 g/mol). Find the atomic weight of Ag if the precipitate weighed 0.8701 g.**



$$\text{mmol Ag} = \text{mmol AgBr}$$

$$\frac{mg \text{ Ag}}{AW} = \frac{mg \text{ AgBr}}{FW}$$

$$\frac{500}{AW} = \frac{870.1}{187.772}$$

$$AW \text{ of silver} = 107.914 \text{ g/mol}$$

ومن الممكن أيضاً النظر في مسألة مشابهة يتم فيها استخدام مركب نقي للعنصر ، بغرض حساب الوزن الذري له:

**Silver in a 0.7877 g of pure silver nitrate ( $\text{AgNO}_3$ , FW = ??, Assuming atomic weight of silver is unknown) was dissolved and treated with excess NaBr where  $\text{Ag}^+$  was precipitated as AgBr (FW = 187.772 g/mol). Find the atomic weight of Ag if the precipitate weighed 0.8701 g. (assume the atomic weights of N and O are 14.000 and 16.000 g/mol, respectively)**

$$\text{mmol Ag} = \text{mmol AgBr}$$

$$\frac{mg \text{ AgNO}_3}{FW \text{ AgNO}_3} = \frac{mg \text{ AgBr}}{FW \text{ AgBr}}$$

$$\frac{787.7}{FW \text{ AgNO}_3} = \frac{870.1}{187.772}$$

$$FW AgNO_3 = 169.990 \text{ g/mol}$$

ومن حساب ال  $FW$  لل  $AgNO_3$  من الممكن حساب الوزن الذري لل  $Ag$ :

$$FW AgNO_3 = AW Ag + Aw N + 3 * AW O$$

$$FW AgNO_3 = AW Ag + (14.000 + 3 * 16.000)$$

$$169.990 = AW Ag + (14.000 + 3 * 16.000)$$

$$AW \text{ of silver} = 107.990 \text{ g/mol}$$

## الفصل الرابع: معايرات الأحماض والقواعد

بداية ، لا بد أن تكون لدينا فكرة واضحة عن كيفية حساب الرقم الهيدروجيني للمحاليل المختلفة سواء كانت لمادة واحدة ، أو خليط من مادتين أو أكثر (بحيث لا تتفاعل المواد في الخليط مع بعضها البعض ، مثلاً حمض مع حمض آخر ، أو قاعدة مع قاعدة أخرى ، أو الحمض مع قاعدته المرافقة ، والعكس). وعليه يجب العودة لمراجعة كيفية حساب الرقم الهيدروجيني لمحاليل الأحماض والقواعد القوية ، وأملاح الأحماض والقواعد القوية ، الأحماض الضعيفة أحادية ومتعددة الهيدروجين ، القواعد الضعيفة ، المحاليل المنظمة ، إضافة إلى أملاح الأحماض والقواعد الضعيفة ، بالرغم أننا سنأتي على كل ذلك خلال تعاملنا مع مسائل المعايرة ، بعد قليل. ومن الجدير بالذكر أنني سأتعامل مع المعايرات المختلفة بغض النظر عن كون المتفاعلات قوية أو ضعيفة ، وسأبين ذلك أثناء الحل. كما أنه من الضروري حسب طريقة الحل التي سأفصلها أدناه أن نتعامل مع تفاعل أيون الهيدروجين مع القاعدة ، أو أيون الهيدروكسيد مع الحمض دائماً بنسبة 1:1 ، كما سنرى.

### معايرات الأحماض القوية مع القواعد القوية

**Find the  $[H^+]$  of a 20 mL solution of 0.1 M HCl after addition of 5, 20, and 30 mL of 0.1 M NaOH.**

Equation:  $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$

في البداية يجب كتابة المعادلة ، وهي بسيطة للغاية لأننا سنستخدم دائماً نسبة 1:1 من المتفاعلات ، ويعدّها نكتب عدد ال mmols الأولية فوق كل متفاعل ، ومن ثم نعتبر التفاعل تاماً في جميع تفاعلات المعايرة ، وعليه

نحسب المتبقي من كل مادة ونكتبه أسفل المادة بعد التفاعل، ويجب أن يكون المتبقي من أحد المادتين صفراً ، بعد التفاعل:

أولاً: عند إضافة 5 mL من الـ  $\text{OH}^-$

mmols before addition	2		0.5		
Quantitative reaction	$\text{H}^+$	+	$\text{OH}^-$	→	$\text{H}_2\text{O}$
mmols after addition	1.5		0		
Final Concentration	1.5/25				

من الواضح أن المحلول الناتج يحتوي على كمية متبقية من أيون الهيدروجين ، مما يجعل المحلول حمضياً:

$$[\text{H}^+] = \frac{\text{mmol}}{\text{total mL}} = \frac{1.5}{25} = 0.06 \text{ M}$$

ومن الجدير بالذكر أنه تم إهمال قيمة أيون الهيدروجين القادم من تفكك الماء ، حيث أنه يساوي تركيز الهيدروكسيد:

$$[\text{H}^+]_{\text{water}} = [\text{OH}^-]_{\text{soln}} = 1.67 * 10^{-13} \text{ M}$$

وهي كمية مهملة ولا تكاد تذكر. ونستطيع أيضاً التكهّن بذلك لأن الزيادة من أيون الهيدروجين تثبط تفكك الماء ، حيث أن أيون الهيدروجين هو أيون مشترك ، مما يجعل تفكك الماء القليل جداً أصلاً أقل بكثير ، أو أنه كمية مهملة. وهذه دائماً حال معايرات الأحماض والقلويات ، إذ لا يُعقل أن يكون تركيز الهيدروكسيد (الذي يساوي تركيز أيون الهيدروجين القادم من تفكك الماء) كبيراً في محلول حمضي ، كما لا يُعقل أن يكون تركيز أيون الهيدروجين (الذي يساوي تركيز أيون الهيدروكسيد القادم من تفكك الماء) كبيراً في محلول قاعدي.

ثانياً: عند إضافة 20 mL من الـ  $\text{OH}^-$  :

mmols before addition	2		2		
Quantitative reaction	$\text{H}^+$	+	$\text{OH}^-$	$\rightarrow$	$\text{H}_2\text{O}$
mmols after addition	0		0		
Final Concentration					

من الواضح هنا أنه لم يتبق أي من الحمض أو القاعدة ، وهذا يعني أن هذه النقطة هي نقطة التكافؤ ، لكن الناتج هو الماء ، وهو المصدر الوحيد لأيونات الهيدروجين والهيدروكسيد في هذه الحالة ، وعليه نستخدم إيزان الماء للحصول على تركيز أيون الهيدروجين:



$$10^{-14} = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

لكن عند نقطة التكافؤ يكون تركيز أيون الهيدروجين مساوياً لتركيز أيون الهيدروكسيد ، لأن مصدرهما الوحيد هو الماء ، وعند تفكك الماء ينقسم إلى عدد متساو من أيونات الهيدروجين والهيدروكسيد:

$$10^{-14} = [\text{H}^+]^2$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-7} \text{ M}$$

ثالثاً: عند إضافة 30 mL من الـ  $\text{OH}^-$  :

mmols before addition	2		3		
Quantitative reaction	$\text{H}^+$	+	$\text{OH}^-$	$\rightarrow$	$\text{H}_2\text{O}$
mmols after addition	0		1		
Final Concentration			1/50		

من الواضح هنا أن كمية الهيدروكسيد المضافة تفاعلت مع كل أيونات الهيدروجين ، وأصبح لدينا زيادة من أيون الهيدروكسيد في المحلول. ويمكن

حساب تركيز أيون الهيدروكسيد بقسمة عدد ال mmols منه على الحجم النهائي للمحلول:

$$[\text{OH}^-] = \frac{\text{mmol}}{\text{total mL}} = \frac{1}{50} = 0.02 \text{ M}$$

والآن يمكن حساب تركيز أيون الهيدروجين ، من العلاقة:

$$10^{-14} = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

$$10^{-14} = [\text{H}^+] * 0.02$$

$$[\text{H}^+] = \frac{10e-14}{0.02} = 5 * 10^{-13} \text{ M}$$

من الواضح أيضاً في هذه المسألة أننا لم نهتم بنتيجة التفاعل ، وذلك ببساطة لأن نتيجة التفاعل هو الماء ، الذي هو المذيب المستخدم في تحضير المحاليل. كذلك (وإن لم يتم كتابة ذلك في المعادلة) فإن هناك ناتجاً آخر هو الملح NaCl وهو أيضاً مادة يتم إهمالها لأنها ناتجة من تفاعل حمض قوي وقاعدة قوية ، وبالأحرى لأن أيون الكلورايد لا يتفاعل مع الماء لأنه قاعدة مرافقة للحمض القوي وهي بذلك ضعيفة جداً ، وكذلك فإن أيون الصوديوم هو حمض ضعيف جداً مرافق للقاعدة القوية ، وبالتالي فهو أيضاً لا يتفاعل مع الماء ، وبالتالي لا يمكنه تغيير النسبة الثابتة بين عدد أيونات الهيدروجين والهيدروكسيد الناتج عن تفكك الماء.

## معايير الأحماض القوية مع القواعد الضعيفة والعكس

لننظر إلى المثال التالي:

Find the  $[H^+]$  of a 20 mL solution of 0.1 M  $NH_3$  ( $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$ ) after addition of 0, 5, 20, and 30 mL of 0.1 M HCl.

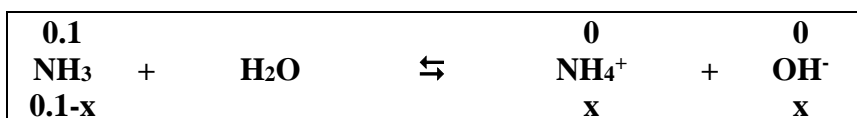
نقوم بداية بكتابة المعادلة ، حيث نعبر عن الحمض القوي بأيون الهيدروجين ، كون المرافق ضعيف جداً كما نعلم ، ومن ثم نسجل عدد ال mmols لكل مادة من المتفاعلات والنواتج قبل وبعد الإضافة ، وأخيراً نحسب تراكيزات المواد المتبقية والناتجة (فقط المواد التي يمكنها التفاعل مع الماء):

أولاً: عند إضافة 0 mL من HCl

mmols before addition	2		0		0
Quantitative reaction	$NH_3$	+	$H^+$	→	$NH_4^+$
mmols after addition	2		0		0
Final Concentration	2/20				

طبعاً المحلول يحتوي على 0.1 M  $NH_3$  قبل إضافة أي HCl ، والسؤال الآن هو كيف نحسب قيمة ال  $H^+$  لمحلول الأمونيا المذكور؟

تعلمنا مسبقاً أنه لحساب تركيز ال  $H^+$  لهذا المحلول ، نحن بحاجة إلى أي اتزان في الماء يشتمل على الأمونيا ، وعادة ما نستخدم الإيزان بحيث تكون المادة الأصلية على يسار المعادلة:



$$K_b = [NH_4^+][OH^-]/[NH_3]$$

$$1.8 \cdot 10^{-5} = \frac{x \cdot x}{0.1 - x}$$

وكالعادة ، لتسهيل حل المسألة نفترض أن  $x \gg 0.1$  ، وبحل المعادلة نحصل على قيمة  $x$  ، حيث  $x = 1.34 \cdot 10^{-3}$  ، ومن الضروري حساب الخطأ النسبي لفرضيتنا ، وذلك كما يلي:

$$\text{Relative error} = \frac{1.34 \cdot 10^{-3}}{0.1} * 100\% = 1.34\%$$

وعليه ، بما ان الخطأ النسبي أقل من 5% فإن فرضيتنا أن  $x \gg 0.1$  صحيحة ، وبالتالي فإن  $x = [\text{OH}^-]$  ، حيث:

$$[\text{OH}^-] = 1.34 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

ومن الممكن الآن حساب قيمة ال  $[\text{H}^+]$  من المعادلة:

$$10^{-14} = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

$$10^{-14} = [\text{H}^+] * 1.34 \cdot 10^{-3}$$

$$[\text{H}^+] = 7.5 \cdot 10^{-12} \text{ M}$$

إن هذا الجزء من المسألة يكافئ تماماً عدداً من المسائل ، منها:

1. Find the  $[\text{H}^+]$  of a 0.1 M  $\text{NH}_3$  ( $k_b = 1.8 \cdot 10^{-5}$ ) solution.
2. Find the  $[\text{H}^+]$  of a 20 mL solution of 0.2 M  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ( $k_b = 1.8 \cdot 10^{-5}$ ) mixed with equal volume of 0.2 M  $\text{NaOH}$ .



ثانياً: عند إضافة 5 mL من HCl

mmols before addition	2		0.5		0
Quantitative reaction	NH <sub>3</sub>	+	H <sup>+</sup>	→	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
mmols after addition	1.5		0		0.5
Final Concentration	1.5/25				0.5/25

من الواضح أن إضافة كمية من ال HCl تتسبب في تكون كمية مناظرة من ال NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ، وبالتالي يتكون لدينا محلول منظم ، وحتى لو لم نعلم ذلك ، يبقى السؤال: كيف نحسب قيمة تركيز أيون الهيدروجين في المحلول الذي يحتوي على خليط من ال NH<sub>3</sub> and NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ؟ والإجابة بسيطة ، وتتطلب الحصول على أي اتران يحتوي تلك المواد ، مثل:

1.5/25			0.5/25		0
NH <sub>3</sub>	+	H <sub>2</sub> O	⇌	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	+ OH <sup>-</sup>
(1.5/25)-x				(0.5/25)+x	x

ومن الممكن أيضاً التعويض مباشرة باستخدام التركيزات المحسوبة دون إضافة أو طرح قيمة x لأن ثابت الاتزان أصلاً صغير ، وسيكون التفكك أقل بكثير في وجود الأيون المشترك (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) .

$$K_b = \frac{\left(\left(\frac{0.5}{25}\right) + x\right) * x}{\frac{1.5}{25} - x}$$

والآن ، نفترض أن  $\left(\left(\frac{0.5}{25}\right) \gg x\right)$  ، وبحل المعادلة نحصل على:

$$x = 5.4 * 10^{-5}$$

وبحساب الخطأ النسبي نجد أنه صغير جداً ، مما يبرر الفرضية ، وعليه فإن:

$$X = [\text{OH}^-] = 5.4 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{And } [\text{H}^+] = 1.9 \times 10^{-10} \text{ M}$$

وهذا الجزء من المسألة يكافئ تماماً مسألة كاملة يطلب فيها حساب قيمة الرقم الهيدروجيني لمحلول الـ buffer الناشئ عن إضافة 5 mL من 0.1 مولار HCl إلى 20 mL من 0.1 مولار من الأمونيا ، إضافة إلى عدد من المسائل الأخرى ، ومنها:

1. Find the  $[\text{H}^+]$  of a buffer solution having (1.5/25) M  $\text{NH}_3$  ( $k_b = 1.8 \times 10^{-5}$ ) and (0.5/25) M  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .
2. Find the  $[\text{H}^+]$  of a 10 mL solution of (1/25) M  $\text{NH}_4\text{Cl}$  mixed with equal volume of (3/25) M  $\text{NH}_3$  ( $k_b = 1.8 \times 10^{-5}$ ).

ثالثاً: عند إضافة 20 mL من HCl

mmols before addition	2		2		0
Quantitative reaction	$\text{NH}_3$	+	$\text{H}^+$	→	$\text{NH}_4^+$
mmols after addition	0		0		2
Final Concentration					2/40

من الواضح أن إضافة كمية الـ HCl تعادل تماماً كمية الـ  $\text{NH}_3$  ، وبعد تلك الإضافة لم يتبق أي كمية من الـ  $\text{H}^+$  أو الـ  $\text{NH}_3$  (نقطة التكافؤ) ، وقد تحولت الأمونيا كلها إلى  $\text{NH}_4^+$  ، والآن يتحول السؤال إلى: كيف يمكن حساب تركيز أيون الهيدروجين لمحلول الـ  $\text{NH}_4^+$  ؟ والإجابة بسيطة ، وتتطلب الحصول على أي ائزان يحتوي تلك المادة ، وأبسطه:



$$K_a = \frac{x * x}{\frac{2}{40} - x}$$

والآن من الضروري إيجاد قيمة  $k_a$  ، من العلاقة:

$$k_a = \frac{k_w}{k_b} = 10^{-14} / 1.8 * 10^{-5} = 5.6 * 10^{-10}$$

، نفترض أن  $\left(\left(\frac{2}{40}\right) \gg x\right)$  ، وبحل المعادلة نحصل على:

$$x = 5.3 * 10^{-6}$$

وبحساب الخطأ النسبي نجد أنه صغير جداً ، مما يبرر الفرضية ، وعليه فإن:

$$x = [H^+] = 5.3 * 10^{-6} M$$

وهذا الجزء من المسألة يكافئ تماماً مسألة كاملة يطلب فيها حساب قيمة الرقم الهيدروجيني لمحلول في عدد من المسائل الأخرى ، مثل:

1. Find the pH of the solution resulting from mixing equal volumes of 0.1 M  $NH_3$  ( $k_b = 1.8 * 10^{-5}$ ) and 0.1 M HCl.
2. Find the pH of the solution resulting from mixing equal volumes of 0.1 M  $NH_4Cl$  ( $k_b = 1.8 * 10^{-5}$ ) and water.

رابعاً: عند إضافة 30 mL من HCl

mmols before addition	2		3		0
Quantitative reaction	$NH_3$	+	$H^+$	→	$NH_4^+$
mmols after addition	0		1		2
Final Concentration	0		1/50		2/50

من الواضح أن كمية ال HCl أكبر من كمية ال NH<sub>3</sub> ، وبعد تلك الإضافة لم يتبق أي كمية من ال NH<sub>3</sub> وقد أصبح هناك زيادة من ال H<sup>+</sup> ، وقد تحولت الأمونيا كلها إلى NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ، والآن يتحول السؤال إلى: كيف يمكن حساب تركيز أيون الهيدروجين لمحلول الخليط من ال H<sup>+</sup> وال NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ؟ والإجابة بسيطة ، وتتطلب الحصول على أي ائزان يحتوي تلك المواد ، وأبسطه:



$$K_a = \frac{(0.02+x) \cdot x}{0.04-x}$$

والآن من الضروري إيجاد قيمة  $k_a$  ، كما في المطلوب السابق ، وذلك من العلاقة:

$$k_a = \frac{k_w}{k_b} = 10^{-14} / 1.8 \cdot 10^{-5} = 5.6 \cdot 10^{-10}$$

، نفترض أن  $(0.02 \gg x)$  ، وبحل المعادلة نحصل على:

$$x = 1.12 \cdot 10^{-9}$$

وبحساب الخطأ النسبي نجد أنه صغير جداً ، مما يبرر الفرضية ، وعليه فإن:

$$[H^+] = 0.02 + 1.12 \cdot 10^{-9} = 0.02 M$$

وهذا الجزء من المسألة يكافئ تماماً مسألة كاملة يطلب فيها حساب قيمة الرقم الهيدروجيني لمحلول يحتوي على خليط من 0.04 مولار من ال NH<sub>4</sub><sup>+</sup> و 0.02 مولار من ال HCl مثلاً. أيضاً ، من الممكن صياغة عدة مسائل يكون لها نفس الحل في هذا الجزء ، مثل:

1. Find the pH of the solution resulting from mixing 10 mL of 0.08 M  $\text{NH}_4\text{Cl}$  with equal volume of 0.04 M HCl

كما يجب أن تكون قادراً على حل المسائل التالية ، إذ أنها مشابهة لجزء أو أكثر من المسألة المحلولة السابقة:

1. Find the pH of a 0.1 M HOAc solution ( $k_a = 1.8 \cdot 10^{-5}$ )
2. Find the pH of the solution resulting from mixing equal volumes of 0.1 M NaOAc and 0.1 M HCl.
3. Find the pH of the solution resulting from mixing 10 mL of 0.1 M HOAc with 10 mL of 0.1 M NaOH.
4. Find the pH of a 10 mL formic acid solution, HA ( $k_a = 1.2 \cdot 10^{-4}$ ) after addition of 10 mL of 0.1 M HCl.
5. Find the pH of a 10 mL solution of 0.1 M NaCN ( $k_a = 1 \cdot 10^{-10}$ ) after addition of 10 mL of 0.1 M NaOH.

والآن لننظر في حل مسألة لمعايرة حمض ضعيف يحتوي على أكثر من أيون هيدروجين (متعدد الهيدروجين) ، مع قاعدة قوية:

**Find  $[\text{H}^+]$  of a 20 mL of 0.1 M  $\text{H}_2\text{CO}_3$  ( $k_{a1} = 4.3 \cdot 10^{-7}$ ,  $k_{a2} = 4.8 \cdot 10^{-11}$ ) after addition of 0, 5, 20, 25, 40, and 50 mL of 0.1 M NaOH solution.**

**أولاً: عند إضافة 0 mL of NaOH**

في البداية ، لا بد أن نعلم أننا نتعامل مع محلول  $\text{H}_2\text{CO}_3$  فقط قبل إضافة أي حجم من القاعدة ، ومن ثم لا بد من إيجاد حاصل قسمة ثابت الاتزان

الأول على الثاني ، وإن كانت النتيجة أكبر من 100 فإننا نقوم بإهمال التفكك الثاني ، لأن تأثيره على قيمة تركيز أيون الهيدروجين - في هذه الحالة - لا يكاد يذكر. وبالفعل ، فإن حاصل القسمة أكبر من مائة ، وبالتالي نهمل التفكك الثاني ، حيث أن تركيز أيون الهيدروجين في المحلول ينتج بشكل شبه كامل من التفكك الأول:

$$k_{a1}/k_{a2} \gg \gg 100$$



$$k_{a1} = \frac{x * x}{0.1 - x}$$

وبالتعويض بعد فرض أن  $x \gg 0.1$  يمكن إيجاد قيمة  $x$  :

$$x = 2.1 * 10^{-4}$$

وبحساب قيمة الخطأ النسبي نجد أنه قيمة مهملة ، وعليه فإن:

$$[H^+] = 2.1 * 10^{-4} \text{ M}$$

وهذا الجزء من المسألة من الممكن أن يشكل مسألة كاملة لكيفية حساب تركيز أيون الهيدروجين لمحلول H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ، وهو حمض متعدد الهيدروجين ، ومن الممكن صياغة عدة أسئلة تتبع نفس الحل تماماً ، مثل:

1. Find the pH of a 0.1 M H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ( $k_{a1} = 4.3 * 10^{-7}$ ,  $k_{a2} = 4.8 * 10^{-11}$ ) solution.
2. Find the pH of the solution resulting from mixing 10 mL of 0.2 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> solution with 20 mL of 0.2 M HCl.

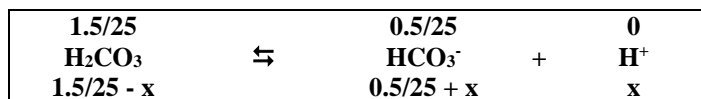
ثانياً: عند إضافة 5 mL of NaOH

mmols before addition	2	0.5	0
Quantitative reaction	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	+ OH <sup>-</sup>	→ HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O
mmols after addition	1.5	0	0.5
Final Concentration	1.5/25	0	0.5/25

بالطبع لا بد من الانتباه إلى أمرين:

1. أن الحمض والقاعدة لا يمكن أن يجتمعا في محلول واحد ، وعلى أحدهما أن ينتهي نتيجة للتفاعل
2. إن تفاعل القاعدة مع الحمض يتم بالتدريج ، بحيث لا يتفاعل أيون الهيدروجين الثاني قبل انتهاء الأول

من الواضح أن بعض الحمض يتفاعل مع القاعدة المضافة ، والنتيجة تكون محلول يحتوي على H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> ، وهو محلول منظم من حمض وقاعدته المرافقة. ومن الممكن حساب قيمة تركيز أيون الهيدروجين في هذه الحالة من الاتزان الأول ، حيث يحتوي على كلا المادتين (باعتبار قيمة  $x$  أو بدونها):



$$k_{a1} = \frac{\left(\frac{0.5}{25} + x\right) * x}{\left(\frac{1.5}{25}\right) - x}$$

$$x = 1.29 * 10^{-6} \text{ M}$$

وهذا الجزء من المسألة من الممكن أن يشكل مسألة كاملة لكيفية حساب تركيز أيون الهيدروجين عند إضافة 5 mL of NaOH إلى 20 mL of H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ، وأيضاً من الممكن صياغة عدة مسائل تتبع نفس الحل ، مثل :

1. Find the pH of the solution formed when a (3/25) M  $H_2CO_3$  solution is mixed with equal volume of (1/25) M NaOH solution.
2. Find the pH of the solution resulting from mixing 35 mL of 0.1 M HCl with 20 mL of 0.1 M  $Na_2CO_3$ .

ثالثاً: عند إضافة 20 mL of NaOH

mmols before addition	2	2	0
Quantitative reaction	$H_2CO_3$	+ $OH^-$	$\rightarrow HCO_3^- + H_2O$
mmols after addition	0	0	2
Final Concentration	0	0	2/40

من الواضح أن الحمض يتفاعل مع القاعدة بشكل تام (نقطة التكافؤ الأولى) ،  
والنتيجة تكون محلول يحتوي على  $HCO_3^-$  فقط ، وهو محلول ملح لحمض  
متعدد الهيدروجين ويحتوي على شحنة سالبة واحدة. ويمكن حساب قيمة تركيز  
أيون الهيدروجين لهذا النوع من المحاليل باستخدام القانون الذي تم اشتقاقه  
لهذا النوع من المحاليل ، حيث أن هذا النوع من المواد متردد ، بحيث يمكن  
أن يتصرف كحمض أو قاعدة ، وفي الواقع فإن كلا الاتزانين موجود في  
المحلول:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{k_{a1}k_w + k_{a1}k_2[HCO_3^-]}{k_{a1} + [HCO_3^-]}}$$

وبالتعويض في العلاقة أعلاه:

$$[H^+] = 4.5 * 10^{-9} \text{ M}$$

وهذا الجزء من المسألة من الممكن أن يشكل مسألة كاملة لكيفية حساب تركيز  
أيون الهيدروجين عند إضافة 20 mL of NaOH إلى 20 mL of



$\text{H}_2\text{CO}_3$  ، وهي نقطة التكافؤ الأولى في هذه المسألة ، وأيضاً هناك عدة مسائل يمكن صياغتها ، بحيث يشكل الحل أعلاه حلها ، مثل :

1. Find the pH of a 0.05 M  $\text{NaHCO}_3$  ( $k_{a1} = 4.3 \times 10^{-7}$ ,  $k_{a2} = 4.8 \times 10^{-11}$ ) solution.
2. Find the pH of the solution resulting from mixing equal volumes of 0.1 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  and 0.1 M  $\text{HCl}$ .

ثالثاً: عند إضافة 25 mL of NaOH

mmols before addition	2	2.5	0
Quantitative reaction	$\text{H}_2\text{CO}_3$	+ $\text{OH}^-$	$\rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$
mmols after addition	0	0.5	2
Final Concentration	0		

من الواضح أن القاعدة تتفاعل مع الحمض حتى ينتهي الحمض على الصورة  $\text{H}_2\text{CO}_3$  ، والنتيجة تكون محلول يحتوي على  $\text{HCO}_3^-$  مع وجود زيادة من ال  $\text{OH}^-$  ، ويجب هنا أن نعلم أن الهيدروكسيد (قاعدة) يتفاعل مع ال  $\text{HCO}_3^-$  لأنها تحتوي على هيدروجين (حمض). وعليه فإن هناك تفاعلاً كيميائياً إضافياً ، وذلك كما يلي:

mmols before addition	2	0.5	0
Quantitative reaction	$\text{HCO}_3^-$	+ $\text{OH}^-$	$\rightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
mmols after addition	1.5	0	0.5
Final Concentration	1.5/45	0	0.5/45

من الواضح أن بعض ال  $\text{HCO}_3^-$  يتفاعل مع القاعدة ، والنتيجة تكون محلول يحتوي على  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$  ، وهو محلول منظم من حمض وقاعدته المرافقة. ومن الممكن حساب قيمة تركيز أيون الهيدروجين في هذه الحالة من الاتزان الثاني ، حيث يحتوي على كلا المادتين (باعتبار قيمة  $x$  أو بدونها):

1.5/45		0.5/45	0
$\text{HCO}_3^-$	$\rightleftharpoons$	$\text{CO}_3^{2-}$	+ $\text{H}^+$
1.5/45 - x		0.5/45 + x	x

$$k_{a2} = \frac{\left(\left(\frac{0.5}{45}\right) + x\right) * x}{\left(\frac{1.5}{45}\right) - x}$$

$$x = 1.44 * 10^{-10} \text{ M}$$

$$[H^+] = 1.44 * 10^{-10} \text{ M}$$

وهذا الجزء من المسألة من الممكن أن يشكل مسألة كاملة لكيفية حساب تركيز أيون الهيدروجين عند إضافة 25 mL of NaOH إلى 20 mL of  $H_2CO_3$  تركيز كل منهما 0.1 مولر، وأيضاً مسائل أخرى مثل:

1. Find the pH of the solution resulting from mixing 15 mL of 0.1 M  $NaHCO_3$  with 5 mL of 0.1 M  $Na_2CO_3$ .
2. Find the pH of the solution resulting from mixing 20 mL of 0.1 M  $Na_2CO_3$  with 15 mL of 0.1 M  $HCl$ .

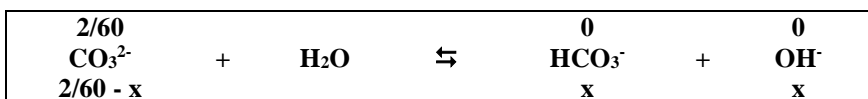
رابعاً: عند إضافة 40 mL of NaOH

mmols before addition	2	4	0
Quantitative reaction	$H_2CO_3$	+ $OH^-$	$\rightarrow HCO_3^- + H_2O$
mmols after addition	0	2	2
Final Concentration	0		

من الواضح أن القاعدة تتفاعل مع الحمض حتى ينتهي الحمض على الصورة  $H_2CO_3$  ، والنتيجة تكون محلول يحتوي على  $HCO_3^-$  ، لكن هناك زيادة قدرها (2 mmol) من ال  $OH^-$  ، ويجب هنا أن نعلم أن الهيدروكسيد (قاعدة) يتفاعل مع ال  $HCO_3^-$  لأنها تحتوي على هيدروجين (حمض). وعليه فإن هناك تفاعلاً كيميائياً إضافياً ، وذلك كما يلي:

mmols before addition	2	2	0
Quantitative reaction	$HCO_3^-$	+ $OH^-$	$\rightarrow CO_3^{2-} + H_2O$
mmols after addition	0	0	2
Final Concentration	0	0	2/60

والنتيجة هنا أن تكون محلول يحتوي على  $\text{CO}_3^{2-}$  فقط (وهذه هي نقطة التكافؤ الثانية) ، وهو ملح لا يحتوي على أي هيدروجين. وعليه فإن حساب تركيز أيون الهيدروجين في المحلول يمكن حسابه مباشرة من تفكك ال  $\text{CO}_3^{2-}$  في الماء ، وذلك كما يلي:



ومن المهم أن ننتبه هنا إلى أن ثابت الاتزان غير معروف ، ويجب حسابه ، حيث أن:

$$k_b = \frac{k_w}{k_{a2}} = 2.1 * 10^{-4}$$

$$k_b = \frac{x * x}{\left(\frac{2}{60}\right) - x}$$

وعلى فرض أن  $x \gg 2/60$  يمكن حساب قيمة  $x$  ،

$$x = 2.6 * 10^{-3} \text{ M}$$

وبحساب الخطأ النسبي نجد أنه حوالي 7.8% ، وهو قيمة تزيد عن 5% ، مما يدل على أن الفرضية أعلاه خاطئة ، وأنه لا يمكن إهمال قيمة  $x$  ، ويمكن حساب قيمة  $x$  من المعادلة التربيعية.

وهذا الجزء من المسألة من الممكن أن يشكل مسألة كاملة لكيفية حساب تركيز أيون الهيدروجين عند إضافة 40 mL of NaOH إلى 20 mL of  $\text{H}_2\text{CO}_3$  تركيز كل منهما 0.1 مولار، وهي نقطة التكافؤ الثانية في هذه المسألة ، وأيضاً من الممكن صياغة عدة مسائل لها نفس الحل أعلاه ، مثل:

1. Find the pH of a (1/30) M solution of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

2. Find the pH of the solution resulting from mixing equal volumes of (2/30) M NaHCO<sub>3</sub> and (2/30) M NaOH.

خامساً: عند إضافة 50 mL of NaOH

mmols before addition	2		5		0
Quantitative reaction	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	+	OH <sup>-</sup>	→	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O
mmols after addition	0		3		2
Final Concentration	0				

من الواضح أن الحمض يتفاعل مع القاعدة بشكل تام ، والنتيجة تكون محلول يحتوي على HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> لكن هناك زيادة (2 mmol) من ال OH<sup>-</sup> ، ويجب هنا أن نعلم أن الهيدروكسيد (قاعدة) يتفاعل مع ال HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> لأنها تحتوي على هيدروجين (حمض). وعليه فإن هناك تفاعلاً كيميائياً إضافياً ، وذلك كما يلي:

mmols before addition	2		3		0
Quantitative reaction	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	+	OH <sup>-</sup>	→	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> + H <sub>2</sub> O
mmols after addition	0		1		2
Final Concentration	0		1/70		2/70

والنتيجة هنا تكون محلول يحتوي على CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> و OH<sup>-</sup> فقط ، وهو محلول يشتمل على قاعدتين (لا تتفاعلان بالطبع). وعليه فإن حساب تركيز أيون الهيدروجين في المحلول يمكن حسابه من تفكك ال CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> في وجود ال OH<sup>-</sup> ، وذلك كما يلي:

2/70				0		1/70
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	+	H <sub>2</sub> O	⇌	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	+	OH <sup>-</sup>
2/70 - x				x		1/70 + x

ومن المهم أن ننتبه هنا إلى أن ثابت الاتزان غير معروف ، ويجب حسابه ، حيث أن:

$$k_b = \frac{k_w}{k_{a2}} = 2.1 * 10^{-4}$$

$$k_b = \frac{x * \left(\frac{1}{70}\right) + x}{\left(\frac{2}{70}\right) - x}$$

وعلى فرض أن  $x \gg 1/70$  يمكن حساب قيمة  $x$  ،

$$x = 4.2 * 10^{-4} \text{ M}$$

وبحساب الخطأ النسبي نجد أنه حوالي 2.9% ، وهو قيمة تقل عن 5% ، مما يدل على أن الفرضية أعلاه صحيحة (وهذا متوقع بسبب وجود الأيون المشترك) ، وبذلك يمكن إهمال قيمة  $x$  ، ويمكن حساب قيمة  $[H^+]$  ، حيث:

$$[OH^-] = (1/70) + x = 1/70 \text{ M}$$

$$[H^+] = 7 * 10^{-13} \text{ M}$$

وهذا الجزء من المسألة يعادل مسألة كاملة تعالج كيفية حساب تركيز أيون الهيدروجين لمحلول يحتوي على خليط من الـ  $CO_3^{2-}$  والـ  $OH^-$  ، كما يمكن صياغة عدة مسائل أخرى لها نفس الحل ، مثل:

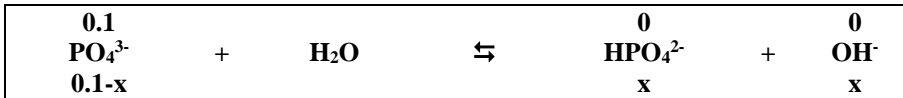
1. Find the pH of a solution containing (1/70) M NaOH and (2/70) M  $Na_2CO_3$ .
2. Find the pH of the solution resulting from mixing equal volumes of (2/70) M NaOH and (4/70) M  $Na_2CO_3$ .
3. Find the pH of the solution resulting from adding 50 mL of 0.1 M NaOH to 20 mL of 0.1 M  $H_2CO_3$ .
4. Find the pH of a solution resulting from mixing 40 mL of 0.05 M  $NaHCO_3$  with 30 mL of 0.1 M NaOH.

ومن الممكن النظر في عكس المسألة التي قمنا بحلها أعلاه ، وذلك بالحديث عن معايرة قاعدة متعددة الشحنات السالبة مع حمض قوي. مثلاً:

Find the  $[H^+]$  of a 20 mL solution of  $Na_3PO_4$  ( $k_{a1} = 1.1 * 10^{-2}$ ,  $k_{a2} = 7.5 * 10^{-8}$ ,  $k_{a3} = 4.8 * 10^{-13}$ ) after addition of 0, 5, 20, 25, 40, 45, 60, and 80 mL of 0.1 M HCl.

أولاً: عند إضافة 0 mL of HCl

في البداية ، لا بد أن نعلم أننا نتعامل مع محلول  $Na_3PO_4$  فقط قبل إضافة أي حجم من الحمض ، وهو محلول قاعدة هي الـ  $PO_4^{3-}$  وهي متعددة الشحنات السالبة ، ولا تحتوي على أي هيدروجين ، وبذلك يمكن حساب تركيز أيون الهيدروجين في المحلول بشكل مباشر من تفكك الملح في الماء:



وبالطبع ، لا بد من حساب قيمة ثابت الاتزان أولاً ، حيث:

$$k_b = \frac{k_w}{k_{a3}} = 2.1 * 10^{-2}$$

$$k_b = \frac{x * x}{0.1 - x}$$

وبالتعويض بعد فرض أن  $x \gg 0.1$  يمكن إيجاد قيمة  $x$  :

$$x = 0.045$$

وبحساب قيمة الخطأ النسبي نجد أنه قيمة كبيرة (حوالي 45%) ، وعليه فإن الفرضية خاطئة ، ويجب استخدام المعادلة التربيعية لإيجاد قيمة كل من:

.x and  $[H^+]$

وهذا الجزء من المسألة من الممكن أن يشكل مسألة كاملة لكيفية حساب تركيز أيون الهيدروجين لمحلول  $Na_3PO_4$  ، وهي قاعدة متعددة الشحنات السالبة وخالية من الهيدروجين ، ومن الممكن صياغة عدة أسئلة تتبع نفس الحل تماماً ، مثل:

1. Find the pH of a solution containing 0.1 M  $Na_2HPO_4$  and 0.1 M NaOH.
2. Find the pH of the solution resulting from mixing 10 mL of 0.2 M  $NaH_2PO_4$  solution with 10 mL of 0.4 M NaOH.
3. Find the pH of the solution resulting from mixing 10 mL of 0.2 M  $H_3PO_4$  solution with 10 mL of 0.6 M NaOH.

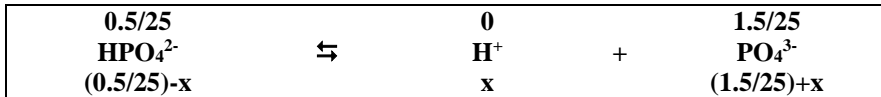
ثانياً: عند إضافة 5 mL of HCl

mmols before addition	2	0.5	0
Quantitative reaction	$PO_4^{3-}$	+ $H^+$	$\rightarrow HPO_4^{2-} + H_2O$
mmols after addition	1.5	0	0.5
Final Concentration	1.5/25	0	0.5/25

بالطبع لا بد من الانتباه إلى أمرين:

3. أن الحمض والقاعدة لا يمكن أن يجتمعان في محلول واحد ، وعلى أحدهما أن ينتهي نتيجة للتفاعل
4. إن تفاعل القاعدة مع الحمض يتم بالتدرج ، بحيث لا يتفاعل أيون الهيدروجين الثاني قبل انتهاء الأول

من الواضح أن بعض الحمض يتفاعل مع القاعدة المضافة ، والنتيجة تكون محلول يحتوي على  $\text{PO}_4^{3-}/\text{HPO}_4^{2-}$  ، وهو محلول منظم من حمض وقاعدته المرافقة. ومن الممكن حساب قيمة تركيز أيون الهيدروجين في هذه الحالة من الاتزان الثالث ، حيث يحتوي على كلا المادتين (باعتبار قيمة  $x$  أو بدونها):



$$k_{a3} = \frac{x * ((\frac{1.5}{25}) + x)}{(\frac{0.5}{25}) - x}$$

والآن كالعادة نفترض أن  $x \gg \frac{0.5}{25}$

$$x = 1.6 * 10^{-13} \text{ M}$$

ومن الواضح أن الخطأ النسبي لا يكاد يذكر ، والفرضية صحيحة ، إذاً:

$$[\text{H}^+] = 1.6 * 10^{-13} \text{ M}$$

وهذا الجزء من المسألة من الممكن أن يشكل مسألة كاملة لكيفية حساب تركيز أيون الهيدروجين لمحلول منظم مشتق من قاعدة متعددة الشحنات السالبة والحمض المرافق لها. وأيضاً من الممكن صياغة عدة مسائل تتبع نفس الحل ، مثل:

1. Find the pH of the solution formed when a (3/25) M  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  solution is mixed with equal volume of (1/25) M  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  solution.
2. Find the pH of the solution resulting from mixing 20 mL of 0.1 M  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  with 15 mL of 0.1 M NaOH.



3. Find the pH of the solution resulting from mixing 20 mL of 0.1 M NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> with 35 mL of 0.1 M NaOH.

ثالثاً: عند إضافة 20 mL of HCl

mmols before addition	2	+	2	→	0	+	
Quantitative reaction	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>		H <sup>+</sup>		HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		H <sub>2</sub> O
mmols after addition	0		0		2		
Final Concentration	0		0		2/40		

من الواضح أن الحمض يتفاعل مع كل ال PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> ويحولها إلى HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ،  
والنتيجة تكون محلول يحتوي على HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> فقط (نقطة التكافؤ الأولى) ،  
وهو محلول ملح لحمض متعدد الهيدروجين ويحتوي على شحنتين سالبتين .  
ويمكن حساب قيمة تركيز أيون الهيدروجين لهذا النوع من المحاليل باستخدام  
القانون ، الذي تم التعرف عليه سابقاً ، لأن هذا النوع من المواد متردد ،  
بحيث يمكن أن يتصرف كحمض أو قاعدة ، وفي الواقع فإن كلا الاتزانين  
موجود في المحلول:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{k_{a2}k_w + k_{a2}k_3[HPO_4^{2-}]}{k_{a2} + [HPO_4^{2-}]}}$$

وبالتعويض في العلاقة أعلاه (أنظر إلى العلاقة جيداً ، وحاول أن تجد  
العلاقة بين عدد الشحنت السالبة على الملح وثوابت الاتزان المستخدمة):

$$[H^+] = 1.8 * 10^{-7} M$$

وهذا الجزء من المسألة من الممكن أن يشكل مسألة كاملة لكيفية حساب تركيز  
أيون الهيدروجين عند إضافة 20 mL of 0.1 M HCl إلى 20 mL of  
0.1 M Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ، وهي نقطة التكافؤ الأولى في هذه المسألة ، وأيضاً  
هناك عدة مسائل يمكن صياغتها ، بحيث يشكل الحل أعلاه حلها ، مثل:

1. Find the pH of a 0.05 M Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> solution.
2. Find the pH of the solution resulting from mixing equal volumes of 0.1 M Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> and 0.1 M HCl.
3. Find the pH of the solution resulting from mixing equal volumes of 0.1 M NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> and 0.1 M NaOH.
4. Find the pH of the solution resulting from mixing 10 mL of 0.1 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> and of 20 mL 0.1 M NaOH.

رابعاً: عند إضافة 25 mL of HCl

mmols before addition	2		2.5		0
Quantitative reaction	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	+	H <sup>+</sup>	→	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + H <sub>2</sub> O
mmols after addition	0		0.5		2
Final Concentration	0				

لكن لا زال ال H<sup>+</sup> يتفاعل مع ال HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ، وعليه فإن هناك تفاعلاً كميّاً آخر ، وذلك كما يلي:

mmols before addition	2		0.5		0
Quantitative reaction	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	+	H <sup>+</sup>	→	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O
mmols after addition	1.5		0		0.5
Final Concentration	1.5/45		0		0.5/45

ويتبين لنا مما سبق أن المحلول المتكون هو محلول منظم يشتمل على كل من HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> و H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> ، ومن الممكن حساب قيمة تركيز أيون الهيدروجين من التفكك الثاني ن وذلك كما يلي:

0.5/45		0		1.5/45
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	⇌	H <sup>+</sup>	+	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
(0.5/45) - x		x		(1.5/45) - x

$$k_{a2} = \frac{\left(\left(\frac{1.5}{45}\right) + x\right) * x}{\left(\frac{0.5}{45}\right) - x}$$

وعلى فرض أن  $x \gg \left(\frac{0.5}{45}\right)$  ، يمكن حل المعادلة وإيجاد قيمة  $x$

$$x = 2.5 * 10^{-8} \text{ M}$$

$$[H^+] = 2.5 * 10^{-8} \text{ M}$$

وهذا الجزء من المسألة من الممكن أن يشكل مسألة كاملة لكيفية حساب تركيز أيون الهيدروجين عند إضافة 20 mL of 0.1 M HCl إلى 25 mL of 0.1 M Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ، وأيضاً مسائل أخرى مثل:

1. Find the pH of the solution resulting from mixing 20 mL of 0.1 M NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> with 15 mL of 0.1 M NaOH.
2. Find the pH of the solution resulting from mixing 20 mL of 0.1 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> with 35 mL of 0.1 M NaOH.

خامساً: عند إضافة 40 mL of HCl

mmols before addition	2	4	0
Quantitative reaction	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	+ H <sup>+</sup>	→ HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + H <sub>2</sub> O
mmols after addition	0	2	2
Final Concentration	0		

لكن لا زال ال H<sup>+</sup> يتفاعل مع ال HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ، وعليه فإن هناك تفاعلاً كميّاً آخر ، وذلك كما يلي:

mmols before addition	2	2	0
Quantitative reaction	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	+ H <sup>+</sup>	→ H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O
mmols after addition	0	0	2
Final Concentration	0	0	2/60

ويتبين لنا مما سبق أن المحلول المتكون يشتمل على H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> فقط (ملح حمض ضعيف يحتوي على هيدروجين وشحنة سالبة واحدة ، وهي نقطة التكافؤ الثانية) ، ومن الممكن حساب قيمة تركيز أيون الهيدروجين من القانون الخاص بالملح المتردد المشتق من الحمض متعدد الهيدروجين ، وذلك كما يلي:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{k_{a1}k_w + k_{a1}k_{a2}[H_2PO_4^-]}{k_{a1} + [H_2PO_4^-]}}$$

وبالتعويض في العلاقة أعلاه (أنظر إلى العلاقة جيداً ، وحاول أن تجد العلاقة بين عدد الشحنات السالبة على الملح وثوابت الاتزان المستخدمة):

$$[H^+] = 4.98 * 10^{-8} \text{ M}$$

وهذا الجزء من المسألة من الممكن أن يشكل مسألة كاملة لكيفية حساب تركيز أيون الهيدروجين عند إضافة 20 mL of 0.1 M HCl إلى 40 mL of 0.1 M  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  ، وهي نقطة التكافؤ الثانية في هذه المسألة ، وأيضاً هناك عدة مسائل يمكن صياغتها ، بحيث يشكل الحل أعلاه حلها ، مثل:

1. Find the pH of a 0.05 M  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  solution.
2. Find the pH of the solution resulting from mixing 20 mL of 0.1 M  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  and 40 mL of 0.05 M HCl.
3. Find the pH of the solution resulting from mixing 20 mL of 0.1 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$  and of 40 mL 0.05 M NaOH.

سادساً: عند إضافة 45 mL of HCl

mmols before addition	2		4.5		0	
Quantitative reaction	$\text{PO}_4^{3-}$	+	$\text{H}^+$	$\rightarrow$	$\text{HPO}_4^{2-}$	+ $\text{H}_2\text{O}$
mmols after addition	0		2.5		2	
Final Concentration	0					

لكن لا زال ال  $\text{H}^+$  يتفاعل مع ال  $\text{HPO}_4^{2-}$  ، وعليه فإن هناك تفاعلاً كيميائياً آخر ، وذلك كما يلي:

mmols before addition	2		2.5		0	
Quantitative reaction	$\text{HPO}_4^{2-}$	+	$\text{H}^+$	$\rightarrow$	$\text{H}_2\text{PO}_4^-$	+ $\text{H}_2\text{O}$
mmols after addition	0		0.5		2	
Final Concentration						

لكن لا زال ال  $\text{H}^+$  يتفاعل أيضاً مع ال  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  ، وعليه فإن هناك تفاعلاً كيميائياً آخر ، وذلك كما يلي:

mmols before addition	2	0.5	0
Quantitative reaction	$\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$	+	$\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
mmols after addition	1.5	0	0.5
Final Concentration	1.5/65	0	0.5/65

ويتبين لنا مما سبق أن المحلول المتكون هو محلول منظم يشتمل على كلاً من  $\text{H}_3\text{PO}_4$  و  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  ، ومن الممكن حساب قيمة تركيز أيون الهيدروجين من التفكك الأول ، وذلك كما يلي:

0.5/65	$\rightleftharpoons$	0	+	1.5/65
$\text{H}_3\text{PO}_4$		$\text{H}^+$		$\text{H}_2\text{PO}_4^-$
$(0.5/65) - x$		$x$		$(1.5/65) - x$

$$k_{a1} = \frac{\left(\left(\frac{1.5}{65}\right) + x\right) * x}{\left(\frac{0.5}{65}\right) - x}$$

وعلى فرض أن  $x \gg \left(\frac{0.5}{65}\right)$  ، يمكن حل المعادلة وإيجاد قيمة  $x$

$$x = 3.6 * 10^{-3} \text{ M}$$

وبحساب الخطأ النسبي يتبين أنه كبير جداً (حوالي 47%) ، مما يشير إلى خطأ الفرضية ، حيث أن قيمة  $x$  ليست مهملة بالمقارنة مع القيمة  $\left(\frac{0.5}{65}\right)$ .

وهذا الجزء من المسألة من الممكن أن يشكل مسألة كاملة لكيفية حساب تركيز أيون الهيدروجين عند إضافة 45 mL of 0.1 M HCl إلى 20 mL of 0.1 M  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  ، وأيضاً مسائل أخرى مثل:

1. Find the pH of the solution resulting from mixing 20 mL of 0.1 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$  with 15 mL of 0.1 M NaOH.
2. Find the pH of a 20 mL solution containig of 1.5 mmol of  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  and 0.5 mmol of  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .
3. Find the pH of the solution resulting from mixing 20 mL of 0.1 M  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  with 5 mL of 0.1 M HCl.

سابعاً: عند إضافة 60 mL of HCl

mmols before addition	2	6	0
Quantitative reaction	$\text{PO}_4^{3-}$	+	$\text{H}^+ \rightarrow \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
mmols after addition	0	4	2
Final Concentration	0		

لكن لا زال ال  $\text{H}^+$  يتفاعل مع ال  $\text{HPO}_4^{2-}$  ، وعليه فإن هناك تفاعلاً كيميائياً آخر ، وذلك كما يلي:

mmols before addition	2	4	0
Quantitative reaction	$\text{HPO}_4^{2-}$	+	$\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$
mmols after addition	0	2	2
Final Concentration	0	0	

لكن لا زال ال  $\text{H}^+$  يتفاعل مع ال  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  ، وعليه فإن هناك تفاعلاً كيميائياً آخر ، وذلك كما يلي:

mmols before addition	2	2	0
Quantitative reaction	$\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$	+	$\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
mmols after addition	0	0	2
Final Concentration	0	0	2/80

ويتبين لنا مما سبق أن المحلول المتكون هو محلول يشتمل على  $\text{H}_3\text{PO}_4$  فقط ، وهو حمض متعدد الهيدروجين ، ومن الممكن حساب قيمة تركيز أيون الهيدروجين من التفكك الأول (لأن حاصل قسمة  $100 \gg \left(\frac{k_{a1}}{k_a}\right)$  ، وذلك كما يلي:

2/80		0	0	
$\text{H}_3\text{PO}_4$	$\rightleftharpoons$	$\text{H}^+$	+	$\text{H}_2\text{PO}_4^-$
$(2/80) - x$		x		x

$$k_{a1} = \frac{x * x}{\left(\frac{2}{80}\right) - x}$$

وعلى فرض أن  $x \gg \left(\frac{2}{80}\right)$  ، يمكن حل المعادلة وإيجاد قيمة  $x$

$$x = 1.66 * 10^{-2} \text{ M}$$

وبحساب الخطأ النسبي يتبين أنه كبير جداً (حوالي 66%) ، مما يشير إلى خطأ الفرضية ، حيث أن قيمة  $x$  ليست مهملة بالمقارنة مع القيمة  $\left(\frac{2}{80}\right)$  . ولا بد من استخدام المعادلة التربيعية في إيجاد قيمة  $x$  . ومن الممكن صياغة عدة مسائل يكون لها نفس الحل ، وذلك كما يلي :

1. Find the pH of a 0.025 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$  solution.
2. Find the pH of the solution resulting from mixing 20 mL of 0.25 M  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  with 80 mL of 0.0625 M HCl and diluted to 200 mL.
3. Find the pH of a 40 mL of 0.05 M  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  after addition of 40 mL of 0.05 M HCl.
4. Find the pH of a 40 mL of 0.05 M  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  after addition of 40 mL of 0.1 M HCl.

**ثامناً: عند إضافة 80 mL of HCl**

mmols before addition	2		8		0
Quantitative reaction	$\text{PO}_4^{3-}$	+	$\text{H}^+$	$\rightarrow$	$\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
mmols after addition	0		6		2
Final Concentration	0				

لكن لا زال ال  $\text{H}^+$  يتفاعل مع ال  $\text{HPO}_4^{2-}$  ، وعليه فإن هناك تفاعلاً كيميائياً آخر ، وذلك كما يلي :

mmols before addition	2		6		0
Quantitative reaction	$\text{HPO}_4^{2-}$	+	$\text{H}^+$	$\rightarrow$	$\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$
mmols after addition	0		4		2
Final Concentration	0				

لكن لا زال ال  $H^+$  يتفاعل مع ال  $H_2PO_4^-$  ، وعليه فإن هناك تفاعلاً كميّاً  
آخر ، وذلك كما يلي:

mmols before addition	2	4	0
Quantitative reaction	$H_2PO_4^{2-}$	+ $H^+$	$\rightarrow H_3PO_4 + H_2O$
mmols after addition	0	2	2
Final Concentration	0	2/100	2/100

ويتبين لنا مما سبق أن المحلول المتكون هو محلول يشتمل على  $H_3PO_4$  و  $H^+$  ، ومن الممكن حساب قيمة تركيز أيون الهيدروجين من التفكك الأول  
(لأن حاصل قسمة  $100 \gg \left(\frac{k_{a1}}{k_a}\right)$  ، وذلك كما يلي:

2/100		2/100		0
$H_3PO_4$	$\rightleftharpoons$	$H^+$	+	$H_2PO_4^-$
(2/100) - x		(2/100)+x		x

$$k_{a1} = \frac{\left(\frac{2}{100}\right) * x}{\left(\frac{2}{100}\right) - x}$$

وعلى فرض أن  $x \gg \left(\frac{2}{100}\right)$  ، يمكن حل المعادلة وإيجاد قيمة  $x$

$$x = 1.1 * 10^{-2} \text{ M}$$

وبحساب الخطأ النسبي يتبين أنه كبير جداً (حوالي 55%) ، مما يشير إلى  
خطأ الفرضية ، حيث أن قيمة  $x$  ليست مهملة بالمقارنة مع القيمة  $\left(\frac{2}{100}\right)$  .  
وهذا الجزء من المسألة يكافئ تماماً عدداً من المسائل ، مثل:

1. Find the pH of the solution containing 0.02 M  $H_3PO_4$  and 0.02 M HCl.
2. Find the pH of the solution resulting from mixing 50 mL of 0.04 M  $NaH_2PO_4$  and 50 mL of 0.08 M HCl.
3. Find the pH of the solution resulting from mixing 50 mL of 0.04 M  $Na_2HPO_4$  and 50 mL of 0.12 M HCl.



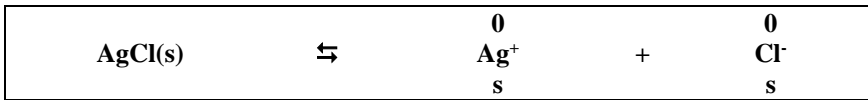
**الفصل الخامس: المسائل المتعلقة باتزان الأملاح شحيحة الذوبان في الماء**  
 هناك خمسة أنواع من أنواع المحاليل التي من الممكن أن ندرس ذوبانية  
 الأملاح شحيحة الذوبان فيها ، وهذه المحاليل هي:

1. الذوبانية في الماء المقطر
2. الذوبانية في وجود أيون مشترك
3. الذوبانية في وجود أيونات مختلفة عن أيونات الاتزان
4. الذوبانية في وجود حمض
5. الذوبانية في وجود *complexing agent*

والآن لنبدأ بدراسة إتزان الأملاح شحيحة الذوبان في كل نوع من أنواع تلك  
 المحاليل ، مع العلم أننا ندرس الاتزانات للأملاح الصلبة في وجود أيوناتها:  
**أولاً: الذوبانية في محلول الماء النقي**

**Find the solubility of AgCl (FW = 143 g/mol,  $k_{sp} = 1 * 10^{-10}$ ) in pure water. Report the solubility in g/L.**

تذكر دائماً أننا ندرس الاتزان في الماء المقطر ، ما لم يخبرنا في السؤال بغير  
 ذلك ، أما الحل فكما يلي:



$$k_{sp} = s * s$$

يمكن حل المعادلة وإيجاد قيمة  $s$

$$s = 1 * 10^{-5} \text{ M}$$

ومن الممكن التحويل من مولارية إلى (g/L) وذلك بضرب المولارية في ال  
 .FW

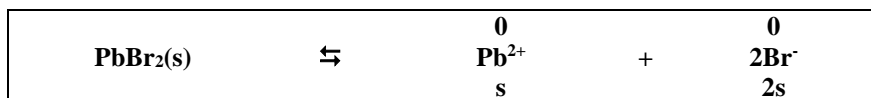
$$s = 1 * 10^{-5} * 143 = 1.43 * 10^{-3} \text{ g/L}$$

وهذا الجزء من المسألة يكافئ تماماً عدداً من المسائل ، مثل:

1. Find the concentration (in g/L) of dissolved AgCl in the solution resulting from mixing 10 mL of 0.1 M AgNO<sub>3</sub> with 10 mL of 0.1 M NaCl (neglecting the diverse ion effect).

ومن الممكن النظر إلى مسألة أخرى:

**Find the concentration of PbBr<sub>2</sub> (in g/L) in pure water (FW = 367 g/mol,  $k_{sp} = 6.6 * 10^{-6}$ ). Find the [Pb<sup>2+</sup>] and [Br<sup>-</sup>].**



$$k_{sp} = s * (2s)^2 = 4s^3$$

يمكن حل المعادلة وإيجاد قيمة  $s$

$$s = 0.012 \text{ M}$$

ومن الممكن التحويل من مولارية إلى (g/L) وذلك بضرب المولارية في ال .FW

$$s = 1.2 * 10^{-2} * 367 = 4.34 \text{ g/L of dissolved PbBr}_2.$$

$$[\text{Pb}^{2+}] = s = 1.2 * 10^{-2} \text{ M and } [\text{Br}^-] = 2s = 2 * 1.2 * 10^{-2} = 2.4 * 10^{-2} \text{ M .}$$

وهذا الجزء من المسألة يكافئ تماماً عدداً من المسائل ، مثل:

- Find the concentration of  $[Pb^{2+}]$  and  $[Br^-]$  in the solution resulting from mixing 10 mL of 0.1 M  $Pb(NO_3)_2$  with 10 mL of 0.2 M NaBr (neglecting the diverse ion effect).

ثانياً: الذوبانية في محلول أيون مشترك

Find the solubility of  $PbBr_2$  (FW = 367 g/mol,  $k_{sp} = 6.6 \cdot 10^{-6}$ ) in a solution containing 0.1 M NaBr.



$$k_{sp} = s * (0.1 + 2s)^2$$

يمكن حل المعادلة وإيجاد قيمة  $s$  وذلك بفرض أن  $0.1 \gg 2s$

$$s = 6.6 * 10^{-4} \text{ M}$$

ومن الجدير بالذكر أن الذوبانية تساوي تركيز ال  $Pb^{2+}$ .

$$[Pb^{2+}] = s = 6.6 * 10^{-4} \text{ M}$$

والفرضية بالطبع صحيحة ، حيث ان الخطأ النسبي لا يكاد يذكر (حوالي 1.32%) ، وعليه فإن الذوبانية كما هو واضح في المسألة تقل في وجود الأيون المشترك (قارن النتيجة مع المثال الذي سبقه)

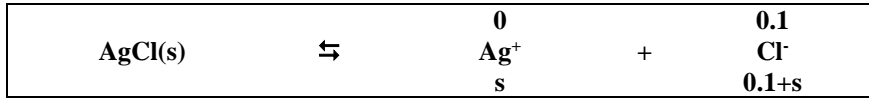
وهذا الجزء من المسألة يكافئ تماماً عدداً من المسائل ، مثل:

1. Find the concentration of  $[Pb^{2+}]$  and  $[Br^-]$  in the solution resulting from mixing 10 mL of 0.1 M  $Pb(NO_3)_2$  with 10 mL of 0.4 M NaBr (neglecting the divers ion effect).

ولننظر إلى مثال آخر:

**Find the solubility of AgCl (FW = 143 g/mol,  $k_{sp} = 1 \cdot 10^{-10}$ ) in presence of 0.1 M NaCl. Report the solubility in g/L.**

نبدأ ببناء الجدول ، كالتالي:



$$k_{sp} = s * (0.1 + s)$$

يمكن حل المعادلة وإيجاد قيمة  $s$  وذلك بفرض أن  $0.1 \gg s$

$$s = 1 * 10^{-9} M$$

ومن الجدير بالذكر أن الذوبانية تساوي تركيز ال  $Ag^+$ .

$$[Ag^+] = s = 1 * 10^{-9} M$$

والفرضية بالطبع صحيحة ، حيث ان الخطأ النسبي لا يكاد يذكر ، وعليه فإن الذوبانية كما هو واضح في المسألة تقل بشكل كبير جداً في وجود الأيون المشترك (قارن النتيجة مع المثال الأول)

$$s = 1 * 10^{-9} M$$

ومن الممكن التحويل من مولارية إلى (g/L) وذلك بضرب المولارية في ال  $FW$ .

$$s = [Ag^+] = 1 * 10^{-9} * 143 = 1.43 * 10^{-7} \text{ g/L}$$

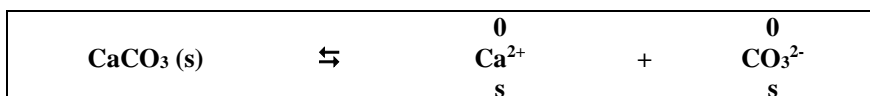
وهذا الجزء من المسألة يكافئ تماماً عدداً من المسائل ، مثل:

1. Find the concentration of dissolved AgCl in the solution resulting from mixing 10 mL of 0.1 M AgNO<sub>3</sub> with 20 mL of 0.1 M NaCl (neglecting the divers ion effect).

ثالثاً: الذوبانية في المحاليل التي تحتوي على أيونات مختلفة (*Diverse ions*)

تذكر أن المقصود بالأيونات المختلفة تلك الأيونات الناشئة عن الأملاح الأيونية قوية التفكك في الماء والمتكونة أصلاً من حمض قوي وقاعدة قوية ، وما يجعلها مختلفة أنها لا تشبه الأيونات الناشئة عن اتزان المادة شحيحة الذوبان في الماء ، فمثلاً الـ *AgCl* شحيح الذوبان في الماء وعليه كمية قليلة من الـ *Ag<sup>+</sup>* و *Cl<sup>-</sup>* تكون ذائبة في الماء عند الاتزان ، وعليه فإن أيونات الـ *Na<sup>+</sup>* و *NO<sub>3</sub><sup>-</sup>* و *ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>* وما شابه تعتبر أيونات مختلفة عن أيونات الراسب للمادة.

**Find the solubility of CaCO<sub>3</sub> (k<sub>sp</sub> = 3.4\*10<sup>-9</sup>) in a solution of NaCl where f<sub>Ca<sup>2+</sup></sub>, f<sub>CO<sub>3</sub><sup>2-</sup></sub> are 0.83 and 0.79, respectively. Compare the calculated solubility with the solubility in pure water.**



$$k_{sp} = a_{CO_3^{2-}} * a_{Ca^{2+}}$$

$$a_i = f_i C_i$$

يمكن حل المعادلة وإيجاد قيمة  $s$

$$K_{sp} = (s * f_{CO_3^{2-}}) * (s * f_{Ca^{2+}})$$

$$3.4 * 10^{-9} = s^2 * 0.83 * 0.79$$

$$s = 7.2 * 10^{-5} \text{ M}$$

ومن الممكن إيجاد الذوبانية في الماء النقي ، حيث لا وجود للأيونات الغريبة ، وبالتالي فإن  $f_{Ca^{2+}} = f_{CO_3^{2-}} = 1$  ، ومن ثم يمكن كتابة ثابت الاتزان كما يلي:

$$3.4 * 10^{-9} = s * s$$

$$s = 5.8 * 10^{-5} \text{ M}$$

ومن الممكن حساب نسبة الزيادة في الذوبانية في حالة وجود الأيونات المختلفة ، كما يلي:

$$\% \text{increase in solubility} = \frac{\text{solubility in presence of diverse ions} - \text{solubility in water}}{\text{solubility in water}} * 100\%$$

$$\% \text{increase in solubility} = \frac{7.2 * 10^{-5} - 5.8 * 10^{-5}}{5.8 * 10^{-5}} * 100\% = 23.5\%$$

وهذه الزيادة في الذوبانية تعتبر نسبياً زيادة مهمة وكبيرة.

وهذا الجزء من المسألة يكافئ تماماً عدداً من المسائل ، مثل:

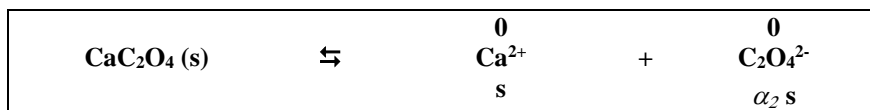
1. Find the concentration of dissolved  $\text{CaCO}_3$  in the solution resulting from mixing 10 mL of 0.1 M  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  with 10 mL of 0.1 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , in presence of NaCl, where  $f_{\text{Ca}^{2+}}$ ,  $f_{\text{CO}_3^{2-}}$  are 0.83 and 0.79, respectively.

رابعاً: الذوبانية في وجود حمض (At low pH)

الأحماض تزيد الذوبانية للأملاح شحيحة الذوبان في الماء والتي يكون الشق القاعدي فيها أساساً من حمض ضعيف ، مثل  $\text{AgCN}$ ,  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CuS}$  ، وغيرها ، وببساطة لأن وجود الحمض يسمح للشق القاعدي في  $\text{NiCO}_3$  ، الملح بإعادة تكوين الحمض الضعيف ، مما يزيد من الذوبانية.

مثال:

Find the solubility of  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  ( $k_{sp} = 2.3 \cdot 10^{-9}$ ) in presence of an acid solution where  $\alpha_2$  is 0.057, and compare it to the solubility in pure water.



من المعلوم أن ال  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  تتفاعل مع الحمض لتعطي  $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]$  بينما يتبقى جزء فقط منها على صورة  $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$  ، وهذا الجزء يعادل  $\alpha_2 s$ .

$$k_{sp} = s * \alpha_2 s$$

يمكن حل المعادلة وإيجاد قيمة  $s$ :

$$2.3 \cdot 10^{-9} = s^2 * 0.057$$

$$s = 2.0 * 10^{-4} \text{ M}$$

ومن الممكن إيجاد الذوبانية في الماء النقي ، وذلك بكتابة ثابت الاتزان كما يلي:

$$2.3 * 10^{-9} = s * s$$

$$s = 4.8 * 10^{-5} \text{ M}$$

ومن الممكن حساب نسبة الزيادة في الذوبانية في حالة وجود الأيونات المختلفة ، كما يلي:

$$\%increase \text{ in solubility} = \frac{\text{solubility in presence of diverse ions} - \text{solubility in water}}{\text{solubility in water}} * 100\%$$

$$\%increase \text{ in solubility} = \frac{2.0 * 10^{-4} - 4.8 * 10^{-5}}{4.8 * 10^{-5}} * 100\% = > 300\%$$

وهذه الزيادة في الذوبانية تعتبر كبيرة جداً.

وهذا الجزء من المسألة يكافئ تماماً عدداً من المسائل ، مثل:

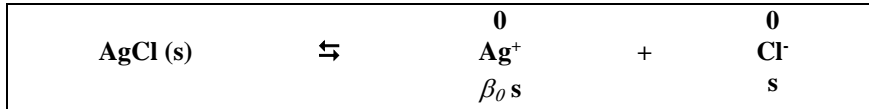
Find the concentration of dissolved  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  resulting from mixing 10 mL of 0.1 M  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  with 10 mL of 0.1 M  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , in presence of an acid solution, where  $\alpha_2$  is 0.057, and compare it to the solubility in pure water.



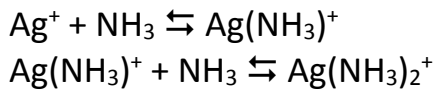
### خامساً: الذوبانية في وجود *Complexing agent*

عادة ما يتكون الملح من شق حامضي (مصدره القاعدة) وشق قاعدي (مصدره الحمض) ، والشق الحامضي (*metal ion*) بالطبع قد يتفاعل مع *complexing agent (ligand)* مناسب لتكوين *complex* ، لذلك يتم استهلاك كمية من ال *metal ions* في التفاعل مع ال *ligands* ، مما يعني أن كمية ال *free metal ion* ستكون أقل ، أو بمعنى آخر فإنها ستساوي  $\beta_0 S$  ، وهو ما يجب الانتباه له عند كتابة معادلة الاتزان. مثال:

Find the solubility of AgCl ( $k_{sp} = 1 \cdot 10^{-10}$ ) in a 0.1M  $\text{NH}_3$  solution, where  $\beta_0$  is  $4 \cdot 10^{-6}$ . Compare the result with the solubility in pure water.



كما نعلم فإن ال  $\text{Ag}^+$  الذائب يتفاعل مع الأمونيا ، وبالتالي يستمر ال  $\text{AgCl}$  بالذوبان ، حتى الوصول إلى الإتزان ، وعليه فإن تركيز ال  $\text{Ag}^+$  عند الاتزان إنما هو جزء من  $s$  أو بالأحرى  $\beta_0 s$ :



$$K_{sp} = s \cdot \beta_0 s$$

يمكن حل المعادلة وإيجاد قيمة  $s$

$$1 \cdot 10^{-10} = s^2 \cdot 4 \cdot 10^{-6}$$

$$s = 5.0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

ومن الممكن إيجاد الذوبانية في الماء النقي ، وذلك بكتابة ثابت الاتزان كما يلي:

$$1 * 10^{-10} = s * s$$

$$s = 1 * 10^{-5} \text{ M}$$

ومن الممكن حساب نسبة الزيادة في الذوبانية في حالة وجود الأيونات المختلفة ، كما يلي:

$$\% \text{increase in solubility} = \frac{\text{solubility in presence of diverse ions} - \text{solubility in water}}{\text{solubility in water}} * 100\%$$

$$\% \text{increase in solubility} = \frac{5.0 * 10^{-3} - 1 * 10^{-5}}{1 * 10^{-5}} * 100\% \\ = \text{very large}$$

وهذه الزيادة في الذوبانية تعتبر كبيرة جداً.

وهذا الجزء من المسألة يكافئ تماماً عدداً من المسائل ، مثل:

1. Find the concentration of dissolved AgCl resulting from mixing 10 mL of 0.1 M AgNO<sub>3</sub> with 10 mL of 0.1 M NaCl in an ammonia solution where  $\beta_0 = 4 * 10^{-6}$ .

ومما سبق يتضح أن الذوبانية:

1. تقل في وجود الأيون المشترك
2. تزداد في وجود ال *Diverse ions*
3. تزداد في وجود حمض (as the pH is lowered)
4. تزداد في وجود *Complexing agent (ligand)*

## الفصل السادس: معايرات الترسيب

أما معايرات الترسيب ، فهي بشكل أساسي تقتصر على معايرات الـ  $Ag^+$  مع  $Cl^-$  ،  $Br^-$  ،  $I^-$  ،  $SCN^-$  . وهناك ثلاثة طرق لهذا النوع من المعايرات هم:

### 1. طريقة Mohr

وفيها يتم استخدام الـ  $K_2CrO_4$  ككاشف ، ولا بد من إجراء عملية المعايرة في وسط متعادل ، كون معايرات الفضة لا تصلح في الوسط القاعدي نظراً لتكون الـ  $AgOH$  ، بينما يتحول الكاشف إلى  $K_2Cr_2O_7$  في الوسط الحمضي. وتعتبر المعايرة معايرة مباشرة ، حيث يتم عادة معايرة محلول كلورايد مجهول التركيز باستخدام محلول قياسي من الـ  $AgNO_3$ .

Find the concentration of chloride in a 10 mL solution if it requires 12.68 mL of 0.1033 M  $AgNO_3$  to reach the red color of  $Ag_2CrO_4$ .

الحل بسيط ، ونستخدم مفهوم الـ  $mmol$  حيث أن الـ  $Cl^-$  يتفاعل مع الـ  $Ag^+$  بنسبة 1:1.

$$mmol Cl^- = mmol Ag^+$$

$$M_{Cl^-} * V_{Cl^-} = M_{Ag^+} * V_{Ag^+}$$

$$M_{Cl^-} = 0.131 M$$

### 2. طريقة Fajan

وفي هذه الطريقة يتم استخدام الـ *fluorescein* أو أحد مشتقاته ككاشف (*Adsorption indicator*) وذلك في وسط قليل القاعدية ( $pH \sim 8$ ) في حالة استخدام الـ *fluorescein* بينما يمكن استخدام وسط أكثر حامضية إذا تم استخدام أحد المشتقات مثل الـ *eosin*

ككاشف. المهم أن يحمل الكاشف شحنة سالبة في الوسط (مع الأخذ بعين الاعتبار عدم جواز استخدام وسط قاعدي بتاتاً وذلك في جميع معايرات الفضة). وهذا النوع من المعايرات أيضاً يعتبر معايرة مباشرة ، ويتبع نفس المثال أعلاه في الحسابات ، حيث يتحول لون الكاشف من الأصفر المخضر إلى الأحمر.

### 3. طريقة Volhard

وهي معايرة غير مباشرة ، تتم خلالها إضافة كمية زائدة من الـ  $AgNO_3$  إلى محلول الكلورايد (مثلاً) ومن ثم يتم معايرة الزيادة من الـ  $AgNO_3$  باستخدام محلول قياسي من الـ  $SCN^-$  وذلك في وجود الكاشف  $Fe^{3+}$  الذي يتحول لونه من اللون الأصفر إلى الأحمر عند نقطة النهاية. ولا بد من أخذ عدة احتياطات لهذا النوع من المعايرات ، وأهمها:

(a) يجب أن يكون الوسط حامضياً ، لأن الكاشف يكون الهيدروكسيد حتى في الوسط المتعادل (في الحقيقة ، يجب استخدام  $pH$  أقل من 2).

(b) يجب ترشيح المحلول قبل عمل الـ *back titration* وذلك لأن الـ  $AgSCN$  أقل ذائبية من الـ  $AgCl$  وبالتالي فمن الممكن أن يتفاعل الـ  $SCN^-$  مع الـ  $AgCl$  المتكون في الخطوة الأولى ، مما يجعل الحسابات الكمية غير صحيحة. ومن الممكن بدلاً من عملية الترشيح إضافة مادة عضوية لا تمتزج بالماء مثل الـ *nitrobenzene* وذلك للمحلول الذي يحتوي على الراسب ، بغرض عزله عن الـ  $SCN^-$ .

(c) يفضل عمل *blank titration* لأن لون الكاشف شديد الصفرة ، قد يجعل رؤية التغير في اللون عند نقطة النهاية صعباً.

والآن لننظر في حل مسألة حسابية باستخدام هذه الطريقة:

**A 10 mL of a chloride sample was treated with 15 mL of 0.1 M AgNO<sub>3</sub>. The excess silver was titrated with 0.06 M SCN<sup>-</sup> requiring 5.44 mL to reach the red Fe(SCN)<sup>2+</sup> end point. Find the concentration of chloride (AW = 35.5 g/mol) in g/L.**

mmol Ag<sup>+</sup> reacted = mmol Ag<sup>+</sup> taken - mmol Ag<sup>+</sup> back-titrated

mmol Ag<sup>+</sup> reacted = mmol Cl<sup>-</sup>

mmol Ag<sup>+</sup> back-titrated = mmol SCN<sup>-</sup>

mmol Cl<sup>-</sup> = 0.1\*15 - 0.06\*5.44 = 1.174

M<sub>Cl<sup>-</sup></sub> = 1.174/10 = 0.1174 M

g/L Cl<sup>-</sup> = 0.1174 x 35.5 = 4.17 g



## الفصل السابع: المعايرات التي يتم خلالها تكوين *Complexes*

### (*Complexometric titrations*)

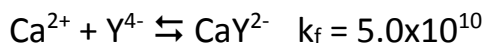
ال *complex* هو عبارة عن مركب يتكون من تفاعل *metal ion* مع *ligand* واحد أو أكثر. ويعتبر تفاعل ال *metal ions* مع ال *EDTA* من أهم التفاعلات التي يتم دراستها في هذا الموضوع. ومن الأهمية بمكان أن نعلم أن ال *formation constant* لهذه التفاعلات دائماً يكون كبيراً للغاية ، بمعنى أنه يتم اعتبار التفاعل كيميائياً ، إلا من كمية قليلة من المتفاعلات. ولحل أي مسألة من هذا النوع يجب أن نأخذ بعين الاعتبار ما يلي:

1. يتم كتابة التفاعل دائماً (سواء كان كيميائياً أو تفاعل إتران) على صورة تفاعل تكوين ، بمعنى أن ال *Complex* يكون دائماً على اليمين.
2. لأن ال  $EDTA (Y^-)$  تتجزأ بحسب ال pH فإنه دائماً يكون موجود جزء معين منها على هذه الصورة ، ويساوي  $\alpha_4 C_Y$  ، وبذلك فإن تفكك ال *complex* لا ينشأ عنه كميات متساوية من ال *metal ion* و ال  $Y^{4-}$ .
3. في تفاعلات معايرة *metal ion* مع ال *EDTA* دائماً تكون أول خطوة كمية كما هو الحال في جميع المعايرات (*quantitative*) وذلك لحساب المتبقي والمتكون ، ومن ثم ننتقل إلى خطوة الاتزان لحساب التراكيز الفعلية للمتبقي والمتكون.

والآن لننظر إلى المسألة التالية:

Find pCa in a 100 mL solution of 0.10 M  $Ca^{2+}$  at pH 10 after addition of 0, 25, 50, 100, 150, and 200 mL of 0.10 M EDTA.  $\alpha_4$  at pH 10 is 0.35.  $k_f = 5 \times 10^{10}$

نتذكر دائماً أن الـ EDTA تتفاعل مع الـ metal ions بنسبة 1:1 ، كما يلي:



أولاً: عند إضافة 0 mL من الـ EDTA

ليس هناك أي تغيير على تركيز الكالسيوم حيث يبقى تركيزه كما هو:

$$[\text{Ca}^{2+}] = 0.10 \text{ M}$$

$$\text{pCa} = 1.00$$

ثانياً: عند إضافة 25 mL من الـ EDTA

بداية ، ننظر في التفاعل الكمي:

10		2.5		0
$\text{Ca}^{2+}$	+	$\text{Y}^{4-}$	$\rightarrow$	$\text{CaY}^{2-}$
7.5		0		2.5
7.5/125		0		2.5/125

ومن ثم ، نقوم بحساب التراكيز الفعلية

7.5/125		0		2.5/125
$\text{Ca}^{2+}$	+	$\text{Y}^{4-}$	$\rightleftharpoons$	$\text{CaY}^{2-}$
$(7.5/125) + x$		$\alpha_4 x$		$(2.5/125) - x$

$$5 \times 10^{10} = \frac{(0.02 - x)}{((0.06 + x) * \alpha_4 x)}$$

نفترض ان  $x \gg \gg 0.02$  ، وبحل المعادلة نحصل على قيمة  $x$ :

$$x = 1.9 \times 10^{-11}$$

ومن الواضح أن الفرضية صحيحة ، حيث أن قيمة الخطأ النسبي لا تكاد تذكر ، وهذا يعني:

$$[\text{Ca}^{2+}] = 0.06 + 1.9 \times 10^{-11} = 0.06 \text{ M}$$

$$\text{pCa} = 1.22$$

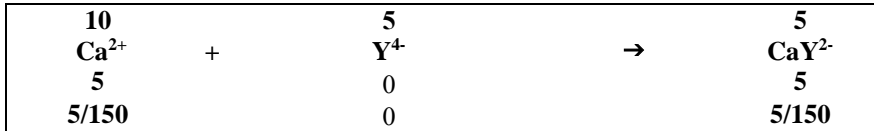
وهذا الجزء من المسألة يكافئ تماماً عدداً من المسائل ، منها:



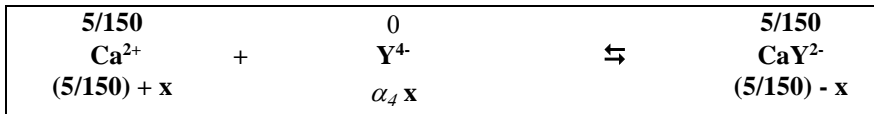
1. Find the concentrations of  $\text{Ca}^{2+}$  in solution at equilibrium resulting from mixing 50 mL of 0.200 M  $\text{Ca}^{2+}$  with 50 mL of 0.05 M EDTA adjusted to pH 10.  $\alpha_4$  at pH 10 is 0.35.  $k_f = 5.0 \times 10^{10}$
2. Find the concentrations of  $\text{Ca}^{2+}$  in solution at equilibrium resulting from mixing 100 mL of 0.100 M  $\text{Ca}^{2+}$  with 50 mL of 0.05 M EDTA adjusted to pH 10.  $\alpha_4$  at pH 10 is 0.35.  $k_f = 5.0 \times 10^{10}$

ثالثاً: عند إضافة 50 mL من ال EDTA

بداية ، ننظر في التفاعل الكمي:



ومن ثم ، نقوم بحساب التراكيز الفعلية



$$5 \times 10^{10} = \frac{\left(\frac{5}{150}\right) - x}{\left(\frac{5}{150}\right) + x} \cdot \alpha_4 x$$

نفترض ان  $x \gg \left(\frac{5}{150}\right)$  ، وبحل المعادلة نحصل على قيمة  $x$ :

$$x = 5.7 \times 10^{-11}$$

ومن الواضح أن الفرضية صحيحة ، حيث أن قيمة الخطأ النسبي لا تكاد تذكر ، وهذا يعني:

$$[\text{Ca}^{2+}] = 0.033 + 5.7 \times 10^{-11} = 0.033 \text{ M}$$

$$pCa = 1.48$$

وهذا الجزء من المسألة يكافئ تماماً عدداً من المسائل ، منها:

1. Find the concentrations of  $Ca^{2+}$  in solution at equilibrium resulting from mixing 50 mL of 0.200 M  $Ca^{2+}$  with 100 mL of 0.05 M EDTA adjusted to pH 10.  $\alpha_4$  at pH 10 is 0.35.  $k_f = 5.0 \times 10^{10}$
2. Find the concentrations of  $Ca^{2+}$  in solution at equilibrium resulting from mixing 100 mL of 0.100 M  $Ca^{2+}$  with 50 mL of 0.1 M EDTA adjusted to pH 10.  $\alpha_4$  at pH 10 is 0.35.  $k_f = 5.0 \times 10^{10}$

رابعاً: عند إضافة 100 mL من ال EDTA

بداية ، ننظر في التفاعل الكمي:

10		10		0
$Ca^{2+}$	+	$Y^{4-}$	$\rightarrow$	$CaY^{2-}$
0		0		10
0		0		10/200

ومن ثم ، نقوم بحساب التراكيز الفعلية

0		0		0.05
$Ca^{2+}$	+	$Y^{4-}$	$\rightleftharpoons$	$CaY^{2-}$
x		$\alpha_4 x$		0.05 - x

$$5 \times 10^{10} = \frac{(0.05 - x)}{(x) * \alpha_4 x}$$

نفترض ان  $x \gg \gg (0.05)$  ، وبحل المعادلة نحصل على قيمة x:

$$x = 1.7 \times 10^{-6} M$$

ومن الواضح أن الفرضية صحيحة ، حيث أن قيمة الخطأ النسبي لا تكاد تذكر ، وهذا يعني:

$$[\text{Ca}^{2+}] = 1.7 \times 10^{-6} \text{ M}$$

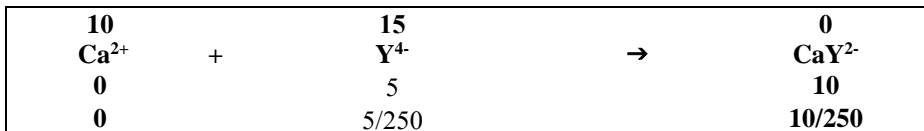
$$\text{pCa} = 5.77$$

وهذا الجزء من المسألة يكافئ تماماً عدداً من المسائل ، مثل:

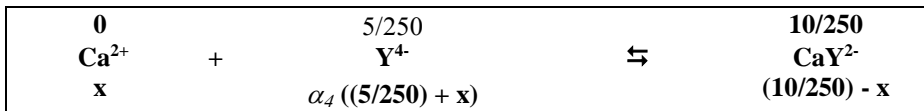
1. Find the pCa in a solution resulting from mixing equal volumes of 0.1 M  $\text{CaCl}_2$  and 0.1 M EDTA at pH 10.  $\alpha_4$  at pH 10 is 0.35.  $k_f = 5.0 \times 10^{10}$
2. Calculate the pCa of a solution at pH 10 after addition of 100 mL of 0.10 M  $\text{Ca}^{2+}$  to 100 mL of 0.10 M EDTA.  $\alpha_4$  at pH 10 is 0.35.  $k_f = 5.0 \times 10^{10}$

**خامساً: عند إضافة 150 mL من ال EDTA**

بداية ، ننظر في التفاعل الكمي:



ومن ثم ، نقوم بحساب التراكيز الفعلية



$$5 \times 10^{10} = \frac{((\frac{10}{250}) - x)}{(x) * \alpha_4 ((\frac{5}{250}) + x)}$$

نفترض ان  $x \gg \gg (\frac{5}{250})$  ، وبحل المعادلة نحصل على قيمة x:

$$x = 1.1 \times 10^{-10}$$

ومن الواضح أن الفرضية صحيحة ، حيث أن قيمة الخطأ النسبي لا تكاد تذكر ، وهذا يعني:

$$[\text{Ca}^{2+}] = 1.1 \times 10^{-10} \text{ M}$$

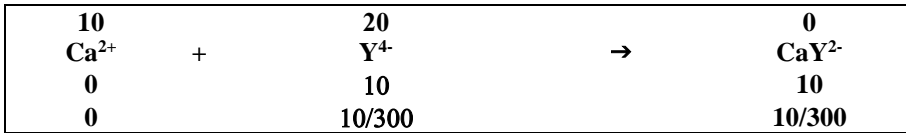
$$\text{pCa} = 9.95$$

وهذا الجزء من المسألة يكافئ تماماً عدداً من المسائل ، مثل:

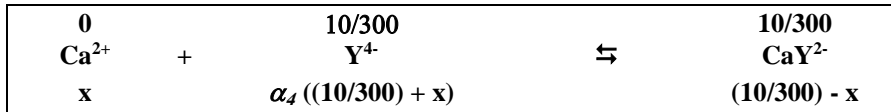
1. Find the pCa in a solution resulting from mixing equal volumes of 0.1 M  $\text{CaCl}_2$  and 0.15 M EDTA at pH 10.  $\alpha_4$  at pH 10 is 0.35.  $k_f = 5.0 \times 10^{10}$
2. Calculate the pCa of a solution at pH 10 after addition of 100 mL of 0.10 M  $\text{Ca}^{2+}$  to 150 mL of 0.10 M EDTA.  $\alpha_4$  at pH 10 is 0.35.  $k_f = 5.0 \times 10^{10}$

سادساً: عند إضافة 200 mL من ال EDTA

بداية ، ننظر في التفاعل الكمي:



ومن ثم ، نقوم بحساب التراكيز الفعلية



$$5 \times 10^{10} = \frac{\left(\left(\frac{10}{300}\right) - x\right)}{(x) * \alpha_4 \left(\left(\frac{10}{300}\right) + x\right)}$$

نفترض ان  $x \gg \left(\frac{10}{300}\right)$  ، وبحل المعادلة نحصل على قيمة x:

$$x = 5.7 \times 10^{-11}$$

ومن الواضح أن الفرضية صحيحة ، حيث أن قيمة الخطأ النسبي لا تكاد تذكر ، وهذا يعني:

$$[\text{Ca}^{2+}] = 5.7 \times 10^{-11} \text{M}$$

$$\text{pCa} = 10.24$$

وهذا الجزء من المسألة يكافئ تماماً عدداً من المسائل ، مثل:

1. Find the pCa in a solution resulting from mixing equal volumes of 0.1 M  $\text{CaCl}_2$  and 0.2 M EDTA at pH 10.  $\alpha_4$  at pH 10 is 0.35.  $k_f = 5.0 \times 10^{10}$
2. Calculate the pCa of a solution at pH 10 after addition of 50 mL of 0.20 M  $\text{Ca}^{2+}$  to 200 mL of 0.10 M EDTA.  $\alpha_4$  at pH 10 is 0.35.  $k_f = 5.0 \times 10^{10}$

ومن الممكن النظر أيضاً في بعض المسائل الخاصة بتكوين complexes لدراسة كيفية الحصول على التركيزات عند الاتزان ، وبديهي أن الحسابات تمر بخطوتين:

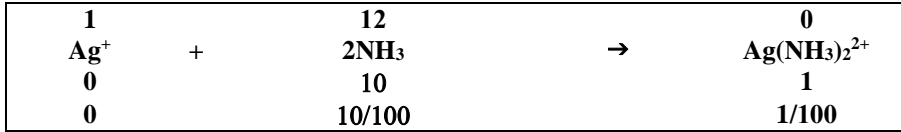
(a) خطوة كمية يتم خلالها حساب المتكون والمتبقي من ال mmols ، وهي تقريبية.

(b) خطوة الاتزان ، ومنها يتم حساب التركيزات الفعلية.

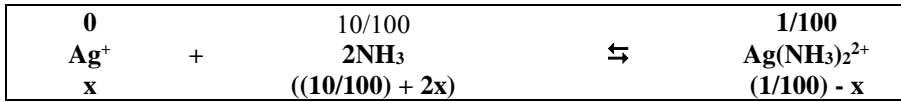
أنظر إلى المثال التالي:

**Calculate the concentration of silver ion in solution when 20 mL of 0.05 M  $\text{Ag}^+$  are mixed with 80 mL of 0.15 M  $\text{NH}_3$  solution.  $K_{f1} = 2.5 \times 10^3$ ,  $k_{f2} = 1.0 \times 10^4$**

بداية ، ننظر في التفاعل الكمي:



ومن ثم ، نقوم بحساب التراكيز الفعلية



$$k_f = k_{f1} * k_{f2} = 2.5 * 10^7$$

$$2.5 * 10^7 = \frac{((\frac{1}{100}) - x)}{(x) * ((\frac{10}{100}) + 2x)^2}$$

نفترض ان  $x \gg \gg (\frac{1}{100})$  ، وبحل المعادلة نحصل على قيمة x:

$$x = 4 * 10^{-8}$$

ومن الواضح أن الفرضية صحيحة ، حيث أن قيمة الخطأ النسبي لا تكاد تذكر ، وهذا يعني:

$$[\text{Ag}^+] = 4 * 10^{-8} \text{M}$$

ومن الممكن طبعاً حل المسألة مباشرة بإيجاد قيمة  $\beta_0$  ومن ثم إيجاد تركيز الـ  $\text{Ag}^+$ .

$$\beta_0 = 1 / ( 1 + k_{f1} [\text{NH}_3] + K_{f1} k_{f2} [\text{NH}_3]^2)$$

عند التعويض بقيم  $k_{f1}$  و  $k_{f2}$  وتركيز الأمونيا المتوفر بعد التفاعل (0.1 M) فإن قيمة الـ  $\beta_0$  المحسوبة هي:

$$\beta_0 = 4 * 10^{-6}$$

ومنها يمكن إيجاد  $[\text{Ag}^+]$  ، حيث:

$$[Ag^+] = \beta_0 * C_{Ag}$$

$$[Ag^+] = 4 * 10^{-6} * \frac{0.05 * 20}{(80 + 20)} = 4 * 10^{-8} \text{ M}$$

ومن الممكن النظر في عدد من المسائل التي لها نفس الحل ، ومنها:

1. Calculate the concentration of the different ion species of silver for 0.010 M  $Ag^+$  in a 0.12 M  $NH_3$  solution.  $K_{f1} = 2.5 \times 10^3$ ,  $k_{f2} = 1.0 \times 10^4$  .

ومسألة أخرى تتبع نفس طريقة الحل:

2. Calculate the concentration of the of silver ion in a solution at equilibrium of  $AgCl$  in a 0.1 M  $NH_3$  solution.  $K_{f1} = 2.5 \times 10^3$ ,  $k_{f2} = 1.0 \times 10^4$  .

أيضاً ، يمكن النظر إلى عدد من المسائل المباشرة ، وجميعها تتبع الشكل التالي:

**Silver ion forms a stable 1:1 complex with trien. Calculate the silver ion concentration at equilibrium when 25 mL of 0.010 M silver nitrate is added to 50 mL of 0.015 M trien.  $K_f = 5.0 \times 10^7$**

والحل بسيط للغاية حيث ننظر بداية في التفاعل الكمي:

0.25		0.75		0
$Ag^+$	+	trien	→	$Ag(trien)^+$
0		0.50		0.25
0		0.50/75		0.25/75

ومن ثم ، نقوم بحساب التراكيز الفعلية من الاتزان:

0 Ag <sup>+</sup> x	+	0.50/75 trien ((0.50/75) + x)	⇌	0.25/75 Ag(trien) <sup>+</sup> (0.25/75) - x
---------------------------	---	-------------------------------------	---	--

$$5 * 10^7 = \frac{\left(\left(\frac{0.25}{75}\right) - x\right)}{(x) * \left(\left(\frac{0.50}{75}\right) + x\right)}$$

نفترض ان  $x \gg \left(\frac{0.25}{75}\right)$  ، وبحل المعادلة نحصل على قيمة  $x$ :

$$x = 1 \times 10^{-8}$$

ومن الواضح أن الفرضية صحيحة ، حيث أن قيمة الخطأ النسبي لا تكاد تذكر ، وهذا يعني:

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

ومن الممكن أيضاً النظر في العديد من المسائل التي لها نفس الحل تماماً:

1. Silver ion forms a stable 1:1 complex with trien.  
Calculate the silver ion concentration at equilibrium when 5 mL of 0.05 M silver nitrate is added to 10 mL of 0.075 M trien.  $K_f = 5.0 \times 10^7$ .
2. Silver ion forms a stable 1:1 complex with trien.  
Calculate the silver ion concentration at equilibrium when 50 mL of 0.05 M silver nitrate is added to 100 mL of 0.075 M trien.  $K_f = 5.0 \times 10^7$ .



## الفصل الثامن: تفاعلات ومعايير الأكسدة والاختزال

تفاعلات الأكسدة والاختزال - كما هو معلوم - هي التفاعلات التي يتغير فيها ال oxidation number لبعض الذرات على جانبي التفاعل ، أو هي التفاعلات التي يتم خلالها انتقال الكترونات. ومن المعلوم أيضاً أن الأكسدة هي عملية يتم خلالها فقد الكترونات (أو زيادة في ال oxidation number) ، بينما الاختزال هو عكس ذلك. ومن أهم المعادلات المستخدمة في الحسابات الخاصة بهذا النوع من التفاعلات والمعايير ما يسمى بمعادلة Nernst ، حيث:

$$E = E^0 - \frac{0.0592}{n} \log k$$

حيث أن:

E: electrode potential

$E^0$ : standard reduction potential

n: number of electrons

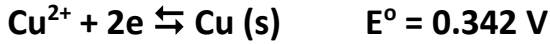
k: equilibrium constant  $\left(\frac{[reduced]}{[oxidized]}\right)$

0.0592: the result of dividing the gas constant by Faraday constant at 298K.

والآن ، لننظر في كيفية استخدام معادلة Nernst لعمل بعض الحسابات:

Calculate the electrode potential for the half-cell below if the solution contains 0.500 M  $\text{Cu}^{2+}$ .

The half-cell reaction is:



$$E = E^{\circ} - \frac{0.0592}{n} \log k$$

$$E = 0.342 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[\text{Cu(s)}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

$$E = 0.342 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{0.5} = 0.333 \text{ V}$$

ولننظر في مسألة أخرى:

Calculate the electrode potential of a half-cell containing 0.200 M  $\text{KMnO}_4$  and 0.500 M  $\text{MnCl}_2$  at pH 0.



At pH = 0,  $[\text{H}^+] = 1 \text{ M}$

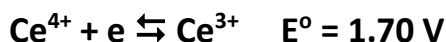
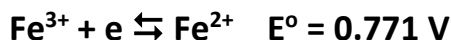
$$E = E^{\circ} - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}$$

$$E = 1.51 - \frac{0.0592}{5} \log \frac{0.5}{0.2 * (1)^8} = 1.48 \text{ V}$$

والآن ، لننظر في حل مسألة معايرة ، بحيث تكون النسبة بين المتفاعلات

1:1

Find the potential of a 50 mL of a 0.10 M  $Fe^{2+}$  solution after addition of 0, 25, 35, 50, 60, and 100 mL of 0.1 M  $Ce^{4+}$ .



أولاً: عند إضافة 0 mL of  $Ce^{4+}$

لا يوجد في المحلول سوى  $Fe^{2+}$  وبالتالي نستخدم معادلة Nernst ونحاول إيجاد جهد القطب (electrode potential) باستخدام نصف التفاعل الخاص بال Fe :

$$E = E^{\circ} - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$

$$E = 0.771 - \frac{0.0592}{1} \log \frac{0.1}{0} = -\infty \text{ V}$$

وهي نتيجة غير معقولة لأنها تعني أن ال  $Fe^{2+}$  يعتبر مادة مختزلة قوية جداً جداً ، لكن من المعروف علمياً أن ال  $Fe^{2+}$  عامل مختزل ضعيف. وهذا يؤكد أنه ليس من الصواب استخدام معادلة Nernst لحساب جهد القطب في غياب أي  $Fe^{3+}$  . وفي الحقيقة فإن استخدام جهاز قياس الفولت يعطي قيمة معقولة لجهد القطب ، وهو ما يؤكد وجود كمية صغيرة جداً من ال  $Fe^{3+}$  ، ربما من تأكسد ال  $Fe^{2+}$  عن طريق الهواء ، أو لوجود بعض الشوائب من ال  $Fe^{3+}$  في الملح الذي تم استخدامه لتحضير محلول ال  $Fe^{2+}$  . المهم هنا أننا لا نستطيع استخدام معادلة Nernst عندما يكون تركيز أحد مكونات التفاعل صفراً.

## ثانياً: عند إضافة 25 mL of Ce<sup>4+</sup>

بداية ، ننظر في التفاعل الكمي:

5		2.5		0		0
Fe <sup>2+</sup>	+	Ce <sup>4+</sup>	→	Fe <sup>2+</sup>	+	Ce <sup>3+</sup>
2.5		0		2.5		2.5
2.5/75		0		2.5/75		2.5/75

ومن ثم ، نقوم بحساب جهد القطب باستخدام معادلة ال  $Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$  ، مع العلم أنه لا يمكن استخدام معادلة ال  $Ce^{4+} + e \rightleftharpoons Ce^{3+}$  لأن تركيز ال  $Ce^{4+}$  يساوي صفراً:

$$E = E^0 - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$

$$E = 0.771 - \frac{0.0592}{1} \log \frac{[(\frac{2.5}{75})]}{[(\frac{2.5}{75})]} = 0.771 V$$

## ثالثاً: عند إضافة 35 mL of Ce<sup>4+</sup>

بداية ، ننظر في التفاعل الكمي:

5		3.5		0		0
Fe <sup>2+</sup>	+	Ce <sup>4+</sup>	→	Fe <sup>2+</sup>	+	Ce <sup>3+</sup>
1.5		0		3.5		3.5
1.5/85		0		3.5/85		3.5/85

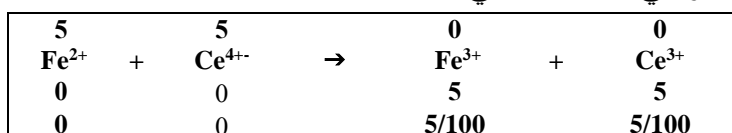
ومن ثم ، نقوم بحساب جهد القطب باستخدام معادلة ال  $Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$  ، حيث أنه لا يمكن استخدام معادلة ال  $Ce^{4+} + e \rightleftharpoons Ce^{3+}$  لأن تركيز ال  $Ce^{4+}$  يساوي صفراً:

$$E = E^0 - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$

$$E = 0.771 - \frac{0.0592}{1} \log \frac{[\frac{1.5}{75}]}{[\frac{3.5}{75}]} = 0.793 V$$

رابعاً: عند إضافة 50 mL of Ce<sup>4+</sup>

بداية ، ننظر في التفاعل الكمي:



ومن ثم ، نقوم بحساب جهد القطب ، لكن من الواضح أنه لا يمكننا استخدام معادلة ال (Fe<sup>3+</sup> + e ⇌ Fe<sup>2+</sup>) لأن تركيز ال Fe<sup>2+</sup> يساوي صفراً ، وأيضاً لا يمكننا استخدام معادلة ال (Ce<sup>4+</sup> + e ⇌ Ce<sup>3+</sup>) لأن تركيز ال Ce<sup>4+</sup> يساوي صفراً ، في هذه الحالة نعلم أنها نقطة التكافؤ ، ولا يمكن إيجاد جهد القطب إلا إذا قمنا بجمع المعادلتين:

$$E_{eq pt} = E_{Fe}^0 - \frac{0.0592}{1} \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$

$$E_{eq pt} = E_{Ce}^0 - \frac{0.0592}{1} \log \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}$$

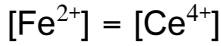
ومن أجل جمع المعادلتين نضرب طرفي كل معادلة في عدد الالكترونات ، وذلك كي نتمكن من الجمع الجبري للقيم اللوغاريتمية:

$$2E_{eq pt} = E_{Fe}^0 + E_{Ce}^0 - 0.0592 \log \frac{[Fe^{2+}][Ce^{3+}]}{[Fe^{3+}][Ce^{4+}]}$$

لكن كما نرى من نتيجة التفاعل عند هذه النقطة ، فإن:

$$[Fe^{3+}] = [Ce^{3+}] = 0.05 M$$

كما أن شرط الوصول إلى نقطة التكافؤ أن يكون:



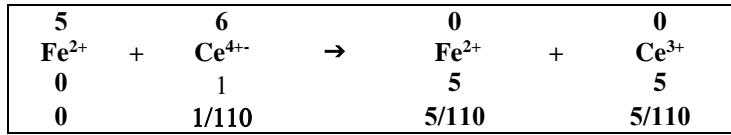
وعليه فإن:

$$\log \frac{[Fe^{2+}][Ce^{3+}]}{[Fe^{3+}][Ce^{4+}]} = \log 1 = 0$$

$$E_{eq pt} = \frac{E_{Fe}^0 + E_{Ce}^0}{2} = \frac{0.771 + 1.70}{2} = 1.24 V$$

خامساً: عند إضافة 60 mL of  $Ce^{4+}$

بداية ، ننظر في التفاعل الكمي:



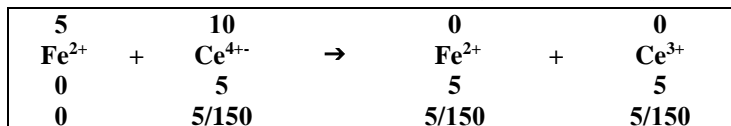
ومن ثم ، نقوم بحساب جهد القطب باستخدام معادلة ال  $Ce^{4+} + e \rightleftharpoons Ce^{3+}$  ، مع العلم أنه لا يمكن استخدام معادلة ال  $Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$  لأن تركيز ال  $Fe^{2+}$  في هذه الحالة يساوي صفراً:

$$E = E^0 - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}$$

$$E = 1.70 - \frac{0.0592}{1} \log \frac{[(\frac{5}{110})]}{[(\frac{1}{110})]} = 1.66 V$$

سادساً: عند إضافة 100 mL of  $Ce^{4+}$

بداية ، ننظر في التفاعل الكمي:



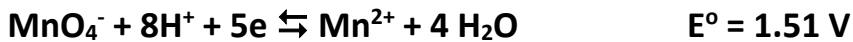
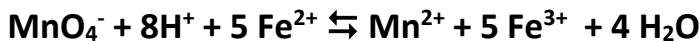
ومن ثم ، نقوم بحساب جهد القطب باستخدام معادلة الـ  $Ce^{4+} + e \rightleftharpoons Ce^{3+}$  كما سبق، حيث أنه لا يمكن استخدام معادلة الـ  $Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$  لأن تركيز الـ  $Fe^{2+}$  في هذه الحالة يساوي صفرًا:

$$E = E^0 - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}$$

$$E = 1.70 - \frac{0.0592}{1} \log \frac{[\frac{5}{150}]}{[\frac{5}{150}]} = 1.70 V$$

والآن ، لننظر في مسألة نسبة عدد مولات المتفاعلات فيها ليست 1:1 ، ولنتعرف على آلية حلها:

Find the electrode potential of a 50 mL of a 0.10 M solution of  $Fe^{2+}$  after addition of 0, 5, 8, 10, and 20 mL of 0.10 M  $KMnO_4$ , at pH 1.



أولاً: عند إضافة 0 mL of  $MnO_4^-$

لا يوجد في المحلول سوى  $Fe^{2+}$  وبالتالي نستخدم معادلة Nernst ونحاول إيجاد جهد القطب (electrode potential) باستخدام نصف التفاعل الخاص بالـ Fe :

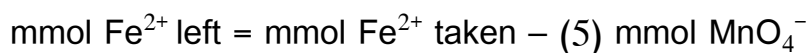
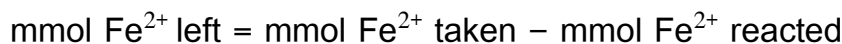
$$E = E^0 - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$

$$E = 0.771 - \frac{0.0592}{1} \log \frac{0.1}{0} = -\infty V$$

كما بينا سابقاً ، فإن النتيجة غير معقولة لأنها تعني أن ال  $Fe^{2+}$  يعتبر مادة مختزلة قوية جداً جداً ، لكن من المعروف علمياً أن ال  $Fe^{2+}$  عامل مختزل ضعيف. وهذا يؤكد أنه ليس من الصواب استخدام معادلة Nernst لحساب جهد القطب في غياب أي  $Fe^{3+}$  . ومن المؤكد وجود كمية قليلة جداً من ال  $Fe^{3+}$  ، ربما من تأكسد ال  $Fe^{2+}$  عن طريق الهواء ، أو لوجود بعض الشوائب من ال  $Fe^{3+}$  في الملح الذي تم استخدامه لتحضير محلول ال  $Fe^{2+}$  . المهم أن نتذكر أنه لا يمكننا استخدام معادلة Nernst عندما يكون تركيز أحد مكونات التفاعل صفراً.

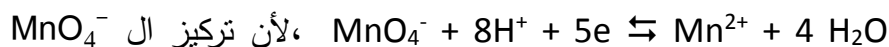
ثانياً: عند إضافة 5 mL of  $MnO_4^-$

بداية ، ننظر في التفاعل الكمي:



5	0.5		0	0	
5 $Fe^{2+}$	+ $MnO_4^-$	+ 8 $H^+$	→	5 $Fe^{2+}$	+ $Mn^{2+}$ + 4 $H_2O$
2.5	0			2.5	0.5
2.5/55	0			2.5/55	0.5/55

ومن ثم ، نقوم بحساب جهد القطب باستخدام معادلة ال  $Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$  ، مع العلم أنه لا يمكن استخدام معادلة ال:



يساوي صفراً:



$$E = E^0 - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$

$$E = 0.771 - \frac{0.0592}{1} \log \frac{[(\frac{2.5}{55})]}{[(\frac{2.5}{55})]} = 0.771 V$$

ثالثاً: عند إضافة  $8 \text{ mL of MnO}_4^-$

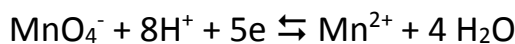
بداية ، ننظر في التفاعل الكمي:

$$\text{mmol Fe}^{2+} \text{ left} = \text{mmol Fe}^{2+} \text{ taken} - \text{mmol Fe}^{2+} \text{ reacted}$$

$$\text{mmol Fe}^{2+} \text{ left} = \text{mmol Fe}^{2+} \text{ taken} - (5) \text{ mmol MnO}_4^-$$

5	0.8		0	0
5 Fe <sup>2+</sup>	+ MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	+ 8 H <sup>+</sup>	→ 5 Fe <sup>2+</sup>	+ Mn <sup>2+</sup> + 4 H <sub>2</sub> O
1	0		4	0.8
1/58	0		4/58	0.8/58

ومن ثم ، نقوم بحساب جهد القطب باستخدام معادلة الـ  $Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$   
كما سبق ، مع العلم أنه لا يمكن استخدام معادلة الـ:



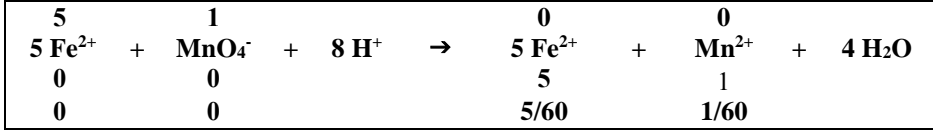
لأن تركيز الـ  $MnO_4^-$  يساوي صفراً:

$$E = E^0 - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$

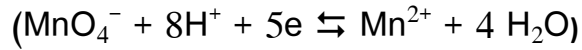
$$E = 0.771 - \frac{0.0592}{1} \log \frac{[(\frac{1}{58})]}{[(\frac{4}{58})]} = 0.807 V$$

رابعاً: عند إضافة 10 mL of  $MnO_4^-$

بدايةً ، ننظر في التفاعل الكمي:



ومن ثم ، نقوم بحساب جهد القطب ، لكن من الواضح أنه لا يمكننا استخدام معادلة ال:  $(Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+})$  وأيضاً لا يمكننا استخدام معادلة ال:



لأن تركيز ال  $MnO_4^-$  يساوي صفراً ، وفي هذه الحالة نعلم أنها نقطة التكافؤ ، ولا يمكن إيجاد جهد القطب إلا إذا قمنا بجمع المعادلتين:

$$E_{eq pt} = E_{Fe}^0 - \frac{0.0592}{1} \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$

$$E_{eq pt} = E_{MnO_4^-}^0 - \frac{0.0592}{5} \log \frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-][H^+]^8}$$

نضرب طرفي معادلة البرمنجنات في 5 كي نتمكن من جمع القيم اللوغاريتمية في المعادلتين:

$$5 E_{eq pt} = 5E_{MnO_4^-}^0 - 0.0592 \log \frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-][H^+]^8}$$

والآن نجمع المعادلتين:

$$6 E_{eq pt} = 5E_{MnO_4^-}^0 + E_{Fe}^0 - 0.0592 \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} \frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-][H^+]^8}$$

لكننا نعلم أنه عند نقطة التكافؤ (من المعادلة الكيميائية الكلية):

$$[\text{Fe}^{2+}] = 5[\text{MnO}_4^-]$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = 5[\text{Mn}^{2+}]$$

والآن بالتعويض نحصل على:

$$6 E_{eq pt} = 5E_{\text{MnO}_4^-}^0 + E_{\text{Fe}}^0 - 0.0592 \log \frac{1}{[\text{H}^+]^8}$$

وحيث أن  $[\text{H}^+] = 0.1 \text{ M}$  لأن  $\text{pH} = 1$  ، فإنه من الممكن حساب  $E_{eq pt}$ :

$$6 E_{eq pt} = 1.31 \text{ V}$$

**خامساً: عند إضافة  $20 \text{ mL of MnO}_4^-$**

بداية ، ننظر في التفاعل الكمي:

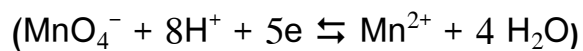
$\text{mmol MnO}_4^- \text{ excess} = \text{mmol MnO}_4^- \text{ added} - \text{mmol MnO}_4^- \text{ reacted}$

$\text{mmol MnO}_4^- \text{ excess} = \text{mmol MnO}_4^- \text{ added} - (1/5) \text{ mmol Fe}^{2+}$

5	2		0	0	
5 $\text{Fe}^{2+}$	+ $\text{MnO}_4^-$	+ 8 $\text{H}^+$	→	5 $\text{Fe}^{2+}$	+ $\text{Mn}^{2+}$ + 4 $\text{H}_2\text{O}$
0	1			5	1
0	1/70	0.1		5/70	1/70

ومن ثم ، نقوم بحساب جهد القطب ، لكن من الواضح أنه لا يمكننا استخدام معادلة ال:  $(\text{Fe}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+})$  لأن تركيز ال  $\text{Fe}^{2+}$  أصبح صفراً.

وعليه يجب استخدام المعادلة:



$$E = E_{\text{MnO}_4^-}^0 - \frac{0.0592}{5} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}$$

$$E = 1.51 - \frac{0.0592}{5} \log \frac{(1/70)}{\left(\frac{1}{70}\right) (0.1)^8}$$

$$E = 1.42 \text{ V}$$

## الفصل التاسع: أنواع أخرى من المسائل لا بد من معرفتها

أولاً: عودة إلى مسائل المحاليل المنظمة (buffer solutions)

في المسائل التي يصرح فيها السائل أن المحلول هو عبارة عن محلول buffer فإنه عادة من المفيد أن ننتبه لما يلي:

1. عدم اعتبار تفكك أي من مكونات ال buffer ، وبالتالي اعتبار أن  $x=0$  .

2. البدء بحل المسألة باستخدام ثابت الاتزان ، بمعنى أن يتم كتابة المعادلة التي تشتمل على مكونات ال buffer ومن ثم كتابة ثابت الاتزان ، وذلك لمعرفة التركيزات المختلفة التي تؤدي إلى ال pH المنصوص عليها في المسألة.

والآن لننظر إلى بعض المسائل ، التي قد تتفاوت في سهولتها (بمعنى كونها مباشرة أم تحتاج إلى أكثر من خطوة):

**Find the weight of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (FW = 106 g/mol) and  $\text{NaHCO}_3$  (FW = 82 g/mol) necessary to prepare 500 mL of a buffer solution at pH 10, where the salt concentration is 0.2 M.  $k_{a1} = 4.3 \cdot 10^{-7}$ ,  $k_{a2} = 4.8 \cdot 10^{-11}$**

في الحقيقة ، هذه مسألة مباشرة ، حيث يمكن حلها كما يلي:

$$[\text{H}^+] = 10^{-10} \text{ M}$$

Salt is  $\text{CO}_3^{2-}$  ,  $[\text{CO}_3^{2-}] = 0.2 \text{ M}$

ثابت الاتزان الذي يمثل العلاقة بين  $\text{HCO}_3^-$  and  $\text{CO}_3^{2-}$  هو  $k_{a2}$  ، وعليه  
يمكن البدء بالحل:



$$4.8 * 10^{-11} = \frac{0.2 * 10^{-10}}{x}$$

$$x = 0.42 \text{ M}$$

حيث أن  $x = [\text{HCO}_3^-]$  ، والآن يمكن حساب الأوزان كما هو مطلوب حيث  
أننا نعلم الحجم والتركيز وبالطبع وزن الصيغة. ومن علاقات ال  $mmols$  نجد  
أن:

$$\frac{mg}{FW} = \text{Molarity} * \text{Volume (mL)}$$

$$\frac{mg \text{ Na}_2\text{CO}_3}{106} = 0.2 * 500$$

$$mg \text{ Na}_2\text{CO}_3 = 10600 \text{ mg or } 10.6 \text{ g}$$

$$\frac{mg \text{ NaHCO}_3}{82} = 0.42 * 500$$

$$mg \text{ NaHCO}_3 = 17083 \text{ mg or } 17.1 \text{ g}$$

ومن الممكن أيضاً النظر في حل مسألة مشابهة ، لكن دون أن يعطينا في  
السؤال قيمة تركيز الملح أو الحمض ، وفي هذه الحالة إما أن يعطينا قيمة  
القوة الأيونية للمحلول أو التركيز الكلي للمكونات  $\text{HCO}_3^-$  and  $\text{CO}_3^{2-}$  :

Find the weight of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (FW = 106 g/mol) and  $\text{NaHCO}_3$  (FW = 82 g/mol) necessary to prepare 500 mL of a buffer solution at pH 10, where the total concentration of carbonate and bicarbonate is 0.2 M.  $k_{a1} = 4.3 \cdot 10^{-7}$ ,  $k_{a2} = 4.8 \cdot 10^{-11}$

في الحقيقة ، هذه أيضاً مسألة مباشرة ، حيث يمكن حلها كما يلي:

$$[\text{H}^+] = 10^{-10} \text{ M}$$

$$X = [\text{HCO}_3^-]$$

$$\text{Salt is } \text{CO}_3^{2-}, [\text{CO}_3^{2-}] = 0.2 - x$$

ثابت الاتزان الذي يمثل العلاقة بين  $\text{HCO}_3^-$  and  $\text{CO}_3^{2-}$  هو  $k_{a2}$  ، وعليه يمكن البدء بالحل:



$$4.8 \cdot 10^{-11} = \frac{(0.2 - x) \cdot 10^{-10}}{x}$$

$$X = [\text{HCO}_3^-] = 0.135 \text{ M}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = 0.065 \text{ M}$$

ومنها يمكن إيجاد الأوزان:

$$\frac{mg}{FW} = \text{Molarity} * \text{Volume (mL)}$$

$$\frac{mg Na_2CO_3}{106} = 0.065 * 500$$

$$mg Na_2CO_3 = 3445 mg \text{ or } 3.445 g$$

$$\frac{mg NaHCO_3}{82} = 0.135 * 500$$

$$mg NaHCO_3 = 5535 mg \text{ or } 5.535 g$$

ولننظر الآن إلى نوع آخر من مسائل المحاليل المنظمة ، حيث يتم استخدام مادة صلبة بالإضافة إلى حجم من مادة أخرى:

**Find the weight of  $NH_4Cl$  (FW = 53.5 g/mol) and the volume of 6 M  $NH_3$ , needed to prepare 200 mL of a buffer solution at pH 10 and has a salt concentration of 0.1 M.  $k_b = 1.8 * 10^{-5}$**

مرة أخرى ، لننتذكر أن:

في المسائل التي يصرح فيها السائل أن المحلول هو عبارة عن محلول buffer فإنه عادة من المفيد أن ننتبه لما يلي:

1. عدم اعتبار تفكك أي من مكونات ال buffer ، وبالتالي اعتبار أن  $x=0$  .

2. البدء بحل المسألة من نقطة الاتزان ، بمعنى أن يتم كتابة المعادلة التي تشتمل على مكونات ال buffer ومن ثم كتابة ثابت الاتزان ، وذلك لمعرفة التركيزات المختلفة التي تؤدي إلى ال pH المنصوص عليها في المسألة.

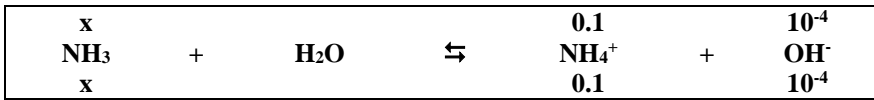


من المسألة نعلم أن تركيز الأمونيا في المحلول غير معلومة ، وعلينا إيجادها من الاتزان:

$$[H^+] = 10^{-10} \text{ M}, [OH^-] = 10^{-4} \text{ M}$$

$$X = [NH_3]$$

Salt is  $NH_4^+$  ,  $[NH_4^+] = 0.1 \text{ M}$



$$1.8 * 10^{-5} = \frac{0.1 * 10^{-4}}{x}$$

$$x = [NH_3] = 0.56 \text{ M}$$

والآن يمكن إيجاد حجم الأمونيا المركزة التي يجب إضافتها إلى ال  $NH_4Cl$  للحصول على 200 mL من المحلول المنظم عند  $pH = 10$ .

$$M_i V_i = M_f V_f$$

$$6 * V_{mL} = 0.56 * 200$$

$$V_{mL} = 18.5 \text{ mL}$$

أما وزنة ال  $NH_4Cl$  فيمكن إيجادها بسهولة:

$$\frac{mg}{FW} = \text{Molarity} * \text{Volume (mL)}$$

$$\frac{mg \text{ NH}_4\text{Cl}}{53.5} = 0.1 * 200$$

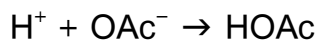
$$mg \text{ NH}_4\text{Cl} = 1070 \text{ mg or } 1.07 \text{ g}$$

ولننظر الآن إلى نوع آخر من مسائل المحاليل المنظمة ، حيث يتم استخدام مادة واحدة للحصول على الحمض وقاعدته المرافقة أو القاعدة وحمضها المرافق ، وذلك بإضافة كمية من حمض قوي أو قاعدة قوية ، ينشأ عنها تحول جزء من المادة الضعيفة إلى المرافق ، أي يتكون buffer:

لننظر إلى المثال التالي:

**Find the weight of NaOAc (FW = 84 g/mol) and volume of 8 M HCl, required to prepare 100 mL of a buffer solution at pH 5, and has a salt concentration of 0.4 M.  $k_a = 1.8 * 10^{-5}$**

من المعلومات الواردة في المسألة نجد أن:



$$[\text{H}^+] = 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{OAc}^-] = 0.4 \text{ M}$$



$$K_a = [\text{OAc}^-][\text{H}^+]/[\text{HOAc}]$$

$$1.8 * 10^{-5} = \frac{0.4 * 10^{-5}}{x}$$

$$X = [\text{HOAc}] = 0.222 \text{ M}$$

ومن قيمة تركيز ال HOAc يمكن حساب عدد ال mmols من ال HOAc وبالتالي يتم حساب حجم ال HCl الذي يجب إضافته ، حيث أن كل mmol من ال HCl المضاف ينتج عنه mmol من ال HOAc ، وبمعنى آخر فإن:

$$\text{mmol HOAc} = \text{mmol HCl}$$

$$0.222 * 100 = 5 * V_{\text{mL}}$$

$$V_{\text{mL}}(\text{HCl}) = 4.44 \text{ mL}$$

ولحساب وزنة ال NaOAc فإننا يجب أن ننتبه إلى أن:

$$\text{Total mmol NaOAc in solution} = (\text{mmol NaOAc} + \text{mmol HOAc})_{\text{in solution at equilibrium}}$$

وذلك لأن ال HOAc أصلاً نشأ عن تحول جزء من ال NaOAc إلى ال HOAc.

$$\text{Total mmol NaOAc in solution} = 0.4 * 100 + 0.222 * 100 = 62.2$$

$$\frac{\text{mg NaOAc}}{84} = 62.2$$

$$\text{mg NaOAc} = 5226 \text{ mg or } 5.226 \text{ g}$$

ومن الممكن النظر في عدد من المسائل الشبيهة ، مثل:

1. Find the volume of 10 M HOAc (FW = 84 g/mol) and volume of 8 M NaOH, required to prepare 400 mL of a buffer solution at pH 5, and has a salt concentration of 0.3 M.  $k_a = 1.8 \cdot 10^{-5}$
2. Find the weight of  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (FW = 53.5 g/mol) and volume of 4 M NaOH, required to prepare 500 mL of a buffer solution at pH 9.5, and has a salt concentration of 0.25 M.  $k_b = 1.8 \cdot 10^{-5}$
3. Find the weight of  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  (FW = 164 g/mol) and volume of 8 M HCl, required to prepare 100 mL of a buffer solution at pH 11, and has a  $\text{PO}_4^{3-}$  concentration of 0.2 M.  $k_{a3} = 4.8 \cdot 10^{-11}$
4. Find the volume of 14 M  $\text{NH}_3$  and volume of 10 M HCl, required to prepare 500 mL of a buffer solution at pH 10, and has a salt concentration of 0.4 M.  $k_b = 1.8 \cdot 10^{-5}$

#### ثانياً: المسائل المتعلقة بال titer

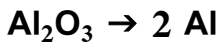
نعلم بأن مصطلح ال titer يعبر عن تركيز المادة بدلالة عدد ال mg من المادة التي تتفاعل معها ، ويمكن تعريفه لمادة ما ببساطة على أنه عدد ال mg من ال analyte التي تتفاعل مع 1 mL من المادة. فمثلاً ، في حالة رغبتنا في التعبير عن تركيز ال EDTA باستخدام مصطلح ال titer على أساس عدد mg من ال  $\text{CaCO}_3$  فإننا نحسب عدد mg من ال  $\text{CaCO}_3$  التي تتفاعل مع 1 mL من ال EDTA.

مثال:

Find the titer of 0.01 M EDTA in terms of mg  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (FW = 102 g/mol).

لحل مثل هذه المسائل يجب في البداية الحصول على قيمة ال molarity للمادة التي نرغب في التعبير عن تركيزها باستخدام ال titer ، ومن ثم التعويض عن ال mmols:

في البداية نعلم أن ال EDTA تتفاعل مع أي metal ion بنسبة 1:1 ، لكن في المسألة المطلوب هو  $\text{Al}_2\text{O}_3$  وليس Al ، لذلك:



$$\text{mmol EDTA} = \text{mmol Al} = 2 \text{ mmol Al}_2\text{O}_3$$

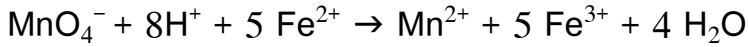
$$0.1 * 1 \text{ mL} = 2 * \frac{\text{mg Al}_2\text{O}_3}{102}$$

$$\text{mg Al}_2\text{O}_3 = 5.1 \text{ mg}$$

إذاً ، ال titer لل EDTA هو 5.1 mg  $\text{Al}_2\text{O}_3$  لكل 1 mL من ال EDTA.

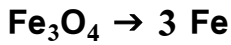
مثال آخر:

Find the titer of a 3.226 g/L of  $\text{KMnO}_4$  (FW = 158 g/mol) in terms of mg  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (FW = 231 g/mol).



كما ذكرنا فإنه لحل مثل هذه المسائل يجب في البداية الحصول على قيمة ال molarity للمادة التي نرغب في التعبير عن تركيزها باستخدام ال titer ، ومن ثم التعويض عن ال mmols:

في البداية نعلم أن ال  $\text{MnO}_4^-$  تتفاعل مع ال  $\text{Fe}^{2+}$  بنسبة 1:1 ، إلا أن المطلوب هو  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  وليس Fe ، لذلك:



$$\text{mmol Fe} = 3 \text{ mmol } \text{Fe}_3\text{O}_4$$

$$\text{mmol MnO}_4^- = \left(\frac{1}{5}\right) \text{ mmol Fe} = \left(\frac{3}{5}\right) \text{ mmol } \text{Fe}_3\text{O}_4$$

$$M_{\text{MnO}_4^-} = \frac{3.226}{158} = 0.0204 \text{ M}$$

$$0.0204 * 1 \text{ mL} = \left(\frac{3}{5}\right) * \frac{\text{mg } \text{Fe}_3\text{O}_4}{231}$$

$$\text{mg } \text{Fe}_3\text{O}_4 = 7.854 \text{ mg/mL MnO}_4^-$$

إذاً ، ال titer لل  $\text{KMnO}_4$  هو  $7.854 \text{ mg } \text{Fe}_3\text{O}_4$  لكل  $1 \text{ mL}$  من ال  $\text{KMnO}_4$ .

### ثالثاً: المسائل المتعلقة ب Kjeldahl Nitrogen Analysis

هناك طريقتان معروفتان لتقدير النيتروجين ، أحدهما هي طريقة Kjeldahl التقليدية ، وهي طريقة تعتمد حساباتها على مبدأ ال back titrations ، حيث

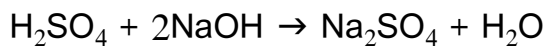
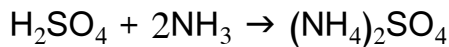
يتم تجميع ال liberated ammonia في زيادة من محلول حمض قياسي ،  
ومن ثم معايرة المتبقي من الحمض لمعرفة كمية الأمونيا ، والتي تساوي في  
عدد mmols لها عدد ال mmols من النتروجين. أما الأخرى فهي طريقة  
معدلة تكون الحسابات فيها مباشرة وسهلة ، حيث يتم تجميع الأمونيا في  
محلول مخفف من ال boric acid ومن ثم معايرة ال borate المتكونة  
باستخدام حمض HCl قياسي ، وحينها:

$$\text{mmol NH}_3 = \text{mmol N} = \text{mmol HCl}$$

وبالتالي يتم حساب كمية النتروجين مباشرة من حجم ال HCl وتركيزه.

**مثال على الطريقة الكلاسيكية:**

Find the percentage of nitrogen in a 500 mg sample analyzed by Kjeldahl method where the generated ammonia was collected in 20 mL of 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution, if the excess acid required 6 mL of 0.1 M NaOH.



mmol H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> reacted = mmol H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> taken – mmol H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> titrated

$$\left(\frac{1}{2}\right) \text{mmol NH}_3 = \text{mmol H}_2\text{SO}_4 \text{ taken} - \left(\frac{1}{2}\right) \text{mmol NaOH}$$

$$\text{mmol NH}_3 = \text{mmol N}$$

$$\left(\frac{1}{2}\right) \text{ mmol N} = \text{mmol H}_2\text{SO}_4 \text{ taken} - \left(\frac{1}{2}\right) \text{ mmol NaOH}$$

$$\left(\frac{1}{2}\right) \frac{\text{mg N}}{14} = 0.1 * 20 - \left(\frac{1}{2}\right) * 0.1 * 6$$

$$\text{mg N} = 47.6$$

$$\% N = \frac{47.6}{500} * 100\% = 9.52\%$$

مثال على الطريقة المعدلة:

Find the percentage of nitrogen in a 500 mg sample analyzed by Kjeldahl method where the generated ammonia was collected in a dilute boric acid solution , the resulting solution required 15 mL of 0.1 M HCl.

الحل هنا بسيط للغاية ، حيث:

$$\text{mmol NH}_3 = \text{mmol N} = \text{mmol HCl}$$

$$\frac{\text{mg N}}{14} = 0.1 * 15 = 21 \text{ mg}$$

$$\% N = \frac{21}{500} * 100\% = 4.2\%$$

رابعاً: الحسابات المتعلقة بال Normality

نعلم بداية أن ال normality هي عدد ال equivalents من المذاب الذائبة في لتر واحد من المحلول ، ونعلم أيضاً أن عدد ال equivalents عبارة عن



كتلة المذاب مقسومة على ال equivalent weight ، وأن ال equivalent weight ما هو إلا ال FW مقسومة على n ، حيث أن n هي عدد الوحدات المتفاعلة من المادة لكل مول منها. من ذلك نستطيع استنتاج ما يلي:

1. يجب معرفة التفاعل الذي تشارك فيه المادة حتى نعرف قيمة n ومن ثم نستطيع حساب ال equivalent weight ومنها عدد ال equivalents ، وأخيراً ال normality .
2. تبدأ حساباتنا لل normality بتحديد قيمة n ، وهي تساوي عدد ال H<sup>+</sup> or OH<sup>-</sup> في تفاعلات الأحماض والقواعد ، بينما تساوي عدد الالكترونات في تفاعلات الأكسدة والاختزال.
3. يتم حساب قيمة n لكل مول من المادة ، بمعنى أن:

$$n = \frac{\text{No. of moles of substance in stoichiometric equation}}{\text{No. of reacting units}}$$

4. تذكر دوماً أن n=1 للحمض أو القاعدة عندما يكون الحمض أو القاعدة لا يحتوي إلا على H<sup>+</sup> واحد (مثل ال HCl, HNO<sub>3</sub>) ، أو يتفاعل فقط مع H<sup>+</sup> واحد مثل (NaOH, HOAc, etc) ، (KOH, LiOH, NH<sub>3</sub>).

ومن الممكن الخروج ببعض العلاقات المفيدة جداً في الحسابات:

$$N = \frac{eq}{L} = \frac{\frac{g}{eq w}}{L} = \frac{\frac{g}{\left(\frac{FW}{n}\right)}}{L} = \frac{(n) * mol}{L} = n * M$$

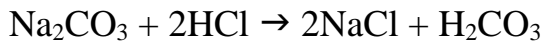
$$N = nM$$

وبالتالي فإن حسابات ال normality تصبح سهلة جداً ، ومباشرة للغاية ، حيث أنه ما علينا سوى حساب المولارية وضربها في قيمة n لنحصل على ال normality .

لننظر إلى المسألة التالية:

**Find the normality of 1.4552g/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (FW = 106 g/mol) solution, to be used in the reaction with excess HCl.**

بداية نكتب المعادلة لنستنتج قيمة n:



$$N = n * M$$

ما علينا سوى تحويل التركيز إلى مولارية ، ومن ثم ضربه في 2 ، لأن n=2 ، وذلك لأن كل مول من ال Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> يتفاعل مع 2 مول من ال H<sup>+</sup>:

$$M * V_{mL} = \frac{mg}{FW}$$

$$M * 1000 = \frac{1.4552 * 10^3}{106}$$

$$M = 0.0137$$

$$\text{Normality} = 2 * 0.0137 = 0.0275 \text{ N}$$

ولننظر إلى مسألة أخرى:

**Find the normality of the solution resulting from dissolving 0.6681g of K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (FW = 294 g/mol) in 250**

**mL of water. The solution will be used in the following reaction:**



$$N = n * M$$

ما علينا سوى تحويل التركيز إلى مولارية ، ومن ثم ضربه في 6 ، حيث أن  $n=6$  ، وذلك لأن كل مول من ال  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  يحتاج إلى 6 مولات من الالكترونات ، لإتمام التفاعل:

$$M * V_{mL} = \frac{mg}{FW}$$

$$M * 250 = \frac{0.6681 * 10^3}{294}$$

$$M = 9.0898 * 10^{-3}$$

$$\text{Normality} = 6 * 9.0898 * 10^{-3} = 0.0545 \text{ N}$$

## امتحانات سابقة



The Islamic University of  
Gaza

Chemistry Department

Analytical Chemistry

1<sup>st</sup> Hour Exam

Dec.7<sup>th</sup>, 2014

Student Name:

Lecture Time:

Student Number:

---

**Answer the Following Questions:**

1. Indicate whether each of the following statements is true (T) or false (F):  
(5 pts)

1. (    ) Accuracy of a measurement is an indication of how close the average result is as compared to the true or accepted value
2. (    ) The addition of precipitating agent should be fast to keep Q as small as possible.
3. (    ) Postprecipitation can be easily overcome by digestion
4. (    ) The logarithm of 168 = 2.225 (watch your significant figures)
5. (    ) Adsorption is a real problem when the particle size of the precipitate is very small.

2. Perform the following calculations **using correct number of significant figures (show your calculations):**

- a. Find the average of: 3.6432, 3.538, 3.59, and 3.496      **(3 pts)**

b. The average of  $\{(88.4 \pm 0.9) + (86.3 \pm 0.6)\} / 2 =$  **(5 pts)**

c.  $(12.25 * 2.80) / 3.43 =$  **(4 pts)**

3. What volume of concentrated HCl (FW = 36.5g/mol, 24%, density = 1.06 g/mL) are required to prepare 500 mL of 2.0 M solution. (6pts)

4. Find the titer of a 0.092 M EDTA in terms of mg  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (FW = 102 g/mol). (6pts)

5. Iron in a 1.200 g sample was precipitated as the hydroxide and ignited to form  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (0.352 g, FW = 159.7 g/mol). Find percentage iron (AW = 55.8 g/mol) in the sample. (6 pts)



6. A new procedure for the determination of lead resulted in the following data (6pts):

**New method**

**(ppm)**

9.61

9.84

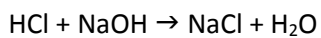
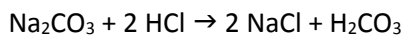
9.77

9.61

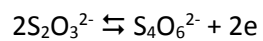
If the accepted value for this analysis was 10.2 ppm, does the new method give a statistically correct answer at the 95% confidence level?  $t_{95\%}$  for 3 degrees of freedom is 3.182.

7. Find the percent increase in solubility of  $\text{PbI}_2$  ( $k_{\text{sp}} = 8 \cdot 10^{-9}$ ) in a  $\text{NaNO}_3$  solution as compared to solubility in pure water. ( $f_{\text{Pb}^{2+}} = 0.52$ , and  $f_{\text{I}^-} = 0.78$ ). (6pts)

8. A 0.835 g sample containing sodium carbonate (FW=106 mg/mmol) was dissolved and analyzed by addition of 50.0 mL of 0.084 M HCl solution. The excess HCl required 8.68 mL of 0.05 M NaOH solution. Find the percentage of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in the sample. (10pts)



9. How many mg of  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (FW = 158 mg/mmol) should you weigh to prepare 100 mL of 0.100 N solution, in the reaction (6pts)





---

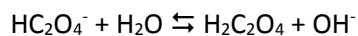
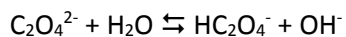
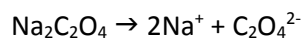
**Answer the Following Questions:**

1. **Indicate whether each of the following statements is true (T) or false (F) (5pts)**

1. ( ) Usually a little excess of precipitating agent should be added for quantitative precipitation.
2. ( ) Inclusion can usually be overcome by good washing of a precipitate
3. ( ) Precipitation should be done using hot solutions to increase solubility of precipitates.
4. ( ) Adsorption of impurities on the surface of precipitates increases as the surface area of a precipitate increases.
5. ( ) In cases where postprecipitation is expected, the precipitate should be digested and left for longer times to increase precipitation.

2. Consider a 0.4312 g of pure  $\text{MSO}_4$  (atomic weights of S and O are 32.00 and 16.00 g/mol, respectively) that is dissolved and the sulfate is precipitated as  $\text{BaSO}_4$  (FW 233.39). If the  $\text{BaSO}_4$  ppt weighs 0.5482 g, what is the atomic weight of  $\text{M}^{2+}$  in  $\text{MSO}_4$ ?

3. Write mass balance and charge balance equations for the equilibrium of the different species of 0.1 M  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ .



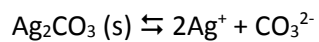
4. How many mL of a 2.50 M sodium hydroxide and how many mL of a 8.0 M acetic acid ( $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ ) solution are required to make a 500 mL of a buffer solution at pH 5.00 and has an ionic strength of 0.15?

5. Calculate the volume of 10 M acetic acid ( $\text{HOAc}$ ,  $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ ) that should be added to 7.38 g of sodium acetate ( $\text{NaOAc}$ ,  $\text{FW} = 82 \text{ g/mol}$ ) in enough water to prepare 500 mL of a buffer solution at pH 4. Calculate the capacity of the resulting buffer

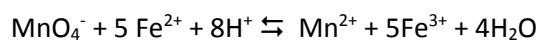


6. Find the percent increase in solubility of  $\text{Ag}_2\text{CO}_3(\text{S})$  in **(a) pure water** as compared to **(b)** the solubility in a diverse ion solution where the activity coefficients of  $\text{Ag}^+$  and  $\text{CO}_3^{2-}$  are 0.75 and 0.61

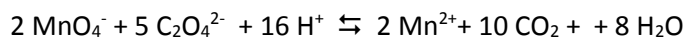
$$K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CO}_3) = 8.1 \cdot 10^{-12}$$



7. A 0.821 g sample containing iron is dissolved and converted to  $\text{Fe}^{2+}$  followed by addition of 12.3 mL of 0.011 M  $\text{KMnO}_4$ .



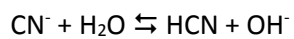
The excess  $\text{KMnO}_4$  required 3.62 mL of 0.015 M  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ .



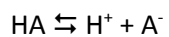
Find the percentage  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (FW= 158 g/mol) in the sample.

8. Calculate the pH of a 0.1 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$  solution ( $k_{a1} = 1.1 \cdot 10^{-2}$ ,  $k_{a2} = 7.5 \cdot 10^{-8}$ ,  $k_{a3} = 4.8 \cdot 10^{-13}$ )

9. Calculate the pH of a 0.1 M NaCN solution ( $k_a = 6 \cdot 10^{-10}$ ).



10. Calculate the pH of a 0.01 M formic acid (HA) solution ( $k_b = 1.8 \cdot 10^{-4}$ ).





**Answer The Following Questions:**

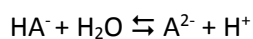
**1. Indicate whether each of the following statements is true (T) or false (F)**

1. ( ) In Mohr method for chloride determination, the medium should be acidic.
2. ( ) Performing a back titration is a good choice to overcome the problem of slow reactions.
3. ( ) The concentration of the indicator in Volhard's method should be much smaller than theoretically predicted.
4. ( ) EDTA metal chelates usually have higher stability than complexes with multiple monodentate ligands.
5. ( ) Phenolphthalein is an acid base indicator that can be used in the pH range from 0-14.

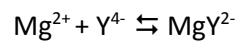
2. Calculate the pH of a 0.1 M  $\text{NaHC}_2\text{O}_4$  solution ( $K_{a1} = 6.5 \times 10^{-2}$ ,  $K_{a2} = 6.1 \times 10^{-5}$ ,  $k_w = 1 \times 10^{-14}$ ).

3. Find the pH of the solution resulting from mixing 20 mL of 0.1 M NaOH and 80 mL of 0.1 M  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  ( $K_{a1} = 1.1 \cdot 10^{-2}$ ,  $K_{a2} = 7.5 \cdot 10^{-8}$ ,  $K_{a3} = 4.8 \cdot 10^{-13}$ )

4. A 20 mL of 0.1 M diprotic acid ( $\text{H}_2\text{A}$ ) was titrated with 0.1 M NaOH, requiring 15 and 30 mL of the base to reach the first and second end points. Addition of 7.5 mL and 22.5 mL of the base to 20 mL of the acid solution resulted in pH values of 1.9 and 4.6, respectively. Find the equilibrium constants of the diprotic acid.

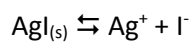


5. Find the concentration of  $\text{Mg}^{2+}$  in a 20 mL of 0.1 M  $\text{MgCl}_2$  solution adjusted to pH 10 after addition of 20 and 30 mL of 0.1 M EDTA.  $K_f = 5 \cdot 10^8$ ,  $\alpha_4$  at pH 10 = 0.35.

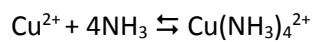




6. Find the pH in a 20 mL solution of a 0.1 M NaI after addition of 20 mL of 0.1 M AgNO<sub>3</sub> ( $K_{sp}(\text{AgI}) = 1 \cdot 10^{-16}$ )



7. Find the concentration of copper ion in a solution containing 0.1 M Cu<sup>2+</sup> and 1.2 M NH<sub>3</sub> ( $K_{f1} = 2.5 \cdot 10^4$ ,  $K_{f2} = 4 \cdot 10^3$ ,  $K_{f3} = 6.6 \cdot 10^2$ ,  $K_{f4} = 1.1 \cdot 10^2$ ).



8. A 0.342 g feed sample was digested using concentrated sulfuric acid. The solution was treated with excess NaOH and the generated ammonia was collected in dilute boric acid. The borate required 25 mL of 0.1 M HCl to reach the end point, calculate the percentage protein in the sample (mg protein = mg N \* 6.25, and AW N = 14.0).

9. Find the pH of the solution resulting from mixing 50 mL of 0.1 M  $\text{H}_2\text{CO}_3$  ( $k_{a1} = 4.3 \times 10^{-7}$  and  $k_{a2} = 4.8 \times 10^{-11}$ ) with 100 mL of 0.1 M NaOH.

10. Calculate the solubility of PbS ( $k_{sp} = 3 \cdot 10^{-28}$ ,  $K_{a1} = 1 \cdot 10^{-7}$ ,  $K_{a2} = 1 \cdot 10^{-14}$ ) in a solution adjusted at pH 4.

**Answer The Following Questions:**

1. Indicate whether each of the following statements is true (T) or false (F)

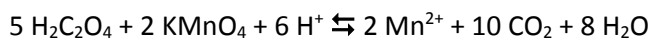
1. ( ) Mohr method for chloride volumetric determination uses potassium chromate as an indicator. The medium in which the titration should be conducted must be acidic.
2. ( ) Solubility of precipitates in presence of excess precipitating agent increases.
3. ( ) Colloidal precipitates contain very small particles. There should be expected a great deal of error due to adsorption.
4. ( ) Usually a larger break in a titration curve as the concentration becomes larger.
5. ( ) As compared to redox titrations, acid base titrations have less restrictions on selection of a suitable indicator.

2. In a titration reaction of NaOH with HCl, it was found that  $(21.25 \pm 0.04)$  mL of  $(0.0935 \text{ M} \pm 0.0006)$  M NaOH neutralizes  $15.67 \pm 0.03$  mL of HCl. Find the uncertainty in the molarity of HCl using the correct number of significant figures.

3. Find the molarity of a 37% concentrated HCl (FW = 36.5 g/mol) solution if its density is 1.121 g/mL. How many mL of the acid are necessary to prepare a 500 mL of 0.200 M solution

4. A new procedure for determining copper gave 9.34, 9.01, 8.53, 8.89, and 8.77 ppm for five replicate determinations. If the true value for this determination is 7.54 ppm, does the new procedure give a statistically correct value at the 95% confidence level?  $t_{\text{tab}} = 2.776$ .

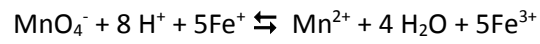
5. If 20.45 mL of  $\text{KMnO}_4$  reacts with 0.534 g  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (FW = 90 g/mol) according to the following equation:



Calculate the molarity of  $\text{KMnO}_4$  .

6. How many mg of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (FW = 106 mg/mmol) should you weigh to prepare 250 mL of 30 ppm  $\text{Na}^+$  solution (AW = 23 g/mol)

7. Calculate the titer of a 0.01 M  $\text{KMnO}_4$  solution in terms of mg  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (FW = 231 g/mol) per mL  $\text{KMnO}_4$ .



8. Find the ionic strength,  $f_{\text{H}^+}$  and  $f_{\text{OH}^-}$  in a 0.1 M  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  solution.



9. Find the pH of a  $10^{-6}$  M HCl, show your calculations.  $K_w = 10^{-14}$ .

|

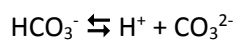
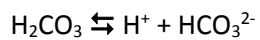
10. Find the pH of a 0.20 M solution of disodium hydrogen phosphate ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ).  $K_{a1} = 1.1 \cdot 10^{-2}$ ,  $K_{a2} = 7.5 \cdot 10^{-8}$  and  $k_{a3} = 4.8 \cdot 10^{-13}$

|



11. Calculate the pH of the solution resulting from adding 10 mL of 0.10 M HCl to 10 mL of 0.20 M  $\text{NH}_3$ . Find the capacity of the formed buffer.  $K_b = 1.75 \times 10^{-5}$

12. Find the pH of a solution containing 0.05 M HCl and 0.10 M  $\text{H}_2\text{CO}_3$  ( $k_{a1} = 4.3 \times 10^{-7}$ ,  $k_{a2} = 4.8 \times 10^{-11}$ )



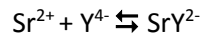
13. Find the pH of a 100 mL solution containing 2.65 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (FW = 106 g/mol) and 2.1 g  $\text{NaHCO}_3$  (FW = 84 g/mol).  $K_{a1} = 4.3 \times 10^{-7}$ ,  $K_{a2} = .8 \times 10^{-11}$ . Find the change in pH after addition of 10 mL of 0.10 M NaOH.

14. A 2.560 g of impure calcium chloride sample was dissolved in water and precipitated with excess sodium oxalate solution. If 1.245 g calcium oxalate (FW = 128 g/mol) was obtained, what is the percentage of calcium chloride (FW = 111 g/mol) in the impure sample?

15. Find the pH of a 20 mL solution containing 0.10 M HCl and 0.30 M HOAc ( $k_a = 1.8 \times 10^{-5}$ ) after addition of 20 and 80 mL of 0.10 M NaOH.

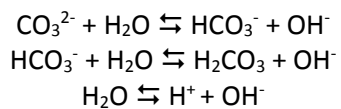
16. A 0.625 g of a feed sample was analyzed for protein content using the modified Kjeldahl method. If the titration required 15.4 mL of 0.115 M HCl, find % protein in the sample. (atomic weight of N = 14 mg/mmol, 1 mg nitrogen corresponds to 6.25 mg proteins).

17. Find  $[Sr^{2+}]$  in a 10 mL solution of 0.10 M  $Sr^{2+}$  at pH 10 after addition of 5, and 10 mL of 0.10 M EDTA.  $\alpha_4$  at pH 10 is 0.35.  $k_f = 4 \times 10^8$

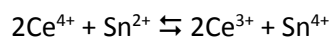


18. Find the solubility of AgCl ( $K_{\text{sp}} = 4 \cdot 10^{-16}$ ) in presence of: a)  $10^{-3}$  M HCl and b) 0.1 M  $\text{NH}_3$  ( $\beta_0 = 4 \cdot 10^{-6}$ )

19. Write mass and charge balance equations for the equilibrium of 0.1 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in water.



20. Calculate the electrode potential at the equivalence point for the reaction of 0.1 M  $\text{Sn}^{2+}$  with 0.1 M  $\text{Ce}^{4+}$ . Show your calculations





# The Periodic Table of Elements

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1 H 1.01	2 He 4.00	3 Li 6.94	4 Be 9.01	5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 15.99	9 F 19.00	10 Ne 20.18	11 Na 22.99	12 Mg 24.31	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.07	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.41	31 Ga 69.72	32 Ge 72.64	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.94	43 Tc (98)	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57 La 138.91	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)
87 Fr (223)	88 Ra (226)	89 Ac (227)	104 Rf (261)	105 Db (262)	106 Sg (266)	107 Bh (264)	108 Hs (270)	109 Mt (268)	110 Ds (281)	111 Rg (272)							