



الكيمياء التحليلية

المفاهيم الأساسية
في التحليل التقليدي والآلي

د. عبدالله محمود أبو الكباش

أستاذ الكيمياء التحليلية

قسم الكيمياء - جامعة الملك فهد للبترول والمعادن



العبيكان
Obekan



جامعة الملك فهد للبترول والمعادن
عمادة البحث العلمي

الكيمياء التحليلية

الكيمياء التحليلية

المفاهيم الأساسية

في التحليل التقليدي والآلي

تأليف

الدكتور عبد الله محمود أبو الكباش

أستاذ الكيمياء التحليلية

قسم الكيمياء - جامعة الملك فهد للبترول والمعادن

العبيكان
Obekan

ح مكتبة العبيكان، ١٤٣١هـ

فهرسة مكتبة الملك فهد الوطنية أثناء النشر

أيواكباش، عبدالله محمود

الكيمياء التحليلية: المفاهيم الأساسية في التحليل التقليدي

والآلي. / عبدالله محمود أبوالكباش. - الرياض، 1431هـ

296 ص: 16.5 × 24 سم

ردمك: 978-9960-54-942-2

١- الكيمياء التحليلية أ- العنوان

رقم الإيداع: 1431/179

ديوي 546

صدر هذا الكتاب بدعم من جامعة الملك فهد للبترول والمعادن تحت
مشروع تأليف كتاب رقم
شركة العبيكان للأبحاث والتطوير وعمادة البحث العلمي في الجامعة



الطبعة الأولى

1433هـ / 2012م

حقوق الطباعة محفوظة للناسر

الناسر: العبيكان للنشر

الرياض - المحمدية - طريق الأمير تركي بن عبدالعزيز الأول

هاتف 4808654 فاكس 4808095 ص. ب 67622 الرمز 11517

موقعنا على الإنترنت

www.obeikanpublishing.com

متجر العبيكان على أبل

<http://itunes.apple.com/sa/app/obeikan-store>

التوزيع: مكتبة العبيكان

الرياض - العليا - تقاطع طريق الملك فهد مع العروبة

هاتف 4160018 / 4654424 فاكس 4650129

ص. ب 62807 الرمز 11595

لا يسمح بإعادة إصدار هذا الكتاب أو نقله في أي شكل أو واسطة، سواء أكانت إلكترونية أو ميكانيكية،
بما في ذلك التصوير بالنسخ «فوتوكوبي»، أو التسجيل، أو التخزين والاسترجاع، دون إذن خطي من الناسر.

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

بسم الله الرحمن الرحيم

المقدمة

الحمد لله وسلام على عباده الذين اصطفى، الحمد لله خلق الإنسان، علّمه البيان، وأمدّه بأنواع من الطاقات؛ ليسخرها في تعمير الأرض؛ وليعيش فيها رحلة عمره وفق منهج ربه تبارك وتعالى. حيث أمر ربنا - تقدست أسمائه - الإنسان بالنظر في آياته ليزداد تعظيماً له. ويؤدي الشكر لهذا الخالق الكريم الذي كرم بني الإنسان أيمًا تكريم، وفضلهم على كثير من خلقه. والصلاة والسلام على المبعوث رحمة للعالمين. الذي بلغ رسالة ربه على أتم وجه وأكمله. وحض أمته على العلم ابتغاء مرضاة الله سبحانه.

يُعَدُّ علم الكيمياء من أكثر العلوم التصاقاً بحياة الإنسان، ففي جسم الإنسان يحصل من التفاعلات ما لا يعلمه إلا الله تبارك وتعالى. وفي كل ما يستعمل الإنسان مما يأكل ويشرب أو يستعمل من أدوات كلها لها علاقة مباشرة بهذا العلم. ويُعَدُّ علم الكيمياء التحليلية من العلوم التي لا غنى عنها لتحليل العديد من المواد ما كان منها نافعا للإنسان أو ضارا ببيئته وصحته، فعمليات التحليل الكيميائي مهمة في المستشفيات للتعرف على كثير من مسببات الأمراض. كما هي مهمة في المصانع الدوائية والغذائية وفي مياه الشرب وفي المعادن والزراعة وما إلى ذلك.

يشتمل هذا الكتاب على المبادئ الأساسية التي يحتاج إليها كل مشغول بالتحليل الكيميائي، وكل من أراد أن يزيد رصيده من المفاهيم المتعلقة بهذا الموضوع. وميزة هذا الكتاب أنه يغطي المواضيع المتعلقة بالتحليل التقليدي والآلي. ويعون الله جعلت أبوابه وفصوله مرتبة الأفكار، وحاولت جهدي توضيح الكثير من المفاهيم المتعلقة بأنواع التحليل مدعمة بالأشكال الموضحة.

وأرجو من زملائي الأساتذة وأبنائي الطلاب أن يقوموا مشكورين بإبداء آرائهم وما يرونه مناسباً حول أي من مواضيع هذا الكتاب؛ ليتسنى لنا الارتقاء بمواضيعه؛ ليكون أكثر نفعاً وأشمل فائدة.

وأتوجه بالشكر لوالدتي وزوجتي وأولادي أحمد ومحمد وعمر وعبدالرحمن وإبراهيم على دعمهم ومساندتهم خلال عامين ونيف.

وأتوجه بالشكر والعرفان لجامعة الملك فهد للبترول والمعادن على دعمها لمشروع تأليف هذا الكتاب تحت رقم 1426 / 02 -ARA.

أسأل الله - سبحانه وتعالى - أن يجعل هذا الجهد خالصاً لوجهه الكريم، وأن يهب لنا الأجر والثوبة بفضله وجوده، وأن ينفع به الطلاب والمشتغلين بالتحليل الكيميائي. وأسأله - جلّ شأنه - أن يغفر لنا ولكل من ساهم في إخراج هذا الكتاب آمين.

وآخر دعوانا أن الحمد لله رب العالمين

المؤلف

المحتويات

الباب الأول

الفصل الأول: طرق التحليل الكيميائي

- 1-1 طرق التحليل الآلي 21
- 2-1 مكونات الجهاز المستخدم 21
- 3-1 اختيار طريقة التحليل المناسبة 22
- 4-1 تحديد المطلوب تحليله 23

الفصل الثاني: طرق الحصول على العينة وكيفية التعامل معها

- 1-2 طريقة الحصول على العينة الممثلة (Representative Sample) 25
- 2-2 عينة المختبر 25
- 3-2 العوامل المؤثرة في جمع العينات 25
- 4-2 تحضير العينة لإجراء التحليل 26
- 5-2 إذابة العينة 27
- 6-2 الحصول على التركيز الأفضل 30

الفصل الثالث: التعامل مع نتائج التحاليل

- 1-3 الأرقام المعنوية Significant Figures 31
- 2-3 تحديد عدد الأرقام المعنوية 31
- 3-3 الأخطاء 32
- 4-3 الدقة 33
- 5-3 المصادقية 35
- 6-3 الثقة 35
- 7-3 المقارنة بين نتائج التحليل 36
- 1-7-3 اختبار F-test 36
- 2-7-3 اختبار t-test 38
- 3-7-3 حدود الثقة (Confidence Limit) 39

40 4-7-3 اختبار Q (Q-test)
42 5-7-3 حساسية الطريقة
43 8-3 أقل تركيز يمكن تعيينه C_m
43 9-3 طرق التعبير
45 10-3 تمارين الفصل الثالث

الفصل الرابع:

تكوين المحاليل - الذوبانية - العوامل المؤثرة في إذابة الإلكتروليتات واللاإلكتروليتات

49 1-4 تكوين المحاليل
49 2-4 الذوبانية (Solubility)
51 1-2-4 العوامل المؤثرة في الإذابة
52 3-4 الإلكتروليتات واللاإلكتروليتات
53 4-4 مسائل على الذوبانية

الفصل الخامس: طرق التعبير عن تركيز المحاليل

55 1-5 المولارية
56 2-5 تعيين الأوزان المكافئة (Equivalent Weights)
56 3-5 النسبة المئوية الحجمية
57 4-5 تخفيف المحاليل
58 5-5 أسئلة وتمارين

الفصل السادس: الاتزان الكيميائي

59 1-6 طرق التعبير عن ثابت الاتزان
61 2-6 العوامل المؤثرة في الاتزان الكيميائي
63 3-6 ثابت التاين الحمضي (Acid dissociation constant)
64 4-6 تمارين

الباب الثاني

الفصل السابع: طرق التحليل التقليدية

67	1-7 تفاعلات المقايسة أو المعايرة
67	2-7 المقايسات (Titrants)
68	3-7 تعيين نقطة النهاية
68	4-7 طريقة رسم منحنى المعايرة (Titration curve)
70	5-7 تعيين نقطة النهاية بصرياً (Visual end point)
71	6-7 تأثير التخفيف (Dilution effect)
72	7-7 المقايسة غير المباشرة
72	8-7 المقايسة المعادة (Back-Titration)
73	9-7 تصنيف طرق التحليل التقليدية
73	10-7 المواد القياسية
74	11-7 تحضير المحاليل القياسية
76	12-7 معايرة الأحماض والقواعد
77	13-7 نظريات الأحماض والقواعد
79	14-7 ائزان الأحماض والقواعد في الماء
79	15-7 مقياس درجة الحموضة pH-Scale
81	16-7 قوة الأحماض والقواعد (The strength of acids and bases)
82	17-7 الأحماض والقواعد الضعيفة
85	18-7 محاليل أملاح الأحماض والقواعد الضعيفة
88	19-7 محاليل تثبيت درجة الحموضة (Buffers)
90	20-7 تحضير منظم درجة الحموضة (Buffer)
92	21-7 تعيين نقطة النهاية
93	22-7 كيفية عمل الدليل
94	23-7 معايرة الأحماض والقواعد
96	24-7 منحنيات المعايرة (Titration Curves)

97	25-7 معايرة الحمض والقاعدة
98	26-7 معايرة الخل لمعرفة نسبة حمض الخليك
99	27-7 لتحضير عينة من الخل
100	28-7 معايير الترسيب
101	29-7 منحنيات معايير الترسيب
105	30-7 تعيين نقطة النهاية في تفاعلات الترسيب
109	31-7 معايير المعقدات
110	32-7 استعمالات المركبات التساهمية (coordination compounds)
111	33-7 معايرة المعقدات Complexi metric titrations
112	34-7 اختيار العامل المعطي
113	35-7 شروط نجاح معايرة المعقدات
114	36-7 تأثير درجة الحموضة pH في تركيب EDTA
117	37-7 منحنيات المعايرة
118	38-7 معايير الأكسدة والاختزال
118	39-7 الأكسدة والاختزال
119	40-7 حالة الاتزان ومعنى جهد القطب
125	41-7 تفاعلات الأكسدة والاختزال
126	42-7 ثابت الاتزان
127	43-7 تطبيقات على معايير الأكسدة والاختزال
131	44-7 تطبيقات على المعايير الحجمية
132	45-7 مسائل على المعايرة الحجمية

الفصل الثامن : التحليل الوزني

138	1-8 خطوات التحليل الوزني
140	2-8 طريقة الترسيب
141	3-8 حساب النتائج
142	4-8 معاملات الترسيب (Precipitating reagents)

143	5-8 الترسيب من محلول متجانس
143	6-8 التحليل الوزني عن طريق التبخير المباشر (Direct Volatalization)
144	7-8 التبخير غير المباشر (Indirect Volatalizaiton)
144	8-8 تمارين

الباب الثالث

الفصل التاسع: طرق التحليل الكهروكيميائي

149	1-9 مقدمة
151	2-9 الخلايا الكهروكيميائية
151	1-2-9 الخلية الجلفانية
152	2-2-9 الخلية الإلكترونية
153	2-9 3 رمز الخلية وحساب الجهد
156	3-9 أنواع الأقطاب
157	4-9 أسئلة وتمارين

الفصل العاشر: الطرق الجهدية

159	1-10 الطرق الثابتة (Static)
159	2-10 الطرق المتحركة (Dynamic)
160	3-10 الطرق الجهدية (Potentiometry)
160	4-10 مقياس الجهد (Potentiometer) ومقياس درجة الحموضة (pH-meter)
161	5-10 كيف يتكون جهد قطب الدليل
162	6-10 تطبيقات الطرق الجهدية
162	7-10 أنواع الأقطاب
162	1-7-10 الأقطاب المرجعية
166	2-7-10 الأقطاب الدليلة
166	1-2-7-10 الأقطاب المعدنية Metallic Electrodes
167	2-2-7-10 الأقطاب الغشائية (Membrane Electrodes)

174	8-10 الطرق الجهدية – الأجهزة والتطبيقات
174	1-8-10 طرق قياس الجهد المباشرة
176	2-8-10 المعايير الجهدية
179	9-10 مسائل على الطرق الجهدية

الفصل الحادي عشر: طرق التحليل الإلكتروليتية

183	1-11 الجهد الأومي
183	2-11 الاستقطاب (Polarization)
185	1-2-11 الاستقطاب التركيزي (Concentration polarization)
185	2-2-11 الاستقطاب التنشيطي (Activation Polarization)
186	3-11 قياس التيار
186	4-11 قياس كمية الكهرباء
186	5-11 مثبت الجهد (Potentiostat)
187	6-11 الفولتامترية
189	1-6-11 البولاروغرافية
191	2-6-11 الفولتامترية الحلقية (Cyclic Voltammetry)
193	3-6-11 طرق الفولتمترية النزعي (Stripping Analysis)
194	4-6-11 الكولوميترية (Coulometry)
195	7-11 تمارين على الطرق الإلكتروليتية

الفصل الثاني عشر : طرق التحليل الطيفية

197	1-12 الضوء
197	2-12 خصائص الطاقة الضوئية
199	3-12 الطيف الضوئي
200	4-12 تداخل الضوء مع المادة
201	5-12 ماذا يحدث إذا امتص الجزيء الضوء
202	6-12 نفاذية الضوء وامتصاصه

202	7-12 العلاقة بين الامتصاص والنفاذية والتركيز
202	1-7-12 قانون بير – لامبرت
206	2-7-12 الحيود عن قانون بير
207	8-12 منحى المعايرة
207	9-12 طريقة الإضافة القياسية (Standard Addition Method)
208	10-12 جهاز الطيف
210	11-12 أسئلة وتمارين

الفصل الثالث عشر: الامتصاص والانبعث الذري

213	1-13 مقدمة
213	2-13 الامتصاص الذري
214	3-13 جهاز الامتصاص الذري
214	1-3-13 المصدر الضوئي
215	2-3-13 المذزر (Atomizer)
216	3-3-13 اللهب (Flame)
218	4-13 الموقد
220	5-13 موحد طول الموجة
220	6-13 المقدر
221	7-13 تطبيقات الامتصاص الذري
221	8-13 الانبعث الذري اللهبى
223	9-13 تطبيقات الانبعث الذري اللهبى
224	10-13 الانبعث الذري الكهربائى
225	11-13 تطبيقات
226	12-13 بلازما الأرغون، الحث المزدوج
227	13-13 مزايا وعيوب استخدام البلازما
228	14-13 تمارين

الفصل الرابع عشر : طرق الفصل

229	1-14 مقدمة
229	2-14 الاستخلاص بالمذيبات
230	3-14 مبادئ الاستخلاص بالمذيبات
231	5-14 التوزيع (Distribution ration)
232	6-14 نسبة الاستخلاص (Percent Extracted)
232	7-14 تمارين

الفصل الخامس عشر: الكروماتوغرافيا

233	1-15 مقدمة عن الطرق الكروماتوغرافية
234	2-15 أنواع الطرق الكروماتوغرافية
235	3-15 المفاهيم الرئيسية في الطرق الكروماتوغرافية
235	1-3-15 معامل التوزيع
236	2-3-15 زمن المكوث أو الاستبقاء t_R
237	3-3-15 حجم الاستبقاء V_R
237	4-3-15 زمن الاستبقاء النسبي β Relative retention
238	4-15 نظرية الطبقة Plate Theory
239	5-15 درجة الفصل R_s
239	6-15 مقارنة كفاءة العمود
240	7-15 تمارين على طرق الفصل الكروماتوغرافي

الفصل السادس عشر : الطرق الكروماتوغرافية العمودية – السائلة

243	1-16 أساسيات الكروماتوغرافيا السائل
244	2-16 الكروماتوغرافيا السائلة – الصلبة (Adsorption Chromatography)
245	3-16 الطور المتحرك
245	4-16 العمود الكروماتوغرافي وفصل المكونات
246	5-16 الكروماتوغرافيا السائلة – السائلة (كروماتوغرافيا التجزيء)
246	6-16 الكروماتوغرافيا السائلة ذات الضغط العالي

248 16- 7 تمارين على كروماتوغرافيا السائل

الفصل السابع عشر: كروماتوغرافيا الغاز

251 17- 1 المفاهيم الأساسية في كروماتوغرافيا الغاز

251 17- 2 الغاز الحامل للعينة

252 17- 3 عمود الفصل الكروماتوغرافي

253 17- 4 العينات المحللة

254 17- 5 - 1 المادة الصلبة الداعمة

255 17- 5 - 2 الطور السائل

255 17- 6 كفاءة العمود الكروماتوغرافي

257 17- 7 نظام حقن العينة وتوزيعها

258 17- 8 المقدر

258 17- 8 - 1 مقدر التوصيل الحراري (TCD) Thermal Conductivity Detector

259 17- 8 - 2 مقدر التاين اللهب

260 17- 8 - 3 مقدر الأسر الإلكتروني

260 17- 9 التحليل الكيفي

261 17- 10 التحليل الكمي

262 17- 11 حساب التركيز في الكروماتوغرافي

263 17- 12 تمارين على كروماتوغرافيا الغاز

الباب الرابع

الفصل الثامن عشر: التجارب العلمية

267 18- 1 معايرة الدوارق الزجاجية

268 18- 2 معايرة الحمض والقاعدة

271 18- 3 معايرة الكلوريد

273 18- 4 معايرة المعقدات

275 18- 5 معايرة الكلوريد بالطريقة الجهدية

277 18- 6 تعيين الفلوريد في معجون الأسنان باستخدام القطب الأيوني المنتخب

280 7-18 تعيين الفوسفور بالطرق الطيفية
282 8-18 تعيين الصوديوم في الإسمنت بجهاز الانبعاث اللهبى
284 9-18 تعيين النحاس بجهاز الامتصاص الذري
286 10-18 تحليل مخلوط ثلاثي من ايدروكربونات باستخدام كروماتوغرافيا الغاز
291 الملحق
295 المراجع

الباب الأول

الفصل الأول

طرق التحليل الكيميائي

الفصل الأول

طرق التحليل الكيميائي

1-1 طرق التحليل الآلي (Instrumental Methods):

أدى تقدم العلوم إلى استعمال كثير من المفاهيم العلمية في العديد من التطبيقات، وقد حظيت الكيمياء التحليلية بالكثير من هذه التطبيقات، واستفادت من العديد من المفاهيم المتعلقة بالكيمياء الفيزيائية والفيزياء والرياضيات خصوصاً علم الإحصاء، وكذلك من الهندسة الكهربائية، وهندسة النظم وغيرهما، حيث تمت صناعة العديد من أجهزة التحليل التي تعتمد في عملها على المفاهيم المتشعبة في شتى حقول العلم. فعلى سبيل المثال؛ أدى قياس الخواص الفيزيائية لمحلول العينة مثل قياس توصيل المحلول (Conductivity) أو قياس جهد القطب المغموس في المحلول أو مقدرة المحلول على امتصاص الضوء أو قدرته على انبعاث الضوء أو محاولة فصل مكونات المحلول عن بعضها بعضاً. ومن ثم التعرف على كل تلك المكونات أو بعضها. كل هذا أدى إلى ظهور أجهزة متكاملة تستخدم في تعيين تركيز العديد من المواد في عينات مختلفة. وقد أدى تطور الحاسوب والرقائق الإلكترونية إلى تحسين حساسية طرق التحليل الآلي وسهولة الحصول على النتائج، كما أن تطور طرق الفصل الكروماتوغرافي جعل التعرف على مكونات العديد من المركبات الموجودة في مخلوط واحد عملاً سهلاً ميسوراً وبدقة ممتازة.

2-1 مكونات الجهاز المستخدم في التحليل:

تعتمد طرق التحليل الآلي في عملها على ظهور إشارة (Signal) لها علاقة مباشرة أو غير مباشرة بنوع وتركيز المادة المراد تحليلها. وأغلب الإشارات التي يمكن تسجيلها تنتج عن تحرك في إلكترونات المادة المراد تحليلها، حيث إن معظم أجهزة

التحليل الكيميائي تعتمد إما على استخدام الطيف الضوئي أو على مرور التيار الكهربائي. وعلى هذا الأساس هناك نوعان من الإشارات هما الإشارات الكهربائية والإشارات الطيفية. لذا فسنعرض أن طرق التحليل الآلي يمكن تصنيفها إلى نوعين رئيسيين هما: (1) طرق كهروكيميائية. (2) طرق طيفية. والجهاز المستخدم في التحليل يتكون من مصدر إما للضوء أو لخاصية كهربية كالتيار أو الجهد، ثم من خلية توضع بها العينة المراد تحليلها، ومن مقدر للإشارة الناتجة، ثم من قارئ لهذه الإشارة.

ويبين الجدول 1-1 أنواع الإشارات وطرق التحليل الآلي.

جدول (1-1) الإشارات الناتجة من طرق التحليل الآلي

الإشارة	طرق التحليل الآلي
جهد القطب	طريقة فرق الجهد.
الشحنة الكهربائية	الكولوميتري.
التيار الكهربائي	البولاروغراف، الفولتمتري.
المقاومة الكهربائية	طريقة التوصيل.
انبعاث ضوئي	المطيافية الانبعاثية، الأشعة السينية (X-Ray)، الأشعة فوق البنفسجية UV، المرئية، الفلورة.
امتصاص ضوئي	طرق الامتصاص الطيفي وتشمل الأشعة فوق البنفسجية، المرئية، الأشعة السينية، الرنين الإلكتروني، الرنين النووي المغناطيسي، الأشعة تحت الحمراء.
الكتلة - الشحنة	مطياف الكتلة.

3-1 اختيار طريقة التحليل المناسبة:

نظراً لكثرة طرق التحليل المتوافرة فلا بد إذن من استخدام معايير يتم وفقها اختيار أفضل الطرق التي تناسب العينة الموجودة والمادة المراد تحليلها، مع مراعاة

التكاليف والدقة والمصداقية. ولكي يتم تحديد هذه المعايير التي تؤدي إلى اختيار أفضل طريقة فلا بد قبل تحديد الطريقة من الإجابة عن الأسئلة التالية:

1. ما مدى الدقة والمصداقية المطلوبتين؟
2. ما مقدار العينة الموجودة؟
3. ما مدى تركيز المادة المراد تحليلها؟
4. ما مكونات العينة التي قد تسبب تداخلاً في أثناء عملية القياس؟
5. ما الخواص الطبيعية والكيميائية للوسط الذي فيه المادة المراد تحليلها؟
6. كم عدد العينات المطلوب تحليلها؟

4-1 تحديد المطلوب تحليله:

والإجابة عن السؤال رقم (1) لها أهمية عالية، حيث تحدد هذه الإجابة كم من الوقت تحتاج إليه عملية التحليل، ومدى الحرص المطلوب لتحليل هذه العينة. والإجابة عن السؤالين (2، 3) تحدد حساسية الطريقة، ومدى التركيز المطلوب الذي تقع ضمنه نتيجة العينة المحللة. والإجابة عن سؤال رقم (4) تحدد مدى انتقائية الطريقة للعينة، والإجابة عن السؤالين (5، 6) تحدد نوع الجهاز المطلوب استخدامه والجدوى الاقتصادية من شراء هذا الجهاز.

وهناك بعض العوامل الواجب أخذها في الحسبان عند اختيار طريقة التحليل مثل السرعة المطلوبة، وسهولة إجراء عملية التحليل، والمهارة المطلوب توافرها عند الشخص الذي يقوم بالتحليل، هذا بالإضافة إلى وجود الجهاز والتكاليف المترتبة على تشغيله.

ولأهمية اختيار طريقة التحليل سنناقش بالتفصيل كل الأمور المتعلقة بالطريقة، والجهاز المستخدم في هذه الطريقة، وذلك للوصول إلى القرار الصائب لاختيار الطريقة التي تعطي أفضل نتيجة، وفي الوقت نفسه نأخذ في الحسبان توافر كل الأشياء الأخرى المطلوبة من دقة ومصداقية وحساسية وما إلى ذلك.

الفصل الثاني

طرق الحصول على العينة وكيفية التعامل معها

1-2 طريقة الحصول على العينة الممثلة (Representative Sample) :

إن عملية الحصول على العينة الممثلة (Representative) تُعدُّ أحد أهم عوامل نجاح عملية التحليل، فإذا ما أخذت العينة بطريقة عشوائية فلن تعكس نتيجة التحليل تركيز المادة المراد تحليلها، فمثلاً لو أردنا تعيين تركيز البروتين في شحنة من القمح تحملها سفينة على ظهرها ألف كيس من القمح، فالطريقة الصحيحة لأخذ عينة ممثلة هي أن نقسم حمولة السفينة إلى صفوف، بحيث تمثل كل مائة كيس صفّاً واحداً. وتؤخذ عينات قليلة من عشرة أكياس متباعدة في كل صف من الصفوف، وعلى هذا يجب أخذ مائة عينة صغيرة من هذه الشحنة، ثم نجمع هذه الكميات، وهذه تسمى العينة الممثلة لهذه الشحنة من القمح.

2-2 عينة المختبر:

قد يبلغ وزن العينة الممثلة التي حصلنا عليها في المثال السابق أكثر من كيلو جرام واحد حيث إننا نحتاج إلى كمية صغيرة تسمى عينة المختبر، وهي التي سيتم تحليلها فنأخذ كمية العينة الممثلة ونضعها على هيئة كومة ثم نقسمها إلى أربعة أجزاء، ثم نأخذ عينات من كل ربعين متقابلين ونكرر هذه العملية حتى نحصل على عينة المختبر المطلوبة.

3-2 العوامل المؤثرة في جمع العينات:

هناك بعض العوامل الواجب توافرها من لحظة البدء في تجميع العينة إلى أن يتم تسليمها للمختبر، ومن أهم هذه العوامل ما يلي:

وعاء جمع العينات (Container):

إن اختيار الوعاء الملائم لحفظ العينة يُعدُّ أمراً مهماً، فمثلاً لو أردنا تعيين الكروم في الماء فلن نستطيع في هذه الحالة استخدام وعاء زجاجي لجمع العينات، إذ إنه من المعروف أن الكروم يتم ادمصاصه على سطح الزجاج، لذا يجب اختيار وعاء بلاستيكي، وأفضلها تلك الأوعية المصنوعة من التفلون.

المادة الحافظة (Preservative):

قد تحتاج العينة حال وضعها في الوعاء إلى إضافة مادة حافظة لتبقى المادة المراد تحليلها ولا تتناقص، فمثلاً إذا أردنا تعيين آثار بعض العناصر في عينة من المياه فلا بد من إضافة قطرات من حمض النتريك الذي يمنع تميؤ أيونات العناصر المراد تحليلها.

ترقيم العينة:

يجب اتباع نظام لترقيم العينات، حيث توضع ملصقة على جدار الوعاء الذي تحفظ فيه العينة، ويكتب على اللاصق تاريخ جمع العينة، المادة الحافظة إن أضيفت، وهكذا.

4-2 تحضير العينة لإجراء التحليل:

يُعدُّ تحضير العينة من أهم الخطوات في عملية التحليل، ويجب أن يقوم بتحضير العينة أكثر الكيميائيين خبرة، وفيما يلي خمسة أساسيات يتم تطبيقها لتحضير جميع العينات:

يجب أن يتم تحضير العينة مع مراعاة حفظ المادة المراد تحليلها (Analyte) بداخل العينة.

يتضمن تحضير العينة وضع المادة المراد تحليلها في أحسن حالة كيميائية ليتم بذلك تطبيق طريقة التحليل عليها. فعلى سبيل المثال؛ إذا ما أردنا تحليل أحد

العناصر بجهاز الامتصاص الذري فلا بد أن يوجد هذا العنصر في حالته الذرية وليس في حالته الأيونية، إذ إن وجود الحالة الأخيرة سيؤدي إلى خطأ ملموس في نتيجة التحليل.

من الضروري في بعض الأحيان وفي أثناء تحضير العينة فصل المواد التي قد تسبب تداخلاً في أثناء قياس تركيز العينة.

عند تحضير العينة تجب مراعاة عدم إدخال أي مواد قد تسبب تداخلات أثناء عملية القياس، وعادة ما تكون هذه المواد المتداخلة موجودة في المحاليل الكيميائية غير النقية.

عند تحضير العينة قد نحتاج إما إلى تخفيف محلول العينة أو إلى تركيز وزيادة المادة في الحجم المراد تحليله؛ لنستطيع إجراء القياس في مدى تكون فيه حساسية الطريقة عالية.

5-2 إذابة العينة؛

تنقسم العينات المراد تحليلها إلى نوعين رئيسيين، وهما العينات غير العضوية والعينات العضوية.

إذابة العينة غير العضوية:

إذا كانت العينة مادة غير عضوية (Inorganic) فعادة نبدأ بإذابتها في الماء المقطر، وإذا لم تذوب كاملة في الماء المقطر، فسيستخدم حمض الهيدروكلوريك المخفف، وفي حالة عدم ذوبانها في حمض الهيدروكلوريك فسيتم استخدام الأحماض المحتوية على الأكسجين مثل حمض النتريك والكبريتيك وحمض البيروكلوريك، والجدول الآتي (1-2) يعطي قائمة بالمواد المستخدمة في إذابة بعض المواد. وفي حالة عدم ذوبان المادة بواسطة الأحماض فسيتم صهر المادة (Fusion)، وذلك بإضافة مادة صاهرة (Flux) مثل كربونات الصوديوم Na_2CO_3 ، حيث

تضاف عشرة جرامات من الصاهر إلى كل جرام من المادة ويوضع الجميع في جفنة وتصهر على اللهب ثم تؤخذ بالماء أو بحمض الهيدروكلوريك المخفف وتجري عليها عملية القياس لتعيين تركيز المادة المطلوبة.

جدول (1-2): يمثل أهم المذيبات المستخدمة لإذابة العينات

المادة	الصيغة الكيميائية	الوصف	الاستخدام
الماء	H ₂ O	رائق، عديم اللون عالي القطبية الضغط البخاري منخفض.	يذيب المواد القطبية والمواد القابلة للتأين.
حمض الهيدروكلوريك	HCl	بياع بنسبة 38%، تتصاعد منه أبخرة مهيجة ويستعمل في خزانة الغازات.	يذيب المعادن وخامات المعادن.
حمض الكبريتيك	H ₂ SO ₄	المحلول المركز في الماء يصل إلى 96%، سائل لزج كثيف، يحرق الجلد والملابس عند مزجه بالماء، تتصاعد حرارة عالية.	إذابة بعض المواد العضوية (تجربة كدال) keldal أكسيد الألومنيوم أكسيد التيتانيوم.
حمض النتريك	HNO ₃	يوجد بنسبة 70%، يتفاعل مع الجلد والملابس، تتصاعد أبخرة بنية كثيفة عند ملامسته لمعظم المعادن.	يذيب العناصر النبيلة مثل النحاس والفضة وبعض المواد العضوية.
حمض الهيدروفلوريك	HF	يوجد بنسبة 50% في الماء، يجب حفظه في أوعية بلاستيكية لأنه يذيب الزجاج، ضار جداً إذا ما وقع على الجلد.	يذيب الفولاذ والسيليكا.
حمض البيروكلوريك	HClO ₄	يوجد بنسبة 72%.	يذيب المواد العضوية الصعبة وسبائك المعادن الثابتة.
الماء الملكي	1:3 v/v Conc. HNO ₃ :HCl	يذيب المعادن مثل الذهب والبلاتين.	تنظيف أقطاب البلاتين والذهب.
المذيبات العضوية		لها ضغط بخاري عالي.	تذيب المواد غير القطبية.

إذابة العينة العضوية:

تتم إذابة العينة العضوية باستخدام إحدى الطريقتين التاليتين:

أ. تحويل المادة إلى رماد (Ashing)، وذلك بوضع مقدار معين من العينة في جفنة مصنوعة من مادة لا تسبب تداخلاً في أثناء التحليل، ومن ثم توضع الجفنة في فرن وتضبط درجة الحرارة بحيث تتحول العينة إلى رماد، حيث يتحد الكربون مع الأكسجين ويتصاعد كل من غاز ثاني أكسيد الكربون والماء. والمحتويات المتبقية من العينة تؤخذ إما بالماء أو بحمض هيدروكلوريك مخفف، ويتم إجراء عملية التحليل بعد ذلك. ويجب ضبط درجة حرارة الفرن عند درجة معينة حسب نوع المادة المراد تحليلها، فإذا كانت هذه المادة متطايرة فيُراعى عدم زيادة درجة حرارة الفرن لأن ذلك سيؤدي إلى فقدان كمية كبيرة من هذه المادة.

ب. التسخين تحت درجة الغليان (التخثير Digestion): يمكن إذابة المادة العضوية باستخدام مخلوط من حمض الكبريتيك وحمض البيروكلوريك، أو حمض النتريك مع حمض الكبريتيك. فبعد وزن العينة توضع في كأس زجاجي ثم يضاف إليها مخلوط الأحماض، وتسخن على سطح ساخن كهربائياً ولا يسمح للمزيج أن يغلي. وتستمر عملية التسخين عند درجة أقل من درجة الغليان مع وضع زجاجة ساعة فوق الكأس الزجاجي إلى أن تذوب العينة بالكامل. وأما إن كانت العينة المراد تحليلها متطايرة فيجب تسخينها في نظام مغلق لمنع الغاز من التسرب، وهذا النوع من النظام يصنع عادة من الفولاذ المقوى، وتوضع فيه المادة ثم الحمض، وتغلق بإحكام ثم تسخن إلى أن تذوب العينة.

استخدام المايكرويف (Microwave) في تحضير العينة:

يصنع الوعاء الذي توضع فيه العينة من مادة بوليميرية، حيث إن مثل هذا النوع من المواد يسمح لموجات المايكرويف بالنفاذ، وتستخدم الموجات ذات التردد 245 ميغاهرتز، وتنفذ الطاقة من جدران الوعاء البلاستيكي. وتسخن العينة إلى درجة دون الغليان حتى تذوب.

2-6 الحصول على التركيز الأفضل:

يجب الأخذ في الحسبان عند تحضير العينة الحصول على أفضل تركيز للمادة المراد تحليلها، حيث إن لكل طريقة من طرق التحليل مداها الخاص بها، فإذا لم يقع تركيز المادة المراد تحليلها في نطاق هذا المدى، يصبح من الصعب تعيين تركيز المادة. ونستطيع تحديد مدى الطريقة عن طريق تحديد نقطة التعيين الدنيا (Detection Limit) ونقطة التركيز العالية، والمدى بين هاتين النقطتين يسمى مدى التركيز الفعال. على هذا تجب زيادة تركيز المادة المراد تحليلها حتى تقع في مدى التركيز الذي يمكن تعيينه بالطريقة. وفي العادة يمكن اتباع عدة طرق لزيادة تركيز المادة منها ما يدعى بالتركيز المسبق (Preconcentration)، ويتم هذا بزيادة تركيز المادة قبل البدء في عملية التحليل عن طريق إذابة العينة، ثم فصل المادة المراد تحليلها من الوسط الموجودة فيه. فمثلاً هناك العديد من الفلزات تذوب في الزئبق وتكون المملغم. ومن بين هذه العناصر الفضة والذهب والكاديوم والكوبلت والرصاص والقصدير والزنك، فإذا كانت هذه العناصر في المحلول على هيئة أيونات، فإنه يمكن اختزالها على سطح قطب الزئبق في خلية إلكتروليتيية. فتكون هذه الأيونات مملغمات مع الزئبق، وبهذا يتم فصلها من المحلول. بينما يبقى في المحلول أيونات العناصر Ca^{2+} , Cs^{2+} , Na^{+} , Rb^{+} , Sc^{2+} ؛ إذ إن هذه الأيونات لا تكون مملغمات مع الزئبق.

الفصل الثالث

التعامل مع نتائج التحاليل

1-3 الأرقام المعنوية Significant Figures:

تعتمد عملية التحليل الكيميائية على العديد من الخطوات، وفي أثناء هذه الخطوات يتم القيام بإجراء قياسات معينة، فمثلاً إذا ما أريد تحضير محلول قياسي (Standard) فلا بد من حساب الوزن المطلوب الذي إذا ما أذيب في حجم معين يعطي محلولاً قياسيًّا يمكن حساب تركيزه.

فإذا أردنا أن نحضر محلولاً قياسيًّا من ملح الطعام NaCl مولارته (0.1) مولار فإننا نحسب وزن كلوريد الصوديوم ونقوم بعملية الوزن، ولنفترض أن قراءة الميزان بعد وضع المادة عليه كانت (2.9225) جرام، فهذه تُعدُّ خمسة أرقام معنوية (Significant Figures). وهناك أرقامٌ معنوية محددة لا تؤثر في عدد الأرقام المعنوية في النتيجة النهائية إذ يكون لهذه الأرقام عدد لا نهائي من الأرقام المعنوية فمثلاً: الأرقام المحددة التالية يمكن استخدامها في العمليات الحسابية.

هنا رقمان معنويان	1 سم = 10 مم
هنا ثلاثة أرقام معنوية	1 م = 100 سم
هنا أربعة أرقام معنوية	1 كم = 1000 م

2-3 تحديد عدد الأرقام المعنوية:

1. في حالة الأرقام المحددة:

كل الأرقام التي تظهر تكون أرقاماً معنوية كما في المثال السابق.

2. في حالة كتابة نتائج أي قياس:

إن كل الأصفار التي تظهر على يسار أول رقم لا تعتبر. ففي حالة وزن مادة ما وكانت قراءة الميزان (0.02030) جرام، ففي هذه الحالة توجد أربعة أرقام معنوية، ولتحديد عدد الأرقام المعنوية أهمية في كتابة نتيجة التحليل النهائية، إذ إن عدد هذه الأرقام يدل على الدقة المتبعة في الطريقة التي تم بها التحليل.

3-3 الأخطاء:

إن النتائج التي يحصل عليها المحلل الكيميائي عن طريق إعادة عملية التحليل لن تكون متطابقة؛ وذلك لأن عمليات القياس عادة تتضمن وجود بعض الأخطاء على الرغم من استخدام بعض أجهزة التحليل المتطورة، التي عادة ما تقلل من تأثير بعض هذه الأخطاء في النتيجة النهائية.

والأخطاء التي تؤثر في نتائج عمليات التحليل تنقسم إلى نوعين، وعلى من يقوم بالتحليل الكيميائي أن يحتاط لهذه الأخطاء، ويعمل على تقليل تأثيرها في النتيجة النهائية للتحليل، وتنقسم هذه الأخطاء إلى نوعين:

أخطاء منتظمة يمكن تعيينها (determinate)، وهذه تشمل:

أخطاء الأجهزة: كل الأجهزة التي تستخدم في عملية التحليل تحتاج إلى معايرة، فإذا لم تتم معايرة هذه الأجهزة فستكون هناك أخطاء تؤثر في النتيجة النهائية للتحليل.

أخطاء الطريقة: مثال ذلك وجود بعض المواد التي تسبب تداخلاً (interference).

الأخطاء الشخصية مثل القراءة غير الصحيحة لتدريج السحاحة.

اكتشاف الأخطاء المنتظمة التي يمكن تعيينها:

يتم اكتشاف هذا النوع من الأخطاء بتحليل عينات قياسية بالطريقة نفسها، ومقارنة النتيجة بشهادة التحليل المرفقة مع العينة القياسية. وكذلك يمكن استخدام طريقة تحليل أخرى لتحليل العينة نفسها، هذا بالإضافة إلى استخدام البالانك، وطرح قراءة البالانك من النتيجة التي تمثل العينة.

الأخطاء العشوائية (لا يمكن تعيينها) (Indeterminate):

وهذه الأخطاء تكون في العادة قليلة التأثير ولا يمكن تجنبها بإعادة عملية التحليل تحت الظروف نفسها. فمثلاً لو كان بجانب مكان الميزان الحساس غرفة مجاورة وبها جهاز يصدر ذبذبات تؤثر في عملية الوزن وفي تذبذب الميزان، فهذا النوع من الخطأ لا يمكن تفاديه بإعادة عملية الوزن. بل لا بد من تغيير مكان الميزان أو إيقاف الجهاز الذي يصدر الذبذبات.

4-3 الدقة:

عند استخدام طريقة لتعيين تركيز مادة في عينة ما، فإن القيمة الحقيقية لهذه المادة عادة ما تكون غير معروفة، وإذا ما كررنا عملية التحليل لعدد N من المرات فإن المعادلة الآتية تعطي المعدل لنتائج هذه العمليات:

$$\bar{X} = \frac{\sum xi}{N} \quad (1-3)$$

ومدى الثقة في أن يكون المعدل \bar{X} قريباً من القيمة الحقيقية (u) يعتمد على عدد المرات التي نكرر بها الطريقة. وإذا كان التكرار إلى ما لا نهاية فعندها تكون

$$u = \bar{X} \quad (2-3)$$

وحيث إننا عادة ما نعيد الطريقة في المختبر من 2-6 مرات فإن الثقة (Confidence) في النتيجة يجب تعيينها إحصائياً ونعبر عن الانحراف المعياري عندما تعاد عملية التحليل لمرات عديدة.

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{N}} \quad (3-3)$$

ويسمى الانحراف المعياري الذي نحصل عليه من إعادة التحليل من 3-6 مرات بالانحراف المعياري القياسي للينة (Sample Standard Deviation) ويرمز له عادة بالرمز S:

$$S = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{N - 1}} \quad (4-3)$$

حيث x_i هي النتيجة لكل تجربة، وتمثل N عدد التجارب المكررة، أما \bar{X} فتمثل المعدل.

مثال: يبين الجدول التالي نتائج تحليل مكرر للرصاص في عينة من الدم. احسب الانحراف القياسي لهذه النتائج.

تركيز الرصاص ppb	التكرار
752	1
756	2
752	3
751	4
760	5

الحل:

$$\bar{X} = \sum \frac{X_i}{N} = \frac{3771}{5} = 754.2$$

$X_i - \bar{X}$	مربع الانحراف عن المعدل $(X_i - \bar{X})^2$
$752 - 754.2 = -2.2$	4.84
$756 - 754.2 = +1.8$	3.24
$752 - 754.2 = -2.2$	4.84
$751 - 754.2 = -3.2$	10.24
$760 - 754.2 = +5.8$	33.643
	56.8

$$S = \sqrt{\frac{56.8}{5-1}} = 3.77$$

5-3 المصادقية:

عند إجراء عملية التحليل والحصول على النتيجة مثلاً بأخذ معدل النتائج المكررة \bar{X} . نقوم بمقارنة هذه النتيجة بالقيمة الحقيقية المعروفة u . وتعتبر المصادقية عن الخطأ الناتج الذي يسمى الخطأ المطلق E

$$E = \bar{X} - u \quad (5-3)$$

ويمكن تعيين الخطأ النسبي R بقسمة الخطأ المطلق على القيمة الحقيقية وضربها بمائة للحصول على الخطأ النسبي المئوي

$$R = (E / u) \times 100 \quad (6-3)$$

6-3 الثقة:

إذا ما قام المحلل الكيميائي بإعادة التجربة عدة مرات كي يعين تركيز مركب ما، فإن النتيجة التي سيحصل عليها لن تمثل بالضرورة القيمة الحقيقية لتركيز المركب في العينة، وفي هذه الحالة نستطيع تعيين حدود مدى الثقة CI (Confidence Limit) التي تقع فيها القيمة الحقيقية لتركيز المادة.

$$Cl = \bar{X} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}} \quad (7-3)$$

حيث:

t = معامل إحصائي يعتمد على نسبة الثقة.

s = الانحراف المعياري للعينة.

N = عدد مرات التحليل.

7-3 المقارنة بين نتائج التحليل:

يقوم المحللون الكيميائيون عادة بتطوير طرق جديدة للتحليل الكيميائي، وحتى يتم اعتماد هذه الطرق، فإنه لا بد من مقارنة نتائجها بنتائج يتم الحصول عليها باستخدام طرق معتمدة، وكذلك تتم مقارنة نتائج أحد المحللين بالنتائج التي يحصل عليها محلل خبير. فمثلاً قد نقارن بين النتائج التي يحصل عليها الطالب لتعيين عنصر النحاس بالنتائج التي يكون قد حصل عليها الكيميائي في المختبر، الذي لديه الخبرة الكافية. فللمقارنة بين نتائج طريقتين أو نتائج محللين كيميائيين نستخدم:

1-7-3 اختبار F-test:

واختبار F- test يستخدم لمعرفة مدى الفرق في الدقة بين النتائج التي تتم مقارنتها حسب العلاقة التالية:

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2} \quad (8-3)$$

قد نحصل على مجموعتين من النتائج ونريد أن نقارن بين مدى تقارب دقة كل مجموعة، فمثلاً بعد أن يتدرب أحد الفنيين الجدد على طريقة معينة، ونريد أن نعرف مدى كفاءته نطلب منه ومن فني خبير أن يقوموا بإجراء عملية التحليل لعينة،

ولكي نحكم على كفاءة الفني المتدرب نقوم بإيجاد اختبار F ، حيث نعين الانحراف المعياري لنتائج كل منهما، ولنفرض أن S_1 كان للخبير وللمتدرب كان S_2 نربع كلاً من S_1 ، S_2 ثم نضع القيمة الأكبر في البسط ونعين قيمة F_c ومن الجدول (انظر الملحق) نعين قيمة F_t . فإذا كانت F_c أقل من F_t فهذا يعني أن دقة كل من الفني والمتدرب متشابهة.

مثال:

في أحد المستشفيات تقدم فني تحليل للحصول على وظيفة، ولكي يقرر رئيس مختبر التحليل مدى كفاءة هذا الفني أعطاه عينة وأعطى عينة أخرى ممثلة لخبير في التحليل يعمل في المستشفى من مدة، وطلب من كل منهما أن يقوموا بعملية التحليل مستخدمين الأجهزة نفسها والمواد نفسها والطريقة نفسها فكانت النتائج كالآتي:

الخبير	الفني
1.38%	1.28%
1.36%	1.33%
1.35%	1.34%
1.40%	1.35%
1.31%	1.30%

باستخدام المعادلة تحسب S_1 للفني وتساوي $S_1=0.046\%$ ، وللخبير $S_2=0.029\%$:

$$F_c = \frac{(0.046)^2}{(0.029)^2} = 2.5$$

وبالرجوع إلى الجدول فإن $F_t = 6.39$ ، حيث إن $F_c < F_t$ فهذا يعني أنه لا فرق في دقة كل من الفنيين.

2-7-3 اختبار t-test:

يستخدم لمقارنة مصداقية نتائج طريقتين أو نتائج محللين كيميائيين، ويتم حساب t من المعادلة السابقة. والقيمة الحقيقية u نحصل عليها باستخدام محلول قياسي معروف التركيز:

$$u = \bar{X} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}} \quad (9-3)$$

$$\pm t = (\bar{X} - u) \frac{\sqrt{N}}{s} \quad (10-3)$$

ويستخدم اختبار t عادة عند تطوير طريقة تحليل جديدة، ولمعرفة مدى الثقة بهذه الطريقة نأخذ عينة قياسية (معروفة التركيز) ونحللها بهذه الطريقة، ونعيدها خمس مرات ثم نعين قيمة t . فإذا كانت قيمة t المحسوبة أقل من قيمة t الموجودة في الجدول فمعنى هذا أن نتائج هذه الطريقة تُعدُّ مقبولة ويمكن اعتمادها. أما إذا كانت t المحسوبة أكبر من قيمة t التي في الجدول فمعنى هذا أن الطريقة لم تعط النتيجة المقبولة؛ أي أن هذه الطريقة ليست ذات مصداقية. وقد تكون الأخطاء الممكن تعيينها هي السبب في ذلك. ففي هذه الحالة لا بد من إعادة التحليل بإتقان وتجنب هذه الأخطاء. فإذا ما بقيت قيمة t المحسوبة أعلى من قيمة t التي في الجدول فمعنى هذا أن الطريقة قطعاً غير مقبولة ولا يمكن اعتمادها.

مثال:

لنفترض أننا قمنا بتطوير طريقة لتحليل عنصر الكادميوم باستخدام جهاز الامتصاص الذري وكان لدينا محلول قياسي تركيز الكادميوم فيه $6.8ppm$ ، وتم تحليل هذا المحلول بالطريقة الجديدة وأعيد التحليل خمس مرات ووجدنا أن معدل النتائج $\bar{X} = 6.95ppm$ ، وكانت قمة الانحراف المعياري $S = \pm 0.34ppm$ ،

فهل تُعدُّ هذه الطريقة صحيحة إذا كانت قيمة t في الجدول عند مستوى الثقة 95% هي 2.76 .

الحل:

$$\pm t = (6.95 - 6.8) \frac{\sqrt{5}}{0.34} = 0.986$$

وحيث إن $t_{\text{calculated}}$ أصغر من $t_{\text{tabulated}}$ فإن نتائج هذه الطريقة تُعدُّ صحيحة.

3-7-3 حدود الثقة (Confidence Limit):

إن الحصول على معدل النتائج لا يعطي فكرة عن القيمة الحقيقية للنتيجة، وإن كل ما نحصل عليه من الانحراف المعياري هو أن يبين مدى دقة الطريقة، ويمكن في غياب الأخطاء التي يمكن تعيينها أن نستخدم العلاقة الآتية التي توضح المدى الذي يمكن أن نتوقع وجود النتيجة الحقيقية فيه، ويسمى هذا حدود الثقة.

$$\bar{X} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}} = \text{حدود الثقة} \quad (11-3)$$

حيث \bar{X} تمثل المعدل، t تمثل معامل إحصائياً يعتمد على عدد المرات التي أُعيدت بها التجربة وعلى مستوى الثقة، وهذا الأخير يكون 90% أو 95% أو 99% .

مثال: لقد تم تعيين الكالسيوم في الحجر الجيري وكانت النتائج كالتالي:

14.37% ، 14.32% ، 14.41% ، 14.40% ، 14.35%

حدود الثقة عند مستوى الثقة 95%.

الحل:

$$\bar{X} = \frac{\sum Xi}{N} = \frac{14.35 + 14.40 + 14.41 + 14.32 + 14.37}{5} = 14.37$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum (Xi - \bar{X})^2}{N-1}} = \sqrt{\frac{\sum (0.02)^2 + (0.04)^2 + (0.03)^2 + (0.05)^2 + (0.00)^2}{5-1}} = 0.037\%$$

استخدم $t = 2.776$

$$u = \bar{X} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}} = 14.37\% \pm \frac{(2.776)(0.037)}{\sqrt{5}} = 14.37 \pm 0.05$$

3-7-4 اختبار Q (Q-test):

عند إعادة عملية التحليل لعدة مرات وتسجيل النتائج قد تظهر هناك نتيجة تكون قيمتها بعيدة بعداً ملحوظاً عن النتائج الأخرى، وفي هذه الحالة لا بد من اتخاذ قرار إما بالاحتفاظ بهذه النتيجة فتدخل في كل العمليات من تعيين الانحراف المعياري وإيجاد المعدل وغيرهما. وفي حالة كون النتيجة بعيدة جداً عن بقية النتائج فسيتم استبعادها. ونستطيع باستخدام اختبار Q اتخاذ القرار المناسب إما بالاحتفاظ بهذه النتيجة أو رفضها.

وللقيام باختبار Q نرتب النتائج تصاعدياً بادئين بقيمة النتيجة الأقل ثم التي تليها، ثم نحدد النتيجة الشاذة ونحدد أقرب نتيجة لها في القيمة ونحسب الفرق بينهما، وهذا يسمى a ، ثم نحسب المدى W ، وهو عبارة عن الفرق بين أكبر نتيجة وأقل نتيجة ثم نحسب Q :

$$Q = \frac{a}{W} \quad (12-3)$$

والقيمة التي نحصل عليها تسمى Q المحسوبة $Q_{\text{calculated}}$ ثم من جدول خاص (انظر الملحق) نستخرج قيمة Q_{tab} عند العدد نفسه من التجارب وعند مستوى الثقة

المطلوب. فإذا كانت Q_{calc} أكبر من $Q_{tabulated}$ يتم استبعاد هذه النتيجة، وإذا كان $Q_{calcu} < Q_{tab}$ فإننا نحفظ بالنتيجة ونستخدمها مثل باقي النتائج.

مثال:

قام أحد الطلاب بتعيين الكلوريد في إحدى العينات الموجودة في المختبر وأعاد التجربة أربع مرات وحصل على النتائج التالية:

المحاولة	%Cl
1	12.69
2	12.58
3	13.02
4	12.63

بالنظر إلى هذه النتائج نجد أنها في عامود المحاولات 1، 2، 4 متقاربة، إلا أن نتيجة المحاولة رقم 3 تعد بعيدة عن باقي النتائج، حيث إن الطالب كان حريصاً على تجنب الأخطاء الممكن تعيينها لذا نحسب كمية $Q_{calculated}$.

نرتب النتائج:

12.58

12.63

12.69

13.02

نحسب $a = 13.02 - 12.69$

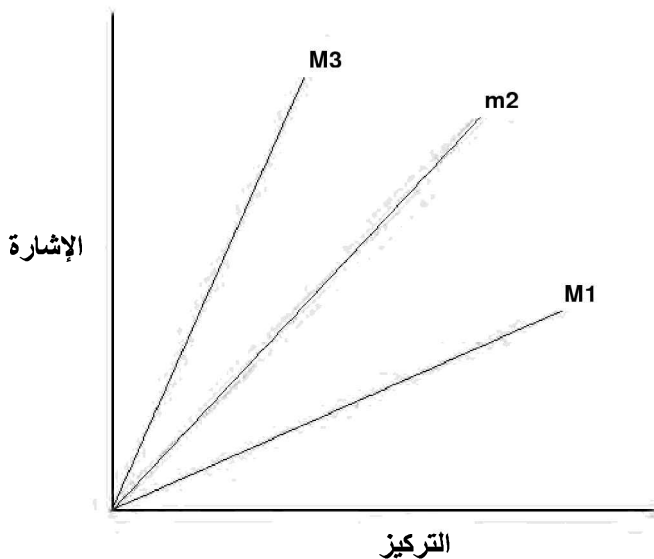
$$Q = \frac{a}{W} = \frac{13.02 - 12.69}{13.02 - 12.58} = 0.75$$

قيمة Q من الجدول عند مستوى ثقة 90% تساوي 0.76 وحيث إن

$Q_{calculated} < Q_{tab}$ إذن يتم الاحتفاظ بالنتيجة المشكوك فيها.

5-7-3 حساسية الطريقة:

هي مقدرة الطريقة على التمييز بين تراكيز متقاربة من المادة المراد تحليلها.



شكل 3-1 المنحنى العياري يبين حساسية طريقة التحليل

وبلاحظ في هذا الشكل أن الخطوط الثلاثة مستقيمة، ومعادلة الخط المستقيم $(S = mc + S_{bl})$ تنطبق على كل خط. وتمثل (m) ميل الخط المستقيم، وتعرف بأنها حساسية المعيارى وفقاً لما اتفق عليه من قبل الاتحاد العالمى للكيمياء والكيمياء التطبيقية. وكما يظهر من الشكل فإن الخط الذى قيمة m له تكون عالية، يمثل طريقة أكثر حساسية. وعلى العموم كلما اقترب الخط المستقيم من المحور الصادى (محور الإشارة) كانت الطريقة أكثر حساسية. وهناك تعريف آخر يسمى الحساسية التحليلية.

$$\delta = \frac{m}{S_s} \quad (13-3)$$

حيث S_s هي عبارة عن الانحراف المعيارى للنواتج التى حصلنا عليها من الطريقة.

حد التعيين (S_m (Detection Limit)، يعرف حد التعيين بأنه أقل تركيز للمادة المراد تحليلها يمكن تعيينه بالطريقة الآلية وعند حد ثقة 95%.

$$S_m = S_{avg,bl} + K_{sbl}$$

حيث S_m هي أدنى إشارة يمكن تسجيلها

$S_{avg,bl}$ هو معدل الإشارة للمحلول المرجع (blank)

S_{bl} هو الانحراف المعياري لإشارة المحلول المرجع

K لها قيمة 3 وهي عبارة عن حاصل متغيرات المحلول المرجع

8-3 أقل تركيز يمكن تعيينه C_m :

$$C_m = \frac{S_m - S_{avg,bl}}{m} \quad (14-3)$$

9-3 طرق التعيير (المقايسة):

التعيير هو إيجاد علاقة تربط الإشارة المقاسة بالجهاز مع تركيز المادة المراد تحليلها. وطرق التعيير المشهورة هي:

منحنى المعايرة القياسي:

يتم تحضير محلول مرجع ومحاليل قياسية مختلفة التراكيز بحيث نضمن وقوع تركيز المادة المحللة في العينة المجهولة ضمن هذه التراكيز، ثم نقيس استجابة الجهاز لكل محلول من هذه المحاليل بعد تعيير الجهاز بالمحلول المرجع، ثم نرسم العلاقة بين استجابة الجهاز وتركيزات المحاليل القياسية والنتائج هو عبارة عن منحنى المعايرة.

نستطيع استخدام معادلة الخط المستقيم ($y = mx + b$) لتعيين تركيز المادة المجهولة.

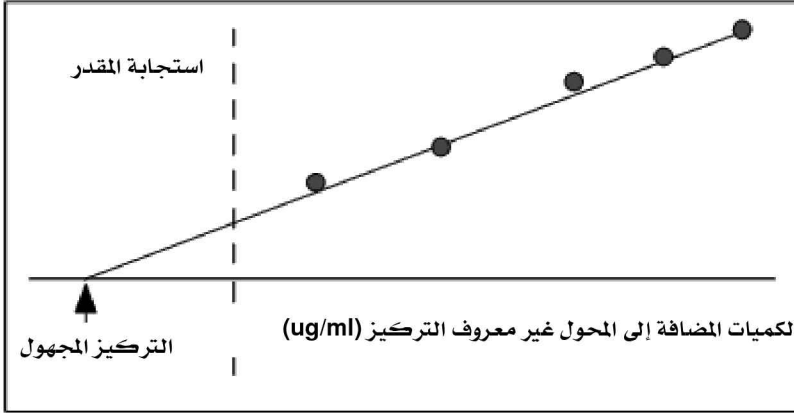
طريقة الإضافة القياسية:

وتستخدم هذه الطريقة عند وجود عينة قليلة الحجم، وتحتوي العديد من المواد معقدة التركيب ذات أثر ملحوظ في نتيجة التحليل، وتعتمد هذه الطريقة على:

1. تحضير حجوم متساوية من العينة المراد تحليلها.
2. يضاف لكل واحد من هذه الحجوم حجمٌ مختلفٌ من محلول قياسي معروف التركيز.
3. يتم تخفيف كل من هذه المحاليل إلى حجوم متساوية.
4. يتم قياس كل من هذه المحاليل على الجهاز المستخدم.
5. يتم حساب تركيز المادة في العينة من المعادلة التالية.

$$S = \frac{kV_s C_s}{V_t} + \frac{kV_x C_x}{V_t} \quad (15-3)$$

حيث S = الإشارة من الجهاز، k = ثابت التناسب، V_s = حجم المحلول القياسي، C_s = تركيز المحلول القياسي، V_x = حجم العينة المأخوذة، C_x = تركيز المادة في حجم العينة المأخوذة، V_t = الحجم الكلي لكل واحد من المحاليل والشكل التالي يمثل طريقة الإضافة القياسية.



شكل (2-3) التمثيل البياني لطريقة الإضافة القياسية

وتتم هذه الطريقة بقياس استجابة المقدر للعينه المراد تحليلها، ثم يضاف لهذه العينه مقدار من المحلول القياسي معلوم التركيز ويعاد قياس استجابة المقدر، ثم تضاف كمية أخرى من المحلول القياسي، وتسجل قراءة المقدر، وهكذا تعاد هذه العملية للحصول على خمس أو ست قراءات. وترسم استجابة المقدر مع التركيز، ويبين شكل 2 المنحنى الناتج. ونستطيع من هذا المنحنى تعيين تركيز المادة المراد تحليلها، وذلك بمد الخط الناتج من توصيل النقاط حتى يلاقي المحور السيني. وتقاس المسافة من نقطة الالتقاء إلى نقطة الأصل، ونقيس هذه المسافة نفسها من نقطة الأصل على المحور السيني الممثل للتركيز وتكون النقط الناتجة على محور التركيز ممثلة لتركيز المادة في العينه.

10-3 تمارين الفصل الثالث:

1. ما هو الرقم المعنوي؟ ومن أين يمكن الحصول عليه؟
2. كم رقماً معنوياً في:
6.34 cm, 4.3×10^2 km, 1200, 0.00350 m,
3. احسب الوزن الجزيئي للماء مبيئاً العدد الصحيح من الأرقام المعنوية

4. عينة من خام النحاس تم تحليلها بجهاز الامتصاص الذري، وكانت نتائج خمس إعادات كالتالي:

128.4, 128.8, 128.6, 128.3, 128.8

كيف تعبر عن دقة هذه النتائج؟

5. كم عدد الأرقام المعنوية في كل من القيم الآتية؟

4.20×10^3 ، 5.410 ، 0.0306 ، 3.0100

6. قرب القيم التالية إلى ثلاثة أرقام معنوية:

1.4194 ، 0.0316288 ، 8.6152×10^{-3}

7. تم وزن عينة خمس مرات وكانت الأوزان كالتالي:

29.8mg ، 30.2mg ، 28.6mg ، 29.7mg

احسب الانحراف المعياري.

8. قام محلل كيميائي بتطوير طريقة لتعيين السكر في الدم، ولمقارنة نتائج هذه الطريقة اختار طريقة مرجعية وكانت النتائج بالجزء من المليون كالتالي:

الطريقة الجديدة: 127, 125, 123, 130, 131, 126, 129

الطريقة المرجع: 130, 128, 131, 129, 127, 125

احسب قيمة F إذا كانت قيمة F في الجدول تساوي 4.95 عند معدل 95%

9. إذا قمت بتطوير طريقة لتحليل النحاس في أحد خاماته باستخدام جهاز الامتصاص الذري. فإذا كانت عينة من هذا الخام حلت بطريقة مرجعية ونتيجة التحليل مبينة على العبوة بتركيز 11.7 ppm فإذا حلل هذه العينة بطريقته وأعادها 5 مرات وكان معدلها 10.8ppm والانحراف المعياري

$S=+0.7\text{ppm}$ ، أحسب t-test وإذا كانت قيمة t من الجدول هي 2.776

فهل هناك فرق بين النتيجةين وما سبب هذا الفرق؟

10. محلل كيميائي اقترح طريقة جديدة لتعيين الصوديوم في عينة من الإسمنت

وكانت نتائج هذه الطريقة لخمس إعادات كما يلي:

0.0685mg/mL، 0.0677، 0.0682، 0.0679. وتم تعيين العينة نفسها

بطريقة قياسية معروفة، وكان معدل خمس قراءات هو 0.0687

والانحراف المعياري $S=0.00037\text{mg/mL}$ ، هل هناك اختلاف بين نتائج

الطريقتين؟ وكيف تستطيع الحكم على ذلك؟

11. ما الطرق التي يمكن استخدامها للمعايرة؟ وكيف يكون شكل المنحنى

لكل طريقة؟

12. قام محلل كيميائي بتعيين أيون الكلوريد في عينة فحصل على النتائج

التالية بإعادة الطريقة أربع مرات: 114، 107، 106، 103، أي من هذه

القيم مشكوك فيها؟ وإذا كانت قيمة Q في الجدول تساوي 0.829 فهل

نحتفظ بهذه القيمة أم نرفضها؟

الفصل الرابع

تكوين المحاليل - الذوبانية - العوامل المؤثرة في الإذابة الإلكترونية والإلكترونيات

1-4 تكوين المحاليل:

يتكون المحلول عادة من مذيب (Solvent)، ويوجد بكمية كبيرة، ومذاب (solute) تكون كميته قليلة. ويمكن تكوّن المحاليل في جميع حالات المادة، فلو أخذنا كمية قليلة من النيكل وخلطناها بكمية كبيرة من الكروم وصهرنا هذا الخليط فبعد أن يبرد يعطي محلولاً في الحالة الصلبة، ويسمى هذا المحلول السبيكة، وتذاب كمية قليلة من مادة صلبة في حجم كبير من السائل ويسمى هذا محلولاً. ولو أخذنا كمية صغيرة من غاز الأكسجين وخلطناها بكمية كبيرة من غاز النيتروجين، فالنتاج يسمى محلولاً لكنه في الحالة الغازية، وعادة تطلق كلمة المحلول على مذاب صلب تتم إذابته في مذيب سائل.

2-4 الذوبانية (Solubility):

يعتمد ذوبان المواد الصلبة BA في سائل ما على طبيعة المذيب وطبيعة المادة BA. وتكون كمية BA الذائبة محدودة عند درجة حرارة معينة. هذا وإن إضافة BA بكمية زائدة سيؤدي إلى ترسب هذا المذاب، وتنشأ حالة اتزان بين المادة في حالة الصلابة وبين هذه المادة الذائبة في المحلول. وكمية المادة الذائبة في المحلول عند حالة الاتزان هذه تسمى بالذوبانية (Solubility) ويرمز لها بالرمز S. ونستطيع أن نعبر عن حالة الاتزان التي تشمل المادة في حالة الصلابة والمادة الذائبة في المحلول والأيونات المتكونة من تأين بعض المركبات الموجودة في المادة الذائبة بالاتزان الآتي:



$$K = \frac{[BA](soln)}{BA(solid)} \quad (2-4)$$

$$K^1 = [BA](soln) \quad (3-4)$$

ومن حالة الاتزان الثانية حيث نكتب المعادلة التالية:

$$Kd = \frac{[B^+][A^-]}{[BA](soln)} \quad (4-4)$$

بالتعويض من (3-4): $K^1 = [BA](soln)$

$$Kd = \frac{[B^+][A^-]}{K^1} \quad (5-4)$$

$$KdK^1 = [B^+][A^-] = Ksp \quad (6-4)$$

ثابت الإذابة أو حاصل الإذابة (Ksp solubility product)

وبشكل عام للمركب B_bA_a فإن

$$Ksp = [B^+]^b [A^-]^a \quad (7-4)$$

وفي ضوء هذه العلاقة فإن حاصل ضرب تراكيز الأيونات مرفوعة إلى أس يمثل

العدد الظاهر في صيغة المركب الكيميائية يعطي ثابت الإذابة Ksp

مثال:

كم جراماً من كلوريد الفضة (143.32 جرام/جزيء) تذوب في 100 مللتر من

الماء عند 25° م.

$$Ksp AgCl = 1.82 \times 10^{-10}$$

الحل:

$$Ksp = [Ag^+][Cl^-] = 1.82 \times 10^{-10}$$

نفترض أن الذوبانية $X = [Cl^-] = [Ag^+]$

$$X^2 = K_{sp} = [Ag^+][Cl^-] = 1.82 \times 10^{-10}$$

$$X = 1.35 \times 10^{-5} \text{ M}$$

1-2-4 العوامل المؤثرة على الإذابة:

يتأثر ذوبان الملح بالعديد من العوامل وأهمها وجود الأيون المشترك، والأيونات الغريبة، ودرجة حموضة المحلول pH، وفرصة تكون المعقدات، هذا بالإضافة إلى درجة الحرارة.

1. وجود الأيون المشترك:

إن وجود أيون مشترك في كل من المحلول والراسب المراد إذابته سيؤدي إلى انخفاض الذوبانية.

فلو أردنا إذابة كلوريد الفضة في محلول يحتوي على أيون الكلوريد، فإن ذوبانية كلوريد الفضة ستقل. ففي حالة إضافة كلوريد الفضة إلى الماء المقطر فإن:

$$\text{تركيز أيون الكلوريد} = 1.35 \times 10^{-5} \text{ M} = \text{تركيز أيون الفضة}$$

كما مر معنا في المثال السابق وهذه نحصل عليها:

$$X^2 = 1.0 \times 10^{-10} = K_{sp}$$

إذن $X = 1 \times 10^{-5}$ وهذه تمثل الذوبانية، وفي حالة إضافة كلوريد الفضة إلى محلول به تركيز الكلوريد $M = 1 \times 10^{-4}$ ، فأيون الكلوريد هذا يمثل أيوناً مشتركاً، وعند إضافة كلوريد الفضة إلى المحلول تكون الذوبانية تساوي X لكن تجب إضافة تركيز الكلوريد الموجود أصلاً.

وبهذا فإن ثابت الإذابة:

$$K_{sp} = [Cl^-] [Ag^+]$$

$$1 \times 10^{-10} = [X + 1 \times 10^{-4}] [Ag^+] = [X + 1 \times 10^{-4}][x]$$

وبحل المعادلة:

$$X = 1 \times 10^{-6} \text{ M}$$

وهذا يبين أن وجود الأيون المشترك قد قلل الذائبية.

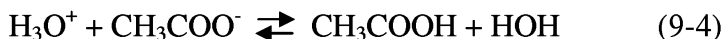
ومن بين العوامل التي تؤثر في الذوبانية أيضاً وجود الأيونات الغريبة (Foreign ions) حيث إن وجود أملاح غريبة في المحلول يؤدي إلى زيادة ذوبان الراسب وتركيز أيون الهيدروجين وتكون المعقدات داخل المحلول. كل هذه العوامل تؤثر في ذوبانية الراسب الموجود في المحلول.

3-4 الإلكتروليتات والإلكتروليتات:

إن كلمة إلكتروليت تطلق على المحلول الناتج من إذابة مادة أيونية، وعند إذابتها تقوم الأيونات بنقل التيار داخل المحلول، ويُعدُّ هذا المحلول موصلاً كهربائياً. في حين لو أخذنا الماء المقطر فإنه يحتوي فقط على أيونات H^+ ويُعدُّ OH^- والناتجة من التفاعل التالي:



وحيث إن تركيز هذه الأيونات قليل جداً لذا يُعدُّ الماء المقطر لا إلكتروليت (Nonelectrolyte)، ولكن إذا أضفنا كمية من كلوريد البوتاسيوم للماء، فإن هذا الملح سيتأين كلياً ويعطي أيونات الكلوريد وأيونات البوتاسيوم، وهذه الأيونات تعمل على توصيل التيار الكهربائي داخل المحلول، لذا يُعدُّ هذا المحلول إلكتروليتاً، وبما أن الملح تأين كلياً في هذا المحلول فيُعدُّ هذا إلكتروليتاً قوياً (strong electrolyte). وهناك إلكتروليتات ضعيفة تنتج من تفكك بعض الوحدات بنسبة بسيطة فيكون عدد الأيونات المتكونة قليلاً، ومن ثمَّ تكون هذه المحاليل ضعيفة التوصيل للتيار الكهربائي. فلو أخذنا قيمة قليلة من حمض الخل وأضفناها للماء يحدث التفاعل التالي:



ونسبة تفكك هذا الحامض نحو 5%، ونلاحظ وجود حالة اتزان هنا إذن يُعدُّ هذا المحلول إلكترولياً ضعيفاً.

4-4 مسائل على الذوبانية:

1. عرف الذوبانية واذكر العوامل التي تؤثر فيها؟
2. احسب ذوبانية كلوريد الفضة في محلول تركيز الكلوريد به = $1 \times 10^{-2} \text{ M}$
3. احسب ذوبانية كلوريد الفضة في محلول كلوريد الألمنيوم ذي التركيز 0.02 مولار.
- الجواب: $2.83 \times 10^{-9} \text{ M}$
4. احسب الذوبانية الجزيئية لكربونات الكالسيوم في 0.2 مولار كلوريد الكالسيوم.

$$K_{spCaCO_3} = 8.7 \times 10^{-9} \text{ M}$$

الفصل الخامس

طرق التعبير عن تركيز المحاليل

التركيز هو عبارة عن مصطلح عام يوضح كمية المذاب الموجودة في حجم معين من المحلول أو في وزن معين من هذا المحلول. وهناك عدة مصطلحات تستخدم للتعبير عن هذا التركيز، ومن أهم المصطلحات المستخدمة في التعبير عن التركيز:

1-5 المولارية:

وهي عبارة عن عدد مولات المذاب مقسومة على حجم المحلول باللتر.

$$M = \text{عدد المولات} / \text{الحجم باللتر} \quad (2-4)$$

ولتعيين الكتلة المولارية للمذاب نكتب المعادلة التي تمثل الرمز الكيميائي لهذا المركب ثم نجمع الأوزان الذرية لكل الذرات المشتركة في تكوين هذا المركب.

مثال 1: احسب الكتلة المولارية لهيدروكسيد الصوديوم NaOH ؛

الحل: الوزن الذري للصوديوم 22.9898 جرام/مول

الوزن الذري للأكسجين 15.9994 جرام/مول

الوزن الذري للهيدروجين 1.0079

الكتلة المولارية لهيدروكسيد الصوديوم = 39.9971 جرام/مول

مثال 2: احسب المولارية لمحلول هيدروكسيد الصوديوم المحضر بإذابة 2.4 جرام

NaOH في دورق سعته 500 مل بعد تخفيفه إلى العلامة بالماء.

الحل:

$$\text{عدد مولات NaOH} = 2.4 / 39.9971 = 0.060 \text{ مول}$$

حجم المحلول باللتر = $1000 / 500 = 0.500$ لتر

المولارية = $0.060 / 0.500 = 0.12$ مولار

5- 2- تعيين الأوزان المكافئة (Equivalent Weights) :

الوزن المكافئ هو عبارة عن الكتلة المولية للمادة مقسومة على عدد الوحدات المتفاعلة في المركب.

مثال: الوزن المكافئ لحمض الهيدروكلوريك = الكتلة المولية $HCl / 1$

حيث يوجد في جزيء HCl بروتون واحد.

الوزن المكافئ لحمض الكبريتيك H_2SO_4 = الكتلة المولية $H_2SO_4 / 2$

حيث يوجد في الجزيء بروتونان، وبشكل عام فإن:

$$EW = \frac{MW}{h} \quad (2-5)$$

حيث تمثل h عدد المكافئات في الجزيء.

وبإذابة الوزن المكافئ للمادة في (1) لتر من المحلول نحصل على محلول تركيزه

(1) عياري، وعلى العموم فإن مصطلح العيارية والوزن المكافئ تم استبدالهما

باستخدام المولارية والنسبة المولية تغني عن الوزن المكافئ. لهذا لن نستخدم هذان

المصطلحان في هذا الكتاب.

5-3 النسبة المئوية الحجمية :

وبين هذا المصطلح حجم المذاب مقسوماً على حجم المحلول والناتج يتم ضربه في

100.

أي أن النسبة المئوية الحجمية = (حجم المذاب / حجم المحلول) $\times 100$

النسبة المئوية الوزنية = (وزن المذاب / وزن المحلول) $\times 100$

الجزء من المليون ppm = (وزن المذاب / وزن المحلول) $\times 10^6$

الجزء من البليون ppb = (وزن المذاب / وزن المحلول) $\times 10^9$

المولالية = وزن المذاب / وزن 1 كغم من المذيب

الكسر المولي = عدد مولات المادة المراد تحليلها / مجموع عدد المولات الموجودة

مثال:

محلول من أيونات الكالسيوم Ca^{2+} تركيز 2.5×10^{-4} مولار. احسب التركيز بالجزء في المليون ppm.

الحل:

التركيز = $2.5 \times 10^{-4} \times 1000$ مول = 0.25 ملي مول

وزن الملي مولات بالملي جرام = عدد المولات \times الوزن الذري mg/mmol

= 0.25 ملي مول \times 40.1 ملغم/ملي مول = 10.0 ppm

مثال: احسب المولارية لمحلول من $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ تركيزه 1 جزء من المليون.

الحل:

$$\frac{1\text{mg}(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3)}{L} \times \frac{1\text{g}}{1000\text{mg}} = \frac{10^{-3}\text{gAl}_2(\text{SO}_4)_3}{L} \times \frac{1\text{molAl}_2(\text{SO}_4)_3}{342.12\text{g}} = 2.92 \times 10^{-6} M$$

4-5 تخفيف المحاليل:

تطبق العلاقة التالية لحساب التركيز عند إجراء عمليات التخفيف للمحاليل، وذلك مع مراعاة النسبة المولارية حين عمل الحسابات المتعلقة بالتفاعلات.

$$C_1 V_1 = C_2 V_2 \quad (3-5)$$

حيث C تعني التركيز، V تمثل الحجم

5-5 أسئلة وتمارين:

عبوة من حمض البيركلوريك HClO_4 النسبة المئوية الوزنية لها 70%. إذا كانت الكثافة تساوي 1.664 جرام/مل احسب وزن حمض البيركلوريك في 1 مل من المحلول ثم احسب مولارية حمض البيركلوريك في هذه العبوة.

احسب مولارية محلول من نترات الكالسيوم $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ تركيزه 5.00 جزء في المليون.

احسب تركيز محلول حمض البيروكلوريك بالجزء في المليون إذا كانت مولاريتها تساوي $2.5 \times 10^{-4} \text{M}$.

احسب وزن المادة بالملي جرام لمحلول من اليود عدد مولاته 5.50 mmol I_2 .

احسب عدد ملي مولات 6.0 جرام من هيدروكسيد الصوديوم.

إذا كانت 50.4 ملي مول من مركب عضوي نقي تزن 7.13 جرام فما هو الوزن الجزيئي لهذا المركب؟

عين التركيز المولاري عند إذابة 2.500 جرام من كل من المواد القياسية الأولية التالية في 500.0 مل.



يذوب أكسيد الزرنيخ As_2O_3 في محلول هيدروكسيد الصوديوم ليكون Na_3AsO_3 التي إذا ما أضيف إليها الحمض تتحول إلى حمض الزرنيخ H_3AsO_3 . ما هو الوزن المطلوب من As_2O_3 لتحضير 250.0 مل من H_3AsO_3 بحيث يكون تركيزه 2.0 مولار.

كم جرام من كلوريد الصوديوم NaCl يجب وزنها لتحضير 1 لتر من المحلول الذي يحتوي على 100 ppm من Na^+ ؟

ما الشروط التي يجب توافرها لتكون المادة قياسية أولية؟

الفصل السادس

الاتزان الكيميائي

يحدث التفاعل الكيميائي عند وجود مواد ذات خصائص معينة تتفاعل مع بعضها في وجود ظروف خاصة، فمثلاً احتراق الخشب عبارة عن تفاعل ولكي يحترق الخشب لا بد من توافر الأكسجين، وشرارة ترفع درجة حرارة الخشب كي يتم التفاعل، وفي هذا النوع من التفاعلات تتلاشى بالكلية المادة المتفاعلة حين انتهاء التفاعل. وهناك أنواع من التفاعلات الكيميائية لا ينتهي فيها التفاعل، وفي هذا النوع من التفاعلات يبدأ تركيز المواد المتفاعلة بالتناقص، وتركيز المواد الناتجة بالازدياد إلى أن يصل التفاعل إلى حالة عندها تصبح تراكيز كل من المواد المتفاعلة والناتجة ثابتة، ولكن ليس بالضرورة أن تكون متساوية، وتسمى هذه الحالة الاتزان الكيميائي.

1-6 طرق التعبير عن ثابت الاتزان:

مثال: تفاعل غازي الهيدروجين واليود عند درجة 490 °م



ففي البداية يكون التفاعل الأمامي سائداً وبذلك يقل تركيز كل من الهيدروجين واليود ثم يبدأ غاز إيوديد الهيدروجين بالظهور ويزيد تركيزه إلى أن يبدأ بالتفكك، وهنا يظهر التفاعل العكسي ويستمر إلى أن تصبح تراكيز المواد ثابتة، ولا يعني هذا أن التفاعل قد توقف، بل إنه مستمر غير أن معدل اتحاد الهيدروجين باليود يساوي معدل تفكك إيوديد الهيدروجين، ونتيجة لثبات كل من معدل التفاعل الأمامي والتفاعل العكسي تبقى تراكيز المواد المتفاعلة والناتجة ثابتة، وتمثل هذه الحالة الاتزان الكيميائي هذا، ولكل نوع من التفاعلات الكيميائية حالة اتزان خاصة به. وفي كل هذه الحالات يكون معدل التفاعل

الأمامي مساوياً لمعدل التفاعل العكسي ومعدل التفاعل يعتمد على تراكيز المواد المتفاعلة فعلى سبيل المثال لو افترضنا التفاعل التالي:



الأحرف a و b و c و d تمثل المعاملات الناتجة من وزن المعادلة كيميائياً فإن معدل التفاعل الأمامي:

$$\text{rate } f = k_f [A]^a [B]^b \quad (3-6)$$

ومعدل التفاعل العكسي:

$$\text{rate } b = k_b [C]^c [D]^d \quad (4-6)$$

حيث تمثل k_f ثابت المعدل للتفاعل الأمامي، k_b هي ثابت المعدل للتفاعل العكسي.

وفي حالة الاتزان فإن:

$$\text{rate } f = \text{rate } b \quad (5-6)$$

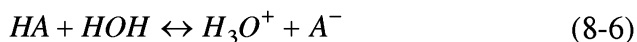
$$k_f [A]^a [B]^b = k_b [C]^c [D]^d \quad (6-6)$$

ويمكن ترتيب هذه المعادلة بحيث نحصل على ثابت الاتزان K :

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = \frac{k_f}{k_b} \quad (7-6)$$

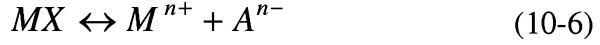
ومن أنواع الاتزان التي لها علاقة بالتحليل الكيميائي ما يلي:

1. تفكك الأحماض والقواعد ويسمى ثابت الاتزان k_a الثابت الحمضي:



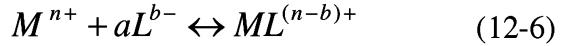
$$k_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \quad (9-6)$$

2. الذائبية وتعطي ثابت الذوبان K_{sp} :

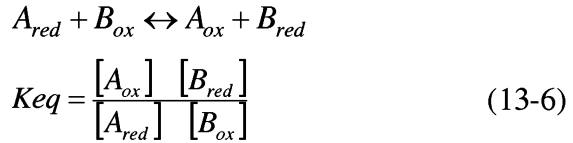


$$K_{sp} = [M^{n+}] [A^{n-}] \quad (11-6)$$

3. ثابت التكون وهذا في حالة تكون المعقدات:



4. وثابت الاتزان في حالة تفاعلات الأكسدة والاختزال:



2-6 العوامل المؤثرة في الاتزان الكيميائي:

إن تراكيز الأيونات الموجودة في حالة الاتزان الكيميائي يمكن تغييرها بتغيير عدد من الظروف، ومن هذه الظروف التي بدورها تؤثر في حالة الاتزان الكيميائي ما يلي:

1- تأثير درجة الحرارة في ثابت الاتزان:

حيث إن درجة الحرارة تؤثر في الطاقة الحرة الكامنة في المواد الداخلة في عملية الاتزان، فإن أي تغيير في درجة الحرارة يؤثر إما في التفاعل الأمامي أو العكسي، وحسب قاعدة ليشاتيليه فإن زيادة درجة الحرارة لنظام في حالة الاتزان يجبر هذا النظام على أن يأخذ حالة جديدة بحيث يقلل من تأثير الزيادة أو النقصان في درجة الحرارة، فمثلاً في حالة التفاعلات الماصة للحرارة فإن الزيادة في درجة الحرارة

تؤدي إلى تغير الاتزان بحيث يعمل النظام على امتصاص الحرارة الزائدة، وفي حالة التفاعلات الطاردة للحرارة فإن زيادة درجة الحرارة تجبر التفاعل على أن يغير اتجاهه كي يلغي هذه الزيادة في درجة الحرارة.

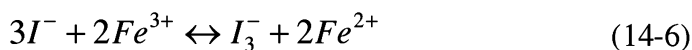
وبالإضافة إلى تأثير درجة الحرارة في اتجاه الاتزان فإنها كذلك تؤثر في كل من معدل التفاعل الأمامي والتفاعل العكسي، وذلك لزيادة عدد الصدمات بين الجسيمات المتفاعلة في حالة زيادة درجة الحرارة ونقصان عدد الصدمات في حالة تقليل درجة حرارة التفاعل.

2- تأثير الضغط:

قد يكون للضغط الواقع على حالة الاتزان الأثر الكبير في تغير موضع الاتزان سيما في حالة وجود الغازات، وزيادة الضغط عادة تجبر النظام على أن يتكيف لتعديل الزيادة في الضغط، حيث تتحد المواد المتفاعلة بطريقة تقلل من حجم النظام، حيث تتحد الجزيئات ليقول عددها، ومن ثم يقل حجمها ليقول بذلك تأثير الزيادة في الضغط الواقع على النظام.

3- تأثير تراكيز المواد:

إن قيمة ثابت الاتزان لا تتأثر بتراكيز المواد المتفاعلة أو الناتجة، لكن وضع الاتزان بالتأكيد يعتمد على تركيز هذه المواد، فعلى سبيل المثال في التفاعل التالي:



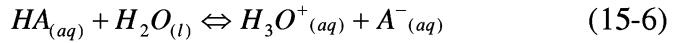
وفي حالة الاتزان إذا أضيف مثلاً أيوديد إلى هذا النظام فإن التفاعل سيسير في الاتجاه الأمامي ليقول من تأثير الزيادة في تركيز الإيوديد، وإذا ما أضيفت أيونات Fe^{2+} فإن النظام سيتجه عكسياً وهكذا.

4- العوامل المساعدة:

إن العوامل المساعدة إذا ما أضيفت إلى تفاعل في حالة الاتزان فهي إما أن تزيد من سرعة معدل التفاعل الأمامي أو من سرعة معدل التفاعل العكسي، ومن ثم فهي لا تؤثر في قيمة ثابت الاتزان ولا في وضع الاتزان.

3-6 ثابت التآين الحمضي (Acid dissociation constant):

ويسمى أيضاً ثابت تفكك الحمض، وهذا الموضوع هو امتداد لأنواع الاتزان الكيميائي التي تحدث عادة عندما تنشأ حالة من الاتزان الكيميائي وتبين مدى تفكك الحمض عند إذابته في الماء:



$$K_a = \frac{{}^a H_3O^+ X^a A^-}{{}^a HA}$$

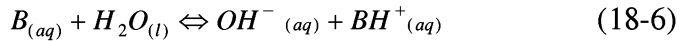
حيث

$${}^a A = f_A X[A^-] \quad (16-6)$$

وفي المحاليل المائية المخففة عادة تكون $f_A=1$ وبهذا نعوض بالتركيز بدل الفاعلية

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \quad (17-6)$$

والقاعدة أيضاً يكون لها ثابت تأين يمكن كتابته باتباع الطريقة نفسها



$$k_b = \frac{{}^a BH^+ x^a OH^-}{{}^a B}$$

وفي المحاليل المائية المخففة حيث $f_B=1$ فإن:

$$kb = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} \quad (19-6)$$

4-6 تمارين:

ما الفرق بين التركيز الأولي والتركيز عند حالة الاتزان؟

ما المقصود بتأثير الأيون المشترك وكيف يؤثر في الإذابة؟

1. محلول تم تحضيره بإذابة 0.200 مول من $NaHSO_4$ في الماء وخفف إلى 1.0 لتر. إذا كان ثابت الاتزان للأيون $K_{HSO_4} = 1.02 \times 10^{-2}$. احسب تركيز أيون الهيدروجين.

2. محلول من حمض الخليك تم تحضيره بتركيز 0.1 مولار. وعندما قيست درجة الحموضة وجدت قيمتها pH 2.87. احسب ثابت التفكك لهذا الحمض.

كيف تؤثر درجة الحرارة في الاتزان؟

الباب الثاني

الفصل السابع

طرق التحليل التقليدية

الفصل السابع

طرق التحليل التقليدية

1-7 تفاعلات المقايسة أو المعايرة:

هي التفاعلات التي يتم فيها تعيين تركيز مادة ما عن طريق تفاعلها بحجم معين من محلول قياسي. ويجب أن يكون التفاعل بين المادتين تاماً ومعروف النسب، بحيث نستطيع معرفة نقطة التكافؤ لهذا التفاعل، وهي النقطة التي تتحد مولات معينة من المادة مع ما يكافئها من المادة القياسية، أو بمعنى آخر يمكننا كتابة معادلة موازنة لهذا التفاعل. وهناك شرط آخر لهذا النوع من التحليل، وهو أن يتم التعرف على نقطة النهاية لهذا التفاعل (End-point)، ونقطة النهاية هذه يمكن معرفتها إما باستخدام دليل مناسب (Indicator) يتغير لونه حال الوصول إلى هذه النقطة أو بزوال هذا اللون أو بظهور لون آخر أو بظهور راسب. كما أننا باستخدام الطرق الجهدية نستطيع تسجيل تغير جهد القطب الدليل الذي يعتمد عادة على تركيز المادة المراد تحليلها، فإذا ما أضيفت أحجام متتالية من المحلول القياسي، فإن جهد هذا القطب يتغير، ونعرف نقطة النهاية في هذه الحالة برسم العلاقة بين جهد القطب وحجم المحلول القياسي المضاف، ومن النقطة التي يتغير عندها اتجاه المنحنى الناتج نستطيع أن نحدد حجم المحلول القياسي اللازم للوصول إلى نقطة النهاية، كما سنرى عند استعراض الطرق الجهدية إن شاء الله.

2-7 المقايسات (Titrants):

يتم اختيار المادة المقايسة بناء على تفاعلها مع المادة المراد تحليلها (analyte)، وكما أسلفنا فيجب أن يكون التفاعل بين المادتين كاملاً، وكمياً (Quantitative)، وأن يكون سريعاً، بالإضافة إلى ذلك فيجب أن يكون المحلول القياسي المستخدم ثابت التركيز ولا يتفكك بفعل الضوء أو الحرارة العادية. ويتم

تحضير المحلول القياسي بإذابة وزن دقيق في حجم معين أو بمقايضة هذا المحلول بمحلول آخر قياسي معروف التركيز.

3-7 تعيين نقطة النهاية:

يعتمد تعيين نقطة النهاية على خصائص عملية المقايضة من حيث تغير بعض الصفات الناجمة عن تغير تركيز كل من المادة المراد تحليلها والمادة المقايضة بعد كل إضافة، وهذه التغيرات تعتمد أيضاً على التراكيز الأولية لكل من المواد الداخلة في التفاعل. ففي حالة التراكيز المخففة جداً تكون التغيرات المصاحبة غير واضحة، ولا تحدث بالسرعة المطلوبة لتساعد على تعيين نقطة النهاية، وتوجد هناك طريقتان مشهورتان تستخدمان في تعيين نقطة النهاية وهما رسم منحنى عملية المقايضة، والطريقة الثانية تسمى بالطريقة البصرية، حيث تعتمد على مشاهدة تغير لون أو اختفاء لون أو ظهور لون أو تكون رواسب في أثناء عملية المقايضة.

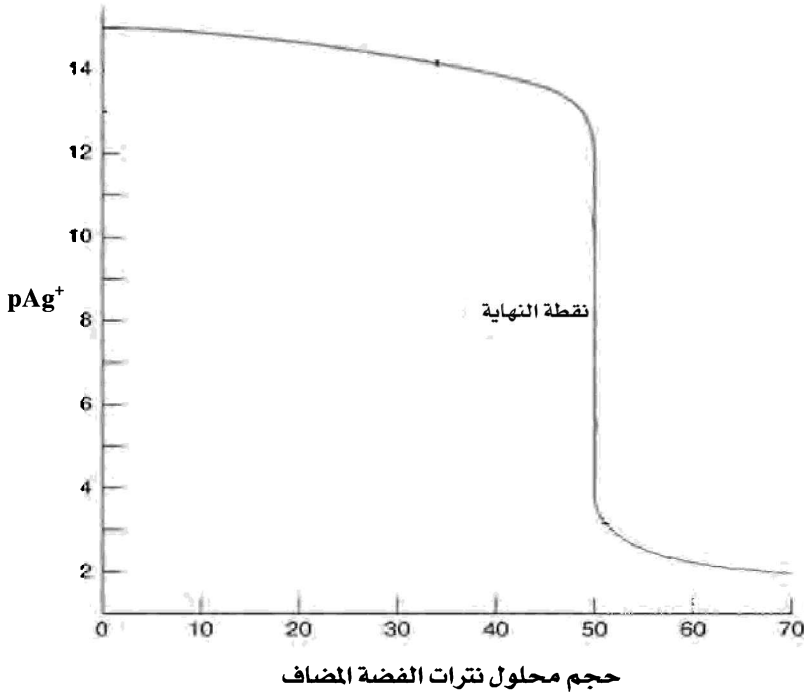
4-7 طريقة رسم منحنى المعايرة (Titration curve):

تعتمد هذه الطريقة على التغير في تركيز المادة المقاسة (Analyte) بعد كل إضافة من المادة المقايضة (Titrant)، وكما هو معلوم فإن التغيرات في تركيز المادة المقاسة في بدء العملية ونهايتها تكون قليلة، ولكن عند الاقتراب من نقطة النهاية فإن هذه التغيرات تزداد بشكل ملحوظ، مما يساعد على تحديد نقطة النهاية، ويبلغ التغير في التركيز أقصى قيمة له عند نقطة التكافؤ، وهي النقطة التي عندها يكون عدد مولات المادة المقاسة مكافئاً تماماً لعدد مولات المادة المقايضة وعندها يكون التفاعل قد انتهى (Completed).

وحيث إن التراكيز تتغير في مدى واسع وعند رسم تركيز المادة المقاسة مقابل الحجم المضاف من المادة المقايضة (Titrant)، فإننا لن نحصل على نقطة النهاية بشكل واضح، حيث إن التغير في التركيز عند نقطة النهاية لن يكون واضحاً. ولكن إذا ما تم رسم $pA = -\log [A]$ حيث A تدل على المادة المقاسة (Analyte)

مقابل الحجم المضاف من المادة المقايسة (Titrant) فسينتج منحنى معايرة يمكن منه بسهوله تحديد نقطة النهاية. فنقطة النهاية هي النقطة التي عندها يغير المنحنى اتجاهه. وبعد تحديد هذه النقطة ينزل منها عمود على المحور السيني لتحديد حجم المادة المقايسة. ومن العلاقة $V_1C_1 = V_2C_2$ حيث V_1 تمثل حجم المادة المقايسة، C_1 تركيز هذه المادة، V_2 يمثل حجم المادة المقاسة المأخوذ، C_2 هي عبارة عن تركيز المادة في العينة المجهولة. هذا ويجب استخدام المعادلة الموزونة وأخذ المعاملات الناتجة واستخدامها في العلاقة السابقة ليكون عدد المولات من المادة المقاسة مكافئاً لعدد المولات من المادة المقايسة اللازمة لإنهاء التفاعل.

والشكل التالي يبين منحنى معايرة محلول الأيوديد مع محلول نترات الفضة وكيف يمكن معرفة نقطة النهاية من هذا المنحنى.



شكل 1-7 تحديد نقطة النهاية برسم pA مع حجم المحلول المضاف

7-5 تعيين نقطة النهاية بصرياً (Visual end point) :

يمكن تعيين نقطة النهاية في العديد من عمليات المقايسة عن طريق ملاحظة التغير في المحلول، وعادة ما يكون التغير في لون المحلول، ويحدث هذا التغير نتيجة للتغير المفاجئ والملاحظ في تراكيز كل من المادة المقاسة والمادة المقايسة، التي عبرنا عنها كما سبق بالدالة $pA = -\log A$ أو $pT = -\log T$ ، وهناك ثلاثة طرق يتغير فيها اللون عند الاقتراب من نقطة النهاية.

والمواد التي يتغير لونها وتستخدم لمعرفة نقطة النهاية تسمى بالكواشف (Indicators) :

1. مواد معايرة ملونة أو مواد مقاسة ملونة :

فمثلاً محلول برمنجنات البوتاسيوم يكون ذا لون أزرق غامق، ويستعمل كمادة معايرة في العديد من تفاعلات الأكسدة والاختزال. وعند إضافة محلول المادة المقاسة مثل محلول أيونات الحديد الثنائي Fe^{2+} فإن اللون يختفي بعد كل إضافة. ولكن عند الاقتراب من نقطة النهاية سيبدأ اللون الأزرق في الظهور، ولا بد من رج الدورق لاختفائه. وعند الوصول إلى نقطة النهاية نجد أن اللون الأزرق يبقى ولا يزول بعد رج الدورق. وفي حالة كون المادة المقاسة ذات لون فإن هذا اللون سيختفي عند الوصول إلى نقطة النهاية، وهذا النوع من المواد محدود في بعض المركبات.

2. استخدام الكواشف (Indicators) :

عندما تكون كل من محاليل المواد المعايرة والمواد المقاسة عديمة اللون، ففي هذه الحالة تضاف كميات من محاليل بعض المواد التي يتغير لونها عند الوصول إلى نقطة النهاية. وهذه المواد ستتفاعل مع المادة المقاسة أو المادة المعايرة لتعطي لوناً معيناً. وعند الوصول إلى نقطة النهاية يحدث تغير في هذا اللون. فمثلاً عند معايرة أيون الكلوريد بنترات الفضة يضاف أيون الكرومات ككاشف. ففي البداية

تتفاعل أيونات الفضة مع الكلوريد لتكون راسباً أبيض. وعند تفاعل كل الكلوريد فإن أيون الفضة يتفاعل مع أيونات الكرومات، ويظهر لون أحمر برتقالي هو لون كرومات الفضة Ag_2CrO_4 ، وهذا اللون يدل على نقطة النهاية.

3. كواشف تعتمد على الاتزان (Equilibrium-dependent compounds):

وهذا النوع من الكواشف يتميز بخاصيتين أساسيتين هما:

أ. يوجد الكاشف في شكلين يتبع كل شكل حالة اتزان.

ب. لكل شكل لون مميز لحالة الاتزان التي يوجد فيها.

ويعتمد كل شكل من الكواشف في حالة الاتزان إما على تركيز المادة المقاسة، أو تركيز المادة المعايرة، ومن ثمَّ يظهر اللون المصاحب لكل شكل حسب حالة الاتزان السائدة، وحتى يظهر اللون يجب أن يصبح التغير في التركيز بين الشكل السائد والشكل الآخر بمقدار مائة ضعف أو بمقدار ضعفين في حالة استخدام pA. أما إذا كان ظهور اللون بشكل تدريجي فسيكون من الصعب تعيين نقطة النهاية بهذا النوع من الكواشف.

6-7 تأثير التخفيف (Dilution effect):

إن التخفيف الناتج من إضافة المادة المقايسة يؤثر في تغير التركيز. فبدل أن يكون هذا التغير بشكل مفاجئ يصبح تدريجياً نتيجة التخفيف، ومن ثمَّ فإن التغير في التركيز أو الإشارة التي يتم قياسها لن تكون خطية.

على أي حال، يمكن تصحيح الإشارة نتيجة التخفيف وفق العلاقة التالية:

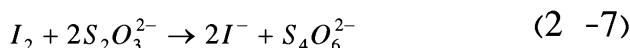
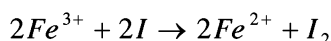
$$\frac{\text{الإشارة المصححة} = \text{الإشارة المقروءة} \times (\text{الحجم الأصلي} + \text{الحجم المضاف})}{\text{الحجم الأصلي}}$$

$$S_{\text{corrected}} = S_{\text{measured}} \times [(V_{\text{original}} + V_{\text{added}})] / V_{\text{original}} \quad (1-7)$$

7-7 المقايسة الغير مباشرة:

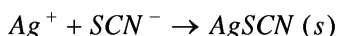
هناك نوع آخر من المقايسة حيث يتم فيه استبدال المادة المقاسة بكمية مكافئة من مادة أخرى يمكن مقايستها بطريقة مباشرة، ومن معرفة عدد المولات لهذه المادة البديلة يمكن معرفة عدد مولات المادة الأصلية المراد تحليلها، ومن ثم معرفة تركيز هذه المادة.

مثال: إذا أردنا معرفة تركيز أيون الحديد Fe^{3+} في عينة، فإننا نأخذ عينة معلومة الحجم من هذا المحلول ونضيف إليها زيادة (excess) من أيوديد البوتاسيوم، ثم تتم مقايسة اليود الناتج من هذا التفاعل باستخدام محلول قياسي من ثيوسلفات الصوديوم Sodium thiosulphate



8-7 المقايسة المعادة (Back-Titration):

في هذا النوع من المقايسة يضاف متفاعل reagent بكمية زائدة، حيث يتفاعل جزء من هذه المادة مع العينة المقاسة analyte، والكمية الزائدة تعاد مقايستها، وكمثال على ذلك تعيين أيون الكلوريد، حيث يؤخذ حجم معلوم من هذا المحلول ثم تضاف إليه كمية زائدة من نترات الفضة، والكمية الزائدة من نترات الفضة تعاد مقايستها باستخدام ثيوسلفات البوتاسيوم، ويكون التفاعل كالاتي:



9-7 تصنيف طرق التحليل التقليدية :

إن التفاعلات الكيميائية يمكن تقسيمها إلى قسمين رئيسيين هما :

1. تفاعلات الاندماج الأيوني (ion-combinations):

وهذه تنفرع إلى ثلاثة أنواع، حيث يمثل كل نوع طريقة من طرق المعايرة الحجمية التالية:

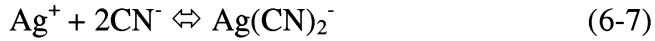
أ. تفاعلات الأحماض والقواعد



ب. تفاعلات الترسيب (precipitation reactions):

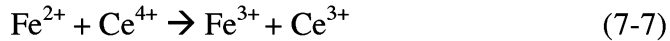


ج. تفاعلات تكون المعقدات (complexation reactions):



2. تفاعلات الأكسدة والاختزال:

وهذه تتضمن الانتقال الإلكتروني من العامل المختزل إلى العامل المؤكسد، فمثلاً في التفاعل الآتي:



حيث يُعدُّ أيون السيريوم Ce^{4+} عاملاً مؤكسداً إذ ينتقل الإلكترون من أيون الحديد الثنائي Fe^{2+} ، الذي يُعدُّ عاملاً مختزلاً.

10-7 المواد القياسية :

تعتمد الطرق الحجمية على المحاليل القياسية، ويعرف المحلول القياسي بأنه ذلك المحلول المعلوم التركيز. لذا لا بد من العناية الفائقة سواء في أثناء الوزن أو من حيث نظافة الأوعية الزجاجية التي تحضر فيها المحاليل القياسية، إذ إن نتائج التحليل تعتمد على المعرفة التامة بتركيز المحلول القياسي.

ويتم تحضير المحلول القياسي عادة بإذابة وزن معين من مادة قياسية أولية في الدورق الحجمي. وحتى تكون المادة قياسية أولية يجب أن تتوافر فيها الشروط التالية:

1. يجب أن تكون درجة نقاوتها 99.999%.
 2. ألا تتفكك عند التجفيف ولا تتأثر بالهواء الجوي.
 3. يفضل أن يكون وزنها الجزيئي كبيراً لتقليل الخطأ عند الوزن.
 4. أن تكون قابلة للذوبان في العديد من المذيبات.
 5. أن تتفاعل بسرعة، وأن يكون التفاعل كيمياً (Stoichiometric).
- وكأمثلة على المواد القياسية الأولية كربونات الصوديوم ورباعي بورات الصوديوم، وهذه تُعدُّ مواد قاعدية، أما المواد القياسية الأولية الحمضية فهناك حمض الأوكساليك (Oxalic acid)، حامض البنزويك (Benzoic acid)، وفثالات البوتاسيوم الهيدروجينية (Potassium Hydrogen Phthalate).
- وفي حالة عدم توافر مادة قياسية أولية يتم استخدام مادة قياسية ثانوية (Secondary standard)، وتتم معرفة التركيز الدقيق لمحلول هذه المادة بإجراء عملية التقييس (Standardization). فعلى سبيل المثال، يمكن تحضير محلول هيدروكسيد الصوديوم وهذا المحلول لا يُعدُّ قياسياً إلا أنه بالإمكان مقايضة هذا المحلول بمحلول قياسي أولي من النوع الحمضي مثل محلول فثالات البوتاسيوم الهيدروجينية.

11-7 تحضير المحاليل القياسية:

تُعدُّ عملية تحضير المحاليل القياسية من أهم الخطوات في عملية التحليل الحجمي، وإن أي خطأ في تركيز هذا المحلول سيؤثر في النتيجة النهائية لعملية

التحليل، وتتم عملية تحضير المحلول القياسي بحساب الوزن المطلوب من المادة القياسية الأولية وذلك باستخدام المعادلة التالية:

$$\text{الوزن} = (\text{المولارية} \times \text{الوزن الجزيئي} \times \text{الحجم}) / 1000$$

مثال: حضر محلولاً من فثالات البوتاسيوم الهيدروجينية $\text{KH}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)$ بتركيز 0.1 M في دورق حجمي سعته 5000.0 مللتر.

$$\text{الحل: الوزن الجزيئي} = 5.0395 + 63.9976 + 96.088 + 39.102 =$$

$$204.227 = \text{KHP غرام/مول}$$

$$\text{وزن KHP المطلوب} = 1000 / 500 \times 204.227 \times 0.1 =$$

$$10.21136 = \text{غرام}$$

من الصعب جداً أن نأخذ هذه الكمية بالوزن المباشر، لهذا نستخدم طريقة الفرق في الوزن، حيث نقوم بتنظيف وتجفيف قارورة الوزن ثم نضعها على الميزان، فإما أن نجعل الميزان على الصفر أو نأخذ وزن هذه القارورة ثم نضيف كمية قريبة من الوزن الذي حسبناه حسب الطريقة أعلاه، ولنفرض أن كمية المادة التي نزلت في قارورة الوزن كانت 10.10963 جرامات فنأخذ هذه الكمية وننقلها إلى الدورق الحجمي ثم نذيبها ونخفف إلى العلامة بالماء، وهنا لا بد من حساب تركيز هذا المحلول كما يلي:

$$1000 / (500 \times 204.227 \times M) = 10.10963$$

$$\text{ونحسب } M = 500 \times 204.227 / 10.10963 \times 1000 =$$

$$0.0990 = \text{مولار}$$

وهذه المولارية هي التي سنستخدمها في الحسابات بعد إجراء عمليات التحليل الحجمي.

12-7 معايرة الأحماض والقواعد:

هذا النوع من المعايرات يسمى عادة معايرات التعادل، حيث يتفاعل الحمض مع القاعدة في وسط مائي. وعند الوصول إلى نقطة النهاية فإن عدد مولات الحمض تكون قد تفاعلت مع ما يلزمها من مولات القاعدة، ويكون الناتج عادة ملح وماء حسب المعادلة التالية:



ويتطلب تفاعل الحمض مع القاعدة معرفة الاتزان الأيوني الذي يحصل عادة عند تفكك الماء على النحو التالي:



ويمكن كتابة ثابت الاتزان لهذا التفاعل على النحو التالي:

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} \quad (10-7)$$

وحيث إن تركيز الماء يُعدُّ ثابتاً لا يتغير في المحاليل القليلة التركيز، ويُعدُّ مساوياً لتركيزه في الماء المقطر فقط، ويمكن حساب تركيز لتر من الماء من القانون التالي:

من المولية = عدد المولات / الحجم باللتر

$$\text{عدد المولات} = \frac{\text{الوزن}}{\text{الوزن الجزيئي}} = \frac{1000 \text{ غم}}{18} = 55.5 \text{ مول/لتر}$$

لذا يتم دمج هذا التركيز في معادلة الاتزان السابقة،

$$K[\text{H}_2\text{O}]^2 = K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \quad (11-7)$$

ويسمى الثابت K_w ثابت تفكك الماء (Dissociation constant) وعند درجة 25°م فإن:

$$K_w = 1.0 \times 10^{-14} \quad (12-7)$$

وفي الماء النقي وعند درجة حرارة 25°م فإن:

تركيز أيون الهيدرونيوم = تركيز أيون الهيدروكسيد = 1.0×10^{-7} مولار

13-7 نظريات الأحماض والقواعد:

لقد تم اقتراح العديد من النظريات لتوضيح خصائص كل من الأحماض والقواعد، ومن هذه النظريات:

1. نظرية أرهينيوس Arrhenius :

عرف أرهينيوس الحمض بأنه المادة التي تتأين كلياً أو جزئياً في الماء، وتزيد من تركيز أيون الهيدروجين. فعلى سبيل المثال HCl يتأين كلياً في الماء:



ولهذا يُعدُّ حمض الهيدروكلوريك حمضاً قوياً، بينما الحمض الضعيف HA يتأين جزئياً.



ونشاهد في هذا التفاعل وجود الاتزان الكيميائي، وتُعدُّ الأحماض العضوية في الغالب أحماضاً ضعيفة.

أما القاعدة حسب تعريف أرهينيوس فإنها المادة التي تتأين كلياً أو جزئياً في الماء، وتزيد من تركيز أيون الهيدروكسيد. فمثلاً هيدروكسيد الصوديوم يُعدُّ قاعدة قوية؛ لأنه يتأين كلياً، أما هيدروكسيد الأمونيوم فيكون تأينه جزئياً ولذا يُعدُّ قاعدة ضعيفة.

2. نظرية برونستد - لوري:

تُعدُّ هذه النظرية ملائمة في حالة المذيبات المتأينة (Ionizable solvents) مثل الماء. لكنها لا تصلح في المذيبات غير المتأينة مثل البنزين والدايوكسان. وحسب

هذه النظرية فإن المادة التي تعطي أيون الهيدروجين (Proton donor) (بروتون H^+) تُعدُّ حامضاً، في حين أن القاعدة تُعدُّ المادة المستقبلة للبروتون (Proton acceptor).



وهذه المعادلة تشير إلى نصف التفاعل ويسمى الحامض والقاعدة في معادلة نصف التفاعل بالزوج المقترن (conjugate pairs) ففي نصف التفاعل



يسمى أيون الخللات بقاعدة الحمض المقترنة (Conjugate base) لحمض الخليك وكذلك في الأمونيا:



فإن أيون الأمونيوم يسمى الحمض المقترن للأمونيا، إذ إنه حسب نظرية برونستد - لوري فهذه المادة لن تظهر الخصائص الحمضية إلا إذا وجدت قاعدة لتستقبل البروتون.

وكذلك فإن القاعدة أيضاً لن تظهر صفاتها إلا إذا وجدت المادة التي تعطيها البروتون.

3. نظرية ليويس (Lewis Theory):

لقد قدم ليويس النظرية الإلكترونية للأحماض والقواعد، فحسب هذه النظرية فإن الحمض هو المادة التي تستقبل زوجاً من الإلكترونات (Electron acceptor)، والقاعدة هي المادة التي تعطي زوجاً من الإلكترونات (Electron donor) ففي التفاعل الآتي:



يستقبل أيون الهيدروجين زوجاً من الإلكترونات فيُعدُّ بذلك حمضاً، في حين أن الأمونيا تعطي زوجاً من الإلكترونات فتكون قاعدة.

وكمثال على تفاعل الحامض مع القاعدة حسب نظرية ليوس هو تفاعل الأمونيا (قاعدة) مع فلوريد البورون (حامض).



14-7 اتزان الأحماض والقواعد في الماء:

عند إضافة الحمض أو القاعدة إلى الماء فإن كلا منهما يذوب في الماء، فإذا كان الحمض قوياً فإنه سيتأين، ويكون هذا التأين معتمداً على قوة الحمض، فحمض الهيدروكلوريك مثلاً هو حمض قوي فيكون تأينه كلياً.



في حين أن قاعدة مثل الأمونيا تُعدُّ ضعيفة فيكون تأينها جزئياً حسب التفاعل التالي:



وهنا نلاحظ أن هذا النظام فيه اتزان، ونستطيع أن نكتب ثابت الاتزان:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \quad (21-7)$$

حيث إننا نستخدم التراكيز الموجودة عند حالة الاتزان، فمثلاً تركيز الأمونيا عند الاتزان يكون أقل من تركيزها عند بدء التفاعل، وذلك لأن جزءاً من الأمونيا تفاعل مع الماء، وعند الوصول لحالة الاتزان يكون التركيز أقل منه في بداية التفاعل.

15-7 مقياس درجة الحموضة pH-Scale :

عرفنا أن قيمة ثابت التفكك للماء:

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \quad (22-7)$$

وعلى هذا الأساس فإن تركيز كل من أيون الهيدروجين أو أيون الهيدروكسيد يمكن أن يتغير من 1.0 مولار أو أكثر إلى 1×10^{-14} مولار.

ومن الصعب رسم منحنى بين تركيز أيون الهيدروجين أو الهيدروكسيد وأي متغير آخر، إذ إن التغير في تركيز أيون الهيدروجين مثلاً يأخذ المدى من 1.0×10^{-1} إلى 1.0×10^{-13} مولار، وهذا المدى في تغير التركيز لأيون الهيدروجين أو الهيدروكسيد يكون شائعاً في عمليات المعايرة، لذا وجد من الأفضل استخدام مقياس pH حيث:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] \quad (23-7)$$

من ثابت تفكك الماء

$$K_w = [\text{H}^+] [\text{OH}^-] \quad (24-7)$$

إذا أخذنا لوغاريتم الطرفين ثم ضربنا المعادلة بالسالب:

$$-\log K_w = -\log [\text{H}^+] - \log [\text{OH}^-] = \log (1.0 \times 10^{-14})$$

$$\text{pK}_w = \text{pH} + \text{pOH} = 14 \quad (25-7)$$

وحسب هذا المقياس فإن درجة الحموضة pH تتغير من الصفر عندما يكون $[\text{H}^+] = 1.0$ مولار إلى 14، وذلك عندما يكون المحلول قاعدياً لدرجة أن تركيز أيون الهيدروجين $= 1.0 \times 10^{-14}$.

وهذا المقياس لدرجة الحموضة من 0-14 خاص فقط بالمحاليل المائية، ولا نستطيع قياس درجة الحموضة إذا استخدمنا مذيبات غير الماء أو خليطاً من الماء ومذيبات أخرى.

مثال: احسب pH، pOH لمحلول من هيدروكسيد الصوديوم تركيزه $5.0 \times 10^{-2} \text{ M}$

$$\text{الحل: } [\text{OH}^-] = 5.0 \times 10^{-2}$$

$$\text{pOH} = -\log(5.0 \times 10^{-2}) = 2 - \log 5.0 = 2 - 0.70 = 1.3$$

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

$$\text{pH} + 1.3 = 14$$

$$\text{pH} = 12.7$$

16-7 قوة الأحماض والقواعد (The strength of acids and bases) :

حسب نظرية برونستد - لوري فإن قوة الحمض يمكن معرفتها من قدرة الحمض على إعطاء البروتونات (أيون الهيدروجين)، وحتى يتسنى للحمض إعطاء البروتونات فلا بد من وجود مستقبل لها كالماء، وهو يُعدُّ قاعدة. وسبق أن ذكرنا أن الحمض القوي يعطي بروتوناته بالكلية إلى الماء ويكون التأين كاملاً (complete ionization)، وذلك مثل حمض البيركلوريك (HClO_4) الذي يُعدُّ أقوى الأحماض.



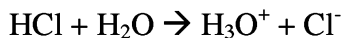
وكذلك حمض الهيدروكلوريك HCl وحمض النتريك HNO_3 وحمض الكبريتيك H_2SO_4 كلها تُعدُّ أحماضاً قوية في الماء، وكلها تتأين كلياً لذا لا يمكن التفريق بينها في الوسط المائي. وكذلك القواعد مثل هيدروكسيد الصوديوم NaOH وهيدروكسيد الكالسيوم Ca(OH)_2 فهي تتأين كلياً في الماء.

ونظراً للتأين الكامل للأحماض القوية والقواعد القوية في الماء فإن تركيز كل من أيوني الهيدروجين والهيدروكسيد يكون مساوياً لتركيز الحامض أو القاعدة.

مثال 1: احسب درجة الحموضة لمحلول من حامض الهيدروكلوريك تركيزه

0.1 مولار؟

الحل: حيث إن حمض الهيدروكلوريك من الأحماض القوية فإنه سيتأين كلياً في الماء.



أي أن تركيز أيون الهيدرونيوم = 0.1 مولار

$$\text{pH} = -\log 0.1 = 1$$

مثال 2: احسب درجة الحموضة لمحلول هيدروكسيد الكالسيوم الذي تركيزه 0.05 مولار؟

الحل: هيدروكسيد الكالسيوم يُعدُّ قاعدة قوية



$$0.05 \rightarrow 0.05 + 2 \times 0.05$$

نلاحظ أن مول من هيدروكسيد الكالسيوم يعطي 2 مول من أيون الهيدروكسيد.

$$[\text{OH}^-] = 2 \times 0.05 = 0.1$$

$$\text{pOH} = -\log 0.1 = 1$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 13$$

17-7 الأحماض والقواعد الضعيفة:

لقد رأينا في المقدمة أن هذا الفوع من الأحماض والقواعد لن يتأين كلياً عند إذابته في الماء، حيث إن جزءاً معيناً يتأين أما الباقي فيكون على هيئة جزيئات، لذا تعطي محاليل هذه الأنواع حالات من الاتزان، ويمكن كتابة ثابت التفكك لكل من هذه المواد كما يمكن تعيين هذا الثابت.

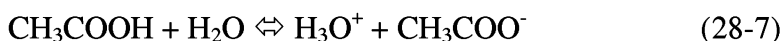
ومن الجدير ذكره هنا أن المحاليل المنظمة لدرجة الحموضة تعتمد في تحضيرها على هذا النوع من المواد مع أملاحها.

فلو قمنا بتحضير محلول تركيزه 0.1 مولار من حمض الخليك في الماء، فإنه بمجرد التخفيف بالماء يبدأ هذا الحامض بالتفكك، ويمكن التعبير عن تركيز الأيونات والجزيئات كما يلي:

قبل إضافة الماء فإن المكونات تكون كالتالي:



وبعد إضافة الماء يبدأ الحمض بالتفكك إلى أن يصل إلى حالة الاتزان التي يمكن التعبير عنها كالتالي:



نلاحظ هنا أن:

$$X = [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] \quad (29-7)$$

لأن كل جزيء من الحامض عند تفككه يعطي أيون هيدروجين وأيون خلات، وفي حالة القاعدة الضعيفة كالأمونيا عند تحضير 0.1 مولار، فبالطريقة نفسها قبل إضافة الماء فلن توجد هناك أيونات، ولكن بعد إضافة الماء فإن التفاعل التالي يبدأ ويستمر إلى أن يصل إلى حالة الاتزان.



ويمكن تعميم الحالتين السابقتين على كل من الأحماض والقواعد الضعيفة وسنرمز للحامض الضعيف بالرمز HA والقاعدة الضعيفة بالرمز B، ولو اعتبرنا أن التركيز الأولي (initial concentration) للحامض هو Ca وللقاعدة Cb وعند إضافة الماء والوصول إلى حالة الاتزان في حالة الحامض فإن:



حيث يكون تركيز الحامض عند الاتزان هو $\text{Ca} - [\text{H}^+]$

وكذلك عند الاتزان فإن:

$$[\text{H}^+] = [\text{A}^-] \quad (32-7)$$

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{Ca - [H^+]} \quad (33-7)$$

وإذا كان الحمض ضعيفاً جداً وكانت $K_a > 100$ ففي هذه الحالة نهمل $[H^+]$ من المعادلة وتصبح المعادلة:

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{Ca} \quad (34-7)$$

وفي حالة القاعدة B وتركيزها الأولي C_b وعند الوصول للاتزان:



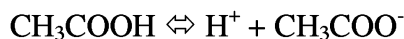
$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{Cb - [OH^-]} \quad (35-7)$$

وبالطريقة نفسها عندما تكون K_b قليلة جداً يمكن إهمال $[OH^-]$ التي في المقام وتصبح المعادلة:

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{Cb} \quad (36-7)$$

مثال: إذا كان ثابت التفكك لحمض الخليك هو 1.8×10^{-5} فما هي درجة الحموضة لمحلول هذا الحمض الذي تركيزه 0.10 مولار؟

الحل:



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

وحيث إن: $0.1 > 100 \times 1.8 \times 10^{-5}$

إذن يمكن حذف $[H^+]$ من المقام فتصبح المعادلة

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

$$[H^+] = \sqrt{K_a Ca} = \sqrt{1.8 \times 10^{-5} \times 0.1} = 1.3 \times 10^{-3} M$$

$$\text{pH} = 3 - \log 1.3 = 2.88$$

في المثال السابق احسب درجة الحموضة إذا كان تركيز الحامض 1.0×10^{-4} مولار.

الحل: هنا

$$1.8 \times 10^{-5} \times 100 = 1.8 \times 10^{-3}$$

وحيث إن تركيز الحامض أقل من هذه القيمة إذن نستخدم المعادلة من الدرجة الثانية ويكون:

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

$$[H^+]^2 = K_a(Ca - [H^+])$$

بترتيب المعادلة:

$$[H^+]^2 + K_a[H^+] - K_aCa = 0$$

$$[H^+] = \frac{-K_a + \sqrt{(K_a)^2 + 4K_aCa}}{2} = \frac{-1.8 \times 10^{-5} + \sqrt{(1.8 \times 10^{-5})^2 + 4(1.8 \times 10^{-5} \times 1.0 \times 10^{-4})}}{2} = 3.44 \times 10^{-5}$$

$$\text{pH} = 4.46$$

18-7 محاليل أملاح الأحماض والقواعد الضعيفة:

إن ملح خلات الصوديوم (sodium acetate) إذا ما أذيب في الماء يعطي إليكترولايتاً قوياً (strong electrolyte)، حيث إنه يتأين كلياً في الماء، ويُعدُّ أيون الخلات قاعدياً حسب نظرية برونستد - لوري، حيث إنه يأخذ بروتوناً من الماء ويسير هذا التفاعل حتى تكون حالة الاتزان حسب المعادلة التالية:



وحامض الخليك الناتج من هذه العملية لن يؤثر في درجة pH، في حين تؤثر أيونات الهيدروكسيد الناتجة في درجة حموضة المحلول، ومن ثم يكون محلول خلاات الصوديوم قاعدياً، ونستطيع أن نكتب ثابت الاتزان كما يلي:

$$K_b = K_H = \frac{[HOAC][OH^-]}{[OAC^-]} \quad (38-7)$$

حيث HOAC تعبير عن تركيز الحامض عند الاتزان، OAC^- تمثل تركيز أيونات الخلاات عند الاتزان، أما K_H فتسمى ثابت التمييه (hydrolysis constant)، K_b هي ثابت التفكك لأيونات الخلاات.

ولإيجاد العلاقة بين K_a ، K_b ، K_w فإننا نضرب المعادلة السابقة

بالعلاقة $\frac{[H^+]}{[H^+]}$.

$$K_b = \frac{[HOAC][OH^-]}{[OAC^-]} \times \frac{[H^+]}{[H^+]} \quad (39-7)$$

وحيث إن $K_w = [OH^-] \times [H^+]$ فإن

$$K_b = \frac{[HOAC]K_w}{[OAC^-][H^+]} \quad (40-7)$$

وثابت تفكك حامض الخليك:

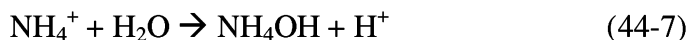
$$K_a = \frac{[OAC^-][H^+]}{[HOAC]} \quad (41-7)$$

وبالتعويض بثابت التفكك K_a في المعادلة السابقة:

$$K_b = k_w/K_a \quad (42-7)$$

$$K_w = K_a K_b$$

وبالطريقة نفسها فإن تمييه أيون كلوريد الأمونيوم NH_4Cl :



$$K_a = \frac{[H^+][NH_4OH]}{[NH_4^+]} \quad (45-7)$$

وهذه المعادلة تضرب الطرف الأيمن بالمعامل $\frac{[OH^-]}{[OH^-]}$

$$K_a = [H^+][OH^-] \times \frac{[NH_4OH]}{[NH_4^+][OH^-]} \quad (46-7)$$

في تفكك الأمونيا:



$$K_a = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]} \quad (48-7)$$

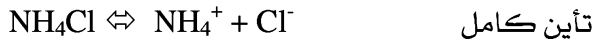
$$\frac{1}{K_b} = \frac{[NH_4OH]}{[NH_4^+][OH^-]} \quad (49-7)$$

إذن:

$$K_a = K_w/K_b \quad (50-7)$$

مثال: احسب درجة الحموضة pH لمحلول كلوريد الأمونيوم الذي تركيزه 0.25 M إذا كان ثابت التفكك للأمونيا $K_b = 1.75 \times 10^{-5}$.

الحل:



$$K_a = \frac{[NH_4OH][H^+]}{[NH_4^+]} = \frac{K_w}{K_b}$$

$$= \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.75 \times 10^{-5}} = 5.7 \times 10^{-10}$$

$$5.7 \times 10^{-10} = \frac{X^2}{C_{NH_4^+}} = \frac{X^2}{0.25}$$

$$X = 1.2 \times 10^{-5}$$

$$pH = 4.92$$

19-7 محاليل تثبيت درجة الحموضة (Buffers) :

المحلول المثبت لدرجة الحموضة عبارة عن محلول يقاوم التغير في درجة الحموضة pH عند إضافة كمية قليلة من الحامض أو القاعدة أو عند تخفيف هذا المحلول. ويتكون هذا المحلول من مخلوط من حامض ضعيف والقاعدة المقترنة به، أو من مخلوط قاعدة ضعيفة والحامض المقترن بها.

فلو اعتبرنا الاتزان لحامض الخليك:



$$K_a = \frac{[H^+][AC^-]}{[HAC]} \quad (52-7)$$

$$[H^+] = K_a \frac{[HAC]}{[AC^-]} \quad (53-7)$$

وبأخذ $-\log$ لكل طرف

$$pH = pK_a + \log \frac{[AC^-]}{[HAC]} \quad (54-7)$$

هذه تسمى معادلة هندرسن هازيلباخ، ويتضح من هذه المعادلة أن درجة الحموضة تعتمد على نسبة تركيز القاعدة المقترنة إلى تركيز الحامض، أما كيف يعمل هذا المحلول على تثبيت درجة الحموضة فمثلاً عند إضافة حامض إلى المحلول المثبت فإن الحامض يعطي H^+ ، مما سيؤثر في الاتزان. وكما يقلل النظام من هذا التأثير ستتحل أيونات AC^- الموجودة في المحلول مع H^+ ، ويتكون جزيئات من حامض الخليك، ولكن تأثير هذا التغير في تركيز AC^- ، HAC سيكون قليلاً على درجة الحموضة pH؛ لأنه كما يظهر من المعادلة السابقة سيكون هذا التغير قليلاً جداً، حيث $\log \frac{[AC^-]}{[HAC]}$ يبقى تقريباً ثابتاً، ومن ثم تبقى درجة الحموضة ثابتة. وبالطريقة

نفسها يمكن معرفة تأثير التخفيف، حيث إن كلاً من تركيز AC^- ، HAC سيتغير بالتخفيف. ونظراً لأن التغير في اللوغاريتم أيضاً سيكون قليلاً وهكذا تبقى درجة الحموضة ثابتة. أما في حالة إضافة قاعدة مثل OH^- إلى المحلول المثبت فإن هذه القاعدة ستتفاعل مع جزيئات حامض الخليك، فينقص تركيز الحامض HAC ويزيد تركيز AC^- ، ولكن التغير النهائي على نسبة تركيز أيون الخللات إلى تركيز الحامض سيكون أيضاً غير ملحوظ كما أسلفنا، ومن ثم تبقى درجة الحموضة ثابتة، وهذا التعليل أيضاً ينطبق على المحاليل المثبتة لدرجة الحموضة التي تتكون من قاعدة ضعيفة وحمضها المقترن.

مثال: احسب درجة الحموضة لمحلول مثبت تم تحضيره بإضافة 10 مللتر من 0.10 مولار من حامض الخليك ($pK_a = 4.76$) إلى 20 مللترًا من محلول 0.10 مولار من خللات الصوديوم. ما هو مقدار تغير درجة الحموضة إذا أضيف 1.0 مللتر من 0.10M من حمض النتريك؟

الحل: الحجم النهائي = $10 + 20 = 30$ مللترًا.

لحساب تركيز حمض الخليك في هذا المحلول

$$10 \times 0.10 = 30 \times M_{HAC}$$

$$M_{HAC} = 0.033 \text{ M}$$

تركيز أيون الخللات

$$0.10 \times 20 = 30 \times M_{AC}$$

$$M_{AC} = 0.067$$

$$pH = pKa + \log \frac{[AC^-]}{[HAC]} = 4.76 + \log \frac{0.067}{0.033} = 5.07$$

عند إضافة 1 مل من 0.1M HNO_3 فإن أيون الهيدروجين سيتفاعل مع AC^-

تركيز أيون الهيدروجين في المحلول

$$1.0 \times 0.10 = 31 \times M_H^+$$

$$M_H^+ = 3.2 \times 10^{-3} M$$

إذن ينقص تركيز AC^- بهذا المقدار ويزيد تركيز HAC بالمقدار نفسه.

$$pH = 4.76 + \log \frac{0.067 - 3.2 \times 10^{-3}}{0.033 + 3.2 \times 10^{-3}} = 4.76 + \log \frac{0.0638}{0.026} = 5.01$$

$$\Delta pH = 5.07 - 5.01 = 0.06$$

20-7 تحضير محلول منظم درجة الحموضة (Buffer) :

1. حدد الـ pH التي تريد أن يعمل عندها المحلول المنظم.
 2. حدد إذا ما كان الوسط حمضياً أو قاعدياً.
 3. اختر الحمض بحيث pK_a لهذا الحمض يكون مقارباً من الـ pH المراد للمحلول المنظم أن يعمل عندها.
 4. اضبط الرقم الهيدروجيني عن طريق التحكم في النسبة Cs/Ca حيث Cs تمثل تركيز الملح Ca وتمثل تركيز الحمض.
- إذا كان المحلول المنظم يراد أن يعمل في pH أكبر من 7 أي في الوسط القاعدي، نختار قاعدة ضعيفة على أساس.

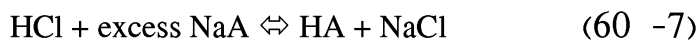
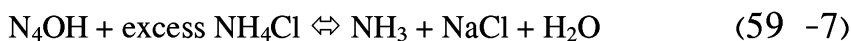
$$pH = 14 - pK_b \quad (56-7)$$

حيث الـ pH هي للمحلول المراد تحضيره و K_b للقاعدة الضعيفة.

ويمكن تحضير المحلول المنظم بإضافة حمض قوي أو قاعدة قوية إلى محلول ملح حمض ضعيف أو محلول ملح قاعدة ضعيفة. وهنا يجب مراعاة التغير في القوة الأيونية للمحلول نتيجة لتكون ملح الحمض القوي مع القاعدة القوية، الذي سيؤثر في التركيز الفعال لأيونات الهيدروجين. كما أن المحاليل المنظمة يمكن تحضيرها بإضافة القاعدة القوية أو الحمض القوي رأساً إلى محلول الحمض الضعيف أو القاعدة الضعيفة.

جدول (1-7) يبين بعض المحاليل المنظمة لدرجة الحموضة ومقدار pH لكل منها

رقم	محلول منظم	مجال الرقم الهيدروجيني
1	حمض الستريك - فوسفات صوديوم أحادي Na_2HPO_4	2.6 - 7.6
2	خلات الصوديوم - حمض الخل	3.7 - 5.6
3	حمض السكسينيك - هيدروكسيد الصوديوم	3.8 - 6.0
4	بيفثاللات البوتاسيوم - هيدروكسيد الصوديوم	4.1 - 5.9
5	فيرونال الصوديوم - حمض الهيدروكلوريك	6.8 - 9.6
6	حمض البوريك - هيدروكسيد الصوديوم	8.0 - 10.2



تحضير محلول منظم له درجة الحموضة pH تساوي 5.2:

نلاحظ أن هذا المحلول يعمل في الطرف الحمضي فتبحث عن حمض ضعيف له pKa قريبة من 5.2 وحيث إن حمض الخل $\text{pKa} = 4.76$ إذن نختار هذا الحمض.

نستخدم المعادلة:

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]}$$

$$5.2 = 4.76 + \log \frac{[Ac^-]}{[HAc]}$$

$$5.2 - 4.76 = 0.44 = \log \frac{[Ac^-]}{[HAc]}$$

$$\frac{[Ac^-]}{[HAc]} = 10^{0.44}$$

$$\frac{[Ac^-]}{[HAc]} = 2.754$$

$$[Ac^-] = 2.754[HAc]$$

يتم خلط 1 مول من HAc مع 2.75 مول NaAc ويخفف إلى 1.00 لتر يكون المحلول المنظم له pH = 5.2.

21-7 تعيين نقطة النهاية؛

يتم عادة تعيين نقطة النهاية في معايرات الأحماض والقواعد باستخدام الدليل، أو باستخدام جهاز يقيس درجة الحموضة pH باستخدام قطب الزجاج الحساس لأيون الهيدروجين. ومن تغير لون الدليل أو من تغير اتجاه منحنى المعايرة عند رسم - pH وحجم المادة المضافة فإنه بالإمكان تعيين نقطة النهاية. وتعرف نقطة النهاية بأنها النقطة التي عندها يتغير لون الدليل المضاف. والوصول إلى نقطة النهاية يدل على أن التفاعل قد انتهى. وهناك نقطة تسمى نقطة التكافؤ equivalence point وعند هذه النقطة يكون عدد المولات من الحامض مكافئة تماماً لعدد مولات القاعدة الموجودة حسب معادلة التفاعل الموزونة.

22-7 كيفية عمل الدليل:

الدليل هو عبارة عن حمض ضعيف أو قاعدة ضعيفة لكل منها لون مميز يظهر حسب تركيز أيونات الهيدروجين. أي أن الدليل في الوسط الحامضي له لون وإذا ما نقص تركيز أيون الهيدروجين وصار المحلول قاعدياً فسيظهر للدليل لون آخر.

وفي الحالات التي للدليل فيها لوانان يجب أن تكون نسبة تركيز الحالة التي تعطي اللون في أحد الأوساط أكبر 10 مرات من تركيز الحالة الثانية في الوسط الآخر، ولو افترضنا أن HIn تمثل الدليل في الوسط الحمضي فعند وضعه في محلول المعايرة يحصل الاتزان التالي:



$$[HIn]/[In^-] = 10/1 \quad (62-7)$$

وعندما يكون الوسط حامضياً يقل تفكك جزيئات الدليل، ويكون الدليل في الهيئة الحمضية، ويكون لون المحلول أحمر، ويكون تركيز أيونات In^- ذات اللون الأزرق قليلاً جداً، وإذا أضيفت قاعدة مثل هيدروكسيد الصوديوم إلى المحلول فإن اللون الأحمر يبقى غالباً حتى تقترب من نقطة النهاية، حيث يقل تركيز الحامض الذي يتفاعل مع القاعدة وعندها نرى أن اللون الأزرق بدأ يظهر؛ لأن أيونات الهيدروكسيد المضافة بعد انتهاء أيونات الهيدروجين من الحامض، ستبدأ بالتفاعل مع الدليل HIn ، لذا يزيد تركيز In^- ذات اللون الأزرق. ويصبح اللون الأزرق سائداً عندما تكون نسبة $[In^-]/[HIn] = 10/1$ والعكس عند معايرة القاعدة بالحامض، ففي وجود القاعدة تكون أيونات In^- عالية التركيز وعند الاقتراب من نقطة النهاية يتلاشى تركيز أيونات الهيدروكسيد، وعند إضافة الحمض يكون التفاعل التالي:



$$\frac{10}{1} = \frac{HIn}{In^-} \quad (64-7)$$

وفي هذه الحالة يصبح اللون الأحمر سائداً :

ولكل دليل مدى من درجات الحموضة يعمل فيه لذلك يجب اختيار الدليل المناسب، فمثلاً الميثيل البرتقالي يعمل في مدى $pH5 - pH8$ والفينولفثالين مداه من $pH8.5 - pH10$.

في معايرة الحمض والقواعد يتم اختيار الدليل حسب نوع المعايرة، حيث إن الدليل يتغير لونه عند مدى معين من درجة الحموضة pH والجدول التالي يبين الأدلة الأساسية وبعض خصائصها :

جدول (2-7) بعض أنواع الأدلة المستخدمة في معايرة الأحماض والقواعد

مدى الـ pH	اللون في الوسط القاعدي	اللون في الوسط الحمضي	الاستخدام	الدليل
9	بنفسجي	عديم اللون	حمض ضعيف قاعدة قوية	فينولفثالين
7	أزرق	أصفر	حمض قوي قاعدة قوية	بروموثاييمول
4.5	أصفر	أحمر	حمض قوي قاعدة ضعيفة	الميثيل البرتقالي

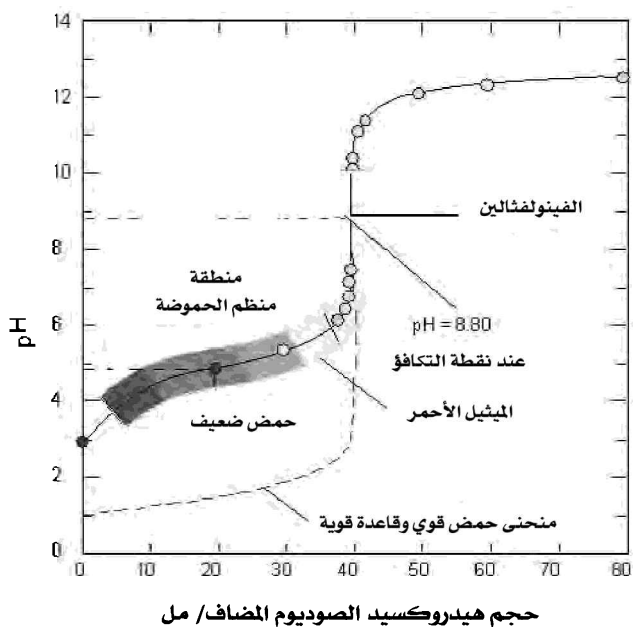
23-7 معايرة الأحماض والقواعد:

تتضمن معايرة الأحماض والقواعد تفاعلات التعادل (Neutralization reactions)، حيث يتفاعل الحامض مع العدد المكافئ له من مولات القاعدة حسب معادلة التفاعل الموزونة، ويمكن إجراء المعايرة بإضافة الدليل المناسب إلى المحلول المراد معايرته، ثم تبدأ عملية المعايرة بإضافة أحجام صغيرة من المحلول الموجود في السحاحة إلى أن يبدأ لون الدليل بالتغير، وهنا نبدأ بإضافة قطرات صغيرة وبرج المحلول حتى يتغير لون الدليل تماماً ويثبت. فنكون بهذا قد وصلنا إلى نقطة النهاية. ثم نحسب تركيز المادة المراد تحليلها من العلاقة بين الحجم

والتراكيز للمحاليل الداخلة في التفاعل. ونستطيع أيضاً إجراء عملية المعايرة باستخدام جهاز قياس درجة الحموضة pH، حيث تتم معايرة هذا الجهاز باستخدام محلولين منظمين لدرجة الحموضة أحدهما درجة حموضته pH=4 والآخر pH=7. ونعاير الجهاز باستخدام القطب الزجاجي وقطب المرجع، إذ نغمر القطبين في المحلول الذي درجة حموضته pH=4، ونحرك مؤشر الجهاز بحيث يقرأ الجهاز pH=4 ثم نغسل القطبين ونغمرهما في المحلول المنظم الذي درجة حموضته pH=7، ونحرك المؤشر كي يقرأ pH=7 وبهذا يصبح الجهاز معياراً.

ثم نغمر القطبين بعد غسلهما بالماء المقطر في المحلول المراد معايرته ونسجل درجة الحموضة pH، ثم نبدأ بإضافة المحلول من السحاحة، ونسجل الـ pH بعد كل إضافة، ثم نرسم منحنى المعايرة بين pH، وحجم المحلول المضاف من السحاحة.

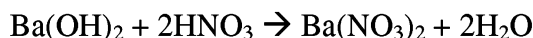
منحنيات المعايرة لحمض قوي وآخر ضعيف مع هيدروكسيد الصوديوم



شكل (2-7) معايرة حمض الهيدروكلوريك وحمض الخليك بهيدروكسيد الصوديوم

مثال: إذا تمت معايرة 40.0 مللتر من حامض النتريك باستخدام هيدروكسيد الباريوم ذي التركيز 0.500 مولار، وكان حجم القاعدة عند نقطة النهاية هو 25.0 مللتر فما هو تركيز الحامض؟

الحل:



نلاحظ أن 1 مول من القاعدة يتعادل مع 2 مول من الحامض

$$\text{عدد مولات القاعدة} = 0.500 \times 25.0 = 12.5 \text{ مل مول}$$

$$12.5 \text{ mmol Ba(OH)}_2 \times 2 \text{ mmol HNO}_3 / 1 \text{ mmol Ba(OH)}_2 \\ = 25.0 \text{ mmol HNO}_3$$

$$\text{Molarity} = \text{mmoles/volume} = 25.0/40.0 = 0.0625\text{M}$$

24-7 منحنيات المعايرة (Titration Curves):

يتم رسم منحنى المعايرة بقياس درجة الحموضة pH باستخدام مقياس درجة الحموضة، ومن ثم يرسم منحنى المعايرة بين pH وبين حجم المحلول المضاف من السحاحة، وفي حالة معرفة تركيز كل من الحامض والقاعدة يحسب تركيز الهيدروجين بعد كل إضافة من المقدّر ثم تحسب قيمة pH ومن ثم ترسم pH مع حجم المحلول المضاف من السحاحة ويتم إنشاء منحنى المعايرة كالآتي:

تحسب قيمة pH الابتدائية قبل إضافة المحلول.

تحسب قيمة pH قبل نقطة التكافؤ.

تحسب قيمة pH بعد نقطة التكافؤ مباشرة.

تحسب قيمة pH بعد إضافة حجم معين من المحلول بعد نقطة التكافؤ.

مثال: عند معايرة 50 مل من حمض الهيدروكلوريك ذي التركيز 0.15 مولار مع محلول هيدروكسيد الصوديوم بتركيز 0.1 مولار احسب pH عند إضافة 10.5 ، 5.49 ، 50.5 مللتر من محلول هيدروكسيد الصوديوم.

الحل: قبل إضافة القاعدة:

$$[H^+] = \frac{50 \times 0.1}{0.50} = 10$$

$$pH = 1$$

(2)

$$[H^+] = \frac{50 \times 0.1 - 10 \times 0.1}{60} = 6.66 \times 10^{-2}$$

$$pH = 1.18$$

(3)

$$[H^+] = \frac{50 \times 0.1 - 49.5}{99.5} = 1.00 \times 10^{-4} M$$

$$pH = 4$$

(4) حيث هنا يصبح تركيز أيون الهيدروكسيد

$$[OH^-] = \frac{50 \times 0.1}{100.5} = 4.97 \times 10^{-4}$$

$$POH = 3.3$$

$$pH = 14 - 3.3 = 10.7$$

لاحظ تغير ال pH من 1.18 عند إضافة 10 مل إلى 10.7 بعد إضافة 50.5 مل.

25-7 معايرة الحمض والقاعدة:

تستخدم طريقة المعايرة لمعرفة تركيز حمض أو قاعدة في عينة، ويجب تحديد إذا ما كان الحمض أو القاعدة المراد معرفته تركيزه قوياً أو ضعيفاً، وذلك لاختيار الدليل المناسب، حيث إن الدليل يعطي تغيراً في اللون في مدى معين من درجة

الحموضة، فعند معايرة حمض قوي مع قاعدة قوية تحدث نقطة النهاية عند $pH = 7$ ، والدليل المناسب هو الميثيل البرتقالي. أما إذا كان الحمض قوياً، ومعاير بقاعدة ضعيفة فتحدث نقطة النهاية عند $pH < 7$ أي: أن الوسط يكون حمضياً. يستخدم دليل الميثيل البرتقالي، وفي معايرة حمض ضعيف بقاعدة قوية، فإن الوسط عند نقطة النهاية يكون قاعدياً $pH > 7$ ويستخدم دليل الفينولفثالين.

26-7 معايرة النخل لمعرفة نسبة حمض الخليك:

نظراً لأن هذا النوع من المعايرة عبارة عن حمض ضعيف مع قاعدة قوية، فإن الدليل الملائم هو الفينولفثالين، ونظراً لأن هيدروكسيد الصوديوم ليس مادة قياسية تجب مقايسة المحلول لمعرفة تركيزه بدقة. وتستخدم مادة فثالات بوتاسيوم الهيدروجين (KHP) Potassium hydrogen phthalate، حيث يحضر منها محلول عياري كالتالي:

1. يتم تسخين نحو 5 جرامات من KHP عند درجة حرارة 110 درجة مئوية ولمدة ساعتين.
2. زن بدقة نحو 0.80 جرام من KHP بطريقة فرق الوزن بحيث تزن أولاً قارورة الوزن فارغة ثم تضع فيها نحو 0.80 جرام ثم تقرأ الميزان بدقة وتحسب وزن مادة KHP.
3. انقل هذه الكمية بحرص إلى دورق المعايرة سعة 250 مللتراً، وأضف إليها 25 مللتراً ماء خالياً من CO_2 وأضف نقطتين من الفينولفثالين.
4. املاً السحاحة بمحلول هيدروكسيد الصوديوم ثم عاير، إلى أن تظهر أول نقطة تعطي لوناً بنفسجياً يدوم لمدة 30 ثانية. احسب تركيز محلول هيدروكسيد الصوديوم.

أعد الخطوات 3، 4 ثلاث مرات وأحسب معدل تركيز هيدروكسيد الصوديوم الذي يستخدم في معايرة الخل.

27-7 لتحضير عينة من الخل:

لتحضير عينة من الخل أسحب بالماصة 50 مللترًا من الوعاء المحتوي على الخل ثم أفرغها في دورق حجمي 500 مللترًا وأضف ماء مقطرًا خاليًا من ثاني أكسيد الكربون.

خذ من هذا المحلول بالسحاحة 25 مللترًا وضعها في دورق المعايرة، وإذا كان هناك لون ملحوظ لهذه العينة فأضف إليها 25 مللترًا ماء مقطرًا ثم أضف نقطتين من الفينولفثالين.

ابدأ المعايرة بإضافة هيدروكسيد الصوديوم من السحاحة إلى أن يظهر اللون البنفسجي الذي يدوم لمدة 30 ثانية.

أعد الخطوات 2، 3 ثلاث مرات واحسب معدل نسبة حمض الخليك في عينة الخل بالجرام في 100 مللتر من العينة الأصلية.

مثال: احسب الرقم الهيدروجيني لمحلول HCl حجمه 25 مللترًا وتركيزه 0.1 مولار عند معايرته بمحلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه 0.01 مولار وحجم هيدروكسيد الصوديوم المضافة من السحاحة كما يلي:
5، 10، 15، 20، 25، 30 مل.

الحل: حجم NaOH = 5 مل، تركيز HCl = 0.1 مولار

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

$$= -\log (0.1)$$

$$= -\log 10^{-1}$$

$$= -(-1)$$

$$= 1$$

حجم NaOH = 20 مل

عدد مولات HCl = $25 \times 0.1 = 2.5$ مول

عدد مولات NaOH = $20 \times 0.1 = 2.0$ مول

عدد مولات HCl المتبقية = 0.5 مول

تركيز HCl المتبقي = $0.5/45 = 0.011$ مولار

pH = 1.96

28-7 معايير الترسيب:

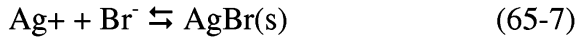
يتم في هذا النوع من المعايرة تفاعل بين المادة المراد تعيينها وبين المحلول القياسي الذي عادة ما يضاف من السحاحة. يؤدي التفاعل بين هذين المحلولين إلى تكون راسب. وتعتمد أهمية هذا النوع من المعايرة على ظروف الترسيب، فمثلاً يجب أن تكون ذوبانية الراسب قليلة جداً في المحلول أي أن يكون Ksp للراسب صغيراً جداً. ويجب أن تكون عملية الترسيب سريعة، وأن يعرف التركيب الكيميائي للراسب المتكون ليسهل بذلك تعيين تركيز المادة المراد تحليلها. ويجب أن يكون هناك طريقة لتعيين نقطة النهاية (end-point). ومن أهم التطبيقات على معايير الترسيب هي معايرة الهاليدات، وتتضمن معايرة الكلوريد والبروميد والأيدريد، وكذلك معايرة السيانيد والثيوسيانيد، حيث تستخدم نترات الفضة في المعايرة، كما أن أيون الكبريتات يمكن تعيينه باستخدام محلول الباريوم. ويبين الجدول (3-7) قيم Ksp لبعض الرواسب المعروفة:

جدول (3-7) يبين ثابت الإذابة لبعض الرواسب

المركب	Ksp	pKsp
AgCl	1.8×10^{-10}	9.74
AgBr	5.2×10^{-13}	12.28
AgI	8.3×10^{-17}	16.08
AgCN	1.2×10^{-16}	15.92

29-7 منحنيات معايرات الترسيب:

إن إنشاء هذا النوع من المنحنيات يُعدُّ ضرورياً لمعايرات الترسيب، إذ من التغير الذي يحدث عند نقطة النهاية (end-point) نستطيع الحكم على إمكان إجراء هذا النوع من المعايرة. وكذلك نستطيع اختيار الدليل المناسب الذي يحدث التغير المناسب في اللون، والذي بواسطته نعرف نقطة النهاية بشكل دقيق. ويمكن الحصول على البيانات اللازمة لعمل منحنى المعايرة من ثابت الذوبانية K_{sp} ، وتركيز المادة المتفاعلة بعد كل إضافة، ولتوضيح هذا النوع من الحسابات نأخذ ترسيب أيون البروميد كمثال، حيث يكون التفاعل بعد إضافة نترات الفضة إلى محلول البروميد كالتالي:



وهذا التفاعل هو معاكس لتحلل بروميد الفضة، ونستطيع أن نعين ثابت الاتزان من العلاقة التالية:

$$\frac{1}{5.2 \times 10^{-13}} = \frac{1}{K_{sp}} \quad (67-7)$$

وبما أن قيمة الناتج كبيرة فإن التفاعل يكون مكتملاً (Complete reaction)، أي أن أيونات الفضة التي تضاف قبل الوصول إلى نقطة النهاية تتفاعل كلياً وتتحول إلى بروميد الفضة.

وعلى هذا الأساس نستطيع تقسيم تفاعل الترسيب بين نترات الفضة وبروميد الصوديوم إلى ثلاثة أجزاء:

1. قبل نقطة النهاية:

وتكون المركبات الموجودة كما يلي:



وحيث إن التفاعل معروف النسب، فإن كمية NaBr المتبقي بعد كل إضافة تساوي كمية NaBr الأصلية - كمية AgNO_3 المضافة.

ويمكن تعيين تركيز بروميد الصوديوم المتبقي بقسمة عدد المولي مولات المتبقية على الحجم الجديد. وفي الحقيقة يكون هناك مصدران لبروميد الصوديوم هما الكمية المتبقية بعد التفاعل والكمية الناتجة من تفكك بروميد الفضة المتكون. وحيث إن ثابت الإذابة K_{sp} لبروميد الفضة قليل جداً فيمكن إهمال كمية البروميد الناتجة لهذا:

$$[\text{Br}^-] = C_{\text{NaBr}} \quad (68-7)$$

وأيون الفضة يتكون من التفكك البسيط للراسب



ويمكن تعيين تركيز أيون الفضة من حالة الاتزان

$$K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{Br}^-] \quad (70-7)$$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{sp}}{[\text{Br}^-]} = \frac{K_{sp}}{C_{\text{NaBr}}} \quad (71-7)$$

2. عند نقط النهاية:

وهنا يكون المصدر الوحيد لأيون البروميد هو الراسب AgBr، وذلك وفق ثابت

الإذابة K_{sp}

$$[\text{Ag}^+][\text{Br}^-] = K_{sp} \quad (72-7)$$

وحيث إن

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Br}^-] \quad (73-7)$$

$$K_{sp} = [\text{Ag}^+]^2 \quad (74-7)$$

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{K_{sp}} \quad (75-7)$$

3. بعد نقطة النهاية:

ويكون هنا زيادة في كمية نترات الفضة المضافة، وهذه هي مصدر أيونات الفضة.

كمية نترات الفضة الزائدة = كمية نترات الفضة المضافة - كمية نترات الفضة المستهلكة.

وحيث إن كمية نترات الفضة المستهلكة = كمية بروميد الصوديوم الأساسية

إذن كمية نترات الفضة المتبقية = كمية بروميد الصوديوم - كمية نترات الفضة المضافة، ونستطيع حساب تركيز أيون الفضة Ag^+ مساوياً لعدد ملي مولات نترات الفضة المتبقية مقسومة على الحجم الكلي للمحلول.

وفي حالات التفاعلات الأخرى يجب مراعاة عدد المولات لكل متفاعل. ففي هذا المثال تكون النسبة 1:1 أي أن 1 مول من Ag^+ يتفاعل مع 1 مول من Br^- ، بينما في حالة Ag_2CrO_4 كل 1 مول كرومات يتفاعل مع 2 مول Ag^+ فتراعى هذه النسبة.

مثال: لمعايرة 25.0 مل من 0.1 M KBr بنترات الفضة ذات التركيز 0.20M احسب pAg بعد إضافة 5.0 مل، 12.5 مل و 15.0 مل من نترات الفضة.

الحل: التفاعل $Ag^+ + Br^- \rightleftharpoons AgBr$

يتفاعل بنسبة 1:1

1- بعد إضافة 5.0 مل:

عدد ملي مول من KBr = $25.0 \times 1.0 = 2.5$ مل مول

عدد ملي مول الفضة المضافة = $5 \times 0.2 = 1.0$ مل مول

عدد ملي مول KBr المتبقي = $2.5 - 1.0 = 1.5$ مل مول

$$\text{تركيز Br}^- \text{ المتبقي} = \frac{1.5}{25 + 5} = 0.05 \text{ مولار}$$

يأتي أيون الفضة من تفكك AgBr وحسب تعبير ثابت الإذابة Ksp

$$\begin{aligned} K_{sp} &= [Ag^+][Br^-] \\ 5.0 \times 10^{-13} &= [Ag^+][0.05] \\ Ag^+ &= 1.00 \times 10^{-11} \text{ M} \\ pAg &= 11 \end{aligned}$$

2- بعد إضافة 12.5 مل:

$$\text{عدد مولات KBr الأصلية} = 25 \times 0.1 = 2.5 \text{ مل مول}$$

$$\text{عدد مولات Ag}^+ \text{ المضافة} = 12.5 \times 0.2 = 2.5 \text{ مل مول}$$

وحيث إن هذه تمثل نقطة النهاية فإن المصدر الوحيد لأيونات الفضة هو تفكك

AgBr حسب Ksp

$$\begin{aligned} K_{sp} &= [Ag^+]^2 \\ ([Ag^+] &= [Br^-]) \\ pAg &= 6.15 \end{aligned}$$

3- بعد إضافة 15.0 مل:

$$\text{كمية KBr الأصلية} = 25 \times 0.1 = 2.5 \text{ مل مول}$$

$$\text{كمية نترات الفضة المضافة} = 15 \times 0.2 = 3.0 \text{ مل مول}$$

$$\text{كمية AgNO}_3 \text{ المتبقية} = 3 - 2.5 = 0.5 \text{ مل مول}$$

وحيث إن المصدر المهم لأيونات الفضة هو الكمية المتبقية من AgNO₃ لذا فإن:

$$[Ag^+] = \frac{0.5}{40}$$

$$pAg = 1.89, \quad Ag^+ = 0.013 \text{ M}$$

30-7 تعيين نقطة النهاية في تفاعلات الترسيب:

يمكن تعيين نقطة النهاية إما باستخدام الطريقة الجهدية، وهذه سندرسها - إن شاء الله - في باب الطرق الكهروكيميائية أو باستخدام الأدلة ذات الألوان المميزة. والأدلة المستخدمة هي مركبات معينة تتفاعل بشكل انتقائي مع المادة القياسية المضافة من السحاحة، فتتكون مادة ذات لون مميز، وعند ظهور هذا اللون فإن التفاعل يكون قد وصل إلى نقطة النهاية، وحتى يكون تفاعل الدليل مرضياً فلا بد من توافر شرطين هما:

1. أن يستهلك الدليل كمية ضئيلة جداً من المادة القياسية ليظهر لون واضح جداً.

2. يجب أن يكون تفاعل الدليل مع المادة القياسية متجهاً نحو اليمين؛ أي ألا يحصل تفكك، ومن ثم يبقى اللون المميز ثابتاً ولا يختفي عند الوصول إلى نقطة النهاية.

أنواع الأدلة المستخدمة في تفاعلات الترسيب ثلاثة أدلة هي:

1- كرومات البوتاسيوم K_2CrO_4 .

2- الفلوريسين الثنائي الكلوريد.

وهذان يستخدمان في حالة استعمال نترات الفضة كمادة للمعايرة.

3- نترات الحديد، وهذه تستخدم مع ثيوسيانات البوتاسيوم كمادة للمعايرة.

وتوجد ثلاث طرق مشهورة تستخدم في معايير الترسيب وتشمل هذه الطرق:

1- طريقة موهر (Mohr's Method):

وقد تم تطوير هذه الطريقة لتعيين أيونات الكلوريد Cl^- ، البروميد Br^- ، وأيون السيانيد CN^- ، والمادة المستخدمة في المعايرة هي نترات الفضة وتستخدم كرومات الصوديوم Na_2CrO_4 كدليل.

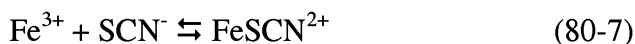
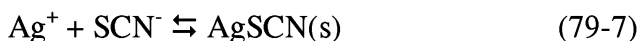
فعند معايرة أيون الكلوريد بنترات الفضة وفي اللحظة التي تتفاعل فيها كل أيونات الكلوريد لتكون كلوريد الفضة AgCl ، فإن أي إضافة من نترات الفضة ستجعل أيون الفضة يتفاعل مع أيون الكرومات، ويظهر اللون البرتقالي الأحمر دالاً على نقطة النهاية.



وتجدر الإشارة إلى أن تركيز أيون الكرومات يجب أن يكون أقل من 1×10^{-2} مولار، أما إذا كان تركيز الكرومات أكبر من هذه القيمة فإن كرومات الفضة ستترسب قبل الوصول إلى نقطة النهاية، وفي حالة كون تركيز أيون الكرومات أقل من $1.0 \times 10^{-2} \text{M}$ فإن الراسب لن يتكون إلا بعد تجاوز نقطة النهاية. كما يجب مراعاة أن تكون درجة الحموضة تراوح بين 7-10 pH؛ لأن الوسط الحمضي يعمل على تحويل الكرومات إلى دايكرومات، وفي الوسط القاعدي تترسب الفضة على هيئة هيدروكسيد الفضة، وبذلك لن ينشأ تفاعل الدليل ويصعب تحديد نقطة النهاية.

2- طريقة فولهارد (Volhard Method):

تستخدم هذه الطريقة في تعيين أيون الكلوريد حتى لو كان الوسط حمضياً وتتم إضافة كمية زائدة من محلول نترات الفضة القياسي، وتستخدم نترات الحديد كدليل، وبظهور اللون الأحمر تعرف نقطة النهاية. وتتم معايرة نترات الفضة الزائدة بمحلول قياسي من ثيوسيانات البوتاسيوم KSCN .



وتتم معرفة تركيز أيون الكلوريد بحساب عدد ملي مول نترات الفضة المضافة ويطرح منها عدد ملي مولات الثيوسيانات التي تفاعلت مع أيونات الفضة الزائدة. والمثال التالي يبين طريقة حساب تركيز أيون الكلوريد باستخدام طريقة فولهارد.

مثال:

عينة وزنها 500.0 ملغم تحتوي على كلوريد الصوديوم، تم تسخينها ورجها بالماء، ثم رشحت وأضيف إلى المحلول المائي كمية من حمض النتريك ذي التركيز 1.0 M، وأضيفت كمية من 0.025 M نترات حديدك، وتمت إضافة 10.0 مل من محلول نترات الفضة تركيزها 0.1755 M لترسيب أيون الكلوريد، وبعد إضافة كمية قليلة من مادة نايتروربنزين تمت معايرة نترات الفضة الزائدة بمحلول الثيوسيانات ذي التركيز 0.1006 M، وكانت نقطة النهاية عند حجم 14.22 مل من الثيوسانيت.

احسب نسبة كلوريد الصوديوم في العينة؟

الحل:

$$\text{ملي مولات الفضة المضافة} = 10.0 \times 0.1755 = 1.755 \text{ مل مول}$$

$$\text{مل مولات الثيوسيانات} = 14.22 \times 0.1006 = 1.431 \text{ مل مول}$$

$$\text{عدد مل مولات الثيوسيانات} = \text{عدد ملي مولات أيون الفضة الزائدة}$$

$$\text{عدد مل مولات أيون الفضة المكافئة للكلوريد} =$$

$$1.755 - 1.431 = 0.324 \text{ مل مول كلوريد}$$

$$\text{إذن عدد مل مولات كلوريد الصوديوم} = 0.324 \text{ مل مول}$$

$$\text{وزن كلوريد الصوديوم} = 0.324 \times 58.5 = 18.954 \text{ ملغم كلوريد صوديوم}$$

$$\% \text{ NaCl} = 100 \times 500.0 / 18.954 = 3.79 \%$$

3- طريقة فاجان (Fajan's Method):

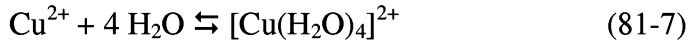
يستخدم في هذه الطريقة دليل يتم ادمصاصه على الفور على سطح الراسب المتكون بعد الوصول إلى نقطة النهاية، وهذا النوع من الأدلة المدمصة Adsorbed لها ألوان مختلفة عندما يكون الدليل حراً، ولون آخر عندما يتم ادمصاصه على سطح الراسب المتكون، إذ من المعلوم أن كلوريد الفضة عند ترسبه في وجود أيونات الكلوريد العديدة يتم ادمصاص أيونات الكلوريد على سطح الراسب، وهذه تقوم بدورها بجذب أيونات موجبة لتكون طبقة مزدوجة على سطح الراسب. وفي وجود زيادة من تركيز أيونات الفضة فإن جسيمات كلوريد الفضة الغروية ستكون شحنتها الخارجية موجبة، نظراً لانجذاب أيونات الفضة لتعادل أيونات الكلوريد الموجودة على سطح الراسب. وعلى العكس في حالة تكون الراسب في وجود زيادة من أيونات الفضة، فإن الراسب سيدمصاص أيونات الفضة أولاً ويكتسب السطح شحنة موجبة. وهذه بدورها ستقوم بجذب الأيونات السالبة الموجودة في المحلول نحوها.

وعند معايرة أيون الكلوريد بنترات الفضة، يتم ادمصاص أيون الكلوريد على سطح جسيمات الراسب المتكون من كلوريد الفضة، وعند نقطة النهاية سيتم تغير مفاجئ في الشحنة المدمصة على سطح الراسب، حيث إن أيون الكلوريد سيتفاعل كلياً وأي إضافة ستؤدي إلى زيادة في أيونات الفضة الموجبة، وهذه الأيونات سيتم ادمصاصها، وستكون الطبقة الأولية، وتقوم بدورها بادمصاص أيونات الدليل السالبة الموجودة في المحلول، وهنا يحدث تغير في لون الدليل، وبذلك يتم تحديد نقطة النهاية. ومن أشهر الأدلة المستخدمة في هذه الطريقة هو الفلوروسين ثنائي الكلوريد. ويتغير لونه من الأخضر المصفر إلى اللون البنفسجي عند الوصول إلى نقطة النهاية.

31-7 معايير المعقدات:

إن معظم أيونات المعادن بإمكانها استقبال زوج من الإلكترونات من أيون آخر، أو من جزيء به ذرة عليها إلكترونات حرة فتتشأ رابطة تساهمية من طرف واحد (Coordinate covalent bond). والأيون أو الجزيء الذي يحتوي على ذرة تعطي زوج الإلكترونات تسمى المعطي (Ligand)، والمركب الناتج يسمى المعقد (Complex)، ويمكن تشبيه الإلكترونات المنبثقة من المعطي بالسن، ويكون المعطي أحادي السن إذا ساهم بزواج واحد من الإلكترونات (mono dentate)، وإذا ساهم بزوجين فيسمى (bidentate)، وهكذا إذا كانت أزواج الإلكترونات المشتركة كثيرة فيسمى (Polydentate ligand).

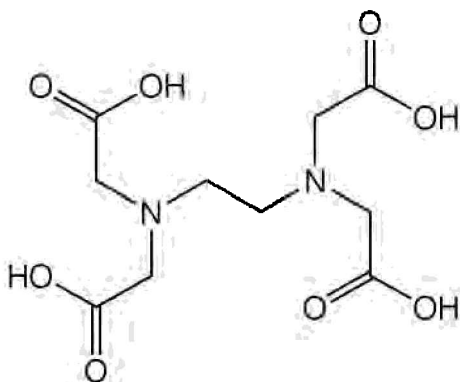
وكمثال على تكون المعقدات يُعدُّ الماء معطياً ممتازاً، ويتفاعل ليكون أيوناً مائياً، فمثلاً أيون النحاس يتفاعل مع أربعة جزيئات من الماء كما يلي:



وعند إضافة الأمونيا NH_3 تحل هذه بدل الماء



ويسمى عدد الجزيئات المعطية التي تتحد مع أيون المعدن بالعدد التساهمي. وعلى هذا فأيون النحاس عدده التساهمي 4، إذ إنه يتحد مع أربعة جزيئات ماء، وجزيء الماء هذا يُعدُّ معطياً أحادي السن مثله مثل جزيء الأمونيا. NH_3 وهناك أيونات أيضاً تُعدُّ أحادية السن مثل OH^- ، Cl^- ، F^- ، CN^- ، والمعطيات ثنائية السن مثل $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ويسمى إيثيلين ثنائي الأمين (Ethylenediamine) ومن أشهر هذه المعطيات (EDTA) (ethylenediamine tetra acetic acid).



Ethylenediamine tetra acetic acid

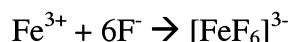
32-7 استعمالات المركبات التساهمية (Coordination compounds):

تستخدم المركبات التساهمية في العديد من التطبيقات، ولقد أمكن تحضير بعض المعطيات (ligands) التي تتفاعل بشكل انتقائي لأنواع معينة من التطبيقات سنذكر فيما يلي بعضها:

1- تكوين مركبات ملونة، وهذه تساعد على الكشف عن وجود بعض أيونات المعادن في العينات المراد تحليلها، ويمكن أيضاً معرفة تركيز هذه الأيونات فمثلاً مركب 1,10-phenanthroline يمكن استخدامه للكشف عن أيون الحديد الثنائي $Fe(II)$ ، حيث يتكون معقد ذو لون أحمر يدل على وجود $Fe(II)$ ، وفي حالة غياب هذا الأيون يبقى المحلول عديم اللون.

2- تستخدم المركبات التساهمية كحاجب (masking agent) لبعض الأيونات التي تؤدي إلى تداخل (Interference) حين تحليل بعض المواد أو الأيونات في عينات معينة فمثلاً عند تعيين أيون النحاس بتفاعله مع أيون الأيوديد I^- لينتج اليود I_2 ، وهذا يمكن معايرته ومن ثم معرفة تركيز أيونات النحاس في العينة. وفي حالة وجود أيون الحديد الثلاثي Fe^{3+} الذي يتفاعل هو الآخر مع أيون الأيوديد، ومن ثم يؤدي إلى تداخل، ولحجب تأثير أيون

الحديد Fe^{3+} يضاف إلى المحلول ملح الفلوريد القابل للذوبان، حيث يتأين ويعطي أيونات الفلوريد F^- وهذه تعمل معقداً مع أيون Fe^{3+}



ومن ثمَّ يتم التغلب على تداخل أيون الحديد Fe^{3+} .

3- يستخدم العديد من المعطيات عديدة الأسنان (polydentate ligands) في معايرة أيونات المعادن، وهذه المعطيات تتفاعل مع أيونات المعادن بشكل سريع وضمن خطوة واحدة بعكس المعطيات أحادية السن التي تتفاعل ضمن عدة خطوات، مما يجعل استخدامها كمواد للمعايرة أمراً غير ممكن. ومن بين المعطيات عديدة الأسنان يُعدُّ Ethylenediamintetra (EDTA) acetic acid أحد أهم المعطيات التي تستخدم في معايرة أيونات المعادن. وهذا المركب هو سداسي الأسنان (hexadentate)، حيث يحتوي على أربع ذرات أكسجين وذرتي نيتروجين، وجميعها تساهم بالإلكترونات حرة، هذا بالإضافة إلى أن هذا المركب يُعدُّ حمضاً رباعياً tetraprotic acid، ويوجد في أشكال مختلفة حسب درجة حمضية المحلول، وتشمل هذه الأشكال Y^{4-} ، HY^{3-} ، H_2Y^{2-} ، H_3Y^- ، H_4Y حيث Y ترمز إلى بقية الجزيء بدون البروتونات. وتجدر الإشارة إلى أن كل واحد من هذه الأشكال قد يتفاعل مع أيون معدني، ويكون معقداً لذا لا بد من مراعاة استخدام منظمات درجة الحموضة Buffers حين إجراء المعايرة باستخدام هذا المركب.

33-7 معايرة المعقدات Compleximetric titrations

يتفاعل كثير من أيونات المعادن مع المواد المعطية Ligands، وإذا كان التفاعل سريعاً فإنه بالإمكان تعيين أيون المعدن عن طريق معايرته بمحلول قياسي من المادة

المعطية، ويحتاج الكثير من هذه التفاعلات إلى استخدام منظم درجة الحموضة، ويجب أن يضاف هذا إلى محلول أيون المعدن قبل بدء المعايرة.

34-7 اختيار العامل المعطي؛

إن اختيار المادة المعطية التي تتفاعل مع أيون المعدن يعتمد بالدرجة الأولى على خواص المعقد الناتج وبالأخص على ثابت التكون K_f لهذا المعقد، إذ إنه كلما كانت قيمة K_f كبيرة فإنها تدل على أن التفاعل بين المعطي وبين أيون المعدن يكاد يكون تاماً ويكون المعقد الناتج ثابت التكون، وتكون عملية تفككه ضئيلة جداً. ويعبر عنها بثابت التفكك K_d ، ويكون صغيراً جداً. ففي التفاعل التالي بين المعطي L رباعي الأسنان وأيون المعدن M ذي العدد التساهمي 4:



$$K_f = \frac{[ML]}{[M][L]} \quad (84-7)$$

ثابت التكون

في حين ثابت التفكك

$$K_d = \frac{[M][L]}{[ML]} \quad (85 - 7)$$

ويتضح من هذين التفاعلين أن:

$$K_f = \frac{1}{K_d} \quad (86 - 7)$$

لهذا عند اختيار المادة المعطية يجب أن يكون K_f كبيراً جداً ليسهل معايرة أيون المعدن.

35-7 شروط نجاح معايرة المعقدات:

لتتم معايرة أيونات المعادن بالمواد المعطية التي ينتج عنها تكوين معقدات لا بد من توافر الشروط الآتية:

1. أن يكون التفاعل بين أيون المعدن والمادة المعطية سريعاً، ويتم بخطوة واحدة، وأن يكون ثابت تكون المعقد الناتج كبيراً. وعند نقطة النهاية تجب معرفة نسب كل مكونات هذا المعقد وذلك لإجراء العمليات الحسابية لمعرفة تركيز أيون المعدن.

2. أن يتم اختيار المادة المعطية من ذوات عديدات الأسنان Polydentate، لأن هذا النوع يتفاعل مع أيون المعدن بشكل سريع، ويتكون بذلك الشكل المخلبي Chelate، وهذا يعمل على ثبات المركب الناتج. إذ من المعروف أن المعطيات أحادية السن تتفاعل مع أيونات المعادن ببطء، ويتضمن التفاعل العديد من الخطوات المتتالية، وبهذا تصعب المعايرة بهذا النوع من المواد المعطية.

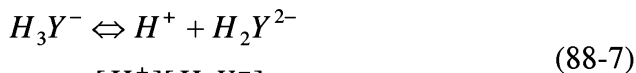
3. استخدام منظمات درجات الحموضة المناسبة التي تساعد على سرعة التفاعل بين المادة المعطية وأيون المعدن.

4. وجود دليل ذي حساسية عالية لتعيين نقطة النهاية.

تفاعلات الإيثيلين ثنائي الأمين رباعي حمض الخليك ethylene diamine و traacetic acid ويرمز له عادة بالرمز (EDTA). ويُعدُّ هذا المركب من أكثر المعطيات عديدة الأسنان استخداماً وله تطبيقات عديدة في تعيين كاتيونات المعادن، ويحتوي على أربعة بروتونات لذا لتفككه أربعة ثوابت اتزان يمكن توضيحها كالآتي:



$$Ka_1 = \frac{[H^+][H_3Y^-]}{[H_4Y]}$$



$$Ka_2 = \frac{[H^+][H_2Y^{2-}]}{[H_3Y^-]}$$



$$Ka_3 = \frac{[H^+][HY^{3-}]}{[H_2Y^{2-}]}$$



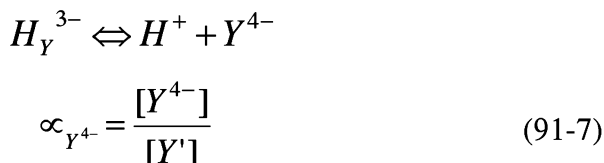
$$Ka_4 = \frac{[H^+][Y^{4-}]}{[HY^{3-}]}$$

وفيما يلي قيمة pK_a لكل من حالات الاتزان هذه:

$$pK_{a4} = 10.26, \quad pK_{a3} = 6.16, \quad pK_{a2} = 2.6, \quad pK_{a1} = 2$$

36-7 تأثير درجة الحموضة pH في تركيب EDTA:

رأينا من المعادلات السابقة أنه بتغيير تركيز أيون الهيدروجين فإن ذلك يؤدي إلى تغيير أيون الـ EDTA الموجود، ونستطيع بذلك التعرف على نسبة كل أيون من أيونات EDTA حسب درجة الحموضة pH السائدة. وإذا اعتبرنا الأيون Y^{4-} الذي يمثل الجزء من EDTA الذي لم يتفاعل فإن نسبة هذا الأيون حسب التفاعل



و تمثل $[Y']$ مجموع تراكيز EDTA غير المتفاعلة حيث:

$$[Y'] = [H_4Y] + [H_3Y^-] + [H_2Y^{2-}] + [HY^{3-}] + [Y^{4-}] \quad (92-7)$$

وباستخدام K_{a1} ، K_{a2} ، K_{a3} ، K_{a4} السابقة نستطيع أن نجد نسبة كل أيون وفق pH المستعملة:

والحد التالي يساوي D ويتم الحصول عليه من الاتزان الموضح في (7-87) - (7-90).

$$[H^+]^4 + K_{a1}[H^+]^3 + K_{a1}K_{a2}[H^+]^2 + K_{a1}K_{a2}K_3[H^+] + K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4}$$

وإذا اعتبرنا أن المقام = D فيمكن التعبير عن كل النسب لحالات المركب حسب pH

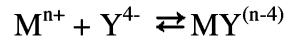
$$\propto_{Y^{4-}} = \frac{[K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4}]}{D} \quad (93-7)$$

$$\propto_{Hy^{3-}} = \frac{[Hy^{3-}]}{[Y']} = \frac{K_{a1}K_{a2}K_3[H^+]}{D} \quad (94-7)$$

$$\propto_{H_3y^-} = \frac{[H_3y^-]}{[Y']} = \frac{K_{a1}[H^+]^3}{D} \quad (95-7)$$

$$\propto_{H_4y} = \frac{[H_4y]}{[Y']} = \frac{[H^+]^4}{D} \quad (96-7)$$

عند تفاعل Y^{4-} مع أيون المعدن



$$K_M = \frac{[MY^{(n-4)+}]}{[M^{n+}][Y^{4-}]} \quad (97-7)$$

وكمية Y^{4-} الموجودة للتفاعل هي جزء من المجموع الكلي للكمية غير المتفاعلة

ونرمز لها CT، ومن ثم يكون الجزء من Y^{4-} القابل للتفاعل هو \propto_4

$$\propto_4 = \frac{[Y^{4-}]}{C_T}$$

وتعتمد α على درجة الحموضة، ويمكن حسابها باعتبار جميع حالات الاتزان السابقة والمتعلقة بوجود EDTA في محاليل تختلف في تركيز أيون الهيدروجين. والجدول التالي يوضح قيم α_4 في محاليل EDTA عند درجات الحموضة المختلفة.

جدول (4-7) قيم α للمعطي EDTA عند قيم مختلفة من pH

pH	α_4
2.0	3.7×10^{-14}
4.0	3.6×10^{-9}
5.0	3.5×10^{-7}
7.0	4.8×10^{-4}
8.0	5.4×10^{-3}
10.0	3.5×10^{-1}
12.0	8.5×10^{-1}

هذا وإن أكثر الأيونات استخداماً هو H_2Y^{2-} ، حيث يوجد على هيئة ملح صوديوم $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$. ويُعدُّ هذا من المواد القياسية، حيث يمكن تحضير محاليل قياسية بإذابة وزن معين منه في حجم محدد، ويتفاعل هذا المركب بنسبة (1:1) مع أيونات المعادن. ويمكن معايرة العديد من أيونات المعادن باستخدام محلول قياسي من EDTA مع تثبيت درجة الحموضة المناسبة ووجود دليل حساس. والجدول التالي يبين بعض الأيونات التي يمكن معايرتها بمحلول EDTA:

جدول (5-7) أنواع الأدلة المستخدمة في معايرة بعض أيونات المعادن بواسطة EDTA

الأيون	pH	الدليل
Ca^{2+}	12	الميثيل الثايمولي الأزرق Methylthymol blue
Mg^{2+}	10	Eriochrome black T
Zn^{2+}	10	Eriochrome black T
Pb^{2+}	6	الميثيل الثايمولي الأزرق
Fe^{3+}	2-3	حمض الساليسليك (تسخين حتى 45°م)

37-7 منحنيات المعايرة:

يمكن إنشاء منحنيات معايرة المعقد المتكون عن طريق تتبع تركيز أيون المعدن في المحلول في أثناء عملية المعايرة، أي بعد كل إضافة من المادة المعطية Ligand نحسب تركيز أيون المعدن في المحلول ثم نحسب قيمة:

$$-\log [\text{Mn}^{+}] = \text{pMn}^{+}$$

ونرسم منحنى المعايرة حيث pMn^{+} تكون محور Y والحجم المضاف محور X.

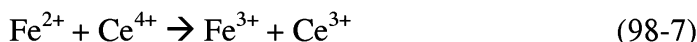
أما من الناحية العملية فإننا نقوم بمعايرة أيون المعادن في وجود دليل مناسب يتغير لونه بشكل واضح عند نقطة النهاية، ومن ثم نستطيع معرفة تركيز أيون المعدن من العلاقة:

$$M_1 V_1 = M_2 V_2$$

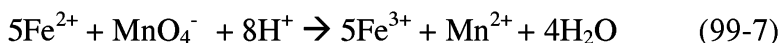
حيث M_1 تمثل تركيز EDTA وهذه معروفة، V_1 هي حجم محلول EDTA عند نقطة النهاية، V_2 هو حجم المحلول المحتوي على أيون المعدن المراد تعيينه، وبحل المعادلة نستطيع معرفة M_2 التي هي عبارة عن تركيز أيون المعدن في المحلول.

38-7 معايير الأكسدة والاختزال

يعتمد هذا النوع من المعايرة على تفاعلات الأكسدة والاختزال التي تحدث بين المادة المراد تحليلها، وقد تكون عاملاً مختزلاً مثل Fe(II) والمادة المضافة من السحاحة مثل أيون Ce(IV) يُعدُّ عاملاً مؤكسداً. ويكون التفاعل كما يلي:



وكذلك في تفاعل برمنجنات البوتاسيوم



ومن العوامل المؤكسدة المعروفة أيون الدايمرومات $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ والايوديت IO_3^- ، واليود I_2 ومن العوامل المختزلة المعروفة الأرسينات AsO_3^{3-} ، الفيروسيانيد $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ، Fe^{2+} ، SO_3^{2-} ، والثيوسلفايت $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

39-7 الأكسدة والاختزال

إن عمليات التأكسد والاختزال لها علاقة مباشرة بمعظم طرق التحليل الكهروكيميائي وبكثير من التطبيقات التقنية مثل تآكل المواد، وخلايا الوقود، والبطاريات القابلة للشحن. وتعتمد عملية التأكسد والاختزال على انتقال إلكترون من مدار ذي طاقة عالية إلى مدار أقل طاقة في ذرة أخرى. فلو افترضنا أن ذرة A بها إلكترون في مدار ذي طاقة عالية، واقتربت منها ذرة B بها مدار طاقته منخفضة وكان خالياً من الإلكترونات، فإن الإلكترون الذي في الذرة A سينتقل إلى هذا المدار في B، إذ إن هذا الإلكترون سيكون أكثر استقراراً في الذرة B؛ نظراً لأنه سيقترّب من النواة ذات الشحنة الموجبة. وانتقال الإلكترون هذا يسمى عملية الأكسدة والاختزال. ففي الذرة A يزيد عدد الأكسدة ليصبح +1، ويقال إن الذرة A تأكسدت، أما في حالة الذرة B فإن عدد الأكسدة أصبح -1؛ أي أن هذه الذرة قد اختزلت. ونبني على هذا المفهوم تعريف العامل المؤكسد، وهو العامل الذي يستقبل الإلكترونات فيحصل له اختزال، بينما العامل الذي يعطي الإلكترونات

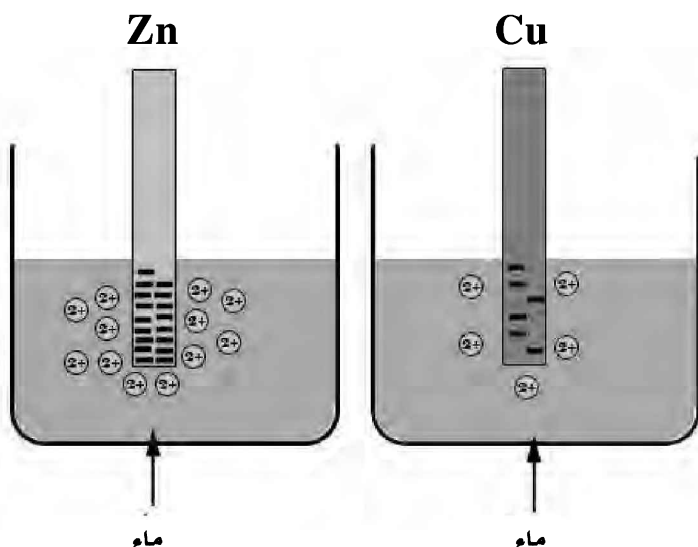
يسمى العامل المختزل، وهو في الوقت نفسه سيتأكسد. وتجدر الإشارة إلى أن كلاً من التأكسد والاختزال سيحدثان في الوقت نفسه، بمعنى أنه لن يكون هناك تأكسد إلا إذا حصل في الوقت نفسه اختزال.

ويجدر التأكيد هنا على أن معظم طرق التحليل الكهروكيميائي تعتمد على مبدأ التأكسد والاختزال، أو بمعنى آخر على الانتقال الإلكتروني (electron transfer). إن مقياس مدى قابلية الذرة للأكسدة أو الاختزال يعتمد على جهدها الأيوني (ionization potential)، فكلما كان الجهد الأيوني كبيراً زادت قابلية الذرة لاكتساب الإلكترونات، وبهذا يحصل لها اختزال. وعلى العكس فإن كان ارتباط الإلكترون بالذرة أو الجزيء ضعيفاً؛ بمعنى أن الجهد الأيوني منخفض كلما كان من السهل أن يتم فقد الإلكترون فتتأكسد الذرة أو الجزيء، وتكون في الوقت نفسه عاملاً مختزلاً. إذن فالذرات أو الجزيئات التي تختزل بسهولة تكون عوامل مؤكسدة قوية، أما التي تتأكسد بسهولة فإنها تكون عوامل مختزلة قوية.

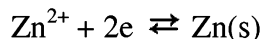
40-7 حالة الاتزان ومعنى جهد القطب:

حين وجود المعدن كقطب في خلية وبدخول ذرات هذا المعدن في التفاعل، فإن ذرة هذا المعدن تفقد الإلكترونات فيتكون بذلك أيون المعدن. فلو أخذنا قطعة من الخارصين Zn ووضعناها في كأس به ماء، فإن ذرة Zn تفقد إلكترونين، وهذه الإلكترونات تبقى على السطح أما الأيون Zn^{2+} فإنه يذهب في الماء. وتستمر هذه العملية حتى يزداد تركيز الأيونات حول قطعة الخارصين، ومن ثم تبدأ هذه الأيونات بأخذ إلكترونات من على سطح القطب وترسب. وفي الوقت نفسه تتحول ذرات من Zn من القطعة إلى Zn^{2+} وتفقد إلكترونين، ويصبح هذا النظام في حالة اتزان عندما يكون معدل مغادرة الأيونات لسطح المعدن مساوياً لمعدل ترسب الذرات المختزلة (من الأيونات التي في المحلول) على سطح القطب. وعند هذه النقطة يكون هناك شحنة سالبة ثابتة على سطح قطعة المعدن، وكذلك يكون هناك عدد من

أيونات الخارصين في المحلول، ولو قمنا باستبدال قطعة الخارصين بقطعة النحاس فإن هذه الظاهرة ستحدث، لكن بما أن النحاس أقل فاعلية من الخارصين فعند الوصول إلى حالة الاتزان فإن الشحنة السالبة على سطح قطعة النحاس ستكون أقل من مثيلتها على قطعة الخارصين، ومن ثمَّ فإن عدد أيونات النحاس في المحلول سيكون قطعاً أقل من عدد أيونات الخارصين في حالة الاتزان. والشكل التالي يبين هذه الظاهرة بوضوح:



شكل (3-7) حالة الاتزان في كل من الخارصين (Zn) والنحاس (Cu)



ولتوضيح الفرق في الجهد في حالتي الاتزان في كل من الخارصين والنحاس، ففي حالة الخارصين يكون فرق الجهد بين الشحنات الموجبة التي في المحلول وبين الشحنات السالبة المتكونة على سطح القطب كبيراً. أما في حالة الاتزان في النحاس فإن هذا الفرق في الجهد يكون أقل منه في حالة الخارصين. وحتى نتمكن من قياس هذا الفرق في الجهد لا بد من توصيل القطب في حالة الخارصين أو

النحاس بقطب الهيدروجين المرجع. وبهذا يمكن تعيين الجهد القياسي للعديد من المعادن والجزئيات. وعادة يتم إجراء هذه القياسات عند الحالة القياسية، وهي درجة الحرارة 25 درجة مئوية، وضغط الهيدروجين 1 ضغط جوي وتركيز محلول أيونات المعدن هو 1.0 مولار.

ونتيجة لهذه القياسات تم الحصول على سلسلة الدافعة الكهربائية (electromotive series) وعلى هذا الأساس فإن الجهد القياسي للمعدن المغمور في محلول 1.0 مولار من أيونات هذا المعدن هو عبارة عن الجهد المقاس عند توصيل قطب هذا المعدن مع قطب الهيدروجين. وبمعنى آخر، فإن هذا الجهد القياسي يمثل الفرق في الجهد بين الشحنة الموجبة في المحلول والشحنة السالبة على سطح المعدن عند حالة الاتزان في هذا المعدن، وبين الفرق في الجهد بين الشحنة الموجبة في المحلول والشحنة السالبة على سطح قطب البلاتين عند حالة الاتزان في قطب الهيدروجين. ولقد أعطي قطب الهيدروجين اصطلاحاً القيمة صفر فولت.

ولمقارنة قوة كل من المواد المؤكسدة والمواد المختزلة تم تحديد الجهد القياسي (E° standard potential) للعديد من العناصر والأيونات والجزئيات، حيث تم إنشاء خلية جلفانية تتكون من وعائين يجري بكل وعاء تفاعل يمثل نصف الخلية. ففي الوعاء الأول يتم تفاعل الأكسدة وفي الثاني يتم الاختزال. ولقد تم اصطلاحاً اختيار قطب الهيدروجين ليكون القطب المرجع، وأُعطي جهد هذا القطب القيمة صفر، وتمت مقارنة الجهد القياسي للعديد من التفاعلات باستخدام هذا القطب كقطب مرجع.

قطب الهيدروجين القياسي (SHE) (standard hydrogen electrode)

يتكون هذا القطب من قطعة من البلاتين مغطاة بطبقة من حبيبات البلاتين المتساوية تسمى البلاتين الأسود لزيادة مساحة سطح القطب. ويتم غمر هذا القطب في محلول حمضي تكون فيه فاعلية أيون الهيدروجين $= 1$ ، وحيث إن الفاعلية في المحاليل المخففة تساوي التركيز، نستطيع القول إن تركيز $[H^+] = 1$ مولار. ويمر

خلال هذا المحلول غاز الهيدروجين H_2 ضغطه يعادل ضغطاً جويّاً واحداً، فكما نرى أن قطب الهيدروجين عند استخدامه سيحدث فيه تفاعلاً هماً:



والذي يتحكم في حدوث أي من هذين التفاعلين هو نصف الخلية الثاني. فإذا كان بهذا النصف من الخلية قطب من عنصر ذي جهد كبير فهذا يعني أن هذا القطب يستقبل إلكترونات بسهولة، ومن ثمّ سيكون عاملاً مؤكسداً، وسيتم اختزال أيونات هذا العنصر في هذا النصف من الخلية عند توصيلها مع قطب الهيدروجين، حيث سيتأكسد جزيء الهيدروجين. أما إن كان القطب من عنصر ذي جهد أيوني منخفض فإنه سيعطي إلكترونات إلى قطب الهيدروجين، وتقوم أيونات الهيدروجين الموجودة في المحلول بالتفاعل مع هذه الإلكترونات لتكون جزيئات الهيدروجين. وفي كلا هذين التفاعلين يكون جهد قطب الهيدروجين مساوياً للصفر والعلاقة التالية تمثل جهد الخلية:

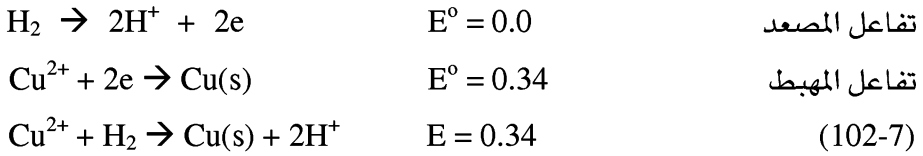
$$E_{\text{cell}} = E^0_{\text{cathode}} - E^0_{\text{anode}} \quad (101-7)$$

بهذا نستطيع تحديد E^0 للعديد من التفاعلات في الخلية الجلفانية المقترحة.

قد ذكرنا أنه من المستحيل تعيين الجهد للقطب الأحادي، لذا تم اختيار قطب الهيدروجين كمرجع، ولتتم عملية قياس الجهد تستخدم الخلية الجلفانية، وتتكون هذه من جزأين. أحد هذه الأجزاء هو قطب الهيدروجين، والجزء الآخر عبارة عن وعاء به القطب المعدني المراد تعيين جهده القياسي، ويكون هذا القطب مغموراً في محلول لأحد أملاح مادة القطب، ويصل بين جزأي الخلية قنطرة ملحية تحتوي على محلول كلوريد البوتاسيوم ليتم التوصيل الكهربائي بين طرفي الخلية. بالإضافة إلى ذلك يعمل محلول كلوريد البوتاسيوم في القنطرة الملحية على المحافظة على التعادل الكهربائي بين طرفي الخلية، وذلك عن طريق تحريك أيونات البوتاسيوم لمعادلة الشحنة السالبة التي قد تتكون في جزء القطب المعدني، أما

أيونات الكلوريد فتتحرك لمعادلة أي تجمع للشحنات الموجبة في الطرف الآخر مما يعمل على استمرار التفاعل في الخلية، وترسم الخلية الجلفانية بحيث يكون القطب الذي يحدث عليه تأكسد إلى اليسار، والقطب الذي يحدث عليه اختزال يكون دائماً إلى اليمين.

عند توصيل طرفي الخلية بالجلفانوميتر فسيحدث التفاعل الكيميائي، وبعد فترة نرى أن الجلفانوميتر يقرأ 0.34 فولت، وهذا يدل على قيمة جهد الخلية. ويدل هذا التفاعل على أن قطب النحاس يمثل المهبط ويحصل عليه اختزال، وأن قطب الهيدروجين يمثل المصعد ويحصل عليه التأكسد:



وحيث إن جهد الخلية هو +0.34V وبتطبيق القانون

$$E_{\text{cell}} = E_c - E_a$$

$$0.34 = E_c - 0.0$$

الجهد القياسي لقطب النحاس هو 0.34، إذن يمكن تعريف الجهد القياسي للقطب المغمر في محلول تركيزه 1 مولار من أيونات القطب وعند درجة حرارة 25°C بأنه جهد الخلية الناتج من توصيل هذا القطب بالقطب الهيدروجيني، وعلى هذا الأساس تم تعيين الجهد القياسي للعديد من الأقطاب، وقد تم تسجيل قطب الاختزال لتسهيل مقارنة هذه الجهود ومن ثم تحديد كل من قوة العامل المؤكسد والمختزل ومدى قوة كل عامل، وذلك من مقارنة قيمة الجهد لهذا المعدن بجهد قطب الهيدروجين.

نستطيع القول إن قيم E° تعطي طريقة للمقارنة بين مواقع الاتزان عندما يفقد العنصر الإلكترونات. وكلما كانت قيمة E° سالبة أكثر فإن هذا يعني أن الاتزان يتحرك نحو اليمين، أي أن هذا المعدن يفقد إلكتروناته بسهولة، وعلى العكس

كلما كانت قيمة E^0 أكثر موجبيه فإن الاتزان يتحرك نحو اليسار، أي أن المعدن لا يفقد الإلكترونات بسهولة وتكون قابليته ليتأكسد ضعيفة أو بمعنى آخر لديه قابلية لاكتساب الإلكترونات، ومن ثمّ سيكون عاملاً مؤكسداً، ففي حالة الكلور:



ويُعدُّ الكلور عاملاً مؤكسداً قوياً، بينما يُعدُّ الليثيوم عاملاً مختزلاً قوياً:



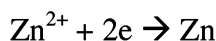
وكما يظهر من هذه المعادلة فإن قابلية أيون الليثيوم لاكتساب الإلكترونات تُعدُّ ضعيفة جداً، لذا فإن الليثيوم في المحلول سيعطي الإلكترونات بسهولة، أي أنه سيتأكسد. وفي الوقت نفسه سيكون عاملاً مختزلاً قوياً. وباتباع هذه الطريقة من قياس الجهد للعديد من التفاعلات تم إنشاء السلسلة الدافعة الكهربية. والجدول 6-7 يبين جزءاً من هذه السلسلة، حيث يكتب تفاعل نصف الخلية في حالة الاختزال. ويظهر الجهد القياسي لهذه التفاعلات.

جدول (6-7) بعض تفاعلات الاختزال وجهدها القياسي

التفاعل على المهبط E^0 / volts	الجهد القياسي
$\text{Li}^+(\text{aq}) + e \rightarrow \text{Li}(\text{s})$	-3.04
$\text{K}^+(\text{aq}) + e \rightarrow \text{K}(\text{s})$	-2.92
$\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2e \rightarrow \text{Ca}(\text{s})$	-2.76
$\text{Na}^+(\text{aq}) + e \rightarrow \text{Na}(\text{s})$	-2.71
$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2e \rightarrow \text{Zn}(\text{s})$	-0.76
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2e \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$	0.34
$\text{O}_3(\text{g}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2e \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$	2.07
$\text{F}_2(\text{g}) + 2e \rightarrow 2\text{F}^-(\text{aq})$	2.87

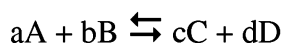
41-7 تفاعلات الأكسدة والاختزال:

من دراسة تفاعلات الأكسدة والاختزال السابقة نأخذ قطب الزنك المغمور في محلول يحتوي أيوناته، فإن تركيز أيونات الزنك في هذا المحلول تؤثر في مدى قابلية ذرات الزنك لتتأكسد وتترك إلكتروناتها على سطح القطب لتسير هذه الإلكترونات إلى القطب الآخر من الخلية. وعلى هذا الأساس فإن جهد قطب الزنك يعتمد على تركيز أيوناته في المحلول كما تبين ذلك معادلة نيرنست (Nernst equation):



$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{[\text{Zn}^{2+}]} \quad (105-7)$$

وبشكل عام في تفاعلات الأكسدة والاختزال يمكن التعبير عن جهد القطب باعتبار تراكيز المواد المتفاعلة والناجمة:
ففي هذا التفاعل :



يكون جهد القطب E

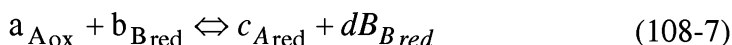
$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (106-7)$$

حيث R تمثل ثابت الغاز، T درجة الحرارة المطلقة، F ثابت فرادي، n عدد الإلكترونات المنتقلة، a، b، c، d هي معاملات الجزيئات في المعادلة الموزونة، والرموز بين الأقواس تمثل تركيز كل من التفاعلات والنواتج عند حالة الاتزان، ويمكن كتابة المعادلة بعد تجميع ثابت فرادي وثابت الغازات ودرجة الحرارة وتحويل إلى اللوغاريتم العشري:

$$E = E^o - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (107-7)$$

42-7 ثابت الاتزان:

إن قيمة جهد الخلية هو مقياس لتفاعل الخلية، فإذا كان جهد الخلية كبيراً فإن هذا يعني أن التفاعل سيصل إلى نهايته. ونعلم أن ثابت الاتزان يُعدُّ أيضاً مقياساً للتفاعل، فكلما كان ثابت اتزان التفاعل كبيراً فهذا يدل على أن التفاعل سيصل إلى النهاية. ونلاحظ أن كلا من جهد الخلية وثابت التفاعل لهما علاقة بسير التفاعل، إذن لا بد من وجود علاقة بينهما أيضاً، ولإيجاد هذه العلاقة لنأخذ معادلة الأكسدة والاختزال العامة.



حيث إن جهد الخلية الجلفانية عند حالة الاتزان = صفر فإن

$$E_{cell} = E_A - E_B = 0$$

$$E_A = E_B$$

وباستخدام معادلة نيرنست لكل طرف

$$E_A^o - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[A_{red}]^c}{[A_{ox}]^a} = E_B^o - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[B_{red}]^b}{[B_{ox}]^d} \quad (109-7)$$

وإذا كان عدد الإلكترونات في كل من نصفي التفاعل ليس متساوياً فيجب أن يوزن كل نصف بحيث يكون عدد الإلكترونات متماثلاً في كل نصف تفاعل.

وبترتيب المعادلة السابقة:

$$E_A^o - E_B^o = \frac{0.0592}{n} \log \frac{[A_{red}]^c [B_{ox}]^d}{[A_{ox}]^a [B_{red}]^b} \quad (110-7)$$

وحيث إن الجزء اللوغاريتمي من المعادلة يمثل ثابت الاتزان K_{eq} لذا يمكن كتابة المعادلة التالية:

$$E_A^o - E_B^o = \frac{0.0592}{n} \log K_{eq}$$

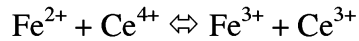
أو

$$\log K_{eq} = \frac{n(E_A^o - E_B^o)}{0.0592} \quad (111-7)$$

ومن هذه العلاقة نستطيع تعيين ثابت الاتزان للتفاعل، وبتطبيق معادلة نيرنست نستطيع تعيين جهد القطب المستخدم في أثناء المعايرة، ومن ثمَّ نستطيع رسم منحني المعايرة والحصول على نقطة النهاية.

43-7 تطبيقات على معايرات الأكسدة والاختزال

عند معايرة Fe^{2+} بأيون السيريوم الرباعي Ce^{4+} :



$$\log K_{eq} = \frac{n(E_{Ce}^o - E_{Fe}^o)}{0.0592} = \frac{1(1.61 - 0.77)}{0.0592} = 14.2$$

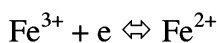
$$K_{eq} = 10^{14.2} = 2 \times 10^{14}$$

وإن قيمة ثابت الاتزان الكبيرة تدل على أن التفاعل يصل إلى النهاية، أي أن أي كمية من Ce^{4+} تضاف قبل الوصول إلى نقطة النهاية ستفاعل مع كمية مكافئة من Fe^{2+} ، ولكي نحسب جهد القطب يجب معرفة تركيب المحلول عند النقطة التي يراد معرفة الجهد عندها، حيث إن تركيب المحلول يتغير في أثناء عملية المعايرة. ومعايرات الأكسدة والاختزال يمكن تقسيمها إلى ثلاث حالات، قبل نقطة النهاية، عند نقطة النهاية وبعد نقطة النهاية. وفي تفاعل Fe^{2+} ، Ce^{4+} يمكن متابعة هذه الحالات ومكونات المحاليل عندها كما يلي:

1. قبل نقطة النهاية:

حيث إن ثابت الاتزان كبير فإن عدد ملي مولات السيريوم المضافة ستتفاعل مع العدد نفسه من ملي مولات Fe^{2+} ، وبهذا نستطيع تعيين تركيز أيون Fe^{2+} عند أي نقطة قبل الوصول إلى نقطة النهاية، ويكون عدد ملي مولات Fe^{3+} الناتجة مساوياً لعدد ملي مولات Ce^{4+} المضافة.

ولحساب جهد القطب فإننا نستخدم في هذه الحالة نصف التفاعل الخاص بالحديد Fe^{2+} / Fe^{3+} إذ إنه يتحكم في جهد القطب



$$E_{Fe} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^o + \frac{-0.0592}{1} \log \frac{[Fe]^{2+}}{[Fe]^{3+}}$$

2. عند نقطة النهاية:

تكون تراكيز الأيونات الناتجة متساوية

$$[Fe^{3+}] = [Ce^{3+}]$$

وكذلك

$$[Fe^{2+}] = [Ce^{4+}]$$

وهذه تنتج من التفاعل العكسي وتكون قليلة جداً وبكتابة معادلة نيرنست لكل من نصفي التفاعل

$$E_{Fe} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^o + \frac{-0.0592}{n_{Fe}} \log \frac{[Fe]^{2+}}{[Fe]^{3+}}$$

$$(1) \quad n_{Fe} E_{Fe} = n_{Fe} E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^o + -0.0592 \log \frac{[Fe]^{2+}}{[Fe]^{3+}}$$

وكذلك لتفاعل السيريوم

$$E_{Ce} = E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^o + \frac{-0.0592}{n_{Ce}} \log \frac{[Ce]^{3+}}{[Ce]^{4+}}$$

$$(3) \quad n_{Ce} E_{Ce} = n_{Ce} E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^o + -0.0592 \log \frac{[Ce]^{3+}}{[Ce]^{4+}}$$

وبإضافة معادلة (2) و(3):

$$n_{Fe} E_{Fe} + n_{Ce} E_{Ce} = n_{Fe} E_{Fe}^o + n_{Ce} E_{Ce}^o - 0.0592 \left(\log \frac{[Fe]^{2+}}{[Fe]^{3+}} + \log \frac{[Ce]^{3+}}{[Ce]^{4+}} \right)$$

بدمج أطراف اللوغاريتم:

$$n_{Fe} E_{Fe} + n_{Ce} E_{Ce} = n_{Fe} E_{Fe}^o + n_{Ce} E_{Ce}^o - 0.0592 \left(\log \frac{[Fe]^{2+}}{[Fe]^{3+}} \frac{[Ce]^{3+}}{[Ce]^{4+}} \right)$$

عند نقطة النهاية تكون التراكيز متساوية كما يظهر في المعادلات التالية

$$[Fe^{3+}] = [Ce^{3+}]$$

$$[Fe^{2+}] = [Ce^{4+}]$$

ويكون للمحلول جهد واحد، أي أن $E_{Fe} = E_{Ce} = E_{ep}$ حيث E_{ep} تعني الجهد عند

نقطة النهاية لذا تصبح المعادلة السابقة:

$$(n_{Fe} + n_{Ce}) E_{ep} = n_{Fe} E_{Fe}^o + n_{Ce} E_{Ce}^o$$

$$E_{ep} = \frac{n_1 E_1^o + n_2 E_2^o}{n_1 + n_2}$$

حيث 1، 2 تشير إلى المادة المراد معايرتها والمادة التي في السحاحة على التوالي

3. بعد نقطة النهاية:

أما في الحالة التي بعد نقطة النهاية فإننا نستخدم معادلة نيرنست للسيريوم:

$$E = E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^o - \frac{0.0592}{1} \log \frac{[Ce]^{3+}}{[Ce]^{4+}}$$

وحيث إن $[Fe^{3+}] = [Ce^{3+}]$ الناتجة ونحسب $[Ce^{4+}]$ من عدد ملي مولات Ce^{4+} الزائدة مقسومة على الحجم الكلي، وبهذا نعين جهد القطب عند أي نقطة بعد نقطة النهاية.

مثال:

عينة من Fe^{2+} حجمها 25.0 مل وتركيزها 0.112 مولار تمت معايرتها بمحلول برمنجنات البوتاسيوم تركيزه 0.0258 مولار، فإذا كان تركيز أيون الهيدروجين خلال عملية المعايرة هو 1.0 مولار. احسب جهد القطب للمحلول بعد إضافة 10.0 مل، عند نقطة النهاية وبعد إضافة 40.0 مل من محلول البرمنجنات.

$$E^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0.771 \text{ V}$$

$$E^o_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1.51 \text{ V}$$

بعد إضافة 10.0 مل من محلول البرمنجنات، يكون التفاعل كالتالي:



عدد ملي مول $Fe^{2+} = 25.0 \times 0.112 = 2.8$ مل مول

عدد مل مول Fe^{2+} المتفاعلة $= 10 \times 0.0258M \times 5(Fe^{2+}/1MnO_4^-) = 1.29$ مل

مول

عدد ملي مول Fe^{2+} المتبقية $= 1.51$ مل مول

عدد ملي مول Fe^{3+} المتكونة $=$ عدد ملي مول Fe^{2+} المتفاعلة

$$[Fe^{2+}] = 35/1.51 = 0.0431 \text{ مولار}$$

$$[Fe^{3+}] = 35/1.29 = 0.0369 \text{ مولار}$$

$$E_{solution} = E_{Fe} = E^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + \frac{-0.0592}{1} \log \frac{[Fe]^{2+}}{[Fe]^{3+}}$$

$$= 0.771 - 0.0592 \log \frac{0.0431}{0.0369} = 0.767 \text{ V}$$

عند نقطة النهاية:

$$E_p = \frac{(1)(0.771 + 5(1.51))}{1 + 5} - \frac{0.0592}{1 + 5} \log \frac{1}{(1)^8} = \frac{0.771 + 7.55}{6} = 1.39 \text{ V}$$

بعد إضافة 40 مل من محلول البرمنجنات:

$$1.03 \text{ mmol} = 40 \text{ mL} \times 0.0258 \text{ M} = \text{مضاعفة } \text{MnO}_4^-$$

عدد مل مول MnO_4^- التي تفاعلت مع Fe^{2+}

$$25.0 \times 0.112 \times 1 \text{ MnO}_4^- / 5 \text{ Fe}^{2+} =$$

$$= 0.56 \text{ مل مول}$$

$$\text{عدد مل مول } \text{MnO}_4^- \text{ المتبقية} = 1.03 - 0.56 = 0.47 \text{ مل مول}$$

مقدار Mn^{2+} المتكون = مقدار MnO_4^- التي تفاعلت

$$8.6 \times 10^{-3} \text{ M} = 65 / 0.56 = [\text{Mn}^{2+}] \text{ تركيز}$$

$$7.2 \times 10^{-3} \text{ M} = 65 / 0.47 = [\text{MnO}_4^-] \text{ تركيز}$$

$$E_{\text{solution}} = E_{\text{Mn}} = E_{\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{-0.0592}{5} \log \frac{[\text{Mn}]^{2+}}{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}$$

$$= 1.51 - \frac{0.0431}{5} \log \frac{8.6 \times 10^{-3}}{(7.2 \times 10^{-3})(1.0)^8} = 1.51 \text{ V}$$

44-7 تطبيقات على المعايرات الحجمية:

تستخدم المعايرات الحجمية على نطاق واسع في مختبرات التحليل، وذلك نظراً

لقلّة تكاليفها ولسرعة إنجازها، بالإضافة إلى الدقة التي يمكن الحصول عليها.

ومن أهم طرق المعايرة المشهورة طريقة كلدال لتعيين النتروجين في العديد من المواد. وتعتمد هذه الطريقة على تحويل النيتروجين المتحد في المركب إلى أمونيا، وذلك بأكسدة المادة بحامض الكبريتيك الساخن في وعاء كلدال حيث يتحول النتروجين إلى أيون الأمونيوم. ثم يبرد المحلول ويضاف إليه محلول هيدروكسيد الصوديوم فيتحول أيون الأمونيوم إلى أمونيا يتم تقطيرها في وعاء آخر ثم تعاير بالحمض.

وتستخدم المعيارات الحجمية في تعيين عسر الماء، حيث تؤخذ عينة من الماء ويضاف إليها منظم الحموضة درجة حموضته 10، ويضاف للعينة كاشف كالماجيت Calmagite، وتعاير بمحلول قياسي من EDTA. ونقطة النهاية تعطي عدد مولات الكالسيوم والمغنيسيوم، ثم ترفع درجة الحموضة إلى 12 حيث يترسب الماغنيسيوم وتحسب بذلك عدد مولات الكالسيوم بعد المعايرة بمحلول EDTA.

45-7 مسائل على المعايرة الحجمية:

الأمحاض والقواعد

1. عرف الحمض والقاعدة حسب نظرية برونستد وأعط أمثلة على ذلك.
2. متى تكون القاعدة المقارنة ضعيفة، رتب المركبات التالية حسب ازدياد قوة القاعدة المقارنة: HCl ، HClO_4 ، CH_3COOH ، HNO_3 .
3. احسب pOH لمحلول من حمض الهيدروكلوريك تركيزه 0.02 مولار.
4. احسب pH لمحلول من الأمونيا تركيزه 0.0750 مولار إذا كان K_b للأمونيا يساوي 1.75×10^{-5} .
5. احسب pH للمحلول الذي تم تحضيره بخلط 3.0 جرامات من خلاات الصوديوم مع 5.0 مل من حمض الخليك ذي التركيز 12.0 مولار، ثم تم

التخفيف إلى حجم 2.0 لتر، ثابت التفكك لحمض الخليك
 $K_a = 1.76 \times 10^{-5}$

6. احسب pH لمحلل من الأمونيا تركيزه 0.12 مولار ومن كلوريد
 الأمونيوم وتركيزه 0.0750 مولار، إذا كان ثابت تفكك الأمونيا
 $K_b = 1.75 \times 10^{-5}$

7. احسب pH للمحلل عند معايرة 25.0 مل HCl تركيزه 0.092 مولار
 بمحلل هيدروكسيد الصوديوم ذي التركيز 0.100 مولار وذلك عند
 إضافة 0.0 مل، 15.0 مل، 30.0 مل من محلول NaOH.

تمارين على معايرات الترسيب:

1. محلول من الكلوريد حجمه 50.0 مل وتركيزه 0.0400 مولار إذا تمت
 معايرته بمحلل نترات الفضة ذي التركيز 0.050 مولار. احسب تركيز
 الكلوريد بعد إضافة 70% من محلول نترات الفضة اللازم للوصول إلى
 نقطة النهاية.

2. محلول من بروميد البوتاسيوم KBr حجمه 25.0 مل وتركيزه 0.100
 مولار احسب PAg بعد إضافة الحجم التالية من محلول نترات الفضة
 $AgNO_3$ ذات التركيز 0.200 مولار، 5.00 مل، 12.5 مل، 15.00 مل
 $(K_{sp_{AgBr}} = 5.00 \times 10^{-13})$.

3. ما هو حجم موليبدات الصوديوم Na_2MoO_4 ذات التركيز 0.04211
 مولار اللازم إضافته إلى 25.0 مل من محلول نترات الرصاص $Pb(NO_3)_2$
 ذات التركيز 0.1244 مولار.

4. إذا تمت معايرة 25.0 مل من نترات الفضة ذات التركيز 0.130 مولار بمحلول KSCN تركيزه 0.119 مولار، وإذا كان $K_{sp}AgSCN$ هو 1.1×10^{-12} فما هو pAg بعد الإضافات التالية من KSCN ؟

a. قبل إضافة أي حجم من KSCN.

b. بعد إضافة 10.0 مل من KSCN.

c. بعد إضافة 15.0 مل من KSCN.

d. عند نقطة النهاية.

e. بعد إضافة 40.0 مل من KSCN.

1. مسائل على معايرة المعقدات:

1. عينة من الماء أضيف إليها منظم درجة الحموضة (أمونيا + كلوريد الأمونيوم) إلى أن أصبحت درجة حموضة العينة pH=10، وبعد إضافة الدليل المناسب كالمجايت (Calmgite) تمت معايرة المحلول بمحلول EDTA تركيزه 5.14×10^{-3} مولار وكان حجم EDTA عند نقطة النهاية هو 21.46 مل. احسب عسر الماء في العينة معبراً عنه بالجزء من المليون من كربونات الكالسيوم.

2. عين مولارية محلول الـ EDTA الذي استخدم في معايرة عينة تحتوي على أيون الكالسيوم Ca^{2+} الموجود في 287.4 ملغم من كربونات الكالسيوم القياسية مع العلم أن حجم محلول EDTA عند نقطة النهاية كان 26.44 مل.

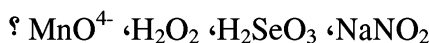
3. عينة من مسحوق الحليب وزنها 1.450 جرام تم خلطها مع محلول منظم درجة الحموضة له pH=11.5 وأضيف للمحلول عدة نقط من دليل كالمجايت، ومن ثم تمت معايرة هذا المحلول بمحلول EDTA له تركيز

1.538×10^{-2} مولار، فإذا كان حجم EDTA عند نقطة النهاية 31.62 مل. احسب النسبة المئوية للمكاسب في الحليب.

4. بين ما هو المقصود بالتالي: المعقد، العدد التساهمي، المتراكب (Chelate)، المعطي الثنائي، المعطي المتعدد الروابط.

تمارين الأكسدة والاختزال

1. ما هو تكافؤ كل ما تحته خط فيما يلي



2. عند معايرة 25.0 مل من 0.1146 مولار FeSO_4 عند درجة حموضة pH=1.0، احسب جهد القطب بعد إضافة الحجم التالية من 0.02292 مولار KMnO_4 :

10.0 مل، 20.0 مل، 30.0 مل.

3. عند معايرة 25.0 مل من محلول Fe^{2+} ذي التركيز 1.0×10^{-2} مولار بمحلول Ce^{4+} ذي التركيز 1.0×10^{-1} مولار، احسب pFe^{2+} بعد إضافة الأحجام التالية من أيون السيريوم الرباعي 2.0 مل، 10.0 مل، 35.0 مل، 40.0 مل.

4. تم تحضير محلول من برمنجنات البوتاسيوم وتمت مقايسته بمحلول قياسي من Fe^{2+} عند pH=2.0. ولقد تم محلول الحديد القياسي من سلك حديد نقي وزنه 0.7417 جرام، واحتاج هذا الوزن إلى 30.16 مل من محلول البرمنجنات للوصول إلى نقطة النهاية. احسب مولارية محلول البرمنجنات.

5. محلول من السيريوم الرباعي Ce^{4+} ، يحتاج إلى 22.5 مل من محلول Fe^{2+} ذي التركيز 0.025، احسب تركيز محلول السيريوم.

الفصل الثامن

التحليل الوزني

يتضمن هذا النوع من التحليل استخدام الميزان إما لوزن المعادن والمركبات النقية أو لمعرفة الزيادة في وزن بعض المواد إذا ما امتصت بخار الماء مثل ثاني أكسيد الكربون، ويمكن أيضاً تعريف المادة المراد تحليلها إلى ظروف تعمل على نقص وزن هذه المادة. فماء التبلور مثلاً في بعض المركبات مثل كلوريد الباريوم يمكن تعيينه بتسخين هذه المادة إلى أن يصبح وزن العينة المأخوذة ثابتاً. ومن النقص في الوزن يمكن حساب عدد جزيئات الماء المرتبطة بجزيء من هذه المادة، ويمكن أيضاً ترسيب بعض المواد بعد إضافة معامل مناسب واستخدام ظروف ملائمة، يمكن بعدها ترشيح الراسب وتجفيفه ثم وزنه، ومن هذا الوزن يمكن معرفة تركيز بعض المكونات. وتعدُّ عملية الترسيب هذه من أقدم عمليات التحليل الكيميائية وما زالت تستخدم لمعرفة العديد من المكونات، ويمكن إجراء عملية الترسيب أيضاً باستخدام الخلية الإلكتروليتية، وتمرير تيار معين فتترسب بعض المواد على أحد الأقطاب ومن الزيادة في وزن القطب يمكن معرفة تركيز المادة المترسبة. وتعدُّ عملية تكون الراسب (Gravimetry) من أكثر طرق التحليل الوزني استخداماً. وفي هذه الطريقة يتم تحويل المادة المراد تحليلها إلى راسب يتم فصله وتجفيفه ثم وزنه. ومن معرفة هذا الوزن ومن التركيب الكيميائي للراسب المتكون يمكن حساب تركيز الأيون أو المادة المراد معرفة تركيزها أو نسبتها المئوية في العينة.

وفي طريقة الترسيب تتفاعل أيونات المعادن مع أيونات سالبة (Anions) لتعطي راسباً معروفاً التركيب، فمثلاً أيونات الفضة تعطي أملاحاً ثابتة وغير قابلة للذوبان عند تفاعلها مع أيونات I^- ، Br^- ، Cl^- . وأيونات الكالسيوم تترسب كميّاً عند تفاعلها مع الأكسالات. أما أيونات الباريوم فتترسب كميّاً عند تفاعلها مع أيونات الكبريتات SO_4^{2-} . وحتى يكون الراسب المتكون ملائماً لعملية التحليل الوزني

لا بد أن تتوافر فيه الشروط الآتية: سهولة غسله للتخلص من أي مواد غريبة ودون فقد أي كمية من هذا الراسب في أثناء عمليات الغسل أو الترشيح، وأن يكون هذا الراسب قليل الذوبان ما أمكن، وألا يتفاعل مع مكونات الهواء كالرطوبة مثلاً، هذا بالإضافة إلى كون تركيبه الكيميائي معروفاً، وألا يتغير عند تجفيفه أو تسخينه لدرجة حرارة عالية. ويمكن تلخيص الظروف الملائمة للحصول على راسب مناسب بما يلي:

1. يجب أن تكون ذوبانية الراسب أقل ما يمكن.

2. أن تسمح الخواص الطبيعية لهذا الراسب بسهولة ترشيحه وغسله.

3. أن يكون الراسب محدد التركيب الكيميائي.

1-8 خطوات التحليل الوزني:

قبل تكون الراسب المناسب هناك ثلاث مراحل مهمة وهي:

1. تجمع النويات (nucleation)، وفي هذه المرحلة تتجمع الجزيئات لتكون نويات الراسب وعملية تجمع الجزيئات هذه تعتمد على نوع المادة المترسبة وعلى الظروف التي يحدث فيها الترسيب. وتسمى المدة بين خلط معامل الترسيب مع محلول المادة زمن الحث (induction period)، وتتغير هذه المدة حسب طبيعة المادة المترسبة، وتركيز المادة المضافة وعلى طريقة إضافة هذه المادة. وعند خلط محاليل عالية التركيز يكون زمن الحث قصيراً جداً ويظهر الراسب على الفور. في حين يطول زمن الحث ليصل لدقائق عدة إذا ما كانت المحاليل المستخدمة في عملية الترسيب مخففة.

2. النمو البلوري (Crystal growth):

عند تكون مجموعات النويات فهذه تبدأ بالنمو على هيئة أيونات أو جزيئات إذ تترسب هذه من المحلول، وتنضم إلى تجمعات النويات بطريقة منتظمة

ليتكون شكلاً هندسياً. وعملية تجمع النويات لها أهمية بالغة، إذ إنها تحدد الحجم النهائي للجسيمات المترسبة، ومن ثمَّ يسهل فصل هذا الراسب من المحلول.

3. نمو الجسيمات وتجمعها (Aggregates):

إن الجسيمات الصغيرة ذات التركيب الواحد ينشأ بينها قوة تماسك (cohesive force)، وبناء عليه يمكن أن تتكون جميع الرواسب من تجمعات كبيرة من البلورات، إلا أن الجسيمات الصغيرة يكون لها خواص أخرى قد تلغي قوة التماسك بين الجسيمات المتشابهة، وهذا يؤدي إلى تكون محلول غروي يكون الجسيم فيه صغير الحجم 1-100 ميكرومتر. وفي أثناء الترشيح فإن هذه الجسيمات ستمر من مسامات ورق الترشيح لهذا فإن تكون المحلول الغروي غير مرغوب فيه على الإطلاق في أثناء عملية الترسيب. إن رواسب هاليدات الفضة تُعدُّ مقالاً على المحاليل الغروية. فعند إضافة كمية زائدة من نترات الفضة إلى محلول كلوريد الصوديوم في وجود حمض النتريك المخفف، تتكون بلورات صغيرة وتجمعات من كلوريد الفضة، ونظراً لوجود كمية زائدة من أيونات الفضة Ag^+ فإن هذه التجمعات تجذب إلى سطحها أيونات الفضة، وهذه الأيونات المنجذبة لن تترسب وفق الشكل البلوري بل سيتم ادمصاصها (adsorbed) على سطح الطبقة المدمصة (primary adsorbed layer). وتقوم أيونات الفضة في هذه الطبقة بجذب أيونات سالبة موجودة في المحلول مثل أيون النترات NO_3^- ، فتتكون بذلك طبقة كهربية مزدوجة تحمل على سطحها الخارجي شحنة سالبة. وكل تجمع يحمل مثل هذه الشحنة، سيتنافر مع التجمع المماثل له في الشحنة. ومن ثمَّ لن ينمو الشكل البلوري وسيكون المحلول غروباً يصعب ترشيحه. وللتغلب على ظاهرة تكون المحلول الغروي يراعى عدم إضافة كمية زائدة من المادة المرسبة مثل نترات الفضة في هذه الحالة. وبذلك تقل فرصة ادمصاص أيونات الفضة فلا تتكون الطبقة الكهربائية المزدوجة. وهذا

سيؤدي إلى نمو الشكل البلوري والتجمعات المترسبة، وستكبر بذلك حجوم جسيمات الراسب وتكون عملية غسله وترشيحه سهلة.

2-8 طريقة الترسيب:

تتضمن عملية تكون الراسب خطوات قليلة، ولكن الحالة التي تجرى فيها هذه الخطوات تُعدُّ مهمة للحصول على أفضل النتائج، وتختلف عادة هذه الخطوات وفق الخصائص الكيميائية والفيزيائية للمادة المترسبة:

تكون الراسب:

يراعى عند تكون الراسب أن يكون نقياً وذا جسيمات كبيرة الحجم ليسهل ترشيحه، ولقد لوحظ من التجارب العديدة أن حجم جسيم الراسب يتأثر بدوبانية هذا الراسب، وبتراكيز المادة المرسبة ومعدل إضافتها، ويعتمد حجم الجسم الراسب أيضاً على عملية خلط المواد المتفاعلة، وعلى درجة حرارة المحلول. ويمكن دمج كل هذه المؤثرات بخاصية للمحلول تسمى نسبة فوق الإشباع (Super Saturation Ratio) وهذه تساوي:

$$\frac{Q - S}{S} \quad (1-8)$$

حيث Q تمثل تركيز المذاب عند أي لحظة، في حين S تمثل تركيز المذاب عند حالة الاتزان. وقد وجد أن معدل تكون النويات يزيد رأسياً (exponentially) مع علاقة فوق الإشباع، في حين أن معدل النمو البلوري يتناسب طردياً مع نسبة فوق الإشباع. ويمكن الحصول على أفضل علاقة بين النمو البلوري وتكون النويات عندما تكون نسبة فوق الإشباع أقل ما يمكن. ونستطيع الحصول على هذه الحالة بإجراء عملية الترسيب من محاليل مخففة، وإضافة المادة المرسبة ببطء ثم التحريك المستمر. كل هذه العوامل تساعد على تقليل قيمة Q ، ومن ثم تقل نسبة فوق الإشباع. كما أن زيادة درجة حرارة المحلول تعمل على زيادة S التي تمثل تركيز

المذاب عند الاتزان. وهذا أيضاً يساعد على تقليل قيمة نسبة فوق الإشباع. ولقد وجد أن إضافة محلول إلكتروليتي يؤدي إلى تجميع الغرويات، وكذلك تسخين الراسب وهو ما زال في محلوله، وهو ما يسمى التخثير (digestion)، يساعد على التخلص من كثير من الشوائب ويعطي الفرصة للبلورات لتنمو وتكبر بذلك جسيمات الراسب. ويمكن عندها فصل الراسب باستخدام ورق الترشيح، ويجب أن يتم غسل الراسب بمحلول إلكتروليتي متطاير، ويراعى تجنب غسل الراسب بالماء المقطر وحده، إذ إن الماء سيؤدي إلى تفكك المحاليل الغروية؛ لأنه يزيل طبقة الأيونات المعادلة. وبعد غسل الراسب يتم تسخينه إما فوق الموقد مباشرة أو بداخل الفرن حتى يصبح وزنه ثابتاً لا يتغير حتى لو أعيد تسخينه.

8-3 حساب النتائج:

تحتسب نتائج عمليات الترسيب عادة كنسبة مئوية، وهذه تبين نسبة وجود المادة المراد تحليلها إلى العينة الأصلية:

$$\% \text{ نسبة المادة المراد تحليلها} = \frac{\text{وزن المادة المراد تحليلها}}{\text{وزن العينة}} \times 100$$

وعادة من النادر أن يكون الراسب هو المادة المراد تحليلها، فمثلاً إذا ما أريد تعيين أيون الكلوريد في الماء، فإن هذا يترسب على هيئة كلوريد الفضة، فيكون الراسب في هذه الحالة عبارة عن الكلوريد متحداً مع الفضة ولتعيين الكلوريد:

$$\text{وزن الكلوريد} = \text{وزن كلوريد الفضة} \times \frac{\text{الوزن الذري للكلوريد}}{\text{الوزن الذري للكلوريد} + \text{الوزن الذري للفضة}}$$

وتسمى العلاقة بين الوزن الذري للكلوريد / الوزن الجزيئي لكلوريد الفضة معامل الترسيب (Gravimetric factor).

مثال: عينة تزن 644.0 ملغم وتحتوي على كبريتات الماغنيسيوم ومادة خاملة تمت إذابة العينة ومفاعلتها مع فوسفات الأمونيوم الهيدروجينية $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ لترسيب الماغنيسيوم على هيئة $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. وبعد ترشيحها وغسلها تم حرق الراسب عند درجة حرارة 1050 درجة مئوية ليتكون المركب $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ، وبعد تبريده كان وزنه 293.0 ملغم. احسب نسبة Mg المئوية في العينة؟

الحل:

$$\% \text{Mg} = \frac{\text{wtMg}}{\text{wt.sample}} \times 100$$

كل جزيء من $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ يحتوي على ذرتين من Mg :

$$\begin{aligned} \text{وزن Mg} &= \text{وزن } \text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 \times \frac{\text{At.wtMg}}{\text{MWMg}_2\text{P}_2\text{O}_7} \times \frac{2\text{molMg}}{1\text{molMg}_2\text{P}_2\text{O}_7} \\ &= 0.2930 \text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 \times \frac{24.31 \text{gMg} / \text{molMg}}{222.6 \text{gMg}_2\text{P}_2\text{O}_7 / \text{molMg}_2\text{P}_2\text{O}_7} \times \frac{2\text{molMg}}{1\text{molMg}_2\text{P}_2\text{O}_7} \\ &= 0.06400 \text{gMg} \end{aligned}$$

$$\% \text{Mg} = \frac{0.06400 \text{gMg}}{0.6440 \text{g عينة}} \times 100 = 9.938 \%$$

4-8 معاملات الترسيب (Precipitating reagents) :

يتم اختيار معاملات الترسيب بحيث تكون من النوع الذي يكون منتخباً للمادة المراد تحليلها، وليكون راسباً غير قابل للذوبان ما أمكن. ويمكن غسل هذا الراسب وترشيحه بسهولة، والجدول التالي يبين بعض معاملات الترسيب غير العضوية والعضوية.

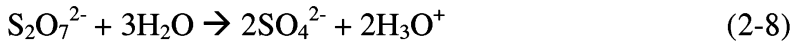
جدول (1-8) معاملات الترسيب غير العضوية والعضوية لبعض العناصر

معامل الترسيب	العنصر المترسب	تركيب الراسب	تركيب المادة الموزونة
NH ₃	Al	Al(OH) ₃	Al ₂ O ₃
Fe	Fe	Fe(OH) ₃	Fe ₂ O ₃
(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	Ca	CaC ₂ O ₄ ·H ₂ O	CaCO ₃
BaCl ₂	Ba	BaSO ₄	BaSO ₄
AgNO ₃	Cl	AgCl	AgCl
"	Br	AgBr	AgBr
"	I	AgI	AgI

5-8 الترسيب من محلول متجانس:

للحصول على راسب بلوري ذي جسيمات كبيرة الحجم رأينا أنه يجب أن تكون نسبة الترسيب المشبع منخفضة، غير أن هذه من الصعب التحكم فيها إذا ما أضيف معامل الترسيب من الخارج، إلا أن هناك طريقة ذات كفاءة عالية للتخلص من تكون مناطق ذات نسبة ترسيب مشبع عالية، وذلك عن طريق توليد العامل المرسب ببطء داخل المحلول بواسطة تفاعل كيميائي. وتسمى هذه عملية الترسيب من وسط متجانس، وهذه تؤدي إلى تقليل تكون النويات وزيادة نمو الشكل البلوري منتجة بذلك راسباً نقياً ذا جسيمات كبيرة الحجم.

وكمثال على هذه العملية هو توليد أيونات الكبريتات التي تعمل على ترسيب أيون الباريوم، وذلك عن طريق تميؤ بيرسلفات البوتاسيوم:



6-8 التحليل الوزني عن طريق التبخير المباشر (Direct Volatilization):

عند وجود مواد متطايرة في عينة ما فإنه بالإمكان فصل هذه المواد عن طريق غلي العينة، ثم جمع البخار الناتج كي يمكن وزنه. فالماء وغاز ثاني أكسيد الكربون

عادة يتم تعيينهما بهذه الطريقة. فالماء الموجود في كثير من العينات غير العضوية يمكن تعيينه عن طريق تسخين العينة وتمرير البخار الناتج على أنبوبة بها مادة مجففة (desiccant) مثل بيركلورات الماغنيسيوم كان قد سبق وزنها. وبعد تمرير بخار الماء وانتهاء عملية التبخير توزن الأنبوبة ثانية والفرق بين الوزنين يمثل وزن الماء الموجود في العينة المأخوذة، ومن ثم يمكن حساب النسبة المئوية للماء في العينة.

وهناك بعض الكربونات غير العضوية إذا ما تمت مفاعلتها بحمض غير متطاير مثل حمض الكبريتيك وتم تسخينها، فإن غاز ثاني أكسيد الكربون سيتصاعد، وإذا ما تم تمرير هذا الغاز على سطح من السيلكا تنتشر عليها كمية من هيدروكسيد الصوديوم فإن CO_2 سيتفاعل مع هيدروكسيد الصوديوم:



وإذا ما تم وزن الأنبوبة المحتوية على هيدروكسيد الصوديوم قبل إجراء التجربة وبعدها فيمكن تعيين كمية غاز ثاني أكسيد الكربون من الزيادة في الوزن.

7-8 التبخير غير المباشر (Indirect Volatilization):

تعتمد هذه الطريقة على تقدير النقص في الوزن (weight loss)، الناجمة عن التسخين. وتتم هذه الطريقة بوزن العينة ثم تسخينها ثم تبريدها ثم وزنها وإعادة التسخين والتبريد والوزن حتى يصبح الوزن ثابتاً، ومن ثم يمكن معرفة كمية المادة المتطايرة. ومثال على ذلك تعيين ماء التبلور في كلوريد الباريوم.

8-8 تمارين:

1. ما الظروف الواجب توافرها لعملية الترسيب؟
2. كيف تؤثر نسبة فوق الإشباع في عملية الترسيب؟
3. ما المقصود بمعامل الترسيب؟

4. يراد تعيين الكلوريد بطريقة الترسيب باستخدام نترات الفضة في عينة تحتوي على NaCl 3.5%. فما وزن العينة المطلوب أخذها لتعطي راسباً وزنه 0.1 جرام؟

5. عينة تحتوي على كلورات البوتاسيوم KClO_3 تزن 700 ملغم. تم اختزالها ثم أضيفت إليها زيادة من محلول نترات الفضة. وكان وزن كلوريد الفضة الناتج 370 جراماً. احسب النسبة المئوية لكلورات البوتاسيوم في العينة.

الباب الثالث

الفصل التاسع

طرق التحليل الكهروكيميائي

الفصل التاسع

طرق التحليل الكهروكيميائي

1-9 مقدمة:

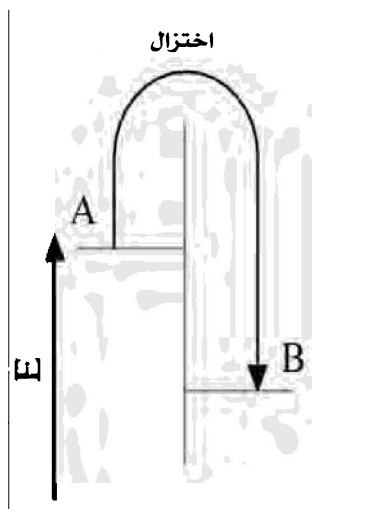
إن الله - سبحانه وتعالى - خلق هذا الكون من العدم. والمادة التي نتعامل معها تتكون من عناصر تتألف من وحدات متشابهة وهي الذرات، وكل ذرة تتكون من عدد محدد من الإلكترونات والبروتونات وبها أيضاً النيوترونات.

يتبين من هذا أن الذرة خلقها الله تعالى من مكونات دقيقة هي البروتونات والنيوترونات وجسيمات أخرى عديدة ما زال العلم يكتشف بعضها.

والإلكترون هو جسيم سالب الشحنة وكتلته أقل بكثير من البروتون الموجب الشحنة. وتكون الذرة متعادلة إذا ما كان عدد الإلكترونات مساوياً لعدد البروتونات. وتتحرك الإلكترونات في مستويات طاقة حول نواة الذرة، وكلما كان الإلكترون قريباً من النواة كانت حالته أكثر ثباتاً، ويسمى هذا بالإلكترون الأكثر موجبية. ويكون هذا الإلكترون أكثر ثباتاً من الإلكترون البعيد عن النواة الذي يتسم بالأكثر سالبية. وعادة يحاول الإلكترون الأكثر سالبية الانتقال إلى الحالة الأكثر ثباتاً بأن يكون قريباً من النواة. وعلى هذا الأساس كلما سئحت الفرصة لهذا الإلكترون ليصبح أكثر موجبية فإنه يقوم بها وذلك عن طريق فقد كمية محددة من الطاقة ومن ثم النزول إلى مستويات منخفضة الطاقة تكون قريبة من نواة الذرة. وهذا هو المبدأ الذي تقوم عليه الخلية الجلفانية. وإذا ما أردنا أن نجعل الإلكترون في ذرة أحد المعادن أكثر سالبية فإننا نقوم بتوصيل قطعة من ذلك المعدن بالقطب الموجب لمصدر كهربائي خارجي، حيث تترك هذه الإلكترونات مستوياتها ذات الطاقة المنخفضة، وتنتقل إلى مستويات عالية الطاقة يمكنها بعدها أن تنتقل إلى ذرات في عناصر أخرى تحتوي على مدارات منخفضة الطاقة وخالية من

الإلكترونات. وهذا هو المبدأ الذي تقوم عليه الخلية الإلكتروليتية. وهذان المبدأان هما أساس طرق التحليل الكهروكيميائي.

تعتمد طرق التحليل الكهروكيميائي على ظاهرة الانتقال الإلكتروني (Electron Transfer)، وتحصل هذه الظاهرة عند اقتراب ذرتين تتميز إحداهما، ولتكن ذرة A بوجود إلكترون أو أكثر في مستوى طاقة عال، بينما يوجد في الذرة الثانية B مستوى طاقة منخفض لا يحتوي على إلكترونات. فإذا ما اقتربت الذرتان من بعضهما فإن الإلكترون الموجود في المدار الأعلى في الذرة A ينتقل إلى المدار الفارغ والمنخفض الطاقة في الذرة B، إذ إن الإلكترونات دائماً تحب أن تكون في مستوى الطاقة الأكثر ثباتاً. ويتحقق هذا الوضع بانتقال هذا الإلكترون من مدار عالي الطاقة إلى آخر ذي طاقة أقل، وتسمى هذه العملية الانتقال الإلكتروني.

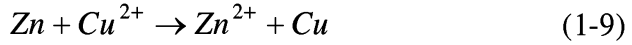


شكل (1-9) عملية الانتقال الإلكتروني في حالتي الأكسدة والاختزال

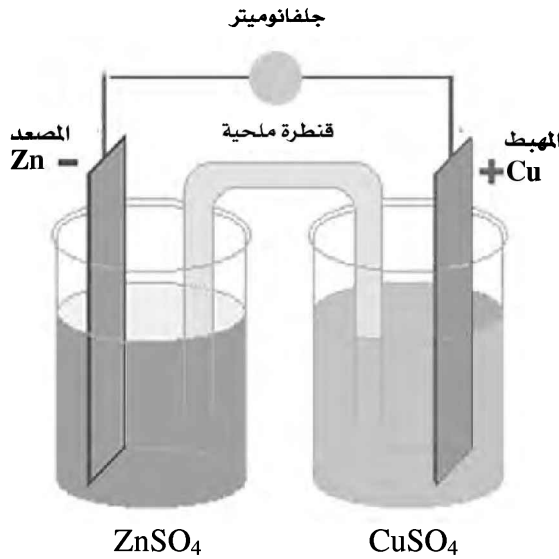
وتعرف ظاهرة الانتقال الإلكتروني بعملية التأكسد والاختزال، فتكون الذرة A في هذه الحالة قد تأكسدت وأصبح عدد الأكسدة لها $1+$ ، والذرة B حصلت على إلكترون وصار لها عدد الأكسدة $1-$. ويقال أيضاً للذرة A أنها عامل مختزل، وللذرة B بأنها عامل مؤكسد.

2-9 الخلايا الكهروكيميائية:

بناءً على ما سبق فلو اعتبرنا التفاعل بين الزنك والنحاس



يتضح من هذه المعادلة أن الزنك عامل مختزل، حيث أعطى إلكترونين لأيون النحاس، وكما يظهر من ناتج التفاعل فإن الزنك قد تأكسد والنحاس قد تم اختزاله. فلو أخذنا قضييًّا من كل من الزنك والنحاس ووضعنا كلاً منهما في كأس يحتوي على إلكتروليت كما هو موضح في الشكل فسنحصل على خلية جلفانية (Galvanic Cell).



شكل (2-9) خلية جلفانية

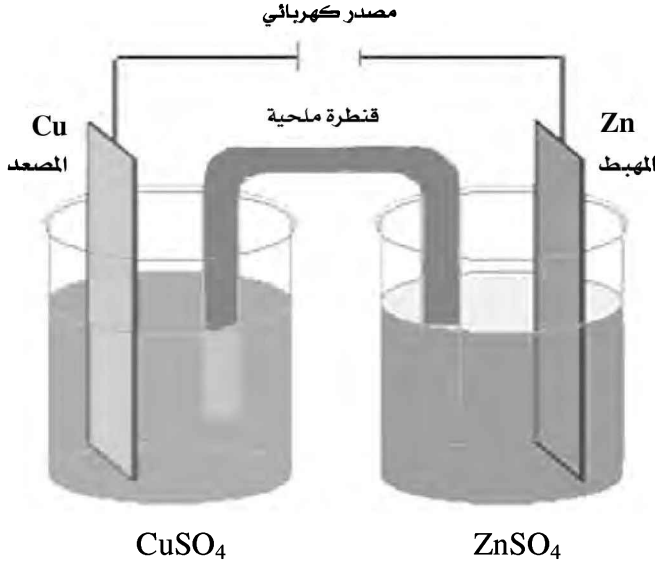
2-9-1 الخلية الجلفانية:

تُعدُّ هذه الخلية مصدراً للطاقة الكهربائية، وتنتج هذه الطاقة من التفاعل الكيميائي، حيث يقوم أحد الأقطاب بإعطاء الإلكترونات والآخر في استقبالها مثال ذلك البطاريات الجافة. ففي الشكل (2-9) يكون الخارصين هو المصعد،

فيتأكسد وتسري منه الإلكترونات إلى المهبط. وتقوم أيونات النحاس المحيطة بالمهبط بالتفاعل مع هذه الإلكترونات، وتتم بذلك عملية الاختزال. لاحظ وجود القنطرة الإلكترونية، وهي تقوم بتوصيل التيار داخل المحلول والمحافظة على تعادل الشحنات الموجودة في كل طرف. وعادة تكون الأيونات بالقنطرة متقاربة في سرعة حركتها. فلو كان في القنطرة KCl فإن أيونات K^+ تتجه إلى اليمين حيث تعادل الشحنة السالبة الناتجة من اختزال أيونات Cu^{2+} وكثرة أيونات SO_4^- السالبة. وأيونات Cl^- تتجه لليسار حيث تعادل الشحنة الموجبة المتراكمة من تأكسد ذرات الزنك، وبهذه الطريقة تحافظ القنطرة الملحية على تعادل الشحنات في طرفي الخلية.

9-2-2 الخلية الإلكترونية؛

في الخلية الجلفانية السابقة نستطيع أن نجعل التفاعل يسير باتجاه عكسي إذا ما وصلنا المهبط بالطرف الموجب لمصدر كهربائي خارجي. والمصعد بالطرف السالب لذلك المصدر، وفي هذه الحالة تسري الإلكترونات من قطب النحاس إلى الجهة الموجبة للمصدر الخارجي، حيث تصل إلى قطب الزنك فيتم اختزال أيون الزنك في المحلول، في حين أن ذرة النحاس تتأكسد وتعطي إلكترونات ومن ثم يكون اتجاه سريان الإلكترونات في الخلية الإلكترونية عكس ما هو في الخلية الجلفانية.



شكل (3-9) خلية إلكتروليزية

فالنحاس في هذه الحالة يتأكسد في حين أن قطب الخارصين سيستقبل الإلكترونات التي بدورها ستتفاعل مع أيونات الزنك الموجودة في المحلول بعد أن تقترب من سطح القطب ثم يتم اختزالها كما يلي:



فنلاحظ في حالة الخلية الجلفانية أن قطب النحاس هو الطرف الموجب الذي يستقبل الإلكترونات، أما في الخلية الإلكترونية فيصبح قطب النحاس ممثلاً للطرف السالب، وقطب الزنك الذي كان يمثل الطرف السالب في الخلية الجلفانية صار يمثل الطرف الموجب في الخلية الإلكترونية.

كما نلاحظ في المثالين السابقين، فلعمل أي خلية كهربية لا بد من وجود قطبين، إذ إن تعيين جهد القطب المنفرد غير ممكن، إذ لا بد من وجود قطب آخر حتى يسري التيار الكهربائي ويكون تفاعل الأكسدة على أحد الأقطاب، وعلى القطب الآخر يكون الاختزال، ولكي نستطيع مقارنة جهد الأقطاب لا بد من

اختيار قطب مرجع قيمة جهده معروفة، حيث يتم تعيين جهد كل قطب عند توصيله بهذا القطب المرجع. وسيتم توضيح هذا في الجزء الآتي إن شاء الله.

9-2-3 رمز الخلية وحساب الجهد:

لحساب جهد أي قطب في الخلية الكهربية تستخدم عادة معادلة نيرنست (Nernst equation). وتبين هذه المعادلة مدى اعتماد جهد القطب على تركيز الأيونات التي تتفاعل على سطحه عند ظروف معينة من التركيز ودرجة الحرارة. في التفاعل التالي:

$$a_{0X} + ne \leftrightarrow b_{red}$$

$$E = E^o - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[red]^b}{[ox]^a} \quad (3-9)$$

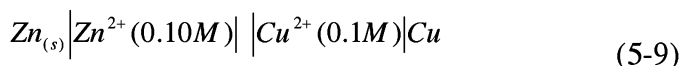
حيث:

جهد القطب	=	E
الجهد القياسي لتفاعل القطب	=	E ^o
ثابت الغازات العام (0.0832)	=	R
درجة الحرارة المطلقة	=	T
ثابت فرادي (96493C)	=	F
التركيز المولاري للمادة المختزلة	=	[red]
التركيز المولاري للمادة المؤكسدة	=	[ox]
عدد الإلكترونات المنتقلة	=	n
المعاملات في المعادلة الموزونة	=	a,b

وبالتعويض عن R و F وتحويل اللوغاريتم الطبيعي ln إلى عشري يمكن كتابة معادلة نيرنست:

$$E = E^{\circ} - \frac{0.059}{n} \log \frac{[red]^b}{[ox]^a} \quad (4-9)$$

وبين الشكل (2-9) الخلية الجلفانية، وعرفنا أن الأكسدة تحصل على المصعد والاختزال يتم على المهبط، وبدل أن نقوم برسم الخلية الجلفانية نستطيع أن نعبر عنها بالرمز. ويُراعى عند كتابة رمز الخلية وضع المصعد على اليسار ونبدأ بكتابة رمز المعدن الذي يتكون منه المصعد، ثم نضع خطأً واحداً يفصل بين حالة الصلابة ممثلة في القطب، وحالة السيولة ممثلة في المحلول المتكون من إلكتروليت يحتوي كاتيونات العنصر المتكون منه القطب. وبين قوسين يكتب تركيز هذه الأيونات، ثم نضع خطين يمثلان الفنترة الإلكتروليتية التي تفصل بين نصفي الخلية. تلي ذلك كتابة أيونات المهبط وبيان تركيزها ثم خط يفصل بين الحالة السائلة والحالة الصلبة للمهبط. والرمز التالي يبين الخلية الجلفانية السابقة.



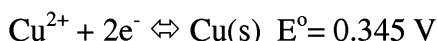
ولحساب جهد هذه الخلية $E_{\text{cell}} = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}}$

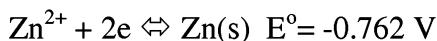
مثال: في التفاعلين الآتيين:



حدد المصعد والمهبط ثم اكتب رمز الخلية واحسب جهد هذه الخلية؟

لمعرفة العامل المؤكسد من العامل المختزل نقارن بين الجهد القياسي لكل من التفاعلين بعد كتابة كل تفاعل في حالة الاختزال:





يلاحظ أن قابلية أيون النحاس لاكتساب الإلكترونات عالية مقارنة بقابلية أيون الزنك، لذا سيكون أيون النحاس هو العامل المؤكسد وأيون الزنك هو العامل المختزل.

$$E_{\text{Cu}} = E^{\circ} - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{0.1} = 0.345 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{0.1} = 0.315 \text{ V}$$

$$E_{\text{Zn}} = -0.762 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{0.1} = -0.7916 \text{ V}$$

$$E_{\text{cell}} = 0.3154 - (-0.7916) = 1.107 \text{ V}$$

3-9 أنواع الأقطاب:

تنقسم طرق التحليل الكهروكيميائية إلى نوعين رئيسيين هما الطرق الثابتة مثل طرق قياس الجهد والطرق الديناميكية مثل الفولتاميتري. وفي كلا النوعين تستخدم الأقطاب المرجعية ذات الجهد الثابت. ويتم قياس جهد الدليل بالنسبة إلى جهد قطب المرجع. ومن أشهر الأقطاب المرجعية قطب الكالوميل، وقطب الفضة مع كلوريد الفضة Ag/AgCl. وفي حالة الطرق الجهدية يستخدم نوعان رئيسان من الأقطاب الدليلة وهما الأقطاب المعدنية والأقطاب الغشائية.

أما في حالة الطرق الديناميكية فيستخدم القطب المرجع، وعادة يكون إما قطب الكالوميل أو قطب Ag/AgCl مع القطب العامل (working electrode) ويكون إما بلاتينا أو ذهباً أو قطب الكربون، هذا بالإضافة إلى قطب ثالث يسمى القطب المساعد، وسيتم - إن شاء الله - بحث هذه الأنواع بالتفصيل عند شرح الطرق الكهروكيميائية.

4-9 أسئلة وتمارين:

1. احسب جهد الخلية التالية:

$$\text{Ag(s)}|\text{HCl(aq), 0.100M, AgCl(sat'd)}||\text{FeCl}_2\text{(aq) 0.0500M}|\text{Pt}$$
2. بين مفهوم انتقال الإلكترونات.
3. عرف التأكسد، الاختزال، العامل المؤكسد، العامل المختزل.
4. ما دور القنطرة الإلكتروليتية في الخلية الجلفانية.
5. لديك مادتان A وجهد القياسي $E^\circ = 0.34\text{V}$ ومادة B وجهد القياسي $E^\circ = -0.77\text{V}$ ، إذا كونا خلية جلفانية من هاتين المادتين بحيث كان تركيز أيونات كل مادة في نصف الخلية الخاصة بها 0.02M ، احسب جهد الخلية الجلفانية المتكونة.

الفصل العاشر

الطرق الجهدية

يتبين من تقسيم الخلايا الكهربائية إلى خلية جلفانية وخلية إلكتروليتيّة وبناء على هذا الأساس نقسم طرق التحليل الكهروكيميائي إلى نوعين هما:

1-10 الطرق الثابتة (Static):

وتتميز هذه باعتماد مبدأ الخلية الجلفانية، وأن التفاعلات الكيميائية على كل من المصعد والمهبط تؤدي إلى سريان التيار داخل الخلية. وعليه فباستطاعتنا قياس جهد القطب الذي يتغير تبعاً لتركيز المادة المراد تحليلها، ويسمى هذا القطب الدليل، ولكي يتم قياس جهد هذا القطب لا بد من استخدام قطب آخر يتميز بجهد ثابت، لا يتغير في أثناء سير التفاعل، ويسمى القطب المرجع. ومن متابعة جهد قطب الدليل نستطيع تعيين تركيز المادة المراد تحليلها، ومن الأمثلة على طرق التحليل الكهروكيميائية الثابتة، الطرق الجهدية.

2-10 الطرق المتحركة (Dynamic):

وهذه تعتمد في تطبيقها على مبدأ الخلية الإلكترونية، ولا بد من وجود مصدر خارجي للتيار الكهربائي، ونتيجة للطاقة الداخلة للخلية من هذا المصدر يحصل تفاعل كهروكيميائي على القطب العامل (working electrode). ونتيجة لتغير الجهد المستخدم من المصدر باستمرار على سطح القطب العامل، مع بقاء جهد قطب المرجع ثابتاً، فقد يصل جهد القطب العامل إلى قيمة يحدث عندها تفاعل كهروكيميائي، وهذا التفاعل إما أن يكون أكسدة أو اختزالاً حسب قيمة الجهد المستخدم ونوع القطب العامل، ونتيجة لهذا التفاعل تتم أكسدة أو اختزال المادة على سطح القطب العامل. وباستخدام التيار الناتج يمكن معرفة تركيز المادة

المراد تحليلها، كما سنرى - بإذن الله - في الفصل الثالث عشر. وتُعدُّ طريقة الفولتامتري أحد أهم الطرق الكهروكيميائية المتحركة.

3-10 الطرق الجهدية (Potentiometry):

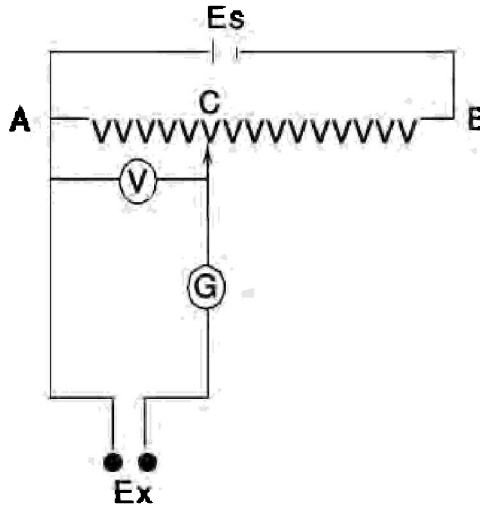
تُعدُّ الطرق الجهدية من أكثر الطرق استخداماً في عمليات التحليل الكيميائي، وذلك لبساطتها وقلة تكاليفها. وتُعدُّ في العديد من الاستخدامات دقيقة لحد ما خصوصاً في التحليل الروتيني لعينات عديدة. وتعتمد هذه الطرق على قياس جهد قطب الدليل بالنسبة إلى جهد القطب المرجع (Reference electrode). وعادة يتغير جهد قطب الدليل مع تغير تركيز الأيونات الموجودة في المحلول، والشكل (7-10) يبين مكونات طريقة الجهد:

تعتمد الطرق الجهدية على مبدأ الخلية الجلفانية، حيث تتكون الخلية المستخدمة في هذه الطرق من قطبين أحدهما قطب دليل يتغير جهده بتغير تركيز الأيون المراد تحليله، وقطب مرجع له جهد ثابت. يتم غمر القطبين في محلول إلكتروليتي، ويتم قياس جهد القطب الدليل بالنسبة إلى جهد القطب المرجع باستخدام مقياس الجهد (potentiometer).

4-10 مقياس الجهد (Potentiometer) ومقياس درجة الحموضة (pH-meter):

يستخدم مقياس الجهد للقياس في دوائر كهربائية منخفضة المقاومة، في حين يستخدم مقياس pH لقياس الجهد في حالة ما تكون المقاومة عالية جداً كما هي في القطب الزجاجي المستخدم لقياس pH. لقياس جهد في خلية ما يتم وصل هذه الخلية بجلفانوميتر، ويوصل هذا الجلفانوميتر بخلية قياسية (Es) معروفة الجهد (Standard cell). وتتصل الخلية القياسية بالمقاومة AB وباستخدام موصل متحرك C يمكن التحكم في جهد الخلية. وعند قياس جهد خلية العينة Ex يتم تغيير وضع الموصل المتحرك C حتى يصبح جهد الخلية القياسية مساوياً لجهد خلية العينة Ex. وهذا يظهر عندما لا يكون هناك أي تيار في الجلفانوميتر. وعلى هذا الأساس

يمكن قراءة جهد خلية العينة من الجلفانوميتر. وتمثل هذه القيمة الفرق بين جهد القطب الدليل والقطب المرجع في خلية العينة. وحيث إن جهد قطب المرجع ثابت فإن التغيير في جهد القطب الدليل يدل على التغيير في تركيز الأيون المراد تحليلية، وذلك حسب معادلة نيرنست (Nernst equation). وهذا هو المبدأ الذي تقوم عليه الطرق الجهدية.



شكل (1-10) مقياس الجهد

5-10 كيف يتكون جهد قطب الدليل:

في حالة القطب المعدني كقطب الفضة مثلاً وعند غمره في المحلول المحتوي على أيونات الفضة، تتكون على سطح القطب طبقة مزدوجة (Double layer)، يسمى الجزء الملامس منها للقطب الطبقة المضغوطة (Compact layer). وهذه قليلة السمك، ويتم عبرها انتقال الإلكترونات من أيونات المحلول إلى سطح القطب أو بالعكس. وتلي الطبقة المضغوطة طبقة أكثر سمكاً وتسمى طبقة الانتشار، حيث تترتب فيها الأيونات حسب تأثرها بالشحنة التي على القطب. وفي حالة قطب الفضة

وفي وجود أيونات الفضة فإن هذه الأيونات تترتب في طبقة الانتشار هذه، وتنشأ حالة اتزان بين الأيونات في طبقة الانتشار وبين سطح القطب.



ويتميز هذا الاتزان بوجود جهد على القطب الفاعل، ويسمى هذا الجهد الجهد القياسي E^0 .

6-10 تطبيقات الطرق الجهدية:

تستخدم الطرق الجهدية في مراقبة التلوث مثل تعيين السيانيد، الكلوريد، النترات، وفي الزراعة لتعيين أيون النترات، وأيون الأمونيوم، وفي الصناعات الغذائية في تعيين أيون النترات، وأيون النايترت NO_2^- وتعيين أيون الفلوريد في مياه الشرب، وأيون البوتاسيوم في الفواكه. وتعيين الكالسيوم في منتجات الألبان، بالإضافة إلى تطبيقات أخرى عديدة. وتستخدم الطرق الجهدية بدلاً عن طرق المعايرة الحجمية حينما تكون المحاليل غروية وبها بعض التعكير، حيث يصعب تحديد تغير لون الدليل وذلك لمعرفة نقطة التعادل بدقة. وتتميز الطرق الجهدية بأنها تستخدم في بعض الحالات في تعيين أكثر من مادة في وقت واحد مثل معايرة أيوني الكلوريد والأيوديد بنترات الفضة في الوقت نفسه.

7-10 أنواع الأقطاب:

تستخدم الأقطاب في كل من الخلية الجلفانية والخلية الإلكتروليتية، ويمكن تقسيم هذه الأقطاب إلى نوعين رئيسيين هما الأقطاب المرجعية والأقطاب الدلية.

1-7-10 الأقطاب المرجعية:

تتميز هذه الأقطاب بأن لها جهداً ثابتاً لا يتغير في أثناء التفاعل الذي يحدث في الخلية. ويعود ثبات جهد القطب المرجع إلى أن جهده يعتمد على أيون ثابت التركيز، فطالما كان تركيز هذا الأيون ثابتاً فسيبقى جهد هذا القطب أيضاً ثابتاً حسب

معادلة نيرنست. وهناك ميزة أخرى يجب توفرها في القطب المرجع، ألا وهي سهولة تحضيره وصيانتته. ومن أهم الأقطاب المستخدمة كمرجع هو قطب الهيدروجين، وقد تم اعتبار جهد هذا القطب صفراً، ومن ثمّ تم قياس جميع جهد الأقطاب الأخرى باستخدام هذا القطب المرجع. ولكن نظراً لعدم سهولة استعماله في التجارب العملية في المختبرات لذا تم استبداله بقطبين مرجعيين شهيرين هما:

1. قطب فضة / كلوريد الفضة Ag/AgCl:

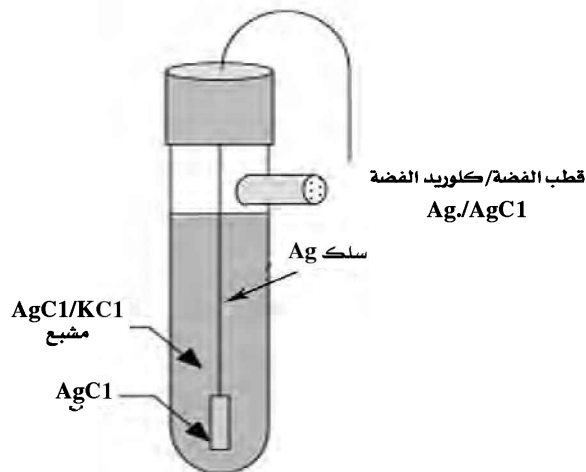
وهذا القطب هو عبارة عن سلك رفيع من الفضة يوضع كمصعد في خلية إلكترولية بها محلول يحتوي على أيون الكلوريد، وفي أثناء التفاعل تتكون طبقة من كلوريد الفضة تغطي سطح السلك. ومن ثمّ نحصل على قطب Ag/AgCl. والشكل التالي يبين تركيب هذا القطب، وهو عبارة عن سلك من الفضة مطلي بمادة كلوريد الفضة ومغمور في محلول كلوريد البوتاسيوم المشبع بكلوريد الفضة، وله غشاء منفذ للأيونات. ويعتمد هذا القطب في تفاعله على المعادلة التالية:



وحسب معادلة نيرنست فإن هذا القطب يعتمد على تركيز أيون الكلوريد، وعند تحضيره باستخدام محلول مشبع من كلوريد البوتاسيوم فإن جهد القطب هو +0.197V عند درجة حرارة الغرفة. وإذا كان تركيز أيون الكلوريد 3.5 مولار فإن جهد القطب يكون +0.205V ويمكن كتابة نصف الخلية لهذا القطب كالتالي:



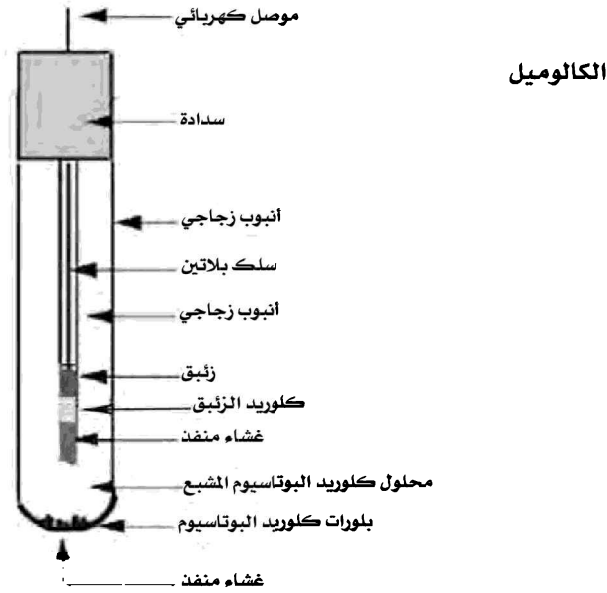
حيث x عبارة عن تركيز كلوريد البوتاسيوم.



شكل (2-10) قطب مرجع فضة/ كلوريد الفضة $Ag/AgCl$

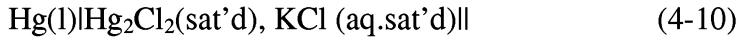
2. قطب الكالوميل المشبع:

يُعدُّ هذا القطب المرجع الأكثر استعمالاً، ويبين الشكل (2-10) تركيب هذا القطب، حيث يتكون من أنبوبة داخلية معبأة بعجينة من الزئبق ومادة الكالوميل Hg_2Cl_2 في وجود محلول مشبع من كلوريد الكالسيوم. والأنبوبة الداخلية موضوعة بداخل أنبوبة خارجية مملوءة بمحلول مشبع من كلوريد البوتاسيوم KCl . وتتصل الأنبوتان عن طريق فتحة بأسفل الأنبوبة الداخلية كما في الشكل (2-10).

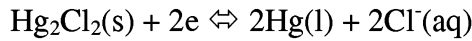


شكل (3-10) قطب الكالوميل

ويمكن كتابة خلية هذا القطب مختصرة كما يلي:



ويعتمد هذا القطب على التفاعل التالي:



$$E = E^\circ_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Hg}} - \frac{0.05916}{2} \log[\text{Cl}^-]^2 \quad (5-10)$$

وكما نرى من هذه المعادلة أن جهد هذا القطب يعتمد على تركيز أيون الكلوريد. وباستخدام تركيز ثابت لأيون الكلوريد يمكننا الحصول على قطب مرجع ذي جهد ثابت، وهذا هو مبدأ عمل الأقطاب المرجعية. وبما أن محلول الكلوريد يكون مشبعاً فإن جهد قطب الكالوميل سيكون ثابتاً له قيمة محددة هي 0.244 فولت. وستتغير هذه القيمة في حال استخدام محلول كلوريد ذي تركيز مختلف.

2-7-10 الأقطاب الدليّة:

تتقسم الأقطاب الدليّة المستخدمة في الطرق الجهدية إلى نوعين رئيسيين هما الأقطاب المعدنية والأقطاب الغشائية:

1-2-7-10 الأقطاب المعدنية Metallic Electrodes:

تستخدم بعض المعادن لتصنيع أقطاب دليّة، ومن بين أهم الأقطاب الدليّة أقطاب الفضة، الكادميوم، الزنك، النحاس، الزئبق، والرصاص. وهناك كثير من المعادن لا تعطي تفاعل أكسدة واختزال عكسيّاً، لذلك لا تصلح لعمل أقطاب دليّة مثل الحديد، النيكل، الكوبلت والكروم. ويمكن تقسيم الأقطاب المعدنية إلى أربعة أنواع:

أ. أقطاب النوع الأول (First Kind):

لو أخذنا قطباً من الفضة واستخدمناه لمعرفة تركيز أيون الفضة في محلول ما، فإن قطب الفضة في هذه الحالة يُعدُّ من الأنواع الأولى، إذ إن هذا القطب يستجيب لأيونات الفضة، وفي التفاعل التالي:



يكون جهد القطب

$$E = E^{\circ} - \frac{0.0591}{1} \log \frac{1}{[\text{Ag}^+]} \quad (7-10)$$

ب. أقطاب معدنية من النوع الثاني (Second type):

يمكن استخدام قطب معدني مثل قطب الفضة لمعرفة تركيز أيون الكلوريد مثلاً، حيث إن هذا الأيون يكون راسباً إذا ما تفاعل مع أيون الفضة فإن قطب الفضة، في هذه الحالة يُعدُّ قطباً معدنياً من النوع الثاني.

ج . أقطاب معدنية من النوع الثالث (Third Type):

وهذا النوع من الأقطاب يستخدم عادة في معايرات المعقدات مثل معايرة أيون الكالسيوم Ca^{2+} بمحلول EDTA، والقطب من النوع الثالث عادة يحضر بغمر سلك البلاتين أو الذهب في الزئبق النقي لمدة 30 ثانية، حيث يتكون مملغم البلاتين أو الذهب على سطح القطب.

د. أقطاب الأكسدة والاختزال المعدنية:

في معايرات الأكسدة والاختزال تستخدم أقطاب البلاتين أو الذهب كأقطاب دليّة، ويجب تنظيف هذه الأقطاب بالماء الملكي من حين لآخر ثم غسلها جيداً بالماء المقطر.

2-2-7-10 الأقطاب الغشائية (Membrane Electrodes):

تعتمد هذه الأقطاب على استخدام غشاء زجاجي خاص له تركيب كيميائي معين. وبناء على هذا التركيب الكيميائي يُعدّ القطب منتقياً إما لأيون معين أو جزيء معين. وبناء عليه يمكن تقسيم الأقطاب الغشائية إلى نوعين: الأقطاب الغشائية المستجيبة للأيونات، مثل القطب الزجاجي (Glass Electrode) المستجيب لأيونات الهيدروجين. ويستخدم هذا القطب في قياس درجة حموضة المحاليل ومعرفة درجة حموضة منظمات الرقم الهيدروجيني الـ pH. أما النوع الثاني فيسمى الأقطاب الغشائية التي تستجيب للجزيئات مثل قطب غاز ثاني أكسيد الكربون.

يتكون القطب الغشائي من نوع معين من الزجاج يوجد بداخله محلول معلوم التركيز من الأيون المراد تعيينه، وقطب مرجع داخلي غالباً ما يكون قطب Ag/AgCl. ودور هذا القطب المرجع هو فقط توصيل القطب الغشائي بالدائرة. ويكون جهد القطب المرجع الداخلي ثابتاً. ويعتمد على تركيز أيون الكلوريد في المحلول الداخلي. وعند غمر القطب الغشائي في المحلول الخارجي المحتوي على الأيون المراد تحليله يتميّز السطح الخارجي للغشاء، وعملية التميؤ هذه تساعد على تبادل الأيونات الموجودة على الغشاء الخارجي مع أيونات المادة الموجودة في المحلول

الخارجي. تحدث عملية التميؤ هذه أيضاً على السطح الداخلي للغشاء، ويتم تبادل الأيونات الداخلية مع بعض الأيونات الموجودة على السطح الداخلي للغشاء. ونتيجة لعملية تبادل الأيونات على كلا السطحين تتكون طبقة من الأيونات عالية التركيز على السطح الخارجي، تقابلها طبقة من الأيونات الأقل تركيزاً على السطح الداخلي للغشاء. ونتيجة لاختلاف تركيز الأيونات على كل من السطح الخارجي والداخلي للغشاء ينتج جهد (Potential) تعتمد قيمته على الفرق بين تركيز الأيونات الموجودة على كلا السطحين. ولقياس هذا الجهد لا بد من وجود قطب مرجع نستطيع بواسطته قياس جهد القطب الدليل، ومن ثم معرفة تركيز المادة المراد تحليلها.

انتقائية الأغشية:

إن معظم الأغشية المستخدمة لن تكون انتقائيتها لأيون واحد فقط، بل قد ينتقي الغشاء الأيون المراد تحليله مع أيون آخر، وهذا بسبب عملية التداخل في أثناء قياس جهد الخلية. فلو كان الغشاء ينتقي أيون A (المادة المراد تحليلها) وكذلك الأيون I (الأيون المتداخل)، فإن جهد القطب في هذه الحالة يكون كالتالي:

$$E_{cell} = K + \frac{0.0592}{Z_A} \log \left([A] + K_{A,I} [I]^{\frac{Z_A}{Z_I}} \right) \quad (8-10)$$

حيث Z_I ، Z_A هما شحنتا المادة المراد تحليلها والمادة المتداخلة على التوالي.

ويسمى $K_{A,I}$ معامل الانتقائية

$$K_{A,I} = \frac{[A]_E}{[I]_E^{\frac{Z_A}{Z_I}}} \quad (9-10)$$

حيث $[A]_E$ ، $[I]_E$ هما تركيزا المادة المراد تحليلها والمادة المتداخلة اللذين يعطيان جهدين متساويين للخلية. وعندما تكون $K_{A,I} = 1$ فهذا يعني أن الغشاء يستجيب

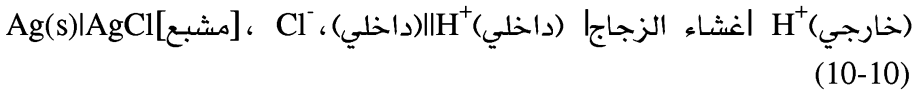
لأيونين بشكل متساوٍ، وعندما تكون قيمة $K_{A,I}$ أقل من 1 فهذا يعني أن انتقائية القطب للمادة المراد تحليلها عالية.

ويمكن تقسيم الأقطاب الغشائية إلى ما يلي:

1. أقطاب الزجاج الغشائية:

يُعدُّ قطب الزجاج الغشائي مثلاً على هذا النوع من الأقطاب. ويستخدم هذا القطب على نطاق واسع في تقدير درجة الحموضة pH، ويتكون هذا القطب من غشاء زجاجي مصنوع من السيلكا SiO_2 بنسبة 70%، والنسبة المتبقية تتكون من خليط من أكسيد الكالسيوم CaO ، وأكسيد الباريوم BaO ، وأكسيد الليثيوم Li_2O ، وأكسيد الصوديوم Na_2O . وفي حالة كون القطب خاصاً بالصوديوم فإن الغشاء يتكون من السيلكا SiO_2 70% والباقي عبارة عن خليط من أكسيد الألومنيوم Al_2O_3 وأكسيد الصوديوم Na_2O ، وكما هو واضح فإن تغيير تركيب الغشاء يجعله منتخباً لنوع معين من الأيونات.

ويبين الشكل (10-3) تركيب قطب الهيدروجين الزجاجي، ويتكون هذا القطب من غشاء زجاجي متصل بأنبوبة من الزجاج العادي العالي المقاومة يسمح بغمر الغشاء في المحلول المراد قياسه، وبداخل الغشاء محلول منظم لدرجة الحموضة pH-buffer، حيث يكون تركيز أيون الهيدروجين $[H^+]$ ثابتاً ومعروف القيمة، ويحتوي هذا المحلول على محلول كلوريد الفضة $AgCl$ المشبع ومغمور بهذا المحلول القطب المرجع $Ag|AgCl$. وعند غمر هذا القطب في المحلول المراد قياس تركيز أيون الهيدروجين فيه لا بد من استعمال قطب مرجع آخر مثل قطب الكالوميل أو قطب $Ag|AgCl$. وعند غمر القطب الزجاجي في محلول يحتوي على أيونات الهيدروجين يمكن كتابة نصف الخلية لهذا القطب كما يلي:



ويكون جهد هذا القطب كما يلي:

$$E = E_{A_gCl/A_g}^o - \frac{0.0592}{1} \log[Cl^-] + \frac{0.0592}{1} \log \frac{[H^+]_{\text{خارجي}}}{[H^+]_{\text{داخلي}}}$$

(11 -10)

وبفصل نسبة تراكيز أيون الهيدروجين بداخل القطب وفي المحلول الخارجي

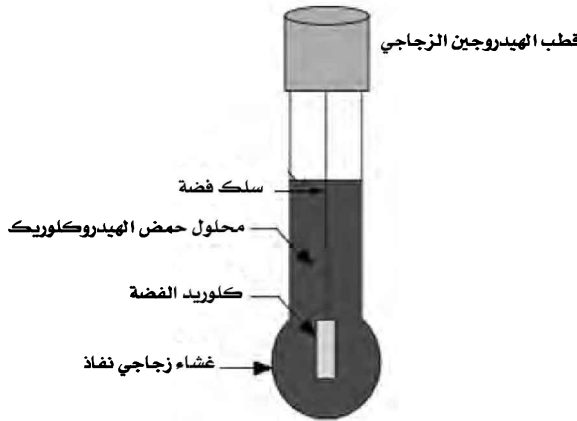
$$E = E_{A_gCl/A_g}^o - 0.0592 \log[Cl^-] + \log \frac{1}{[H^+]_{\text{داخلي}}} - 0.0592 \log[H^+]_{\text{خارجي}}$$

(12 -10)

وحيث إن تركيز أيون الهيدروجين وتركيز أيون الكلوريد وجهد القطب

الداخلي كلها ثابتة يمكن دمجها في الرمز Q:

$$E = Q + 0.0592 \log [H^+]_{\text{خارجي}} \quad (13-10)$$



شكل (10-4) قطب الهيدروجين الزجاجي

ونرمز لهذه الخلية بالتالي:

قطب المرجع || $[H^+]_{\text{خارجي}}$ | $[H^+]_{\text{داخلي}}$ || المرجع الداخلي

$$E = E_{ref} + E_{Ij} \text{ غشاء} + E \text{ (خارجي)} - E_{ref} \text{ (داخلي)} E_{cell}$$

وبما أن جهد القنطرة وجهود الأقطاب المرجعية كلها ثابتة فإن التغير في جهد الخلية سيحصل فقط بسبب التغير في جهد الغشاء (Membrane Potential).

وباستخدام معادلة نيرنست نستطيع إيجاد جهد الغشاء:

$$E_{memb} = E_{asym} - \frac{RT}{ZF} \ln \frac{[H^+]_{داخلي}}{[H^+]_{خارجي}} \quad (14-10)$$

وفي الحالة النموذجية يكون جهد الغشاء صفراً إذا ما تساوى تركيز أيونات الهيدروجين في كل من المحلول الداخلي والمحلول الخارجي. وكذلك إذا كان السطح الداخلي للغشاء مطابقاً تماماً للسطح الخارجي، غير أن السطحين في العادة يكونان مختلفين، لذا فإن E_{asym} تعبر عن الجهد الناتج على الغشاء حتى لو تساوت التراكيز في كلا المحلولين، لهذا يجب أخذ هذا في الحسبان عند حساب الجهد الكلي للخلية. وإذا ما جمعنا كل الثوابت وحولنا اللوغاريتم الطبيعي إلى عشري في المعادلة السابقة فإن جهد الخلية:

$$E_{cell} = K + \frac{0.0592}{Z} \log [H^+]_{outside} \quad (15-10)$$

وإذا أردنا حساب درجة الحموضة $[H^+]$ pH = - log

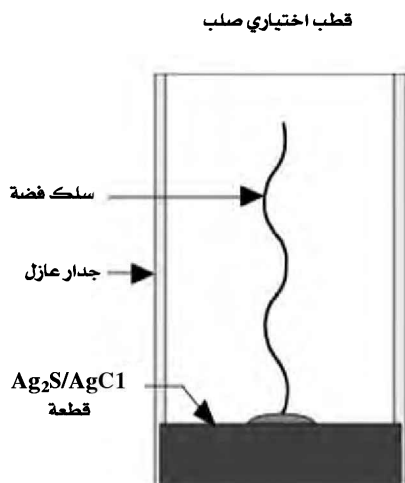
$$pH = \frac{K - E_{cell}}{0.0592 / Z} \quad (16-10)$$

حيث K تعبر عن كل الثوابت. Z عدد الأكسدة للأيون المراد قياسه.

وبالنسبة للقطب الزجاجي فيجب دائماً تخزينه في الماء حتى لا تجف الطبقة المتميئة على سطح القطب، وإذا ما جفت هذه الطبقة فلا بد من تنشيط القطب بغمره في الماء لعدة ساعات، وإذا ما أردت استخدام القطب الزجاجي للقياس في محاليل درجة حموضتها أعلى من pH = 9 فاغمره في محلول منظم لدرجة حموضة تكون عالية.

2. الأقطاب الصلبة:

يختلف هذا النوع من الأقطاب عن الأقطاب الزجاجية في أن الغشاء الزجاجي يستبدل ببلورة صلبة أو براسب يكون الأيون السالب فيه هو الأيون الذي يراد تعيينه. فمثلاً إذا أردنا عمل قطب مختار لأيون الأيوديد I^- فيكون الراسب من أيوديد الفضة AgI يوضع على طبقة داعمة من المطاط السيليكوني (Silicon rubber) والمحلول الداخلي يكون من محلول أيوديد البوتاسيوم KI .



3. الأقطاب الغازية:

تستخدم الأقطاب الغازية لقياس تركيز بعض أنواع الغازات الذائبة في السوائل، أو التي توجد في الحالة الغازية. ويتكون القطب الغازي من غشاء منفذ للغاز المراد تحليله، حيث يمر الغاز ليتفاعل مع محلول داخلي، وينتج عن هذا التفاعل أيون B . ويكون في المحلول الداخلي قطب انتقائي للأيون B ، ويعتمد جهد هذا القطب على تركيز هذا الأيون. فلو أخذنا على سبيل المثال قطب غاز ثاني أكسيد الكربون،

فإن القطب الداخلي هو قطب الزجاج المنتقي لأيون الهيدروجين، والمحلل الداخلي هو محلول بيكربونات الصوديوم. وأما المحلول الذي بداخل قطب الزجاج من الداخل فهو محلول منظم، له درجة حموضة $pH=7$ ، ومشبع بمحلول كلوريد الفضة، أي أن تركيز أيون الهيدروجين ثابت ويساوي 1×10^{-7} مولار. عند وضع القطب الغازي في محلول يحتوي على غاز ثاني أكسيد الكربون CO_2 ، فإن جزيئات هذا الغاز ستمر من خلال مسامات غشاء القطب إلى المحلول الداخلي فيتفاعل غاز CO_2 مع المحلول الداخلي كما يلي:



وثابت الاتزان لهذا التفاعل هو K

$$K = \frac{[H_3O^+]}{[CO_2(aq)]} \quad (18-10)$$

$$K' = \frac{K}{[HCO_3^-]} = \frac{[H_3O^+]}{[CO_2(aq)]}$$

$$[H_3O^+] = K'[CO_2(aq)] \quad (19-10)$$

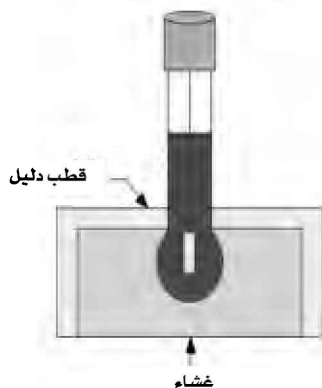
ولكون أيون الهيدرونيوم يؤثر في جهد قطب الزجاج الداخلي فسيصبح جهد هذا القطب:

$$E = Q + 0.0592 \log (K'[CO_2(aq)]) \quad (20-10)$$

حيث Q هي الثوابت التي مرت في حالة قطب الزجاج، وبدمج K' مع Q فإن معادلة جهد قطب الغاز تصبح :

$$E = Q' + 0.0592 \log [CO_2(aq)] \quad (21-10)$$

قطب كاشف الغاز



شكل (10-6) قطب مختار لغاز ثاني أكسيد الكربون

8-10 الطرق الجهدية - الأجهزة والتطبيقات:

تُعدُّ الطرق الجهدية من أقدم الطرق المتبعة في التحليل الكهروكيميائي، وتتميز هذه الطرق بسهولة إجرائها، وقلة تكاليف الأجهزة المستخدمة. كما أن الأقطاب المستخدمة لها عدة مميزات، أهمها أن هذه الأقطاب لا تتأثر بلون المحلول ولا بكونه متعكراً، كما أن هذه الأقطاب لا تؤثر كيميائياً في المواد المراد تحليلها. وباختيار أنواع معينة يمكن تحليل العديد من الأيونات والمواد بسهولة. والطرق الجهدية تنقسم إلى قسمين هما:

1-8-10 طرق قياس الجهد المباشرة:

لسهولة هذه الطريقة فإنها تستخدم على نطاق واسع للمراقبة المستمرة لتراكيز العديد من المنتجات الصناعية أو الطبيعية. يعتمد هذا النوع من الطرق الجهدية على مقارنة جهد قطب الدليل بعد غمره في محلول العينة، بجهد هذا القطب عند غمره في محلول قياسي للمادة المراد تحليلها. فعند غمر القطب الدليل والقطب المرجع في محلول قياسي A، فإن فرق الجهد بين قطب الدليل والقطب المرجع يعبر عنه بالعلاقة التالية:

$$\Delta E_{meas} = Q + \frac{0.0592}{Z_A} \log[A] - E_{ref} + E_j \quad (22-10)$$

حيث Q ثابت تم تعريفه سابقاً، Z_A تعبر عن شحنة الأيون المراد تحليله E_{ref} هي جهد القطب المرجع، E_j عبارة عن الجهد الناتج من القنطرة الملحقة وباستبدال $\log[A]$ بـ pA حيث:

$$pA = -\log[A]$$

$$pA = \frac{(Q + E_j - E_{ref}) - \Delta E_{meas}}{0.0592 / Z_A} = \frac{K - \Delta E_{meas}}{0.0592 / Z_A} \quad (23-10)$$

وحيث إن

$$K = Q + E_j - E_{ref}$$

فعند غمر القطبين في المحلول القياسي المعروف التركيز وتعيين فرق الجهد ΔE_{meas} يمكن تعيين الثابت K. وعند غمر القطبين في محلول العينة وقياس فرق الجهد وبالتعويض عن K بالقيمة المعينة أعلاه يمكن تعيين تركيز أيون المادة المراد تحليلها.

مثال: عينة من الموز أريد معرفة تركيز البوتاسيوم فيها. أخذ منها 20.0 جرام وأضيف إليها 200 مل ماء، وتم رجها لعدة دقائق ثم تم ترشيحها ووضع الراشح في دورق زجاجي سعة 250 مل، ثم أخذ جزء من هذه العينة ووضع في خلية القياس المحتوية على قطب اختياري لأيون البوتاسيوم والقطب المرجع، وكان الجهد الناتج 0.090 فولت. ثم تم وضع الأقطاب في محلول قياسي مع البوتاسيوم تركيزه 4.35×10^{-2} مولار فأعطى جهداً مقداره 0.120 فولت. احسب نسبة أيون البوتاسيوم في عينة الموز.

الحل:

$$pK^+ = \frac{K - \Delta E_{meas}}{0.0592 / Z_A}$$

$$-\log(4.35 \times 10^{-2}) = \frac{K - 0.12}{0.0592/+1}$$

$$K = 0.201$$

بتعويض قيمة K

$$pK^+ = \frac{0.201 - 0.090}{0.0592/+1} = 1.88$$

تركيز أيون البوتاسيوم = 1.3×10^{-2} مولار

وزن

$$K^+ = 1.3 \times 10^{-2} \text{ mol/L} \times 23.0 \text{ g/mol} (0.25 \text{ L}) = 7.5 \times 10^{-2} \text{ g}$$

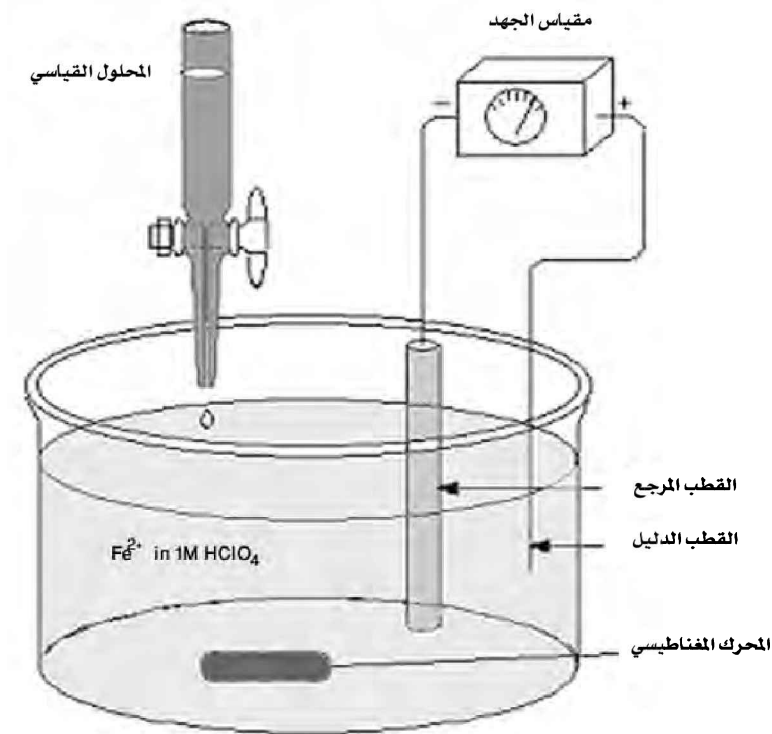
$$0.38\% = 100 \times 7.5 \times 10^{-2} \text{ g} / 20.0 \text{ g} = \text{وزن العينة} / \text{وزن K}$$

المنحنى القياسي: في الطرق الجهدية المباشرة يتم عادة تحضير محاليل قياسية مختلفة التراكيز، ويقرأ الجهد لكل واحد من هذه المحاليل. ثم يتم عمل المنحنى القياسي برسم الجهد كمحور صادي ولوغاريتم تركيز الأيون كمحور سيني ثم يغمز القطبان في محلول العينة المراد تحليلها ويتم تعيين الجهد. ومن المنحنى القياسي يمكن تعيين تركيز الأيون المراد تحليله في العينة بعد قياس فرق الجهد.

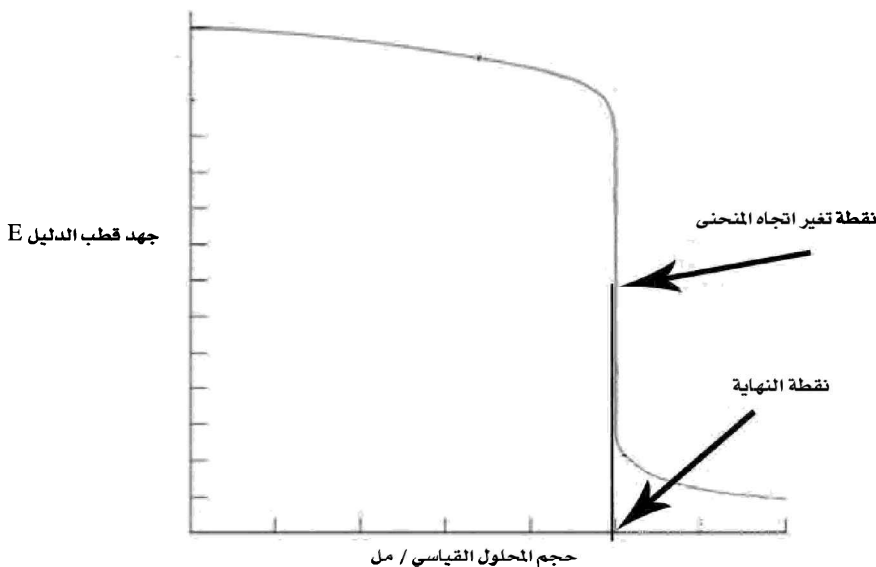
2-8-10 المعايير الجهدية:

تعتمد هذه الطرق على اختيار قطب دليل مناسب للتفاعل الذي سيحدث في الخلية، ويوصل هذا القطب بجهاز مقياس الجهد. ثم يوصل القطب المرجع بالطرف الآخر لجهاز مقياس الجهد. ويستخدم المحرك المغناطيسي لتحريك المحلول بالخلية ويوضع المحلول المعايير في السحاحة. وتبدأ عملية المعايرة بوضع محلول العينة في الخلية وإضافة كل المواد المطلوبة مثل المحلول الإلكتروليتي المساند، ثم تتم إضافة أحجام معينة من السحاحة المحتوية على المحلول المعايير، وبعد كل إضافة يقرأ الجهد. ويجب تقليل الحجم المضاف من السحاحة عندما يصبح التغير في الجهد

كبيراً إذ في هذه الحالة يفضل أن تكون الكمية المضافة على شكل نقط، ثم يتم رسم منحنى المعايرة برسم الجهد E كمحور صادي والحجم المضاف من السحاحة كمحور سيني. ومن هذا المنحنى يتم تعيين نقطة النهاية.



شكل (7-10) جهاز المعايرة بالطريقة الجهدية



شكل (8-10) منحنى المعايرة لطريقة قياس الجهد وتحديد نقطة النهاية

ويمكن تقسيم أنواع المعايرات الجهدية إلى نوعين رئيسيين يستخدم كل نوع قطب دليل مناسباً، وهذه الأنواع هي:

1. معايرات الاندماج الأيوني وتشمل ما يلي:

معايرة الأحماض والقواعد، ويستخدم فيها عادة قطب الزجاج أو قطب الأنثيمون، وتسمى أيضاً معايرات pH. ففي هذا النوع من المعايرة يتم تتبع التغير في تركيز أيون الهيدروجين $[H^+]$ ، $pH = -\log[H^+]$. والتغير في درجة الحموضة pH يمكن تتبعه باستخدام قطب الهيدروجين الزجاجي مدمج معه القطب المرجع مثل قطب الكالوميل، حيث يمكن معايرة الأحماض القوية والضعيفة بمحلول قاعدي قياسي في المحاليل المائية، وكذلك يمكن معايرة القواعد بمحاليل أحماض قياسية، حيث يمكن قياس الـ pH بعد كل إضافة من السحاحة. ثم يتم رسم الـ pH كمحور صادي مع الحجم المضاف من السحاحة كمحور سيني ويرسم المنحنى.

ومن النقطة التي يغير فيها المنحنى اتجاهه، وتقع في منتصف الجزء الحاد نستطيع تعيين نقطة النهاية. ومن ثمَّ تعيين تركيز المحلول المراد تحليله.

معايير الترسيب: في هذا النوع من المعايير يستخدم القطب الدليل الذي يستجيب للتغير في تركيز الأيون مثل أيون الكالوريد Cl^- ، Br^- ، I^- ، وكما مر معنا فإن الأقطاب المعدنية من النوع الثاني هي التي تستخدم في مثل هذا النوع من المعايير مثل قطب الفضة الذي يستجيب لتركيز Cl^- ، Br^- ، I^- .

معايرة المعقدات وتشمل هذه معايرة المعقدات والكلاييات وتستخدم أقطاب البلاتين المملغة كأقطاب دليلية.

2. معايير الأكسدة والاختزال:

ويستخدم في هذا النوع من المعايير أقطاب الذهب أو البلاتين، ويتم فيها استخدام القطب الدليل والقطب المرجع، ويتم قياس جهد قطب الدليل بالنسبة للقطب المرجع بعد كل إضافة من المحلول القياسي الموجود بالسحاحة. ثم يتم رسم الجهد المقاس كمحور صادي والحجم المضاف كمحور سيني. ومن نقطة تغير اتجاه منحنى المعايرة يتم تعيين نقطة النهاية، ومن الحجم عند هذه النقطة يمكن تعيين تركيز المحلول المراد تحليله من العلاقة $V_1C_1 = V_2C_2$.

10- 9 مسائل على الطرق الجهدية:

1. ما العلاقة بين جهد القطب الدليل بالنسبة لجهد القطب المرجع وتركيز المادة تحليلها بالطريقة الجهدية؟

2. اذكر أنواع الأقطاب الدليلة وأعط مثلاً على كل نوع.

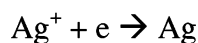
3. ما الأشياء المطلوبة لعمل معايرة جهدية؟ وما هو شكل المنحنى الناتج من المعايرة الجهدية؟ وكيف يتم تعيين نقطة النهاية من هذا المنحنى؟

4. احسب الجهد عند نقطة النهاية عند معايرة 50.0 مل من 0.100 مولار من أيون الحديد الثنائي Fe^{2+} في وسط 0.500 مولار حمض الكبريتيك بمحلول البرمنجنات ذي التركيز 0.0200 مولار.

$$E^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0.771 V, E^{\circ}_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1.51 V$$

5. بين كيفية تعيين معامل الاختيار (Selectivity Factor) في الأقطاب الغشائية.

6. عينة من الثيوسبانات تمت معايرتها بمحلول الفضة Ag^+ وكان الجهد عند نقطة النهاية = 0.202 فولت مقارنة بقطب الكالوميل ذي الجهد 0.242 فولت، احسب الجهد القياسي للفضة.



إذا كان:

$$1.0 \times 10^{-12} = K_{sp} AgSCN$$

7. إذا تم غمر قطب الزجاج الهيدروجيني وقطب الكالوميل المشبع في محلول منظم للحموضة (buffer) له درجة حموضة $pH=3.56$ وكان الجهد للقطب الزجاج = $-0.111V$ ، وعند غمر هذين القطبين في محلول مجهول درجة الحموضة، كان جهد القطب الزجاجي -0.041 فولت. احسب درجة حموضة pH للمحلول المجهول.

8. إذا تم غمر القطب الزجاجي والقطب المرجع في محلول منظم درجة حموضته $pH=8.0$ ، وكان الجهد الناتج يساوي 133 مل فولت، فاحسب الجهد الناتج إذا تمت زيادة درجة حموضة المحلول المنظم إلى $pH=9.0$.

9. عينة من الماء حجمها 5.0 مل تم تثبيت درجة حموضتها عند $pH=5.0$ ثم تم غمر قطب دليل الرصاص وقطب مرجع في هذه العينة، وكان الجهد الناتج

هو 0.118- فولت، وبعد إضافة 5.0 مل من محلول قياسي لأيون الرصاص Pb^{2+} ذي التركيز 6.0×10^{-3} مولار. احسب تركيز الرصاص في عينة الماء.

10. تم غمر أيون مختار لنترات في محلول نترات البوتاسيوم ذي التركيز 1.64×10^{-4} مولار، وكان جهد القطب 0.017 فولت، تمت إضافة نترات البوتاسيوم للمحلول ليصبح تركيز أيون النترات 4.76×10^{-2} مولار دون تغيير في الحجم، فأصبح جهد القطب 0.049- فولت. احسب اختيارية القطب لأيون النترات.

الفصل الحادي عشر

طرق التحليل الإلكتروليتية

يستخدم في هذا النوع من الطرق الخلية الإلكتروليتية، ففي هذه الخلية يمر تيار من مصدر خارجي، ومرور التيار في هذه الخلية سيؤدي إلى ظهور مفاهيم جديدة غير معروفة في الخلية الجلفانية. ومن بين المفاهيم التي تظهر عند مرور التيار في الخلية ما يلي:

1-11 الجهد الأومي؛

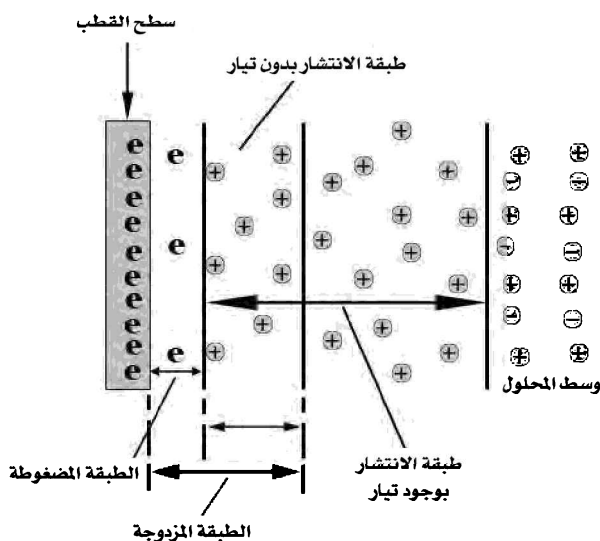
وينشأ هذا الجهد عند مرور التيار في الخلية، حيث إن مكونات الخلية تعمل على مقاومة مرور التيار بداخلها. وهذه المقاومة تؤثر في جهد الخلية الكلي، لذا لا بد من زيادة في الجهد المار في الخلية من أجل التغلب على هذه المقاومة، ويطلق على الجهد الأومي (ir drop). وهو عبارة عن حاصل ضرب مقاومة الخلية في شدة التيار المار بهذه الخلية، ويظهر تأثير هذا الجهد عند كتابة جهد الخلية الكلي، حيث يطرح الجهد الأومي من مكونات جهد الخلية كما يظهر في المعادلة التالية:

$$E_{\text{cell}} = E_c - E_a - ir \quad (1-11)$$

2-11 الاستقطاب (Polarization)؛

عند مرور التيار الكهربائي في القطب يقال إن هذا القطب قد استقطب، ويعني هذا الاستقطاب أن جهد هذا القطب قد تغير واكتسب قيمة مختلفة عن تلك التي يكتسبها في حالة عدم الاستقطاب. أو بمعنى آخر في حالة عدم مرور تيار في هذا القطب. ولنبدأ بالخلية الجلفانية إذ إن هناك قطباً في المحلول الإلكتروليتي، وأحد هذه الأقطاب يكون مصعداً وأما الآخر فهو المهبط، وتتكون بمحاذاة كل قطب طبقة مزدوجة تتكون من جزأين: يسمى الجزء الأول الطبقة المضغوطة (Compact layer)، وهذه سمكها بالميكروميتر، ويتم عبر هذه الطبقة تبادل

الإلكترونات بين الأيونات التي في المحلول وبين سطح القطب، وتلي هذه الطبقة طبقة أخرى أكثر سمكاً، وتسمى طبقة الانتشار (diffuse layer) وفي هذه الطبقة تترتب الأيونات متجهة نحو القطب، حتى إذا ما وصلت إلى سطح الطبقة المضغوطة فسيتم تبادل الإلكترونات بين هذه الأيونات وبين سطح القطب عبر الطبقة المضغوطة. وعند الوصول لحالة الاتزان أي عندما يكون معدل الأيونات المتجهة نحو القطب مساوياً لمعدل النواتج المغادرة لسطح القطب يتكون هنا تيار يسمى تيار الانتشار i_d . وجهد القطب عند حالة الاتزان هذه يسمى جهد الاتزان E_{eq} . وفي حالة الخلية الإلكتروليتية حيث يمر التيار من المصدر الخارجي، فإن كل قطب في هذه الخلية يُعدُّ مستقطباً. وعلى هذا الأساس يمكن تعريف الاستقطاب بأنه مرور تيار في القطب. ونتيجة لمرور التيار فإن سمك طبقة الانتشار المذكورة أعلاه يزداد بشكل ملحوظ، ومن ثمَّ يزداد عدد الأيونات التي توجد في هذه الطبقة التي تسمى طبقة الانتشار المستفيض (Diffusion layer) كما هو موضح في الشكل (1-11). وكنتيجة لذلك تتكون ظاهرة فوق الجهد (Over voltage)، وفوق الجهد هذا يؤدي إلى تغيير في جهد القطب عن قيمته في حالة الاتزان E_{eq} .



شكل (1-11) الطبقة المزدوجة في حالة الاستقطاب وعدم الاستقطاب

وعلى هذا الأساس فإن فوق الجهد يمثل الفرق بين جهد القطب عند مرور تيار فيه عن جهد هذا القطب في حالة عدم مرور تيار.

فوق الجهد = جهد القطب المستقطب - جهد القطب العادي

$$\eta = E' - E_{eq} \quad (2-11)$$

وإذا كان القطب المستقطب مصعداً فإن جهده سيكون أعلى من قيمة جهده في حالة الاتزان، وعلى العكس فإن كان القطب المستقطب مهبطاً فإن جهده يكون أقل منه في حالة الاتزان. ويمكن التعبير عن نوعين من الاستقطاب هما:

1-2-11 الاستقطاب التركيزي (Concentration polarization):

ويحدث هذا عند نقصان معدل انتشار الأيونات في طبقة الانتشار المستفيض، فيقل بذلك معدل وصولها إلى سطح القطب، كما أن معدل انتشار المواد المتفاعلة من سطح القطب إلى وسط المحلول سيتغير، وهذا الاختلاف في تراكيز كل من المواد المتفاعلة والمواد الناتجة سيؤدي إلى تغير في جهد القطب حسب معادلة نيرنست.

2-2-11 الاستقطاب التنشيطي (Activation Polarization):

وينشأ هذا الاستقطاب من بطء انتقال الإلكترونات عبر الطبقة المضغوطة، وتجدر الإشارة هنا إلى أنه في حالة سرعة تبادل الإلكترونات بين الأيونات في المحلول وسط القطب، فإن التفاعل يُعدُّ عكسياً (Reversible) ويكون فوق الجهد التنشيطي في هذه الحالة قريباً من الصفر، أما في حالة بطء تبادل الإلكترونات عبر الطبقة المضغوطة فيزداد فوق الجهد، ويصبح التفاعل غير عكسي (Irreversible). وقد يكون مصدر هذا النوع من الاستقطاب من طبيعة التفاعل نفسه أو من ادمصاص بعض المواد على سطح القطب، وهذا بدوره يؤدي إلى بطء تبادل الإلكترونات بين الأيونات وسط القطب، وفي مثل هذه الحالة يجب تنظيف سطح القطب كاملاً لتقليل فوق الجهد التنشيطي.

3-11 قياس التيار:

تتطلب بعض الطرق الإلكتروليتيكية قياس التيار المصاحب للتفاعل الكهروكيميائي. ومن بين الأجهزة المستخدمة في قياس التيار يُعدُّ الجلفانوميتر أكثرها استعمالاً. كما أنه يمكن استخدام مقياس الجهد في تعيين التيارات الصغيرة. وفي هذا الجهاز يمرر التيار الناتج عبر مقاومة قياسية ومن قراءة مقياس الجهد وقيمة المقاومة المستخدمة نستطيع تعيين كمية التيار من قانون أوم حيث:

$$i = \frac{E}{R} \quad (3-11)$$

4-11 قياس كمية الكهرباء:

إن مرور التيار ذي الشدة i ولمدة زمن t ثانية تنتج عنه كمية من الكهرباء تقاس عادة بالكولم Q ومن العلاقة التالية:

$$Q = i \times t \quad (4-11)$$

يمكن حساب كمية الكهرباء المطلوبة لأكسدة أو اختزال مقدار معين من المادة التي تتأكسد أو تختزل على سطح القطب.

والأجهزة الحديثة مزودة بجهاز تكامل (Integrator) يعطي مباشرة كمية الكهرباء التي استخدمت في الأكسدة أو الاختزال وفق العلاقة التالية:

$$Q = \int_0^t i dt \quad (5-11)$$

5-11 مثبت الجهد (Potentiostat):

إن معظم أجهزة التحليل الإلكتروليتيكي مزودة بجهاز مثبت الجهد Potentiostat، وتقوم هذه بتنظيم وقياس الجهد في أثناء استخدامها في الخلية الإلكتروليتيكية، حيث إنها تحتفظ بالجهد بين القطب العامل والقطب المرجع عند مستوى معين، ثم تقوم بتنظيم هذا الجهد عبر الخلية وذلك بالاستجابة لأي تغير في مقاومة الخلية، وتقوم

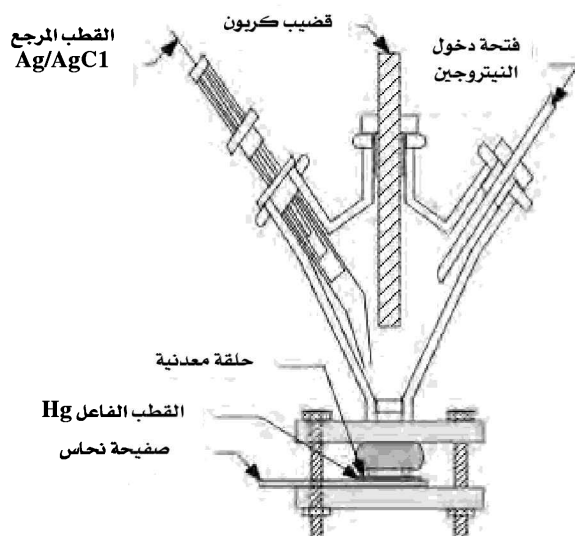
تبعاً لذلك بتغيير التيار المار في الخلية من المصدر الخارجي. وحسب قانون أوم فإن المقاومة العالية ستؤدي إلى انخفاض التيار، كما أن المقاومة المنخفضة تعمل على ازدياد التيار، وبهذا الجهاز يمكن التحكم في الجهد بين القطب العامل والقطب المرجع، وقياس التيار المار بين القطب العامل والقطب المساعد، حيث إن الخلية الإلكتروليتية يمكن فيها استخدام القطب المساعد للعمل على مرور التيار بين هذا القطب والقطب العامل وعدم مروره في القطب المرجع حتى لا يصبح مستقطباً.

6-11 الفولتامترية:

تستخدم الفولتامترية للتحليل الوصفي والكمي للعديد من المركبات الجزيئية والأيونات التي تشارك في تفاعل كهروكيميائي يحدث على سطح القطب العامل. وفي هذه الطريقة، يتم غمر قطبين أو ثلاثة أقطاب في المحلول المراد تحليله، ويتم تغيير جهد القطب العامل بانتظام بالنسبة إلى جهد القطب المرجع. إن المادة المراد تحليلها تتفاعل كهروكيميائياً على سطح القطب العامل (Working electrode)، وعادة يستخدم قطب ثالث ويسمى القطب المساعد (Auxiliary electrode) لحمل التيار داخل المحلول، حيث يتم انتقال التيار بين القطب العامل والقطب المساعد لكي لا يمر التيار في القطب المرجع، ويتم التحكم في الجهد بين القطب العامل والقطب المرجع.

وهناك أنواع من الفولتامترية تختلف في الطريقة التي يتم بها تغيير جهد القطب العامل، فالبولاروغرافيا مثلاً يكون القطب العامل من الزئبق، حيث يتم تساقط قطرات من الزئبق وفق برنامج يتحكم في زمن تكون وسقوط كل قطرة. ويُعدُّ سطح قطرة الزئبق هو القطب العامل، ويتم تغيير الجهد على هذا السطح، وفي حالة استخدام جهد ثابت (dc potential) تتم زيادة هذا الجهد بانتظام مع مرور الزمن، وتسمى هذه الطريقة البولاروغرافيا ذات الجهد الخطي (Linear Sweep voltammeter). وتبدأ هذه الطريقة باستعمال جهد قليل القيمة ثم

يتم تغيير هذا الجهد في الجهة التي يتوقع أن يحدث فيها تفاعل كهروكيميائي. ففي حالة الاختزال يتم تغيير الجهد إلى الجهة السالبة، أما في حالة الأكسدة فيزداد جهد القطب العامل تدريجياً. وعند وصول جهد القطب إلى قيمة معينة يتم اختزال أو تأكسد المادة المراد تحليلها ومن ثم يحدث انتقال الإلكترونات، أو بمعنى آخر يسري تيار فرداي (Faradaic current). وتعتمد قيمة هذا التيار على تركيز المادة الموجودة في المحلول. ففي حالة الاختزال تنتقل الإلكترونات من القطب العامل إلى المادة المراد تحليلها، أما في حالة الأكسدة فإن الإلكترونات تنتقل من المادة إلى القطب العامل. ويرسم التيار الناتج مع الجهد المستخدم نحصل على منحنى يسمى بالفولتاموغرام. والشكل الآتي يبين الخلية المستخدمة في الطرق الفولتاميتريّة، حيث يضاف للخلية الإلكتروليت المساعد والمادة المراد تحليلها ثم تدخل الأقطاب الثلاثة وتوصل بمثبت الجهد. وتصلح هذه الخلية لإجراء البولاروغرافية إذا ما استخدم قطب الزئبق المتساقط، ويكون هو القطب العامل في الخلية، كما أنه يمكن استبدال هذا القطب بأي قطب عامل آخر لإجراء العديد من الطرق الفولتاميتريّة.



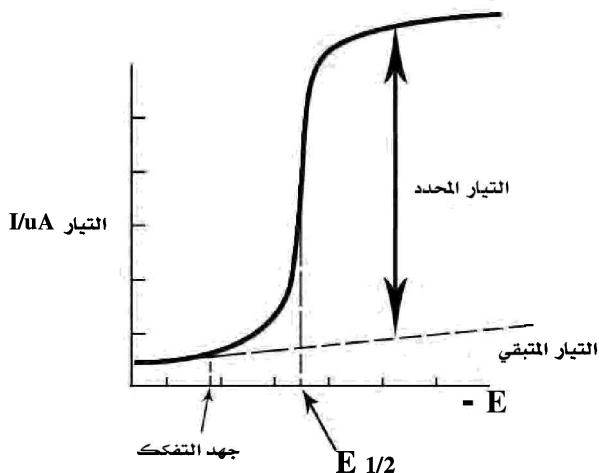
شكل (2-11) الخلية المستخدمة في الطرق الفولتاميتريّة

11-6-1 البولاروغرافي:

تُعَدُّ هذه الطريقة من أول طرق التحليل الإلكتروليتية، حيث قام الباحث التشيكوسلوفاكي هيروفسكي باكتشاف هذه الطريقة، ويستخدم في هذه الطريقة قطب الزئبق المتساقط على هيئة نقط تتساقط من طرف أنبوبة زجاجية شعرية طولها نحو 15 سم وقطرها الداخلي 0.05 ملم. وميزة هذا القطب أن سطحه دائماً يكون نشطاً، وأن الزئبق يكون مملغماً مع كثير من المعادن. يضاف إلى الخلية التي تحتوي على قطب الزئبق القطب المرجع والقطب المساعد، ثم يضاف المحلول الإلكتروليتي المساعد والحجم من المحلول المراد تحليله. ثم يمرر غاز النيتروجين بداخل المحلول لطرد الأكسجين الذائب، إذ إن الأكسجين لو بقي في المحلول سيؤدي إلى تداخلات في عملية التحليل، ثم بعد ذلك يمرر الجهد بين قطب الزئبق الذي يُعَدُّ القطب العامل (working) والقطب المرجع. ويتم تغيير هذا الجهد بالاتجاه السالب مبتدئاً من القيمة صفر إلى 1.0 - فولت. وسيسري التيار بين قطب الزئبق والقطب المساعد وبقياس التيار ورسمه كمحور صادي مع قيمة الجهد المتغير لقطب الزئبق كمحور سيني يتم الحصول على البولاروجرام (Polarogram). ومن هذا المنحنى يمكن تعيين $E_{1/2}$ الذي يستخدم في عملية التحليل الكيفي، حيث إن قيمة $E_{1/2}$ تُعَدُّ مميزة لأيون معين إذا ما استخدمت الظروف نفسها والمحلول الإلكتروليتي المساند نفسه، كما أن التحليل الكمي يتم بتعيين تركيز الأيون المطلوب باستخدام معادلة الكوفك (Ilkovic equation) :

$$i_d = 607nD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}C \quad (6-11)$$

حيث i_d تعتبر عن تيار الانتشار، n عدد الإلكترونات المشتركة في التأكسد أو الاختزال، D هي معامل الانتشار، m عبارة عن معدل سريان الزئبق بالمغم/ثانية، t هي زمن سقوط القطرة في الثانية، C هي تركيز الأيون المراد تحليله. والشكل (3-11) يبين البولاروجرام الناتج من اختزال أيون الخارصين في محلول حمض الهيدروكلوريك.



شكل (11-3) البولاروجرام

يلاحظ من البولاروجرام وجود التيار المتبقي الذي يسري عادة حتى في غياب المادة المراد تحليلها. وينشأ هذا التيار من الشحنات التي على سطح القطب التي تقابلها في المحلول. وعند الوصول إلى الجهد الذي تبدأ عنده المادة بالتفاعل يبدأ التيار بالازدياد إلى أن يصل إلى أعلى قيمة، ثم يثبت بعدها. وهذا التيار يسمى تيار الانتشار، وتعتمد قيمته على تركيز المادة المراد تحليلها.

المنحنى القياسي:

تتم عملية التحليل بتحضير محاليل قياسية من الأيون المراد تحليله، ثم يعين تيار الانتشار لكل من هذه المحاليل ويتم رسم التيار كمحور صادي وتركيز المحاليل كمحور سيني فينشأ بذلك المنحنى القياسي، ثم يوضع المحلول المجهول في الخلية، ويتم تعيين تيار الانتشار لهذا المحلول، ومن المنحنى القياسي يتم تعيين تركيز الأيون في المحلول المجهول.

تستخدم تقنية البولاروغراف في تعيين العديد من كل من المواد غير العضوية والمواد العضوية التي قد تختزل أو تتأكسد على سطح قطب الزئبق. فأيونات المعادن الموجبة مثل Zn^{2+} ، Cu^{2+} ، Cd^{2+} يتم اختزالها على سطح قطب الزئبق ومن ثم

يمكن تعيينها بواسطة هذه الطريقة، وهناك العديد من المجاميع العضوية مثل $N=N$ ، $C=O$ ، $C=C$ يمكن اختزالها على سطح قطب الزئبق، ومن ثمَّ يمكن تعيين المركبات المحتوية على هذه المجاميع بواسطة البولاروغرافيا.

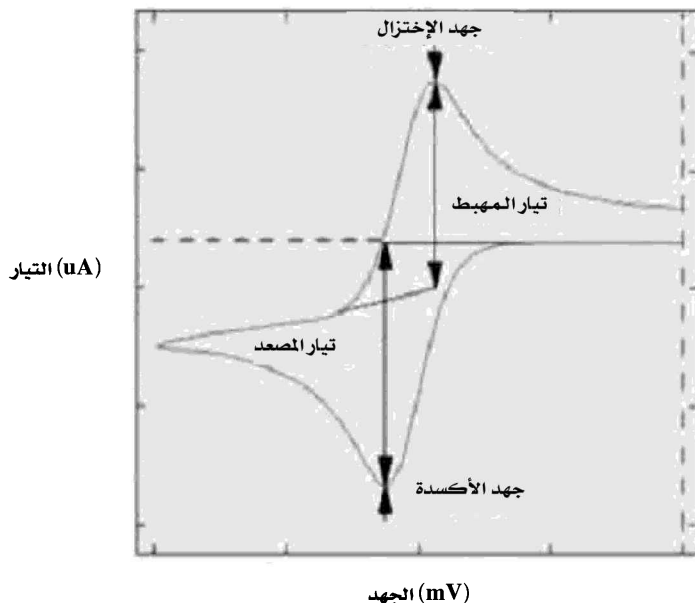
وفي الفولتامتري ذات التيار المتردد (ac) يتم استقطاب القطب الفاعل بجهد متردد ويتم قياس التيار المتعلق بالجهد المتردد ويرسم هذا التيار مع الجهد الثابت، وحيث إن سريان التيار المتردد يقتضي أن يحدث التفاعل الكهروكيميائي في الاتجاه الأمامي وفي الاتجاه المعاكس، وعادة تستخدم فولتامتري التيار المتردد في دراسة مدى انعكاسية التفاعل الكيميائي.

وهناك طريقة الفولتامتري النبضي التفاضلي (Differential pulse voltammetry)، حيث يتغير الجهد الثابت الواقع على قطرة الزئبق باستمرار، وفي الربع الأخير من تكون القطرة يتم تعريض القطب الفاعل لنبضات جهدية مترددة لكنها متساوية في مقدار الجهد، ويتم قياس التيار مرتين مع كل قطرة مرة قبل إرسال النبضة ومرة بعد انتهاء النبضة، وبذلك تنقص قيمة التيار المتبقي مما يساعد على تعيين تراكيز قليلة جداً.

2-6-11 الفولتامتري الحلقية (Cyclic Voltammetry) :

يتم في هذا النوع من الفولتامتري تعريض القطب العامل إلى جهد باتجاه معين، ثم عند الوصول إلى أعلى قيمة له، يتم بعدها عكس اتجاه الجهد. فمثلاً إذا كان اتجاه الجهد بالسالب يعكس اتجاهه نحو الموجب. ولهذه التقنية فائدة، حيث يتم اختزال المادة في أثناء تغير الجهد المستخدم للتفاعل الأمامي forward، وعند تغيير اتجاه الجهد ليعمل في الاتجاه المعاكس، فإن المادة التي تم اختزالها في المرحلة الأولى ستتم أكسدتها في المرحلة الثانية عند عكس اتجاه الجهد. وللفالتميتري الحلقية أهمية في التعرف على مدى انعكاسية التفاعل الكهروكيميائي، فمن

الفولتاموجرام نستطيع معرفة انعكاسية التفاعل. والشكل الآتي يبين فولتاموجرام حلقي لتفاعل تام الانعكاسية.



شكل (4-11) الفولتاموجرام الحلقي

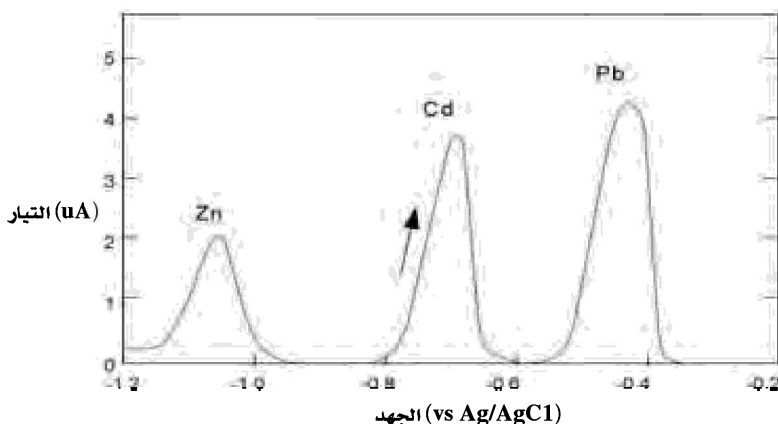
يمثل هذا الشكل ناتج الفولتاميتري الحلقية، عند بدء التجربة يحتوي المحلول الذي في الخلية على الشكل المؤكسد من المادة (O) ولا يوجد تحول إلى (R). ومع تغيير جهد القطب العامل والاقتراب من جهد الاختزال للمادة المراد تحليلها فإن التيار المهبطي يزداد أسياً مع الجهد المستخدم. وعند تحول $R \leftarrow O$ يحدث تدرج في التراكيز لكل من O، R في أثناء عملية القياس. ونتيجة للتدرج في التراكيز تظهر عملية انتشار الأيونات نحو الأقطاب الملائمة، ويبدأ تفاعل فرادي، حيث تختزل الأيونات الموجودة، ويزيد التيار المهبطي ليصل إلى القيمة القصوى، ثم يعكس اتجاه الجهد وتبدأ عملية التأكسد ويزيد التيار المصعدي ليصل إلى أقصى قيمة له، ثم يبدأ بالتناقص. وتكمن الاستفادة من قيم التيارات في عملية التحليل الكمي، حيث يمكن عمل منحنى قياسي من محاليل قياسية، ثم يقاس تيار العينة

إن كان تياراً مهبطياً أو مصعدياً، ومن المنحنى القياسي يمكن تعيين تركيز الماد المطلوبة في العينة المراد تحليلها.

11-6-3 طرق الفولتامترية النزعي (Stripping Analysis)؛

تتكون عملية الفولتامترية النزعي من خطوتين، يتم في الخطوة الأولى ترسيب المادة من المحلول المتحرك على سطح القطب العامل مثل قطب الزئبق، بعد تثبيت جهد القطب عند قيمة مميزة لهذه المادة. وبعد مدة معينة من الزمن حيث تنتهي عملية الترسيب وتقف عملية التحريك، تبدأ الخطوة الثانية وهي عملية النزع. وهناك نوعان من الفولتامترية النزعي هما النزعي المصعدي (Anodic stripping)، والنزعي المهبطي (Cathodic Stripping). ففي النزعي المصعدي يتم اختزال الأيونات على سطح المهبط، ويثبت جهده مثلاً عند 1.0- فولت. وبعد اكتمال عملية الاختزال وترسب الأيونات كذرات مكونة مملغماً مع الزئبق يترك المحلول ليصل إلى حالة الاتزان، ثم تبدأ عملية الأكسدة حيث يتم تغيير الجهد من 1.0- فولت إلى 0.0 فولت، وعند وصول الجهد إلى القيمة التي عندها يتأكسد المعدن تتم عملية الأكسدة، وتزداد قيمة التيار لتصل إلى أعلى قيمة لها. ويسمى هذا التيار المصعدي. والنزعي المصعدي يستخدم عادة في تحليل أيونات المعادن مثل Pb^{2+} ، Cd^{2+} ، Cu^{2+} ، Zn^{2+} . وفي حالة النزع المهبطي، تتم أولاً أكسدة الأيونات السالبة مثل Cl^- على سطح القطب عند جهد معين، ثم يتم عكس هذا الجهد ليتغير في الاتجاه السالب، حيث يعمل القطب في هذه الحالة كمهبط يتم عليه اختزال الأيونات التي كانت قد تأكسدت على سطحه. وفي أثناء تغيير الجهد يلاحظ أن تيار الاختزال قد وصل إلى أعلى قيمة له عند جهد يُعدُّ مميزاً للأيون قيد الدراسة، ويستخدم هذا الجهد في عملية التحليل الكيفي، إذ إن قيمته تُعدُّ مميزة للأيون، عند الظروف نفسها كنوع المحلول الإلكتروليتي ونوع القطب المرجع وغيرهما. أما قيمة التيار فتستخدم في التحليل الكمي، إذ يتم تحضير محاليل قياسية، ويقاس التيار لكل من هذه المحاليل، ثم ترسم قيمة التيار كمحور صادي والتركيز كمحور سيني. ثم توضع

العينة في الخلية ويقاس التيار الناتج، ومن قيمة هذا التيار يتم تعيين تركيز الأيون المطلوب من المنحنى العياري. والشكل (11-5) يبين المنحنى الناتج، حيث يمكن تمييز جهد الاختزال والتيار المصعدي.



شكل (11-5) منحنى النزع المصعدي لعينة تحتوي أيونات الخارصين والكاديوم والرصاص

11-6-4 الكولوميترى (Coulometry):

هي عبارة عن طريقة للتحليل الكهروكيميائي تستخدم لمعرفة تركيز مادة موجودة في المحلول عن طريق تحويل هذه المادة بالكامل من حالة أكسدة إلى حالة أكسدة أخرى؛ أي أن عدد التأكسد لهذه المادة سيتغير، فمثلاً Fe^{2+} يمكن عن طريق أكسدته أن يتحول إلى Fe^{3+} .

والكولوميترى مثل عملية الترسيب الوزني لا تحتاج إلى محاليل قياسية، ولا إلى عمل منحنى عياري، ويستخدم في هذه الطريقة مصدر للتيار الثابت يعطي كمية معينة من الشحنات. ومعلوم أن 1 مول من الإلكترونات = 96485 كولم، ويدعى بالفرداي، لذا تستخدم هذه الطريقة في تفاعلات الأكسدة والاختزال. ويتم التفاعل على سطح القطب العامل بتثبيت جهد القطب العامل، وباستخدام جهاز معين تقاس الكهرباء المارة. وبتطبيق العلاقة:

$$Q = It \quad (7-11)$$

حيث Q كمية الكهرباء بالكولوم، I شدة التيار، t هو الزمن بالثانية ويمثل زمن مرور التيار.

وعادة ما تتم عملية المعايرة بالكولوميتري عن طريق توليد المادة المتفاعلة كهربائياً مثل استخدام تركيز عال من محلول الأيوديد I^- . وبأكسدة هذا الأيون ينتج جزيء اليود I_2 ، وهذا يستخدم في أكسدة حمض الأسكوربيك، ويتم معرفة عدد مولات اليود المتكونة من قانون فراداي الثاني:

$$m = \frac{M}{nFQ} \quad (8-11)$$

حيث m هو وزن المادة التي تم تأكسدها بالكهرباء، M هو الوزن الجزيئي للمادة، n عدد الإلكترونات المارة في الخلية الإلكتروليتية. وباستخدام معادلة التفاعل الموزونة نستطيع معرفة عدد مولات حمض الأسكوربيك التي تفاعلت مع العدد المحسوب من مولات اليود، ومن ثم نحسب تركيز حمض الأسكوربيك في المحلول.

7-11 تمارين على الطرق الإلكتروليتية

1. ما المقصود بالقطب العامل والقطب المساعد وما دور كل منهما في الخلية الإلكتروليتية؟
2. لماذا يجب ألا يمر التيار في القطب المرجع؟
3. ما فائدة تمرير النيتروجين في محلول الخلية قبل بدء التفاعل الكهروكيميائي؟
4. ارسم البولاروجرام واكتب المعلومات المهمة عليه؟
5. لماذا تُعدُّ طرق الفولتامترية النزعي أدق من طرق الفولتامترية الأخرى؟

6. اكتب معادلة الكوفك وعرف كل مصطلح فيها.

7. ما المقصود بالفولتامetri الحلقي وما الفائدة من هذه الطريقة؟

الفصل الثاني عشر

طرق التحليل الطيفية

1-12 الضوء؛

خلق الله - سبحانه وتعالى - المادة من بروتونات ونيوترونات تتركز في نواة الذرة، ومن إلكترونات توجد في مستويات محددة الطاقة حول النواة، حيث إن الضوء هو نوع من أنواع الطاقة، وإذا ما سقط الضوء على المادة فإن الإلكترونات في ذرات المادة تمتص كمية محددة من هذه الطاقة، والطاقة الممتصة يستخدمها الإلكترون ليرتفع إلى مستويات ذات طاقة أعلى، وإذا ما كانت هذه الطاقة كافية فقد تؤدي إلى فصل الإلكترون تماماً عن الذرة، وتصبح الذرة في هذه الحالة متأينة، لذا في التحاليل الطيفية يستخدم غالباً الضوء الذي يشير الإلكترون ولا يفصله.

2-12 خصائص الطاقة الضوئية؛

والضوء هو عبارة عن أشعة كهرومغناطيسية تسير في موجات تهتز بشكل عمودي على اتجاه سيرها، وتتميز هذه بطول موجي (λ)، وتردد (ν)، ومدى (ψ) وسرعة محددة (C). وكما أن للضوء خصائص موجية فإن له أيضاً خصائص جسيمية، حيث إنه يمكن امتصاصه كما يمكن انبعائه. ومثل هذه الخواص لا يمكن تفسيرها بالاعتماد على الخصائص الموجية للضوء، لذلك عُدَّ الضوء ذا خصائص مزدوجة (dual) موجية وجسيمية.

تعتمد طرق التحليل الطيفية على إسقاط شعاع ضوئي ذي طول موجي معين على العينة، ثم يتم تحديد كمية الضوء التي تم امتصاصها أو انبعائها من قبل العينة المراد تحليلها. ولتوضيح كيفية عمل طرق التحليل الطيفية لا بد من معرفة خصائص الضوء ومكونات الطيف الضوئي.

طبيعة الضوء: لقد تمكن العلماء بعد جهود بحثية من التوصل لبعض صفات

الضوء وحساب الطاقة الملازمة له. وحسب المعادلة التالية فإن هذه الطاقة E

$$E = h\nu \quad (1-12)$$

حيث (E) تمثل الطاقة بالجول، (h) هي ثابت بلانك وقيمتها 6.6262×10^{-34}

جول ثانية، (ν) هي تردد الضوء ووحدتها الهرتز (Hz) (1 هيرتز = 1 ذبذبة في الثانية)

والمعادلة التالية تعطي سرعة الضوء

$$C = \nu \times \lambda \quad (2-12)$$

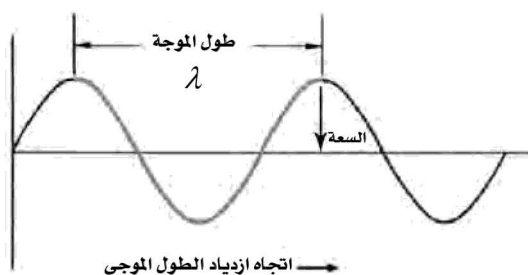
وفي هذه المعادلة (λ) تمثل الطول الموجي وهي المسافة بين قمتين أو قاعين

متتاليين للموجة. ويقاس طول الموجة عادة بالنانوميتر حيث $(1\text{nm} = 1 \times 10^{-9}\text{m})$ وسرعة الضوء $C = 2.998 \times 10^{10}$ سم/ ثانية.

$$E = h \frac{c}{\lambda} \quad (3-12)$$

يتضح من المعادلة (3-12) أن الطاقة المصاحبة للشعاع الضوئي تزيد كلما زاد

التردد، وبمعنى آخر كلما قصر طول الموجة (λ)، وإذا ما زاد طول الموجة فإن الطاقة المصاحبة للشعاع الضوئي سوف تقل. ويبين الشكل 1-12 طول الموجة وسعتها.



شكل (1-12) موجة ضوئية

مثال 1:

ما تردد الضوء الذي له طول موجي 537 نانوميتر؟

الحل:

$$\nu = \frac{C}{\lambda} = \frac{3.00 \times 10^{10} \text{ cm/sec}}{537 \text{ nm} \times \frac{10^{-7} \text{ cm}}{\text{nm}}} = 5.59 \times 10^{14} \text{ sec}^{-1}$$

مثال 2:

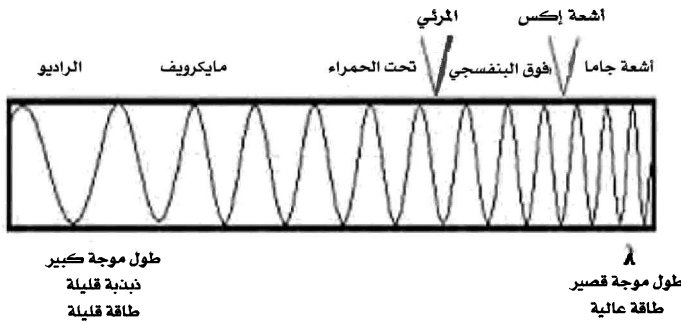
ما الطول الموجي للضوء الذي تردده 7.89×10^{16} في الثانية؟ وضح الإجابة بالنانوميتر وبالسنتميمتر؟

الحل:

$$\lambda = \frac{C}{\nu} = \frac{3.00 \times 10^{10} \text{ cm/sec}}{7.89 \times 10^{16} \text{ sec}^{-1}} = 3.80 \times 10^{-7} \text{ cm} \times \frac{1 \text{ nm}}{10^{-7} \text{ cm}} = 3.80 \text{ nm}$$

3-12 الطيف الضوئي:

يمثل الطيف الضوئي (الشكل 2-12) الموجات الضوئية المختلفة وتكون أشعة جاما في أقصى اليمين، وتتميز هذه الأشعة بطول موجي قصير وتردد عال وطاقة كبيرة. أما في أقصى اليسار حيث موجات الراديو ذات الطول الموجي الكبير والطاقة الصغيرة. والشكل التالي يبين موجة ضوئية.



شكل (2-12) الطيف الكهرومغناطيسي

4-12 تداخل الضوء مع المادة:

عرفنا أن الضوء له خاصية كهرومغناطيسية وأخرى جسيمية، وإذا ما وقع الضوء على المادة فسيكون هناك تداخل بين المادة والضوء. ويعتمد هذا التداخل على نوع المادة، ففي حال كون المادة عنصراً من العناصر كالصوديوم أو الحديد مثلاً، فإن الخاصية الكهربائية في الضوء تتداخل مع الإلكترونات الموجودة في الذرة. وإذا ما كان الضوء يحوي طاقة كافية لإثارة أحد الإلكترونات من مستوى ذي طاقة أقل إلى آخر عالي الطاقة، فإن الإلكترون سيمتص الطاقة من الضوء وينتقل إلى أعلى. وحيث إن ذرات العناصر تستطيع فقط امتصاص الطاقة من الضوء وتعمل هذه الطاقة على الانتقال الإلكتروني، إذن فالطيف الناتج من هذا النوع من الامتصاص يكون طيفاً ضيقاً (narrow)، وهذا يسمى طيف الامتصاص الذري.

أما في حالة تداخل الضوء مع المركبات، فهناك ثلاثة أنواع من الإثارة، وهي: الانتقال الإلكتروني وإثارة الذبذبة، والإثارة الدورانية، ونتيجة لهذه الأنواع من الإثارة فإن كل واحدة منها تحدث نتيجة امتصاص الضوء عند أطوال موجية مختلفة، فإذا ما تم تسجيل طيف الامتصاص للجزيئات فإن هذا الطيف يكون عريضاً، وذلك لوجود هذه الأنواع من الإثارات.

وأبسط أنواع هذه الإثارة هي الإثارة الدورانية، ولمعرفة هذا النوع من الإثارة، نفترض وجود جزيء يتكون من ذرتين بينهما رابطة. فإن هذا الجزيء يدور حول محوره بمعدل معين، وفي حالة سقوط الضوء ذي الموجة المعينة، يستطيع الجزيء امتصاص هذا الضوء، ومن ثمّ يزيد معدل دوران هذا الجزيء حول محوره. فمثلاً لو كان معدل دوران هذا الجزيء قبل امتصاص الضوء 10 دروات في الثانية وعند امتصاصه للضوء أصبح معدل الدوران 20 دورة في الثانية فنقول إن هذا الجزيء قد حدث له إثارة دورانية (Rotational Excitation). والطاقة اللازمة لمثل هذا النوع من الإثارة تكون مصاحبة للضوء الواقع في منطقة الأشعة تحت الحمراء. أما النوع الثاني فيسمى الإثارة التذبذبية (Vibrational Excitation)، وهذه تحدث في

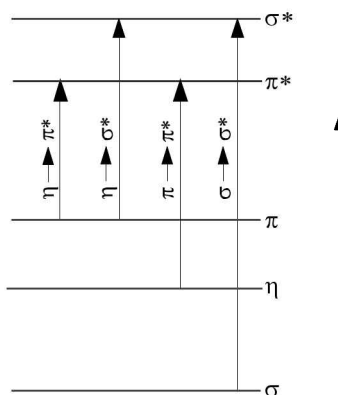
الجزيئات. إذ يحدث تذبذب للروابط بين ذرات كل جزيء. وعند امتصاص الطاقة من الضوء، يزيد معدل تذبذب هذه الروابط.

والنوع الثالث من الإثارة التي تحدث في الجزيء هي الإثارة الإلكترونية، وذلك حين سقوط الضوء على الجزيء، ووجود طاقة كافية عند طول موجي معين تكفي لانتقال الإلكترون من مستوى قليل الطاقة إلى مستوى ذي طاقة عالية. وكمية الطاقة اللازمة لهذا النوع من الإثارة تكون في المنطقة المرئية أو في منطقة الأشعة فوق بنفسجية.

نستطيع الآن معرفة السبب في أن طيف المركب يكون عادة عريضاً إذا ما قورن بطيف العنصر. ففي حالة العنصر، يحصل في ذراته نوع واحد من الإثارة وهي الإثارة الإلكترونية. وللحصول على طيف المادة لا بد من استخدام جهاز الطيف.

5-12 ماذا يحدث إذا امتص الجزيء الضوء؟

عندما يمتص الجزيء فوتوناً من الضوء فإن الإلكترونات تنتقل من مدارات الربط إلى المدارات المضادة للربط ذات الطاقة العالية. فالإلكترونات في مدار سيجما (σ) تصعد إلى مدار سيجما المضادة للربط (σ^*). والإلكترونات في الرابطة المزدوجة (π) تصعد إلى مدار الرابطة المزدوجة المضاد للربط (π^*)، والإلكترونات الحرة (n) تثار إلى (σ^*) وعند امتصاص الجزيء للضوء فإن طاقة الجزيء تزداد ومن ثم تحدث الإثارات الدورانية والاهتزازية والإلكترونية.



شكل (3-12) إثارة الإلكترونات في المدارات المختلفة في أثناء امتصاص الضوء عند طول موجي مناسب لإجراء مثل هذه الإثارات

6-12 نفاذية الضوء وامتصاصه:

لقد خلق الله - سبحانه - كل شيء في هذا الوجود بمنتهى الدقة والإحكام، فهذه المادة لها قوانينها التي وضعها الله - سبحانه وتعالى - من كتلة وحجم وتفاعلات وخواص، وكذلك الضوء فهو من مخلوقات الله وله سننه وقوانينه. ويتعلق بالضوء وقوانينه الألوان التي نراها، إذ هي آية من آيات الله سبحانه وتعالى، فالضوء وباقي الأشياء التي نراها والتي لا نراها كلها تسير وفق السنن التي خلقها الله لهذه الأشياء. ففي (سورة طه الآية 49-50) قَالَ تَعَالَى: ﴿قَالَ فَمَنْ رَبُّكُمَا يَمُوسَىٰ﴾ (٤٩) قَالَ رَبُّنَا الَّذِي أَعْطَى كُلَّ شَيْءٍ خَلْقَهُ، ثُمَّ هَدَىٰ (٥٠)، وفي (سورة الروم الآية 22) قَالَ تَعَالَى: ﴿وَمَنْ أَيْنَ لَهُ خَلْقُ السَّمَوَاتِ وَالْأَرْضِ وَأَخْلَفَ الْمَسْنَنَ وَالْوَنُكْرَ إِن فِي ذَلِكَ لَآيَاتٍ لِّلْعَالَمِينَ﴾ (٢٢)، وفي (سورة فاطر الآية 27-28) قَالَ تَعَالَى: ﴿الَّذِي أَنْزَلَ مِنَ السَّمَاءِ مَاءً فَأَخْرَجْنَا بِهِ ثَمَرَاتٍ مُّخْتَلِفًا أَلْوَانُهَا وَمِنَ الْجِبَالِ جُدَدٌ بَيَضٌ وَحُمْرٌ مُّخْتَلِفٌ أَلْوَانُهَا وَغَرَابِيبُ سُودٌ﴾ (٢٧) وَمِنَ النَّاسِ وَالدَّوَابِّ أَلْوَنٌ مُّخْتَلِفٌ أَلْوَنُهُ، كَذَلِكَ إِنَّمَا يَخْشَى اللَّهَ مِنْ عِبَادِهِ الْعُلَمَاءُ إِنَّ اللَّهَ عَزِيزٌ غَفُورٌ (٢٨). وأيضاً هذه الثمرات التي

نراها ألوانها مختلفة. وكل هذه الألوان التي نراها تبدو للعيان إذا كان هناك ضوء. إذ إن الإلكترونات في هذه المواد تمتص طاقة محددة خاصة بكل إلكترون ويأخذها الإلكترون صاعداً إلى مستويات طاقة أعلى. هذا والضوء النافذ هو الذي نرى لونه، وقد نراه بألوان متعددة، وذلك لتعدد موجات الضوء التي تنفذ بعد ما يأخذ كل إلكترون حاجته. وهذه الإلكترونات سترجع إلى مستوياتها الأولى فهي بالتالي ستبعث الضوء الذي كانت قد امتصته وستبعثه عند الطول الموجي نفسه وبالشدة نفسها. ويمكننا رؤية لون هذا الضوء المنبعث إذا كان في مجال رؤيتنا البصرية وإلا فلا يمكن رؤيته، ولكن باستخدام أجهزة معينة يمكننا قياس شدته ومعرفة طول موجته. وإذا ما حل الظلام فكل هذه الألوان ستختفي؛ لأنه لم يعد هناك حركة للإلكترونات في تلك الذرات بل كل تلك الإلكترونات كأنها قد أخلدت للسكون أو قل للنوم إن أردت. وما ذلك إلا نتيجة لتلك الخواص التي أودعها الخالق سبحانه في هذا الضوء الذي نراه ولا نعرف حقيقته، وكل ما نستطيع معرفته ما هو إلا عبارة عن ظواهر نقيس بعضها لنتعرف على سننها وكيف نستطيع الاستفادة منها.

12-7 العلاقة بين الامتصاص والنفذية والتركيز:

يستخدم في الأجهزة المطيافية مصدر ضوئي يعطي حزمة من الأشعة الضوئية. وعند سقوط هذه الأشعة على العينة التي بالخلية يتم امتصاص طاقة محددة عند طول موجي معين حسب المادة الموجودة في الخلية. وسيتم نفاذ جزء من هذا الضوء من خلال جدران الخلية، وأيضاً يتم انعكاس جزء آخر من هذا الضوء من على سطح الخلية. ولإيجاد العلاقة بين الضوء الممتص والنافذ سنبحث قانون بير-لامبرت

12-7-1 قانون بير-لامبرت:

لقد رأينا فيما سبق أن الضوء الساقط على المادة يتداخل معها ويؤدي إلى الإثارات الثلاث السالفة الذكر، وهذا يعني أن الطاقة المصاحبة للضوء الساقط إن

كانت كافية للإثارة فإنها ستمتص، وسنبين هنا العلاقة بين الامتصاص وتركيز المادة التي تمتص الضوء. ويبين الشكل (4-12) خلية تحتوي محلولاً لعينة تمتص من الضوء المار من خلال هذه الخلية.



شكل (4-12) قانون بير وامتصاص الضوء المار من العينة

وتمثل P_0 في هذا الشكل شدة الشعاع الآتي من المصدر والساقط على الخلية في حين أن P تمثل الشعاع النافذ وتكون شدة هذا الشعاع أقل من P_0 ، ونستطيع أن نعرف النفاذية T كالتالي $T = \frac{P}{P_0}$ (Transmittance)، ونسبة النفاذية المئوية

$$\%T = \frac{P}{P_0} \times 100 \quad \text{، والامتصاص } A$$

$$A = -\log T \quad (4-12)$$

$$A = \log \frac{P_0}{P} \quad (5-12)$$

ولقد قام العالمان لمبرت وبير بدراسة العلاقة بين امتصاص المادة للضوء A وتركيز هذه المادة في المحلول C . وكذلك بين الامتصاص وطول مسار الضوء داخل المحلول. ويمثل هذا المسار عرض الخلية b التي يسير فيها الضوء. ووجد أن العلاقة بين الامتصاص A وتركيز المادة C وسمك الخلية b يوضحها قانون بير ولامبرت وهو كما يلي.

$$A = abc$$

$$a = \frac{A}{bc}$$

$$A \propto bc$$

$$A = \bar{a}bc \quad (6-12)$$

و ثابت التناسب a يسمى معامل الامتصاص الجزيئي (molar absorptivity) ويعتمد هذا المعامل على نوع المادة وطول الموجة التي يتم عندها الامتصاص ونوع المذيب وعرض الخلية ودرجة الحرارة. ووحدة معامل الامتصاص الجزيئي يمكن الحصول عليها كما يلي:

$$a = \frac{A}{bc} = \frac{\text{liter}}{\text{cm mol}} = L\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1} \quad (7-12)$$

وكلما كانت قيمة a عالية جداً كانت حساسية الطريقة جيدة؛ أي أننا نستطيع تقدير تراكيز قليلة جداً.

مثال 1:

عينة من مركب وزنها 0.143 جرام أذيت في دورق حجمي سعة 100.00 مللتر. ثم أخذ من هذا المحلول حجم مقداره 1.00 مللتر وخفف إلى 100.00 مللتر. وأخذت كمية من هذا المحلول ووضعت في خلية عرضها 1 سم وكانت نفاذية هذا المحلول 0.566 عند طول موجي 412 نانوميتر. فإذا كان الوزن الجزيئي للمركب يساوي 337.69 جرام/مول، فاحسب قيمة معامل الامتصاص الجزيئي لهذا المركب.

الحل:

$$0.143 \text{ g} \left(\frac{1 \text{ mol}}{337.69 \text{ g}} \right) \times \frac{1}{0.100 \text{ L}} = 4.23 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{حجم } 1 \times \text{تركيز } 1 = \text{حجم } 2 \times \text{تركيز } 2$$

$$C_1 V_1 = C_2 V_2$$

$$4.23 \times 10^{-3} \text{ M} \times 1.00 \text{ mL} = C_2 (100.00 \text{ mL})$$

$$C_2 = \frac{(4.23 \times 10^{-3} M)(1.00 \text{ mL})}{(100.00 \text{ mL})} = 4.23 \times 10^{-5} M$$

$$a = \frac{-\log 0.566}{(1.00 \text{ cm})(4.23 \times 10^{-5} M)} = 5.84 \times 10^3 \text{ cm}^{-1} M^{-1}$$

مثال 2:

عند طول موجي 580 نانوميتر، يعطي المعقد $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ امتصاصاً جزيئياً مقداره $7.00 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. احسب الامتصاص A لمحلول تركيزه $2.5 \times 10^{-5} M$ لهذا المعقد في خلية عرضها 5 سم ثم احسب النفاذية لهذا المحلول.

$$A = abc$$

$$= 7.00 \times 10^3 \times 5 \times 2.5 \times 10^{-5} = 0.875$$

$$A = -\log T = 0.875$$

$$T = 10^{-0.875} = 0.133$$

2-7-12 الحيود عن قانون بير:

إن العلاقة بين الامتصاص وتركيز المادة يكون خطياً إذا ما كانت المحاليل المخففة هي التي تستخدم لقياس الامتصاص. وفي مثل هذه المحاليل يكون الجزيء الممتص للضوء غير متأثر بما حوله. أما في حالة التراكيز العالية فإن جزيئات المادة المراد تحليلها تقترب من بعضها مما يؤدي إلى تغيير في مستويات الطاقة، وهذا بدوره سيؤثر في امتصاص الضوء من قبل هذه الجزيئات، لهذا سيحصل حيود عن قانون بير وتبدأ العلاقة بين الامتصاص والتركيز بالانحراف، وهناك عامل آخر يؤدي إلى هذا النوع من الحيود، وذلك بتكون تجمعات بين جزيئات المادة. فإذا ما تجمع جزيئان من المادة فإنهما يصبحان كوحدة واحدة تسمى الثنائيات (Dimers)، وهذا يؤدي إلى نقص في تركيز الجزيئات الفعالة في امتصاص الضوء، فتتغير بذلك العلاقة بين الامتصاص والتركيز، مما يؤدي إلى حيود قانون بير. كما أن وجود الاتزان في المحلول يؤثر في تركيز المادة فتتغير بذلك العلاقة بين الامتصاص

والتركيز. وتتغير أيضاً هذه العلاقة بتكون المعقدات، حيث تدخل المادة المراد تحليلها في هذه العملية فيتغير بذلك تركيزها ومن ثم الامتصاص. كما أن تفكك المادة أيضاً يؤدي إلى الحيود عن قانون بير. عند إجراء التحليل لمادة ما تجب مراعاة هذه العوامل ومحاولة تفاديها وإلا فإن نتيجة التحليل ستكون غير دقيقة.

12-8 منحني المعايرة:

هو عبارة عن رسم العلاقة بين استجابة المقدر وتراكيز المحاليل القياسية والمحلل الخالي، وعادة تكون هذه العلاقة خطاً مستقيماً. ولإنشاء منحني المعايرة واستخدامه في معرفة تركيز المادة في عينة مجهولة، يتم تحضير محاليل قياسية، ويراعى أن تكون هذه المحاليل مشابهة تماماً للمحلل المجهول، ويتم أيضاً تحضير المحلول الخالي (Blank) ثم يتم قياس الامتصاص لأحد هذه المحاليل عند أطوال موجية مختلفة، ثم ترسم العلاقة بين الامتصاص والطول الموجي. ومن الطيف الناتج نستطيع تحديد الموجة التي يحصل عندها أعلى قيمة للامتصاص، ثم نثبت الجهاز على طول هذه الموجة ونقوم بقياس امتصاص كل من المحاليل القياسية المختلفة التراكيز وكذلك المحلول الخالي، ويتم طرح قيمة امتصاص المحلول الخالي من القيم لكل المحاليل، ثم نرسم العلاقة بين الامتصاص والتركيز، وتكون هذه العلاقة خطية إذا ما كانت المحاليل المستخدمة مخففة، ومن هذا المنحنى نستطيع تعيين تركيز المادة المجهولة بعد قياس امتصاصها.

12-9 طريقة الإضافة القياسية (Standard Addition Method):

تستخدم هذه الطريقة في حالة عدم معرفة مكونات المحلول الذي توجد به العينة، حيث يتم قياس امتصاص محلول العينة أولاً ثم تضاف للمحلول نفسه إضافات من محاليل قياسية، وبعد كل إضافة يتم قياس الامتصاص ثم ترسم العلاقة بين تركيز الإضافات والامتصاص فنحصل بذلك على خط مستقيم، ونستطيع الحصول على تركيز المحلول المجهول بمد الخط المستقيم حتى يلاقي

محور التركيز، وبتقييم هذا الجانب من المحور كما هو في الجانب الأيمن تتم معرفة تركيز المحلول المجهول كما سبق إيضاحه في الباب الثاني.

10-12 جهاز الطيف

يتكون جهاز الطيف الضوئي من مصدر للضوء، ومختار لموجة الضوء، والخلية التي توضع بها العينة، والمقدر، وقارئ الإشارة أو المسجل. وبالنسبة للمصدر الضوئي فهناك:

1. نوعان من مصادر الأشعة:

أ. المصدر الشامل: حيث يعطي موجات متعددة، ويستخدم عادة في دراسة أطياف الجزيئات، وكمثال على هذا النوع مصباح الهيدروجين، أو الديوتيريوم، ومصباح التتجستين، ويعطي موجات واسعة المجال من 350 نانوميتر – 2500 نانوميتر.

ب. المصدر الأحادي الموجة: ويستخدم هذا النوع في دراسة أطياف العناصر، حيث يمكن عمل إثارة إلكترونية وقياس الضوء الممتص المسبب لهذه نستطيع تعيين تركيز العنصر في عينة ما.

2. مختار الموجة (monochromator): ويعمل هذا الجزء على اختيار الموجة المراد إسقاطها على المادة وحجب الموجات الأخرى المرافقة لهذه الموجة، ويعتمد في عمله على انكسار الضوء عند مروره في المنشور الزجاجي أو باستخدام سطح عليه أخاديد (حزوز) تعمل على فصل موجات الضوء وفق قوانين حيود الضوء (Diffraction of light)، وبتحريك هذا السطح يمكن السماح لموجة معينة بالوصول إلى الخلية التي تحتوي على المادة المراد تحليلها.

3. خلية العينة: وهذه عادة تصنع إما من الكوارتز في حالة استخدام الأشعة فوق بنفسجية أو من الزجاج عند استخدام الطيف المرئي. وتوضع العينة المراد تحليلها في هذه الخلية كي يمر عليها الضوء.

4. المقدر (Detector): يقوم هذا الجزء من الجهاز بتحويل الطاقة الضوئية الساقطة عليه إلى تيار كهربائي يمر في مقاومة فيمكن بذلك قراءة الجهد الناتج، وهذا الجهد يتناسب مع شدة الضوء الساقط على سطح المقدر، ومن ثمّ يمكن قياس الامتصاص (Absorbance).

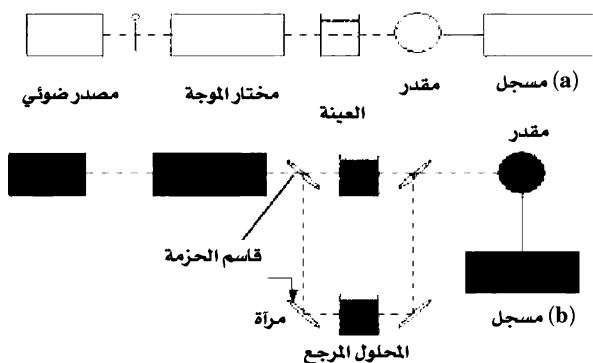
5. نظام تسجيل استجابة الكشاف (Readout System): ويكون عادة إما مسجلاً أو شاشة رقمية يمكن قراءة نتائج عملية النفاذية أو الامتصاص عبر هذا النظام.

وهناك نوعان من الأجهزة التي تستخدم في دراسة الطيف:

أ. الجهاز الأحادي الشعاع: وفي هذا الجهاز يسير الشعاع من المصدر عبر منفتحي الموجة ثم العينة فالمقدر بمسار واحد. ويصلح هذا النوع لدراسة الانبعاث الضوئي وليس الامتصاص الضوئي، كما أن مقدار الخطأ في هذا النوع يكون عالياً؛ حيث إن تغير شدة أشعة المصدر بين زمن استخدام المحلول الخالي لوضع قراءة الامتصاص على القيمة صفر، وبين قراءة امتصاص المحلول يكون كبيراً، ومن ثمّ تتأثر النتيجة ويكون الخطأ فيها عالياً.

ب. الجهاز الثنائي الشعاع (Double beam): يوجد بهذا النوع فاصل الشعاع، ويعمل على فصل الشعاع الصادر من مصدر الضوء إلى شعاعين متساويين في الشدة يمر أحدهما هذين الشعاعين في خلية تحتوي المحلول المرجع (Reference)، وهو المحلول الذي يحتوي على كل المواد التي توجد فيها العينة (Matrix) ويسمى المحلول الخالي (Blank). وأما الشعاع الثاني فيمر من الخلية التي تحتوي العينة، وبهذا يمكن بواسطة المقدر معرفة كمية الضوء

الممتص من قبل المواد الموجودة في المحلول الخالي، وكذلك كمية الضوء الممتص من قبل العينة. وتتم عملية القياس لكل من شدة الشعاعين تقريباً في الوقت نفسه بخلاف الجهاز ذي الشعاع الواحد، حيث تتم قراءة امتصاص المحلول الخالي أولاً ثم تؤخذ الخلية وتنظف ويضاف إليها محلول العينة ثم تتم قراءة امتصاص العينة، فأى تغير في شدة الشعاع التي تنتج من تغير التيار الأصلي لا يمكن التخلص من تأثيرها في النتيجة النهائية، وعلى هذا الأساس يمكن القول: إن جهازاً ثنائي الشعاع أكثر دقة من أحادي الشعاع، لهذا تكون تكلفته أعلى. والشكل الآتي يبين كلاً من مكونات جهاز المطياف أحادي الشعاع والجهاز الثنائي الشعاع.



شكل (4-12) جهاز الطيف الوحيد الشعاع والمزدوج الشعاع

11-12 أسئلة وتمارين:

1. ما الطول الموجي للضوء الذي تردده 7.89×10^{16} في الثانية؟ وضح الإجابة بالنانوميتر وبالسنتميمتر.

2. اذكر قانون بير وعرف كل معامل فيه ثم أعط وحدة معامل الامتصاص الجزيئي، وبين ما العوامل التي تؤثر فيها.
3. عرف منحني المعايرة وبين كيف يتم إنشاؤه.
4. محلول من كبريتات النحاس تركيزه 2.0×10^{-2} مولار وضع في خلية عرضها 0.5 سم، وكانت نسبة نفاذيته الضوئية المئوية عند طولي موجي 620 نانوميتر هي 45.8% احسب معامل الامتصاص الجزيئي لهذا المحلول.
5. عينة ماء حجمها 25.0 مل تم معالجتها بعامل اختزال ثم أضيف إليها 2,9 ثنائي الميثيل 1,10 فينانثرولين، وهذا المركب يتفاعل مع النحاس فقط وليس مع أيون الحديد الثنائي. بعد تخفيف العينة إلى حجم 50.0 مل كان امتصاص المحلول 0.338 عند طول موجي 455 نانوميتر. ومن المنحنى العياري هذه القيمة من الامتصاص مكافئة لتركيز النحاس الذي قيمته 3.1 جزء من المليون. فما تركيز النحاس بالجزء من المليون في العينة الأصلية؟
6. عينة من الفولاذ يراد معرفة عنصر المانجنيز فيها. أذيبت في حمض نترك مخفف فتأكسد المانجنيز إلى البرمنجنات وظهر اللون البنفسجي المميز. تم تخفيف المحلول إلى حجم 250 مللترًا في دورق قياس. وتم قياس الامتصاص في خلية عرضها 1 سم عند طول موجي 525 نانوميترًا، وكان الامتصاص يساوي 0.296 فإذا كانت قيمة معامل الامتصاص الجزيئية $2.24 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ فما هي النسبة الوزنية المئوية للمنجنيز في العينة؟

الفصل الثالث عشر

الامتصاص والانبعث الذري

1-13 مقدمة:

تستخدم طرق الامتصاص والانبعث الذري لتحليل العناصر المعدنية في عينات سائلة، حيث يتم تحويل العنصر إلى ذرات في الحالة الغازية. وفي حالة الامتصاص الذري يتم مرور ضوء ذي طول موجي مميز من خلال هذه الذرات ويتم امتصاص الطاقة المصاحبة لهذا الضوء من قبل أحد الإلكترونات في ذرة العنصر، فتحصل بذلك عملية الإثارة، وفي جهاز الامتصاص الذري يقاس امتصاص الضوء وترسم العلاقة بين الامتصاص وتركيز العنصر في المحاليل القياسية، ويرسم المنحنى العياري، ثم يقاس امتصاص العنصر في العينة المجهولة، ومن هذا المنحنى يتم تحديد تركيز العنصر في هذه العينة.

أما في حالة الانبعث الذري فإن ذرات العنصر أو العناصر الموجودة تأخذ الطاقة من أحد مكونات الجهاز الذي يعمل على تفكيك المركبات إلى ذرات، ويسمى المرذاذ (Atomizer)، وتحصل عملية إثارة الإلكترونات التي بدورها تعود إلى حالة الثبات (ground state) عن طريق انبعث الطاقة التي كانت قد امتصت في أثناء عملية الإثارة (excitation)، وتقاس شدة الانبعث عند طول موجي معين لمحاليل قياسية، وترسم العلاقة بين شدة الانبعث والتركيز ثم تقاس شدة الانبعث للعينة المجهولة، ويتم تحديد تركيزها من المنحنى العياري. ويمكن إنشاء المنحنى المعياري بقياس شدة الانبعث لمحاليل قياسية مختلفة التركيز.

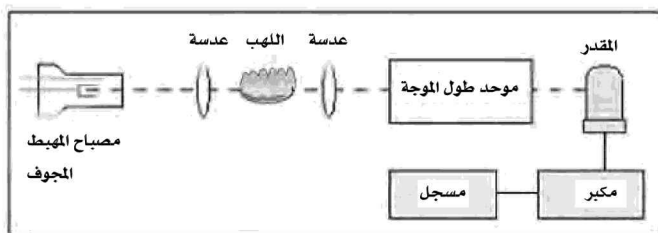
2-13 الامتصاص الذري:

خلق الله - سبحانه وتعالى - كل شيء في هذا الكون وجعل لكل مخلوق سننه وقوانينه، فالذرات التي تتكون منها العناصر تتميز بمستويات طاقة محددة، إذ إن

لكل ذرة مستويات طاقة خاصة بها، والإلكترونات تستطيع الانتقال بين هذه المستويات إذا وجدت الكمية المحددة من الطاقة التي إذا ما امتصتها فإنها ستثار إلى مستويات طاقة أعلى، وحيث إن الطاقة المحددة هذه تكون مصاحبة لموجة ضوئية ذات طول موجي محدد، إذن لا بد من توفير مصدر خاص يعطي هذا النوع من الموجات التي تعطي الطاقة المطلوبة لإثارة الإلكترون من مستوى الطاقة الثابت E_0 مثلاً إلى المستوى الأول E_1 أو E_2 وهكذا. وبقياس الضوء الممتص في أثناء إثارة الإلكترون يمكن استخدام هذه الظاهرة لتعيين تركيز معظم المعادن. والجهاز المستخدم يسمى جهاز الامتصاص الذري.

3-13 جهاز الامتصاص الذري؛

يتكون جهاز الامتصاص الذري من مصدر ضوئي، لهب، مختار طول الموجة (monochromator)، وكاشف ثم قارئ الإثارة.



شكل (1-13) مكونات جهاز الامتصاص الذري

1-3-13 المصدر الضوئي؛

ويتميز المصدر الضوئي بأنه يعطي ضوءاً ذا موجه مميزة للمادة المراد تحليلها، أي أن ذرات المادة الموجودة في المذرع إذا مر عليها هذا الضوء فإنها ستمتص منه، وذلك لأن هذا الضوء يكون صادراً عن ذرات المادة نفسها المراد تحليلها، ويسمى المصدر الضوئي المصباح ذا المهبط المجوف، ويكون هذا المهبط مصنوعاً من المادة نفسها المراد تحليلها، فمثلاً إذا أردنا أن نحدد كمية الحديد في محلول باستخدام جهاز

الامتصاص الذري فيجب أن نستخدم مصباحاً ذا مهبط مجوف مصنوع من الحديد ومصباح الألومونيوم يكون مهبطه مصنوعاً من الألومونيوم، أما المصعد فهو عبارة عن سلك من التنجستن، وتصنع الواجهة الأمامية من الكوارتز الذي لا يمتص الأشعة فوق البنفسجية، أما باقي جدران المصباح فهي من الزجاج العادي.

ويوجد بداخل المصباح غاز الأرجون عند ضغط جوي قليل وعند توصيله بالمصدر الكهربائي يتم التفريغ الكهربائي بين المهبط والمصعد، ويؤدي هذا التفريغ إلى تأين غاز الأرجون، وتتجه أيونات الأرجون الموجبة نحو المهبط فتصطدم به، ونتيجة لهذا الاصطدام تتطاير ذرات من مادة المهبط وهذه بدورها تصطدم مع أيونات الأرجون الموجبة والمتسارعة نحو المهبط، وتنتقل الطاقة إلى ذرات العنصر نتيجة لهذا الاصطدام، وهذه الطاقة تعمل على إثارة الإلكترونات، وعند رجوع الإلكترونات إلى المدار الثابت فإنها تبعث ضوءاً مميزاً يمر إلى المذزر، حيث يصادف ذرات العنصر في اللهب، وهذه بدورها تمتص من هذا الضوء، ويعتمد مقدار الضوء الممتص على تركيز المادة المراد تحليلها.

13-3-2 المذزر (Atomizer)؛

هو جزء من جهاز الامتصاص الذري أو الانبعث الذري، يتم فيه تحول المركب المراد تحليله إلى ذرات، وعادة يعطي المذزر الطاقة الكافية لتبخير المذيب ثم تكسير روابط المركب فتنتج بذلك الذرات في الحالة الغازية، وتستطيع هذه الذرات أن تمتص طاقة من المصدر الضوئي فتحدث إثارة الإلكترونات إلى مستويات طاقة أعلى، وهذا ما يتم في حالة الامتصاص الذري. أما في حالة الانبعث الذري فإن الذرات تأخذ الطاقة من المذزر نفسه ثم تحدث إثارة الإلكترونات، وهذه تبعث الطاقة emit عند رجوعها إلى مرحلة الثبات. وهناك أنواع عديدة من المذررات، والجدول الآتي يبين أهم أنواع المذررات المستخدمة في كل من الامتصاص الذري والانبعث الذري.

جدول (1-13) أنواع المذرات المستخدمة في كل من الامتصاص والانبعث الذري ودرجة الحرارة لكل منها

درجة الحرارة الناتجة C°	نوع المذرة
1700 – 3150	اللهب
1200 – 3000	الفرن الكربوني
4000 – 6000	بلازما الأرجون الحث المزدوج
4000 – 6000	بلازما الأرجون، التيار المباشر
4000 – 5000	القوس الكهربائي
40,000	الومضة الكهربائية

3-3-13 اللهب (Flame) :

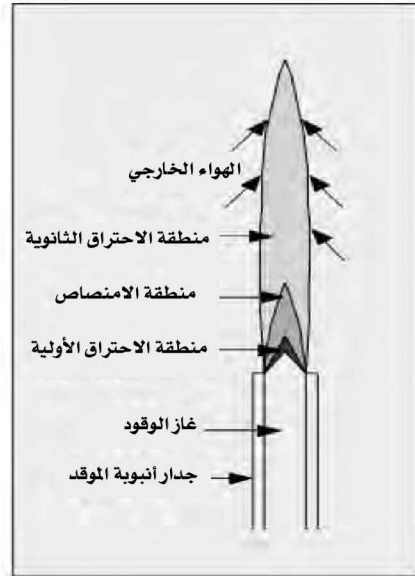
ينتج اللهب من خلط عامل مؤكسد ووقود في وجود شرارة لتبدأ التفاعل. ويُعدُّ اللهب جزءاً أساسياً في جهاز الامتصاص الذري، ويجب أن تضبط ظروف اللهب بحيث يعطي أكبر عدد من الذرات في الحالة الغازية، إذ إن الامتصاص يزداد كلما زاد عدد الذرات في اللهب. ويعتمد نوع اللهب على الغازات المستخدمة كوقود وكعوامل مؤكسدة والجدول التالي يبين أهم أنواع اللهب وخواص كل منها.

جدول (2-13) أنواع الوقود والغازات المستخدمة للحصول على اللهب المطلوبة درجة حرارته

	غاز الوقود	الغاز المؤكسد	درجة الحرارة °C	سرعة الاحتراق Cms^{-1}
1	الغاز الطبيعي	الهواء	1700 – 1900	39 – 43
2	الغاز الطبيعي	الأكسجين	2700 – 2800	370 - 390
3	الهيدروجين	الهواء	200 – 2100	300 – 400
4	الهيدروجين	الأكسجين	2550 – 2700	900 - 1400
5	الإستيلين	الهواء	2100 – 2400	185 – 266
6	الإستيلين	الأكسجين	3050 – 3150	1100 – 2480
7	الإستيلين	أكسيد النيتروجين	2600 – 2800	285

مناطق اللهب:

يتكون اللهب في العادة من عدة مناطق، ويبين الشكل الآتي المناطق التي يتكون منها اللهب:



شكل (2-13) يبين مناطق اللهب حيث منطقة الامتصاص التي يمر فيها الشعاع

وكما نرى في الشكل فإن منطقة الاحتراق الأولية تكون قليلة السمك ولا يكتمل فيها التفاعل بين الوقود والعامل المؤكسد، ولا تستخدم هذه المنطقة للتحليل الكيميائي، وذلك لقلّة عدد الذرات فيها، غير أن عدد ذرات العنصر ستكون بكثرة في منطقة الاتزان الحراري الداخلية، ويصل سمك هذه المنطقة إلى عدة ملليمترات، وفي هذه المنطقة يكون احتراق الوقود كاملاً وفيها يكون التوازن الحراري كاملاً، ولهذه المميزات تستخدم هذه المنطقة لعملية التحليل، حيث يمرر من خلالها ضوء مصباح المهبط المجوف. وتقوم ذرات العنصر الموجودة بالامتصاص من هذا الضوء، ومن ثمّ يتم قياس الامتصاص الذي يتناسب مع تركيز المادة المراد تحليلها حسب قانون بير. كما أنه في حالة الانبعاث الذري فإن شدة الأشعة المنبعثة من الذرات تكون أعلى ما يمكن في هذه المنطقة.

وتجدر الإشارة إلى أن الموقد يجب أن يتم تثبيته عن طريق تغيير ارتفاعه بحيث يمر ضوء المصباح المجوف في الجزء من هذه المنطقة الذي يوجد فيه أكثر عدد من ذرات العنصر المراد تحليله، ويتم تحديد هذا الجزء من منطقة الاتزان الحراري الداخلية بتحضير محلول قياسي من العنصر المراد تحليله ثم يقاس الامتصاص وبعدها يغير ارتفاع الموقد ويقاس الامتصاص، وهكذا، ثم يتم رسم الامتصاص مع طول اللهب الناتج من تغيير موضع رأس الموقد، فيتم بهذا الحصول على كيفية توزيع الامتصاص ثم تختار المنطقة التي تعطي أعلى قيمة امتصاص.

أما منطقة الاحتراق الخارجية فهي تمثل الجزء الأكبر من اللهب، وهي عادة تلامس الهواء الخارجي مما يتسبب في تبريد الغازات الحارة الموجودة في هذه المنطقة، وعادة لا تستعمل هذه المنطقة في عمليات التحليل الكيميائي.

4-13 الموقد:

يُعدّ الموقد أحد أهم مكونات كل من جهازي الامتصاص والانبعاث الذريين، حيث باستخدام الموقد بشكل صحيح يتم إيجاد أكبر عدد من الذرات التي

ستمتمص أو تعمل على انبعث الضوء عند طول موجي مميز لكل معدن. وفي الموقد يتم اختلاط غاز الوقود بالغاز المؤكسد لكي يتكون اللهب، وهناك نوعان من الموقد أحدهما شائع الاستعمال وهو الموقد ذو الاختلاط المبكر (Premix Burner)، حيث يختلط غاز الوقود بالغاز المؤكسد قبل الوصول إلى قاعدة اللهب، مما يؤدي إلى احتمال دخول اللهب إلى داخل أنبوبة الموقد فيحصل بذلك انفجار الموقد، لذا تجب مراعاة فتح الغاز المؤكسد أولاً عند إشعال اللهب ثم يفتح غاز الوقود، وعند إطفاء اللهب يقفل غاز الوقود أولاً ثم يقفل الغاز المؤكسد، ويُعد هذا النوع ملائماً لقياس الامتصاص الذري، حيث يختلط كل من غاز الوقود بالغاز المؤكسد مع محلول المادة الذي يسير مع هذه الغازات ولدى اصطدام المحلول بالحواجز الموجودة بالداخل تتكون قطرات صغيرة من المحلول وأخرى كبيرة، أما القطرات الكبيرة فإنها لتقلها ستسقط في المجرى المؤدي إلى الخارج وتجمع كفضلات في وعاء يكون عادة أسفل الموقد، أما القطرات الصغيرة فإنها تواصل سيرها داخل الأنبوبة، حيث تتحول إلى رذاذ وتواصل مسيرها مع خليط الغازات كي تصل إلى اللهب، وتمثل هذه العينة نحو 15% أما باقي العينة فيتم التخلص منه، ولهذا فائدة حيث يتم منع وصول القطرات ذات الحجم الكبير من الوصول إلى اللهب، إذ إنها تؤدي إلى تبريده، ومن ثم ستتأثر عملية تحول المركب إلى ذرات نظراً لانخفاض درجة الحرارة ويسمى هذا النوع من التداخل تداخل المذيب (Solvent Interference).

وهناك موقد الاستهلاك الكلي (Total Consumption)، ويستعمل في جهاز الانبعث الذري، وفيه يدخل المحلول بأكمله إلى اللهب، ولا خطر فيه من حدوث انفجار؛ لأن غاز الوقود والغاز المؤكسد يتلاقيان عند فتحة الموقد، فتتم عملية الاحتراق أعلى الموقد، ولا توجد أنبوبة متسعة تحجز الغازات كما في النوع الأول.

5-13 موحد طول الموجة:

يقوم موحد طول الموجة بفصل الشعاع المميز للعنصر المراد تحليله من الأشعة الأخرى المنبعثة من اللهب، وهذه إذا لم يتم فصلها فإنها ستصل إلى الكشاف وتؤثر في قيمة النتيجة النهائية، حيث إن الكشاف عادة يقوم بتحويل شدة الضوء الساقطة عليه إلى تيار كهربائي، فإذا لم يتم فصل الأشعة غير المرغوب فيها فإنها ستؤدي إلى خطأ في النتيجة النهائية. ويمكن استخدام المنشور كموحد لطول الموجة، حيث إن الأشعة الساقطة على سطحه ستتكسر في أثناء مرورها بداخل المنشور، وبذلك تتفصل وتسير كل موجة في اتجاه محدد. وبتحريك المنشور بطريقة معينة يمكن السماح لطول موجي معين بالوصول إلى الكشاف عن طريق فتحة الخروج (Exit Slit). غير أن هناك نوعاً أكثر كفاءة من المنشور وهو محزوز الحيود وهو عبارة عن أخاديد محفورة على سطح بلاستيكي، فإذا ما سقط الضوء فإنه وفق قوانين الحيود ينفصل إلى موجات محددة تسير كل موجة في مسار محدد، وبتحريك المحزوز يمكن السماح للموجة المطلوبة بالوصول إلى الكشاف، في حين أن الموجات الأخرى لن تستطيع النفاذ من فتحة الخروج لتصل إلى الكشاف.

6-13 المقدر:

وهو عبارة عن أنبوبة زجاجية مصنوعة من الكوارتز؛ لأن الزجاج يمتص الأشعة فوق بنفسجية، وبداخل هذه الأنبوبة مهبط مصنوع من مادة فلزية كالسيوم الذي يحتوي مداره الخارجي على إلكترون واحد. وعند سقوط الضوء على سطح المهبط فإن الطاقة المصاحبة لهذا الضوء تكفي لفصل الإلكترون الذي بدوره يجذب إلى المصعد فيحدث بذلك تيار كهربائي يمكن قياسه بتمريره في مقاومة، ويمكن قراءة الجهد بواسطة الجلفانومتر.

7-13 تطبيقات الامتصاص الذري:

إن جهاز الامتصاص الذري يُعدُّ أحد المكونات الأساسية التي لا بد من وجودها في أغلب المختبرات المختصة بالتحاليل للمواد غير العضوية، إذ يستخدم هذا الجهاز في تعيين تراكيز معظم الفلزات وإلى حدود تراكيز تصل إلى الجزء من المليون. فيتم تعيين تراكيز العناصر في مياه الشرب وفي المواد الغذائية والأسمدة والتربة ومنتجات البترول وفي السبائك المعدنية. ويمكن بطرق غير مباشرة تعيين الهاليدات وأيون الكبريتات بإضافة كمية زائدة من محلول يحتوي على أيون فلز يتفاعل مع الهاليدات مثل نترات الفضة أو مع الكبريتات مثل أملاح الباريوم. وعند تفاعل هذه الأيونات يتكون راسب يتم ترشيحه وتجفيفه، ثم توزن عينة من هذا الراسب وتذاب، وتحضر محاليل قياسية تحتوي أيون الفضة في حالة تعيين الهاليدات أو أيون الباريوم في حالة الكبريتات، ثم يتم عمل المنحنى العياري برسم الامتصاص كمحور صادي وتركيز المحاليل القياسية كمحور سيني، ثم يقرأ امتصاص محلول العينة المجهولة، ويتم تعيين تركيز أيون الفضة الذي قد تفاعل مع أيون الهاليد الموجود في العينة الأصلية، ثم يتم تعيين أيون الهاليد أو الكبريتات باستخدام النسبة الجزيئية والأوزان الذرية للعناصر الداخلة في تكوين المركب الناتج من إضافة أيون الفلز للمحلول المحتوي على الأيون المراد معرفة تركيزه.

8-13 الانبعاث الذري Atomic Emission:

استخدم اللهب في التعرف على بعض العناصر منذ عام 1850، حيث لاحظ كل من كيرشاف وبنزن أن اللهب يصبح أصفر اللون في حالة وجود الصوديوم. وفي حالة وجود البوتاسيوم يصير لون اللهب بنفسجياً. وسبب هذه الظاهرة أن ذرات الصوديوم أو البوتاسيوم تمتص طاقة من اللهب نفسه، وتعمل هذه الطاقة على إثارة الإلكترونات في المدارات الخارجية، فترتفع هذه الإلكترونات إلى مستويات ذات طاقة أعلى، غير أن عمر هذه الحالة من الإثارة قصير جداً نحو 1×10^{-7} ثانية ثم

تعود الإلكترونات إلى مستويات الطاقة السابقة، فتنبعث نتيجة لذلك كمية من الطاقة مساوية للتي كانت قد امتصت في أثناء عملية الإثارة. وحيث إن لكل ذرة من الذرات مستويات من الطاقة مميزة لها، فسيتم انبعاث الطاقة عند طول موجي معين يكون مميزاً لذرات العنصر، وبذلك يستخدم الطول الموجي للتحليل الكيفي. في حين تستخدم شدة الضوء المنبعث للتحليل الكمي، ويمكن تقسيم الانبعاث الذري إلى ثلاثة أقسام حسب المصدر الذي تتم بواسطته إثارة الذرات داخل هذا المصدر، ففي حالة استخدام اللهب كمصدر للإثارة يسمى الجهاز الانبعاث الذري اللهب، وأما إذا استخدم مصدر كهربائي فيسمى هذا الانبعاث الذري الكهربائي. وهناك نوع آخر تستخدم فيه البلازما كمصدر للإثارة، وتوجد أنواع عدة منها الحث الأرجوني وبلازما التيار المباشر.

الانبعاث الذري اللهب:

إن جهاز الانبعاث الذري اللهب يشبه في مكوناته جهاز الامتصاص الذري، غير أنه لا يوجد به مصدر ضوئي للإثارة، إذ يستخدم اللهب كمصدر للطاقة يعمل على تفكك المركب وإيجاد الذرات الحرة ويقوم أيضاً بتزويد الإلكترونات بالطاقة لتتم عملية الإثارة. فكما هي الحال في الامتصاص الذري وعند وصول المحلول المراد تحليله إلى اللهب، فإن المذيب سيتبخّر والمركبات تتفكك والذرات الحرة تمتص الطاقة من اللهب، وهذه الطاقة تعمل على إثارة الإلكترونات، وهذه الإلكترونات عند رجوعها إلى حالة الخمود ستبعث الكمية نفسها من الطاقة. وباستخدام محلل الضوء يمرر الشعاع ذو الطول الموجي المميز للعنصر إلى المقدر. وهذا بدوره يعين شدة الضوء المنبعث التي تتناسب طردياً مع تركيز ذرات العنصر الموجودة في اللهب.

ويُعدّ الانبعاث الذري اللهب من أكثر الطرق استخداماً في تحليل العناصر القلوية. ويستخدم في هذه الحالة الإسيتلين كوقود والهواء بما يحتويه من الأكسجين كعامل مؤكسد، إلا أن درجة حرارة هذا اللهب تُعدّ عالية نوعاً ما، ما يؤدي إلى تأين الذرات، وهذا نوع من أنواع التداخل الذي يؤثر مباشرة في نتيجة

التحليل. ولتجنب هذا النوع من التداخل يستحسن استخدام البروبان كوقود، والهواء كعامل مؤكسد، ودرجة حرارة اللهب المتكون من هذا المزيج تكون منخفضة، ولا تؤدي إلى تأين ذرات المعادن القلوية كالليثيوم والصوديوم والبوتاسيوم.

9-13 تطبيقات الانبعث الذري اللهبى:

كما ذكر سابقاً فإن أهم تطبيقات الانبعث الذري اللهبى هو تعيين العناصر القلوية كالليثيوم والصوديوم والبوتاسيوم؛ وذلك لسهولة إثارة ذرات هذه العناصر. ويتم تعيين هذه العناصر على نطاق واسع في مختبرات التحليل الطبية لتعيين هذه العناصر في الدم. كذلك يعين الصوديوم بهذه الطريقة في مصانع الإسمنت خصوصاً في الخامات التي تدخل في صناعة الإسمنت، إذ إنه من المعروف أن كل أملاح الصوديوم تذوب في الماء، لذا لا بد من التأكد من تدني نسبة الصوديوم في الإسمنت وإلا سيصبح غير مناسب للإنشاءات، إذ إن ذوبان أملاح الصوديوم إن وجدت فسيؤدي إلى انهيارات أو تشققات في هذه المنشآت. ويمكن زيادة حساسية طريقة الانبعث اللهبى عن طريق إذابة العينة في حمض مناسب أولاً، ثم بعد الترشيح يضاف للراشح حجم مناسب من مذيب عضوي يمكن أن تصل نسبته إلى 70%. والمذيب العضوي المضاف غالباً ما يكون الكحول الميثيلي أو إيزوبيوتيل الكيتون الميثيلي، وتعمل هذه المذيبات العضوية على زيادة درجة حرارة اللهب في حين أن كثرة الماء في المحلول تؤدي إلى تداخلات، حيث يبرد الماء المنطقة التي يصلها من اللهب، وهذا بدوره سيقطع من كفاءة تحول المركب إلى ذرات؛ أي أن عدد الذرات الحرة التي في هذه المنطقة من اللهب تقل كثيراً، وهذا يُعدُّ نوعاً من التداخل يسمى تداخل المذيب. وتقليل عدد الذرات الحرة سيقطع من عدد الإلكترونات المثارة فتقل بذلك شدة الضوء المنبعث، ما يؤدي إلى ظهور خطأ في النتيجة النهائية. لذا فإن إضافة المذيب العضوي ستؤدي إلى تقليل هذا النوع من التداخل، كما أن احتراق هذا المذيب سيزيد من درجة حرارة اللهب، ومن ثمَّ ستزداد الذرات الحرة وتزداد بذلك شدة

الشعاع المنبعث. وللمذبيبات العضوية دور آخر، حيث إنها تزيد من معدل سريان المحلول إلى اللهب.

10-13 الانبعاث الذري الكهربائي؛

يكون مصدر الإثارة في هذا النوع من أجهزة التحليل هو التفريغ الكهربائي الذي يحصل بين قطبين أحدهما يسمى قطب العينة، ويتم تحضيره من العينة ذاتها، ويكون مقابلاً له قطب آخر يسمى القطب المساعد، ويصنع في الغالب من الجرافيت، وفي حالة تقنية القوس الكهربائي dc arc يكون التيار مستمراً تتراوح شدته بين 5-15 أمبير، وتبلغ قيمة الجهد المستمر 220 فولتاً. ونظراً لضعف التكرارية في القوس الكهربائي ذي التيار المستمر، وكون التفريغ الحاصل لا يشمل كل العينة، معنى هذا أن النتيجة لا تمثل العينة ككل، لذا يستخدم القوس الكهربائي ذو التيار المتردد ac arc، حيث يستخدم مصدراً للتيار المتردد شدة تياره تتراوح بين 1-5 أمبيرات، وقيمة جهده تتراوح بين 2000 – 5000 فولت.

ويستخدم القوس الكهربائي عادة في التحليل الكيفي للعديد من الفلزات، فعند سريان التيار بين القطبين يحدث التفريغ الكهربائي، ونتيجة لعملية التفريغ هذه ترتفع درجة الحرارة نتيجة التصادم بين إلكترونات تيار التفريغ وبين الذرات الموجودة في طريقها. فترتفع بذلك درجة الحرارة لتصل إلى نحو 6000 كلفن. وتعمل الحرارة العالية على تبخير المذيب في حالة المحاليل ثم على تفكك مكونات العينة معطية ذرات حرة، وهذه الذرات تمتص طاقة من هذا الوسط، وتتم إثارة الإلكترونات، وعند رجوع هذه الإلكترونات إلى حالة الخمود فإنها تبعث الطاقة التي امتصتها في أثناء عملية الإثارة معطية بذلك طيف الانبعاث للعناصر الموجودة. وقد يكون طيف الانبعاث بسيطاً يتألف من عدد من الخطوط كما في حالة الصوديوم والبوتاسيوم. في حين أنه في حالة العناصر الأخرى كالحديد واليورانيوم يتألف الطيف من العديد من الخطوط، ولها أطوال موجية مختلفة. فبمعرفة الطول

الموجي للطيف المنبعث يتم التعرف على العنصر ويعرف هذا بالتحليل الكيفي. وإذا ما قيس شدة الشعاع المنبعث عند طول موجي محدد فيمكن تعيين تركيز العنصر، وهذا ما يسمى التحليل الكمي، حيث إن شدة الضوء المنبعث تتناسب طردياً مع تركيز العنصر الموجود في العينة.

كما يمكن عمل الإثارة باستخدام الشرارة الكهربائية Spark، وهذه الشرارة تنتج عن استخدام جهد متردد عالي القيمة يتراوح بين 15000 – 40000 فولت، وتكون قيمة التيار المتردد نحو 100 أمبير، وبوجود منظم يتحكم في أحداث الشرارة في اللحظة التي يكون الجهد في أعلى قيمة له يمكن أن تصل درجة الحرارة في منطقة التفريغ إلى نحو 10000 كلفن. وعلى هذا الأساس يمكن استخدام القوس الكهربائي ذي التيار المستمر لعمل التحليل الكيفي، في حين يستخدم القوس الكهربائي ذو التيار المتردد وتقنية الشرارة الكهربائية لعمل التحليل الكمي.

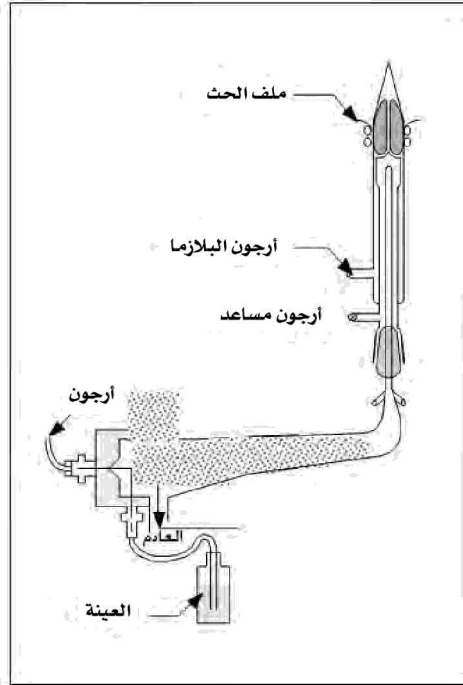
11-13 تطبيقات:

تستخدم تقنية الانبعثات الكهربائي على نطاق واسع في صناعة الحديد الصلب، حيث يمكن عمل أقطاب من العينة المراد تحليلها ووضعها مباشرة في جهاز التفريغ الكهربائي، ومن ثم يمكن تعيين العديد من العناصر كالرصاص والنيكل والكروم والكوبالت والألمونيوم وغيرها من العناصر في تجربة واحدة. ونظراً لوجود العناصر بتراكيز متدنية القيم، فإن المكونات الموجودة في العينة قد تؤثر في شدة انبعثات العناصر المراد تحليلها. ففي مثل هذه الحالات لا بد من فصل العنصر أو العناصر المراد تحليلها واستخدام وسط مشابه لكل من هذه العناصر والتراكيز القياسية التي تستخدم لعمل المنحنى القياسي، وبذلك يتم تجنب التداخلات الناتجة من الوسط التي قد تؤثر في عملية التحليل سواء كانت كيفية أم كمية.

12-13 بلازما الأرجون، الحث المزدوج:

يتم في هذا النوع من المذرات إثارة ذرات العنصر بامتصاص الطاقة العالية الموجودة في البلازما، ولا تزال مكونات البلازما مجهولة للعلماء، حيث لا توجد أجهزة تتحمل درجات الحرارة التي قد تصل إلى 10000 كلفين، ولذا تعرف البلازما بشكل بسيط بأنها مزيج من الأيونات والإلكترونات تكون درجة حرارتها أعلى بكثير من درجة حرارة اللهب المستخدم في جهاز الامتصاص الذري. والشكل الآتي يوضح بلازما الأرجون الناتج من الحث المزدوج حيث ينتشر غاز الأرجون في الأنابيب الثلاثة المتداخلة وفوق الأنابيب يوجد ملف نحاسي موصول بمولد ذي تردد عال (High frequency generator) ونتيجة لمرور التيار المتردد ac Current يتكون أيضاً مجال مغناطيسي متردد. وعند الشروع في تكوين البلازما يتم إشعال شرارة تعمل على تأين الأرجون فيصبح هناك خليط من الإلكترونات وأيونات الأرجون الموجبة، وهذا الخليط سيتأثر بالمجال المغناطيسي المتردد الناتج من مرور التيار في الملف النحاسي. وهذا المجال سيؤثر في حركة الخليط من الإلكترونات والأيونات الموجبة، وهذه ستتحرك تحت تأثير المجال المغناطيسي بطريقة معينة، وينتج عن هذه الحركة احتكاك ونتيجة لهذا الاحتكاك تتولد حرارة عالية تصل إلى 10000 كلفين. ويقوم الأرجون المار من خلال الأنابيب الخارجية بتبريد الأنابيب الأوسط، ولا بد من استمرار مرور الأرجون لضمان بقاء البلازما. ويتم إدخال العينة مع الأرجون في الأنبوب الداخلي. وعند وصول العينة إلى البلازما فإن المذيب سيتبخر والمركبات ستتكرر وبذلك نحصل على ذرات حرة في البلازما. وتتم إثارة الإلكترونات في هذه الذرات بامتصاص الطاقة العالية الموجودة في البلازما وعند رجوع الإلكترونات إلى مستويات الطاقة المنخفضة فإنها ستبعث بالطاقة، ويمكن قياس شدة الطاقة المنبعثة من ذرات كل عنصر، حيث إن العنصر سيبعث طاقة عند طول موجي مميز لهذا العنصر. وبقياس شدة الضوء المنبعث من محاليل قياسية نستطيع إنشاء منحني عياري يبين العلاقة بين شدة الانبعاث وتركيز العنصر، ومن

هذا المنحنى يمكن تعيين تركيز العنصر في العينة المجهولة بقياس شدة الضوء المنبعث من العنصر في تلك العينة، ومن المنحنى العياري نعين تركيز العنصر في العينة المجهولة.



شكل (13-3) بلازما الحث المزدوج

13-13 مزايا وعيوب استخدام البلازما:

تتميز طريقة البلازما بكفاءتها العالية، إذ يمكن بواسطتها تعيين تراكيز لعناصر عدة في التجربة نفسها. ويصل حد التعيين لهذه الطريقة إلى الجزء من البليون. ويرجع سبب هذه الكفاءة إلى درجات الحرارة العالية التي تنتج من استخدام البلازما. ويفيد استخدام طريقة البلازما في تعيين العناصر ذات الأكاسيد الثابتة حرارياً Refractory metals مثل التنجستون واليورون التي يصعب تعيينها بجهاز الامتصاص الذري، كما أن العناصر التي جهد إثارتها عالياً كالزنك

والكاديوم يمكن تعيينها بسهولة باستخدام جهاز البلازما، ويمكن باستخدام جهاز البلازما التخلص من كثير من التداخلات الكيميائية مثل تأثير أيون الفوسفات على تعيين الكالسيوم باستخدام جهاز الامتصاص الذري، حيث يتكون مركب فوسفات الكالسيوم الذي يُعدُّ عالي الثبات، إلا أن هذا التأثير يتم التغلب عليه في البلازما نظراً لارتفاع درجة الحرارة الذي يؤدي إلى تفكك هذا المركب، ومن ثمَّ إلى تحرير ذرات الكالسيوم دون الحاجة إلى أيون مخلص لا بد من استخدامه في حالة استخدام الامتصاص الذري.

13- 14 تمارين:

1. ما الفرق بين المنحنى الطيفي للعنصر والمركب؟
2. لماذا يوضع منتخب الطول الموجي بعد اللهب في كل من جهاز الامتصاص الذري والانبعث الذري؟
3. كيف يعطي المصباح ذو المهبط المجوف شعاعاً مميزاً للمعدن المراد تحليله؟
4. عرف البلازما وما فائدتها في التحليل الكمي؟
5. اشرح فكرة عمل المقدر في جهاز الامتصاص الذري؟
6. عينة ماء يراد معرفة كمية الحديد بها. تم تحليلها بجهاز الامتصاص الذري، وكانت قيمة الامتصاص بعد تخفيف العينة لخمس مرات 0.646 عند طول موجي 248 نانوميترًا. إذا أخذت عينة قياسية من الحديد النقي مقدارها 0.1483 جرام وأذيبت في حمض مخفف، وخفف الحجم إلى 250 مل في دورق قياسي. ثم أخذت عينة من هذا المحلول وخففت لمائة مرة وتم قياس الامتصاص فكان 0.813. احسب تركيز الحديد في الماء بالجزء من المليون.

الفصل الرابع عشر

طرق الفصل

1-14 مقدمة:

في تطبيقات الكيمياء التحليلية يتم تعيين المادة المراد تحليلها في وجود مواد أخرى ضمن العينة المحللة. وتكون عملية التحليل ناجحة إذا لم يتداخل أي من المواد الأخرى في عملية القياس. فمثلاً إذا كانت عملية التحليل تعتمد على المطيافية ويحدد الطول الموجي المطلوب، فإن الإشارة (signal) المقاسة يمكن اعتبارها إذا لم يكن هناك تداخل من المكونات الموجودة في العينة سواء بامتصاص أو انبعاث الضوء عند الطول الموجي المحدد. أما إن كان أحد هذه المكونات يمتص الضوء أو يبعث الضوء عند هذا الطول الموجي فإن الخطأ سيكون واضحاً، ومن ثم لا يمكن اعتماد نتيجة التحليل، ولتفادي مثل هذه التأثيرات يتم فصل المادة المراد تحليلها من العينة أو فصل المكونات التي تحدث تداخلاً، وعادة يكون هذا الفصل باستخدام المذيبات.

2-14 الاستخلاص بالمذيبات:

تعتمد هذه الطريقة على وجود مذيبين لا يمتزجان ببعض (immiscible)، ويتم توزيع المذاب بين هذين الوسطين. ونظراً لأن هذه الطريقة تعتمد على الاتزان فلن تكون كفاءة الفصل كاملة، لهذا يجب اختيار الطريقة الملائمة التي تعطي الدقة المقبولة لعملية الفصل، وباستخدام معامل الفصل R يمكن الحكم على كفاءة هذه العملية، إذ إن المذاب سينتقل بكمية أكبر إلى أحد المذيبين، ويتعين كمية المادة قبل وبعد عملية الفصل يمكن حساب معامل التوزيع RA للمادة A المراد فصلها من الوسط المائي a إلى الوسط العضوي o .

$$R_A = \frac{Q_o}{Q_a} \quad (1-14)$$

حيث Q_a تمثل كمية المادة A الموجودة في الوسط المائي بعد الفصل، Q_o يمثل كمية المادة A التي انتقلت إلى المذيب العضوي.

فإذا كانت قيمة $R_A = 0.999$ فإن هذا يدل على نجاح عملية الفصل، وإذا كان هناك مكونان A، B ونريد فصل A عن B، أي أن A ستكون في أحد المذيبين في حين تبقى B في المذيب الآخر، وفي هذه الحالة يجب ألا تزيد نسبة المكون B التي انتقلت مع A عن 0.1% في المذيب نفسه.

$$\frac{Q_{Bo} - Q_B}{Q_A} = 0.001 \quad (2-14)$$

حيث إن Q_{Bo} كمية B الأصلية و Q_B تمثل كمية B التي انتقلت مع المكون A، Q_A تمثل كمية A بعد عملية الفصل.

3-14 مبادئ الاستخلاص بالمذيبات:

تعتمد طريقة الفصل بالاستخلاص (solvent extraction) على انتقال المذاب بطريقة انتقائية (selective) إلى مذيب آخر لا يختلط مع المذيب الأول. فمثلاً يمكن فصل اليود من محلول مائي يحتوي على كلوريد الصوديوم، وذلك بوضع هذا المحلول في قمع الفصل، ثم إضافة المذيب رابع كلوريد الكربون CCl_4 ورج القمع. وبعد التوقف عن الرج تتفصل طبقة المذيب العضوي وبها اليود، حيث يظهر اللون البنفسجي لوجود اليود، ويظل كلوريد الصوديوم في الطبقة المائية. ونستطيع كتابة حالة الاتزان التي تحدث عند انتقال اليود من الوسط المائي إلى الوسط العضوي.

$$K_D = \frac{[A]_o}{[A]_{aq}} \quad (3-14)$$

حيث K_D تمثل معامل التوزيع، $[A]_o$ تركيز المادة في الوسط العضوي، $[A]_{aq}$ تركيزها المتبقي في الوسط المائي.

ولو استخلصنا حمض البنزويك (HBz) من الماء بواسطة الإيثير فإن:

$$K_D = \frac{[HBz]_e}{[BBz]_{aq}} \quad (4-14)$$

14-5 التوزيع (Distribution ration):

ويمثل هذا المفهوم نسبة تركيز كل المكونات في كل مذيب، فمثلاً لو أردنا فصل حمض البنزويك HBz من الوسط المائي باستخدام الإيثير. من المعروف أن هذا الحامض يُعدُّ ضعيفاً في الوسط المائي، ومن ثَمَّ سيتفكك معطياً أيون الهيدروجين H^+ ، وأيونات البنزويت Bz^- وتبقى كمية كبيرة منه على هيئة جزيئات HBz، وعند استخلاصه بالإيثير ستنتقل فقط الجزيئات HBz في حين يكون في الوسط المائي على هيئة HBz، Bz^- . ومن ثَمَّ

$$D = \frac{[HBz]_e}{[HBz]_{aq} + [Bz^-]_{aq}} \quad (5-14)$$

ونستطيع إيجاد العلاقة بين K_D ، D من حالات الاتزان



$$K_a = \frac{[H^+]_{aq}[Bz^-]_e}{[HBz]_{aq}}$$

$$[Bz^-]_{aq} = \frac{K_a[HBz]_{aq}}{[H^+]_{aq}} \quad (7-14)$$

$$K_D = \frac{[HBz]_e}{[HBz]_{aq}}$$

$$D = \frac{K_D}{\frac{[H^+]_{aq} + K_a}{[H^+]_{aq}}} \quad (8-14)$$

$$D = \frac{K_D}{1 + \frac{K_a}{[H^+]_{aq}}} \quad (9 - 15)$$

من هذه المعادلة يتبين أن $D = K_D$ عندما يكون $[H^+]_{aq} \ll K_a$ وعندما تكون قيمة K_D كبيرة، فإن حمض البنزويك سيتم استخلاصه في طبقة الأثير. وعلى العكس إذا كانت $K_a \ll [H^+]_{aq}$ فإن معظم جزيئات حمض البنزويك ستكون في الوسط المائي. ومن هذا يتبين مدى أهمية تركيز أيون الهيدروجين في عمليات الفصل.

6-14 نسبة الاستخلاص (Percent Extracted) :

إن الجزء (fraction) من المادة التي يتم استخلاصها يعتمد على النسبة الحجمية للمذيبين المستخدمين، فلو استخدمنا حجماً كبيراً من الأثير فإن كمية كبيرة من حمض البنزويك ستذوب في الأثير، وبهذا يمكن كتابة نسبة الاستخلاص %E.

$$\%E = \frac{[S]_o V_o}{[S]_o V_o + [S]_a V_a} \times 100 \quad (10-14)$$

حيث S تشير إلى تركيز المذاب في كل من الوسط العضوي والوسط المائي ويشار إلى الحجم بالحرف V.

وباعتبار عدد الجزيئات = التركيز × الحجم

فبالإمكان ربط نسبة الاستخلاص بنسبة التوزيع D

$$\%E = \frac{100D}{D + (V_a / V_o)} \quad (11-14)$$

7-14 تمارين:

عرف كلاً من معامل التوزيع، ونسبة التوزيع.

ما المقصود بتركيز المادة عند الاتزان؟

لماذا عند عملية الفصل تتوزع المادة بين كل من الوسط المائي والوسط العضوي؟

الفصل الخامس عشر

الكروماتوجرافيا

15- 1 مقدمة عن الطرق الكروماتوغرافية:

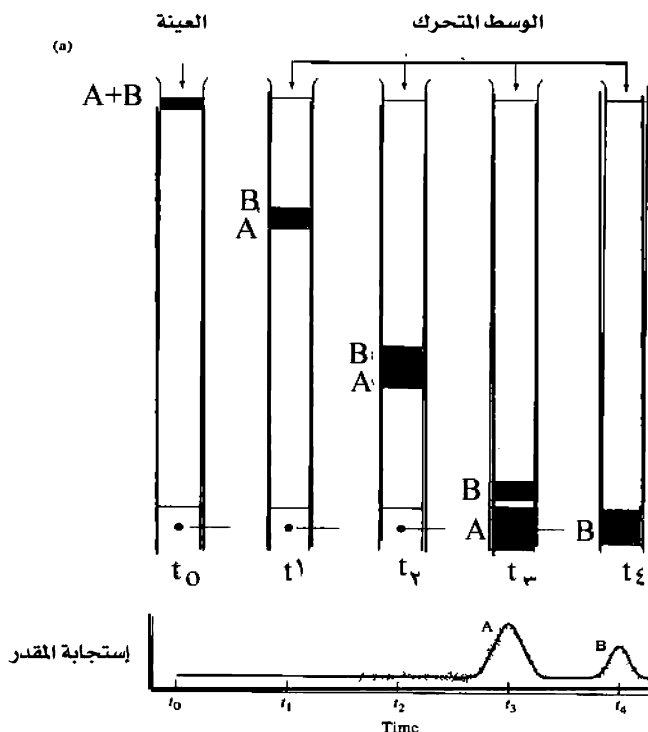
الكروماتوجرافيا هي علم فصل مكونات عينة ما عن بعضها وتعيين كل من هذه المكونات. وتعتمد عملية فصل المكونات على اختلاف خواص الجزيئات لكل من هذه المكونات. فعلى سبيل المثال، يمكن فصل الجزيئات التي تختلف عن بعضها في الشحنة الكهربائية التي على الجزيئات، أو في حجم هذه الجزيئات، أو كتلة الجزيئات، كذلك في قطبية الروابط (Bond polarity)، وفي جهد التأكسد والاختزال، وثابت التأين، وفي ترتيب الروابط مثل المتشابهات (Isomers)، لهذا يمكن القيام بفصل المكونات باستخدام العديد من التقنيات.

ويرجع تاريخ هذا العلم إلى القرن التاسع عشر، حيث قام عالم النبات الروسي Michael Tswet بفصل بعض الأصباغ (Pigments) مستخدماً عموداً زجاجياً يشبه السحاحة قام بملئه بمسحوق كربونات الكالسيوم، ثم مزج الأصباغ النباتية بمحلول الأثير البترولي، ومرر هذا المزيج من خلال العمود، وبعد مدة من الزمن شاهد ظهور طبقات ملونة تكونت نتيجة انفصال الأصباغ، وقام بفصل كل طبقة على حدة. وأطلق على هذا العلم الكروماتوجرافيا، حيث كلمة كروما تعني باللاتينية اللون وكلمة غرافيا تعني الكتابة. والشكل (1-15) يبين كيف يتم انفصال كل من مكونات العينة A, B لدى مرورهما داخل العمود، حيث ستتأثر كل مادة بشكل مختلف مع كل من الوسط المتحرك والوسط الساكن، وهذا يؤدي إلى انفصالهما مكونتين طبقتين، وتصل كل طبقة إلى المقدر في وقت معين، وينتج بذلك منحنى الكروماتوجرام. ومن هذا المنحنى يمكن تعيين زمن الاستبقاء لكل مركب، ومن مساحة كل منحنى أو ارتفاعه يمكن تعيين تركيز كل مادة بعد عمل المنحنى القياسي.

2-15 أنواع الطرق الكروماتوغرافية:

نظراً لاستخدام الوسط الساكن والمتحرك فإنه يمكن تقسيم الطرق الكروماتوغرافية حسب حالة الوسط المستخدم من حيث كونها صلبة أو سائلة أو غازية.

الوسط الساكن	الوسط المتحرك	نوع الطريقة
صلب	سائل	الصلية - السائلة
سائل	سائل	سائل - سائل
سائل	غاز	سائل - غاز



شكل (1-15) طريقة الفصل الكروماتوغرافي باستخدام العمود والناتج من

المقدر يسمى الكروماتوغرام

وتعتمد تقنيات الكروماتوغرافيا على استخدام عمود الفصل الذي يملأ عادةً بالوسط الساكن (Stationary Phase). ويتكون هذا الوسط في العادة من حبيبات مادة صلبة تؤثر وتتأثر (interact) بكل من مكونات العينة لدى مرورها تحت تأثير الوسط المتحرك.

نستطيع تعريف الكروماتوغرافيا بأنها ترتيب خروج مكونات العينة من داخل عمود الفصل حسب ازدياد معدل التوزيع لهذه المواد بالنسبة للوسط الساكن. وبمعنى آخر فالمادة التي تتداخل بشكل قليل مع الوسط الساكن يكون لها معامل توزيع قليل بالنسبة لهذا الوسط، وستمضي معظم الوقت في الوسط المتحرك، لذا فإنها ستخرج بسرعة من العمود وتصل للمقدر، حيث يظهر الكروماتوغرام الخاص بها. ثم تليها المادة التي لها معامل توزيع أكبر وهكذا. من هذا يتبين أنه بتغيير الظروف التي لها علاقة بعملية الفصل فإنه بالإمكان التوصل إلى الحصول على منحنيات واضحة ومحددة لكل واحد من مكونات العينة.

15-3 المفاهيم الرئيسية في الطرق الكروماتوغرافية:

15-3-1 معامل التوزيع:

عند دخول العينة في عمود الفصل يُعدُّ الوسط الساكن كمثبت للعينة، في حين أن الوسط المتحرك يكون حاملاً لها. وستتوزع المادة بين هذين الوسطين وتتشتت حالة الاتزان التي يمكن التعبير عنها بمعامل التوزيع D ، وهو عبارة عن النسبة بين تركيز المادة في الوسط الساكن C_S إلى تركيزها في الوسط المتحرك C_M .

$$D = \frac{C_S}{C_M} \quad (1-15)$$

وإذا كانت قيمة D عالية فهذا يعني أن جزيئات المادة ستمكث لمدة طويلة داخل عمود الفصل. هذا وإن الجزء من الزمن الذي تقضيه جزيئات المادة في الوسط المتحرك سيكون له تأثير واضح في سرعة فصل هذه المادة. ولنفترض أن هذا الجزء

من الزمن = t . إذن يمكن أن نعبر عن t بنسبة عدد الجزيئات في الوسط المتحرك إلى العدد الكلي لهذه لجزيئات، التي توجد في الوسطين. وحيث إن عدد الجزيئات يمكن التعبير عنه بالتركيز مضروباً في الحجم إذن:

$$t = \frac{C_M V_M}{C_M V_M + C_S V_S} \quad (2-15)$$

وبقسمة كل من البسط والمقام على $C_M V_M$ وإدخال معامل التوزيع D

$$t = \frac{1}{1 + DV_S / V_M} \quad (3-15)$$

ويمكن إدماج معامل التوزيع وحجم الوسط الساكن وحجم الوسط المتحرك والتعويض عنهم بالمعامل K الذي يسمى معامل السعة Capacity factor فتصبح العلاقة كما يلي:

$$t = \frac{1}{1 + K} \quad (4-15)$$

ولحساب سرعة جريان جزيء المادة r عبر العمود، نضرب t في سرعة جريان الطور المتحرك التي لها الرمز U .

$$r = Ut = U \frac{1}{1 + K} \quad (5-15)$$

15-3-2 زمن المكوث أو الاستبقاء: t_R

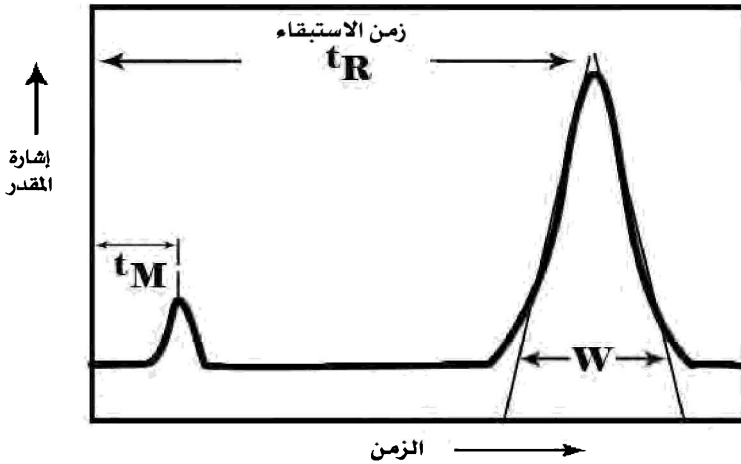
وهو عبارة عن الزمن الذي تحتاج إليه المادة لتمر خلال عمود الفصل وتصل للمقدر الذي يسجل المنحنى الخاص بهذه المادة، ومن هذا المنحنى نستطيع تعيين زمن المكوث، ومن طول العمود L وسرعة جريان المادة عبر العمود يمكن تعيين قيمة زمن المكوث كالآتي:

$$t_R = L / r = L/U (1 + K) \quad (6-15)$$

والقيمة L/U تمثل الزمن اللازم لجزيء من الوسط المتحرك ليمر من خلال عمود الفصل وهذا يسمى $t_M = L/U$

وعلى هذا الأساس

$$t_R = L/U (1 + K) = t_M (1 + K) \quad (7-15)$$



شكل (1-15) كروماتوغرام بين زمن الاستبقاء وعرض المنحنى

3-3-15 حجم الاستبقاء V_R :

وهو عبارة عن حجم الطور المتحرك الذي يلزم لتمرير المادة المراد فصلها من العمود لتصل إلى المقدر. وهو يساوي حاصل ضرب معدل سريان الوسط المتحرك في وقت الاستبقاء.

$$V_R = V_M (1 + K) \quad (8 - 15)$$

وتمثل V_M حجم الطور المتحرك الموجود في عمود الفصل في أي لحظة.

4-3-15 زمن الاستبقاء النسبي β Relative retention

إن زمن الاستبقاء يعتمد على عوامل عديدة لها تأثيرها المباشر في عملية الفصل. ومن الصعب ضبط هذه العوامل بشكل يصبح فيه زمن الاستبقاء مميزاً للمادة

المفصولة، إذ قد يحصل تغير في درجة الحرارة، وقد يحصل تغير في معدل سريان الوسط المتحرك. فلزيادة الفائدة من زمن الاستبقاء لئلا يتسنى استخدامه في عملية التحليل الكيفي للتعرف على المواد المفصولة يستخدم الاستبقاء النسبي، حيث تتم مقارنة زمن الاستبقاء للمادة المفصولة بزمن الاستبقاء لمادة قياسية، معروفة، يتم فصلها تحت الظروف المستخدمة نفسها لفصل المادة المطلوب تحليلها. هذا ويجب طرح t_M من كلا الزمنين.

$$\beta = \frac{t_R - t_M}{t_{Rs} - t_M} \quad (9-15)$$

حيث t_R تمثل زمن الاستبقاء للمادة، t_{Rs} تمثل زمن الاستبقاء للمادة القياسية.

4-15 نظرية الطبقة :Plate Theory

عند مرور الوسط المتحرك حاملاً معه مكونات العينة، فإن حالات من الاتزان تتشكل جراء التداخل بين كل من مكونات العينة، والوسطين المتحرك، والوسط الساكن، حيث إن كل واحد من مكونات العينة سينتشر بين هذين الوسطين. ويصبح تركيز المادة في الوسط المتحرك مختلفاً عنه في الوسط الساكن، ونستطيع أن نُعدُّ كل حالة من حالات الاتزان بأنها عبارة عن طبقة رقيقة ذات سمك معين. وكلما زاد عدد الطبقات داخل العمود وكان سمك كل طبقة أقل ما يمكن فستكون كفاءة العمود عالية. بمعنى أن منحنيات الكروماتوغرام الناتجة تكون منفصلة تماماً بعضها عن بعض. ونستطيع إيجاد عدد الطبقات من أحد المنحنيات الناتجة فنعين عرض المنحنى W ، ونعين أيضاً زمن الاستبقاء t_R ومن المعادلة التالية نستطيع تعيين عدد الطبقات N بداخل العمود. وبقسمة هذا العدد على طول العمود L يمكن تعيين سمك الطبقة H ، ومن ثمَّ يمكن معرفة كفاءة العمود.

$$N = 16 \left(\frac{t_{Ri}}{W} \right)^2 \quad (10-15)$$

$$H = \frac{L}{N} \quad (11-15)$$

5-15 درجة الفصل Rs:

تعتبر درجة الفصل عن كيفية سير الطبقات داخل عمود الفصل، وهل كان هناك تداخل بين هذه الطبقات أم لا. ويمكن معرفة ذلك من شكل منحنى الكروماتوغرام لمادتين يكون منحنى الفصل لكل منهما في الكروماتوغرام متجاورين. فإذا كانت عملية الفصل ناجحة وكفاءة العمود عالية فإن منحنى كل مادة من هاتين المادتين يكون منفصلاً عن الآخر بشكل تام. ويعبر عن درجة الفصل بالعلاقة التالية: حيث t_R تعني زمن الاستبقاء و W تعني عرض المنحنى لكل مادة.

$$R_s = \frac{t_{R2} - t_{R1}}{1/2(W_2 + W_1)} \quad (12-15)$$

تتم الحسابات بحيث تكون قيمة R بالموجب.

تجب معرفة أن هذه العوامل قد تتغير لكل من الطبقتين المتجاورتين، حيث إنها جميعاً تعتمد على طبيعة كل من الوسط الساكن والوسط المتحرك.

من المفيد توضيح أن الفصل R_s يختلف عن الكفاءة N ، إذ إن الفصل يعتمد على طبيعة الوسط الساكن والوسط المتحرك، ودرجة الحرارة، وطول الوسط الساكن (العمود) في حين الكفاءة N تعطي تصوراً عن مدى انتشار الطبقة، وتعتمد على طريقة إنشاء العمود وطريقة تعبئته بالوسط الساكن وعلى سرعة الوسط المتحرك.

6-15 مقارنة كفاءة العمود:

من المهم أن نعلم أن الكفاءة الكروماتوغرافية هي مقياس لمدى احتجاز المادة في الوسط الساكن ومقارنتها بعرض المنحنى W .

$$N = 16 \left(\frac{t_R}{W} \right)^2 \quad (13-15)$$

وتُعدُّ الكفاءة مفيدة في حالة مقارنة عمليات الفصل الكروماتوغرافي تحت تأثير ظروف مختلفة.

إن معامل الكفاءة يسمى عادة بعدد الطبقات النظرية N التي من مجموعها يتكون عمود الفصل، حيث إنه في كل طبقة من هذه الطبقات تحدث عملية اتزان للمادة المراد تحليلها بين الوسط الساكن والوسط المتحرك. وعلى هذا الأساس كلما زاد عدد الطبقات في العمود كانت عملية الفصل أفضل، وبدل استخدام N للدلالة على كفاءة عملية الفصل يمكن استخدام سمك الطبقة النظرية H .

$$H = \frac{L}{N} = \frac{L}{16} \left(\frac{W}{t_R} \right)^2 \quad (14-15)$$

وكما كانت قيمة H منخفضة فمعنى هذا أن المادة تصل بسرعة إلى حالة الاتزان ومن ثمَّ تخرج من العمود منفصلة وبسرعة.

7-15 تمارين على طرق الفصل الكروماتوغرافي؛

1. ما المقصود بكفاءة عمود الفصل وما العوامل التي تؤثر في كفاءة العمود؟
2. مادة تم تمريرها عبر عمود كروماتوغرافي فإذا ظهر منحنى هذه المادة بعد 2 دقيقة و24 ثانية. احسب حجم الاستبقاء إذا كانت سرعة السريان 2.4 مل/ثانية.
3. عمود كروماتوغرافي تمر فيه مادة يظهر المنحنى لهذه المادة بعد 148 ثانية، فإذا كان عرض المنحنى 6.6 ثانية، فعين عدد الطبقات النظرية في هذا العمود، ثم عين كفاءة العمود H إذا كان طول العمود 120 سم.
4. ما المقصود بحجم الاستبقاء وزمن الاستبقاء ودرجة الفصل.

عين درجة الفصل Rs للمنحنيات الزوجية التالية:

$$t_{R,A}=283s, t_{R,B}=291, W_A=4.6s, W_B=6.5s.$$

$$t_{R,A}=145s, t_{R,B}=151s, W_A=7s, W_B=7.2s$$

صنف أنواع الطرق الكروماتوغرافية بناء على حالة كل من الوسط الساكن والوسط المتحرك.

الفصل السادس عشر

الطرق الكروماتوغرافية العمودية - السائلة

إن كروماتوغرافيا السائل (liquid Chromatography) تُعدُّ نوعاً من الكروماتوغرافيا، تم اكتشافه منذ عام 1890م، عندما نجح المواطن الروسي ميخائيل تيزويت بفصل عدة أصباغ نباتية مستخدماً عموداً مملوءاً بكاربونات الكالسيوم كوسط ساكن، والإيثير البترولي كوسط متحرك. واستطاع أن يفصل الأصباغ النباتية، وظهرت كل طبقة بلون مميز، ومن هنا أطلق على هذه الطريقة الكروماتوغرافيا، وتعني باللاتيني الكتابة بالألوان.

واستطاع مارتن وسينج بين عامي 1930-1940 استخدام وسط ساكن مدعوم بطبقة من السيلكا جل (Silica gel)، واقترحا استبدال الوسط المتحرك السائل باستخدام غاز مناسب، ومن هنا بدأ فرع آخر من الكروماتوغرافيا ويسمى كروماتوغرافيا الغاز.

واقترح مارتن وسينج استخدام حبيبات صغيرة الحجم في الوسط الساكن وضغطاً عالياً لتحسين عملية الفصل.

1-16 أساسيات الكروماتوغرافيا السائل:

إن جهاز الكروماتوغرافيا السائل يتكون في الغالب من ست وحدات رئيسية وتشمل: نظام تزويد الوسط المتحرك، المضخة، والمبرمج، صمام العين، العمود، المقدر وأداة عرض البيانات (مسجل).

ويتكون نظام تزويد الوسط المتحرك من أوعية زجاجية، مثبت بكل وعاء صمام، يمكن من خلاله انتشار غاز الهيليوم ليمر خلال الوسط المتحرك على هيئة فقاعات، وذلك للتخلص من كل من الأكسجين والنيتروجين الذائبين في الوسط المتحرك، إذ إن وجود هذين الغازين في الوسط المتحرك يؤدي إلى تكون فقاعات في

هذا الوسط، وعند وصولهما إلى المقدر يظهر انحراف في الخط القاعدي الأساسي. وتؤثر هذه الغازات في كفاءة عمود الفصل. وحيث إن الهيليوم عديم الذوبان في كثير من السوائل فإن تمريره في هذه السوائل سيعمل على طرد كل من الأكسجين والنيتروجين، وبما أن الهيليوم عديم الذوبان فلن تتكون فقاعات في الوسط المتحرك، ومن ثم لن تتأثر كفاءة العمود ولا استجابة المقدر.

2-16 الكروماتوغرافيا السائلة – الصلبة (Adsorption Chromatography):

تتكون هذه الطريقة من عمود يحتوي على الطور الثابت الذي يكون عادة في حالة اتزان مع الطور المتحرك في أثناء عملية الفصل. والأوساط الثابتة تكون صلبة ويتم عليها ادمصاص المكونات المراد فصلها، أو مواد أيونية مثبتة على راتنج (تبادل أيوني)، أو تكون سوائل مثبتة على سطح صلب خامل، وتسمى هذه العملية التجزئ (Partitining)، أو مادة منخلية تفصل المواد حسب أحجام جسيماتها.

وفي حالة الطور الصلب كالسيلكا تتوزع المكونات بين الوسط الثابت والوسط المتحرك. وعند استخدام الظروف المثلى من حيث سرعة جريان الوسط المتحرك واختيار الأوساط الملائمة سواء الوسط الصلب أو الوسط المتحرك، فإن العلاقة بين تركيز المادة في الوسط الصلب والوسط المتحرك تكون علاقة خطية ينتج عنها منحني كروماتوغرافي متمائل. وإذا ما حدث تغير في العلاقة بين تركيز المادة في الوسط الصلب (عن طريق ادمصاص أعلى مثلاً) والوسط المتحرك فهذا ينتج عنه منحني كروماتوغرافي غير متمائل، مما يدل على نقص في كفاءة العمود، وتكون عملية الفصل بمجملها غير ناجحة، وعادة ما يؤدي تشبع الوسط الصلب إلى قلة الكفاءة في الفصل. ويمكن تنشيط هذا الوسط بوضع مادة جديدة أو برفع درجة الحرارة أو عن طريق تقليل تركيز المادة المراد فصلها حتى لا يكون ادمصاصها كبيراً على الوسط الصلب، ومن ثم يمكن تحسين عملية الفصل. وتم حديثاً استخدام مواد بوليميرية كوسط صلب ثابت، ومميزات هذه المواد أنها لا تذوب في

الماء وتكون ثابتة حتى في المحاليل الحمضية، حيث تكون درجة الحموضة pH قليلة جداً. وتتكون هذه البوليمرات من راتنج البوليستايرين المتقطع الشبكة. وفي حالة مواد التبادل الأيوني يمكن تثبيت مجاميع غير عضوية ذات شحنة مناسبة على سطح المادة البوليميرية مثل تثبيت مجموعة HSO_3 .

3-16 الطور المتحرك؛

إن اختيار الوسط المتحرك يتم بحيث تكون الخواص التجاذبية أكثر فاعلية في الوسط الثابت منها في الوسط المتحرك، فإذا كان الطور الثابت ذا خاصية قطبية كالسيليكامثالاً، فإن الوسط المتحرك يكون غير قطبي. فمثلاً في هذه الحالة يستخدم الهبتان العادي (n-heptane)، أو يستخدم مخلوطاً من الهبتان مع كلوريد الميثيلين، إذ إن الوسط المتحرك يكون مؤثراً في معامل توزيع المواد المراد فصلها بين الوسط الثابت والوسط المتحرك. ويجب أن يعمل الطور المتحرك على استبقاء المواد داخل العمود لمدة كافية لفصلها ثم بعدها تخرج المكونات من العمود، إذ إنها لو مكثت مدة أطول فإن هذا سيؤثر في المنحنيات الكروماتوغرافية، وقد يؤدي إلى تداخلها ببعضها بعضاً. وهناك العديد من المذيبات التي قد تستخدم بمفردها أو يحضر خليط منها لكي تكون عملية الفصل عالية الكفاءة، ومن هذه المذيبات الماء، الكحول الإيثيلي، الأسيتون، الأثير، البنزين، التلوين، رابع كلوريد الكربون مرتبة حسب تناقص قطبيتها.

4-16 العمود الكروماتوغرافي وفصل المكونات؛

يتم صنع العمود الكروماتوغرافي عادة من الزجاج، ويتراوح طوله بين 15-30 سم وقطره حوالي 1.5 سم. ويوضع الصوف الزجاجي في نهاية العمود لتثبيت الطور الساكن. ويتم ملء العمود بالطور الثابت، ويراعى أن تكون حبيبات الطور الثابت صغيرة ومتماثلة في الحجم، وأن تكون دائرية ما أمكن. وتوضع المكونات المراد فصلها على الطور الثابت أعلى للعمود ثم يمرر الطور المتحرك. ونتيجة لاختلاف

تجاذب المكونات مع الطور الثابت، ولاختلاف وزن جزيئات المكونات يتم سريان المكونات داخل العمود بمعدلات مختلفة، حيث إن كل مكون ينفصل عن الآخر في أثناء سيرها داخل العمود متحركة مع الوسط المتحرك إلى أن تصل إلى المقدر، وهذا المقدر يسجل إشارة عندما يصل إليه كل مكون من مكونات العينة، وتظهر هذه الإشارات على هيئة منحنيات كروماتوغرافية، وتكون عملية الفصل ناجحة إذا كانت المنحنيات الناتجة متماثلة ومفصولة عن بعضها.

5-16 الكروماتوغرافيا السائلة – السائلة (كروماتوغرافيا التجزيء):

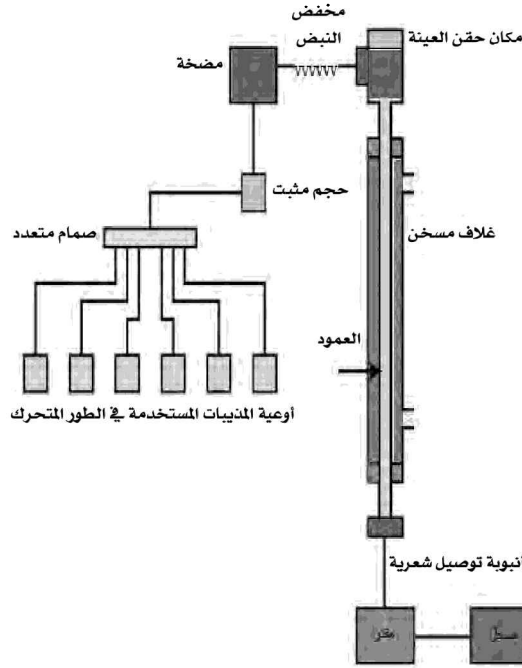
وتسمى هذه الطريقة كروماتوغرافيا التجزيء، حيث يكون الطور الثابت سائلاً يتم ادمصاصه على سطح مادة صلبة خاملة. وفي نوع آخر يكون السائل روابط كيميائية مع السطح الصلب الداعم، وهذه الطريقة تسمى حالة الربط (Bonded phase)، وأصبحت أكثر استخداماً من النوع الأول، حيث إن السائل المدمص على السطح الصلب غالباً ما يذوب في الطور المتحرك، وهذا يتطلب إعادة تثبيت السائل على السطح الداعم من فترة لأخرى. ويراعى دائماً أن يكون السائل المكون للطور الثابت أكثر قطبية من الوسط المتحرك إلا في حالة فصل مواد غير قطبية، ففي هذه الحالة يفضل أن يكون السائل المكون للطور الثابت أيضاً غير قطبي حتى يكون معامل التوزيع بين الطورين ذا قيمة عالية. وتستخدم في هذه الحالة دعامة صلبة غير قطبية من مسحوق المطاط، ويغطى بطبقة من سائل غير قطبي مثل البنزين ويمثل الطور الثابت. أما الطور المتحرك فيكون قطبي الجزيئات كالماء.

6-16 الكروماتوغرافيا السائلة ذات الضغط العالي

High Performance Liquid Chromatograph (HPLC)

تتميز هذه الطريقة بالكفاءة والسرعة العالية، ويستخدم في هذه الطريقة عمود قصير يتراوح طوله بين 10-50 سم، وقطره الداخلي من 2-10 مم، والعمود مصنوع

من الفولاذ ليتحمل الضغط العالي المار به. ويجب أن تكون جدران العمود الداخلية ملساء حتى لا يحدث أي تغيير في شكل الوسط الثابت بداخل العمود، ولا تتكون جيوب من الوسط المتحرك مما يتسبب في زيادة عرض الطبقات، فتعطي بذلك كروماتوغراما غير متمائل يؤثر مباشرة في كفاءة العمود. وتتم تعبئة العمود بالطور الثابت، وهو عبارة عن حبيبات من الألومينا أو من السيلكا أو من مبادل راتنجي resin. وقد تغطي الحبيبات التي يبلغ قطرها بين 2-50 ميكروميترًا بطبقة رقيقة من سائل مناسب يعمل هذا السائل كطور ثابت.



شكل (1-16) مكونات جهاز كروماتوغرافيا الضغط العالي

كما يظهر في الشكل (1-16) فإن جهاز HPLC يتكون من مجموعة من الأوعية تحتوي على الوسط المتحرك الذي يمكن أن يكون سائلاً واحداً أو مخلوطاً من السوائل، يتم اختيار نسبة كل من هذه السوائل عن طريق صمام الخلط. ويجب

طرد كل من غاز الأكسجين والنيتروجين من هذا الخليط قبل أن تبدأ عملية الفصل، إذ إن وجود أي من هذين الغازين سيؤثر في استجابة المقدر، ولن يتم الحصول على خط قاعدي مستقيم، لذا يمرر غاز الهيليوم بداخل الوسط المتحرك لفترة تكفي لطرد أي غازات ذائبة بهذا الوسط، وبعد ذلك يتم ضخ الوسط المتحرك تحت ضغط مرتفع بواسطة مضخة إلى داخل الفرن خلال أنبوب حلزوني ليكتسب درجة الحرارة التي تتم عندها عملية الفصل. وفي بعض الأجهزة، يمرر الوسط المتحرك خلال عمود حماية يقوم بسحب أي مواد غريبة، مما يعمل على حماية عمود الفصل من هذه المواد لإطالة عمر هذا العمود. وتحقن العينة في الحاقن باستخدام إبرة حقن تستطيع حقن حجم بالمايكروليتر، ثم تمر العينة مع الوسط المتحرك بداخل عمود الفصل. وتحدث عملية الفصل نتيجة لتوزع مكونات العينة بين كل من الوسط الثابت والوسط المتحرك، ونتيجة للضغط العالي المستخدم وتفاوت الأوقات التي يمضيها كل مكون من مكونات العينة سواء في الوسط الثابت أو المتحرك، وباستخدام الظروف المثلى من معدل سريان الوسط المتحرك، ودرجة حرارة العمود والضغط المستخدم ينفصل كل من مكونات العينة داخل العمود، ويصل كل واحد منها إلى المقدر في أوقات مختلفة، وبذلك يظهر المنحنى الكروماتوغرافي على هيئة منحنيات متماثلة منفصلة عن بعضها. وتوجد عدة أنواع من المقدرات المستخدمة مثل مقدر الأشعة فوق بنفسجية، وهو ذو حساسية للعديد من المركبات العضوية التي تمتص في مجال هذه الأشعة، كما يوجد مقدر يعمل على ظاهرة معامل الانكسار وكذلك المقدرات الكهروكيميائية والمقدر ذو التأين اللهب. ومن المعروف أن كفاءة المقدرات في جهاز HPLC ليست بكفاءة المقدرات المستخدمة في كروماتوغرافيا الغاز.

16-7 تمارين على كروماتوغرافيا السائل؛

1. من المعلوم أن الوسط المتحرك يكون فاعلاً في عملية الفصل فكيف يتم اختيار الوسط المتحرك لتكون كفاءة الفصل عالية؟

2. اذكر بعض المواد التي تستخدم كوسط ثابت في كروماتوغرافيا السائل.

3. ما المبدأ الذي تقوم عليه كروماتوغرافيا التبادل الأيوني؟

4. لماذا يجب طرد الأكسجين والنيتروجين من الوسط المتحرك المستخدم في كروماتوغرافيا السائل؟

5. بين أهمية كروماتوغرافيا السائل ذات الضغط العالي ولم تُعد ذات كفاءة عالية؟

الفصل السابع عشر

كروماتوغرافيا الغاز

17-1 المفاهيم الأساسية في كروماتوغرافيا الغاز؛

استخدمت هذه الطريقة منذ ما يزيد على أربعين عاماً في حل الكثير من المسائل التحليلية، ونتيجة للعديد من الدراسات فلقد تم وضع الظروف الملائمة لفصل معظم المكونات التي يصلح فصلها باستخدام كروماتوغرافيا الغاز. وما زال التطوير قائماً ليشمل الحصول على الظروف المثلى للتحليل بهذه التقنية العالية الكفاءة. وتستخدم نظريات الكروماتوغرافيا هنا كما هي في حال السوائل، حيث يستخدم وقت الإبقاء أو حجم الإبقاء. والأسئلة المعهودة دائماً هي هل بالإمكان استخدام كروماتوغرافيا الغاز لكل من التحليل النوعي والكمي، وهل تختلط طبقات المكونات في العمود؟ وهل استجابة المقدر تكون على هيئة علاقة خطية مستقيمة (Liner range)؟ وما أفضل طريقة لاختيار الخط القاعدي عندما يكون هناك انحراف أو حيود (Drifting)؟ وما مدى دقة قياس الحجم المحقونة للعينات والمحاليل القياسية؟ وما الظروف المثلى للحصول على أفضل عملية فصل وبأقصر وقت؟

17-2 الغاز العامل للينة؛

يتم في هذه الطريقة تثبيت معدل سريان الطور المتحرك الذي هو عادة غاز الهيليوم. وبحقن العينة بإبرة أو حاقن خاص ستمر العينة مع الطور المتحرك إلى حجرة التسخين حيث تتحول العينة إلى بخار. وتسير العينة مع الطور المتحرك لتدخل عمود الفصل.

3-17 عمود الفصل الكروماتوغرافي:

يمكن تصنيف كروماتوغرافيا الغاز اعتماداً على نوع العمود المستخدم ثم على نوع الوسط الساكن. ففي الأعمدة المعبأة (Packed columns)، يتكون الوسط الساكن من حبيبات يعبأ بها عمود من الزجاج أو الفولاذ بقطر داخلي مقداره 4-2 مم. ويتكون الوسط الساكن من مواد صلبة مثقبة (Porous) وهذا يسمى كروماتوغرافيا غاز - صلب، حيث تتم إعاقة العينات نتيجة ادمصاصها وإرجاعها (Desorption) من خلال الوسط الساكن. ويمكن أيضاً تغليف الوسط الساكن بسوائل ذات درجات غليان عالية. ويعتمد فصل العينات على مدى ذوبان مكوناتها في الوسط الساكن وعادة ما يكون في الحالة السائلة، والمكونات التي تذوب أكثر في الوسط الساكن ستمكث مدة أطول داخل العمود؛ لأنها تمضي وقتاً أقل في تحركها مع الوسط المتحرك.

وهناك الأعمدة الشعرية (Capillary columns) التي أصبحت متميزة في كفاءتها في فصل العينات التي تحتوي على العديد من المركبات، ولهذه الأعمدة قطر داخلي قد يبلغ (530 um) وتسمى هذه (Megabore)، والتي يكون قطرها الداخلي نحو 100 ميكروميتر تسمى (Microbore) وتبلغ كفاءة الأعمدة الشعرية أضعاف الأعمدة المعبأة، حيث يكون عدد الطبقات النظرية في الأعمدة الشعرية نحو (200,000) وفي الأعمدة المعبأة لا يزيد عددها على (10,000) طبقة.

وتقسم الأعمدة الشعرية بناء على تثبيت الوسط الساكن بداخلها إلى:

1. عندما يكون الوسط الساكن على هيئة غشاء يبطن العمود من الداخل

ويسمى العمود (WCOT(wall-coated open tubular).

2. ولزيادة مساحة الوسط الساكن بتثبيت مادة معبأة على جدار العمود ويتم

هذا بطريقتين:

أ. حبيبات مدعمة على جدار العمود (Support Coated Open Tubular) SCOT
هذه تغطي بالوسط الساكن.

ب. ترسيب طبقة رقيقة من مادة بوليميرية على جدار العمود وتدعى
PLOT(Porous Layer Open Tubular)

تُعدُّ كروماتوغرافيا الغاز المستخدمة للأعمدة الشعرية من أقوى أجهزة الفصل
الموجودة لفصل مكونات المخاليط المعقدة.

17- 4 العينات المحللة؛

إن كروماتوغرافيا الغاز هي الاختيار الأفضل لتحليل المواد العضوية التي لها
درجة غليان أقل من 250°م. وكذلك لتحليل الغازات الثابتة، وهذه المجموعات لها
ضغط بخاري عال، لذا فهي تحمل في الوسط الغازي المتحرك. وعند فصل
المركبات ذات درجات الغليان العالية فإن بعض المركبات قد تتحلل داخل العمود
عند درجات حرارة معينة إذا ما أريد الحصول على الكروماتوغرام في وقت معقول.
أحياناً ما يكون التفكك الحراري مطلوباً قبل عملية الفصل، وهذا ما يحدث
في الـ Pyrolysis GC، فإن العينة يتم تفكيكها عند درجات حرارة عالية، ويتم
بعدها فصل المكونات الناتجة داخل العمود. والمنحنيات الناتجة من المواد
المتفككة تكون دليلاً أكيداً على وجود بعض المكونات في العينة، لذا يستخدم
Pyrolysis GC في مقارنة عينات مثل عينات الدهون، والأجزاء الثقيلة من الزيت
الخام أو المواد البلاستيكية. وتُعدُّ هذه التقنية ضرورية في حالة عدم استجابة المقدر
لمكونات العينة الأصلية، حيث يعمل التسخين على تفكك العينة والحصول على
مكونات جديدة يستجيب لها المقدر.

كما أنه يمكن الاستفادة من زيادة درجة الحرارة لتحسين كفاءة العمود، إذ
بالإمكان أيضاً تبريد العمود ليؤثر في فصل المواد ذات درجات الغليان المنخفضة مثل

الميثان، أو الهيدروجين، وفي حالة هذه المواد يمكن تشغيل الكروماتوغرافيا بسهولة تحت ظروف تتراوح بين درجة الحرارة العادية وبين درجة تجمد الثلج الجاف (0 إلى - 80 °م).

وقد يتم عمل بعض التفاعلات على المجموعات الكيميائية التي تعطي ضغطاً بخارياً منخفضاً (درجات غليان عالية) من أجل إنتاج مركب يمكن تبخيره بسهولة مثل حامض هيكسانوك (Hexanoic Acid) ($C_5H_{11}COOH$) ودرجة غليانه (187°م). فإذا تم تحويله إلى أيستر الميثيل ($C_5H_{11}COOCH_3$) درجة غليانه (127°م)، والاشتقاق (Derivatization) يصلح أحياناً من أجل الحصول على مجموعات كيميائية يستجيب لها الكشاف بقوة، كما في حالة إضافة ($-CCl_3$) عند استعمال الكشاف الآسر للإلكترون (Electron capture detector) الذي يُعد حساساً جداً للهالوجينات. ويجب حقن كمية معينة من العينة بحيث لا يحمل العمود فوق طاقته، ومن ثمّ لن تتم عملية الفصل. وعادة ما يستخدم حاقن خاص يقوم بتقليل حجم العينة التي تدخل إلى العمود الشعري، ويسمى هذا الحاقن الموزع (Splitter)، ويمكن أيضاً استخدام (switching sample loop) بحيث تستخدم الصمامات الدائرية.

17 - 5 - 1 المادة الصلبة الداعمة؛

تستخدم مادة صلبة داعمة في الأعمدة المعبأة ويجب أن تكون خاملة ولها قوة ميكانيكية بحيث لا تنكسر وتكون مساحتها واسعة، وأن يسهل ملء العمود بها بعد تغليفها بالوسط السائل. ومن المواد المستخدمة كمادة مساندة الطوب الحراري (Firebrick)، وتستخدم مواد السيلكات التي تتميز بمساحة سطحية كبيرة. وقد تستخدم حبيبات من الزجاج المعامل (Silanized Glass) أو جسيمات من التفلون.

17-5-2 الطور السائل؛

هناك سوائل عديدة يمكن استخدامها كوسط ساكن، ويجب أن يكون الوسط الساكن قليل التبخر، ولا يتفكك بارتفاع درجة الحرارة المستخدمة، وألا تترك الحبيبات المساندة بحيث ينتزع منها، وتكون السوائل المستخدمة إما قطبية (Polar) أو غير قطبية (nonpolar)، وهذه الأخرى تفيد في حالة فصل الأنواع غير المستقطبة مثل الهيدروكربونات. فمثلاً زيت السيلكون يصلح كوسط ساكن لفصل الهيدروكربونات، وفي حالة المركبات الأمينية القطبية (Polar) يستخدم راتنج البولي أميد (Polyamid resin)، وفي حالة فصل الكحول يستخدم (Carbowax) وعندما يراد فصل عينة غير معروفة لا بد من عمل التجارب حتى تتم معرفة الوسط الساكن المناسب لفصلها.

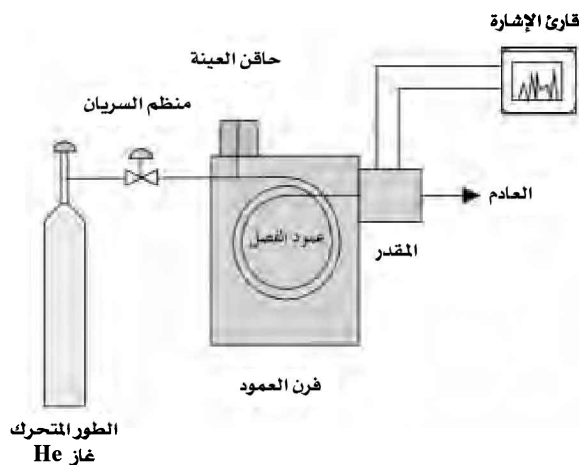
17-6 كفاءة العمود الكروماتوغرافي؛

إن نظرية الطبقة التي سبقت مناقشتها في الكروماتوغرافيا السائلة تنطبق هنا أيضاً على كروماتوغرافيا الغاز، إلا أنه تم إنشاء علاقة لها تأثير كبير في كفاءة العمود وفي طريقة كروماتوغرافيا الغاز بشكل عام. وتعرف هذه العلاقة بمعادلة فان ديمتر.

$$H = A + (B/U) + CU \quad (1-17)$$

حيث H تمثل سمك الطبقة النظرية المكونة داخل العمود، A معامل يمثل حجم الحبيبات التي يعبأ بها العمود، B تمثل معامل الانتشار حيث تنتشر جزيئات المادة من المنطقة عالية التركيز إلى المنطقة المجاورة والأقل تركيزاً، وهذا ما يحدث عند انتقال المادة داخل عمود الفصل. أما U فهي تعبر عن معدل سريان الوسط المتحرك داخل العمود. والمعامل C يعبر عن انتقال المادة داخل العمود حال توزيعها بين كل من الوسط المتحرك والوسط الساكن، إذ إن الجزء من المادة الموجود في الوسط المتحرك وتحت تأثير تحرك هذا الوسط سيتقدم عن الجزء الموجود في الوسط

الساكن، وهذا يؤثر مباشرة في زيادة سمك الطبقة مما يقلل من كفاءة العمود. وللحصول على أعلى كفاءة للعمود يجب أن يكون سمك الطبقة H أقل ما يمكن. وللحصول على هذا المطلب تتم تعبئة العمود بحيث تكون الحبيبات المستخدمة كوسط مساند صغيرة ومتماثلة. وهذا يقلل من المسارات المختلفة الأطوال لجزيئات المادة في أثناء تحركها داخل العمود فيقل سمك الطبقة قليلاً لحد ما فلا تتداخل الطبقات، مما يزيد من كفاءة العمود، ويتم تحضير محلول قياسي من المادة المراد تحليلها، ثم يضبط معدل سريان الوسط المتحرك U عند قيمة معينة، وتحقن عينة من هذا المحلول القياسي ويرسم الكروماتوغرام. ويعين عدد الطبقات N ثم يقسم طول العمود على عدد الطبقات فتتبعين H . ويتم تغيير معدل سريان الوسط المتحرك U إلى قيمة أخرى وإعادة التجربة عدة مرات تغير فيها قيمة U كل مرة وتحسب قيمة H . ثم ترسم العلاقة بين H كمحور صادي ومعدل السريان للوسط المتحرك U كمحور سيني، يتم اختيار U التي تكون فيها قيمة H أقل ما يمكن على المنحنى، ثم تجرى التجربة باستخدام هذه القيمة فيكون العمود في هذه الحالة ذا كفاءة عالية.



شكل (1-17) جهاز كروماتوغرافيا الغاز

يظهر من مكونات جهاز كروماتوغرافيا الغاز وجود الأسطوانة التي تحتوي على غاز الهيليوم والذي غالباً ما يستخدم كوسط متحرك، إذ إن هذا الغاز يمتاز بخموله كيميائياً وأن توصيله الحراري يُعدُّ عالياً مما يجعله ملائماً حين استخدام المقدر الموصل حرارياً. وتجدر الإشارة إلى أن درجة حرارة الفرن المحيط بالعمود يمكن التحكم فيها عن طريق مبرمج الحرارة مما يساعد على عملية الفصل.

7-17 نظام حقن العينة وتوزيعها؛

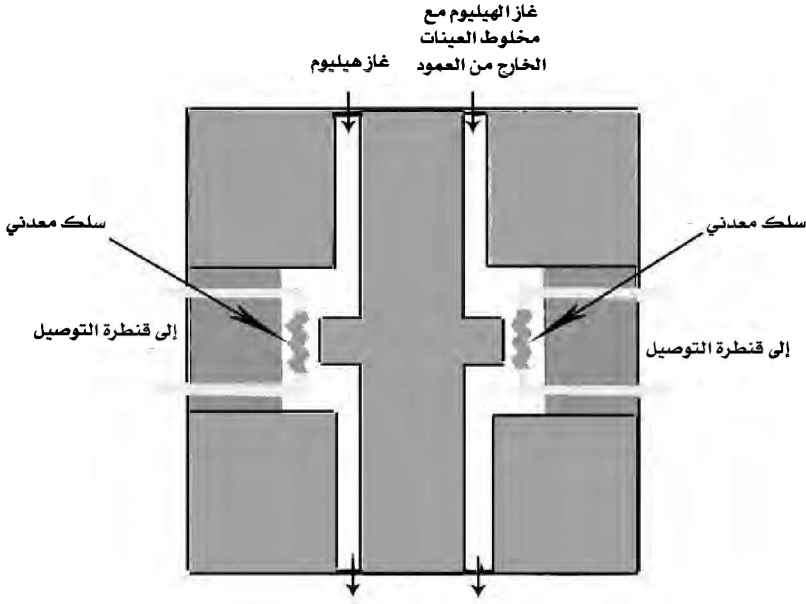
تكون العينات في طرق الكروماتوغرافيا الغازي إما غازات أو سوائل أو مواد صلبة، والعينات التي تكون في حالة الصلابة أو السيولة لا بد من تبخيرها. وإذا كانت العينات الصلبة سهلة التبخير فمن اليسير فصلها داخل العمود، وللحصول على فصل للمكونات بطريقة أفضل يجب حقن العينات في مدة زمنية قصيرة جداً، وبالنسبة للعينات السائلة يتضمن زمن الحقن الوقت اللازم لتبخير هذه العينات. ويمكن تقليل زمن الحقن وذلك عن طريق حقن العينة في منطقة درجة حرارتها أعلى من درجة حرارة عمود الفصل، وتكون درجة حرارة هذه المنطقة كافية فقط لتبخير العينة وليس لتفكيكها. وهذه المنطقة الحارة والأجزاء من الجهاز التابعة لها تسمى الحاقن، وتدعى عملية التبخير السريع للعينة بالتبخير الوميضي (السريع) ويجب الوصول بدرجة حرارة الحاقن إلى الدرجة المثلى، وذلك عن طريق إجراء التجارب، وفي العادة تثبت درجة الحرارة لمنطقة الحاقن بحيث تكون أعلى بعشر درجات مئوية من درجة حرارة المركب ذي درجة الغليان العليا. فمثلاً إذا كانت هناك ثلاثة مكونات في العينة، وكانت درجة غليان أحد المكونات الأعلى، ولنفترض أنها (85°م) فإننا نثبت درجة حرارة الحاقن عند (95°م) لضمان تبخر جميع مكونات العينة. ويتم حقن العينة إما بإبرة مديبة تنفذ من خلال قرص من مطاط السيليكون، وتكون عملية الحقن يدوية أو باستخدام متحرك تلقائي (automatic) والحقن أوتوماتيكياً يكون أكثر دقة.

8-17 المقدر:

يُعدُّ المقدر مهماً في عملية الفصل الكروماتوغرافي، فهو يقوم بالاستجابة للمواد الموجودة في العينة. كما أنه يعمل على تعيين تراكيز المواد الموجودة بالعينة وإن كانت ضئيلة. ويتم اختيار نوع المقدر بناءً على مكونات العينة المراد تحليلها. وتوجد أنواع عديدة من المقدرات ذات الكفاءة العالية والمستخدمة في كروماتوغرافيا الغاز. ومن أشهر هذه الأنواع مقدر التوصيل الحراري، ومقدر التأين اللهب، ومقدر الأسر الإلكتروني.

8-17-1 مقدر التوصيل الحراري (TCD) Thermal Conductivity Detector :

يتكون هذا المقدر من قناتين بكل واحدة منهما سلك ملفوف من سبيكة معدنية من التنجستن والرينيوم يرتبط كل سلك بطرف لقنطرة وينستون التوصيلية. وعند تمرير تيار كهربائي فإن السلكين في كل طرف سيسخنان وترتفع درجة حرارتهما. وعند مرور الوسط المتحرك عليهما مثل غاز الهيليوم فإن السلكين سيبردان بالنسبة نفسها، ومن ثمَّ تبقى قنطرة وينستون متزنة ولا يتم إلا تسجيل إشارة الخط القاعدي. لكن عندما تمر مكونات العينة وتصل تبعاً إلى أحد الأسلاك في القناة المتصلة بالعمود فإن معدل تبريد السلك هنا سيختلف عنه في القناة الأخرى التي لا يمر فيها إلا غاز الهيليوم. وبهذا ستختلف درجة حرارة الأسلاك في كل طرف، وهذا يؤدي إلى ظهور إشارة لعدم التوازن في طرف قنطرة وينستون، وتعتمد قيمة الإشارة المسجلة على خاصية كل مادة منفصلة من العمود وشدة توصيلها الحراري. وبهذا يظهر لكل مادة منحني بعد زمن استبقاء معين. والشكل التالي يبين مقدر التوصيل الحراري، ويتميز هذا المقدر بأنه عام، ويستخدم في تحليل المواد العضوية والمواد غير العضوية، كما أنه لا يؤثر في العينة.



شكل (2-17) مقدر التوصيل الحراري

2-8-17 مقدر التأين اللهبى:

يستخدم هذا المقدر في تعيين عينات المواد العضوية، حيث يتم حرق مكونات العينة العضوية الخارجة من عمود الفصل بعد خلطها بغاز الهيدروجين. ومن المعروف أن المواد العضوية حين حرقها تعطي شحنات سالبة وأخرى موجبة، وباستخدام قطب جامع للإلكترونات يمكن الحصول على تيار تتناسب شدته مع تركيز المادة المفصولة في العمود، التي قد احترقت في المقدر. وبهذا يمكن تعيين تراكيز المواد العضوية بكفاءة عالية باستخدام هذا المقدر. ويُعدُّ أكثر حساسية من مقدر التوصيل الحراري إلا أنه يحرق العينة.

17-8-3 مقدر الأسر الإلكتروني؛

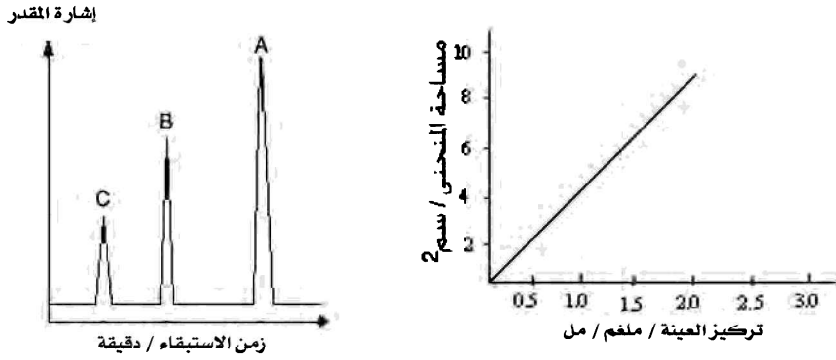
يُعدُّ هذا النوع خاصاً بتعيين المركبات التي لها خاصية أسر الإلكترونات، ويستخدم كثيراً في تعيين المبيدات الحشرية التي تحتوي على مركبات لها خاصية جذب الإلكترونات. ويتكون هذا المقدر من عنصر يطلق أشعة بيتا مثل أحد نظائر النيكل. وهذه الأشعة ستكون تياراً ذا قيمة ثابتة عند انتقالها إلى قطب آخر. وعند مرور مكونات العينة المفصولة من العمود في مسار هذه الإلكترونات المنبعثة من نظير النيكل فإنها ستأثر ببعض هذه الإلكترونات، وستنقص شدة التيار الأصلي بصورة تتناسب مع تركيز المركبات الأسرة للإلكترونات، وبهذا يمكن تعيين المركبات التي تحتوي على الهاليدات ومركبات البيروكسيد والمركبات العضوية غير المشبعة.

17-9 التحليل الكيفي؛

على الرغم من أن زمن الاستبقاء لا يُعدُّ دليلاً قاطعاً على وجود مركب ما، إلا أنه يمكن استخدام هذا الزمن في تكوين فكرة عن المركب من زمن استبقائه. وعلى سبيل المثال إذا أردنا تحليل عينة من أجل الكشف عن مادة النفثالين. وبعد اختيار الظروف الملائمة تحقق العينة ومن الكروماتوغرام الناتج يعين زمن استبقاء هذه المادة. ولإجراء التحليل الكيفي للتأكد من وجود النفثالين يؤخذ الحجم نفسه من محلول هذه العينة ثم يضاف إليه حجم صغير من محلول قياسي من مادة النفثالين بحيث يكون تركيزه قليلاً. وتجرى عملية التحليل تحت الظروف نفسها. فإذا لوحظ وجود منحنى في مكان منحني النتيجة السابقة نفسه، أي أن لهما زمن الاستبقاء نفسه، وأن طول المنحنى ومساحته قد زادت فهذا غالباً يؤكد وجود مادة النفثالين في العينة. هذا ولا بد من استخدام جهاز تحليل آخر للتيقن من وجود هذه المادة إما بأخذ الطيف لها أو بربط الجهاز بمطياف الكتلة، حيث إن هذا الأخير يُعدُّ من أهم الأجهزة في التحليل الكيفي والكمي معاً.

10-17 التحليل الكمي:

إذا كانت مكونات العينة كلها مفصولة جيداً وتظهر منحنياتها على خط القاعدة تامة الفصل كما في الشكل (17-3)، فبالإمكان عمل التحليل الكمي. وكما في هذا الشكل يتم حساب المساحة تحت كل منحنى للعينات القياسية ثم ترسم المساحة مقابل التركيز للحصول على المنحنى العياري، ثم تحقق العينة وتوجد المساحة تحت المنحنى الخاص بهذه العينة، ومن المنحنى العياري يتم تعيين تركيز العينة.



شكل (17-3) تعيين مساحة منحنى الكروماتوغرام وإنشاء المنحنى العياري

وهناك طرق عدة لقياس المساحة تحت المنحنى الكروماتوغرافي، وبعض هذه الطرق يكون دقيقاً والبعض الآخر يكون بالتقريب. وعندما يكون الرسم على ورق رسم بياني فيمكن إيجاد عدد المربعات التي بين خط المنحنى وخط القاعدة أو يتم وزن هذه المساحة بعد قطعها من الورق، أو يمكن تصويرها وقطع الأجزاء من الصورة التي تمثل المنحنى ثم وزنها.

ويمكن معرفة المساحة باستخدام العلاقة التالية:

$$\text{المساحة} = \text{الارتفاع} \times \text{عرض المنحنى عند نصف أعلى ارتفاع}$$

ويمكن كذلك من معرفة مساحة المثلث، حيث المساحة = $1/2 \times$ القاعدة \times الارتفاع. غير أن معظم الأجهزة الآن مزودة بأداة التكامل التي تحسب من المنحنى، ويقوم الجهاز بإعطاء قائمة بمساحة كل منحنى، غير أنه لا تحسب مساحة المنحنيات غير تامة الفصل.

11-17 حساب التركيز في الكروماتوغرافي؛

نستطيع عمل تحليل نوعي بواسطة المخطط الكروماتوغرافي، حيث إنه باستخدام ظروف ثابتة (الوسط الساكن، نوعية الوسط المتحرك، معدل سريان الوسط المتحرك، درجة الحرارة ونوع المقدر)، فكل هذه العوامل مجتمعة يمكن استعمالها لغرض معرفة وجود مادة معينة، وذلك عن طريق حقن مادة قياسية معروفة تحت هذه الظروف والحصول على منحنى لها، ثم تحقن العينة تحت هذه الظروف فإن كان المنحنى للعينة مطابقاً للمادة القياسية فإن ذلك يرجح احتمال وجود هذه المادة.

أما بالنسبة للتحليل الكمي فإن ذلك يعتمد على استجابة المقدر، وعليه فاختيار المقدر لا يعتمد فقط على الظروف المستعملة، بل أيضاً على الخصائص الكيميائية والفيزيائية للمكونات المراد فصلها وتراكيز هذه المكونات وحجم العينة الذي يمكن استخدامه.

استجابة المقدر = س للمكون \times [تركيز المكون]

حيث س = الحساسية (ميل المنحنى القياسي)

12-17 تمارين على كروماتوغرافيا الغاز:

1. أبحث مبادئ كروماتوغرافيا الغاز.
2. ما المبادئ التي تعتمد عليها الكواشف التالية المستخدمة في كروماتوغرافيا الغاز، كاشف التوصيل الحراري والكاشف اللهب الأيوني؟
3. كم أنواع أعمدة الفصل المستخدمة في كروماتوغرافيا الغاز؟ وما الفرق بين هذه الأنواع؟
4. لأي المواد يستخدم كاشف الأسر الإلكتروني؟ وما المبدأ الذي يقوم عليه هذا الكاشف؟
5. إذا كان هناك 2 منحنى كروماتوغرافي غازي ويراد فقط فصل هذين المنحنيين، فإذا كان زمن الاستبقاء للمنحنى الأول 85 ثانية وزمن الاستبقاء للمنحنى الثاني 100 ثانية، فإذا كان الارتفاع الكافي لارتفاع الطبقة النظرية 1.5 سم/طبقة فما هو طول العمود المطلوب إذا كان عرض المنحنى الأول مساوياً لعرض المنحنى الثاني؟
6. عينة حجمها 500 ميكروليتر تحتوي على مركبي الأنيلين $C_6H_5NH_2$ والأنيزول $C_6H_5OCH_3$ مع مواد أخرى. تم حقن هذه العينة في جهاز كروماتوغرافيا الغاز، وكان ارتفاع منحنى كل من المركبين 4.0 للأنيلين 7.0 للأنيزول. ثم أخذ الحجم نفسه من العينة، وأضيف إليها 0.25 ميكروليتر من الأنيلين النقي وحقنت في الجهاز، وكان ارتفاع منحنى الأنيلين 8.0 ومنحنى الأنيزول 7.0 فاحسب تركيز الأنيلين والأنيزول في العينة إذا كان المقدر يستجيب للمركبين بطريقة متساوية للمركبين.

الباب الرابع

الفصل الثامن عشر

التجارب العملية

الفصل الثامن عشر

التجارب العملية

18- 1 معايرة الدوايق الزجاجية؛

الأجهزة والمواد المطلوبة:

ميزان حساس، كأس زجاجي سعة 400 مللتر، ثلاثة أنابيب وزن بلاستيكية بأغطيتها ماصة 1 مللتر، ماصة 5 مللتر، ميزان حرارة، ماء مقطر خال من الأيونات، سحاحة 50 مللتر.

الطريقة:

1. وضع 250 مللتر ماء مقطر في الكأس (400) مللتر ثم ضع ميزان الحرارة في الماء واتركه حتى تتساوى درجة حرارة الماء مع درجة حرارة الغرفة، سجل درجة الحرارة.
2. ضع علامة على كل من الأنابيب البلاستيكية الثلاثة بحيث تستخدم الأولى لمعايرة السحاحة والثانية للماصة 5 مللتر، والثالثة للماصة 1 مللتر.
3. خذ الماصة 5 مللتر واملأها بالماء للعلامة ثم أفرغ الماء في الأنبوبة المخصصة لهذه الماصة. أعد غطاء الأنبوبة ثم زنّها لأقرب 0.1 ملغم.
4. أفرغ الأنبوبة من الماء ثم املأ الماصة وأفرغ الماء في الأنبوبة ثم أوجد الوزن.
5. أعد الخطوة الرابعة لثلاث مرات أخرى ثم سجل الوزن.
6. خذ الأنبوبة المخصصة للماصة 1 مللتر، ثم املأ الماصة وأفرغ الماء وأوجد الوزن.

7. أعد الخطوة السادسة أربع مرات أخرى وسجل الوزن في كل مرة.
8. خذ الأنبوبة المخصصة لمعايرة السحاحة، ثم املاً السحاحة بالماء بحيث يكون سطح الماء المقعر محاذاً للصفر، تفقد السحاحة بحيث لا يكون هناك فقاعات هواء، ثم أفرغ نحو 5 مللتر من الماء في أنبوبة الوزن ثم انتظر لمدة ثلاثين ثانية لينزل الماء الملتصق على جدار السحاحة ثم اقرأ الحجم المحاذي لسطح التقعر لأقرب 0.01 مللتر، ثم دع نهاية السحاحة تلامس السطح الداخلي لأنبوبة الوزن، أغلق أنبوبة الوزن ثم أوجد الوزن لأقرب 0.1 ملغم. أعد هذه الخطوة بحيث تضيف نحو 5 مللتر في كل مرة، ولا تبدأ من الصفر في السحاحة بل أضف 5، 10، 15، 20 مللتر وأوجد الوزن في كل مرة. وكذلك سجل حجم الماء المضاف في كل مرة لأقرب 0.01 مللتر.

2-18 معايرة الحمض والقاعدة:

تستخدم طريقة المعايرة لمعرفة تركيز حمض أو قاعدة في عينة، ويجب تحديد إذا ما كان الحمض أو القاعدة المراد معرفة تركيزه قوياً أو ضعيفاً وذلك لاختيار الدليل المناسب حيث إن الدليل يعطي تغيراً في اللون في مدى معين من درجة الحموضة، فعند معايرة حمض قوي مع قاعدة قوية تحدث نقطة النهاية عن $\text{pH} = 7$ والدليل المناسب هو الميثيل البرتقالي، أما إن كان الحمض قوياً ويعاير بقاعدة ضعيفة فتحدث نقطة النهاية عند $\text{pH} < 7$ ؛ أي أن الوسط يكون حمضياً ويستخدم دليل الميثيل البرتقالي، وفي معايرة حمض ضعيف بقاعدة قوية فإن الوسط عند نقطة النهاية يكون قاعدياً $\text{pH} > 7$ ويستخدم دليل الفينولفثالين.

معايرة الخل لمعرفة نسبة حمض الخليك:

نظراً لأن هذا النوع من المعايرة عبارة عن حمض ضعيف مع قاعدة قوية فإن الدليل الملائم هو الفينولفثالين.

يجب في حالة معايرة محلول هيدروكسيد الصوديوم لمعرفة تركيزه بدقة، واستخدام مادة فثالات البوتاسيوم الهيدروجين Potassium hydrogen phthalate (KHP) حيث يحضر منها محلول عياري كالتالي:

1. يتم تسخين نحو 5 جرامات من KHP عند درجة حرارة 110 درجة مئوية ولمدة ساعتين.

2. زن بدقة حوالي 0.80 جرام من KHP بطريقة فرق الوزن بحيث تزن أولاً قارورة الوزن فارغة ثم تضع فيها نحو 0.80 غرام ثم تقرأ الميزان بدقة وتحسب وزن مادة KHP.

3. أنقل هذه الكمية بحرص إلى دورق المعايرة سعة 250 مللتر، وأضف إليها 25 مللتر ماء خالياً من CO_2 وأضف 2 نقطة من الفينولفثالين.

4. املاً السحاحة بمحلول هيدروكسيد الصوديوم ثم عاير، إلى أن تصل إلى أول نقطة تعطي لوناً بنفسجياً يدوم لمدة 30 ثانية. احسب تركيز محلول هيدروكسيد الصوديوم.

5. أعد الخطوات 3، 4 ثلاث مرات واحسب معدل تركيز هيدروكسيد الصوديوم معايرة الخل.

لتحضير عينة من الخل:

1. لتحضير عينة من الخل اسحب بالماصة 50 مللتر من الوعاء المحتوي على الخل ثم أفرغها في دورق حجمي 500 مللتر، وأضف ماء مقطراً خالياً من ثاني أكسيد الكربون.

2. خذ من هذا المحلول بالسحاحة 25 مللتر وضعها في دورق المعايرة، وإذا كان هناك لون ملحوظ لهذه العينة فأضف إليها 25 مل ماء مقطراً ثم أضف 2 نقطة من الفينولفثالين.

3. إبدأ المعايرة بإضافة هيدروكسيد الصوديوم من السحاحة إلى ظهور اللون البنفسجي الذي يدوم لمدة 30 ثانية.

4. أعد الخطوات 2، 3 ثلاث مرات واحسب معدل نسبة حمض الخليك في عينة الخل بالجرام في 100 مللتر من العينة الأصلية.

مثال: احسب الرقم الهيدروجيني لمحلول HCl حجمه 25 مل وتركيزه 0.1 مولار عند معايرته بمحلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه 0.01 مولار وحجم هيدروكسيد الصوديوم المضافة من السحاحة كما يلي: 5، 10، 15، 20، 25، 30 مل.

الحل: حجم NaOH = 5 مل

تركيز HCl = 0.1 مولار

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

$$= -\log (0.1)$$

$$= -\log 10^{-1}$$

$$= -(-1)$$

$$= 1$$

حجم NaOH = 20 مل

$$\text{عدد مولات HCl} = 25 \times 0.1 = 2.5 \text{ مل}$$

$$\text{عدد مولات NaOH} = 20 \times 0.1 = 2.0 \text{ مل}$$

$$\text{عدد مولات HCl المتبقية} = 0.5 \text{ مول}$$

$$\text{تركيز HCl المتبقي} = 45/0.5 = 0.011 \text{ مولار}$$

18-3 معايرة الكلوريد:

تستخدم نترات الفضة في معايرة الهاليدات، Cl^- ، Br^- ، I^- وفي هذه التجربة ستم معايرة الكلوريد بنترات الفضة:

1. تحضير محلول نترات الفضة: زن بدقة نحو 8.4 – 8.6 جرام من نترات الفضة، وخذ الوزن بدقة ثم انقل المادة بحرص إلى دورق حجمي سعة 500 مللتر، أضف كمية من الماء ورج الدورق حتى تذوب نترات الفضة، ثم أكمل للعلامة بالماء ثم احسب مولارية هذا المحلول من العلاقة:

$$\text{الوزن} = \text{المولارية} \times \text{الوزن الجزيئي} \times 500 / 1000$$

2. خذ أربعة دوارق للمعايرة ونظفها، باستخدام الماصة خذ 20 مللتر من محلول الكلوريد وضع هذا الحجم في كل من الدوارق الأربعة، أضف 20 مللتر ماء لكل دورق ثم أضف لكل دورق نقطة من الميثيل البرتقالي، سيظهر لون أصفر ثم أضف نقطة من (1:1) حامض النتريك سيتغير اللون إلى الأحمر.

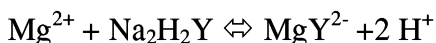
3. أضف 1 جرام من بايكربونات الصوديوم لكل دورق وحرك لإذابة هذه المادة التي ستعادل الزيادة في حمض النتريك وستجعل درجة حموضة المحلول ملائمة للمعايرة. خفف كلاً من المحاليل إلى 50 مل بالماء المقطر، ثم أضف 1 مللتر من محلول كرومات البوتاسيوم مستخدماً ماصة 1 مللتر.

4. يستحسن البدء بمعايرة محلول خال، وهو أن تأخذ دورقاً آخر للمعايرة وتضيف له 50 مللتر ماء ونقطة من الميثيل البرتقالي، ثم أضف نقطة من (1:1) حامض النتريك سيتغير اللون إلى الأحمر ثم 1 جرام من بايكربونات الصوديوم ثم 1 مل من محلول كرومات البوتاسيوم ثم عاير هذا المحلول بإضافة نترات الفضة من السحاحة حتى يصير اللون أصفر بنياً. سجل حجم نترات الفضة ثم ابدأ بمعايرة محاليل الكلوريد بالطريقة

نفسها وعين الحجم عند نقطة النهاية ثم احسب تركيز الكلوريد بعد طرح حجم نترات الفضة المستهلكة في المحلول الخالي.

4-18 معايرة المعقدات:

يُعدُّ مركب الإيثيلين الثنائي الأمين رباعي حمض الخليك EDTA معقداً ممتازاً، ويكون مع أيون المعدن شكلاً مخليباً، وبدل استخدام EDTA القليل الذوبان يستخدم ملح الصوديومي $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ ، ويوجد في هذا المركب ست ذرات قابلة لتكوين روابط تساهمية مع ذرة المعدن المركزية، ويتكون نتيجة لذلك مركب خماسي الحلقة، ويتفاعل EDTA مع أيونات المعدن بنسبة 1:1؛ أي أن عدد مولات أيون المعدن تساوي عدد مولات EDTA عند اكتمال التفاعل. إذن Al^{3+} ، Ca^{2+} ، Mg^{2+} كلها تتفاعل بالنسبة نفسها (1:1).



ويتضح من هذه المعادلة أن تأين المركب المعقد يعتمد على درجة حموضة الوسط، أي إذا ما زاد تركيز أيون الهيدروجين فإن التفاعل سيسير في اتجاه عكسي يؤدي إلى تفكك المركب المعقد، لهذا يجب أن يكون الوسط قاعدياً $\text{pH} > 7$ عند معايرة الأيونات التي تكون معقدات ضعيفة (قابلة للتفكك) مثل Ca^{2+} ، Mg^{2+} ، في حين يمكن معايرة أيونات Zn^{2+} ، Ni^{2+} في وسط حمضي؛ لأن هذه الأيونات تكون مركبات معقدة عالية الثبات، لهذا تجري معايرات EDTA في وجود محاليل منظمة لدرجة الحموضة (Buffers).

إن المادة المستخدمة كدليل في معايرة المعقدات هي عبارة عن أصباغ عضوية تتفاعل مع عدة أيونات من المعادن، ويجب أن يكون المعقد المتكون من أيون المعدن ومادة الدليل معقداً أقل ثباتاً من المعقد المتكون من أيون المعدن والـ EDTA، وذلك حتى ينتهي التفاعل بين EDTA وأيون المعدن، وعند نقطة النهاية يتفاعل الأيون

الناتج من تفكك المعقد مع مادة الدليل فيتكون بذلك معقد له لون مميز نستطيع بواسطة هذا اللون تحديد نقطة النهاية.

تعيين عسر الماء بالمعايرة المعقدة:

إن وجود أيون الكالسيوم Ca^{2+} والمغنيسيوم Mg^{2+} يؤديان إلى ظاهرة عسر الماء، ويمكن تعيين تركيز كل من هذين الأيونين باستخدام محلول EDTA واستخدام (Eriochrome Blackt) كدليل تحضير وتعيين 0.005 مولار EDTA:

1. أحضر كأساً زجاجياً وضع فيه 450 مللتر ماء مقطراً، ثم أضف 0.5 جرام من هيدروكسيد الصوديوم ثم 0.05 جرام من $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ثم أضف نحو 1.0 جرام من EDTA لهذا الكأس وخفف إلى 500 مللتر.

2. جفف 2 جرام من $CaCO_3$ عند درجة حرارة $110^\circ C$ ولمدة ساعة ثم بردها في المجفف (Descicator).

3. زن بدقة 0.20 – 0.25 جرام من كربونات الكالسيوم وانقلها إلى دورق معايرة 250 مللتر وسجل بدقة وزن $CaCO_3$ الموجود في هذا الدورق.

4. أضف 5 مللتر من حامض HCl المركز، وبعد إتمام الذوبان أضف نحو 50 مللتر ماء مقطراً، ثم يتم غليان هذا المحلول لمدة 5 دقائق لطرد غاز ثاني أكسيد الكربون. ثم انقل هذا المحلول إلى دورق حجمي سعة 500 مللتر وخفف بالماء المقطر للعلامة.

5. خذ بالماصة 25 مللتر من محلول كربونات الكالسيوم في دورق معايرة 250 مللتر، وأضف 10 مللتر من منظم الحموضة الأمونيومي ثم أضف 5 نقاط من محلول الدليل Eriochrome BlackT ثم عاير بمحلول EDTA إلى أن يظهر اللون الأزرق، أعد هذه المعايرة ثلاث مرات ثم خذ معدل الحجم عند نقطة النهاية ثم احسب عدد ملي مول EDTA.

$$\text{حجم العينة} \times [\text{Ca}^{2+}] = \text{حجم EDTA} \times \text{مولارية EDTA}$$

6. استخدم محلول EDTA وعاير 50 مللتر من الماء بعد إضافة 10 مللتر من محلول منظم الحموضة، وأعد هذه المعايرة ثلاث مرات ثم احسب تركيز Ca^{2+} المسبب لعسر الماء.

تعيين الكالسيوم والماغنيسيوم في الماء:

في التجربة السابقة تم تعيين الكالسيوم المسبب لعسر الماء، وفي هذه التجربة سيتم تعيين كل من الكالسيوم والماغنيسيوم في الماء.

الطريقة:

1. خذ العينة المراد تحليلها وضعها في دورق حجمي 250 مللتر وخفف بالماء المقطر إلى العلامة.

2. خذ ثلاثة دوارق معايرة وضع في كل منها 20 مللتر من العينة السابقة مستخدماً الماصة، أضف لكل دورق نقطة من محلول الميثيل البرتقالي واحد مللتر من محلول منظم الحموضة $\text{pH} = 10$ ، سيظهر لون أصفر وإلا فعاادل المحلول باستخدام محلول هيدروكسيد الصوديوم ثم أضف 5 مل من منظم الحموضة $\text{pH} = 10$.

3. لكل دورق أضف نحو 20 مللتر ماء مقطراً ثم سخن إلى درجة حرارة $60 - 80^\circ \text{C}$. أضف محلول الدليل Eriochrome BlackT فيظهر لون أحمر غامق.

4. عاير بمحلول EDTA ورج الدورق وقس درجة الحرارة التي تكون دائماً نحو 60°C واستمر في المعايرة حتى يتحول اللون من بنفسجي / أحمر / أرجواني ثم أزرق.

5. نقطة النهاية هذه تعطي عدد ملي مولات EDTA التي تساوي عدد ملي

مول Ca^{2+} زائد عدد ملي مول Mg^{2+}

6. خذ ثلاثة دوارق معايرة نظيفة، وأضف لكل منها 20 مللتر من العينة المراد

تحليلها، أضف لكل دورق نقطة من محلول الميثيل البرتقالي، وعادل

المحلول بإضافة محلول هيدروكسيد الصوديوم حتى يتحول اللون من

الأحمر إلى اللون الأصفر، ثم رج الدورق وأضف نقطة نقطة نحو 5 مل من

محلول هيدروكسيد الصوديوم، وهذه الزيادة في هيدروكسيد الصوديوم

ستعمل على ترسيب Mg^{2+} بشكل $Mg(OH)_2$.

7. أضف نحو 20 مللتر ماء مقطر لكل دورق وكمية قليلة من دليل

الكالكون (calcon) ثم عاير بمحلول EDTA حتى يتحول اللون من

أحمر/أرجواني ثم الأزرق عند نقطة النهاية هذه:

عدد ملي مولات EDTA = عدد ملي مولات Ca^{2+}

احسب تركيز Ca^{2+}

8. احسب الفرق بين عدد ملي مولات EDTA في المعايرة الأولى والثانية،

وهذا يعطي عدد ملي مولات Mg^{2+} .

احسب عدد ملي جرام كل من Ca^{2+} ، Mg^{2+} ثم احسب عدد ملي جرام

لكل واحد في اللتر وهذا يعطي التركيز ppm.

18- 5 معايرة الكلوريد بالطريقة الجهدية:

تشتمل الطرق الجهدية على نوعين من طرق التحليل، الطريقة الجهدية المباشرة،

وفيهما يتم وضع المادة المراد تعيينها في خلية بها محلول إلكتروليتي وقطبان أحدهما

القطب المرجع والآخر هو القطب الدليل، ويوضع بالخلية محرك مغناطيسي. وتوضع

المادة المتفاعلة في السحاحة ويجب أن تكون معروفة التركيز. وتبدأ المعايرة بإضافة

أحجام معينة من المحلول الذي بالسحاحة فيحصل تغير في جهد القطب الدليل، ويكون هذا التغير طفيفاً في البداية، وعند الاقتراب من نقطة التكافؤ يزيد معدل التغير في جهد القطب، ويراعى هنا إضافة المحلول من السحاحة قطرة قطرة حتى يمكن حصر نقطة التكافؤ.

والقطب الدليل الذي يستخدم في هذه التجربة هو من نوع الثاني، حيث يدل القطب على أنيون يتفاعل مع الكتيون المميز لمادة القطب ويكونان راسباً. ويستخدم في هذه التجربة قطب الفضة، حيث يستجيب لأيون الكلوريد. أما بالنسبة للقطب المرجع فيمكن استخدام قطب الكالوميل أو قطب الفضة/كلوريد الفضة.

الأجهزة المطلوبة: مقياس درجة الحموضة، حيث يستخدم لقياس فرق الجهد بين جهد القطب الدليل وجهد القطب المرجع. قطب الفضة، القطب المرجع، محرك مغناطيسي، سحاحة، خلية، ماصة.

المحاليل: محلول نترات الفضة، محلول حمض النتريك، نترات الباريوم.

الطريقة: صل جهاز مقياس الحموضة بمصدر التيار ودعه لمدة خمس دقائق.

اسحب بالماصة 20 مل من محلول الكلوريد المراد تحليله ثم ضعه في الخلية، ثم أضف إليه 55 مل من الماء المقطر الخالي من الأيونات، ثم أضف من 3-4 نقط من محلول حمض النتريك ونحو نصف جرام من نترات الباريوم.

اغسل المحرك المغناطيسي ثم ضعه في الخلية.

اغسل القطبين بماء مقطر، ثم اغمرهما في المحلول بداخل الخلية، ثم ثبت الأقطاب وابدأ المحرك المغناطيسي واقرأ الجهد.

ابدأ المعايرة بإضافة 0.5 مل من محلول نترات الفضة بالسحاحة.

أضف في كل مرة محلول نترات الفضة، وخذ القراءة من جهاز مقياس الحموضة، وسجل هذه القراءة مقابل الحجم المضاف من السحاحة.

عندما تقترب من نقطة النهاية ستجد أن قراءة الجهد قد زادت على القراءات السابقة، ففي هذه الحالة قلل الكمية المضافة من السحاحة إلى 0.1 مل أو أقل استمر في الإضافة حتى تصبح قيمة الجهد الناتجة تقريباً ثابتة. ثم أضف 0.5 مل في كل مرة وسجل قيمة الجهد.

ارسم المنحنى للمعايرة حيث الجهد يكون المحور الصادي وحجم نترات الفضة يمثل المحور السيني، ثم عين نقطة النهاية من النقطة التي يغير فيها المنحنى اتجاهه، وأنزل من هذه النقطة عموداً على المحور السيني، وعين حجم نترات الفضة التي تفاعلت مع الكلوريد الموجود بالخلية ثم عين تركيز الكلوريد من العلاقة

$$M_1V_1 = M_2V_2$$

عين تركيز الكلوريد بالجرام في اللتر من المحلول الأصلي.

6-18 تعيين الفلوريد في معجون الأسنان باستخدام القطب الأيوني المنتخب؛

تتكون الأقطاب الأيونية الغشائية من غشاء ذي خاصية انتخائية للأيون المنتخب، هذا بالإضافة إلى قطب مرجع داخلي يكون عادة من قطب القصعة وكلوريد الفضة $Ag|AgCl$ ، وعند غمر هذا القطب في محلول يحتوي أيوناً يمكن اختياره على سطح القطب ومن ثم سيتكون جهد بين هذا القطب وقطب المرجع الخارجي، وتتناسب قيمة هذا الجهد طردياً مع تركيز الأيون بداخل المحلول.

يستخدم في هذه التجربة قطب الفلوريد، وهو عبارة عن بلورة من فلوريد اللانثيوم مضافة إليها ذرات من عنصر اليوروبيوم لزيادة التوصيل الكهربائي.

ويمكن التعبير عن جهد القطب الأيوني المنتخب بالمعادلة التالية:

$$E = E^{\circ} \pm (0.059/Z) \log a_{Z+}$$

حيث

E تمثل جهد القطب

E° ثابت يعتمد على طبيعة القطب المرجع الداخلي، وعلى المحلول بداخل القطب، وتركيب الغشاء.

Z تمثل شحنة الأيون.

a_{Z+} هي فاعلية الأيون المطلوب تحليله.

الأجهزة والأدوات:

جهاز قياس الفولت، قطب الفلوريد، القطب المرجع، محرك مغناطيسي، أوعية حجمية بلاستيكية.

المواد:

محلول فلوريد الصوديوم (0.1 M as F^-)، محلول منظم لدرجة الحموضة TISAB، معجون أسنان.

الطريقة:

إن أيون الفلوريد يتفاعل مع الزجاج، لذا يجب تجنب أوعية الزجاج واستخدام الأوعية البلاستيكية الحجمية وعند استخدام الماصة أو السحاحة فيجب أخذ الحجم على وجه السرعة لتقليل زمن التصاق المحلول بالزجاج خصوصاً عند تحضير المحاليل القياسية.

يتم وزن نحو 2-3 جرامات من معجون الأسنان في كأس بلاستيكي، أضيف نحو 50 مل من الماء المقطر الخالي من الأيونات ثم حرك مستخدماً المحرك المغناطيسي،

عند الحصول على محلول كامل التعليق انقل هذا المحلول إلى وعاء حجمي بلاستيكي سعة 100 مل، ثم أضف عليه 25 مل من محلول منظم الحموضة TISAB مستخدماً مخبراً بلاستيكيّاً مدرجاً، ثم خفف بالماء إلى العلامة. احسب تركيز فلوريد الصوديوم في كل من الأوعية الحجمية الستة. انقل كل واحد من هذه المحاليل إلى الخلية المحتوية على قطب الفلوريد والقطب المرجع، وقم بقياس الجهد لكل من هذه المحاليل، ثم انقل محلول معجون الأسنان إلى الخلية، وقم بقياس الجهد لهذا المحلول. باستخدام ورق الرسم اللوغارتمي ارسم الجهد مقابل لوغارتم تركيز الفلوريد، ثم من هذا المنحنى احسب تركيز الفلوريد في محلول معجون الأسنان، وذلك من قيمة الجهد لهذا المحلول، واحسب نسبة الفلوريد المثوية في العينة المأخوذة.

الطرق الطيفية

7-18 تعيين الفوسفور بالطرق الطيفية

يتكون الضوء من موجات ذات اتجاهين، اتجاه مغناطيسي يتعامد معه اتجاه كهربائي وعند مرور الضوء في محلول به جزيئات يتم التداخل بين الضوء والمادة، حيث تمتص الذرات الضوء عند طول موجي معين، ويأخذ الإلكترون الطاقة المصاحبة للضوء فينتقل إلى مستويات طاقة عليا، وإذا ما استخدمت الظروف الملائمة فإن العلاقة بين امتصاص الضوء وتركيز المادة التي تمتص الضوء تكون علاقة طردية كما يظهر من المعادلة التالية:

$$A = \log \frac{P_0}{P} = abc$$

كما مر ذلك عندما تمت مناقشة قانون بير، حيث $A = \text{الامتصاص}$ ، $P_0 = \text{شدة الضوء الساقط}$ ، $P = \text{شدة الضوء النافذ}$ ، $a = \text{الامتصاصية الجزيئية}$ ، $b = \text{سمك الخلية}$ ، $c = \text{تركيز المادة بالمول/لتر}$.

تتميز مركبات الفوسفور بأنها عديمة اللون، وإذا ما أريد أن تظهر هذه المركبات لوناً ليمتص في النطاق المرئي، إذن لا بد من إضافة مادة تتفاعل مع الفسفور لتكون مركباً ذا لون. وفي هذه الحالة يستخدم موليبdates - فاناديت حيث تتفاعل هذه المادة مع مركبات الفسفور فيتكون مركب له لون أصفر تزداد شدة اللون بازدياد تركيز الفسفور في المحلول.

الأجهزة:

جهاز الطيف: ويتكون من مصدر ضوئي، ومحلل للأمواج الضوء، وخلية تحتوي على محلول المادة المراد تحليلها، ثم كاشف يبين الإشارة الناتجة، وقارئ لهذه الإشارة.

المحاليل والمواد الكيميائية:

مولبيدات فاناديت، أورثوفوسفات البوتاسيوم الثنائي الهيدروجين.

يتم تحضير محلول مولبيدات - فاناديت بإذابة 25 جراماً من $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ في 300 مل ماء، وهذا يُعدُّ محلول (A) ثم يؤخذ 1.25 غرام أمونيوم ميتا فإن أديت NH_4VO_3 وتذاب في 300 مل ماء مقطر، ثم يسخن هذا المحلول إلى درجة الغليان ثم يبرد، ويُعدُّ هذا المحلول (B)، تتم إضافة 330 مل من حمض الهيدروكلوريك إلى محلول B.

يتم تحضير محلول تركيز 100 ppm من الفوسفور، وذلك بإذابة الوزن المطلوب من مادة أورثوفوسفات البوتاسيوم الثنائي الهيدروجين في دورق حجمي سعة 250 مل.

يتم تحضير محلول يستخدم لتحضير المحاليل القياسية الأخرى، إذ يؤخذ 20 مل من المحلول السابق، وتوضع في دورق 100 مل، ثم تخفف بالماء إلى العلامة. ومن هذا المحلول يتم أخذ الحجوم التالية 2.0، 4.0، 6.0، 10.0، 15.0 مل، ويوضع كل منها في دورق حجمي 50 مل، يضاف لكل دورق 25.0 مل من محلول مولبيدات - فاناديت ثم خفف بالماء إلى العلامة.

يتم تحضير المحلول المرجع بإضافة 25.0 مل من محلول مولبيدات - فاناديت ثم خفف بالماء إلى العلامة.

يتم أخذ 10.0 مل من المحلول المراد تحليله بالماصة وضعه في دورق حجمي سعة 50 مل. أضف إلى هذا المحلول 25.0 مل من محلول مولبيدات - فاناديت ثم خفف بالماء إلى العلامة.

انتظر لمدة 15 دقيقة ليتكون اللون الأصفر. خذ أحد المحاليل القياسية ثم اقرأ الامتصاص عند طول موجي 350 nm، غير طول الموجة إلى 700 nm ثم اقرأ الامتصاص، وهكذا إلى أن تصل إلى 700 nm. ارسم الامتصاص كمحور صادي

وطول الموجة كمحور سيني، وارسم المنحنى، وحدد الطور الموجي الذي يكون عنده الامتصاص أعلى قيمة، وتسمى هذه λ_{\max} ، وثبت الجهاز عند هذه الموجة. وفي هذه الحالة تكون λ_{\max} عند 430 nm.

ضع كمية من المحلول المرجع في الخلية ثم اضبط الامتصاص إلى القراءة صفر، وذلك بتحريك المؤشر ليقراً امتصاص صفر.

قم بقياس الامتصاص لكل المحاليل القياسية عند هذه الموجة من الضوء، ثم ارسم المنحنى العياري بين الامتصاص A والتركيز C. قم بقياس امتصاص المحلول المجهول ومن المنحنى العياري، عين تركيز الفوسفور في هذا المحلول ثم احسب تركيز الفوسفور في المحلول الأصلي.

18-8 تعيين الصوديوم في الإسمنت بجهاز الانبعاث اللهبى:

المقدمة :

عند وضع محلول العينة في اللهب فإن المذيب سيتبخر، والمركبات ستتكسر وتعطي الذرات، وهذه الذرات يمتص بعضها الطاقة من اللهب فتنتقل الإلكترونات إلى مستويات طاقة أعلى، وحيث إن عمر الحالة المثالية يتراوح بين 10^{-7} – 10^{-8} ثانية فإن الإلكترونات ستفقد الطاقة الممتصة وتعود إلى حالة الخمود، وإذا استطعنا قياس شدة الطاقة المنبعثة حال رجوع الإلكترونات إلى حالة الخمود فسنجد أن هناك علاقة طردية بين شدة الضوء المنبعث وتركيز المادة المراد تحليلها، ولكن هناك صعوبة تواجه هذه الطريقة، وهي تأثير المتداخلات التي قد تعطي ضوءاً عند طول الموجة نفسه التي نقيس عندها انبعاث المادة المراد تحليلها، لهذا يجب التغلب على هذه الظاهرة إما بفصل المتداخلات أو باختيار طول موجة لقياس انبعاث المادة المراد تحليلها، بحيث لا يظهر ضوء من انبعاث المتداخلات عند هذه الموجة.

إن جودة الإسمنت تعتمد على كمية الصوديوم التي يجب أن تكون قليلة، وإلا فمن المعروف أن أملاح الصوديوم تذوب في الماء، لهذا يجب تعيين الصوديوم في

الإسمنت لمعرفة ما إذا كانت كمية الصوديوم عالية، فإن هذا يعني أن البناء الذي سيدخل في إنشائه هذا النوع من الإسمنت سيتشقق ويتصدع بمجرد نزول المطر أو عند صب الماء على هذا البناء.

الأجهزة والأدوات:

جهاز الانبعاث اللهبى، كأس زجاجي سعة 150 مل وآخر سعة 250 مل، سحاحة، ماصة 5 مل وماصة 50 مل، ورق حجمي عدد 8 سعة 100 مل وواحد 250 مل، أوراق ترشيح رقم 4، قضيب زجاجي، غطاء زجاجي، سطح تسخين كهربائي.

المحاليل والمواد الكيميائية:

محلول كلوريد الصوديوم، الإسمنت، محلول كلوريد الكالسيوم 25 مغم/مل، حمض هيدروكلوريك مركز.

الطريقة:

زن بدقة نحو 0.5 جرام من الإسمنت وانقلها إلى كأس سعة 250 مل ثم بلل الاسمنت بنحو 1 مل ماء مقطر، ثم أضف 10 مل من حمض الهيدروكلوريك المركز بعناية، ثم بخر المحلول على سطح ساخن حتى يقارب الجفاف، ولا تسخن ليصير المحلول جافاً تماماً، ثم أضف نحو 20 مل ماء مقطر. سخن المحلول ليغلي ثم غطه بغطاء زجاجي ودعه يسخن تحت درجة الغليان لمدة 20 دقيقة. برد المحلول بتركه لمدة ثم رشحه بورقة الترشيح، ثم اغسل المتبقي بالماء المقطر من خلال ورقة الترشيح، ثم اجمع الراشح في ورق حجمي سعة 100 مل، ثم خفف بالماء المقطر للعلامة. خذ 50 مل من هذا المحلول بالماصة وضعه في ورق حجمي سعة 100 مل ثم خفف بالماء المقطر للعلامة.

تحضير المحاليل القياسية من كلوريد الصوديوم:

حضر محلول كلوريد الصوديوم ذا التركيز 100 مغم/لتر في دورق حجمي سعة 250 مل. حضر محلول كلوريد الكالسيوم ذا التركيز 25 مغم/مل. خذ ستة دوارق حجمية سعة 100 مل إلى الدورق الأول أضف 5 مل من محلول كلوريد الكالسيوم ثم خفف بالماء إلى العلامة، وهذا يمثل المحلول المرجع (Blank) ثم إلى كل من الدوارق الخمسة الباقية أضف 5 مل من محلول كلوريد الكالسيوم. أضف إلى الدورق رقم (2) 1 مل من محلول كلوريد الصوديوم 100 مغم/لتر، وإلى دورق رقم (3) أضف 3 مل من محلول كلوريد الصوديوم وإلى دورق رقم (4) أضف 5 مل من محلول كلوريد الصوديوم وإلى دورق رقم (5) أضف 7 مل من محلول كلوريد الصوديوم وإلى الدورق رقم (6) أضف 10 مل من محلول كلوريد الصوديوم مستخدماً جهاز الانبعاث اللهبى، ابدأ بالمحلول المرجع ليقرأ الجهاز القيمة صفر ثم قم بقياس شدة الانبعاث لكل من المحاليل القياسية، ارسم المنحنى الذي يمثل شدة الانبعاث كمحور صادي وتركيز الصوديوم كمحور سيني ثم قم بقياس شدة الانبعاث للمحلول المحتوي على الإسمنت، ومن المنحنى العياري عين كمية الصوديوم، ثم عينها في المحلول الأصلي، وعين النسبة المئوية للصوديوم في العينة المأخوذة من الإسمنت.

18- 9 تعيين النحاس بجهاز الامتصاص الذري:

يستخدم جهاز الامتصاص الذري في تعيين العديد من المعادن، ويتكون هذا الجهاز من مصدر ضوئي خاص لكل معدن، وجزء يتحول فيه المركب إلى ذرات وهو اللهب ثم من فاصل موجات الضوء وكاشف وقارئ للإشارة.

الأجهزة:

جهاز الامتصاص الذري - مصدر ضوئي خاص، يصدر ضوءاً عند طول موجي معين، وهو المصباح ذو المهبط المجوف (HCL). سحاحة 100 مل، دوارق حجمية 1.0 لتر، 100 مل كأس زجاجي 250 مل، ماصة 20 مل، مخبر مدرج 100 مل.

المواد:

خام النحاس، حمض نترك مركز، حمض كبريتيك (1:1)، كبريتات النحاس لتحضير المحاليل القياسية.

الطريقة:

جفف نحو 0.25 جرام من خام النحاس عند 110 درجة مئوية في فرن لمدة 1-2 ساعة، ثم دعه يبرد في وعاء ماص الرطوبة (Descicator). خذ نحو 0.1 جرام من الخام وضعه في كأس 250 مل، وأضف 10 مل من حمض النترك المركز، ثم قم بتغطيته بالغطاء الزجاجي، وسخن داخل غرفة الغازات حتى يذوب النحاس وقد يتبقى راسب قليل.

بعد أن يتم تبريد محتويات الكأس أضف 10 مل من حمض الكبريتيك (1:1) بعناية تظهر أبخرة ثالث أكسيد الكبريت SO_3 ، ثم برد ثم خفف بالماء الحار لحجم 90 مل ثم سخن دون الغليان لمدة 15 دقيقة ثم رشح المحلول باستخدام ورق ترشيح واجمع الراشح في دورق حجمي 1.0 لتر، اغسل المتبقي بالماء من خلال ورقة الترشيح، بالماء الحار ثم دعه يبرد وخفف بالماء إلى العلامة 1.0 لتر.

احسب الوزن من كبريتات النحاس اللازم لتحضير محلول من النحاس تركيزه 100 mg/L وأذبه في دورق حجمي سعة 250 مل، استخدم هذا المحلول لتحضير المحاليل القياسية وذلك بالتخفيف كما يلي:

1. خذ سبعة دوارق حجمية سعة 100 مل وضع في الدورق الأول 100 مل ماء مقطر وهذا يمثل المحلول المرجع.

2. خذ 0.5 مل من محلول الكبريتات النحاس بالسحاحة وضعه في دورق 100 مل ثم خفف إلى العلامة بالماء.

3. خذ 1.0 مل، 5.0 مل، 7.0 مل، 10.0 مل، وأضف كل منها إلى دورق 100 مل وخفف بالماء ثم خذ 20 مل من محلول المجهول وضعها في دورق 100 مل وخفف بالماء إلى العلامة.

4. اضبط الجهاز إلى الامتصاص صفراً باستخدام المحلول المرجع، ثم استخدم المحاليل القياسية واقرأ امتصاص كل محلول ثم ارسم المنحنى العياري برسم A كمحور صادي وتركيز النحاس C كمحور سيني من المنحنى العياري، ثم احسب تركيز النحاس في المحلول الأصلي.

10-18 تحليل مخلوط ثلاثي من ايدروكربونات باستخدام كروماتوغرافيا الغاز:

خليط من البنتان، هيكسان، والهبتان يتم فصله بكروماتوغرافيا الغاز، ويمكن استخدام العديد من الأعمدة الكروماتوغرافية وكاشف توصيل حراري بسيط، وكاشف السلك الساخن يكون كافياً لهذا النوع من الفصل.

يمكن معايرة استجابة الجهاز لكل مركب بإجراء التجربة على مخلوط يحتوي كميات معروفة من هذه المركبات. ودرجة الفصل يمكن تعيينها بإجراء الفصل لكل مركب على حدة.

المحاليل والكيمائيات:

تحضير محلول قياسي:

باستخدام الماصة أو السحاحة خذ الحجم التالية: بنتان عادي (5.00 مل)، هكسان عادي 10.00 مل، هيبنتان عادي 15.00 مل ويجب أن تكون المحاليل

محضرة حديثاً في اليوم نفسه الذي تجرى فيه التجربة. ويجب حفظها بأنايب بلاستيكية محكمة الغلق، وكبديل يمكن وزن القياسيات وتدون النتائج على أساس الوزن أو استخدام الكثافة لحساب الوزن من الحجم.

تحذير:

يجب اتخاذ الحيطة اللازمة لئلا تتضرر إبرة الحقن، وهذه الإبرة تحتاج إلى تنظيف ملائم وتعامل بحذر حتى تعطي نتائج ثابتة. بعد كل استعمال انزع الضاغط، واغسل بالأسيتون واتركها لتجف. أدخل الإبرة في الموضع المطاطي في أحد الأطراف إلى أنبوبة زجاجية، وأدخل إبرة تنظيف بها أسيتون في الطرف الثاني، ثم اضغط الأسيتون خلال الأنبوب والإبرة غير النظيفة حتى تزول كل الشوائب، ثم مرر الهواء لتجفف أسطوانة الإبرة باستخدام ضاغط مائي، وعندما ينظف الزجاج يظهر لونه اللامع.

الطريقة:

احصل على مخلوط مجهول من المشرف، تصفح تعليمات الجهاز واستشر المشرف من أجل تشغيل الجهاز، لا تحاول عمل شيء لتثبيت درجة الحرارة، وباستخدام إبرة الحقن الملائمة احصل على كروماتوغرام لكل مركب على حدة من كل من مكونات المخلوط. ستتج ثلاثة منحنيات كروماتوغرامية للمخلوط القياسي وثلاثة كروماتوغرامات للعينة المجهولة المراد تحليلها.

اعمل على تقليل معدل سريان الغاز الخامل، وثبت وضع المقدر عند حالة الوقوف، ثم قم بتنظيف وتجفيف كل الحاققات والأنابيب بالأسيتون.

تحليل البيانات:

إن مساحات المنحنيات على الكروماتوغرام تساوي حاصل ضرب الارتفاع في العرض عند منتصف الارتفاع للمنحنى، احصل على الأطوال باستخدام مسطرة ملم.

المكونات الفردية من المركبات يمكن التعرف عليها من مواضع منحنياتها على الكروماتوغرام أو بمعنى آخر من زمن الاستبقاء. وذلك بالرجوع إلى الكروماتوغرام الخاص بالمخلوط القياسي (زمن الاستبقاء).

يستخدم المخلوط القياسي للتقدير الكمي، حيث إن الكاشف لن يعطي استجابات متساوية لكل المركبات، ولهذا يجب تعيين معامل تقدير لكل مركب باستخدام المخلوط القياسي، وهناك طريقة بسيطة للتقدير وذلك بعمل مقارنة لمساحة المنحنى المطلقة لكل مركب بنسبتها المئوية في المخلوط، لهذا إذا كان 25% من مركب (أ) يعطي مساحة منحنى 40 فإن مساحة منحنى 80 تكون ناتجة من 50% من مركب (أ)، وبوضوح فإن دفعة عالية يمكن الحصول عليها بتحضير منحنى معايرة لنسبة مساحة كل مركب إلى المساحة الكلية للمركبات.

ومن معدل المساحة الكروماتوغرافية المقاسة لكل مركب من المجهول احسب معدل النسبة الحجمية لكل مركب في مخلوط العينة.

الملاحق والمراجع

الملاحق

الجدول (1): قيم F عند حد الثقة 95%

V1 \ V2	2	3	4	5	6
2	19.0	19.2	19.2	19.3	19.3
3	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94
4	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16
5	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95
6	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28
7	4.74	4.35	4.12	3.97	3.87
8	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58
9	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37
10	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22
15	3.68	3.29	3.06	2.90	2.79
20	3.49	3.10	2.87	2.71	2.60
30	3.32	2.92	2.69	2.53	2.42

جدول (2): قيم (t) عند حدود الثقة المختلفة

حدود الثقة		درجات الحرية (n-1)	عدد القياسات (النتائج) (n)
%95	%90		
12.706	6.314	1	2
4.303	2.920	2	3
3.182	2.353	3	4
2.776	2.132	4	5
2.571	2.015	5	6
2.447	1.943	6	7
2.365	1.895	7	8
2.306	1.860	8	9
2.262	1.833	9	10

جدول (3) : قيم (Q) عند حدود الثقة المختلفة

حدود الثقة		عدد القياسات (النتائج)
%95	%90	(n)
0.970	0.941	3
0.829	0.765	4
0.710	0.642	5
0.625	0.560	6
0.569	0.507	7
0.526	0.468	8
0.493	0.437	9
0.466	0.412	10
0.384	0.338	15
0.342	0.300	20
0.317	0.277	25
0.298	0.260	30

جدول (4) بعض الأقطاب المرجعية وقيمها الجهدية بال فولت

قطب المرجع	الجهد / فولت
Hg/Hg ₂ Cl ₂ (sat.), KCl (sat.) [S.C.E.]	+0.244
Hg/Hg ₂ Cl ₂ (sat.), 1.0 M-KCl [N.C.E.]	+0.281
Hg/Hg ₂ Cl ₂ (sat.), 0.10 M-KCl	+0.336
Hg/Hg ₂ SO ₄ (sat.), K ₂ SO ₄ (sat.)	+0.64
Ag/AgCl (sat.) KCl (sat.)	+0.199
Ag/AgCl (sat.), 1.0 M-KCl	+0.227
Ag/AgCl (sat.) 0.10 M-KCl	+0.290

جدول (5) بعض المحاليل المنظمة لدرجة الحموضة

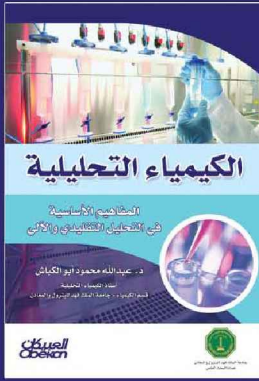
الرقم الهيدروجيني pH	محلول منظم درجة الحموضة
2.07	0.05M-HCl + 0.09 M-KCl
21.48	0.1 M-potassium tetroxalate
3.72	0.1 M-potassium dihydrogen citrate
4.64	0.1 M-acetic acid + 0.1M-sodium acetate
4.70	0.01 M-acetic acid + 0.01M-sodium acetate
6.85	0.01M-KH ₂ PO ₄ + 0.01M-Na ₂ HPO ₄
9.18	0.05 M-borax
10.00	0.025 M-NaHCO ₃ + 0.025M-Na ₂ CO ₃
11.72	0.01M-Na ₃ PO ₄

المراجع

1. Douglas A. Skoog and Donald M. West: Fundamentals of Analytical Chemistry. Saunders, College publishing, Philadelphia, 1982.
2. Gary D. Christian and James E. O' reili: instrumental Analysis, Allyn and Bacon Inc. Boston , 1978.
3. Galen W, Ewing: instrumental Methods of Chemical Analysis, McGraw- Hill , London1975.
4. Pataki L and Zap, E.: Basic Analytical Chemistry, Pergamon Press 1980.
5. إبراهيم الزامل: الكيمياء التحليلية - التحليل الآلي - دار الخريجي الطبعة الثالثة 1419هجرية

Periodic Table of the Elements

1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8A																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																							
1 H 1.00794	2 He 4.002602	3 Li 6.941	4 Be 9.012182	5 B 10.811	6 C 12.0107	7 N 14.0067	8 O 15.9994	9 F 18.9984032	10 Ne 20.1797	11 Na 22.98976928	12 Mg 24.30469	13 Al 26.9815386	14 Si 28.0855836	15 P 30.973762	16 S 32.065	17 Cl 35.453	18 Ar 39.948	19 K 39.0983	20 Ca 40.078	21 Sc 44.955912	22 Ti 47.88	23 V 50.9415	24 Cr 51.9961	25 Mn 54.938045	26 Fe 55.845	27 Co 58.933195	28 Ni 58.6934	29 Cu 63.546	30 Zn 65.38	31 Ga 69.723	32 Ge 72.64	33 As 74.9216	34 Se 78.96	35 Br 79.904	36 Kr 83.798	37 Rb 85.4678	38 Sr 87.62	39 Y 88.90585	40 Zr 91.224	41 Nb 92.90638	42 Mo 95.94	43 Tc [98]	44 Ru 101.07	45 Rh 102.90558	46 Pd 106.42	47 Ag 107.8682	48 Cd 112.411	49 In 114.818	50 Sn 117.304	51 Sb 121.757	52 Te 127.6	53 I 126.90447	54 Xe 131.29	55 Cs 132.90545	56 Ba 137.327	57-71 Lanthanides	72 Hf 178.49	73 Ta 180.94728	74 W 183.84	75 Re 186.207	76 Os 190.23	77 Ir 192.222	78 Pt 195.084	79 Au 196.966569	80 Hg 200.59	81 Tl 204.3833	82 Pb 207.2	83 Bi 208.9804	84 Po [209]	85 At [210]	86 Rn [222]	87 Fr [223]	88 Ra [226]	89-103 Actinides	104 Rf [261]	105 Db [262]	106 Sg [266]	107 Bh [264]	108 Hs [277]	109 Mt [268]	110 Ds [271]	111 Rg [272]	112 Cn [285]	113 Nh [284]	114 Fl [289]	115 Uup [289]	116 Uuh [289]	117 Uus [294]	118 Uuo [294]	119 Ts [293]	120 Og [294]	121 Nh [293]	122 Fl [293]	123 Mc [293]	124 Lv [293]	125 Ts [293]	126 Og [293]	127 Nh [293]	128 Fl [293]	129 Mc [293]	130 Lv [293]	131 Ts [293]	132 Og [293]	133 Nh [293]	134 Fl [293]	135 Mc [293]	136 Lv [293]	137 Ts [293]	138 Og [293]	139 Nh [293]	140 Fl [293]	141 Mc [293]	142 Lv [293]	143 Ts [293]	144 Og [293]	145 Nh [293]	146 Fl [293]	147 Mc [293]	148 Lv [293]	149 Ts [293]	150 Og [293]	151 Nh [293]	152 Fl [293]	153 Mc [293]	154 Lv [293]	155 Ts [293]	156 Og [293]	157 Nh [293]	158 Fl [293]	159 Mc [293]	160 Lv [293]	161 Ts [293]	162 Og [293]	163 Nh [293]	164 Fl [293]	165 Mc [293]	166 Lv [293]	167 Ts [293]	168 Og [293]	169 Nh [293]	170 Fl [293]	171 Mc [293]	172 Lv [293]	173 Ts [293]	174 Og [293]	175 Nh [293]	176 Fl [293]	177 Mc [293]	178 Lv [293]	179 Ts [293]	180 Og [293]	181 Nh [293]	182 Fl [293]	183 Mc [293]	184 Lv [293]	185 Ts [293]	186 Og [293]	187 Nh [293]	188 Fl [293]	189 Mc [293]	190 Lv [293]	191 Ts [293]	192 Og [293]	193 Nh [293]	194 Fl [293]	195 Mc [293]	196 Lv [293]	197 Ts [293]	198 Og [293]	199 Nh [293]	200 Fl [293]	201 Mc [293]	202 Lv [293]	203 Ts [293]	204 Og [293]	205 Nh [293]	206 Fl [293]	207 Mc [293]	208 Lv [293]	209 Ts [293]	210 Og [293]	211 Nh [293]	212 Fl [293]	213 Mc [293]	214 Lv [293]	215 Ts [293]	216 Og [293]	217 Nh [293]	218 Fl [293]	219 Mc [293]	220 Lv [293]	221 Ts [293]	222 Og [293]	223 Nh [293]	224 Fl [293]	225 Mc [293]	226 Lv [293]	227 Ts [293]	228 Og [293]	229 Nh [293]	230 Fl [293]	231 Mc [293]	232 Lv [293]	233 Ts [293]	234 Og [293]	235 Nh [293]	236 Fl [293]	237 Mc [293]	238 Lv [293]	239 Ts [293]	240 Og [293]	241 Nh [293]	242 Fl [293]	243 Mc [293]	244 Lv [293]	245 Ts [293]	246 Og [293]	247 Nh [293]	248 Fl [293]	249 Mc [293]	250 Lv [293]	251 Ts [293]	252 Og [293]	253 Nh [293]	254 Fl [293]	255 Mc [293]	256 Lv [293]	257 Ts [293]	258 Og [293]	259 Nh [293]	260 Fl [293]	261 Mc [293]	262 Lv [293]	263 Ts [293]	264 Og [293]	265 Nh [293]	266 Fl [293]	267 Mc [293]	268 Lv [293]	269 Ts [293]	270 Og [293]	271 Nh [293]	272 Fl [293]	273 Mc [293]	274 Lv [293]	275 Ts [293]	276 Og [293]	277 Nh [293]	278 Fl [293]	279 Mc [293]	280 Lv [293]	281 Ts [293]	282 Og [293]	283 Nh [293]	284 Fl [293]	285 Mc [293]	286 Lv [293]	287 Ts [293]	288 Og [293]	289 Nh [293]	290 Fl [293]	291 Mc [293]	292 Lv [293]	293 Ts [293]	294 Og [293]	295 Nh [293]	296 Fl [293]	297 Mc [293]	298 Lv [293]	299 Ts [293]	300 Og [293]	301 Nh [293]	302 Fl [293]	303 Mc [293]	304 Lv [293]	305 Ts [293]	306 Og [293]	307 Nh [293]	308 Fl [293]	309 Mc [293]	310 Lv [293]	311 Ts [293]	312 Og [293]	313 Nh [293]	314 Fl [293]	315 Mc [293]	316 Lv [293]	317 Ts [293]	318 Og [293]	319 Nh [293]	320 Fl [293]	321 Mc [293]	322 Lv [293]	323 Ts [293]	324 Og [293]	325 Nh [293]	326 Fl [293]	327 Mc [293]	328 Lv [293]	329 Ts [293]	330 Og [293]	331 Nh [293]	332 Fl [293]	333 Mc [293]	334 Lv [293]	335 Ts [293]	336 Og [293]	337 Nh [293]	338 Fl [293]	339 Mc [293]	340 Lv [293]	341 Ts [293]	342 Og [293]	343 Nh [293]	344 Fl [293]	345 Mc [293]	346 Lv [293]	347 Ts [293]	348 Og [293]	349 Nh [293]	350 Fl [293]	351 Mc [293]	352 Lv [293]	353 Ts [293]	354 Og [293]	355 Nh [293]	356 Fl [293]	357 Mc [293]	358 Lv [293]	359 Ts [293]	360 Og [293]	361 Nh [293]	362 Fl [293]	363 Mc [293]	364 Lv [293]	365 Ts [293]	366 Og [293]	367 Nh [293]	368 Fl [293]	369 Mc [293]	370 Lv [293]	371 Ts [293]	372 Og [293]	373 Nh [293]	374 Fl [293]	375 Mc [293]	376 Lv [293]	377 Ts [293]	378 Og [293]	379 Nh [293]	380 Fl [293]	381 Mc [293]	382 Lv [293]	383 Ts [293]	384 Og [293]	385 Nh [293]	386 Fl [293]	387 Mc [293]	388 Lv [293]	389 Ts [293]	390 Og [293]	391 Nh [293]	392 Fl [293]	393 Mc [293]	394 Lv [293]	395 Ts [293]	396 Og [293]	397 Nh [293]	398 Fl [293]	399 Mc [293]	400 Lv [293]	401 Ts [293]	402 Og [293]	403 Nh [293]	404 Fl [293]	405 Mc [293]	406 Lv [293]	407 Ts [293]	408 Og [293]	409 Nh [293]	410 Fl [293]	411 Mc [293]	412 Lv [293]	413 Ts [293]	414 Og [293]	415 Nh [293]	416 Fl [293]	417 Mc [293]	418 Lv [293]	419 Ts [293]	420 Og [293]	421 Nh [293]	422 Fl [293]	423 Mc [293]	424 Lv [293]	425 Ts [293]	426 Og [293]	427 Nh [293]	428 Fl [293]	429 Mc [293]	430 Lv [293]	431 Ts [293]	432 Og [293]	433 Nh [293]	434 Fl [293]	435 Mc [293]	436 Lv [293]	437 Ts [293]	438 Og [293]	439 Nh [293]	440 Fl [293]	441 Mc [293]	442 Lv [293]	443 Ts [293]	444 Og [293]	445 Nh [293]	446 Fl [293]	447 Mc [293]	448 Lv [293]	449 Ts [293]	450 Og [293]	451 Nh [293]	452 Fl [293]	453 Mc [293]	454 Lv [293]	455 Ts [293]	456 Og [293]	457 Nh [293]	458 Fl [293]	459 Mc [293]	460 Lv [293]	461 Ts [293]	462 Og [293]	463 Nh [293]	464 Fl [293]	465 Mc [293]	466 Lv [293]	467 Ts [293]	468 Og [293]	469 Nh [293]	470 Fl [293]	471 Mc [293]	472 Lv [293]	473 Ts [293]	474 Og [293]	475 Nh [293]	476 Fl [293]	477 Mc [293]	478 Lv [293]	479 Ts [293]	480 Og [293]	481 Nh [293]	482 Fl [293]	483 Mc [293]	484 Lv [293]	485 Ts [293]	486 Og [293]	487 Nh [293]	488 Fl [293]	489 Mc [293]	490 Lv [293]	491 Ts [293]	492 Og [293]	493 Nh [293]	494 Fl [293]	495 Mc [293]	496 Lv [293]	497 Ts [293]	498 Og [293]	499 Nh [293]	500 Fl [293]	501 Mc [293]	502 Lv [293]	503 Ts [293]	504 Og [293]	505 Nh [293]	506 Fl [293]	507 Mc [293]	508 Lv [293]	509 Ts [293]	510 Og [293]	511 Nh [293]	512 Fl [293]	513 Mc [293]	514 Lv [293]	515 Ts [293]	516 Og [293]	517 Nh [293]	518 Fl [293]	519 Mc [293]	520 Lv [293]	521 Ts [293]	522 Og [293]	523 Nh [293]	524 Fl [293]	525 Mc [293]	526 Lv [293]	527 Ts [293]	528 Og [293]	529 Nh [293]	530 Fl [293]	531 Mc [293]	532 Lv [293]	533 Ts [293]	534 Og [293]	535 Nh [293]	536 Fl [293]	537 Mc [293]	538 Lv [293]	539 Ts [293]	540 Og [293]	541 Nh [293]	542 Fl [293]	543 Mc [293]	544 Lv [293]	545 Ts [293]	546 Og [293]	547 Nh [293]	548 Fl [293]	549 Mc [293]	550 Lv [293]	551 Ts [293]	552 Og [293]	553 Nh [293]	554 Fl [293]	555 Mc [293]	556 Lv [293]	557 Ts [293]	558 Og [293]	559 Nh [293]	560 Fl [293]	561 Mc [293]	562 Lv [293]	563 Ts [293]	564 Og [293]	565 Nh [293]	566 Fl [293]	567 Mc [293]	568 Lv [293]	569 Ts [293]	570 Og [293]	571 Nh [293]	572 Fl [293]	573 Mc [293]	574 Lv [293]	575 Ts [293]	576 Og [293]	577 Nh [293]	578 Fl [293]	579 Mc [293]	580 Lv [293]	581 Ts [293]	582 Og [293]	583 Nh [293]	584 Fl [293]	585 Mc [293]	586 Lv [293]	587 Ts [293]	588 Og [293]	589 Nh [293]	590 Fl [293]	591 Mc [293]	592 Lv [293]	593 Ts [293]	594 Og [293]	595 Nh [293]	596 Fl [293]	597 Mc [293]	598 Lv [293]	599 Ts [293]	600 Og [293]	601 Nh [293]	602 Fl [293]	603 Mc [293]	604 Lv [293]	605 Ts [293]	606 Og [293]	607 Nh [293]	608 Fl [293]	609 Mc [293]	610 Lv [293]	611 Ts [293]	612 Og [293]	613 Nh [293]	614 Fl [293]	615 Mc [293]	616 Lv [293]	617 Ts [293]	618 Og [293]	619 Nh [293]	620 Fl [293]	621 Mc [293]	622 Lv [293]	623 Ts [293]	624 Og [293]	625 Nh [293]	626 Fl [293]	627 Mc [293]	628 Lv [293]	629 Ts [293]	630 Og [293]	631 Nh [293]	632 Fl [293]	633 Mc [293]	634 Lv [293]	635 Ts [293]	636 Og [293]	637 Nh [293]	638 Fl [293]	639 Mc [293]	640 Lv [293]	641 Ts [293]	642 Og [293]	643 Nh [293]	644 Fl [293]	645 Mc [293]	646 Lv [293]	647 Ts [293]	648 Og [293]	649 Nh [293]	650 Fl [293]	651 Mc [293]	652 Lv [293]	653 Ts [293]	654 Og [293]	655 Nh [293]	656 Fl [293]	657 Mc [293]	658 Lv [293]	659 Ts [293]	660 Og [293]	661 Nh [293]	662 Fl [293]	663 Mc [293]	664 Lv [293]	665 Ts [293]	666 Og [293]	667 Nh [293]	668 Fl [293]	669 Mc [293]	670 Lv [293]	671 Ts [293]	672 Og [293]	673 Nh [293]	674 Fl [293]	675 Mc [293]	676 Lv [293]	677 Ts [293]	678 Og [293]	679 Nh [293]	680 Fl [293]	681 Mc [293]	682 Lv [293]	683 Ts [293]	684 Og [293]	685 Nh [293]	686 Fl [293]	687 Mc [293]	688 Lv [293]	689 Ts [293]	690 Og [293]	691 Nh [293]	692 Fl [293]	693 Mc [293]	694 Lv [293]	695 Ts [293]	696 Og [293]	697 Nh [293]	698 Fl [293]	699 Mc [293]	700 Lv [293]	701 Ts [293]	702 Og [293]	703 Nh [293]	704 Fl [293]	705 Mc [293]	706 Lv [293]	707 Ts [293]	708 Og [293]	709 Nh [293]	710 Fl [293]	711 Mc [293]	712 Lv [293]	713 Ts [293]	714 Og [293]	715 Nh [293]	716 Fl [293]	717 Mc [293]	718 Lv [293]	719 Ts [293]	720 Og [293]	721 Nh [293]	722 Fl [293]	723 Mc [293]	724 Lv [293]	725 Ts [293]	726 Og [293]	727 Nh [293]	728 Fl [293]	729 Mc [293]	730 Lv [293]	731



الكيمياء التحليلية

يتضمن هذا الكتاب بين دفتيه المبادئ الأساسية التي يحتاج إليها كل طالب في المرحلة الجامعية من دراسي علم الكيمياء؛ كما يحتاج إليه أيضاً كل من يعمل في مجال التحليل الكيميائي.

وعلاوة على ذلك فإنه يغطي كل المفاهيم الأساسية المتعلقة بكل من التحليل التقليدي والتحليل الآلي؛ ففي التحليل التقليدي وُضِّحت طرق التحليل في تفاعلات الاندماج الأيوني (الترسيب، الأحماض والقواعد، والمعقدات) وتفاعلات الانتقال الإلكتروني مع كثير من الأمثلة. وفي التحليل الآلي اشتمل الكتاب على المفاهيم المتعلقة بالتحليل الكهروكيميائي والتحليل الطيفي، وكذلك التحليل الكروماتوغرافي، مع بيان لكثير من الطرق والأجهزة المستخدمة في هذه الأنواع.

ISBN: 978-9960-54-942-2



9 789960 549422

موضوع الكتاب: الكيمياء التحليلية

موقعنا على الإنترنت:

<http://www.obeikanbookshop.com>