



## تنقسم الكيمياء التحليلية إلى

**التحليل الكمي :** يبحث في تقدير كمية المكونات أو العناصر الداخلة في تركيب المركب الكيميائي أو الخليط ، ويتبين من هذا التحليل أن التحليل النوعي لمادة مجهولة التركيب يسبق عادة التحليل الكمي لها ، لأنه لا يجوز تقدير مادة معينة تقديراً كمياً ما لم يتأكد من وجودها وصفيّاً.

**التحليل الكيفي :** هو مجموعة العمليات التي يتم فيها الكشف عن تركيب المواد أو المركبات أو العناصر الداخلة في تركيب مادة معينة أو خليط من المواد سواء أكان في الحالة الصلبة أو في محلول مذيّب معين ولا يتعرض هذا التحليل إطلاقاً إلى كميات هذه المكونات.

## ينقسم التحليل الكمي إلى ثلاث أقسام:

١- التحليل الحجمي

٢- التحليل الوزني

٣- التحليل الآلي

## التحليل الآلي

قد يعتمد هذا النوع من التحليل على الصفات الطبيعية للمادة ، وتعتمد طرق التحليل الآلي على استخدام أجهزة عادة ما تكون على درجة كبيرة من التعقيد وذلك بهدف قياس الخاصية الطبيعية بدرجة عالية من الدقة ومن طرق التحليل الآلي التحليل الطيفي

## تنقسم طرق التحليل الطيفي إلى قسمين

أ- طرق الامتصاص الطيفي

تعتمد طريقة الامتصاص الطيفي على امتصاص المادة في الحالة الذرية أو الجزيئية لجزء من الأشعة الكهرومغناطيسية هذا الجزء الممتص من الأشعة يسمى بالامتصاص

وهو يتناسب طردياً مع تركيز المادة

الامتصاص  $\alpha$  تركيز المادة

ب- طرق الانبعاث الطيفي

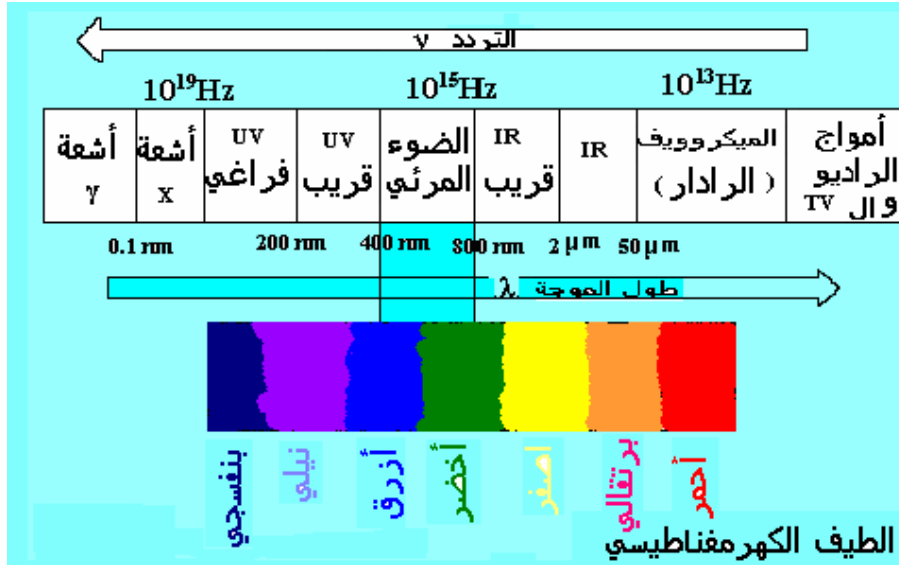
تعتمد طرق الانبعاث الطيفي على إثارة ذات أو جزيئات المادة بواسطة الطاقة الإشعاعية أو الطاقة الحرارية أو الطاقة الكهربائية ثم قياس شدة الأشعة المنبعثة من هذه الذرات أو الجزيئات بعد رجوعها إلى حالة الاستقرار

## الفرق بين الطرق الآلية والطرق الكيميائية

الطرق الآلية	الطرق الكيميائية
تعتمد على الصفات الطبيعية للمادة	تعتمد على التفاعل الكيميائي
تعتمد على الأجهزة المعقدة	تعتمد في قياساتها على الميزان والسحاحة
لا يشترط أن يكون التفاعل تام	يشترط أن يكون التفاعل تام
تقيس الطاقة (مقدار امتصاص أو انبعاث أشعة الطيف)	تقيس الكتلة والحجم
تستخدم في تقدير المحاليل ذات التراكيز الضئيلة $trace$ constituents	تستخدم في تقدير المحاليل المركزة

الضوء عبارة عن أمواج كهرومغناطيسية بطاقات مختلفة (أطوال أمواج مختلفة). العلاقة عكسية بين طول موجة الضوء ( $\lambda$ ) وطاقته، فكلما طالت الموجه قلت طاقتها والعكس بالعكس. أقصر الأمواج هي أمواج  $\gamma$  وهي أكبرها طاقة. يمكن تقسيم الطيف الضوئي إلى عدة مناطق هي: أشعة  $\gamma$ ، أشعة X، الأشعة فوق البنفسجية UV، الشعاع الضوئي المرئي، الأشعة تحت الحمراء IR، الميكروويف والراديو.

المواد الملونة تمتص الضوء في منطقة الشعاع المرئي، والتي تمتد تقريباً من 350 نانوميتر إلى حوالي 800 نانوميتر.



المنطقة القصوى لامتناص الضوء المرئي من قبل المحاليل الملونة تعتمد على عدة عوامل منها: نوع المادة المختبرة والمذيب المستخدم في عمل المحلول.

بينما مقدار الامتناص يعتمد على نوع المادة المختبرة، سمك الخلية الضوئية المستخدمة في القياس بالإضافة إلى تركيز المادة المختبرة. مقدار امتصاص الضوء يتناسب طردياً مع تركيز المادة المختبرة ويخضع ذلك لقانون بير  $cbe = A$  حيث:

A: مقدار الضوء الممتص.

$\epsilon$ : ثابت الامتصاص المولي، حيث أنه لكل مادة ثابت خاص بها يمكن إيجاده عملياً.

C: التركيز بوحدة مول مذاب / لتر محلول.

b: سمك الخلية الضوئية المستخدمة (سم) ، وعادة يكون سمكها اسم.

جهاز قياس الطيف الضوئي (UV – visible spectrophotometer) بواسطته يتم إجراء الكثير من التحاليل الكمية والكيفية.

التجربة الأولى: - تحديد اعلي طول موجي لبرمنجنات البوتاسيوم وتقدير تركيز مجهول منها

الأساس النظري:

برمنجنات البوتاسيوم لونها بنفسجي والسبب في لونها امتصاصها لبعض الأطوال الموجية من الأطوال الموجية للضوء الأبيض فتبدوا ملونة

خطوات العمل: -

١- نحضر التراكيز الآتية ( $1 \times 10^{-3}$ ,  $2 \times 10^{-3}$ ,  $3 \times 10^{-3}$ ,  $4 \times 10^{-3}$ ,  $5 \times 10^{-3}$  M) باستخدام قانون التخفيف

$$M \times V = M' \times V'$$

٢- نقيس الامتصاص للمحلول ( $1 \times 10^{-3}$ ) عند أطوال موجية مختلفة من 300 الى 700 نانومتر (طيف

الامتصاص الجزيئي للمادة) ثم نرسم علاقة بين الطول الموجي والتركيز واعلى نقطة في المنحنى هي  $\lambda_{max}$  (الطول الموجي الذي يحدث عنده اكبر امتصاص) للبرمنجنات

٣- نقيس الامتصاص للتراكيز السابقة عند  $\lambda_{max}$  المقاسة في الخطوة ٢ ثم نرسم علاقة بين الامتصاص والتركيز (منحنى المعايرة (calibration curve)

٤- نحدد تركيز المحلول المجهول من الرسم البياني بحيث نقيس له الامتصاص ونحدد قيمة التركيز المقابل للامتصاص المقاس

تركيز المحلول (M)	امتصاص الضوء
$1 \times 10^{-3}$	
$2 \times 10^{-3}$	
$3 \times 10^{-3}$	
$4 \times 10^{-3}$	
$5 \times 10^{-3}$	
المحلول المجهول	

العينة المجهولة تركيزها  $3.5 \times 10^{-3}$  مولار

التجربة الثانية: - تحديد الطول الموجي لدايكرومات البوتاسيوم وتقدير تركيز مجهول منها

الأساس النظري:

دايكرومات البوتاسيوم لونها برتقالي والسبب في لونها امتصاصها لبعض الأطوال الموجية من الأطوال الموجية للضوء الأبيض فتبدو ملونة

خطوات العمل: -

٢- نحضر التراكيز الآتية ( $1 \times 10^{-4}$ ,  $2 \times 10^{-4}$ ,  $3 \times 10^{-4}$ ,  $4 \times 10^{-4}$ ,  $5 \times 10^{-4}$  M) باستخدام قانون التخفيف

$$M \times V = M' \times V'$$

٢- نقيس الامتصاص للمحلول ( $5 \times 10^{-4}$ ) عند اطوال موجية مختلفة من 380 الى 500 نانومتر (طيف

الامتصاص الجزيئي للمادة) ثم نرسم علاقة بين الطول الموجي والتركيز واعلى نقطة في المنحنى هي  $\lambda_{max}$  (الطول الموجي الذي يحدث عنده اكبر امتصاص) للدايكرومات

٣- نقيس الامتصاص للتراكيز السابقة عند  $\lambda_{max}$  المقاسة في الخطوة ٢ ثم نرسم علاقة بين الامتصاص والتركيز (منحنى المعايرة (calibration curve))

٤- نحدد تركيز المحلول المجهول من الرسم البياني بحيث نقيس له الامتصاص ونحدد قيمة التركيز المقابل للامتصاص المقاس

تركيز المحلول (M)	امتصاص الضوء
$1 \times 10^{-4}$	
$2 \times 10^{-4}$	
$3 \times 10^{-4}$	
$4 \times 10^{-4}$	
$5 \times 10^{-4}$	
المحلول المجهول	

العينه المجهولة تركيزها  $3.5 \times 10^{-4}$  مولار

التجربة الثالثة:

التقدير الطيفي لمخلوط من البرمنجنات  $KMnO_4$  والداي كرومات  $K_2Cr_2O_7$

الأساس النظري:

دائما نستخدم البرمنجنات والداي كرومات كأمثلة للمواد التي تمتص في المجال المرئي وذلك لأن هذه المواد تمتص بشكل قوي في هذا المجال .

ولو كان لدي مخلوط منهما فإنه لابد من معرفة معامل الامتصاص الجزيئي لكل منهما عند 440nm و 545nm وذلك باستخدام محاليل قياسية منهما كما في السابق. ثم نحسب تركيز المحلول المجهول منه عن طريق الأتي

$$\begin{aligned} \text{At } 440 \text{ nm} &= \\ A_{440} &= A_{Cr} + A_{Mn} \\ &= \epsilon_{440} I C_1 + \epsilon_{440} I C_2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{At } 545 \text{ nm} &= \\ A_{545} &= A_{Cr} + A_{Mn} \\ &= \epsilon_{545} I C_1 + \epsilon_{545} I C_2 \end{aligned}$$

$$C_1(K_2Cr_2O_7) = \frac{\epsilon_{Mn545} A_{440} - \epsilon_{Mn440} A_{545}}{\epsilon_{Cr440} \epsilon_{Mn545} - \epsilon_{Mn440} \epsilon_{Cr545}}$$

$$C_2(KMnO_4) = \frac{\epsilon_{Cr440} A_{545} - \epsilon_{Cr545} A_{440}}{\epsilon_{Cr440} \epsilon_{Mn545} - \epsilon_{Mn440} \epsilon_{Cr545}}$$

الطريقة :

١- نحضر محلول قياسي من  $KMnO_4$  ( $4 \times 10^{-4} M$ ) ونقيس له الامتصاص عند 440 nm و 545 nm. ونحسب معاملي الامتصاص من قانون بيير لامبرت  $I = 1 \text{ cm}$

٢- نحضر محلول قياسي من  $K_2Cr_2O_7$  ( $4 \times 10^{-4} M$ ) ونقيس له الامتصاص عند 440 nm , 545 nm ونحسب معاملي الامتصاص من قانون بيير لامبرت  $I = 1 \text{ cm}$

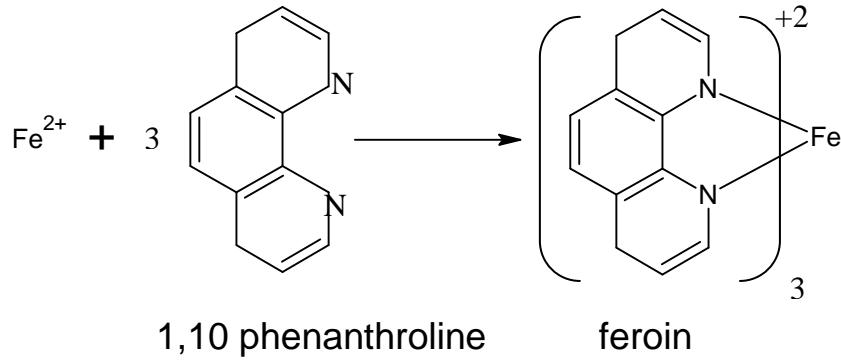
٣- نأخذ من المحلول المجهول مخلوط من البرمنجنات ( $0.04M$ ) والداي كرومات ( $0.06M$ ) حجم مقداره 0.4 ml في 100ml ونقيس له الامتصاص ونحصل على  $A_{440}$  و  $A_{545}$

٤- نطبق المعادلتين السابقة كي نحصل على قيم  $C_1$ ,  $C_2$

## التجربة الرابعة :-التقدير الطيفي للحديد

### الأساس النظري

من المعروف إن الحديد يكون العديد من المتراكبات عند تفاعله مع لواقظ مختلفة بعض هذه المتراكبات ملونه وبالتالي يمكن قياس الامتصاص لهذه المحاليل من المتراكبات في المجال المرئي أو الفوق بنفسجي **مثال**  $Fe^{+2}$  يتفاعل مع اللاقط (الكاشف الطيفي) 1,10 phenanthroline ويتكون متراكب ذو لون احمر برتقالي  $[ (C_{12}H_8N_2)_3Fe ]^{+2}$  طيف الامتصاص له من 400nm إلى 700nm وقيمة معامل الامتصاص الجزيئي  $\epsilon = 11100 cm^{-1} mol^{-1}$  وقيمة  $\lambda_{max} = 508nm$



### ملاحظات :

١- ثابت الاتزان  $k = 2.5 \times 10^6$  عند  $c = 25$

هذا يعني أن التفاعل يتجه نحو تكوين متراكب بشكل اكبر

٢- تفاعلات المتراكبات تعتمد على الرقم الهيدروجيني فعند  $pH < 2$  يعتبر التفاعل غير تام ولكي يكون التفاعل كلي أي تكون نسبة المتراكب كبيرة فانه يفضل أن  $pH = 2-9$  والأفضل  $pH = 3,5$  بسبب منع ترسب أملاح الحديد لان بعض أملاح الحديد تترسب في الوسط القاعدي أو المتعادل وفي حالة تكون أملاح للحديد في العينة المدروسة رغم ضبط  $pH$  . و يضاف عامل مختزل حتى تحول جميع أملاح الحديد إلى  $Fe^{+2}$

والعامل المختزل هو hydroxylamine hydrochloride



### طريقة التجربة :

١- نحضر سبعة محاليل قياسية في دورق قياسي سعته 100ml كالاتي  
 أ) نضع محلول الحديد (10ppm) في الدوارق القياسية الخمسة على التوالي  
 (25ml، 10ml، 5ml، 2ml، 1ml)



ب) نضع العامل المختزل hydroxylamine hydrochloride على جميع الدورق القياسية الخمسة بكمية 1 ml .

ج) نضع الكاشف الطيفي 1,10 phenanthroline على جميع الدورق القياسية الخمسة بكمية 5 ml .

د) نضع العامل المختزل sodium acetate محلول منظم على جميع الدورق القياسية الخمسة بكمية 8ml لتثبيت الرقم الهيدروجيني عند القيمة المطلوبة .

هـ) ونكمل بالماء المقطر ومنتظر 10 min حتى يتكون المترابك .

و) نضع في الدورق القياسي رقم ستة نفس المواد المذكورة في الخطوات السابقة ماعدا محلول ملح الحديد الثنائي ( محلول خالي) ونكمل بالماء المقطر .

ي) نضع في الدورق القياسي رقم سبعة نفس المواد المذكورة في الخطوات السابقة بالإضافة إلى 2.5 ml من محلول الحديد الثنائي مجهول التركيز (80 ppm) .

رقم المحلول	حجم محلول الحديد ml	حجم الكاشف ml	حجم الهيدروكسيل امين ml	حجم الخلطات ml	تركيز المحلول ppm
1	1	5	1	8	0.1
2	2	5	1	8	0.2
3	5	5	1	8	0.5
4	10	5	1	8	1
5	25	5	1	8	2.5
blank	-	5	1	8	-
العينة المجهولة	2.5	5	1	8	2

٢- المحاليل الخمسة لها التراكيز التالية من الحديد الثنائي (0.1, 0.2, 0.5 , 1.0 , 2.5 ppm) نقيس

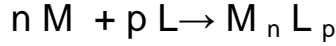
لها الامتصاص عند  $\lambda_{max} 508 \text{ nm}$  ثم نرسم العلاقة بين قيم الامتصاص والتركيز (منحنى المعايرة) .

٣- ثم نقيس الامتصاص للمحلول المجهول ونعين تركيزه من المنحنى (تركيز العينة المجهولة من الرسم 2 ppm أي بعد التخفيف وقبل التخفيف 80 ppm) .

## التجربة الخامسة: دراسة تركيب المركبات المعقدة

### الأساس النظري

من مميزات الطرق الطيفية أنها من الممكن عن طريقها معرفة تركيب متراكب ما . بحيث أن عملية القياس لا تؤثر على عملية الاتزان لتكوين متراكب مثلا :



$n/p$  تسمى النسبة الجزيئية Molar ratio نسبة الليجند الى الفلز في المتراكب ونستفيد منها

- ١- نتعرف على تركيب المتراكب .
- ٢- تعيين ثوابت الاتزان .
- ٣- في التحليل الكمي نعين بالضبط الزيادة من الليجند التي يجب أن نضيفها حتى يجبر الاتزان في اتجاه تكوين متراكب حتى نتأكد من أن كل الفلز قد تفاعل .

ولدراسة النسب الجزيئية بين الكاشف الطيفي والمادة المراد قياسها نجد أن هناك ثلاث طرق

١- النسب الجزيئية

٢- المتغيرات المستمرة

٣- نسبة الميل

### أولا : النسب الجزيئية

في هذه الطريقة نثبت تركيز ايون الفلز ويزداد تركيز الكاشف الطيفي (اللاقط) تدريجيا وذلك بتحضير سلسلة من المحاليل لمتراكبات بحيث نثبت تركيز الايون الفلزي ونغير في تركيز اللاقط وبالتالي نحصل على محاليل في كل منها نسبة الليجند إلى الفلز مختلفة عن الأخرى ومن ثم نقيس الامتصاص

الطريقة

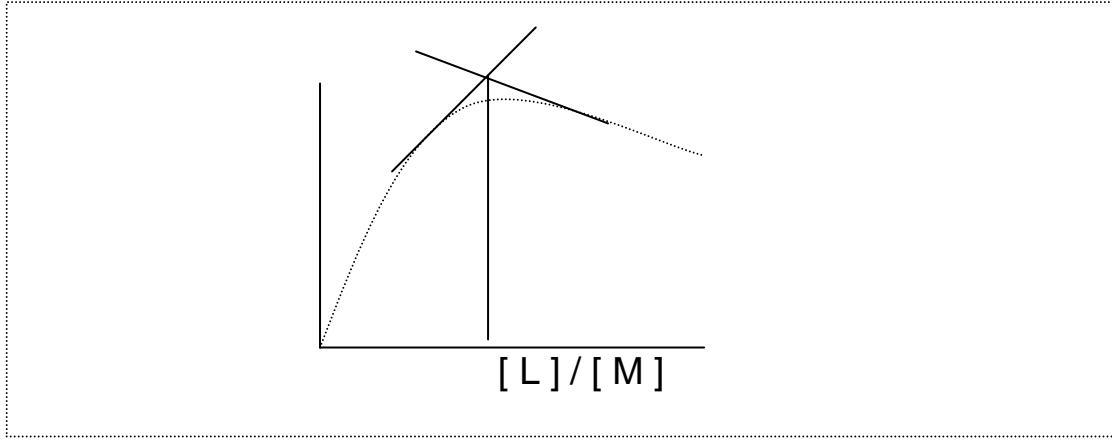
١- نضع 4 ml من  $Fe^{+2}$  ( $5 \times 10^{-4} M$ ) إلى احد عشر دورق قياسي 50 ml

٢- نضيف إلى كل دورق : 1ml من hydroxylamine hydrochloride

٣- نضيف 8 ml من المحلول المنظم خلات الصوديوم

٤- نضيف من الكاشف الطيفي ( $5 \times 10^{-4} M$ ): ( 4,6,8,10,12,14,16,18,20,22,24ml )

ثم نحفف بالماء المقطر ومنتظر عشرة دقائق حتى نضمن تكون المتراكب ثم نقيس الامتصاص عند 508 nm ثم  
نرسم العلاقة بين الامتصاص و نسبة اللاقط إلى الفلز  $[L]/[M]$



نلاحظ من الرسم البياني أن الخط المستقيم يزداد وذلك لزيادة نسبة المتراكب وذلك بزيادة كمية اللاقط الليجند حتى  
نصل إلى النقطة التي تكون عندها كل كمية الايون الفلزي قد تفاعلت مع الليجند وتكون هناك زيادة من الكاشف  
الطيفي التي لن تؤثر على الامتصاص لأنه لا يمتص عند الطول الموجي الذي تتم عنده التجربة وسنحصل على خطين  
مستقيمين متقاطعين عند النسب الجزئية للمعقد أي عند نقطة التكافؤ

التجربة السادسة: - يتبع دراسة تركيب المركبات المعقدة

ثانيا : طريقة المتغيرات المستمرة

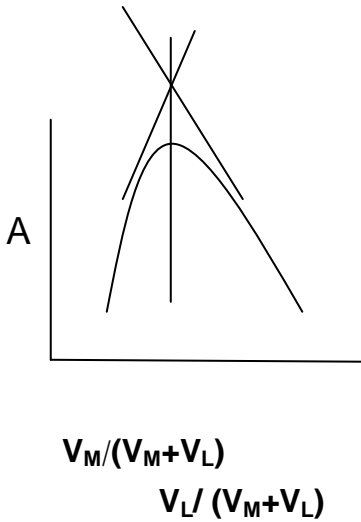
الأساس النظري:-

في هذه الطريقة نثبت مجموع التراكيز المولارية للحديد والكاشف الطيفي في المحلول ولكن نغير نسبة كل منهما إلى الآخر ومعنى ذلك أننا نحضر محاليل بنسب حجميه لكل منهما مختلفة  $V_M : V_L$  بحيث يكون الحجم الكلي للمخلوط متساوي

خطوات العمل :

1. نحضر في (دورق قياسي سعة 50 ml )
2. نضيف في كل واحد 0,2,4,6,8,10,12,14,16,18,20 من  $5 \times 10^{-4} M, Fe^{2+}$
3. 1ml من العامل المختزل
4. 8ml من Sodium acetate
5. نضيف 0,2,4,6,8,10,12,14,16,18,20 من الكاشف الطيفي
6. ننتظر 10 دقائق ومن ثم نقيس الامتصاص عند 508 nm

ثم نرسم العلاقة بين الامتصاص ونسبة حجم احد المكونات  $V_M/(V_M+V_L)$  أو  $V_L/(V_M+V_L)$  حيث أن  $V_L$  حجم محلول اللاقط في المخلوط و  $V_M$  حجم محلول الايون الفلزي في المخلوط والنقطة التي يحدث عندها أعلى امتصاص تقابل النسبة الحجمية



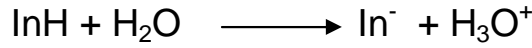
$$\frac{V_L}{(V_M+V_L)} \quad \dots(1)$$

$$\frac{V_M}{(V_M+V_L)} \quad \dots\dots (2)$$

$$\frac{V_L}{V_M} \quad \text{بقسمة 1 على 2 نحصل على}$$

## التجربة السابعة: - تعيين ثابت التفكك Ka لدليل M.R

الأدلة : هي أحماض أو قواعد ضعيفة مثل M.O الميثيل الاحمر



$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{A - A_a}{A_b - A}$$

حيث أن  $A_a =$  امتصاص المحلول الحامضي

$A_b =$  امتصاص المحلول القاعدي

$A =$  امتصاص المحاليل القياسية المختلفة

فلو رسمنا العلاقة بين  $\text{pH}$  و  $\log \frac{A - A_a}{A_b - A}$

سوف نحصل على خط مستقيم الجزء المقطوع منه هو  $\text{pKa}$

خطوات التجربة :

١- نحضر محلول (a):

( 10 ml من المحلول القياسي + 10 ml من حمض ( 0.1 M ) HCl )

ثم نقيس الامتصاص  $A_a =$

٢- نحضر محلول (b):

( 10 ml من المحلول القياسي + 25 ml من خلات الصوديوم (0.0 4M) ) ثم نقيس الامتصاص  $A_b =$

٣- نحضر محاليل قياسية مختلفة في  $\text{pH}$

المواد	1	2	3	4
المحاليل القياسية ml	10	10	10	10
خلات الصوديوم ml (0.0 4M)	25	25	25	25
حمض الخليك (0.0 2M)	50	25	10	5
PH	4.85	5.15	5.53	5.81
الامتصاص				

ثم نعوض في القانون ونوجد الجزء المقطوع  $5 = \text{pKa}$

التجربة الثامنة: - الطرق الجهديه

تقدير تركيز حمض الهيدروكلوريك HCl بواسطة هيدروكسيد الصوديوم NaOH

الأساس النظري :

مبدأ الطرق الجهديه : هو أن جهد القطب (ميل تفاعل لك القطب لأخذ أو فقد الكترولونات) يعتمد على تركيز المادة فلو استطعنا قياس الأول فإننا بذلك نحدد التركيز وتنقسم الطرق الجهديه الى :

١. طرق جهديه مباشرة : يعتمد على قياس جهد قطب الدليل عند غمسه في محلول من العينة والمحاليل القياسية

٢. معايرات جهديه : يعتمد على إيجاد نقطة التكافؤ عن طريق قياس التغير في جهد قطب الدليل أثناء المعايرة والذي يكون حساسا لأيون أو أكثر من الايونات المشتركة في تفاعل المعايرة

ونلجأ إلى المعايرات الجهديه :

١. عندما يتعذر استخدام دليل (مثل اذا كان المحلول مخفف جدا أو ملون)

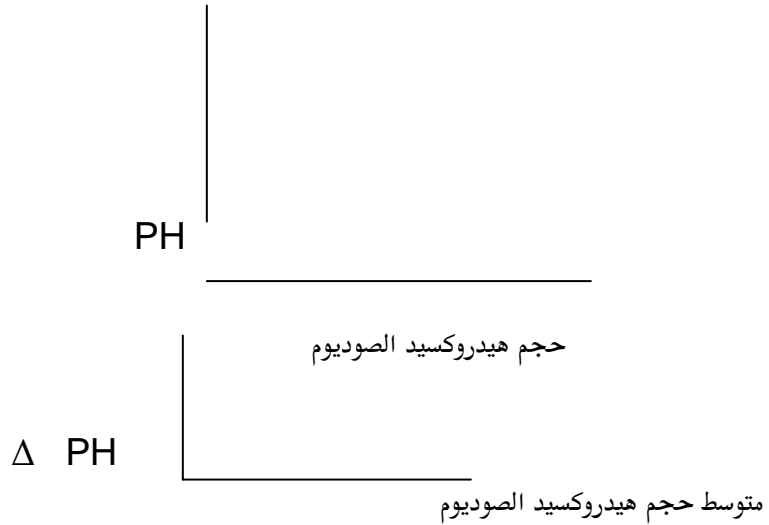
الطريقة :

١- نضع محلول حمض ( 0.1 M ) HCl في كأس

٢- نغمر في المحلول السابق قطب الهيدروجين

٣- نغمر في نفس الكأس السابق سحاحة تحتوي على ( 0.1M ) NaOH

٤- نقوم بأضافة NaOH على دفعات مع التحريك بواسطة محرك مغناطيسي ونأخذ قراءة PH بعد كل اضافة ونرسم العلاقات التالية



التجربة التاسعة: -تعيين عيارية مخلوط من  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{HCl}$

مثل الطريقة السابقة

التغير في PH ل  $\text{HCl}$  عند نقطة التكافؤ =  $10 - 4$

التغير في PH ل  $\text{CH}_3\text{COOH}$  عند نقطة التكافؤ  $< 7$

$V_1 = \text{all HCl}$

$V_2 = \text{all CH}_3\text{COOH} + \text{all HCl}$

$V_2 - V_1 = \text{all CH}_3\text{COOH}$

## التجربة العاشرة :- المعايرات التوصيلية

### تعيين عيارية HCl بـ NaOH

#### الأساس النظري :-

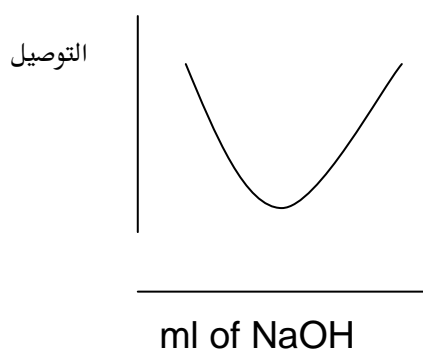
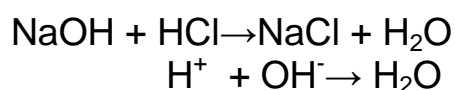
التوصيلية : مقدرة المحلول على تمرير التيار الكهربائي (الالكترونات)  
وفي المحلول تحمل الالكترونات بواسطة الايونات حيث تنتقل الايونات الموجبة الى المهبط (الكاثود) والايونات السالبة الى الأنود المصعد (لتعطي الكترونات)

تعتمد توصيلية الأيون على :

1. شحنة الايون ( $A^{2-} < A^{-}$ )
2. سرعة الايون وهذا يعتمد على على :

1. المذيب
2. الجهد المطبق
3. حجم الايون (اذا كان كبير فان حركته تقل)

#### فكرة التجربة :





عند إضافة NaOH تدريجياً سوف يقل تركيز  $H^+$  ويتكون  $H_2O$  وبالتالي سوف تقل التوصيلية حتى نصل إلى نقطة التكافؤ أي انتهاء  $H^+$  وبعد ذلك عند إضافة زيادة من  $OH^-$  سوف تزيد التوصيلية مرة أخرى

تقاطع الخطين المستقيمين نحصل على نقطة التكافؤ.

ملاحظات :

١- نقطة التقاطع لم تكن أولاً تقع على المحور السيني وذلك بسبب وجود أيونات أخرى في المحلول  $Na^+$  و  $Cl^-$ .

٢- الانحناء عند نقطة التكافؤ بسبب التخفيف .

٣- ضرب قيم التوصيلية في عامل التخفيف  $V + V^-$  \_\_\_\_\_  
V