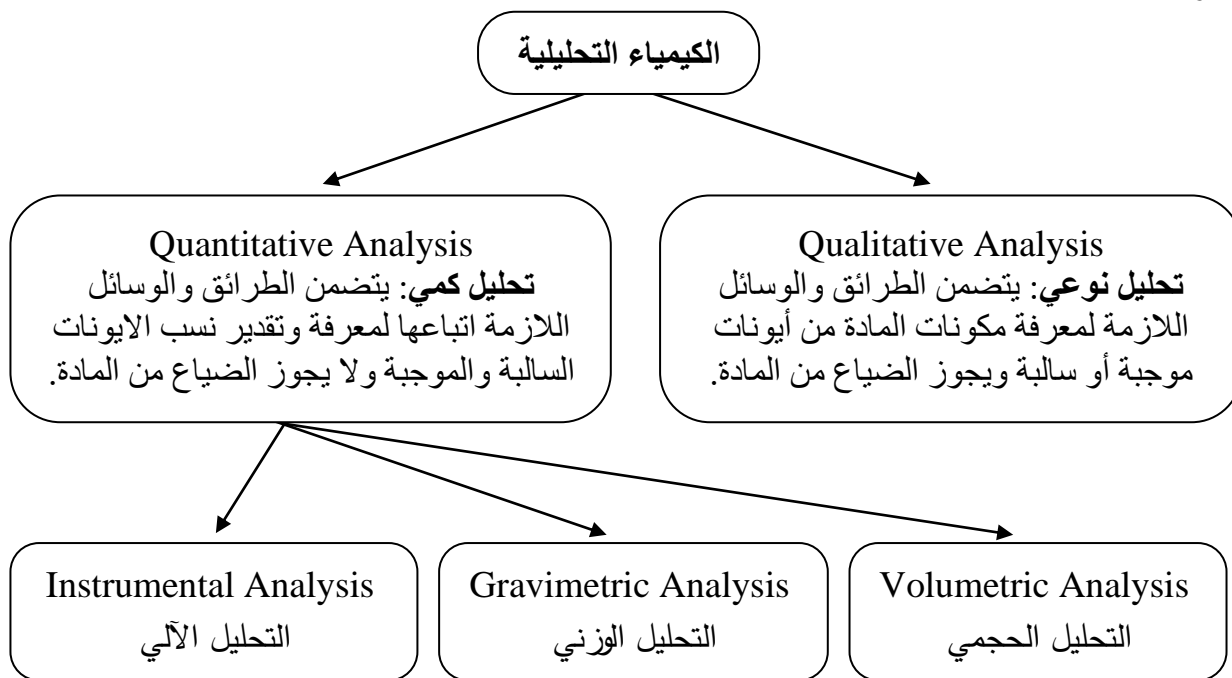


الحاضرة الأولى

الكيمياء التحليلية^(١)

تعرف بأنها الوسيلة الكيميائية التي يتم فيها الكشف عن العناصر والمواد وطرائق فصلها ومعرفة مكونات تلك المواد في خليط إضافة إلى تقدير هذه المكونات تقديراً كميّاً. وتدخل الكيمياء التحليلية في حل كثير من المشكلات العلمية المتصلة بفروع الكيمياء مثل المجالات البيولوجية والزراعية والتطبيقية والهندسية وغيرها.



التحليل الحجمي: ويجري بوساطة حساب حجم محلول قياسي معلوم التركيز بصورة مضبوطة والذي يتفاعل كميّاً مع المحلول المجهول المراد حساب تركيزه وباستخدام الدلائل.

وتقسم التفاعلات التي تتم في التحليل الحجمي إلى أربعة أنواع:

أ- تسحيحات حامض- قاعدة (التعادلية) Acid - Base titration

ب- تسحيحات الأكسدة والاختزال Oxidation - Reduction titration

ت- تسحيحات تكوين المعقدات Complex formation titration

ث- التسحيحات الترسيبية Precipitation titration

مبادئ التحليل الحجمي: يتضمن تسحيح المادة المطلوب تحليلها وتفاعلها مع مادة أخرى معلومة التركيز ومضافة من السحاحة بشكل محلول (يطلق عليه المحلول القياسي) وباستخدام دلائل كيميائية، وإن

(١) المصادر: ١- الكيمياء التحليلية لطلبة كلية الزراعة والغابات، تأليف د. نبيل فاضل جامعة الموصل ١٩٩٣

٢- أسس الكيمياء التحليلية، تأليف د. ثابت الغبشة و د. مؤيد العباقي جامعة الموصل ١٩٨٢

٣- أسس الكيمياء التحليلية، د. محمد مجدي عبد الله واصل، دار الفجر للنشر والتوزيع

المحلول النازل يعرف بالمسحح (Titrant) والمحلول المجهول بالمسحوح (Titrand) والعملية هذه تعرف بالتسحيح (Titration).

متطلبات عملية التسحيح:

1. يجب أن يكون التفاعل سريعاً.
2. يجب أن يكون التفاعل متزنأً.
3. عدم وجود تفاعلات جانبية.
4. يجب أن يعطى التفاعل نقطة تعادل واضحة.

المحلول القياسي الأولي: هو المحلول الذي يحضر بالوزن المباشر والمضبوط من المذاب في حجم معين من المذيب مثل محلول ملح Na_2CO_3 .

المحلول القياسي الثانوي: يحضر بالكمية التقريبية من وزن المذاب في حجم معين من المذيب، ثم يسحح مع محلول قياسي أولي لضبط تركيزه، مثل محلول هيدروكسيد الصوديوم والحوامض مثل حامض الهيدروكلوريك والنتريك.

❖ لا تعتبر الحوامض المركزة مثل H_2SO_4 , HCl , HNO_3 مواد قياسية أولية؟

وذلك لأنها تتبخر في التراكيز العالية، وكذلك القواعد بشكلها الصلب مثل NaOH و KOH لأنها متميئة ولا يمكن الحصول عليها بدرجة عالية من النقاوة.

المعايرة: هي عملية تحويل المحاليل القياسية الثانوية إلى محاليل قياسية أولية من خلال معايرتها مع محاليل قياسية أولية.

نقطة التكافؤ: هي عملية تكافؤ تراكيز مولارية للمادة القياسية الأولية (m_{eq}) مع المادة المراد تقديرها. **نقطة الانتهاء (End point):** هي النقطة التي عندها يتم تفاعل كميات متساوية (غرامية متكافئة) من المحلول القياسي مع المادة المجهولة ويمكن التحسس بنقطة الانتهاء من خلال الدلائل.

صفات المادة المذابة لتحضير المحلول القياسي الأولي:

1. يجب أن تكون جافة وموزونة بدقة إلى أربع مراتب عشرية.
2. مستقرة ولا تتأثر بالظروف الجوية.
3. نقية ولا يتغير وزنها خلال تعرضها للجو.
4. يمكن الحصول عليها بسهولة.
5. سهولة الاذابة.

الدلائل Indicators: عبارة عن حوامض أو قواعد عضوية ضعيفة يتغير لونها أو تُحدث تعكيراً أو ينطلق منها وميض عند دالة حامضية معينة وتستخدم لمعرفة نقطة النهاية أثناء عملية التسحيح.

كل دليل له دالة حامضية معينة حيث يظهر لوان متباينان فيسمى ثنائي اللون مثل المثل البرتقالي (M.O)، كما يوجد دليل أحادي اللون مثل الفينول فتالين (ph.ph) يكون عديم اللون في الوسط الحامضي وأرجواني في القاعدي، وكذلك هنالك دلائل في تسحيحات الأكسدة والاختزال أو تكوين المعقدات والجدول الآتي يبين أهم الدلائل المستخدمة في تسحيحات التعادل.

الاسم التجاري	نوع المذيب	التركيز %	صبغة الدليل	الصبغة الحامضية	الصبغة القاعدية	مدى الاستعمال pH
فينول فتالين	60% كحول	0.1	حامضي	عديم اللون	أحمر	10 - 8.0
المثل الأحمر	كحول	0.1	قاعدي	أحمر	أصفر	6.0 - 4.1
المثل البرتقالي	الماء	0.1	قاعدي	أحمر	أصفر	4.4 - 3.1

المحاضرة الثانية

طرائق التعبير عن التركيز والذالة الحامضية:

1. المولارية (M) Molarity: عدد مولات (أوزان جزيئية غرامية) من المذاب في لتر واحد من المذيب. يعبر عن المولارية للمواد الصلبة بالقانون الآتي:

$$M = \frac{W(g) \times 1000}{M.W \times V(ml)}$$

إذ أن الوزن الجزيئي (M.W) يساوي مجموع الأوزان الذرية للمركب الكيميائي (وحدته g/mol)

بينما يعبر عن المولارية للحوامض المركزة بالقانون الآتي:

$$M = \frac{d \times \% \times 10}{M.W}$$

إذ d تساوي الكثافة أو الوزن النوعي للحامض المركز، و % تساوي النسبة المئوية للحامض المركز.

2. العيارية (N) Normality: عدد أوزان مكافئة غرامية من المذاب في لتر واحد من المذيب.

يعبر عن العيارية للمواد الصلبة بالقانون الآتي:

$$N = \frac{W(g) \times 1000}{Eq.W \times V(ml)} \quad Eq.W = \frac{M.W}{n}$$

إذ أن $Eq.W$ هو الوزن المكافئ الغرامي وحدته غرام/ مكافئ (g/eq) و n هو عدد المكافئات ووحدته مكافئ/مول (eq/mol).

- عدد المكافئات للحامض = عدد البروتونات القابلة للتحلل أو الاستبدال.
- عدد المكافئات للقاعدة = عدد أيونات الهيدروكسيل القابلة للتحلل أو الاستبدال.
- عدد المكافئات للمواد القابلة للتأكسد أو الاختزال = عدد الالكترونات المفقودة أو المكتسبة.
- عدد المكافئات للملح = عدد أيونات الفلز (الموجبة) \times تكافؤ الفلز (عدد تأكسده).

وهناك تعريف آخر للوزن المكافئ للحامض والقاعدة:

الوزن المكافئ للحامض: هو وزن الحامض الذي يحرر غراماً ذرياً من أيون الهيدروجين.
لوزن المكافئ للقاعدة: هو وزن المادة التي تحرر غراماً ذرياً من أيون الهيدروكسيل.

ويعبر عن العيارية للحوامض المركزة بالقانون الآتي:

$$N = \frac{d \times \% \times 10}{Eq. W}$$

3. نسبة الوزن إلى الحجم: وزن مادة مذابة إلى حجم معين من المحلول، فيما بدلالة النسبة المئوية (%) أو بدلالة جزء لكل مليون (ppm) أو بدلالة جزء لكل بليون (ppb).

$$\% = \frac{W(g)}{V(ml)} \times 100$$

$$ppm = \frac{W(g)}{V(ml)} \times 10^6$$

$$ppb = \frac{W(g)}{V(ml)} \times 10^9$$

ويمكن التعبير عن الجزء لكل مليون بالشكل الآتي:

$$ppm = 1mg/L \quad \text{أو} \quad ppm = 1\mu/ml$$

4. النسبة الوزنية % W/W: وزن مذاب إلى 100 غرام مذيب.

5. النسبة الحجمية % V/V: حجم السائل المذاب إلى 100 مل من المذيب.

6. المولالية: وزن مادة مذابة من المذاب في واحد كغم من المذيب.

7. قانون التخفيف أو التعادل:

$$N_1 V_1 = N_2 V_2 \quad \text{أو} \quad M_1 V_1 = M_2 V_2$$

❖ لماذا يلجأ أكثر الباحثين إلى حساب التركيز بصيغة نسبة الوزن إلى الحجم؟

8. الدالة الحامضية pH: وتساوي سالب لوغاريتم تركيز أيونات الهيدروجين بدلالة مول/ لتر.

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

المحلول المنظم Buffer solution:

يعرف بأنه المحلول الذي يقاوم التغيير في الدالة الحامضية من خلال إضافة كميات معتدلة من حامض أو قاعدة أو التخفيف، ويتكون من حامض ضعيف وملحه أو قاعدة ضعيفة وملحها، وخير مثال هو حامض الخليك وخلات الصوديوم أو هيدروكسيد الأمونيوم وكلوريد الأمونيوم. وتحسب الدالة الحامضية حسب المعادلتين الآتيتين:

$$pH = pK_a + \log \frac{[Salt]}{[Acid]} \quad pOH = pK_b + \log \frac{[Salt]}{[Base]}$$

ملاحظة: تتغير قيمة الدالة الحامضية عند اضافة واحد مل من حامض الهيدروكلوريك المركز إلى محلول يحتوي على حامض الخليك وخالات الصوديوم فإن تركيز حامض الخليك يزداد بمقدار معين وبنفس الوقت ينخفض تركيز ملح الخلات بنفس المقدار وهذا المقدار يمثل كلوريد الصوديوم، آخذين بنظر الاعتبار تركيز الحامض المضاف في الحجم النهائي من المحلول.

=====

الماضرة الثالثة

أمثلة محلولة:

مثال 1: حضر 0.1 مولاري من حامض الهيدروكلوريك في حجم 250 ملتر إذا علمت بأن كثافة الحامض المركز بالقنينة 1.17 غم/ملتر والنسبة المئوية 36% علماً بأن الوزن الذري للكلور يساوي 35.5 والهيدروجين يساوي 1

الحل: أولاً: علينا إيجاد التركيز المولاري للحامض المركز في القنينة

$$M = \frac{d \times \% \times 10}{M.W}$$

$$M = \frac{1.17 \times 36 \times 10}{36.5} = 11.54 \text{ mol/L}$$

ثانياً: إيجاد حجم الحامض المركز اللازم لتحضير المحلول المخفف باستعمال قانون التخفيف

$$M_1 V_1 = M_2 V_2$$

الحامض المخفف الحامض المركز

$$11.54 \times V_1 = 0.1 \times 250$$

$$V_1 = 2.17 \text{ ml}$$

حجم الحامض المركز المطلوب تخفيفه إلى 250 ملتر

مثال 2: حضر 0.1 عياري من حامض الكبريتيك في 250 مل إذا علمت أن كثافة الحامض تساوي 1.84 غم/مل والنسبة المئوية تساوي 96%.

الحل: كالمثال السابق نستخرج عيارية الحامض المركز أولاً ومن ثم نطبق قانون التخفيف.

$$N = \frac{d \times \% \times 10}{Eq.W} \quad Eq.W = \frac{M.W}{n}$$

الوزن المكافئ = الوزن الجزيئي (98) مقسوماً على عدد مكافئات الحامض (2).

$$Eq.W = \frac{98}{2} = 49 \text{ g/eq}$$

$$N = \frac{1.84 \times 96 \times 10}{49} = 36.05 \text{ eq/L}$$

ثم نطبق قانون التخفيف

$$N_1 V_1 = N_2 V_2$$

الحامض المخفف الحامض المركز

$$36.05 \times V_1 = 0.1 \times 250$$

$$V_1 = 0.69 \text{ ml}$$

حجم الحامض المركز المطلوب تخفيفه إلى 250 مللتر

مثال 3: حضر 100 ppm من أيون الصوديوم في 250 مل، إذا كان لديك ملح كلوريد الصوديوم

في المختبر. الأوزان الذرية $Na = 23$ $Cl = 35.5$

الحل: يجب ملاحظة أن أيون الصوديوم لا يمكن الحصول عليه بشكل منفرد ولكن بشكل ملح كلوريد

الصوديوم الذي عند اذابته بالماء يعطي أيونات الصوديوم الموجبة وأيونات الكلوريد السالبة.

$$1 \text{ ppm} = 1 \text{ mg/L}$$

$$100 \text{ ppm} = 100 \text{ mg/L}$$

إذا كان لدينا 100 ملي غرام مذاب في لتر معناه 25 ملي غرام

مذاب في 250 مل، وعادة يتم تحويل الملي غرام الى الغرام.

$$= 25 \text{ mg} / 250 \text{ ml}$$

$$= 0.025 \text{ g} / 250 \text{ ml}$$

وبتطبيق العامل الوزني نجد المطلوب من وزن ملح كلوريد الصوديوم:

<u>Na</u>	<u>NaCl</u>
23	58.5

0.025	X
-------	---

وزن كلوريد الصوديوم المطلوب $X = 0.0636 \text{ g}$

ويمكن حل السؤال بتطبيق القانون الاخر:

$$\text{ppm} = \frac{W(g)}{V(ml)} \times 10^6$$

$$100 = \frac{W(g)}{250} \times 10^6$$

وزن أيون الصوديوم المطلوب $W = 0.025 \text{ g}$

ثم نطبق العامل الوزني:

<u>Na</u>	<u>NaCl</u>
23	58.5

0.025	X
-------	---

وزن كلوريد الصوديوم المطلوب $X = 0.0636 \text{ g}$

مثال 4: ما وزن ملح نترات الألمنيوم من أجل تحضير 50 ppm من أيون الألمنيوم في حجم 200

مل علماً، بأن الأوزان الذرية: $Al = 27$ $N = 14$ $O = 16$

الحل: يجب معرفة الصيغة الجزيئية للمركب قبل حل السؤال.

$$1 \text{ ppm} = 1 \text{ mg/L}$$

$$\begin{aligned}
 50 \text{ ppm} &= 50 \text{ mg/L} \\
 &= 10 \text{ mg} / 200 \text{ ml} \\
 &= 0.010 \text{ g} / 200 \text{ ml}
 \end{aligned}$$

وبتطبيق العامل الوزني نجد المطلوب من وزن ملح نترات الألمنيوم:

<u>Al</u>	<u>Al(NO₃)₃</u>
27	213
0.01	X

$$X = 0.0789 \text{ g} \quad \text{وزن نترات الألمنيوم المطلوب}$$

ويمكن حل الجزء الأول من السؤال حسب القانون:

$$ppm = \frac{W(g)}{V(ml)} \times 10^6$$

$$50 = \frac{W(g)}{200} \times 10^6$$

$$W = 0.01 \text{ g} \quad \text{وزن أيون الألمنيوم المطلوب}$$

ثم يُكمل حل السؤال حسب العامل الوزني كما في السابق

مثال 5: ما وزن ملح أكسيد الحديد من أجل تحضير 500 ppm أيون الحديد في 100 مل،

$$\text{O} = 16 \quad \text{Fe} = 55.83 \quad \text{علماً أن الأوزان الذرية:}$$

الحل:

$$\begin{aligned}
 1 \text{ ppm} &= 1 \text{ mg/L} \\
 500 \text{ ppm} &= 500 \text{ mg/L} \\
 &= 50 \text{ mg} / 100 \text{ ml} \\
 &= 0.050 \text{ g} / 100 \text{ ml} \quad \text{of Fe ion}
 \end{aligned}$$

وبتطبيق العامل الوزني نجد المطلوب من وزن أكسيد الحديد:

<u>2Fe</u>	<u>Fe₂O₃</u>
111.5	159.6
0.05	X

$$X = 0.0715 \text{ g} \quad \text{وزن أكسيد الحديد المطلوب}$$

ويمكن حل الجزء الأول من السؤال حسب القانون:

$$ppm = \frac{W(g)}{V(ml)} \times 10^6$$

$$500 = \frac{W(g)}{100} \times 10^6$$

$$W = 0.05 \text{ g} \text{ وزن أيون الحديدك المطلوب}$$

ثم يكمل حل السؤال حسب العامل الوزني كما في السابق

مثال 6: احسب قيمة pH وتركيز أيونات الهيدروجين لمحلول قاعدي يحتوي على 0.005 مولاري

من هيدروكسيد البوتاسيوم.

الحل: بما أن المحلول قاعدي نجد أولاً pOH ثم بعد ذلك نجد pH

$$pOH = -\log [OH^-]$$

$$pH + pOH = 14$$

$$pOH = -\log 0.005$$

$$pH = 14 - pOH$$

$$= -\log(5 \times 10^{-3})$$

$$= 14 - 2.3$$

$$= -(\log 5 + \log 10^{-3})$$

$$= 11.7$$

$$= -(0.7 - 3 \log 10)$$

لإيجاد تركيز أيونات الهيدروجين نطبق القانون

$$= -0.7 + 3 \times 1$$

$$[H] = 10^{-pH}$$

$$= 2.3$$

$$[H] = 10^{-11.7} \text{ mol/L}$$

❖ أصبح لدينا علاقات رياضية أخرى لحساب الدالة الحامضية وتركيز أيونات الهيدروجين

$$pOH = -\log[OH^-] \quad pH + pOH = 14 \quad [H] = 10^{-pH}$$

مثال 7: احسب pH لمحلول منظم متكون من 0.1 مول/ لتر هيدروكسيد الأمونيوم و0.01 مول/

لتر من ملح كلوريد الأمونيوم، علماً بأن ثابت تأين القاعدة $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$

$$pOH = pK_b + \log \frac{[Salt]}{[Base]}$$

$$pH + pOH = 14$$

$$pOH = -(\log 1.8 \times 10^{-5}) + \log \frac{0.01}{0.1}$$

$$pH = 14 - pOH$$

$$= 14 - 3.75$$

$$= -(\log 1.8 - 5) + \log 0.1$$

$$pH = 10.26$$

$$= -(0.255 - 5) - 1$$

$$= 3.75$$

مثال 8: أضيف 1 مل من حامض الهيدروكلوريك تركيزه 0.1 مولاري إلى محلول منظم مكون من 0.2 مولاري من حامض الخليك وخرلات الصوديوم حجمهما 10 مل، فما قيمة الدالة الحامضية للمحلول؟
علماً أن ثابت تفكك حامض الخليك $K_a = 1.75 \times 10^{-5}$

الحل: في هذا النوع من الأمثلة يجب فهم العملية التي تحدث من إضافة الحامض أو القاعدة إلى المحلول المنظم القاعدي أم الحامضي من خلال حساب الملي مكافئات (m_{eq}) بعد الإضافة، ففي هذا المثال يتم حساب عدد الملي مكافئات للوسط بعد إضافة حامض الهيدروكلوريك، إذ ستضاف ملي مكافئات حامض الهيدروكلوريك إلى ملي مكافئات حامض الخليك وتطرح من ملي مكافئات خلات الصوديوم.

$$m_{eq} = N \times V$$

الحامض المضاف المحلول المنظم

$$m_{eq}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0.2 \times 10 + 0.1 \times 1 = 2.1$$

$$m_{eq}(\text{CH}_3\text{COONa}) = 0.2 \times 10 - 0.1 \times 1 = 1.9$$

ثم نطبق القانون

$$pH = pK_a + \log \frac{[Salt]}{[Acid]}$$

$$pH = -(-4.757) - 0.0435$$

$$pH = 4.757 - 0.0435$$

$$pH = -\log(1.75 \times 10^{-5}) + \log \frac{1.9}{2.1}$$

$$pH = 4.7135$$

الماضرة الرابعة

التحليل الحجمي

أولاً: تسحيحات حامض - قاعدة (التسحيحات التعادلية)

يعتمد هذا النوع من التسحيحات على الدالة الحامضية والذي يحدث تغييراً في نقطة التعادل حسب طبيعة وتركيز محلول التسحيح وباستعمال دليل مناسب واستناداً على نظرية ارينيوس بأن الحامض هي تلك المادة التي تتأين بالماء لتعطي أيون الهيدروجين وأما القاعدة بأنها تلك المادة التي تتأين بالماء ليعطي أيون الهيدروكسيل. وهناك تعاريف للحامض والقاعدة حسب برونشتر - لوري وكذلك حسب لويس.

حالات تسحيح حامض - قاعدة ومثال للدليل الملائم لكل حالة:

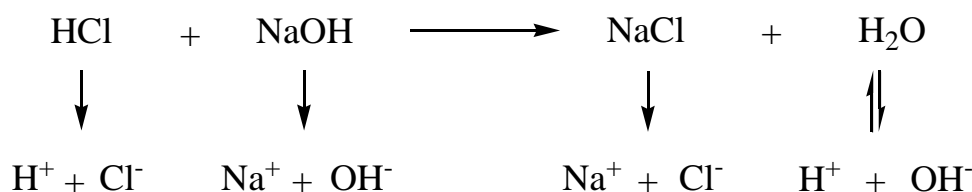
- ١- حامض قوي مع قاعدة قوية مثل حامض الهيدروكلوريك وهيدروكسيد الصوديوم (دليل ph.ph)
- ٢- حامض قوي مع قاعدة ضعيفة مثل حامض الهيدروكلوريك والامونيا (دليل M.O)
- ٣- حامض ضعيف مع قاعدة قوية مثل حامض الخليك وهيدروكسيد الصوديوم (دليل ph.ph)
- ٤- حامض ضعيف مع قاعدة ضعيفة مثل حامض الخليك والامونيا (دليل ph.ph)

التحلل المائي للأملاح:

إن عملية التعادل أي تفاعل الحامض مع القاعدة ينتج عنها أملاح تتحلل مائياً لتعطي أوساطاً مختلفة، حامضية أو متعادلة أو قاعدية، وهناك أربع حالات لتحلل الأملاح الناتجة من تسحيحات التعادل الأربع الأنفة الذكر.

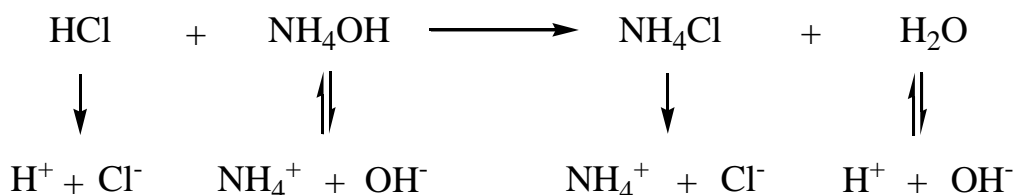
(1) تكوين ملح كلوريد الصوديوم من الحالة الأولى (تسحيحات حامض قوي مع قاعدة قوية):

هذه الأملاح لا يحسب لها تحلل لأنها لا تتأثر بتركيز الملح بالمحلول لأن لو اتحد OH مع Na سوف ينحل مرة أخرى، وكذلك لو اتحد Cl مع H ينحل مرة أخرى.



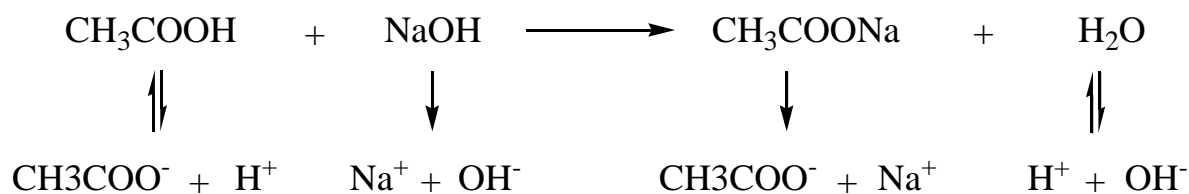
من المعادلة أعلاه يتبين بأنه يحصل تحلل كاملاً للحامض والقاعدة فتبقى قيمة الدالة الحامضية للمحلول متعادلة.

(2) تكوين ملح كلوريد الأمونيوم من الحالة الثانية (تسحيحات حامض قوي مع قاعدة ضعيفة):



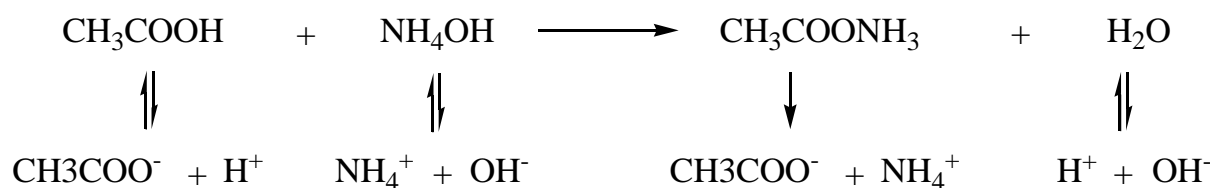
بما أن هيدروكسيد الأمونيوم يتأين جزئياً، بينما يتأين حامض الهيدروكلوريك كلياً فيؤدي إلى نقصان OH وزيادة H فيتحلل الماء لسد نقصان OH ولكن في نفس الوقت يتحرر H منه فتتخفص قيمة الدالة الحامضية.

(3) تكوين ملح خلات الصوديوم من الحالة الثالثة (تسحيحات حامض ضعيف مع قاعدة قوية):



في هذه الحالة حصلت زيادة في تركيز Na و OH ونقصان H فيتحلل الماء لسد نقص الـ H فتزداد قيمة OH في المحلول.

(4) تكوين ملح خلات الأمونيوم وكما في المعادلات الآتية (تسحيحات حامض ضعيف مع قاعدة ضعيفة):



وهنا تتوقف قيمة الدالة الحامضية على طبيعة وقوة كل من الحامض والقاعدة.

~~~~~

## الماضرة الخامسة

### تطبيقات على التسحيحات التعادلية

تسحيح خليط من كاربونات الصوديوم وهيدروكسيد الصوديوم في محلول:

هنالك ثلاثة طرق لتقدير الكاربونات والهيدروكسيل  $\text{CO}_3^{2-}$  و  $\text{OH}^-$  في المزيج:

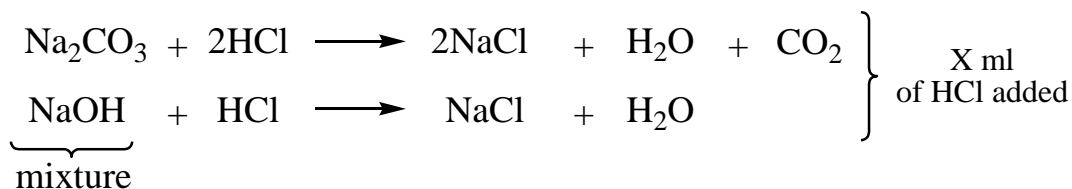
(أ) تسحيح محلولين كلا على انفراد باستخدام دليلين مختلفين.

(ب) تسحيح محلول واحد باستخدام دليلين مختلفين بالتعاقب.

(ج) تسحيح محلولين كلا على انفراد بوجود كلوريد الباريوم وبعدمه.

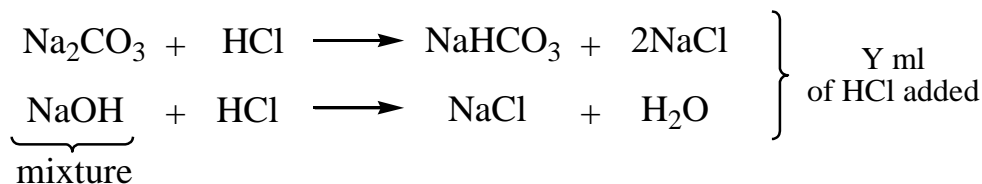
(أ) تسحيح محلولين كلا على انفراد باستخدام دليلين مختلفين

(١) باستخدام دليل المثل البرتقالي:



إذ أن لحظة تغير اللون هنا الحامض يكافئ كل الكاربونات وكل الهيدروكسيل.

(٢) باستخدام دليل الفينول فتالين



وهنا الحامض يكافئ نصف الكاربونات وكل الهيدروكسيل مع لحظة تغير اللون.

وحسب المعادلات الكيميائية السابقة فإن:

$$\text{CO}_3 = (\text{X} - \text{Y}) \times 2$$

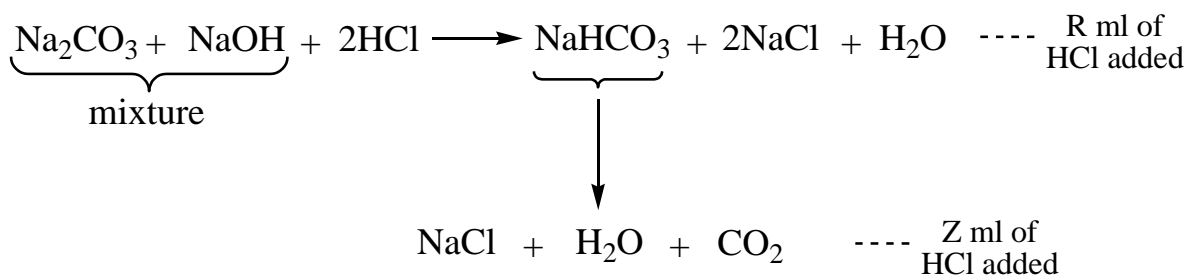
$$\text{OH} = (\text{X} - \text{CO}_3)$$

حيث أن:  $\text{CO}_3$  ترمز لكاربونات الصوديوم  $\text{NaCO}_3$

$\text{OH}$  ترمز لهيدروكسيد الصوديوم  $\text{NaOH}$

$\frac{1}{2} \text{CO}_3$  ترمز لبيركاربونات الصوديوم  $\text{NaHCO}_3$

(ب) تسحيح محلول واحد باستخدام دليلين مختلفين بالتعاقب:

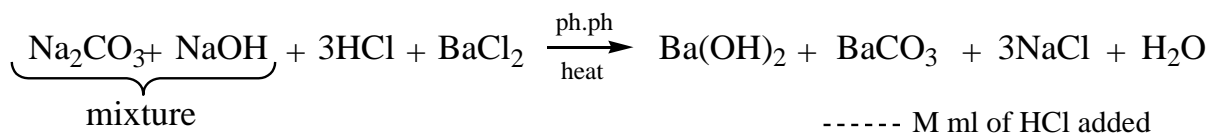


في الخطوة الأولى فإن R حجم الحامض الذي يكافئ نصف الكربونات وكل الهيدروكسيد، وفي الخطوة التالية يكون Z حجم الحامض الذي يكافئ نصف الكربونات فقط، عليه فإن:

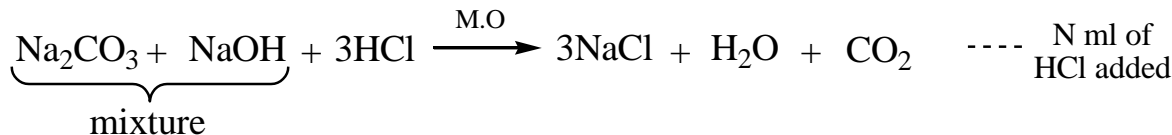
$$\text{CO}_3 = 2 \times \frac{1}{2} \text{CO}_3 = 2Z$$

$$\text{OH} = (\text{R} - \text{Z})$$

(ج) تسحيح محلولين على انفراد مرة بوجود  $\text{BaCl}_2$  ومرة بعدم وجوده



هنا حجم الحامض (M) يكافئ كل الهيدروكسيل لان الكربونات ترسبت بوجود أيونات الباريوم.



هنا حجم الحامض (N) يكافئ كل الهيدروكسيل وكل الكربونات لعدم وجود أيونات الباريوم.

❖ يحضر دليل الفينول فتالين ph.ph بتركيز 0.5% وذلك بإذابة 0.5 غرام منه في 50 مل ايثانول ثم يكمل إلى 100 مللتر بالماء المقطر.

❖ يحضر دليل المثل البرتقالي (M.O) بإذابته بالماء فقط وبتركيز 0.5%

## الماضرة السادسة

### ثانياً: تسحيحات الأكدسة والاختزال

هي التفاعلات التي يحدث فيها انتقال الإلكترونات للمواد الفعالة كهربائياً من خلال عملية التأكسد والاختزال، أي بمعنى آخر فقدان أو اكتساب الإلكترونات باستخدام دلائل تعاني من أكسدة واختزال، وأن عملية التأكسد والاختزال تحدث في آن واحد بالمحلول وصولاً إلى نقطة التعادل.

مثال على ذلك: تقدير الحديد الثنائي مع برمنكنات البوتاسيوم بوسط حامضي وبدون دليل لأن برمنكنات البوتاسيوم يعتبر دليلاً ذاتياً فضلاً عن أنه مادة قياسية أولية وكما في المعادلة:



نلاحظ بأن عدد ذرات الأوكسجين أربعة وهذا سيحرر أربع جزيئات من الماء وأن المنغنيز يختزل من السباعي إلى الثنائي أي يكتسب خمس الكترونات مقابل الكترون واحد من الحديد (الحديدوز يتأكسد إلى حديدك) ولهذا نضرب الحديد ب خمسة.

وكذلك يمكن تسحيح الحديد الثنائي مع دايكرومات البوتاسيوم بوجود دليل يعرف بثنائي فنيل أمين، إذ نلاحظ أن الكروم يكتسب ست الكترونات وكما مبين في المعادلة الآتية:



### ملاحظات:

- ☒ هنا يفضل استخدام حامض الهيدروكلوريك بدلاً من الكبريتيك لأن أيون الكلوريد يقوم بالأكسدة.
- ☒ نلاحظ بأن البرمنكنات يكتسب 5 الكترونات أي يعاني اختزالاً وهذا يعني أن الوزن المكافئ له يساوي الوزن الجزيئي مقسوماً على 5 كذلك في حالة دايكرومات البوتاسيوم حيث يكون الوزن الجزيئي مقسوماً على 6
- ☒ عند تحضير  $\text{KMnO}_4$  نرشح المحلول للتخلص من  $\text{MnO}_2$  الزائد.
- ☒ يفضل استخدام كبريتات الحديدوز الأمونياكي  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  بدلاً من كلوريد الحديدوز لأن الأخير سريع التأكسد بالهواء.
- ☒ تعتبر مادة برمنكنات البوتاسيوم مادة قياسية ثانوية لذا تعابير مع أوكزالات الصوديوم في وسط حامضي مع التسخين عند حرارة 60 م°.

### أنواع الدلائل المستخدمة في تسحيحات التأكسد والاختزال:

١) دلائل ذاتية: يمكن استعمال برمنكنات البوتاسيوم دليلاً ذاتياً فضلاً عن أنه مادة قياسية أولية (بعد معايرته بالأوكزالات) والذي يستخدم لتقدير الحديد الثنائي دون الحاجة إلى استخدام دليل خارجي في



المحلول حيث يكون لون البرمنكنات قبل نقطة التعادل عديم اللون وبعد نقطة التعادل يصبح أرجوانياً لرجوعه إلى حالته الأصلية.

(٢) **دلائل خاصة:** هي عبارة عن مركبات كيميائية تتفاعل بوجه خاص مع المادة المسححة أي مع المادة المراد قياسها ومثال على ذلك استخدام دليل النشا الذي يكون مركباً معقداً أزرق اللون مع اليود فقط أثناء التسحيح مع ثايوسلفات الصوديوم ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) ويختفي اللون بانتهاء اليود. ومثال آخر هو استخدام دليل ثايوسيانات البوتاسيوم (KSCN) عند تقدير الحديد الثلاثي الذي يكون معقداً أحمر اللون مع الحديد الثلاثي أو تقدير أيون النيكل مع كاشف ثنائي مثيل الكلايوكسيم (DMG) ليكون معقداً أحمر اللون.

(٣) **دلائل الأكسدة والأختزال:** حيث تعاني هذه الدلائل من الأكسدة أو الاختزال فيتغير لونها طبقاً لذلك، وهي بصفة عامة مواد عضوية وخير مثال 10,1- فينانثرولين الذي يكون معقداً أحمر اللون مع الحديد الثنائي (يسمى المعقد الملون بالفيروين Ferrouin).

#### أهم العوامل المؤكسدة:

- **برمنكنات البوتاسيوم ( $\text{KMnO}_4$ ):** مادة صلبة سهلة الذوبان بالماء لتعطي محلولاً أرجوانياً داكناً ويعد عاملاً مؤكسداً قوياً يعمل وفق الدالة الحامضية للمحلول.

١. في الوسط الحامضي تختزل البرمنكنات وتكتسب 5 إلكترونات من المادة التي تؤكسدها فيتغير العدد التأكسدي للمغنيز من +7 إلى +2

٢. في الوسط المتعادل أو القاعدي الضعيف تختزل البرمنكنات إلى ثاني أكسيد المغنيز فتكتسب ثلاث إلكترونات من المادة التي تؤكسدها فيتغير العدد التأكسدي للمغنيز من +7 إلى +4

٣. في الوسط القاعدي القوي ( $\text{pH} \geq 13$ ) تختزل البرمنكنات -1 إلى -2 أي تكتسب إلكترون واحد من المادة التي تؤكسدها فيتغير العدد التأكسدي للمغنيز من +7 إلى +6 فيكون لون البرمنكنات أخضر.

- **دايكرومات البوتاسيوم ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ):** تعد عاملاً مؤكسداً قوياً في الوسط الحامضي حيث تُختزل أيونات الدايكرومات إلى الكروميوم الثلاثي باكتساب كل أيون كروم لثلاث إلكترونات من المادة التي يؤكسدها.

- **حامض النتريك ( $\text{HNO}_3$ ):** يعتمد التأثير التأكسدي لحامض النتريك على تركيزه ودرجة الحرارة، ويستعمل حامض النتريك المركز أو النصف مركز في إذابة المعادن وأكسدتها.

- **الهالوجينات ( $\text{I}_2, \text{Br}_2, \text{Cl}_2$ ):** يعتمد عمل الهالوجينات المؤكسدة من خلال تحول الجزيئات المتعادلة إلى أيوناتها السالبة مكتسبة إلكترونات من المادة التي تؤكسدها، تقل القدرة التأكسدية بزيادة الكتلة الذرية، لذلك يكون الكلور الأقوى ثم البروم ثم اليود الذي يُعد مؤكسداً معتدلاً.

- **الماء الملكي (Aqua Regia):** وهو مزيج مكون من ثلاثة حجوم من حامض الهيدروكلوريك المركز وحجم واحد من حامض النتريك المركز ويرمز له NOCl وهو عامل مؤكسد قوي قادر على أكسدة وإذابة الفلزات النبيلة كالذهب والبلاتين. وتأثيره يعود الى الكلور الناتج.



- **بيروكسيد الهيدروجين (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>):** يعد عاملاً مؤكسداً وكذلك عاملاً مختزلاً بالاعتماد على طبيعة المادة المتفاعلة معه سواء كانت قابلة للتأكسد أو الاختزال وكذلك بالاعتماد على الدالة الحامضية للوسط. إذ يعمل بوصفه عاملاً مؤكسداً في الوسط الحامضي من خلال اكتسابه إلكترونين من المادة التي يؤكسدها وإنتاج جزيئي ماء. أما عمله بوصفه مختزلاً فيتم بإعطاء إلكترونين للمادة التي يؤكسدها مع تكوين غاز الأوكسجين.

#### أهم العوامل المختزلة:

- **ثاني أكسيد الكبريت (SO<sub>2</sub>) أو حامض الكبريتوز (H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>):** عند إذابة غاز SO<sub>2</sub> في الماء ينتج حامض الكبريتوز إذ يعد أيون الكبريتيت (SO<sub>3</sub><sup>-2</sup>) عاملاً مختزلاً قوياً من خلال منحه إلكترونين إلى المادة القابلة للاختزال وتحوله إلى أيون الكبريتات (SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>) فيتغير العدد التأكسدي للكبريت من +4 إلى +6
- **كبريتيد الهيدروجين (H<sub>2</sub>S):** يستعمل غاز كبريتيد الهيدروجين في محلوله المشبع بوصفه مرسباً في التحليل النوعي اللاعضوي، فإذا تفاعل مع عومل مؤكسدة (قابلة للاختزال) مثل Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>-2</sup> أو Fe<sup>+3</sup> أو Cl<sub>2</sub> أو HNO<sub>3</sub> فإن هذه المواد تُختزل بواسطة كبريتيد الهيدروجين الذي بالمقابل يعاني تأكسداً فيفقد أيون الكبريتيد إلكترونين ويتحول إلى عنصر الكبريت.
- **حامض الهيدرويوديك HI (أيون اليوديد I<sup>-1</sup>):** يختزل أيون اليوديد عدداً من المواد من خلال منح كل أيون إلكترونات واحداً فيتأكسد بدوره الى جزيئة اليود (I<sub>2</sub>) الذي يلون المحلول باللون الأصفر.
- **كلوريد القصديروز (SnCl<sub>2</sub>):** يعتبر أيون القصدير الثنائي (Sn<sup>+2</sup>) مختزلاً قوياً، إذ يفقد إلكترونين فيتأكسد بدوره إلى القصدير الرباعي (Sn<sup>+4</sup>).
- **الفلزات كالحديد والألمنيوم والزنك:** تستعمل هذه الفلزات غالباً بوصفها عوامل مختزلة وبأوساط مختلفة من خلال فقدانها إلكترونات إلى المواد التي تختزلها وتتحول بدورها إلى أيونات أي أنها تتحول من أوطاً حالة تأكسد إلى حالة تأكسد أعلى.

## المحاضرة السابعة

### معادلة نرنست (Nernst equation):

لاحظنا في تفاعلات حامض - قاعدة بأن نقطة التعادل تعتمد على تغير لون الدليل والمتأثر بالدالة الحامضية، أما في تفاعلات الأكسدة والاختزال فتعتمد على جهد الخلية، بذلك يمكن تتبع تفاعلات الأكسدة والاختزال بأجهزة قياس الجهد، والمعادلة الآتية توضح ذلك:

$$E_{applied} = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Oxidation]}{[Reduction]}$$

إذ أن:

R ثابت العام للغازات ( $0.082 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

T درجة الحرارة المطلقة

F ثابت فاراداي وهو كمية الشحنة الكهربائية لكل مول من الإلكترونات (يساوي تقريبا  $96500 \text{ C/mol}$ )

n عدد الإلكترونات المفقودة أو المكتسبة.

$E^{\circ}$  جهد الخلية القياسي (ثابت من الجداول).

[Oxidation] الشكل المؤكسد للفلز و [Reduction] الشكل المختزل للفلز

بما أن:

$$\frac{RT}{nF} = 0.059 \quad \text{when } n = 1$$

$$\ln X = 2.303 \log X$$

لذا يمكن تبسيط المعادلة بالشكل الآتي:

$$E_{applied} = E^{\circ} + 0.059 \log \frac{[Oxidation]}{[Reduction]}$$

الخلايا الكهربائية تقسم إلى نوعين:

الخلية الكلفانية: هي تلك الخلية التي لها القابلية على تحويل الطاقة الكيميائية (تفاعل كيميائي تأكسد أو اختزال) إلى طاقة كهربائية ويكون فيها التفاعل تلقائي مثل بطارية السيارة والجوال والبطارية الجافة.

الخلية الالكتروليتيّة: هي تلك الخلية التي لها القابلية على تحويل الطاقة الكهربائية إلى طاقة كيميائية (تفاعل كيميائي) ويكون فيها التفاعل غير تلقائي مثل الطلاء الكهربائي.

**مثال 9:** احسب الجهد الفعلي لنصف الخلية لتأكسد الحديد الثنائي إلى الثلاثي من خلال التسحيح مع دايكرومات البوتاسيوم علماً بأن تركيز  $Fe^{+2}$  قبل التفاعل  $10^{-1}$  مولاري وبعد التفاعل  $10^{-6}$  مولاري وقيمة الجهد القياسي 0.77 فولت.

**الحل:** إن الحديدوز سيتحول كله إلى حديدك أي بمعنى آخر أن تركيز الحديدك (الشكل المؤكسد) سيصبح 0.1 مولاري. وبالوقت ذاته فإن تركيز أيونات الحديدوز (الشكل المختزل) أصبحت بعد التفاعل  $10^{-6}$  مولاري.

$$E_{applied} = E^o + 0.059 \log \frac{[Oxidation]}{[Reduction]}$$

$$E_{applied} = 0.77 + 0.059 \log \frac{10^{-6}}{10^{-1}}$$

$$= 0.77 + 0.059(-5)$$

$$= -0.475 \text{ volt}$$

#### ملاحظة:

- (1) جهد الخلية له علاقة بالدالة الحامضية.
- (2) القطب المرجع المستخدم هو قطب الهيدروجين الاعتيادي NHE ومكوناته من قطب البلاطين مغمور في واحد مولاري من حامض الهيدروكلوريك ذات جهد قيمته صفر عند الظروف القياسية ولكن مساوئه هو تحرير غاز الهيدروجين فيكون هنالك تذبذب بالقراءات لذا استخدم قطب الكالوميل المشبع SCE ذي جهد قيمته -0.24 فولت والذي يتكون من فلز الزئبق المغطى بطبقة من كلوريد الزئبق ( $Hg_2Cl_2$ ) المقاوم للذوبان ومغمور بمحلول كلوريد البوتاسيوم المشبع.

## الحاضرة الثامنة

### ثالثاً: تسحيحات تكوين المعقدات

هي التفاعلات التي يتم فيها تكوين معقدات ذاتية متعادلة ومستقرة لا تتفكك في المحلول، إذ تنتج هذه المعقدات من تفاعل كاشف مخلبي (ليكاند) لديه زوج أو أكثر من الإلكترونات القابلة للمنع مع أيونات موجبة (أيونات فلزية) تحتوي على أوربيتال فارغ أو أكثر يستقبل الإلكترونات في وسط ذي دالة حامضية معينة.

تعتبر تسحيحات تكوين المعقدات من أقدم الطرق الحجمية، إذ أن المسحح titrant في هذه العملية يكون الليكاند الذي يكون معقد ذائب بالماء مع المادة المجهولة المراد تقديرها (الأيون الفلزي)، ومن الأمثلة على هذا النوع من التحليل تسحيحات اليود مع الزئبق الثنائي لتكوين المعقد الذائب  $HgI_2^{-2}$  وكذلك التسحيحات التي تستخدم أيون السيانيد لتقدير النيكل وغيرها من التفاعلات، ويعد الحامض الأميني متعدد الكربوكسيل إثيلين ثنائي أمين رباعي حامض الخليك EDTA من أكثر الليكاندات المستخدمة في تسحيحات تكوين المعقدات، حيث يحتوي على أكثر من مجموعة واهبة للإلكترونات لتكوين أوامر تناسقية (تعاضدية) مع العديد من الأيونات الفلزية مثل الكالسيوم والمغنيسيوم والزنك وغيرها.

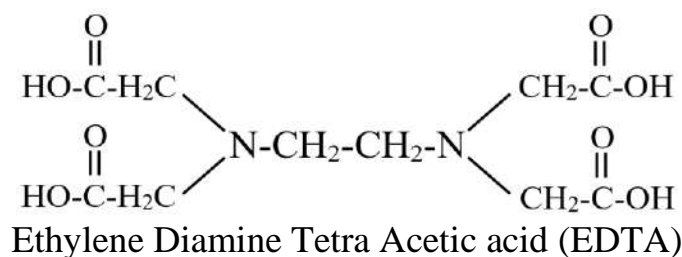
الفلز: يحتوي على أوربيتال فارغ (حامض لويس ويستقبل الإلكترونات Acceptor).

الليكاند: يحوي على زوج أو أكثر من الإلكترونات المانحة (قاعدة لويس وواهب الإلكترونات Donor).

فلز + ليكاند (كاشف مخلبي) ← معقد ذائب ومستقر

### أنواع الليكاندات:

1. ليكاند احدي السن (احادي الكلاب): له القابلية على منح زوج واحد من الإلكترونات مثل الأمونيا أو الماء مع النحاس.
2. ليكاند ثنائي السن: له القابلية على منح زوجين من الإلكترونات مثل إثيلين ثنائي الأمين  $(NH_2CH_2CH_2NH_2)$ .
3. ليكاند متعدد السن مثل إثيلين ثنائي الأمين رباعي حامض الخليك (EDTA) ويعد من أكثر الحوامض الأمينية متعددة الكربوكسيل استعمالاً، فهو حامض ضعيف ويتفكك بأربع خطوات وسداسي التناسق مع أي أيون فلزي ويعتبر من المحاليل القياسية الأولية وخاصة عندما يكون بشكل ملح ثنائي الصوديوم (ثنائي القاعدة) ويرمز له بالرمز  $EDTA-Na_2$  ويحفظ في أواني بلاستيكية ويتفاعل بنسبة 1:1 مع الأيون الفلزي.



## خصائص EDTA

1. مادة نقية
2. سهل الذوبان
3. معقداته المتكونة ذاتية ومستقرة
4. تفاعله مع الفلز إنتقائي
5. نقطة التعادل واضحة
6. حامض ضعيف (تحلله المائي ضعيف)
7. يحتفظ بمحلوله لمدة طويلة
8. يستخدم في التسحيح المباشر وغير المباشر وتسحيحات الإزاحة

## آلية عمل دليل E.B.T

يُعد المركب إيروكروم بلاك ت (Eriochrome Black-T) من أفضل الأدلة المستخدمة في تسحيحات تكوين المعقدات باستخدام EDTA لتقدير الفلزات مثل Ca, Mg, Zn, Cu وغيرها، فمثلاً عند تقدير الكالسيوم يُضاف الى دورق التسحيح فيكون معقداً أحمر اللون مع أيون الكالسيوم، وعند نزول العامل المسح EDTA-Na<sub>2</sub> من السحاحة يكون معقداً مستقراً مع أيون الكالسيوم تاركاً الدليل E.B.T لوحده فيتحول لونه من الأحمر إلى النيلي.

ويمكن معايرة محلول EDTA مجهول التركيز مع محلول قياسي من محلول Mg<sup>+2</sup> أو Ca<sup>+2</sup> حيث يضاف الدليل الى الدورق مع محلول EDTA فيتلون الدليل باللون النيلي، وعند نقطة نهاية التسحيح يتحول لون الدليل من النيلي الى الأحمر على عكس الحالة الأولى

## طرق التسحيح المستخدمة في تكوين المعقدات

- (1) الطريقة المباشرة: تستخدم لتقدير الأيونات الفلزية مباشرة بالتسحيح محلول قياسي أولي من EDTA وبوجود دليل معين وباستخدام محلول منظم، والأيونات المقدره هي Ca, Mg, Zn, Cu, Fe وغيرها.
- (2) الطريقة غير المباشرة: تستخدم هذه الطريقة عندما لا يتوفر دليل للمادة المراد تحليلها أو للتفاعلات البطيئة مثل الألمنيوم، وتتخلص الطريقة بإضافة زيادة معلومة من محلول EDTA-Na<sub>2</sub> القياسي في الدورق وتفاعله مع الأيون المجهول (Al) والزيادة الغير متفاعله (الفائضة) من EDTA-Na<sub>2</sub> تسح مع أيون قياسي له دليل مثل Ca علماً بشروط أن يكون استقرار المعقد مع الأيون المراد تقديره أعلى من المعقد مع الكالسيوم وهذا يتحقق مع الألمنيوم، فيتحول لون دليل E.B.T من اللون النيلي إلى الأحمر.
- (3) طريقة الإزاحة: تستخدم هذه الطريقة عندما لا يتوفر دليل للمادة المراد تحليلها كذلك مثل الألمنيوم وتعتمد على ثوابت الاستقرار للمجهول والمحلول القياسي، وتتخلص الطريقة بزيادة كميات متكافئة من معقد EDTA-Ca مثلاً إلى محلول الألمنيوم مجهول التركيز، فتزح أيونات Al أيونات Ca من المعقد باعتبار أن المعقد مع الألمنيوم أكثر استقراراً، ثم يسح أيون الكالسيوم المزاح والمتحرر من المحلول مع محلول قياسي من EDTA-Na<sub>2</sub> من السحاحة فيكون مكافئاً لتركيز الألمنيوم عند نقطة نهاية التسحيح وتغير لون الدليل.

- ❖ عند تحضير EDTA نتعامل بالمولارية لأن التفاعل بنسبة 1:1 بين الفلز والليكاند.
- ❖ يحضر كاشف E.B.T من إذابة 2 غرام منه في مذيب مكون من 150 مللتر من Triethanol amine و 50 مللتر من الايثانول
- ❖ يحضر المحلول المنظم (pH 10) من إذابة 64 غرام من كلوريد الأمونيوم مع 120 مللتر من محلول الأمونيا المركز ويكمل الحجم إلى اللتر بالماء المقطر.
- ❖ إن التسحيح المباشر للكالسيوم يتم عند pH 10 وذلك لسببين:
  - (1) لو كان الوسط حامضي فإن المعقد يبدأ بالتحلل المائي.
  - (2) أما إذا كانت الدالة أكثر من 10 فتنترسب الفلزات على شكل هيدروكسيد الفلز.

## الماضرة التاسعة

### أمثلة محلولة:

**مثال 10:** تمت إذابة 0.1345 غم من خام يحتوي على الكالسيوم (مثل الطباشير) وأكمل الحجم إلى 100 مل بالماء المقطر، ثم سحب من هذا المحلول 10 مل بالماصة ووضع في دورق وأضيفت اليه قطرات من دليل أيرودروم بلاك تي (EBT) وكمية مناسبة من المحلول المنظم وسحح مع محلول قياسي من EDTA-Na<sub>2</sub> بتركيز 0.1 مولاري وكان معدل الحجم في الساحة 2 مل. احسب النسبة المئوية للكالسيوم وأوكسيده في الخام، علماً بأن الوزن الذري للكالسيوم 40 والأوكسجين 16.

### الحل:

$$1 \text{ ml } 1 \text{ M EDTA} = 40 \text{ mg Ca}^{+2}$$

$$2 \text{ ml } 0.1 \text{ M EDTA} = 40 \text{ mg Ca}^{+2}$$

$$= 40 \times 2 \times 0.1 \text{ mg Ca}^{+2} \text{ in } 10 \text{ ml}$$

$$= 8 \text{ mg Ca}^{+2} \text{ in } 10 \text{ ml}$$

$$= 8 \text{ mg} \times 10$$

$$= 80 \text{ mg Ca}^{+2} \text{ in } 100 \text{ ml}$$

$$\% = \frac{\text{part}}{\text{whole}} \times 100$$

$$100 \times \frac{\text{الجزء}}{\text{الكل}} = \text{النسبة المئوية}$$

ملاحظة مهمة: يجب تساوي وحدات الوزن للجزء مع الكل سواء بالغم أو بالمليغرام

$$80 \text{ mg} = 0.080 \text{ g}$$

$$\% \text{ Ca} = \frac{0.08}{0.1345} \times 100$$

% Ca = 59.5% of Ca<sup>+2</sup> in the sample      نسبة أيون الكالسيوم في النموذج

لإيجاد النسبة المئوية لأوكسيد الكالسيوم نستخدم العامل الوزني:

| Ca   | CaO |                    |
|------|-----|--------------------|
| 40   | 56  | وزن ذري أو جزيئي ← |
| 59.5 | X   | نسبة مئوية ←       |

$$X = 83.3 \% \text{ النسبة المئوية لأوكسيد الكالسيوم}$$



**طريقة أخرى للحل:** إذ نستخدم قانون التخفيف أو التعادل لحل الجزء الأول من المثال

$$M_1 V_1 = M_2 V_2$$

$$\frac{\text{EDTA}}{0.1 \times 2} = \frac{\text{Ca}^{+2}}{M_2 \times 10}$$

$$M_2 = 0.02 \text{ mol / L of Ca}^{+2}$$

ثم نقوم بتحويل الوحدة الى غرام/ 100 ملتر حتى تكون بنفس وحدة المحلول الأصل (الكل) وذلك بالتحويل أولاً الى وحدة غرام/ لتر بضرب التركيز المولاري في الوزن الذري للكالسيوم. ثم بقسمة الناتج على 10 نحصل على كمية الكالسيوم بوحدة غرام/ 100 ملتر

$$M_2 \times A.W (\text{Ca}) = 0.02 \times 40 = 0.8 \text{ g/L of Ca}^{+2}$$

$$\frac{0.8}{10} = 0.08 \text{ g/100ml} \quad \text{كمية الكالسيوم}$$

ونكمل حل بقية المثال بإيجاد النسبة المئوية للكالسيوم وأوكسيده

$$\% = \frac{\text{part}}{\text{whole}} \times 100$$

$$\% \text{ Ca} = \frac{0.08}{0.1345} \times 100$$

$$\% \text{ Ca} = 59.5\% \text{ of Ca}^{+2} \text{ in the sample} \quad \text{نسبة أيون الكالسيوم في النموذج}$$

لإيجاد النسبة المئوية لأوكسيد الكالسيوم نستخدم العامل الوزني:

| Ca   | CaO |                    |
|------|-----|--------------------|
| 40   | 56  | وزن ذري أو جزيئي ← |
| 59.5 | X   | نسبة مئوية ←       |

$$X = 83.3 \% \quad \text{النسبة المئوية لأوكسيد الكالسيوم}$$

**مثال 11:** تمت إذابة 0.1230 غم من سبيكة تحتوي على الألمنيوم في 50 ملتر قنينة حجمية، وبعد ذلك تم سحب 25 مل من المحلول وأضيف اليه 20 مل من 0.1 مولاري من مادة EDTA وسحج رجعيًا مع 0.2 مولاري من أيون المغنيسيوم كمحلول قياسي أولي وكان الحجم المكافئ 6 مل، فما النسبة المئوية للألمنيوم وأوكسيده، علماً بأن الأوزان الذرية: Al=27 , O=16

**الحل:** هذا مثال على **التسحيح غير المباشر** او ما يسمى بالتسحيح الرجعي (Back titration)

نبدأ الحل باستخدام قانون التعادل نجد **حجم** EDTA المتفاعل مع محلول أيون المغنيسيوم القياسي

$$M_1 V_1 = M_2 V_2$$

$$\frac{Mg^{+2}}{0.2 \times 6} = \frac{EDTA}{0.1 \times V_2}$$

حجم EDTA المتفاعل مع المغنيسيوم  $V_2 = 12 \text{ ml}$

وبالطرح من كمية EDTA الكلية المضافة الى المحلول نجد حجم EDTA المتفاعل مع الألمنيوم

$$20 - 12 = 8 \text{ ml} \text{ حجم EDTA المتفاعل مع الألمنيوم}$$

وباستخدام قانون التعادل مرة أخرى لإيجاد تركيز الألمنيوم بعد أن حسبنا حجم EDTA

$$M_1 V_1 = M_2 V_2$$

$$\frac{EDTA}{0.1 \times 8} = \frac{Al^{+3}}{M_2 \times 25}$$

$$M_2 = 0.032 \text{ mol / L of } Al^{+3}$$

ولغرض حساب النسبة المئوية للألمنيوم نقوم بتحويل الوحدة الى غرام/ 50 ملتر حتى تكون بنفس وحدة المحلول الأصل (الكل) وذلك بالتحويل أولاً الى وحدة غرام/ لتر بضرب التركيز المولاري في الوزن الذري للكالسيوم. ثم بقسمة الناتج على 20 نحصل على كمية الكالسيوم بوحدة غرام/ 50 ملتر.

$$M_2 \times A.W (Al) = 0.032 \times 27 = 0.864 \text{ g/L of } Al^{+3}$$

$$\frac{0.864}{20} = 0.0432 \text{ g/50ml} \text{ كمية الألمنيوم}$$

ونكمل حل بقية المثال بإيجاد النسبة المئوية للألمنيوم وأوكسيده

$$\% = \frac{\text{part}}{\text{whole}} \times 100$$

$$\% Al = \frac{0.0432}{0.1230} \times 100$$

نسبة أيون الألمنيوم في النموذج  $\% Al = 35.1\%$  of  $Al^{+3}$  in the sample

لإيجاد النسبة المئوية لأوكسيد الألمنيوم نستخدم العامل الوزني:

| $2Al^{+3}$ | $Al_2O_3$ |                    |
|------------|-----------|--------------------|
| 54         | 102       | وزن ذري أو جزيئي ← |
| 35.1       | X         | نسبة مئوية ←       |

X = 66.3 % النسبة المئوية لأوكسيد الألمنيوم

طريقة أخرى للحل: باستخدام القانون الآخر في إيجاد تركيز الألمنيوم

$$\frac{\text{Mg}^{+2}}{0.2 \times 6} = \frac{\text{EDTA}}{0.1 \times V_2}$$

V<sub>2</sub> = 12 ml حجم المتفاعل مع المغنيسيوم EDTA

وبالطرح من كمية EDTA الكلية المضافة الى المحلول نجد حجم EDTA المتفاعل مع الألمنيوم

حجم EDTA المتفاعل مع الألمنيوم 20 - 12 = 8 ml

$$1 \text{ ml } 1 \text{ M EDTA} = 27 \text{ mg Al}^{+3}$$

$$8 \text{ ml } 0.1 \text{ M EDTA} = 27 \text{ mg Al}^{+3}$$

$$= 27 \times 8 \times 0.1 \text{ mg Al}^{+3} \text{ in } 25 \text{ ml}$$

$$= 21.6 \text{ mg Al}^{+3} \text{ in } 25 \text{ ml}$$

$$= 43.2 \text{ mg Al}^{+3} \text{ in } 50 \text{ ml}$$

$$\% = \frac{\text{part}}{\text{whole}} \times 100$$

ملاحظة مهمة: يجب تساوي وحدات الوزن للجزء مع الكل سواء بالغمم أو بالمليغمم

$$43.2 \text{ mg} = 0.0432 \text{ g}$$

$$\% \text{ Al} = \frac{0.0432}{0.1230} \times 100$$

% Al = 35.1% of Al<sup>+3</sup> in the sample نسبة أيون الألمنيوم في النموذج

لإيجاد النسبة المئوية لأوكسيد الألمنيوم نستخدم العامل الوزني:

$$\frac{2\text{Al}^{+3}}{54} \quad \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{102}$$

وزن ذري أو جزيئي ← 54 102

نسبة مئوية ← 35.1 X

X = 66.3 % النسبة المئوية لأوكسيد الألمنيوم

XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

**عسرة المياه Hardness of water**

عسرة المياه أو الماء العسر هو مصطلح يستخدم لوصف حالة الماء عندما تكون نسبة الأملاح الفلزية الذائبة فيه عالية والتي غالباً ما تكون أملاح الكالسيوم ( $Ca^{+2}$ ) والمغنسيوم ( $Mg^{+2}$ )، بالإضافة إلى بعض الأملاح المنحلة من البيكربونات والكبريتات. يوجد الكالسيوم والمغنسيوم في المياه العسرة على شكل كربونات أو كلوريدات أو كبريتات فضلاً عن أملاح فلزات أخرى لكن بنسبة أقل.

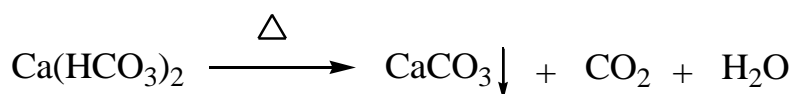
والماء العسر هو عادة غير ضار بالصحة ولكن يمكن أن يتسبب بمشاكل في أجهزة تسخين المياه سواء في الصناعة أو في المنازل، وكذلك عدم تكون رغوة عند استخدامه مع الصابون أو معجون الأسنان. وعادة ما يتم قياس عسرة المياه الكلية من خلال قياس تركيز كربونات الكالسيوم بالتسحيح مع

EDTA وبوجود محلول منظم pH 10 ودليل E.B.T

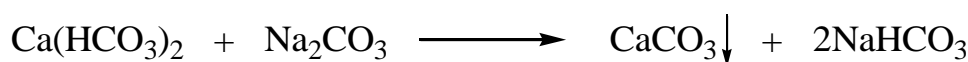
تقسم عسرة المياه إلى نوعين: دائمية ومؤقتة

**(1) العسرة المؤقتة (Temperary hardness):** هي عبارة عن بيكربونات الكالسيوم والمغنسيوم الذائبة في الماء ويمكن إزالتها كما يأتي:

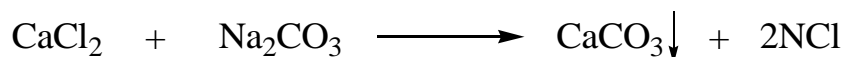
أ- طريقة التسخين: تتجزأ كربونات الكالسيوم الهيدروجينية وكربونات المغنسيوم الهيدروجينية الذائبة في الماء بالتسخين إلى كربونات الكالسيوم او المغنسيوم كما في المعادلة الآتية:



ب- إضافة كربونات الصوديوم: تتفاعل كربونات الصوديوم مع الأملاح المسببة للعسرة المؤقتة فتحولها إلى كربونات غير ذائبة كما في المعادلة الآتية:



**(2) العسرة الدائمة (permanent hardness):** هي عبارة عن كلوريدات وكبريتات الكالسيوم والمغنسيوم التي لا تتجزأ بالحرارة لذلك سميت هذه بالعسرة الدائمة، ويمكن إزالتها باستخدام المبادلات الأيونية، بإضافة كربونات الصوديوم التي تتفاعل مع الأملاح المسببة للعسرة الدائمة فتحولها إلى كربونات غير ذائبة، كما في المعادلة الآتية:



## المخاضرة العاشرة

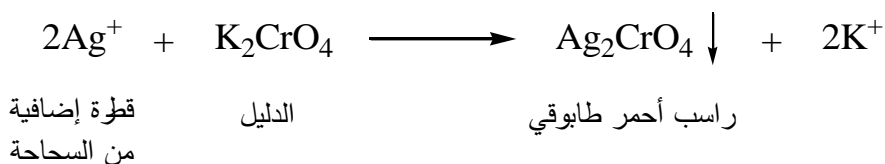
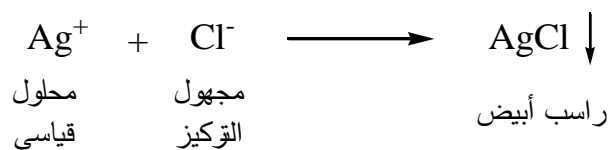
### رابعاً: التسحيحات الترسيبية

هي التسحيحات التي تتضمن تكوين راسب أو ملح قليل الذوبان من خلال استخدام عامل تسحيحي قياسي يعمل على تكوين رواسب وباستخدام دلائل معينة. من الأمثلة على هذه التسحيحات استعمال نترات الفضة أو نترات الزئبقوز في تقدير الهاليدات ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ) إذ تسمى بالتسحيحات الفضية أو الزئبقية نسبة الى عامل التسحيح، وتعتبر نترات الفضة مادة قياسية أولية.

كذلك من التطبيقات على التسحيحات الترسيبية تقدير الكبريتات ( $SO_4^{2-}$ ) بتفاعله مع الباريوم ( $Ba^{+2}$ ) باستخدام دليل اليزارين الأحمر Alizarin Red S أو دليل الثورون Thoron عند دالة حامضية 3 pH.

### طرق تعين نقطة التعادل في التسحيحات الترسيبية:

(a) طريقة مور (Mohr's method): تعتمد الطريقة على تكوين راسب ملون من خلال تقدير أيونات سالبة ( $F$ ,  $Cl$ ) مقابل مادة قياسية أولية وهي نترات الفضة باستخدام دليل كرومات البوتاسيوم لإيجاد نقطة التعادل وفي وسط متعادل حيث تتفاعل قطرة أيونات الفضة الزائدة مع الكرومات لنحصل على كرومات الفضة حمراء اللون الشحيحة الذوبان، وكما في العادلات الآتية:



من المعادلتين الكيميائيتين السابقتين نستنتج أن إستقرارية الراسب كلوريد الفضة أكبر من إستقرارية كرومات الفضة.

### لماذا يجري التسحيح في وسط متعادل؟

الجواب: لو استخدمنا الوسط الحامضي فسيحدث تفاعل جانبي يحول دليل الكرومات إلى الدايكرومات الذي تكون ذوبانية الراسب المتكون من الدايكرومات أكبر مما في حالة الكرومات فيتطلب زيادة من نترات الفضة القياسية من السحاحة لتكوين الراسب والحصول على نقطة تعادل يمكن للمحل ملاحظتها، بمعنى تأخير ظهور نقطة التعادل لكونها غير واضحة، وهذه ليست من متطلبات عملية التسحيح الصحيحة، كما في المعادلات الآتية:

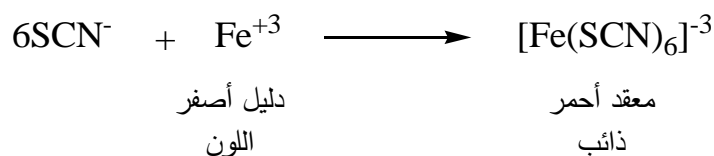
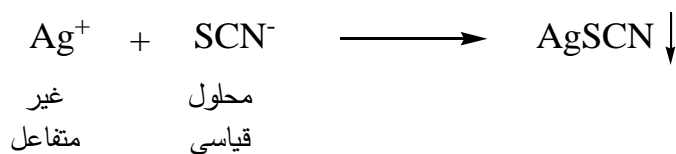
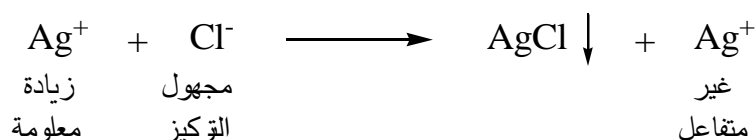


أما لو استخدمنا الوسط القاعدي فسيحدث التفاعل الآتي:



أي أن محلول الفضة القياسي سوف يتحول إلى راسب اسود على شكل أكسيد الفضة قبل نقطة التعادل، أي يتفاعل الفضة مع القاعدة بدلاً من أيونات الكلور مما يحجب التفاعل الأصلي ولا يمكن الاستدلال بنقطة التفاعل ذات الراسب الأحمر من كرومات الفضة.

**(b) طريقة فولهارد (Volhard's method):** (تسحيح رجعي) تعتمد على تقدير الكلوريد بصورة غير مباشرة في الوسط الحامضي من خلال إضافة زيادة معلومة من نترات الفضة إلى المجهول ثم تسحح الزيادة غير المتفاعلة منه مع ثايوسيانات البوتاسيوم (KSCN) القياسي باستخدام قطرات من الحديد الثلاثي كدليل وفق المعادلات الآتية:



❖ في طريقة فولهارد وقبل إكمال التفاعل يجب ترشيح المحلول أو إضافة واحد مل من مادة ناتروبينزين مع الرج أو التسخين تحاشياً من تفكك راسب كلوريد الفضة لأن استقرارية راسب AgCl أقل مما هو عليه في AgSCN فيذوب كلوريد الفضة مرة ثانية قبل ثايوسيانات الفضة ليعطي نقطة نهاية متداخلة.

**(c) طريقة فاجان (Fajan's method):** تستند الطريقة على استعمال دلائل الامتزاز في التسحيحات الترسيبية، إذ تمتز (تلتصق) هذه الدلائل على سطح الراسب ويحدث تبدل في لون الدليل عند نقطة

التكافؤ يختلف عن لون الدليل غير الممتز، ومن الأمثلة على هذه الدلائل صبغات الفلوريسين (Fluorescein) والرودامين (Rhodamine) وغيرها. ويتلخص عمل الدليل بتكوين راسب كلوريد الفضة ذي القابلية لامتزاز أيونات مشتركة موجبة على سطحه فتكون طبقة امتزاز أولية، فعند نقطة التكافؤ ونزول قطرة إضافية من نترات الفضة يلتصق أيون النترات مكوناً طبقة امتزاز ثانوية فيحصل تنافس مع أيون الفلوريسين الذي يكون امتزازه أقوى من النترات فيلتصق بالراسب ويتغير لونه من الأخضر المصفر الى الأرجواني الوردي دلالة على نقطة نهاية التسحيح.

## الحاضرة الحادية عشر

### التحليل الوزني

يتضمن تفاعل مادة مطلوب تحليلها مع كاشف كيميائي معين وهو العامل المرسب حيث يكون الناتج له قابلية ذوبان قليلة (راسب)، وبعد عملية الترشيح والتجفيف والحرق توزن المادة الصلبة المترسبة والمعلومة التركيب الكيميائي ومن ثم نطبق قانون العامل الوزني من خلال معرفة وزن النموذج الأصلي والمادة المترسبة.

في التحليل الوزني نحتاج إلى العامل الوزني لغرض تحويل وزن الراسب إلى ما يقابله من وزن المادة، مثل إيجاد وزن الكلور في ملح كلوريد الفضة أو الكبريت في كبريتات الباريوم وكالاتي:

|                        |                       |
|------------------------|-----------------------|
| <u>AgCl</u>            | <u>Cl<sup>-</sup></u> |
| 143                    | 35.45                 |
| وزن المادة<br>المعلومة | X                     |

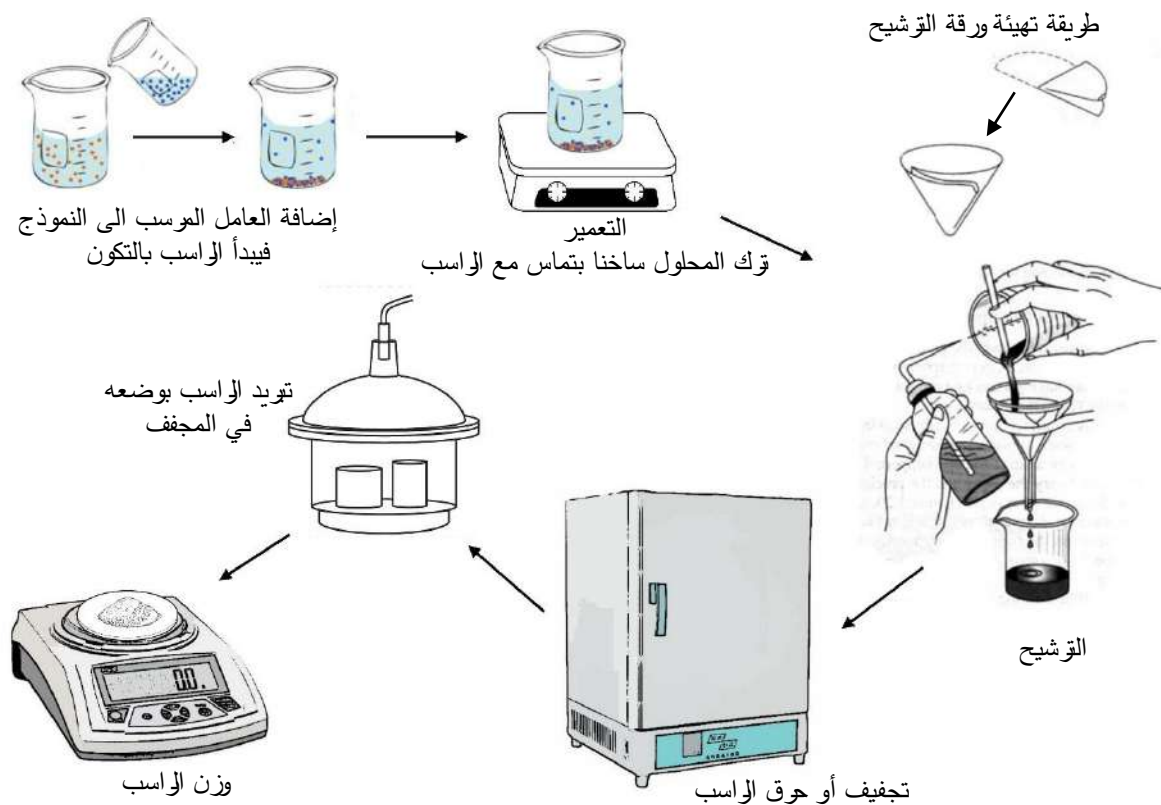
### مكانيكية تكوين الراسب

- ١- تكوين نويات صغيرة لا تظهر بسهولة إلا بعد فترة زمنية تختلف من راسب إلى آخر.
- ٢- نمو النويات إلى جسيمات كبيرة.

### السيطرة على حجم الدقائق (للحصول على بلورات خشنة)

- (1) ذوبانية الراسب المتكون: كلما كان حاصل الذوبانية عالٍ ( $K_{sp}$  عالية) فنحصل على بلورات كبيرة، وكلما كان واطئ فنحصل على بلورات ناعمة وراسب غير بلوري.
- (2) الدالة الحامضية: يبدأ الترسيب بأقل دالة (أكثر ذوباناً للراسب) وإن رفع الدالة سوف يسمح لنمو الراسب ببطئ والحصول على بلورات ذات حجم أكبر.
- (3) درجة الحرارة: إن زيادة درجة الحرارة تؤدي إلى زيادة في ذوبانية الراسب وبالتالي الحصول على بلورات ذات حجم أكبر.
- (4) الفترة الزمنية (التعمير): فترة بقاء المحلول المخفف في وسط ساخن مفيد في نمو أكثر للبلورات وتكون ذات حجم أكبر.
- (5) إضافة العامل المرسب: إذ تتم الإضافة ببطئ مع التحريك.
- (6) التخفيف: لغرض الحصول على بلورات أكبر حجماً من خلال عملية التخفيف.





### شكل يوضح خطوات التحليل الوزني

تبعثر الراسب: هو عكس عملية التعمير حيث تحصل تكسير البلورات الكبيرة إلى ناعمة وتكوين رواسب غروية صعبة الترشيح.

## المخاضرة الثانية عشر

### أنواع الترسيب

أولاً: الترسيب المتجانس (التعمير) **Aging of precipitation**: يحصل بترسيب المادة المراد قياسها فقط من خلال إضافة العامل المرسب ببطئ مع التحريك إلى محلول ساخن ومخفف وخلال فترة زمنية طويلة للحصول على بلورات كبيرة خالية من الملوثات ويمكن ترشيحها بسهولة.

ثانياً: الترسيب غير المتجانس (بوجود الملوثات): ويشمل الترسيب المشارك والترسيب اللاحق:

1) الترسيب المشارك: تتلوث المادة الأصلية بملوثات عديدة وهو على أنواع:

- الترسيب الحقيقي: تترسب المادة الملوثة بنفس خطوات المادة الأصلية وفي آن واحد أي بنفس حاصل الإذابة.
- الإحتباس: تترسب المادة الملوثة أولاً ثم ينمو الراسب الحقيقي المراد تقديره حولها فتحبس الشوائب داخل البلورة
- الإمدصاص: يتكون الراسب الأصلي أولاً ثم يحصل إمدصاص (التصاق) الشوائب على سطحه ونحصل على طبقة ممدصة أولية وثانوية ويدخل فيها تأثير الأيون المشترك.

علاج الترسيب المشارك: يتم علاج الحالات أعلاه من خلال:

- عملية الهضم (التعمير)
- إستخدام محلول مخفف وساخن
- إضافة العامل المرسب ببطئ خلال فترة زمنية طويلة.

2) الترسيب اللاحق (Post precipitation): تترسب المادة المراد قياسها أولاً ثم بعد مدة زمنية طويلة نسبياً تترسب المادة الملوثة. إن الهضم (التعمير) يزيد من المشكلة، مثال على ذلك ترسيب الكالسيوم بالأكزالات وبوجود المغنيسيوم حيث يترسب الأخير بعد فترة من الزمن.

علاج الترسيب اللاحق: ترشيح المادة المراد قياسها مباشرة قبل ترسيب الشوائب مع خفض درجة الحرارة.

**مثال 12:** تمت إذابة 0.292 غم من كلوريد الصوديوم في ماء مقطر وضيف إليه نترات الفضة (بدون تركيز لكي نضمن ترسيب الكلور) ثم رشح الراسب وجفف وحرق فكان وزن الراسب الذي بهيئة كلوريد الفضة 0.713 غم، احسب النسبة المئوية للكلور وكلوريد الصوديوم.

الأوزان الذرية:  $Cl=35.5$   $Ag=108$

الحل:

|             |                       |
|-------------|-----------------------|
| <u>AgCl</u> | <u>Cl<sup>-</sup></u> |
| 143         | 35.5                  |
| 0.713       | X                     |

$$X = 0.177 \text{ g Cl}^-$$

$$\% = \frac{\text{part}}{\text{whole}} \times 100$$

$$100 \times \frac{\text{الجزء}}{\text{الكل}} = \text{النسبة المئوية}$$

$$\% = \frac{0.177}{0.292} \times 100$$

$$= 60.6 \% \text{ of Cl}^-$$

ثم تطبيق العامل الوزني لايجاد النسبة المئوية لكلوريد الصوديوم

|                       |             |
|-----------------------|-------------|
| <u>Cl<sup>-</sup></u> | <u>NaCl</u> |
| 35.5                  | 58.5        |
| 60.6%                 | X           |

$$X = 99.9 \% \text{ of NaCl}$$

**مثال 13:** تم حرق 0.704 غم من مسحوق الغسيل إلى درجة الإحمرار وبعد اجراء خطوات الترسيب تم الحصول على الراسب 0.432 غم  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  احسب النسبة المئوية للفسفور.

$$\text{الأوزان الذرية: P=31 Mg=24 O=16}$$

الحل:

|                                                 |           |
|-------------------------------------------------|-----------|
| <u>Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub></u> | <u>2P</u> |
| 222                                             | 62        |
| 0.432 g                                         | X         |

$$X = 0.1206 \text{ of P}$$

$$\% = \frac{\text{part}}{\text{whole}} \times 100$$

$$\% = \frac{0.1206}{0.704} \times 100$$

$$= 17.1 \% \text{ of P}$$

❖ تدخل مركبات الفسفور في صناعة المنظفات خاصة المركب ثلاثي فوسفات الصوديوم  $Na_5P_3O_{10}$  والذي يرمز له اختصاراً STP

## الفروقات بين التسحيح الترسيبي والتحليل الوزني

| التحليل الوزني                                                                              | التسحيح الترسيبي                                                                     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| 1) من الضروري فصل الراسب من المحلول وإجراء الترشيح ثم التجفيف ومن ثم الحرق.                 | 1) ليس من الضروري فصل الراسب من المحلول                                              |
| 2) لا يحتاج إلى دليل حيث يضاف العامل المرسب بكمية زائدة يضمن ترسيب كل الأيون المراد تقديره. | 2) يجب استخدام دليل لمعرفة نقطة التعادل من خلال إضافة المسحح بكمية متكافئة.          |
| 3) يجب الحصول على راسب ذو صيغة جزيئية معلومة ومحسوب الوزن.                                  | 3) ليس من الضروري معرفة الصيغة الجزيئية للراسب المتكون حيث يقتصر على الأيون المجهول. |
| 4) يحتاج إلى عدة ساعات.                                                                     | 4) العملية سريعة ويمكن إعادتها بدقة                                                  |

## الحاضرة الثالثة عشر

### التحليل الآلي

التحليل الآلي يتضمن استخدام أجهزة وتقنيات عدة تعتمد على قياس صفة أو ظاهرة فيزيائية للمادة المحللة أو لتفاعل يشمل المادة المحللة ومادة أخرى. ومن الأمثلة على تقنيات التحليل الآلي مطياف الامتصاص الذري، مطياف اللهب، الهجرة الكهربائية، مطياف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية، جهاز الفصل الكروماتوغرافي وغيرها من التقنيات.

#### مقدمة عن التحليل بالطرق الطيفية

تُعد الطرق الطيفية من أكثر طرق التحليل الآلي انتشاراً، إذ تعتمد على استخدام جهاز المطياف اللوني لقياس امتصاص المادة للطيف الضوئي سواء بالمنطقة المرئية (Visible) أو فوق البنفسجية (UV)، إذ تشغل هاتين المنطقتين حيزاً صغيراً من الشعاع الكهرومغناطيسي الكلي. ويشير الشكل إلى حدود المنطقتين ضمن مناطق أخرى من الطيف، ويتم التعبير عن الطول الموجي في هاتين المنطقتين بالنانوميتر (nm) أو بالأنكستروم ( $\text{A}^\circ$ ). إذ أن المنطقة المرئية ضمن الطيف الكهرومغناطيسي تتراوح ما بين 400-800 nm أما المنطقة فوق البنفسجية تكون ما بين 200-400 nm

-----> زيادة الطول الموجي  
 <----- زيادة التردد (زيادة الطاقة)

|                      |                       |                       |                 |                         |                |           |
|----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------|-------------------------|----------------|-----------|
| الموجات<br>الراديوية | الموجات<br>المايكروية | الأشعة تحت<br>الحمراء | الضوء<br>المرئي | البنفسجية<br>الأشعة فوق | الأشعة السينية | أشعة كاما |
|----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------|-------------------------|----------------|-----------|

$$\text{الطاقة} = (\text{ثابت بلانك} \times \text{التردد}) \quad \text{التردد} = (\text{السعة مقسومة على طول الموجة})$$

تستند تقنية التحليل الطيفي على امتصاص جزيئات أو ذرات المادة للطاقة الضوئية (الشعاع الضوئي)، إذ يُعتمد هذا السلوك للمادة في التحليل النوعي والكمي، فمن الناحية النوعية يمثل موقع خطوط أو حزم الامتصاص ضمن أطوال موجية محددة دليلاً على وجود مادة معينة في النموذج. أما من الناحية الكمية فيمكن تقدير تركيز المادة المجهولة من قياس شدة (ارتفاع) حزم الامتصاص. وسنركز في هذا الكورس على التقدير الكمي الطيفي، إذ وُضعت قوانين تمكن الباحثين من الاستفادة من تقنية الامتصاص الطيفي مثل قانوني "بيير ولامبرت" اللذان يُعدان أهم القوانين التي عالجت امتصاص المادة للضوء.

(1) قانون لامبرت: عند مرور ضوء احادي الموجة من خلال محلول ذي تركيز ثابت، فإن امتصاص المحلول يتناسب طردياً مع عرض الخلية (أي طول المسار الضوئي).

(2) قانون بير: عند مرور ضوء أحادي الموجة من خلال محلول ذي عرض ثابت، فإن امتصاص المحلول يتناسب طردياً مع التركيز.

وبدمج القانونين ظهر قانون يعرف بـ قانون بير - لامبرت (Beers - Lambert law):

$$A = \epsilon l c$$

إذ أن:  $A$  الامتصاصية  $l$  عرض خلية القياس (سم)  $c$  تركيز المحلول (مول. لتر<sup>-1</sup>)  $\epsilon$  الامتصاصية المولارية (لتر. مول<sup>-1</sup>. سم<sup>-1</sup>)

- ❖ إن أعلى إمتصاص للمادة يكون عند طول موجة عظمى ( $\lambda_{max}$ ).
- ❖ يجب أن يوضع المحلول في وعاء مناسب شفاف (خلية) من الزجاج (السليكا) أو الكوارتز، لكن عند القياس في المنطقة فوق البنفسجية يجب استعمال خلايا الكوارتز لأن الزجاج يمتص الأشعة في هذه المنطقة مما يعطي قراء خاطئة.
- ❖ عادة ما يكون عرض خلية القياس 1 سم (المسار الضوئي).
- ❖ هنالك انحرافان عن قانون بير - لامبرت يحصل في التراكيز العالية أما إيجابي أو سلبي

### أجزاء المطياف الفوتومتري

#### (1) مصدر الأشعة:

- مصباح التنكستن للضوء المرئي.
  - مصباح الهيدروجين أو الديتيريوم للضوء في المنطقة فوق البنفسجية.
  - مصباح كلوبار (Glober) للأشعة تحت الحمراء ويتألف من كاربيد السليكون  $C_2Si$
- (2) موحّدات اللون: فائدتها تفريق الشعاع الضوئي المتعدد الأطوال الموجية إلى مكوناته بواسطة نظام من العدسات والمرايا والشقوق للحصول على شعاع أحادي الموجة. والموحّدات على أنواع:
- الموشور: يحول الضوء الأبيض إلى مكوناته، إذ يعتمد على الإنكسار حيث يكون الضوء الأحمر الأطول موجةً والأقل زاويةً إنكسار.
  - الفلاتر: تسمح بمرور أطوال موجية معينة ولا تسمح لغيرها وهي على أنواع متعددة.
  - المحرز: لوح زجاجي أو معدني مصقول ويحفر على سطحه عدد من الأخاديد وكلما زادت الأخاديد زادت قوة التفريق والذي يعتمد على الإنعكاس أو النفاذية ويحتوي على أخاديد قد تصل إلى 6000 خط / سم، فيكون كل خط بمثابة مصدر ضوئي جديد (تفريق).

(3) خلية النموذج: عبارة عن خلية مصنوعة من الكوارتز لكي تسمح للأشعة المرئية وفوق البنفسجية بالمرور خلالها أما خلية السيليكا فتستخدم للضوء المرئي فقط.

4) الكاشف: فائدته لتحويل الطاقة الضوئية إلى الطاقة الكهربائية، وخير مثال الخلية الكهروضوئية.

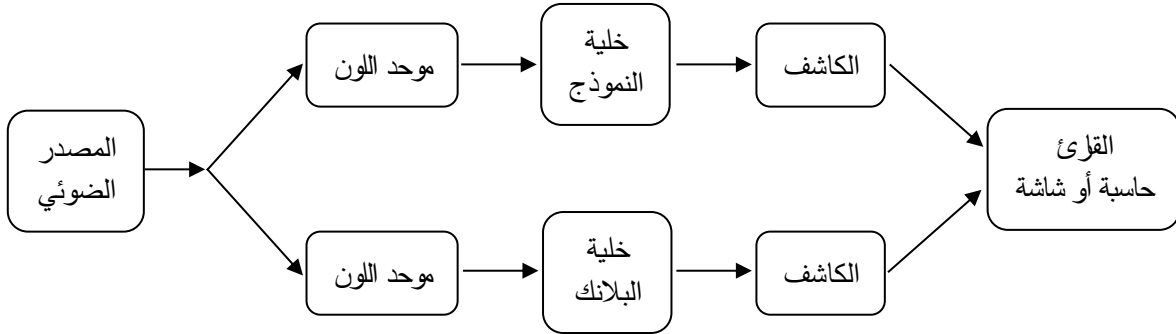
5) المسجل أو القارئ: إما أن يكون راسم أو حاسبة خاصة في الأجهزة الحديثة.

هناك نوعان من أجهزة المطياف:

أ) أجهزة ذات الحزمة الواحدة Single beam spectrophotometer



ب) أجهزة ذات الحزمتين Double beam spectrophotometer



## الماضرة الرابعة عشر

طرق القياس في جهاز المطياف لتقدير المادة مجهولة التركيز

1. الطريقة المباشرة (المقارنة):

(أ) تعتمد على المقارنة بين المحلول القياسي مع المجهول وحسب المعادلة الآتية:

$$\frac{\text{تركيز المعلوم} \times \text{ممتصية المجهول}}{\text{ممتصية المعلوم}} = \text{تركيز المجهول}$$

**مثال 14:** اذا كانت قراءة الممتصية لمحلول قياسي تركيزه 0.1 ppm من أيون  $\text{Fe}^{+3}$  تساوي 0.246

فما قيمة التركيز لمجهول في نموذج اذا علمت بأن الممتصية له كانت 0.123 ؟

الحل:

$$\frac{\text{تركيز المعلوم} \times \text{ممتصية المجهول}}{\text{ممتصية المعلوم}} = \text{تركيز المجهول}$$

$$\text{تركيز المجهول} = \frac{0.123 \times 0.1}{0.246} = 0.05 \text{ ppm}$$

(ب) طريقة المنحني المعياري: وذلك برسم خط المعايرة وباستخدام تراكيز معلومة من المحلول القياسي

والحصول على خط مستقيم من خلال رسم العلاقة بين الممتصية والتراكيز للمعلوم وبعد ذلك تأخذ قراءة

الممتصية للمحلول المجهول وبالتسقيط المباشر نستخرج تركيز المجهول.

**مثال 15:** لغرض تقدير محلول مجهول التركيز من أيون النيكل الثنائي  $\text{Ni}^{+2}$  تم تحضير عدد من التراكيز

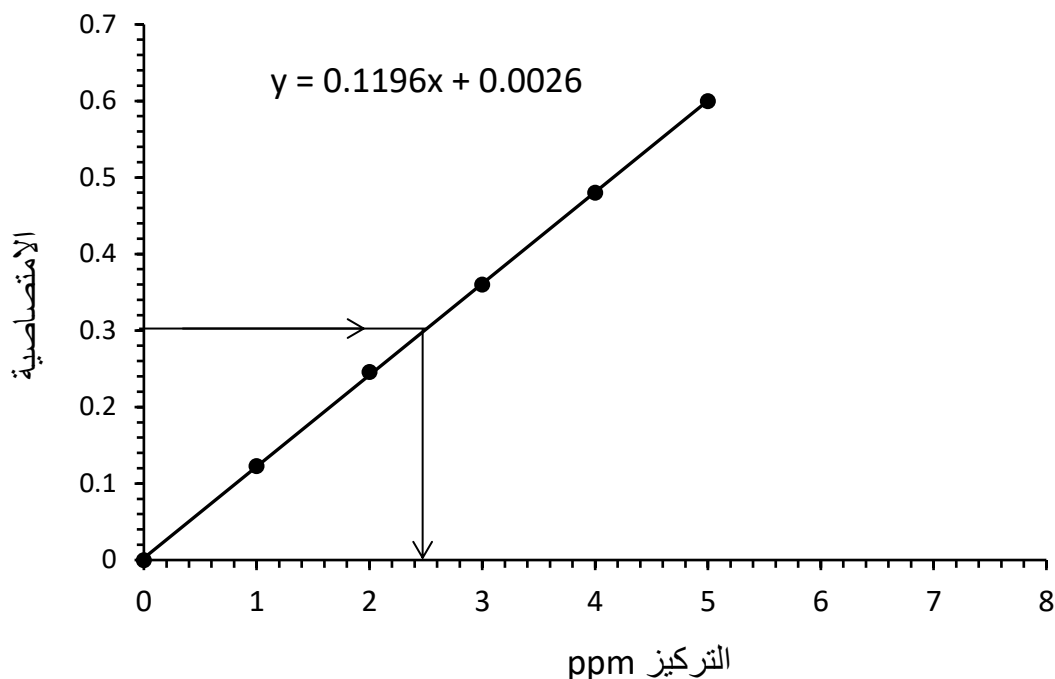
لمحلول قياسي منه، فكانت قراءات الممتصية للمحاليل القياسية والمحلول المجهول وفق الجدول الآتي، جد

تركيز المحلول المجهول:

| التركيز (ppm) | الممتصية |
|---------------|----------|
| 0             | 0.000    |
| 1             | 0.123    |
| 2             | 0.246    |
| 3             | 0.360    |
| 4             | 0.480    |
| 5             | 0.600    |
| المجهول       | 0.300    |



**الحل:** يتم رسم المنحنى القياسي Calibration curve للتركيز القياسية مقابل الامتصاصية. ثم يتم تسقيط امتصاصية المجهول على المنحنى وإيجاد التركيز، أو بتطبيق معادلة الخط المستقيم وإيجاد التركيز المجهول.



حسب الرسم البياني وتسقيط امتصاصية المجهول على المنحنى القياسي فإن تركيز المجهول 2.5 ppm ولأجل الحساب الدقيق لتركيز المجهول يتم تطبيق معادلة الخط المستقيم:

$$y = a x + b$$

إذ أن:

y الامتصاصية

a ميل الخط المستقيم

x التركيز

b تقاطع الخط المستقيم مع المحور y

وبتطبيق معادلة الخط المستقيم الظاهرة في الرسم البياني:

$$y = 0.1196x + 0.0026$$

$$0.3 = 0.1196x + 0.0026$$

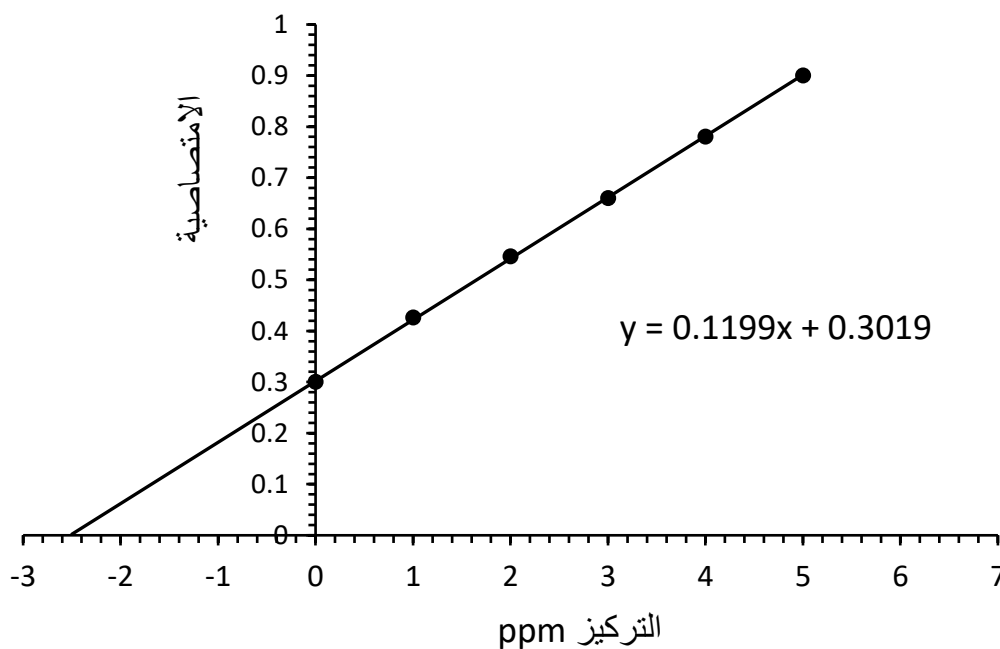
$$x = 2.49 \text{ ppm تركيز المحلول المجهول}$$

2. طريقة الإضافات القياسية: حيث يعامل المجهول بنفس مواصفات المحلول القياسي، والغاية من ذلك للتخلص من التداخلات حيث تحضر نفس التراكيز القياسية السابقة ويضاف إليها حجم معين وثابت من المجهول (لكل المحاليل القياسية المتدرجة) ثم نقرأ الامتصاصية بالجهاز ومن ثم نرسم العلاقة بين الامتصاصية والتركيز مع وجود بعض الاختلاف من الرسم السابق والشكل الآتي يوضح ذلك.

**مثال 16:** في تجربة لتقدير محلول مجهول التركيز من أيون النيكل الثنائي  $Ni^{2+}$  بطريقة الإضافات القياسية، تم تحضير عدد من التراكيز المتدرجة لمحلول قياسي منه وإضافة حجم ثابت من المحلول المجهول إلى جميع القناني، ثم تم قياس الامتصاصية للمحاليل فتم الحصول على القراءات المدونة في الجدول الآتي، جد تركيز المحلول المجهول:

| التركيز (ppm)    | الامتصاصية |
|------------------|------------|
| x ml unknown + 0 | 0.300      |
| x ml unknown + 1 | 0.426      |
| x ml unknown + 2 | 0.546      |
| x ml unknown + 3 | 0.660      |
| x ml unknown + 4 | 0.780      |
| x ml unknown + 5 | 0.900      |

**الحل:** برسم منحنى الإضافات القياسية تم الحصول على الشكل البياني الآتي:



ويمكن معرفة تركيز المحلول المجهول لأيون النيكل من خلال تقاطع الخط المستقيم مع المحور x بالاتجاه السالب، وكما نلاحظ من الرسم فإن تركيز المحلول المجهول 2.5 ppm

كذلك يمكن الحصول على التركيز الدقيق للمحلول المجهول من خلال تطبيق معادلة الخط المستقيم بتعويض قيمة صفر للامتصاصية حيث يتقاطع الخط المستقيم مع المحور x عند النقطة صفر للامتصاصية. فيكون ناتج المعادلة قيمة تركيز المجهول لكن بالقيمة السالبة.

$$y = 0.1199x + 0.3019$$

$$0 = 0.1199x + 0.3019$$

$$x = 2.51 \text{ ppm} \text{ تركيز أيون النيكل المجهول}$$

### صفات المحلول الملون الذي يتم تقديره طيفياً في المنطقة المرئية

١. يظهر اللون بسرعة.
٢. أن يكون المحلول الملون ومستقراً.
٣. أن يكون الكاشف غير ملون.
٤. الناتج الملون المراد تقديره يتبع قانون بير.
٥. لا يتأثر بالتغيير البسيط في الدالة الحامضية ودرجة الحرارة.

### طرق اذابة العينات

- (1) طريقة الهضم (الهضم الحامضي) باستخدام الحوامض اللاعضوية مثل حامضي الهيدروكلوريك والكبريتيك.
- (2) طريقة الحرق وتستخدم للمركبات البايولوجية ويتم الحرق عند حرارة تصل إلى 700 درجة مئوية.
- (3) طريقة الصهر بدرجات حرارية تصل إلى 1000 درجة مئوية وتستخدم للصخور والاطيان.

## الحاضرة الخامسة عشر

### اسئلة مفتوحة في الكيمياء التحليلية

- س1) احسب قيمة pH وتركيز أيونات  $H^+$  لمحلول يحوي 0.005 مولاري من هيدروكسيد البوتاسيوم.
- س2) تمت اذابة 53 غرام من كاربونات الصوديوم في لتر واحد ماء مقطر. ما قيمة:  
(أ) المولارية (ب) العيارية (ج) تركيز أيون الصوديوم بدلالة الـ ppm
- س3) كيف تحضر 0.1 مولاري في 2 لتر من حامض الهيدروكلوريك إذا كانت كثافة الحامض المركز 1.17 غم / مل والنسبة المئوية 36%
- س4) كيف يمكنك تحضير 250 ppm من أيون الحديد في حجم 2 لتر مستخدماً:  
(a) ملح اوكسيد الحديد  $Fe_2O_3$  (b) ملح كبريتات الحديد  $Fe_2(SO_4)_3$
- س5) تم أخذ 5 مل من مزيج يحتوي على NaOH و  $Na_2CO_3$  وسحح مع 0.1 مولاري من حامض HCl فكان الحجم الحامض المستهلك 20 مل باستخدام دليل M.O ثم أخذ 5 مل أخرى من المزيج وسحح مع الحامض باستخدام دليل ph.ph فاستهلك 16 مل من الحامض. احسب تركيز كل من القاعدتين على انفراد؟
- س6) تمت اذابة 0.1215 غم من ملح  $K_2Cr_2O_7$  في حجم ربع لتر ووضع في سحاحة وسحح مع محلول مجهول يحتوي على 5 مل من أيون الحديدوز فكان معدل الحجم من السحاحة 10 مل. جد تركيز الحديد بدلالة الـ ppm.
- س7) تمت اذابة 6.12 غم من خام يحتوي على أوكسيد الألمنيوم  $Al_2O_3$  في حجم 2 لتر ثم سحب 5 مل منه وأضيف اليه 20 مل من 0.02 مولاري EDTE- $Na_2$  وسحح رجعيًا مع 0.01 مولاري من أيون الكالسيوم، فكان الحجم المستهلك 10 مل، احسب النسبة المئوية للألمنيوم وأوكسيده.
- س8) تمت اذابة 0.292 غم من كلوريد الصوديوم في حجم نصف لتر ومن ثم سحب 10 مل منه وسحح مع 0.02 مولاري من نترات الفضة وكان الحجم المستهلك 5 مل، احسب النسبة المئوية لأيون الكلوريد وكلوريد الصوديوم NaCl
- س9) تم اذابة 0.292 غم من كلوريد الصوديوم في ماء مقطر وأضيف اليه نترات الفضة ثم رشح المحلول وجفف وحرق ومن ثم وزن وكان وزن الراسب 0.715 غم على هيئة كلوريد الفضة، احسب %NaCl و %Cl
- س10) تم سحب 1 مل من حامض الهيدروكلوريك ووضع في بيكر ومن ثم سحح مع 0.02 مولاري من هيدروكسيد الصوديوم وكان الحجم المستهلك من القاعدة 5 مل، احسب:

(a) قيمة pH للحامض (b) كثافة الحامض إذا علمت أن النسبة المئوية له 0.3%

س11) تمت اذابة 5.3 غم من كربونات الصوديوم في حجم 2 لتر ماء مقطر. ما هو تركيز أيون الصوديوم بدلالة الـ ppm ؟

س11) كيف يمكن تقدير المواد الآتية:

$BaCl_2$  ,  $H_2SO_4$  ,  $CaCl_2$  ,  $Na_2CO_3$  ,  $NaF$  ,  $FeSO_4$  ,  $K_2Cr_2O_7$  ,  $Na_2S_2O_3$  ,  $Al(OH)_3$   
 $AgNO_3$  ,  $KSCN$  ,  $I_2$

س12) تم اخذ 250 مل من ماء الشرب وسحح مع 0.02 مولاري من  $AgNO_3$  فكان الحجم المستهلك من السحاحة 5 مل، احسب تركيز أيون الكلوريد بدلالة ppm

