التحليل الآلي
المرحلة الرابعة

بإشراف

أ.م.د. نغم ناظم حبيب

أ.م.د. زينة زهير صالح أحمد

كلية التربية للعلوم الصرفة / قسم الكيمياء

- **تحليل الألي Instrumental Analysis**

الكيمياء التحليلية فرع من فروع علم الكيمياء تهتم بالتشخيص النوعي وتقدير الكمي للعناصر أو المركبات المكونة للمادة العينة المراد تحليلها وقد اعتمد الكيميائيون التحليليون لسنوات عديده على الصفات الكيميائية للمواد المحللة وتفاعلاتها لحساب تركيز العنصر أو المركب المطلوب من خلال تقنيتي التحليل الحجمي والتحليل الوزني والتي اصطلح على تسميتها بطرائق التحليل الكلاسيكية (التقليدية) .

- **طريقة تحليل الألي Instrumental methods of Analysis**

تعتمد هذه الطرائق على الصفات الفيزيائية للمواد مثل امتصاص والانبعاث باستخدام أجهزه متخصصه لتحديد نوع وكميه المواد بدقه عالية تتميز طرائق التحليل الألي عن الطرائق التقليدية بكونها :-

1) اكثر حساسية من الطرائق التقليدية غالبا وليس دائما بسبب تحسس لتراكيز الواطئة تصل إلى جزء بالبليون(ppb) .
2) اكثر انتقائية واكثر نوعية .
3) بعض طرائق غير تحطيمية اذ تستخدم في الحالات التي تتطلب عدم إتلاف النموذج وتشويها كما في حالة فحص الأعمال الفنية وتمييز الحقيقية من المزورة وكذلك عند فحص الأثار والتحف القديمة.
4) يمكن الحصول على عدد أكبر من النتائج بوقت أقصر وجهد أقل.

الخواص الفيزيائية المعتمدة لإغراض التحليل بالطرائق الآلية :-

إن أية صفة فيزيائية يتصف فيها عنصر أو مركب يمكن ان تكون أساسا لطريقة تستخدم في تحليل جدول واحد جدول واحد يتضمن بعض الطرائق التحليل الألي والخاصية الفيزيائية

الخاصية الفيزيائية	الطرائق التحليلية
الخواص البصرية	
إمتصاص الأشعة	مطيافية (الأشعة السينية والمرئية وتحت الحمراء) ومطيافية الإمتصاص الذري
إنبعاث الإشعاع	مطيافية الإنبعاث اللهبي والتفلور والتفسفر
تبعثر (تشتت) الإشعاع	قياس التعكرية وقياس الإستطارة
إنكسار الإشعاع	قياس الإنكسار وقياس التداخل
دوران الإشعاع	قياس الإستقطابية
الخواص الكهربائية	
الجهد الكهربائي	القياسات المجهادية والترسيب الكهربائي
التوصيل الكهربائي	القياس التوصيلي
كمية كهربائية	اليولاروغرافي والتسحيحات الأمبيرية
خواص حرارية	طريقة التوصيل الحراري وطريقة التحليل الوزني الحراري

- **الإشعاع الكهرومغناطيسي وتأثره مع المادة Electromagnatic realiation and its interaction**

الطرائق البصرية :- مجموعة من الطرائق التحليل الألي تعتمد على تأثر (تفاعل) الطاقة الإشعاعية مع المادة.

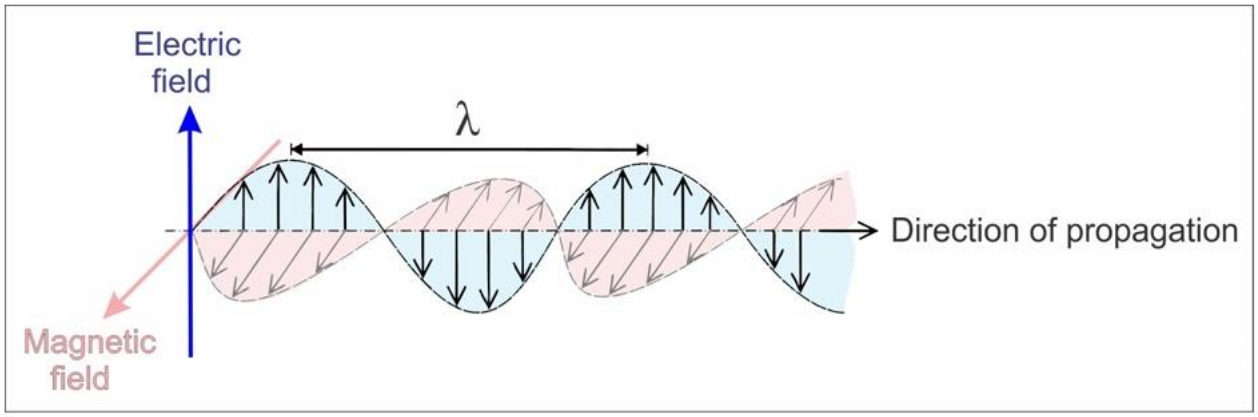
الإشعاع الكهرومغناطيسي :- هو نوع من أنواع الطاقة ينتقل في الفراغ بسرعة فائقة ويتخذ أشكالاً المتعددة كالضوء والحرارة المشعة والأشعة السينية والأشعة ما فوق البنفسجية (uv) والأشعة ما تحت الحمراء (IR) والموجات المايكروية والموجات الراديوية .

طبيعة الإشعاع الكهرومغناطيسي :- يمتلك الإشعاع خصائص موجية وخصائص جسمية دقائقية .

الخصائص الموجية Wave Propertier:-

افترض كل من هاجين (Hygen) وماكسويل (Maxwell) ان الإشعاع ينتشر على هيئة موجات مركزها مصدر الإشعاع وانها تسير في جميع الاتجاهات بسرعة تبلغ (3×10^{10} سم/ثانية(أو ((3×10^{10} سم/ثانية) خلال الفراغ وتختلف قليلا خلال الهواء .

وان موجة الإشعاع تتكون مركبتان ومركبة كهربائية ومركبة مغناطيسية تتذبذبان في مستويين متعامدين وعموديتان على اتجاه تولد الإشعاع وبسبب انتقال الإشعاع على هيئة موجات كهربائية ومغناطيسية أدى ذلك لتسمية الإشعاع الكهرومغناطيسي.



- إن الموجة الكهربائية هي وحدها المسؤولة والقادرة على التفاعل مع المادة وتبادل الطاقة معها أما المغناطيسية ليس لها تأثير
- يتم وصف موجة الإشعاع الكهرومغناطيسي بإحدى دلالاته الأتية
- الطول الموجي Wavelength(لمدا (λ) lambda)
- هو المسافة بين قمتين متتاليتين أو قرارين متتاليين و وحدات الطول الموجي هي وحدات قياس الطول وغالباً ما يعبر عنها بوحدات المايكروميتر (µm) والنانوميتر (nm) والانكستروم (Aº).

$\mu m = 10^{-6}\ m$	$1\ \mu m = 10^{-4}\ cm$
$nm = 10^{-9}\ m$	$nm = 10^{-7}\ cm$
$m\mu = 10^{-9}\ m$	$A^{o} = 10^{-8}\ cm$
$A^{o} = 10^{-10}\ m$	
$nm = 10^{A^{o}}\ m$	$(1\ m\mu = 1\ nm)$

- التردد Frequency:-

هو عدد الموجات التي تمر بنقطة واحدة في ثانية واحدة ومقياس التردد بالهرتز (Hertz , Hz)

ان الطول الموجي والتردد يرتبطان مع السرعة بالعلاقة الأتية :-

$$C = \upsilon \lambda \eta \; or \; \upsilon = \frac{c}{\lambda \eta}$$

ملاحظة :- ان تردد الإشعاع قيمة ثابتة لا تتغير بالوسط وان المتغير هو سرعة الإشعاع والطول الموجي من وسط إلى اخر

- العدد الموجي Wave Number(ύ)

هو عدد الموجات في السنتيمتر الواحد ويعبر عنه بالعلاقة الأتية

$$\acute{\upsilon} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu \eta}{c}$$

ملاحظة :- الإشعاع الكهرومغناطيسي يبدا بأطوال موجية قصيرة وينتهي بالمناطق ذات الأطوال موجية عالية .

- **قوة (شدة) الإشعاع :-**

تعبر عن الطاقة الإشعاع الذي يصل المسافة معينه خلال ثانية واحدة .

- **خصائص الجسيمية (الدقائقية) للإشعاع Partical Properties:-**

إن الإشعاع عبارة عن جسيمات أو حزم مميزة تدعى الفوتونات أو الكمات لها طاقات محددة مكممة وتنتقل في الفراغ بسرعة الضوء وإن هذا التصور اعتمده أينشتاين لتفسير الظاهرة الضوئية.

ان الخصائص المزدوجة للإشعاع (كموجات أو جسيمات) لقت ضرورة ملحوظة بشرح كل من الإلكترون وطبيعة الإشعاع الكهرومغناطيسي.

المحاضرة الثانية

- **طاقة الإشعاع الكهرومغناطيسي :-**

عبر بلانك عن طاقة الفوتون بمعادلة المعروفة

$$E = h\,v \quad = \quad \frac{h\,c}{\lambda\,\eta}$$

حيث أن :-

E :- طاقة الفوتون

6.625×10^{-34} j.esc or 6.625×10^{-27} erg.sec or 3.9×10^{-15}ev.sec

h :- ثابت بلانك

الفوتون ذي التردد العالي (طول موجي قصير) طاقته أعلى من الفوتون الذي له تردد واطئ (طول موجي طويل)

سؤال :– أحسب طاقة الإشعاع ذو طول موجة 500 نانوميتر في الفراغ بوحدة الكترون فولت علماً أن $h = 3.9 \times 10^{-15}$ ثابت بلانك

- الحل :- نحسب الطول الموجي بوحدة المتر

$$n\mu = 10^{-9}$$

$$\lambda = 500 \times 10^{-9} = 5 \times 10^{-7} m$$

علماً أن السرعة الإشعاع $c = 3 \times 10^{8} m/sec$

معامل الإنكسار في الفراغ 1.0

$$E = hv = \frac{h\,c}{\lambda\,\eta}$$

$$= 3.9 \times 10^{-15} \times \frac{3 \times 10^{8}}{5 \times 10^{-7} \times 1}$$

$$E = 2.34 \text{ e.v}$$

سؤال :– للضوء الأخضر طول موجي 530 نانوميتر في الفراغ أحسب الطول الموجي لهذا الضوء في الماء علماً أن معامل الإنكسار في الفراغ = 1.0 وللماء 1.3320

- الحل :- نحول الطول الموجي إلى وحدة اللتر $nm = 10^{-9}\ m$ $\lambda = 530 \times 10^{-9}$

$$= 53 \times 10^{-8}\ m$$

احتساب تردد الإشعاع وقيمته تكون ثابتة في الفراغ والماء

$$v = \frac{c}{\lambda \eta}$$

$$v = \frac{3 \times 10^{8}}{53 \times 10^{-7} \times 1}$$

$$v = 0.566 \times 10^{16}\ Hz$$

الطول الموجي في الماء

$$\lambda = \frac{c}{v \eta}$$

$$= \frac{3 \times 10^{8}}{0.566 \times 10^{16} \times 1.33}$$

$$= 3.98 \times 10^{-8}\ \text{m}$$

$$\text{m} = 10^{9}\ \text{nm}$$

$$\lambda_{\text{m}} = 3.9810^{-8} \times 10^{9} = 398\ \text{nm}$$

حل أسهل وسريع

$$v_{\text{الفراغ}} = v_{\text{الماء}}$$

$$\frac{c}{\lambda\, \eta_{\text{الفراغ}}} = \frac{c}{\lambda\, \eta_{\text{الماء}}}$$

$$\frac{1}{530 \times 1} = \frac{1}{\lambda \times 1.332}$$

$$\lambda_{\text{الماء}} = \frac{530\ \text{nm}}{1.332} = 398\ \text{nm}$$

سؤال :- الطول الموجي للأشعة السينية يساوي سم وللأشعة المنبعثة من سلك تنكستن 10^{-8} الساخن يساوي 10^{-4}سم أيهما أكثر طاقة وما مقدار النسبة بين طاقتيهما

الحل :- طاقة الأشعة السينية أكثر من طاقة سلك التنكستن لكون العلاقة عكسية بين الطاقة والطول الموجي من علاقة بلانك

$$E = \frac{c}{\lambda \eta}$$

$$\frac{E_{\text{السينية}}}{E_{\text{تنكستن}}} = \frac{\frac{c}{\lambda \eta_{\text{السينية}}}}{\frac{c}{\lambda \eta_{\text{تنكستن}}}} = \frac{\frac{1}{\lambda_{\text{السينية}}}}{\frac{1}{\lambda_{\text{تنكستن}}}} = \frac{1}{10^{-8}} \times 10^{-4}$$

$$= 10000$$

سؤال :- إشعاع طوله الموجي 4000 إنكستروم أحسب التردد بوحدات (Hz) والعدد الموجي

ملاحظة :- نحسب بدلالة cm أي سرعة الضوء $3 \times 10^{10}\ cm/sec$ وذلك لان العدد الموجي وحدته cm^{-1} فالحسابات تكون cm

الحل :-

$$A^{\circ} = 10^{-8}\ cm \quad , \quad \lambda = 4 \times 10^{3} \times 10^{-8} \quad , \quad \lambda = 4 \times 10^{-5}$$

$$\nu = \frac{c}{\lambda\, \eta} = \frac{3 \times 10^{10} cm/sec}{4 \times 10^{-5} \times 1}$$

$$\nu = 0.75 \times 10^{15}\ Hz$$

$$\acute{\upsilon} = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{4 \times 10^{-5}} = 0.25 \times 10^{5}\ cm^{-1}$$

سؤال :- قمة إمتصاص منطقة تحت الحمراء عند 12.6 مايكروميتر أحسب التردد بوحدة Hz والعدد الموجي بوحدة cm^{-1}

الحل :-

$$\mu m = 10^{-4}\ cm \quad , \quad \lambda = 12.6 \times 10^{-4}\ cm$$

$$v = \frac{c}{\lambda\, \eta}$$

$$v = \frac{3 \times 10^{10}}{12.6 \times 10^{-4}} = 0.24 \times 10^{14}\ Hz$$

$$\acute{\upsilon} = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{12.6 \times 10^{-4}} = 793.7\ cm^{-1}$$

المحاضرة الثالثة

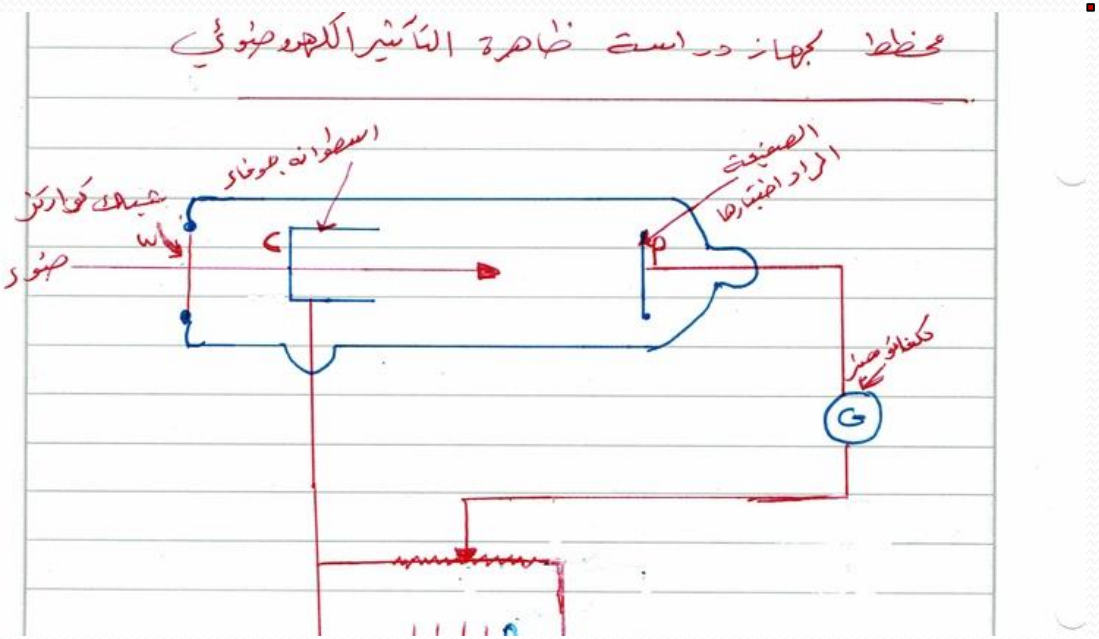
التأثير الكهروضوئي :- The photoelectric effect

ظاهرة التأثير الكهروضوئي :_ إنبعاث الإلكترونات من سطوح بعض المعادن الحساسة عند ملامسة إشعاع له الطاقة الكافية لتحريرها , كإنبعاث الإلكترونات من سطوح بعض الفلزات القلوية عند سقوط إشعاع من المنقطة المرئية أو ما فوق البنفسجية (UV) عليها .

إن طاقة الإلكترونات المنبعثة (E) ترتبط بتردد الإشعاع الساقط وتحسب من المعادلة الأتية :-

$$\text{طاقة الإلكترونات المنبعثة } E = \text{طاقة الإشعاع الساقط } hv - Wo$$

(Wo) :- دالة الشغل : وهي الشغل (الطاقة) اللازم لتحرير الإلكترون من المعدن إلى الفراغ وهذا مقدار مميز ومحدد بالمعدن ذاته.

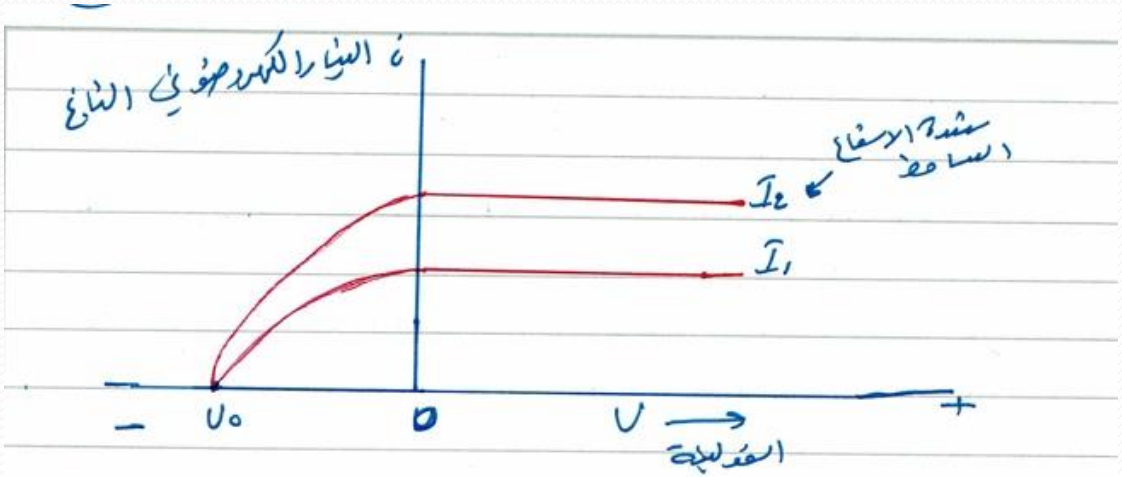


يتألف الجهاز من أنبوب زجاجي فيه شباك من الكوارتز (w) يسمح بمرور الإشعاع (uv) يحتوي في داخله على إسطوانة جوفاء (c) بها ثقب صغير في مركز قاعدتها يسمح بمرور الإشعاع الذي يسقط على الصفيحة (p) المراد إختبارها .

يتم تفريغ الأنبوب الزجاجي من الهواء وتغطى الأسطوانة (c) بمادة عديمة الإستجابة نسبيا لظاهرة التأثير الكهروضوئي عند سقوط إشعاع (uv) أحادي اللون طول موجته (λ) على الصفيحة (p) تتجمع الإلكترونات المنبعثة منها من الإسطوانة (c) وينتج عن ذلك فرق جهد بين الصفيحتين يمكن تعديله (بواسطة مقياس الجهد) أما التيار الكهروضوئي المتولد فيقاس بإستعمال الكلفانوميتر (G) الحساس.

- التأثير الكهروضوئي الناتج يتوقف على ما يلي :-

a) شدة الإشعاع الساقط :- عندما يسقط إشعاع إحادي طول موجته (λ) وشدته (Io) على السطح الصفحة (P)فإن الإلكترونات تنبعث من السطح لتقع تحت تأثير المجال الكهربائي الموجود بين الصفيحة (P) والإسطوانة الجامعة (C) إذ يتم التحكم بهذا المجال بإيصال الدائرة الكهربائية إلى مقاومة متغيرة ويؤدي إلى تغير فرق الجهد بين (C) و (P) . وعند رسم العلاقة بين التيار الكهروضوئي والمتولد وفرق الجهد الكهربائي (V) بين (C) و (P) فإن قيمة التيار (I) تبقى ثابتة لجميع قيم فرق الجهد (V) الموجبة وعندما تصبح (C) سالبة نسبة إلى (P) فإن التيار يتناقص بسرعة ويصبح صفراً عندئذ تكون قيمة فرق الجهد (Vo) .



جهد الإيقاف (Vo) لا يتوقف على شدة الإشعاع الساقط عليه

عند إزدياد شدة الإشعاع طول موجته (λ) من (I1) إلى (I2) يزداد التيار الكهروضوئي لجميع قيم (v) الموجبة وعندما تصبح قيم (v) سالبة يتناقص التيار حتى يصبح صفراً عند جهد قيمته (Vo) يسمى هذا الجهد (جهد الإيقاف) لذلك الإشعاع (λ) وتتغير قيمة (Vo) لنفس المعدن عندما يتغير الطول الموجي للإشعاع الساقط .

الإستنتاج من هذه التجربة :-

1) **قيمة التيار الأعظم تتناسب طردياً مع شدة الإشعاع الساقط .**
2) **جهد الإيقاف (Vo) لا يتوقف على شدة حزمة الإشعاع الساقط .**
b) **تردد الإشعاع الساقط :- عند إستخدام إشعاع بترددات مختلفة وبشدة ثابتة (I) فإن الدراسة هذه تبين الأتي :-**

1) طاقة الإلكترونات الضوئية المنبعثة من سطح المعدن تتناسب طردياً مع تردد الإشعاع الساقط ولا تعتمد على شدته $E = h\,v$

2) إن الإلكترونات الضوئية لا يمكن أن تنطلق من سطوح المعادن ما لم يكن للإشعاع الساقط تردد لا يقل عن ما يعرف بالتردد الحرج (Vo) .

التردد الحرج (Vo) :- التردد اللازم لقلع الإلكترون من سطح المعدن وتحريره فقط دون حساب الية الطاقة الحركية.

- تفسير آينشتاين لظاهرة التأثير الكهروضوئي :-

1) طاقة الإشعاع لا تتوزع بصورة متجانسة على جهة الموجة وإنما تتركز بشكل جسميات تدعى الفوتونات .

2) الفوتون الساقط يصرف جزءاً من طاقته (hv) لتحرير الإلكترون من سطح المعدن مقداره (Wo) والجزء المتبقي من طاقة الفوتون يتكون بشكل طاقة حركية للإلكترونات.

$\frac{1}{2}m$ كتلة الإلكترون v^2max السرعة القصوى للإلكترون $= hv$ طاقة الفوتون $-$ Wo

Wo :- تمثل طاقة الإلكترون عند التردد الحرج

$$\frac{1}{2}m\,v^2\,\max = hv - hvo$$

$$= h_{ثابت}(v - vo)$$

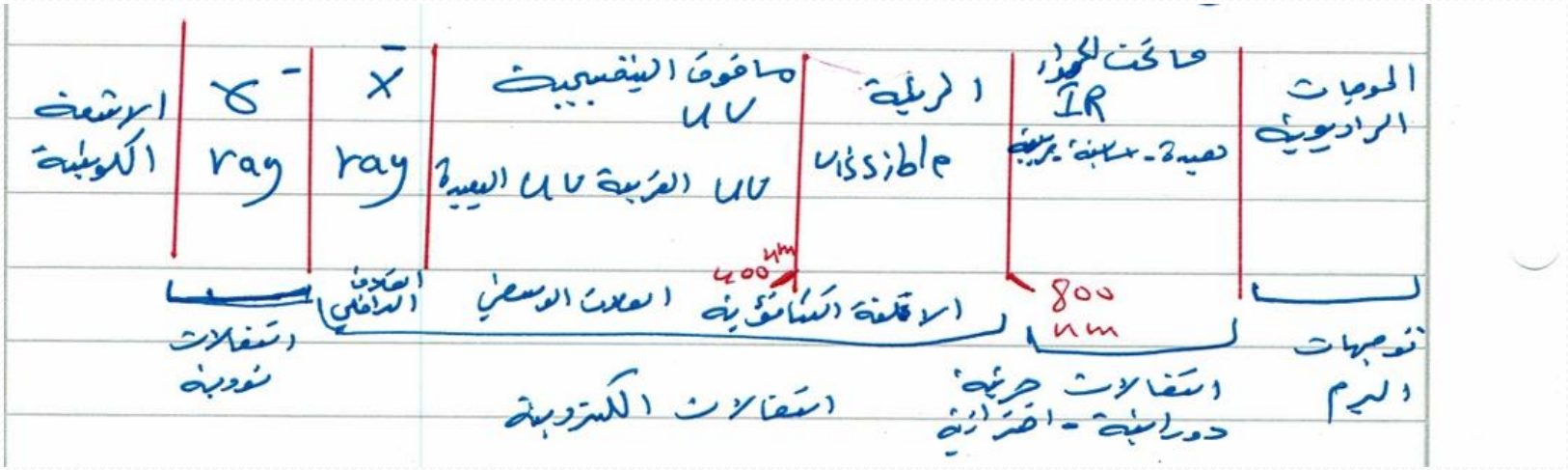
المحاضرة الرابعة

- **الطيف الكهرومغناطيسي :-**

عبارة عن طيف مستمر نتيجة التداخل والتدرج بين أطوال موجاته المختلفة مع بعضها بحيث تنعدم الحدود الفاصلة بين المناطق الطيفية التي يتكون منها وتعتبر هذه الحدود حدوداً تقريبية وهذه المناطق هي المحصورة بين أشعة كاما ذات الطاقة العالية وطول موجي قصير والأمواج الراديوية ذات الطاقة الواطئة وطول موجي قصير .

الشكل أعلاه يوضح مناطق الطيف والإنتقالات المحتملة نتيجة تأثر إشعاعاتها مع الأنظمة الكيميائية علماً أن معظم مناطق الطيف لها تطبيقات مفيدة للأغراض التحليلية.

- **المنطقة المرئية Visible :- المنطقة التي تتحسسها العين البشرية وتشغل حيز صغير جداً من الطيف الكهرومغناطيسي وتقع أطوال موجاتها بين (400 - 800) نانوميتر.**



- المنطقة فوق البنفسجية (UV) :- أشعة غير مرئية يأتي موقعها قبل النهاية البنفسجية للضوء المرئي . وأطوال موجاتها أقل 400 نانوميتر (UV القريبة أقل من 400 نانوميتر إلى 200 نانوميتر) ويتم الكشف عنها بوسائل معينة.
- المنطقة ما تحت الحمراء :- تقع بعد النهاية الحمراء للضوء المرئي وطولها الموجي أعلى من 800 نانوميتر وتنقسم إلى ثلاثة مناطق قريبة وأساسية وبعيدة.

ملاحظة :- جميع أنواع الأشعة غير المرئية لها نفس خصائص الأشعة المرئية من حيث الطول الموجي والتردد والطاقة تنتقل بنفس بسرعة الضوء.

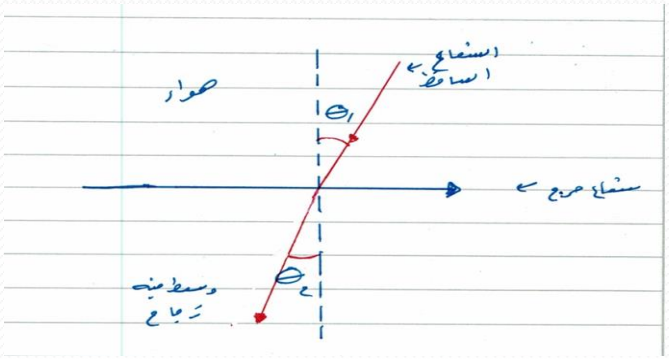
المنطقة المرئية	أحمر	برتقالي	أصفر	أخضر	أزرق	بنفسجي
	8oonm					4oonm

- تأثر أو تفاعل الإشعاع مع المادة :-

عند سقوط إشعاع كهرومغناطيسي يؤثر المجال الكهربائي للأشعة على ذرات ودقائق الوسط (المادة) بالإعتماد على خصائص الوسط وتؤدي هذه المفاعلة بين الإشعاع والمادة إلى حدوث إمتصاص أو إنبعاث أو إنكسار أو إستقطاب أو إستطارة.

- إنكسار الأشعة Refraction of radiation :-

عند مرور حزمة أشعة ضوئية من وسط إلى أخر ذي كثافة فيزيائية مختلفة فسوف يحدث تغير في إتجاه الحزمة عند السطح الفاصل بين الوسطين وتدعى هذه الظاهرة بالإنكسار إن التغير في إتجاه الحزمة بسبب تداخل المجال الكهربائي للأشعاع مع الكترونات الوسط مؤدياً إلى نقص في سرعة الموجة وتغير في الطول الموجي ولكن لا يحدث تغير في طاقة الإشعاع لبقاء قيمة التردد الثابتة .



- معامل الإنكسار :- هو مقياس للتأثير المتبادل بين الأشعة والوسط .

$$\text{معامل الإنكسار (ايتا) } \eta = \frac{\text{السرعة في الفراغ}}{\text{السرعة في الوسط}} = \frac{V_{vac}}{V_{med}}$$

ملاحظة :- معامل الإنكسار خاصية ثابتة من خواص المادة في ظروف معلومة مثل الخواص الأخرى درجة الإنصهار ودرجة الغليان والكثافة الخ....

معامل إنكسار الهواء تقريباً $\eta_{air} = 1.0027$ وعليه القانون

$$\eta_{med} = \frac{\text{السرعة في الهواء}}{\text{السرعة في الوسط}}$$

ويعبر عن معامل الإنكسار $\eta^{20}{}_{D}$ 20 القياس عند هذه الدرجة وبإستخدام خط مصباح الصوديوم D ذي الطول الموجي 589.3 nm

سبب تغير معامل الإنكسار بتغيير (الضغط ودرجات الحرارة) ويعتبر هذا بسبب التغيير في عدد الجزيئات التي تفقد من الأشعة وعليه يتم إيجاد قيمة لمعامل الإنكسار لا تتغير بتغير المتغيرين وعرفت (بالانكسار النوعي)

ويتم إيجادها من معادلة (لونتز ولورنز) :-

$$r_D = \frac{\eta^2 - 1}{\eta^2 + 2} \cdot \frac{1}{\rho}$$

r_D الإنكسار النوعي للمادة

ρ كثافة المادة

الإنكسار المولي M_{rD} يساوي حاصل ضرب الإنكسار النوعي للمادة في وزنها الجزيئي

$$M_{rD} = r_D \cdot M_{wt}$$

$$M_{rD} = \frac{\eta^2 - 1}{\eta^2 + 2} \cdot \frac{M_{wt}}{\rho}$$

- الإنكسار المولي :- قيمة تقريباً تساوي (حاصل جمع الإنكسار المولي للذرات والمجاميع المكونة للجزيئة) .

وإن الإنكسار المولي خاصية جزيئية فيزيائية مستقلة من التغير في درجة الحرارة والضغط في حالتي السائل والغاز وهو خاصية تكوين وإضافة جزيئة .

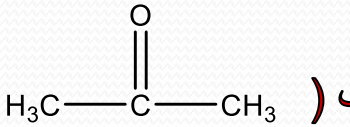
ومقياس الإنكسار النوعي والمولي يعد من الوسائل المهمة في إثبات نقاوة المادة وتعيين وزنها الجزيئي.

سؤال :- إذا كان إنكسار الأسيتون ($\eta^{20}{}_{D}$) يساوي(1.3591) وكثافته (0.791 غم/سم2) عند هذه الدرجة في الإنكسار المولي للأسيتون إذا كان وزنه الجزيئي (58.08) وهل هذه القيمة هي خاصية تكوينية وإضافية

الحل :-

$$M_{rD} = \frac{\eta^2 - 1}{\eta^2 + 2} \cdot \frac{M_{wt}}{\rho}$$

$$M_{rD} = \frac{(1.3591)^2 - 1}{(1.3591)^2 + 2} \cdot \frac{58.08}{0.791} = 16.17 cm^3/mole$$

الصيغة التركيبية للأسيتون نحسب () للذرات والمجاميع المكونة للأسيتون وسنحصل عليها من جدول (2-3) في كتاب عبد المحسن الحيدري

$$M_{wt} = (3 \times C) + (6 \times H) + (1 \times O)$$

$$M_{wt} = (3 \times 2.42) + (6 \times 1.1) + (1 \times 2.21) = 16.07$$

سيتضح أن الإنكسار المولي هو خاصية تكوينية وإضافية فعلاً

سؤال :- إذا كان معامل إنكسار حامض الخليك عند 20م هو 1.3698 وكثافته بنفس الدرجة الحرارية 1.049 غم/سم ووزنه الجزيئي = 60 فما هو إنكساره

الحل :-

$$r_D = \frac{\eta^2 - 1}{\eta^2 + 2} \cdot \frac{1}{\rho}$$

$$\frac{(1.3698)^2 - 1}{(1.3698)^2 + 2} \cdot \frac{1}{1.049}$$

$$\frac{1.876 - 1}{1.876 + 2} \cdot \frac{1}{1.049}$$

$$\frac{0.876 - 1}{3.876 + 2} \cdot \frac{1}{1.049}$$

$$M_{rD} = r_D * M_{wt} = 0.215 \times 60 = 12.90\ cm^3/mole$$

صيغة حامض الخليك CH_3COOH

$$M_{rD} = (2 \times C) + (4 \times H) + (1 \times O)\{C = O\} + (1 \times O)\{OH\}$$
$$= (2 \times 2.42) + (4 \times 1.1) + (1 \times 2.21) + (1 \times 1.53) = 12.98\ cm^3/mole$$

الإنكسار المولي خاصية تكوينية وإضافية

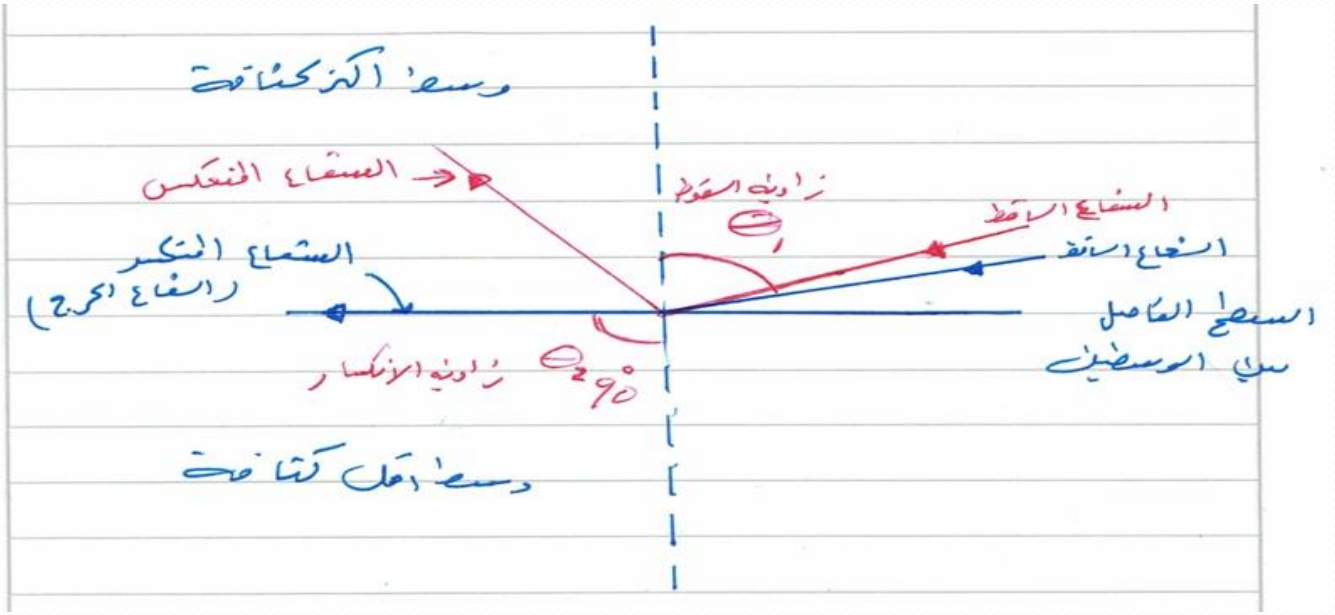
المحاضرة الخامسة

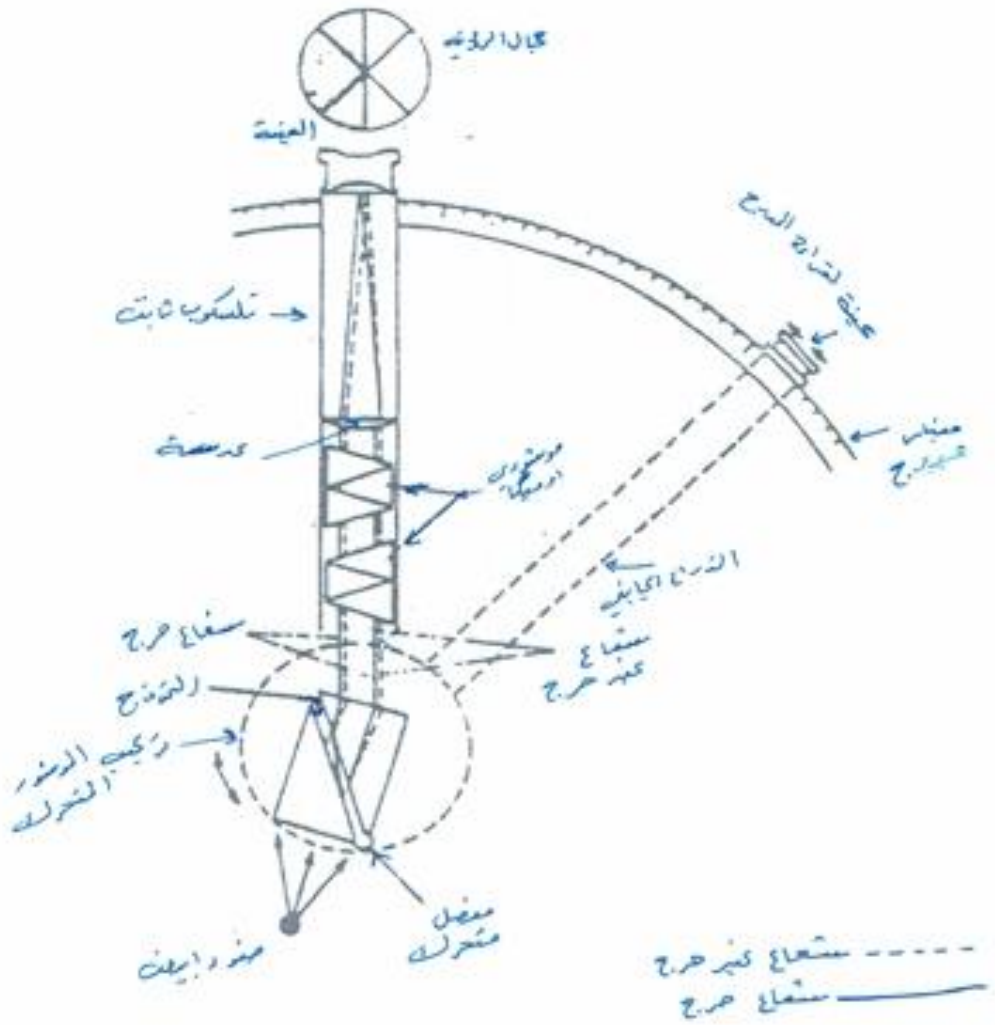
❖ مقياس أبي للإنكسار :- Abbe refractometer

يعتمد عمل الجهاز على قياس الزاوية الحرجة .

عندما تعبر الأشعة السطح البيني من وسط أكثر كثافة إلى سطح آخر أقل كثافة منه فإن زاوية الإنكسار تكون دائماً أكبر من زاوية السقوط .

لنفرض أن الوسط العلوي أكثر كثافة من الوسط السفلي وعندما تبلغ زاوية الإنكسار (90°) فإن الحزمة الإشعاعية الساقطة لن تمر من الوسط الأول الأكثر كثافة إلى الأقل كثافة وإنما ستسير في الوسط الأول إذ تنكسر سائرة على طول السطح ما بين الوسطين فتسمى هذه الحزمة من الأشعة بالأشعة الحرجة ، أما زاوية السقوط فتعرف بالزاوية الحرجة ولا ينعكس الشعاع إلا إذا كانت زاوية السقوط أكبر من الزاوية الحرجة .





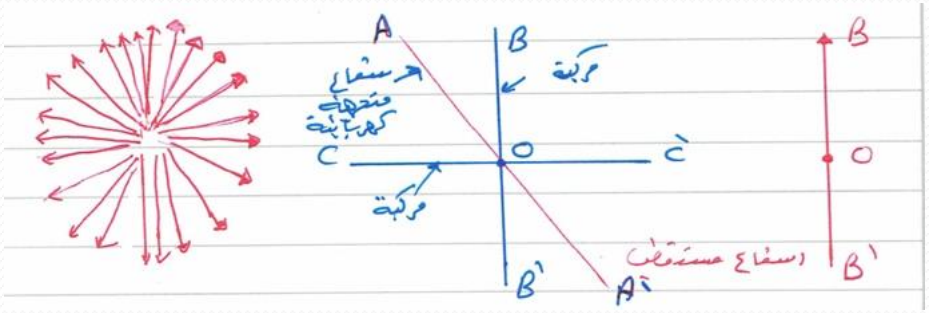
مقياس أبي للانكسار

❖ جهاز آبي للإنكسار :-

عملياً : يتم وضع قطرات من النموذج بين الموشورين للفحص إذ يتركز الموشور العلوي القابل للدوران على مسند القابل للدوران على مسند يسمح بدورانه بواسطه الذراع الجانبي ويرتبط الموشور السفلي بالموشور العلوي بمفصل متحرك لتنظيف المواشير ووضع النموذج ويكون وجه الموشور السفلي خشنا وعندما ينعكس الضوء على الموشور يصبح السطح مصدرا لعدد ما لا نهاية من الإشعاعات التي تمر بزوايا مختلفة خلال طبقه النموذج ثم تنكسر الأشياء عند سطح البيني بين النموذج ووجه الموشور العلوي الأملس حيث تمر إلى التلسكوب الثابت فيقوم موشوران من نوع أوميكا من تجميع اشبعه الزوايا الحرجة ذات الألوان المتعددة إلى إشعاع يقابل إشعاع الصوديوم (D) وتكون العدسة العينية للتلسكوب مزودة بشعرتين متقاطعتين يتم من خلالهما تحديد قيمة معامل الانكسار من خلال تدرج ثابت يعطي قيم (η_D) مباشرة.

❖ إستقطاب الضوء والفعالية البصرية

الموجات الكهرومغناطيسية تتذبذب متجهاتها الكهربائية (AoA`) باتجاهات عشوائية جميع عمودية على اتجاه مسار الضوء تمتلك المتجهة الكهربائية إلى مركبتين متعامدتين(BoB`) و(CoC`) في اتجاه محاور(x , y) .



عند وضع الإشعاع في طريق المادة المستقطبة (المستقطب polarizer) والتي لها الخاصية في أزالة احدى مركبات التذبذب مثلا (CoC`) والسماح بمرور (BoB`) عندئذ يكون الإشعاع النافذ فيها ذا تذبذب في مستوى واحد ويسمى إشعاعاً مستقطبا في المستوى المستقطب .

وعند وضع مستقطب ثاني يسمى (المحلل) في طريق الإشعاع المستقطب فانه سيقوم بالسماح بمرور الضوء اذا كان محور المحلل مواز لمحور المستقطب ولكن عند جعل محور المحلل متصاعدا (تدوير 90 درجة) مع المستقطب سوف يقلل قوة الإشعاع إلى الصفر ويمنع مروره.

هناك بلورات طبيعية لها القدرة على إنتاج ضوء مستقطب وكذلك متوفر تجاريا مواد الاستقطاب مثل موشور نيكول

❖ **تصنيف المواد والمحاليل اعتماداً على سلوكها تجاه الضوء المستقطب إلى صنفين :-**

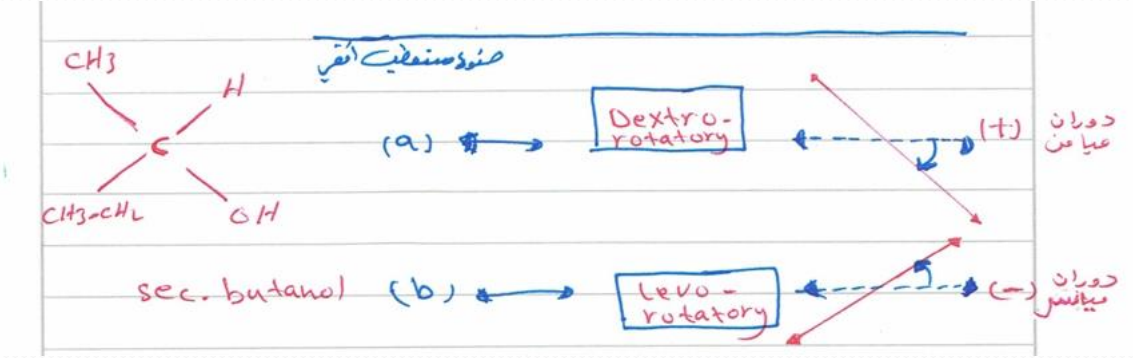
1) المواد غير فعالة بصريا :- وهي المواد التي ليست لها قابلية على تغيير مستوى الاستقطاب .

2) المواد الفعالة بصرياً :- وهي المواد القادرة على تغيير مستوى الاستقطاب الذي يمر فيها حيث يحدث دورانا إما إلى اليمين (بإتجاه عقارب الساعة) ويدعى ميامن ((+) Dextrorotatory) وأما إلى اليسار ويدعى مياسر ((-) Levorotatory) .

❖ **المواد الفعال والسوريين تشمل نوعين أساسيين :-**

1) مركبات بلورية تفقد فعاليتها البصرية عندما تتحطم شبكية بلوراتها بالإذابة أو الانصهار أو تحول إلى غاز مثل الكوارتز وكلورات الصوديوم ($NaClO_3$) و راسب ($PbCl_2$) .

2) المركبات التي تعزى فعاليتها البصري إلى عدم التماثل في تركيبها الجزيئي والتي تحافظ على الفعالية بغض النظر عن حالتها الفيزيائية (محلول أو غاز) . الأمثلة مركبات عضوية (sec-butanol) ان عدم التماثل سببه وجود ذرة كاربون تتصل بأربع مجاميع مختلفة تنتظم بترتيبين احدهما الصورة مرآة للأخر .



س / ما هو سبب دوران الضوء المستقطب :-

إن سبب دوران الضوء المستقطب عند مروره في المادة الفعالة بصريا إلى حدوث تداخل أو مفاعلة بين المجال الكهربائي المتذبذب للأشعاع المستقطب والمجال الكهربائي المتولد من الإلكترونات وبشكل نوعي وانتقائي وليس عشوائي بحيث يفضل دوران باتجاه دون الأخر .

❖ **الدوران النوعي :-** خاصية مميزه للمادة الفعالة بصريا ويعرف بانه عدد الدرجات الملحوظة المسببة عند مرور إشعاع مستقطب مسافة (1 دسم) خلال مادة فعالة بصريا تركيزها (1 غم / 100سم3) عند درجة حرارة وطول موجة معين ويحتسب من المعادلة الأتية :- $[\alpha]^{to}{}_{\lambda} = \frac{100\,\alpha}{L\,c}$

$[\alpha]^{t_o}{}_{\lambda}$ = قيمة الدوران النوعي للمادة عند درجة حرارة (t_o) بإستخدام إشعاع مستقطب) عادة إشعاع الصوديوم – D عند 3.589 نانوميتر(بطول موجة (λ)

α = عدد الدرجات المقاسة تجريبياً للدوران الذي عاناه الإشعاع .

L = طول المسار الذي قطعه الإشعاع خلال العينة بالديسيمترات.

C = تركيز العينة في المحلول بالغرامات لكل 100سم3)مللتر(

سؤال -: الدوران النوعي للسكروز في محلوله المائي عند درجة)20م(يساوي)5.66(+ بإستخدام خط الصوديوم –D . ما قيمة الدوران لمحلول من نفس المادة يحتوي على)50 غم / لتر(عندما يستخدم أنبوب طوله)20 سم(؟ .

الحل -: C = تركيز غم/100 مللتر)سم3(

$$50\frac{g}{1000ml} \rightarrow 5\ g/100m^1$$

$$L = 20\ cm \rightarrow 2dm$$

$$[\alpha]^{t_o}{}_{\lambda} = \frac{100\ \alpha}{L\ c}$$

$$66.5 = \frac{100\ \alpha}{5 \times 2} = \alpha = 6.65$$

سؤال :– غرام من مادة عضوية أذيب في 50 مللتر من الماء المقطر وتم قياس دوراته في مقطاب خلال أنبوب طوله (20سم) فكانت زاوية الدوران (+2.676) علماً أن قراءة كانت (+0.016) للماء المقطر في نفس الأنبوب أحسب قيمة الدوران النوعي .

الحل :-

$$\text{دوران المادة}(\alpha) = \text{محلول}2.676 - \text{الماء}0.016 = 2.66$$

$$\frac{1g}{50ml} \rightarrow \frac{2g}{100ml}$$

لأن (C) = تركيز غم/100 مللتر (سم3)

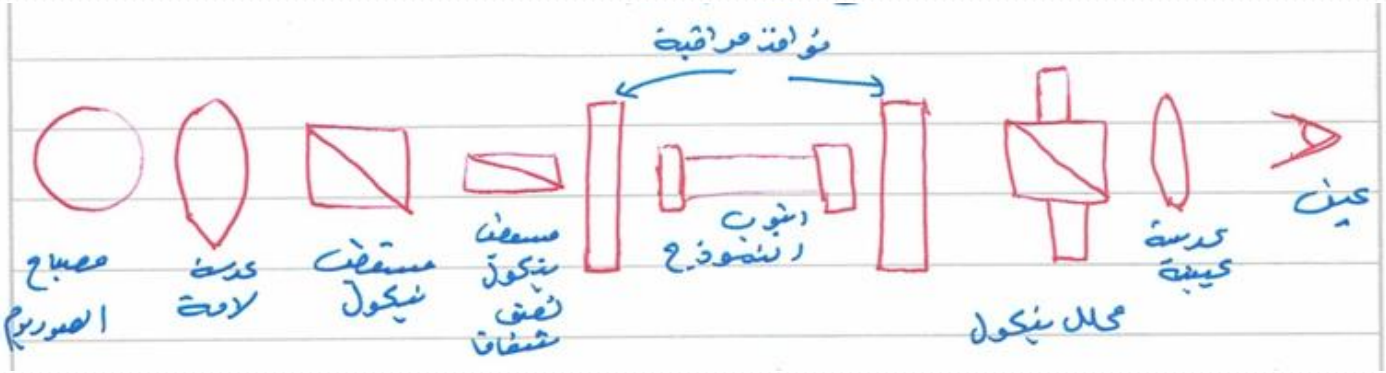
$$20cm \rightarrow 2dm$$

$$[\alpha]^{to}{}_{\lambda} = \frac{100\ \alpha}{L\ c}$$

$$= \frac{100 \times 2.66}{2 \times 2} = +66.5$$

❖ **المقطاب :-** جهاز يستخدم لقياس زاويه الدوران (α) ثم إحتساب قيمة الدوران النوعي للمادة إذ يتكون من الأجزاء الأتية :-

1) مصدر الأشعة :- أحادي اللون، اذا استخدم مصباح غاز الصوديوم مع مرشح لإزالة كافة الخطوط على خط (D -) .
2) عدسة لامة :- يجعل الأشعة الصادرة من مصباح متوازية .
3) المستقطب المستخدم هو موشور نيكول .
4) موشور نيكول صغير نصف مظلل يسمى موشور ليبيغ (Lippich) فائدته لتمكين الفحاص من الوصول إلى قراءة وحدات النموذج عن طريق مقارنة شدة الإشعاع قبل وبعد النموذج .
5) أنبوب زجاجي إسطواني لوضع النموذج .
6) محلل الذي فائدته متابعه الضوء المستقطب الخارج من النموذج وهو موشور نيكول أيضا .
7) عدسة عينية وتدريج لقياس زاوية الدوران.



❖ نطبيقات قياس الاستقطاب :-

1) التحليل النوعي :- يمثل الدوران النوعي لمركب نقي تحت ظروف محددة وسيلة للتشخيص وخاصة تشخيص الأحماض الأمينية والكاربوهيدرات .

2) التحليل الكمي :- يمكن تقدير تركيز المواد الفعالة بصرياً من خلال ربط الدوران مع التركيز باستخدام منحنيات المعايرة .

3) تعيين التركيب الجزيئي للمواد الفعالة ودراسة حركية التفاعلات الكيميائية.