Analytical Chemistry

الكيمياء التحليلية

لطلبة كلية الزراعة والغابات
جامعة الموصل

إعداد

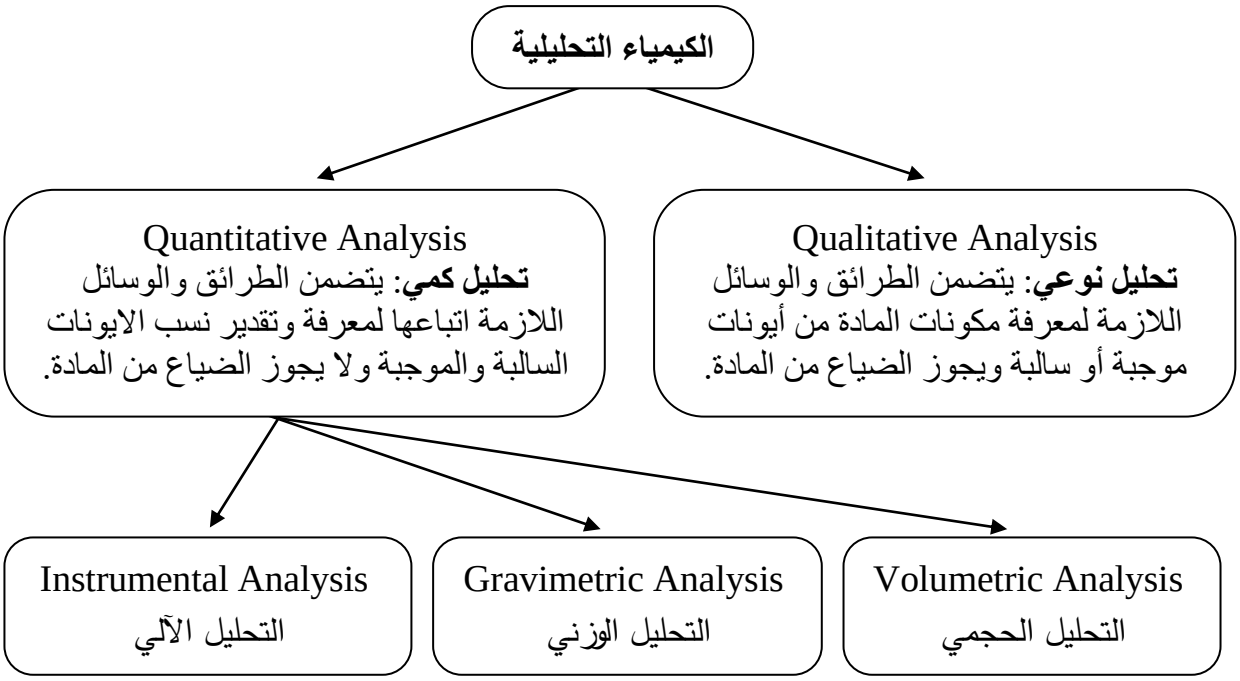
أ.د. معاذ عبد الله الحجار م.د. عبد الصمد محمد علي

2025 – 2024

المحاضرة الأولى

الكيمياء التحليلية[1]

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 كمياً. وتدخل الكيمياء التحليلية في حل كثير من المشكلات العلمية المتصلة بفروع الكيمياء مثل المجالات البايولوجية والزراعية والتطبيقية والهندسية وغيرها.



التحليل الحجمي: ويجري بوساطة حساب حجم محلول قياسي معلوم التركيز بصورة مضبوطة والذي يتفاعل كميا 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

مبادى 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، وان

(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 العباجي 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 متزناً.
3. عدم وجود تفاعلات جانبية.
4. يجب أن يعطى التفاعل نقطة تعادل واضحةً.

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 اولية.

نقطة التكافؤ: هي عمليه تكافؤ تراكيز مولارية للمادة القياسية الاولية (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. سهلة 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 لونان متباينان فيسمى ثنائي اللون مثل المثيل البرتقالي (M.O)، كما يوجد دليل أحادي اللون مثل الفينول فثالين (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 فثالين	60% كحول	0.1	حامضي	عديم اللون	أحمر	10 - 8.0
المثيل الأحمر	كحول	0.1	قاعدي	أحمر	أصفر	6.0 - 4.1
المثيل البرتقالي	الماء	0.1	قاعدي	أحمر	أصفر	4.4 - 3.1

المحاضرة الثانية

طرائق التعبير عن التركيز والدالة الحامضية:

1. المولارية Molarity (M): عدد مولات (أوزان جزيئيه 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 Normality (N): عدد أوزان مكافئة غرامية من المذاب في لتر واحد من المذيب.

يعبر عن العيارية للمواد الصلبة بالقانون الآتي:

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

إذ أن $Eq.W$ هو الوزن المكافئ الغرامي وحدته غرام/ مكافئ (g/eq) وn 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) × 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. نسبه الوزن إلى الحجم: وزن مادة مذابة إلى حجم معين من المحلول، فإما بدلالة النسبة المئوية (%) أو بدلالة جزء لكل مليون (ppm) أو بدلالة جزء لكل بليون (ppb).

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

$$ppm = \frac{W(g)}{V(ml)} \times 10^6 \qquad ppb = \frac{W(g)}{V(ml)} \times 10^9$$

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 الى حساب التركيز بصيغة نسبة الوزن الى 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 الأتيتين:

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

ملاحظة: تتغير قيمة الدالة الحامضية عند اضافة واحد مل من حامض الهيدروكلوريك المركز إلى محلول يحتوي على حامض الخليك وخلات الصوديوم فأن 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.

==========

المحاضرة الثالثة

أمثلة محلولة:

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

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

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

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

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

$$M_1 V_1 = M_2 V_2$$

الحامض المركز الحامض المخفف

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

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

حجم الحامض المركز المطلوب تخفيفه إلى 250 مللتر

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.

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

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

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

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

ثم نطبق قانون التخفيف

$$N_1 V_1 = N_2 V_2$$

الحامض المركز الحامض المخفف

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

$V_1 = 0.69$ 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 C l= 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 ppm = 1 mg/L

100 ppm = 100 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 mg / 250 ml

= 0.025 g / 250 ml

وبتطبيق العامل الوزني نجد المطلوب من وزن ملح كلوريد الصوديوم:

Na	**NaCl**
23	58.5
0.025	X

X = 0.0636 g وزن كلوريد الصوديوم المطلوب

ويمكن حل السؤال بتطبيق القانون الاخر:

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

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

$W = 0.025$ g وزن أيون الصوديوم المطلوب

ثم نطبق العامل الوزني:

Na	**NaCl**
23	58.5
0.025	X

X = 0.0636 g وزن كلوريد الصوديوم المطلوب

مثال 4: ما وزن ملح نترات الألمنيوم من أجل تحضير 50 ppm من أيون الألمنيوم في حجم 200 مل علماً، بأن الأوزان الذرية: O = 16 N = 14 Al = 27

الحل: يجب معرفة الصيغة الجزيئية للمركب قبل حل السؤال.

1 ppm = 1 mg/L
50 ppm = 50 mg/L
= 10 mg / 200 ml
= 0.010 g / 200 ml

وبتطبيق العامل الوزني نجد المطلوب من وزن ملح نترات الألمنيوم:

Al	**$Al(NO_3)_3$**
27	213
0.01	X

X= 0.0789 g وزن نترات الألمنيوم المطلوب

ويمكن حل الجزء الأول من السؤال حسب القانون:

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

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

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

ثم يُكمل حل السؤال حسب العامل الوزني كما في السابق

مثال 5: ما وزن ملح أوكسيد الحديديك من أجل تحضير 500 ppm أيون الحديد في 100 مل، علماً أن الأوزان الذرية: Fe = 55.83 O=16

الحل:

1 ppm = 1 mg/L
500 ppm = 500 mg/L
= 50 mg / 100 ml
= 0.050 g / 100 ml of Fe ion

وبتطبيق العامل الوزني نجد المطلوب من وزن أوكسيد الحديد:

2Fe	**Fe_2O_3**
111.5	159.6
0.05	X

X= 0.0715 g وزن أوكسيد الحديديك المطلوب

ويمكن حل الجزء الأول من السؤال حسب القانون:

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

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

$\mathrm{W} = 0.05\ \mathrm{g}$ وزن أيون الحديديك المطلوب

ثم يُكمل 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 أولا pOH ثم بعد ذلك نجد pH

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

$$\mathrm{pOH} = -\log 0.005$$
$$= -\log(5 \times 10^{-3})$$
$$= -(\log 5 + \log 10^{-3})$$
$$= -(0.7 - 3\log 10)$$
$$= -0.7 + 3 \times 1$$
$$= 2.3$$

$$pH + pOH = 14$$

$$\mathrm{pH} = 14 - \mathrm{pOH}$$
$$= 14 - 2.3$$
$$= 11.7$$

لإيجاد تركيز أيونات الهيدروجين نطبق القانون

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

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

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

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

مثال 7: احسب pH لمحلول منظم متكون من 0.1 مول/ لتر هيدروكسيد الأمونيوم و0.01 مول/ لتر من ملح كلوريد الأمونيوم، علما بأن ثابت تأين القاعدة $K_b = 1.8\times10^{-5}$

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

$$\mathrm{pOH} = -(\log 1.8 \times 10^{-5}) + \log\frac{0.01}{0.1}$$
$$= -(\log 1.8 - 5) + \log 0.1$$
$$= -(0.255 - 5) - 1$$
$$= 3.75$$

$$pH + pOH = 14$$

$$\mathrm{pH} = 14 - \mathrm{pOH}$$
$$= 14 - 3.75$$
$$\mathrm{pH} = 10.26$$

مثال 8: أضيف 1 مل من حامض الهيدروكلوريك تركيزه 0.1 مولاري إلى محلول منظم مكون من 0.2 مولاري من حامض الخليك وخلات 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

$$\mathrm{m_{eq}(CH_3COOH)} = 0.2 \times 10 + 0.1 \times 1 = 2.1$$

$$\mathrm{m_{eq}(CH_3COONa)} = 0.2 \times 10 - 0.1 \times 1 = 1.9$$

ثم نطبق القانون

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

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

$$\mathrm{pH} = -(-4.757) - 0.0435$$

$$\mathrm{pH} = 4.757 - 0.0435$$

$$\mathrm{pH} = 4.7135$$

المحاضرة الرابعة

التحليل الحجمي

أولاً: تسحيحات حامض – قاعدة (التسحيحات التعادلية)

يعتمد هذا النوع من التسحيحات على الدالة الحامضية والذي يحدث تغييرا 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. وهنالك تعاريف للحامض والقاعدة حسب برونشتد – 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 والأمونيا (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 الآنفة 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.

$$HCl + NaOH \longrightarrow NaCl + H_2O$$

$$\downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow \quad \rightleftarrows$$

$$H^+ + Cl^- \quad Na^+ + OH^- \quad Na^+ + Cl^- \quad H^+ + OH^-$$

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

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

$$HCl + NH_4OH \longrightarrow NH_4Cl + H_2O$$

$$HCl \downarrow H^+ + Cl^- \qquad NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \qquad NH_4Cl \downarrow NH_4^+ + Cl^- \qquad H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

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

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

$$CH_3COOH + NaOH \longrightarrow CH_3COONa + H_2O$$

$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH3COO^- + H^+ \qquad NaOH \downarrow Na^+ + OH^- \qquad CH_3COONa \downarrow CH3COO^- + Na^+ \qquad H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

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 (تسحيجات حامض ضعيف مع قاعدة ضعيفة):

$$CH_3COOH + NH_4OH \longrightarrow CH_3COONH_3 + H_2O$$

$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH3COO^- + H^+ \qquad NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \qquad CH_3COONH_3 \downarrow CH3COO^- + NH_4^+ \qquad H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

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

ϖϖϖϖϖϖϖϖϖϖϖϖϖϖϖϖϖϖϖϖϖϖϖϖϖϖϖϖϖ

تسحيح خليط من كاربونات الصوديوم وهيدروكسيد الصوديوم في محلول:

هنالك ثلاثة طرق لتقدير الكاربونات والهيدروكسيل CO3-2 و −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 المثيل البرتقالي:

$$\left.\begin{array}{l} Na_2CO_3 + 2HCl \longrightarrow 2NaCl + H_2O + CO_2 \\ \underbrace{NaOH}_{\text{mixture}} + HCl \longrightarrow NaCl + H_2O \end{array}\right\} \text{X ml of HCl added}$$

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

(٢) باستخدام دليل الفينول فثالين

$$\underbrace{NaOH}_{\text{mixture}} + HCl \longrightarrow NaCl + H_2O$$
$$Na_2CO_3 + HCl \longrightarrow NaHCO_3 + 2NaCl$$

} Y ml of HCl added

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

وحسب المعادلات الكيميائية السابقة فإنّ:

$$CO_3 = (X - Y) \times 2$$
$$OH = (X - CO_3)$$

حيث أن: CO_3 ترمز لكاربونات الصوديوم $NaCO_3$

OH ترمز لهيدروكسيد الصوديوم NaOH

½ CO_3 ترمز لبيركاربونات الصوديوم $NaHCO_3$

ب) تسحيح محلول واحد باستخدام دليلين مختلفين بالتعاقب:

$$\underbrace{Na_2CO_3 + NaOH}_{\text{mixture}} + 2HCl \longrightarrow \underbrace{NaHCO_3}_{\downarrow} + 2NaCl + H_2O \quad \text{---- R ml of HCl added}$$

$$NaCl + H_2O + CO_2 \quad \text{---- Z ml of HCl added}$$

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

$$CO_3 = 2 \times ½\ CO_3 = 2\ Z$$
$$OH = (R - Z)$$

ج) تسحيح محلولين على انفراد مرة بوجود $BaCl_2$ ومرة بعدم وجوده

$$\underbrace{Na_2CO_3 + NaOH}_{\text{mixture}} + 3HCl + BaCl_2 \xrightarrow[\text{heat}]{\text{ph.ph}} Ba(OH)_2 + BaCO_3 + 3NaCl + H_2O$$

------ M ml of HCl added

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

$$\underbrace{Na_2CO_3 + NaOH}_{\text{mixture}} + 3HCl \xrightarrow{M.O} 3NaCl + H_2O + CO_2 \quad \text{---- N ml of HCl added}$$

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

- يحضر دليل الفينول فثالين ph.ph بتركيز 0.5% وذلك بإذابة 0.5 غرام منه في 50 مل ايثانول ثم يكمل إلى 100 مللتر بالماء المقطر.
- يحضر دليل المثيل البرتقالي (M.O) بإذابته بالماء فقط وبتركيز 0.5%

المحاضرة الخامسة

ثانياً: تسحيحات الأكسدة والاختزال

هي التفاعلات التي يحدث فيها انتقال الإلكترونات للمواد الفعالة كهربائيا من خلال عملية التأكسد والاختزال، أي بمعنى آخر فقدان أو اكتساب الالكترونات 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 لان برمنكنات البوتاسيوم يعتبر دليلاً ذاتياً فضلاً عن أنه مادة قياسية اولية وكما في المعادلة:

$$KMnO_4 + 5FeCl_2 + 8HCl \longrightarrow MnCl_2 + 5FeCl_3 + 4H_2O + 3NaCl$$

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 حديديك) ولهذا نضرب الحديد بـ خمسة.

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

$$K_2Cr_2O_7 + 6FeCl_2 + 14HCl \longrightarrow 2CrCl_3 + 6FeCl_3 + 7H_2O + 2KCl$$

ملاحظات:

- هنا يفضل استخدام حامض الهيدروكلوريك بدلاً من الكبريتيك لأن أيون الكلوريد يقوم بالأكسدة.
- نلاحظ بأن البرمنكنات يكتسب 5 الكترونات أي يعاني اختزالا 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 $KMnO_4$ نرشح المحلول للتخلص من MnO_2 الزائد.
- يفضل استخدام كبريتات الحديدوز الأمونياكي $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ بدلاً من كلوريد الحديدوز لأن الأخير سريع التأكسد بالهواء.
- تعتبر مادة برمنكنات البوتاسيوم مادة قياسية ثانوية لذا تعاير مع أوكزالات الصوديوم في وسط حامضي مع التسخين عند حرارة 60 ^{o}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 أزرقَ اللون مع اليود فقط أثناء التسحيح مع ثايوسلفات الصوديوم ($Na_2S_2O_3$) ويختفي اللون بانتهاء اليود. ومثال آخر هو استخدام دليل ثايوسيانات البوتاسيوم (KSCN) عند تقدير الحديد الثلاثي الذي يكون معقداً أحمرَ اللون مع الحديد الثلاثي أو تقدير أيون النيكل مع كاشف ثنائي مثيل الكلايوكسيم (DMG) ليكون معقداً أحمرَ اللون.

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

أهم العوامل المؤكسدة:

- **برمنكنات البوتاسيوم ($KMnO_4$):** مادة صلبة سهلة الذوبان بالماء لتعطي محلولاً ارجوانياً داكناً ويعد عاملاً مؤكسداً قوياً يعمل وفق الدالة الحامضية للمحلول.

١. ففي الوسط الحامضي تختزل البرمنكنات وتكتسب 5 إلكترونات من المادة التي تؤكسدها فيتغير العدد التأكسدي للمنغنيز من 7+ الى 2+

٢. في الوسط المتعادل أو القاعدي الضعيف تختزل البرمنكنات الى ثاني أوكسيد المنغنيز فتكتسب ثلاث إلكترونات من المادة التي تؤكسدها فيتغير العدد التأكسدي للمنغنيز من 7+ إلى 4+

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

- **دايكرومات البوتاسيوم ($K_2Cr_2O_7$):** تعد عاملاً مؤكسداً قوياً في الوسط الحامضي حيث تُختزل أيونات الدايكرومات الى الكروميوم الثلاثي باكتساب كل أيون كروم لثلاث إلكترونات من المادة التي يؤكسدها.
- **حامض النتريك (HNO_3):** يعتمد التأثير التأكسدي لحامض النتريك على تركيزه ودرجة الحرارة، ويستعمل حامض النتريك المركز أو النصف مركز في إذابة المعادن وأكسدتها.

- **الهالوجينات (I_2 , Br_2 , 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.

$$HNO_3 + 3HCl \longrightarrow NOCl + Cl_2 + 2H_2O$$

- **بيروكسيد الهيدروجين (H_2O_2):** 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 جزيئتي ماء. أما عمله بوصفه مختزلاً فيتم بإعطاء إلكترونين للمادة التي يؤكسدها مع تكوين غاز الأوكسجين.

أهم العوامل المختزلة:

- **ثاني أوكسيد الكبريت (SO_2) أو حامض الكبريتوز (H_2SO_3):** عند اذابة غاز SO_2 في الماء ينتج حامض الكبريتوز إذ يعد أيون الكبريتيت (SO_3^{-2}) عاملاً مختزلاً قوياً من خلال منحه إلكترونين إلى المادة القابلة للاختزال وتحوله إلى أيون الكبريتات (SO_4^{-2}) فيتغير العدد التأكسدي للكبريت من 4+ إلى 6+
- **كبريتيد الهيدروجين (H_2S):** يستعمل غاز كبريتيد الهيدروجين في محلوله المشبع بوصفه مرسباً في التحليل النوعي اللاعضوي، فإذا تفاعل مع عومل مؤكسدة (قابلة للاختزال) مثل $Cr_2O_7^{-2}$ أو Fe^{+3} أو Cl_2 أو HNO_3 فإن هذه المواد تُختزل بواسطة كبريتيد الهيدرجين الذي بالمقابل يعاني تأكسداً فيفقد أيون الكبريتيد إلكترونين ويتحول إلى عنصر الكبريت.
- **حامض الهيدرويوديك HI (أيون اليوديد I^{-1}):** يختزل أيون اليوديد عدداً من المواد من خلال منح كل أيون إلكتورناً واحداً فيتأكسد بدوره الى جزيئة اليود (I_2) الذي يلون المحلول بالون الأصفر.
- **كلوريد القصديروز ($SnCl_2$):** يعتبر أيون القصدير الثنائي (Sn^{+2}) مختزلاً قوياً، إذ يفقد إلكترونين فيتأكسد بدوره إلى القصدير الرباعي (Sn^{+4}).
- **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 أوطأ حالة تأكسد إلى حالة تأكسد أعلى.

المحاضرة السادسة

ثالثاً: تسحيحات تكوين المعقدات

هي التفاعلات التي يتم فيها تكوين معقدات ذائبة متعادلة ومستقرة لا تتفكك في المحلول، إذ تنتج هذه المعقدات من تفاعل كاشف مخلبي (ليكاند) لديه زوج أو أكثر من الالكترونات القابلة للمنح 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} وكذلك التسحيحات التي تستخدم أيون السيانيد لتقدير النيكل وغيرها من التفاعلات، ويعد الحامض الأميني متعدد الكاربوكسيل إثيلين ثنائي أمين رباعي حامض الخليك EDTA من أكثر الليكاندات المستخدمة في تسحيحات تكوين المعقدات، حيث يحتوي على أكثر من مجموعة واهبة للألكترونات لتكوين أواصر تناسقية (تعاضدية) مع العديد من الأيونات الفلزية مثل الكالسيوم والمغنيسيوم والزنك وغيرها.

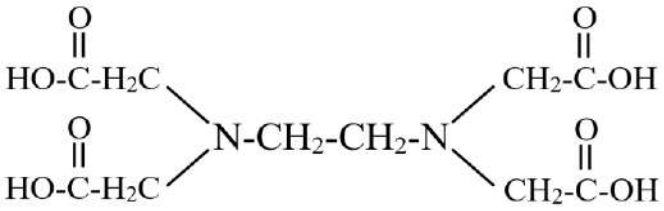
الفلز: يحتوي على أوربيتال فارغ (حامض لويس ويستقبل الكترونات Acceptor).

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

فلز + ليكاند (كاشف مخلبي) ← معقد ذائب ومستقر

أنواع الليكاندات:

1. ليكاند احادي السن (احادي الكلاّب): له القابلية على منح زوج واحد من الالكترونات مثل الأمونيا أو الماء مع النحاس.
2. ليكاند ثنائي السن: له القابلية على منح زوجين من الالكترونات مثل أثيلين ثنائي الأمين ($NH_2CH_2CH_2NH_2$).
3. ليكاند متعدد السن مثل أثيلين ثنائي الأمين رباعي حامض الخليك (EDTA) ويعد من أكثر الحوامض الأمينية متعددة الكاربوكسيل 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 $EDTA\text{-}Na_2$ ويحفظ في أواني بلاستيكية ويتفاعل بنسبة 1:1 مع الأيون الفلزي.



Ethylene Diamine Tetra Acetic acid (EDTA)

خصائص EDTA

1. مادة نقية
2. سهل الذوبان
3. معقداته المتكونة ذائبة 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 المسحح $EDTA\text{-}Na_2$ 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^{+2} أو Ca^{+2} 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 المقدرة 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 الالمنيوم، وتتلخص الطريقة بإضافة زيادة معلومة من محلول $EDTA\text{-}Na_2$ القياسي في الدورق وتفاعله مع الأيون المجهول (Al) والزيادة الغير متفاعله (الفائضة) من $EDTA\text{-}Na_2$ تسحح مع أيون قياسي له دليل مثل Ca علماً **بشرط** 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، وتتلخص الطريقة بزيادة كميات متكافئة من معقد EDTA-Ca مثلاً إلى محلول الألمنيوم مجهول التركيز، فتزيح أيونات Al أيونات Ca من المعقد

باعتبار أن المعقد مع الألمنيوم أكثر استقراراً، ثم يسحح أيون الكالسيوم المزاح والمتحرر من المحلول مع محلول قياسي من $EDTA\text{-}Na_2$ من السحاحة فيكون مكافئاً لتركيز الالمنيوم 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 فان المعقد يبدا بالتحلل المائي.

2) أما إذا كانت الدالة أكثر من 10 فتترسب الفلزات على شكل هيدروكسيد الفلز.

المحاضرة السابعة

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 أيرو كروم بلاك تي (EBT) وكمية مناسبة من المحلول المنظم وسحح مع محلول قياسي من $EDTA\text{-}Na_2$ بتركيز 0.1 مولاري وكان معدل الحجم في السحاحة 2 مل. احسب النسبة المئوية للكالسيوم وأوكسيده في الخام، علماً بأن الوزن الذري للكالسيوم 40 والأوكسجين 16.

الحل:

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

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

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

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

$= 8$ mg $\times$ 10

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

$$\% = \frac{part}{whole} \times 100 \qquad \text{النسبة المئوية} = \frac{\text{الجزء}}{\text{الكل}} \times 100$$

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

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

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

$\% \text{ Ca} = 59.5\%$ of Ca^{+2} 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 % النسبة المئوية لأوكسيد الكالسيوم

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

$$M_1\ V_1 = M_2\ V_2$$

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

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

ثم نقوم بتحويل الوحدة الى غرام/ 100 مللتر 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 مللتر

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

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

ونكمل حل بقية المثال بإيجاد النسبة المئوية للكالسيوم ولأوكسيده

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

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

$\% \text{ Ca} = 59.5\% \text{ of } Ca^{+2} \text{ in the sample}$ 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

$X = 83.3\ \%$ النسبة المئوية لأوكسيد الكالسيوم

<u>مثال 11:</u> تمت إذابة 0.1230 غم من سبيكة تحتوي على الألمنيوم في 50 مللتر قنينة حجمية، وبعد ذلك تم سحب 25 مل من المحلول وأضيف اليه 20 مل من 0.1 مولاري من مادة EDTA وسحح رجعياً 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

<u>الحل:</u> هذا مثال على **التسحيح غير المباشر** او ما يسمى بالتسحيح الرجعي (Back titration) نبدأ الحل باستخدام قانون التعادل نجد **<u>حجم</u>** EDTA المتفاعل مع محلول أيون المغنيسيوم القياسي

$$M_1\ V_1 = M_2\ V_2$$

$$\underline{Mg^{+2}} \qquad \underline{EDTA}$$
$$0.2 \times 6 \;=\; 0.1 \times V_2$$

$V_2 = 12$ ml حجم EDTA المتفاعل مع المغنيسيوم

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

20 - 12 = 8 ml حجم EDTA المتفاعل مع الألمنيوم

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

$$M_1 V_1 = M_2 V_2$$

$$\underline{EDTA} \qquad \underline{Al^{+3}}$$
$$0.1 \times 8 \;=\; M_2 \times 25$$
$$M_2 = 0.032 \;\; \text{mol / L of } Al^{+3}$$

ولغرض حساب النسبة المئوية للألمنيوم نقوم بتحويل الوحدة الى غرام/ 50 مللتر 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 مللتر.

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

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

ونكمل حل بقية المثال بإيجاد النسبة المئوية للألمنيوم وأوكسيده

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

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

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

لإيجاد النسبة المئوية لأوكسيد الألمنيوم نستخدم العامل الوزني:

$\mathbf{2Al^{+3}}$	$\mathbf{Al_2O_3}$	
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

$$\underline{Mg^{+2}} \qquad \underline{EDTA}$$

$$0.2 \times 6 = 0.1 \times V_2$$

$V_2 = 12$ ml حجم EDTA المتفاعل مع المغنيسيوم

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

20 - 12 = 8 ml حجم EDTA المتفاعل مع الألمنيوم

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

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

= 27 × 8 × 0.1 mg Al^{+3} in 25 ml

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

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

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

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

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

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

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

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

жжжжжжжжжжжжжжжжжжжжжжжжжжжжжжж

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 والمغنيسيوم في المياه العسرة على شكل كربونات أو كلوريدات أو كبريتات فضلاً 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 كاربونات الكالسيوم بالتسحيح مع EDTA وبوجود محلول منظم pH 10 ودليل E.B.T

تقسم عسرة المياه الى نوعين: دائمية ومؤقتة

1) العسرة الموقتة (Temperary hardness): هي عبارة عن بيكاربونات الكالسيوم والمغنيسيوم الذائبة في الماء ويمكن أزالتها كما يأتي:

أ- طريقة التسخين: تتجزأ كاربونات الكالسيوم الهيدروجينية وكاربونات المغنيسيوم الهيدروجينية الذائبة في الماء بالتسخين إلى كاربونات الكالسيوم او المغنيسيوم كما في المعادلة الآتية:

$$Ca(HCO_3)_2 \xrightarrow{\Delta} CaCO_3\downarrow + CO_2 + H_2O$$

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

$$Ca(HCO_3)_2 + Na_2CO_3 \longrightarrow CaCO_3\downarrow + 2NaHCO_3$$

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

$$CaCl_2 + Na_2CO_3 \longrightarrow CaCO_3\downarrow + 2NCl$$

المحاضرة الثامنة

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 pH 3.

طرق تعين نقطة التعادل في التسحيحات الترسيبية:

a) طريقة مور (Mohr's method): تعتمد الطريق 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:

$$\underset{\text{محلول قياسي}}{Ag^+} + \underset{\text{مجهول التركيز}}{Cl^-} \longrightarrow \underset{\text{راسب أبيض}}{AgCl\downarrow}$$

$$\underset{\text{قطرة إضافية من السحاحة}}{2Ag^+} + \underset{\text{الدليل}}{K_2CrO_4} \longrightarrow \underset{\text{راسب أحمر طابوقي}}{Ag_2CrO_4\downarrow} + 2K^+$$

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:

$$2K_2CrO_4 + 2H^+ \longrightarrow K_2Cr_2O_7 + H_2O + 2K^+$$

أما لو استخدمنا الوسط القاعدي فسيحدث التفاعل الآتي:

$$2Ag^+ + 2OH^- \longrightarrow 2AgOH \longrightarrow Ag_2O\downarrow + H_2O$$

راسب أسود

أي أن محلول الفضة القياسي سوف يتحول إلى راسب اسود على شكل أوكسيد 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 ڤولهارد (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:

$$Ag^+ + Cl^- \longrightarrow AgCl\downarrow + Ag^+$$

زيادة معلومة — مجهول التوكيز — غير متفاعل

$$Ag^+ + SCN^- \longrightarrow AgSCN\downarrow$$

غير متفاعل — محلول قياسي

$$6SCN^- + Fe^{+3} \longrightarrow [Fe(SCN)_6]^{-3}$$

دليل أصفر اللون — معقد أحمر ذائب

❖ في طريقة ڤولهارد وقبل إكمال التفاعل يجب ترشيح المحلول أو إضافة واحد مل من مادة ناتروبنزين مع الرج أو التسخين تحاشياً من تفكك راسب كلوريد الفضة لان 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 الفوريسين الذي يكون امتزازه أقوى من النترات فيلتصق بالراسب ويتغير لونه من الأخضر المصفر الى الارجواني الوردي دلالة على نقطة نهاية التسحيح.

المحاضرة التاسعة

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 وكالآتي:

$AgCl$	Cl^-
143	35.45
وزن المادة المعلومة	X

مكانيكية تكوين الراسب

١- تكوين نويات صغيرة لا تظهر بسهولة إلا بعد فترة زمنية تختلف من راسب إلى أخر.

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.

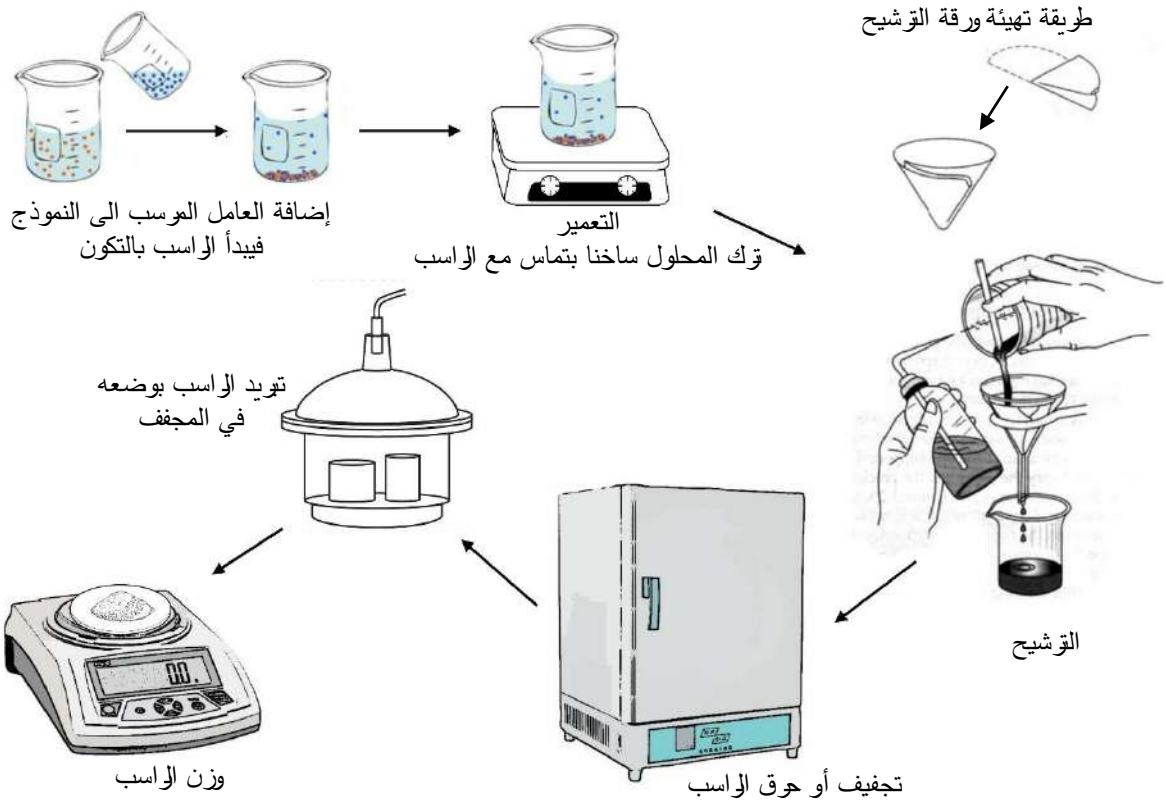
2) الدالة الحامضية: يبدأ الترسيب بأقل دالة (أكثر ذوباناً للراسب) وإن رفع الدالة سوف يسمح لنمو الراسب ببطئ والحصول على بلورات ذات حجم أكبر.

3) درجة الحرارة: إن زيادة درجة الحرارة تؤدي الى زيادة في ذوبانية الراسب وبالنتيجة 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.

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 فتحتبس 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 المشتترك.

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 أولا ثم بعد مدة زمنية طويلة نسبياً تترسب المادة الملوثة. إن الهضم (التعمير) يزيد من المشكلة، مثال على ذلك ترسيب الكالسيوم بالاوكزالات وبوجود المغنيسيوم حيث يترسب الاخير بعد فترة من الزمن.

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

<u>مثال 12</u>: تمت اذابة 0.292 غم من كلوريد الصوديوم في ماء مقطر واضيف اليه 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

<u>الحل:</u>

AgCl	**Cl^-**
143	35.5
0.713	X

$X = 0.177\ g\ Cl^-$

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

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

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

$$= 60.6\ \%\ of\ Cl^-$$

ثم تطبيق العامل الوزني لايجاد النسبة المئوية لكلوريد الصوديوم

Cl^-	NaCl
35.5	58.5
60.6%	X

وهذا يمثل مدى نقاوة الملح X = 99.9 % 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 $Mg_2P_2O_7$ إحسب النسبة المئوية للفسفور.

الأوزان الذرية: O=16 Mg=24 P=31

الحل:

$Mg_2P_2O_7$	2P
222	62
0.432 g	X

X = 0.1206 of P

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

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

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

❖ 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

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

المحاضرة العاشرة

التحليـــــل الالـــــــي

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 الاشعة فوق البنفسجية–المرئية، جهاز الفصل الكروماتوغرافي وغيرها من التقنيات.

مقدمة عن تقنية 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 (A^o). 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 الراديوية	الموجات المايكروية	الأشعة تحت الحمراء	الضوء المرئي	الأشعة فوق البنفسجية	الأشعة السينية	أشعة كاما

الطاقة = (ثابت بلانك × التردد) التردد = (السرعة 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 "**بير ولامبرت**" اللذان يُعدان أهم القوانين التي عالجت امتصاص المادة للضوء.

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

2) قانون بيـر: عند مرور ضوء أحادي الموجة من خلال محلول ذي عرض ثابت، فان أمتصاص المحلول يتناسب طردياً مع التركيز.

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

$$A = \varepsilon\, l\, c$$

إذ أن: A الامتصاصية l عرض خلية القياس (سم)

c تركيز المحلول (مول.لتر$^{-1}$) ε الامتصاصية المولارية (لتر. مول$^{-1}$. سم$^{-1}$)

- ❖ إن أعلى إمتصاص للمادة يكون عند طول موجة عظمى (λ_{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 الاشعة في هذه المنطقة مما يعطي قراء خاطئة.
- ❖ عادة ما يكون عرض خلية القياس 1سم (المسار الضوئي).
- ❖ هنالك انحرافان عن قانون بير – لامبرت يحصل في التراكيز العالية أما أيجابي 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) موحدات اللون: فائدتها تفريق الشعاع الضوئي المتعدد الأطوال الموجية إلى مكوناته بواسطة نظام من العدسات والمرايا والشقوق للحصول على شعاع أحادي الموجة. والموحدات على أنواع:

- الموشور: يحول الضوء الأبيض إلى مكوناته، إذ يعتمد على الإنكسار حيث يكون الضوء الأحمر الأطول موجةً والأقل زاويةَ إنكسار.
- الفلاتر: تسمح بمرور أطوال موجية معينة ولا تسمح لغيرها وهي على أنواع متعددة.
- المحزز: 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).

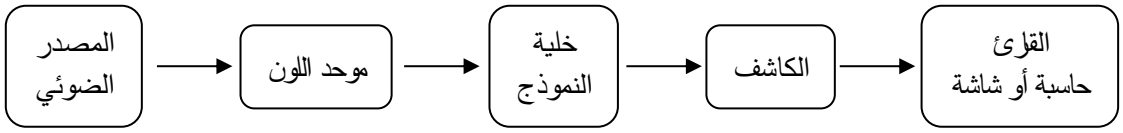
3) خلية النموذج: عبارة عن خلية مصنوعة من الكوارتز لكي تسمح للأشعة المرئية وفوق البنفسجية بالمرور خلالهان أما خلية السيليكا فتستخدم للضوء للمرئي فقط.

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

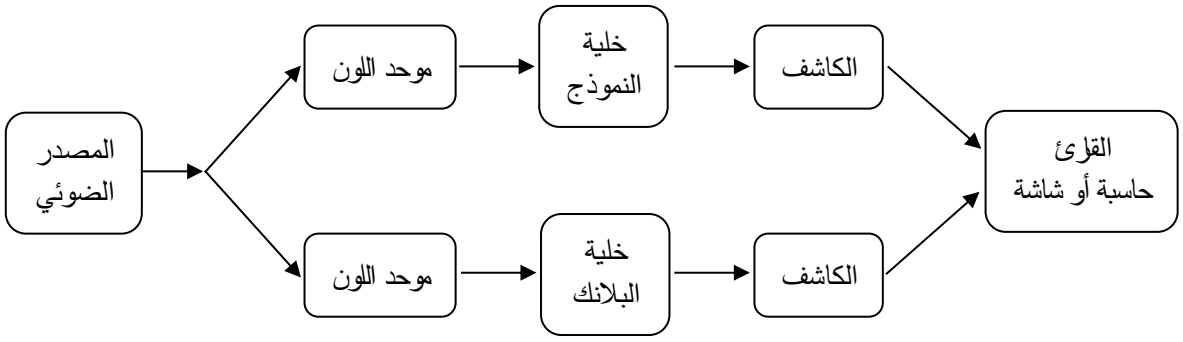
5) المسجل أو القارئ: إما أن يكون راسم أو حاسبة خاصة في الأجهزة الحديثة.

هناك نوعان من أجهزة المطياف:

أ) أجهزة ذات الحزمة الواحدة Single beam spectrophotometer



ب) أجهزة ذات الحزمتين Double beam spectorophotometer



المحاضرة الحادية 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:

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

مثال 14: اذا كانت قراءة الممتصية لمحلول قياسي تركيزة 0.1 ppm من أيون Fe^{+3} تساوي 0.246 فما قيمة التركيز لمجهول في نموذج أذا علمت بأن الممتصية له كانت 0.123 ؟

الحل:

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

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

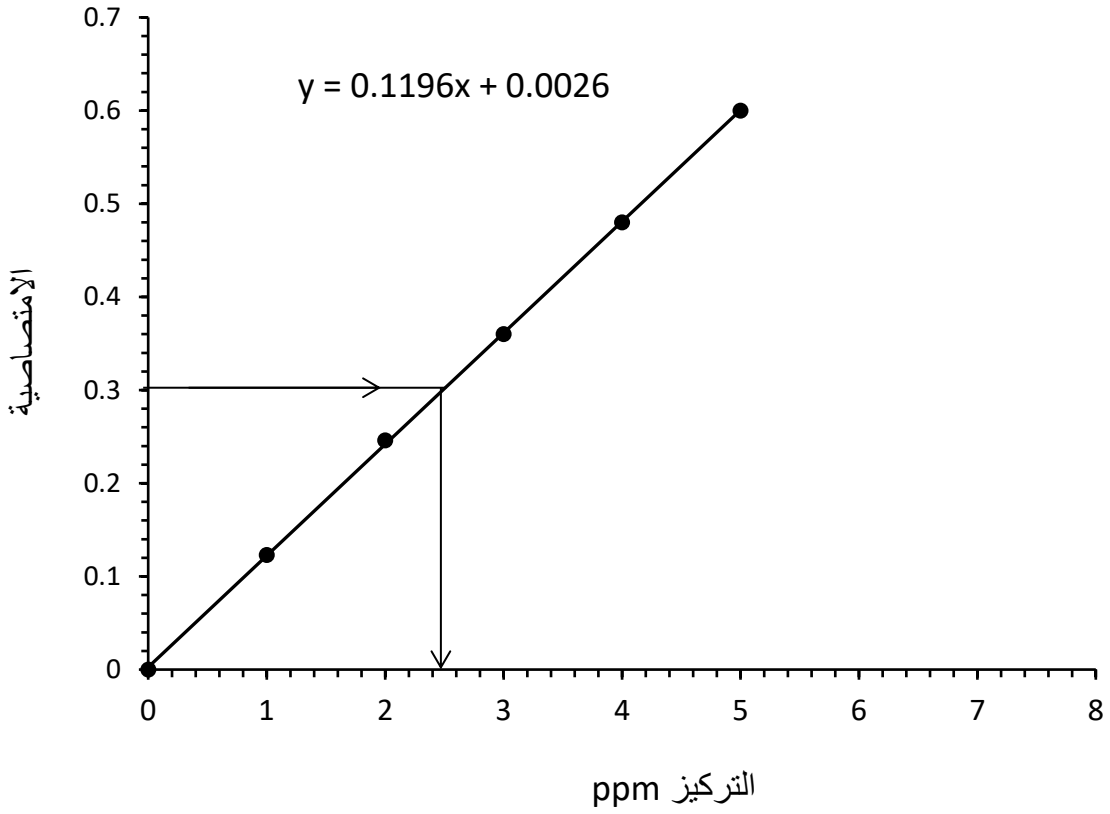
(ب) طريقة المنحني المعياري: وذلك برسم خط المعايرة وبإستخدام تراكيز معلومة من المحلول القياسي والحصول على خط مستقيم من خلال رسم العلاقة بين الممتصية والتراكيز للمعلوم وبعد ذلك تأخذ قراءة الممتصية للمحلول المجهول وبالتسقيط المباشر نستخرج تركيز المجهول.

مثال 15: لغرض تقدير محلول مجهول التركيز من أيون النيكل الثنائي Ni^{+2} تم تحضير عدد من التراكيز لمحلول قياسي منه، فكانت قراءات الممتصية للمحاليل القياسية والمحلول المجهول وفق الجدول الآتي، جد تركيز المحلول المجهول:

الممتصية	التركيز (ppm)
0.000	0
0.123	1
0.246	2

3	0.360
4	0.480
5	0.600
المجهول	0.300

الحل: يتم رسم المنحنى القياسي Calibration curve للتراكيز القياسية مقابل الممتصية. ثم يتم تسقيط ممتصية 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:

$$y = 0.1196x + 0.0026$$

$$0.3 = 0.1196x + 0.0026$$

$x = 2.49$ ppm تركيز المحلول المجهول

المحاضرة الثانية عشر

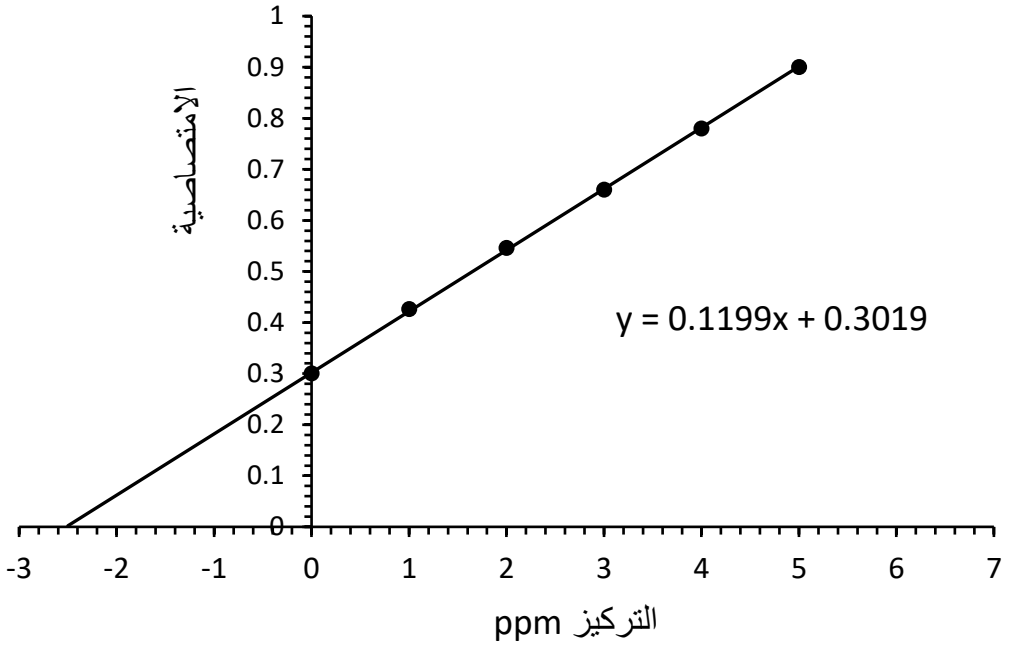
طرق القياس في جهاز المطياف لتقدير المادة مجهولة التركيز

2. طريقة الإضافات القياسية: حيث يعامل المجهول بنفس مواصفات المحلول القياسي، والغاية من ذلك للتخلص من التداخلات حيث تحضر نفس التراكيز القياسية السابقة ويضاف اليها حجم معين وثابت من المجهول (لكل المحاليل القياسية المتدرجة) ثم نقرأ الممتصية بالجهاز ومن ثم نرسم العلاقة بين الممتصية 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 الإضافة القياسية، تم تحضير عدد من التراكيز المتدرجة لمحلول قياسي منه واضافة حجم ثابت من المحلول المجهول الى جميع القناني، ثم تم قياس الممتصية للمحاليل فتم الحصول على القراءات المدونة في الجدول الآتي، جد تركيز المحلول المجهول:

التركيز (ppm)	الممتصية
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 منحني الإضافة 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.

$$y = 0.1199x + 0.3019$$

$$0 = 0.1199x + 0.3019$$

تركيز أيون النيكل المجهول $x = 2.51$ ppm

صفات المحلول الملون الذي يتم تقديره طيفياً في المنطقة المرئية

١. يظهر اللون بسرعة.
٢. أن يكون المحلول الملون مستقراً.
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.

المحاضرة الثالثة عشر

أسئلة 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 الحديديك Fe_2O_3 (b) ملح كبريتات الحديديك $Fe_2(SO_4)_3$

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 رجعياً 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 ولكلوريد 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 كاربونات 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

الاوزان الذرية:

Na=23 C=12 H=1 O=16 Cl=35.5 Cr=52 K=39 Al=27 Ag=108 N=14