



منشورات جامعة دمشق
كلية العلوم

الكيمياء التحليلية

مجموعه التأليف والطبع والنشر محفوظة لجامعة دمشق

الدكتور

جمال محفوظ

مدرس في قسم الكيمياء
كلية العلوم - جامعة دمشق

الدكتور

عصام الفلاح

أستاذ في قسم الكيمياء
كلية العلوم - جامعة دمشق

١٤٣٠ - ١٤٣١ هـ

٢٠١٠ - ٢٠١١ م

جامعة دمشق



مقدمة

الكيمياء التحليلية فرع من الفروع الرئيسية في الكيمياء ، فهي تهتم بتحديد المواد المختلفة نوعاً وكماً .

وتزداد طرائق التحليل وتتطور يوماً بعد يوم تبعاً للحاجة ولتطور وسائل الإنتاج وتوسع البحث العلمي .

ويشتمل هذا الكتاب على المبادئ والاسس النظرية لطرائق التحليل المختلفة ا وتمت فيه معالجة الطرائق الهامة التي يحتاجها المحلل الكيميائي خلال دراسته ، بالإضافة إلى الكثير من الامثلة التي توضح كيفية تطبيق هذه الطرائق على الواقع .

ولقد حاولنا في هذا الكتاب تبسيط اسلوب عرض المفاهيم العلمية التي تستند إليها هذه الطرائق المتطورة بحيث لا تفقد الناحية العلمية جوهرها .

كما تطرقنا الى امثلة واقعية ووضحنا الجانب العلمي من خلال المصادلات والطلاقات الرياضية والرسوم مما يساعد على فهم الموضوع .

وإننا نتقدم بالشكر والتقدير إلى كل اساتذتنا ، داخل القطر وخارجه وإلى الذين قدموا مساعداتهم لنا في إعداد هذا الكتاب .

ونأمل أن نكون قد وفقنا في تلبية جزء ولو يسير من الواجب تجاه امتنا وبلدنا ، كما نرجو أن لا يفسن علينا كل من يقرأ هذا الكتاب بملاحظاته حول ماورد فيه .

المؤلفان



تمهيد

تهدف الكيمياء التحليلية الى الكشف عن هوية عينة ما (التحليل الكمي) وعن كمية المواد التي تتألف منها هذه العينة (التحليل الكمي) •

لذلك يتطلب من المحلل الكيميائي خلال عمله معرفة المعلومات كافة التي تتعلق بالتحليل الكيفي والكمي. وعلى هذا الأساس فإن هذا الكتاب يشتمل على الموضوعات الرئيسة التالية :

١ - التفاعلات الكيميائية :

أنواع التفاعلات الكيميائية ، التوازن الكيميائي والمحاليل الموفية •

٢ - المعايير الحجمية :

معايير التعديل ، معايير الترسيب ، معايير الأكسدة والإرجاع ومعايير التعقيد •

٣ - التحليل الالكتروكيميائي :

التفاعلات الالكتروكيميائية، الخلايا الكهركيميائية، المعايرة الكمونية، المعايرة بطريقة قياس الناقلية ، والتحليل الكولومتري •

٤ - التحليل الكروماتوغرافي :

• مقدمة عامة عن التحليل الكروماتوغرافي، الكروماتوغرافيا الغازية، الكروماتوغرافيا السائلة، وبعض العلاقات الهامة في الكروماتوغرافيا •

٥ - التحليل الطيفي :

معلومات عامة عن التحليل بطيف الامتصاص ، التحليل الطيفي الضوئي ، التحليل بطيف فوق البنفسجي ، التحليل بالطيف المرئي ، التحليل بمطيافية تحت الأحمر ، التحليل بطيف الاصدار الذري ، التحليل بطيف التبعر الضوئي ، التحليل بطيف الطين النووي المغناطيسي والتحليل الطيفي الكتلي .

٦ - التحليل الاشعاعي :

ويتضمن التحاليل الاشعاعية بشكل عام .
وعلى هذا الأساس فإن التحليل الكيميائي واسع المدى ويتضمن أموراً تتعلق بكل مناحي الحياة تقريباً .
إن من واجب المحلل الكيميائي قبل البدء في التحليل معرفة المشكلة المراد دراستها ، ثم جمع المعلومات حولها من المراجع المختلفة كي يستطيع اختيار الطريقة المناسبة للتحليل . كما يجب التأكد من صحة الطريقة المتبعة ، وذلك بتحليل مواد عيارية ، ويفضل أيضاً تحليل العينة بأكثر من طريقة لمعرفة مدى دقة النتائج المحصول عليها وصحتها .

* * *

الفصل الأول

التفاعلات الكيميائية

Chemical Reactions

إن للتفاعلات الكيميائية أهمية كبيرة ، حيث يتكون بنتيجتها كثير من المركبات الهامة في حياتنا اليومية. وبعض هذه المركبات المتشكلة يبقى على حاله وبعضها الآخر يتحول مع الزمن نتيجة تفاعلات أخرى ، كما أن قسماً آخر ينحل في محلات معينة .

وسندرس في هذا الفصل بشكل موجز الموضوعات التالية ذات الصلة بالتفاعلات الكيميائية .

١ - أنواع التفاعلات الكيميائية : Type of Chemical Reactions

٢ - جداء الانحلال Solubility Product

٣ - المحاليل الوقية Buffer Solutions

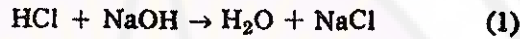


١ - أنواع التفاعلات الكيميائية

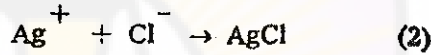
١-١ مفهوم التفاعل الكيميائي التام :

يمكن تقسيم التفاعلات الكيميائية الى أربعة أنواع رئيسية :

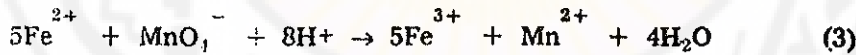
أ - تفاعلات التعديل : وهي تعرف أحيانا بتفاعلات حمض-أساس . ومثال ذلك تفاعل تعديل حمض كلور الماء بهيدروكسيد الصوديوم :



ب - تفاعلات الترسيب : وهي التفاعلات التي تؤدي الى تشكل راسب . مثال ذلك تفاعل شوارد الكلوريد مع شوارد الفضة وتشكل راسب كلوريد الفضة :



ج - تفاعلات الأكسدة والإرجاع : وفيها يتغير رقم أكسدة العنصر بالزيادة أو النقصان . ومثال ذلك تفاعل شاردة الحديد الثنائي مع شاردة البرمنغنات في وسط حمضي :



د - تفاعلات تشكل المعقدات : وهي التي يتشكل فيها معقد ما نتيجة التفاعل . ومثال ذلك انحلال كلوريد الفضة بواسطة الشادر :



وبشكل عام يمكن للتفاعل الكيميائي أن يكون تاما إذا كان أحد نواتج

التفاعل على شكل معين :

١- أحد نواتج التفاعل على شكل غاز : فالغاز الناتج ينطلق وبالتالي يحدث التفاعل فقط في الاتجاه الذي يتشكل فيه الغاز :



٢- أحد نواتج التفاعل على شكل راسب : إن الراسب المتشكل لا يستطيع أن ينحل في المحلول وبالتالي يجري التفاعل باتجاه تشكل الراسب كما هو الحال في راسب كلوريد الفضة .

٣- أحد نواتج التفاعل على شكل جزيئات غير متآينة: فلو كانت الجزيئات متآينة فإنها تسلك سلوكاً غير مستحب عن طريق إعاقتها للمواد المتفاعلة وذلك نتيجة الشحنة المتوضعة على المواد الناتجة عن التفاعل .

٤- أحد نواتج التفاعل على شكل معقد: فالمعقد المتشكل لا ينحل في المحلول وبالتالي يكون التفاعل تاماً .

١-٢- الشروط الواجب توافرها في التفاعلات الكيميائية حتى يمكن استثمارها في التحليل الكمي :

إن من أهم الشروط الواجب توافرها في التفاعل الكيميائي حتى يمكن استعماله في التحليل الكمي الكيميائي هي :

١- يجب أن يتم التفاعل الكيميائي بسرعة حتى يمكن تقادي حدوث أي تفاعل باتجاه آخر وذلك نتيجة أكسدة بعض المواد المتفاعلة في الهواء أو أي تفاعل جانبي يمكن أن يحدث .

٢- يمكن أن يكون التفاعل الكيميائي محدداً من الناحية الكمية، أي يجب أن تتحد المواد مع بعضها بعضاً بنسبة واحدة ومعروفة في نسب التفاعل كي يمكن حساب كمية المواد الداخلة في التفاعل والناتجة عنه . فالتفاعل بين HCl و NaOH مثلاً يتم وفقاً لمعادلة وحيدة معروفة ومحددة .

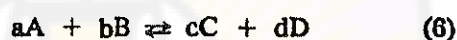
٣ - يجب على التفاعلات الكيميائية المستخدمة في عمليات التحليل أن تحدث بنسبة لا تقل عن ٩٩.٩٪ حيث أقل من ذلك فإنها يمكن أن تؤدي إلى نتائج تحليلية خاطئة .

٤ - يجب اختيار التفاعل الكيميائي المناسب والذي يمكن متابعة جريانه لمعرفة نقطة انتهاء المادة المراد تحديدها في وسط التفاعل .

مثال ذلك أنه عند معايرة حمض بأساس يجب استخدام مشعر مناسب ، حيث أن نقطة انقلاب لون المشعر هي دليل على انتهاء المادة المراد تحديدها .

١-٢ ثابت التوازن في التفاعلات الكيميائية :

لتكن لدينا المادة (A) التي تتفاعل مع المادة (B) لتعطي المواد الناتجة عن التفاعل C و D كما في المعادلة التالية :



فعبارة ثابت هذا التوازن (The equilibrium constant) بدلالة التركيز تعطى بالتعبير العام التالي :

$$K_{eq} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad (1)$$

حيث K_{eq} ثابت التوازن .

وتشير الاقواس الى التراكيز الجزيئية وأحياناً يمكن استخدام الفعالية بدلا عن التركيز .

$$a = \nu \cdot C$$

حيث $a =$ الفعالية •

$v =$ معامل الفعالية •

$c =$ التركيز •

ومن العلاقة رقم (1) يلاحظ بأنه كلما كان ثابت التوازن للتفاعل أكبر كان اتجاه جريان التفاعل نحو تشكيل المواد الناتجة عن التفاعل أشد ؛ والعكس صحيح •

ويمكن القول عن التفاعل الممثل بالمعادلة رقم (6) انه تام عندما يتواجد في وعاء التفاعل المواد C و D فقط في نهاية التفاعل ولكن يمكن عملياً أن تتواجد في الوعاء المواد الاربع المتفاعلة والناتجة • ويعود ذلك إلى أحد العوامل التالية :

١ - اما إن الوقت لم يكن كافياً لجريان التفاعل •

٢ - أو أن كمية معينة فقط من المادة A أو من المادة B قادرة على التفاعل مع المادة الأخرى •

٣ - أو يمكن للمركبين الناتجين C و D أن يتحدا ببعضهما ليعطيا من جديد المادتين A و B .

وفي هذه الحالة نقول ان التفاعل يجري في الاتجاهين ، وأنه لا يتوقف في لحظة ما • وعندما تكون سرعة تشكل المواد الناتجة عن التفاعل تساوي سرعة تشكل المواد الداخلة في التفاعل نقول ان الجملة في حالة توازن • وإذا أبعدت المواد الناتجة فإن التفاعل ينزاح نحو تعويض هذا النقص في المواد الناتجة ، أي أن هناك ميلا للوصول إلى تراكيز جديدة ترافق حالة التوازن ؛ وهذا ما ينص عليه مبدأ لوشاتلييه :

إذا كانت الجملة في حالة توازن ، وحدث ما يغير الحالة فسوف تنزاح الجملة في الجهة التي تساعد على إعادة التوازن ، بحيث تخفف قدر الامكان من تأثير هذا التغير .

١-١ العوامل المؤثرة في ثابت التوازن الكيميائي :

هناك عدة عوامل تؤثر في ثابتة التوازن منها :

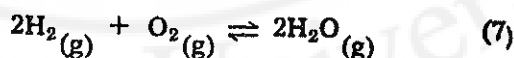
١-١-١ تأثير درجة الحرارة :

تؤثر درجة الحرارة تأثيراً كبيراً في ثابتة التوازن ، حيث أنه بزيادة درجة الحرارة تزداد الطاقة الحركية للتفاعل ، وإذا كان التفاعل ناشئاً للحرارة فإن زيادتها تؤدي إلى عكس التفاعل أي نحو تشكيل المواد الداخلة في التفاعل ، وبالتالي فإن القيمة العددية لثابت التوازن ستتناقص .

أما عندما يكون التفاعل الكيميائي الجاري ماصاً للحرارة وتم رفع درجة الحرارة فإن هذا الازدياد يؤدي إلى زيادة اتجاه التفاعل نحو تشكيل المواد الناتجة عن التفاعل وبالتالي فإن القيمة العددية لثابت التوازن ستزداد . وبهذا تلعب درجة الحرارة دوراً هاماً في قيمة ثابت التوازن .

ب - تأثير الضغط :

يؤثر الضغط بخاصة في ثابت التوازن عندما تكون إحدى المواد الناتجة أو المتفاعلة غازية ، أما التفاعلات التي تحدث في المحاليل فلا يؤثر فيها الضغط بشكل ملحوظ إلا في حال تطبيق ضغط كبير . ولندرس تأثير الضغط في التفاعل التالي :



يلاحظ في هذا التفاعل أن حجماً من الاوكسجين يتحد مع حجمين من

الهيدروجين ليعطي حجمين من الماء ، وبتطبيق مبدأ لوشاتوليه فإن ازدياد الضغط يؤدي إلى جريان التفاعل نحو تشكيل الماء وهذا يؤدي بدوره إلى ازدياد ثابت التوازن عددياً ، أما عند نقصان الضغط فيحدث التفاعل في اتجاه تشكيل الأوكسجين والهيدروجين وهذا يؤدي إلى نقصان ثابت التوازن .

أما في حالة كون عدد حجوم المواد المتفاعلة يساوي عدد حجوم المواد الناتجة عن التفاعل فلن يكون هناك تغير ملحوظ في ثابت التوازن .

ج - تأثير التركيز :

لو كانت لدينا جملة في حالة توازن وتم تغيير التركيز ، مثال إضافة الماء إلى وسط التفاعل السابق « المعادلة رقم 7 » يلاحظ أن التفاعل يجري نحو تشكيل مكونات الماء إلى أن تصل الجملة إلى توازن جديد . ولو تم سحب الأكسجين من الجملة نجد أن الماء يتفكك حتى الوصول إلى مرحلة توازن جديدة وذلك حسب مبدأ لوشاتوليه .

وإذا لم يرافق ذلك أي تغيير في درجة الحرارة أو الضغط فإن ثابت التوازن الجديد يكون نفس ثابت التوازن السابق نفسه . أي أن تغيير التركيز لا يغير قيمة ثابت التوازن .

وهكذا فإن قيمة ثابت التوازن لا تتعلق بالتركيز وإنما تتعلق فقط بالضغط ودرجة الحرارة .

د - تأثير الوسيط :

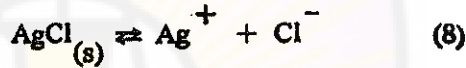
لا يؤثر الوسيط في قيمة ثابت التوازن ، إلا أنه يزيد من سرعة التفاعل حيث يصل التفاعل بسرعة إلى حالة التوازن . وتأثير الوسيط هام بخاصة في التفاعلات البطيئة في الشروط العادية .

٢ - جداء الانحلال

Solubility Product

١-٢ - مفهوم جداء الانحلال :

تحدث عند وضع ملح قليل الانحلال في الماء حالة توازن بين شوارد هذا الملح في المحلول المشبع والجسم الصلب الموجود بكمية زائدة في المحلول . وتبين المعادلة رقم (8) حالة التوازن بين ملح كلوريد الفضة وشوارده المنحلة في المحلول .



ويعطى ثابت التوازن في هذه الحالة للمعادلة السابقة كما يلي :

$$K = \frac{[\text{Ag}^{+}] \cdot [\text{Cl}^{-}]}{[\text{AgCl}_{(s)}]} \quad (2)$$

وبما أن ملح كلوريد الفضة مادة صلبة ويوجد بكمية فائضة فإن تركيزه يكون في حالة قياسية أي أن قيمته ثابتة . وبالتالي يمكن ادخاله مع الثابت K .

والثابت الجديد الناتج يسمى بثابت جداء انحلال كلوريد الفضة ويرمز له بـ

K_{sp}

أي أن :

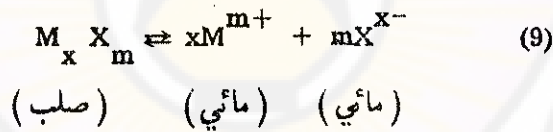
$$K_{sp} = K \cdot [AgCl]_{(s)}$$

وهكذا تصبح العلاقة رقم (2) كما يلي :

$$K_{sp} = [Ag^+] \cdot [Cl^-] \quad (3)$$

وبصورة عامة إذا كان لدينا كهريت موجود بتماس مع محلوله المشبع (يحتوي المحلول على ملح ضعيف الانحلال) فإن حاصل ضرب تراكيز شوارده المنحلة (المكونة للملح) مرفوعة الى القوى المناسبة يجب أن يبقى ثابتاً عند درجة حرارة معينة .

وبشكل عام إذا كان لدينا ملح صيغته العامة من الشكل $M_x X_m$ موجود بتماس مع محلوله المشبع فإن التوازن بين الملح الصلب وشوارده يعطى بالمعادلة التالية :



أما ثابت جداء انحلال هذا الملح فيعطى بالعلاقة التالية :

$$K_{sp} = [M^{m+}]^x \cdot [X^{x-}]^m \quad (4)$$

ويعطى الجدول رقم (١) بعض قيم جداء الانحلال لبعض الاملاح بالدرجة (٢٠°) .

جدول رقم (١) قيم جداء الانحلال لبعض الأملاح ضعيفة الانحلال بالدرجة (٢٠°)

المح	جداء الانحلال	المح	جداء الانحلال
Ag_2S	$1 \cdot 10^{-51}$	$Fe(OH)_2$	$1 \cdot 10^{-38}$
$Al(OH)_3$	$1 \cdot 10^{-33}$	FeS	$1 \cdot 10^{-22}$
$BaCO_3$	$5 \cdot 10^{-9}$	HgS	$1 \cdot 10^{-54}$
Bi_2S_3	$1 \cdot 10^{-72}$	PbS	$1 \cdot 10^{-28}$
CaF_2	$4 \cdot 10^{-11}$	$SnCO_3$	$1 \cdot 10^{-9}$
$CaCO_3$	$4,8 \cdot 10^{-9}$	ZnS	$1 \cdot 10^{-23}$

٢-٢- العوامل المؤثرة في جداء الانحلال :

هناك عدة عوامل تؤثر في جداء الانحلال ومنها : تأثير درجة الحرارة ، تأثير التركيز ، تأثير الشاردة المشتركة ، وتأثير المحل .

١ - تأثير درجة الحرارة :

تؤثر درجة الحرارة تأثيراً كبيراً في ثابت جداء الانحلال ، حيث أن ازدياد درجة الحرارة يؤدي إلى ازدياد الطاقة الحركية ، وبالتالي إلى ازدياد انحلال الملح ، وهذا يعني ازدياد ثابت جداء الانحلال . والعكس صحيح إذاً انخفاض درجة حرارة المحلول يؤدي إلى ترسيب الملح وبالتالي ينقص تركيز شوارد الكهرليت المحل ويؤدي ذلك إلى نقصان ثابت جداء الانحلال . والذي يمكن استنتاجه أنه عند كل درجة حرارة يوجد ثابت جداء انحلال يختلف عن قيمته في درجة حرارة أخرى .

٢ - تأثير الضغط :

ليس للضغط أهمية كبيرة هنا ، حيث الكهروليات قليلة الانحلال لا تحتوي مكافاتها على نواتج غازية وبالتالي فان تأثير الضغط هنا ضعيف جداً .

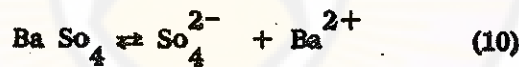
٣ - تأثير التركيز :

لا يؤثر التركيز في ثابت جداء الانحلال حيث أن كل تغير في التركيز له حالة توازن جديدة ، أي أن ثابت جداء الانحلال يبقى نفسه .

٤ - تأثير الشاردة المشتركة :

تساعد أيضاً معرفة جداء الانحلال للملح ما على حساب التغيرات الطارئة على انحلاله عند اضافة كهروليت آخر إلى المحلول ، بحيث يشترك هذا الكهروليت مع الملح في واحدة من شوارده .

فإذا أضيف مثلاً إلى محلول كبريتات الباريوم الموجودة في حالة التوازن التالية :



كمية زائدة من شارده الكبريتات ، كأن نضيف إلى المحلول كمية من حمض الكبريت مثلاً ، فيلاحظ بأن التوازن سوف ينزاح وتستسمى الجملة للاقترب من حالة توازن جديدة ، بحيث يميل التوازن باتجاه ترسب كبريتات الباريوم إلى أن يحقق تركيز الشوارد في المحلول شروط التوازن الجديدة :

$$K_{sp} = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] \quad (5)$$

أي أنه عندما توجد زيادة من شوارد الكبريتات في المحلول يصبح عددالمولات

المنحلة من كبريتات الباريوم أقل منه فيما لو كان هذا الملح منحلًا في الماء النقي وهذا يعني أن إضافة الشاردة المشتركة (SO_4^{2-}) تؤدي إلى نقصان انحلالية الملح .

ولتوضيح تأثير الشاردة المشتركة في جداء الانحلال فعلياً ، أي بالحساب ، نأخذ المثال التالي : لنفترض أنه أضيف إلى لتر من المحلول المائي لكبريتات الباريوم الموجود في حالة توازن مع الملح غير المنحل 0,1 مولاً من شوارد الكبريتات (SO_4^{2-}) ، وإذا فرضنا أن حجم المحلول لم يتغير من جراء هذه الإضافة ورمزنا إلى انحلالية الملح بوجود زيادة من شوارد (SO_4^{2-}) بالرمز (S) فإن التراكيز الشاردية في المحلول تصبح كما يلي :

$$[\text{Ba}^{2+}] = S$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = (S + 0,1)$$

وباستخدام جداء الانحلال يمكن أن نحسب قيمة التركيز (S) :

$$K_{sp} = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]$$

$$K_{sp} = S \cdot (S + 0,1) = 1,5 \times 10^{-9}$$

$$S^2 + 0,1S = 1,5 \times 10^{-9}$$

ونعلم بأن انحلالية كبريتات الباريوم في الماء صغيرة جداً ونساوي ($1 \cdot 10^{-5}$ مولاً/لتر) . وانحلاليتها (S) بوجود فائض من شوارد SO_4^{2-} ستصبح أقل بكثير لذا يمكن أن نهمل الحد (S^2) (أقل من 10^{-10}) بالمقارنة مع الحد (0,1S) وبذلك ينتج أن :

$$0.1S = 1.5 \times 10^{-9}$$

$$S = 1.5 \times 10^{-8}$$

نشير هنا إلى نتيجة عملية تنبثق عن حقيقة انخفاض إنحلالية ملح كبريتات الباريوم بوجود الشاردة المشتركة ، وهي انه اذا كان من الضروري ترسيب شوارد الباريوم ترسيباً كاملاً في المحلول على شكل كبريتات الباريوم ، فيكفي لتحقيق هذا الغرض أن نضيف إلى المحلول زيادة من شاردة الكبريتات .

٥ - تأثير المحل :

إذا كلفت لدينا مادة معينة تنحل في الماء فإن انحلالها يتناقص إذا استعمل بدلاً من الماء محل آخر ثابت عزله الكهربائي أصغر من الماء . فمثلاً انحلال ملح الطعام في الكحول الايثيلي أقل من انحلاله في الماء (ثابت العزل الكهربائي للماء أكبر من ثابت العزل الكهربائي للكحول الايثيلي) . وكذلك الأمر فإن إضافة الكحول الايثيلي إلى الماء يؤدي إلى نقص في إنحلالية المادة في الماء بالمقارنة مع انحلاليتها في الماء النقي .

٢-٣ - تطبيقات على جلاء الانحلال :

مثال (١) :

إذا كان تركيز ما ينحل من كربونات الفضة Ag_2CO_3 يساوي $3.17 \times 10^{-2} \text{ g/L}$ عند درجة الحرارة $20^\circ C$ احسب جلاء انحلال هذا المركب .

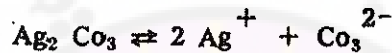
الحل :

نحول تركيز Ag_2CO_3 المعبر عنه في المسألة بالجرام/ليتر إلى مول/ليتر .

وذلك من تعريف المولية : $M = \frac{\text{وزن المادة المذابة في 1 ليتر}}{\text{الوزن الجزيئي}}$

$$M = \frac{0.0317}{276} = 1.15 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

وبكتابة معادلة الانحلال :



فلاحظ من المعادلة السابقة أن تركيز شاردة الفضة ضعف تركيز شاردة الكربونات ، أي أن كل مول من Ag_2CO_3 يتفكك إلى شارتين غراميتين من الفضة وشاردة غرامية من الكربونات .

وبالتالي فإن $1.15 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ من كربونات الفضة تعطي :

$$[\text{Ag}^+] \text{ من } 2 \times 1.15 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] \text{ من } 1.15 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} \text{ و}$$

أي أن :

$$[\text{Ag}^+] = 2 \times 1.15 \cdot 10^{-4} \quad ; \quad [\text{CO}_3^{2-}] = 1.15 \cdot 10^{-4}$$

وبكتابة العلاقة العامة لجداء الانحلال :

$$K_{sp} = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}]$$

وبتبديل قيم التراكيز نجد :

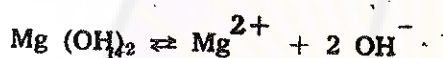
$$K_{sp} = [2 \times 1,15 \cdot 10^{-4}]^2 \cdot [1,15 \cdot 10^{-4}] = 6,08 \times 10^{-12}$$

مثال (٢) :

إذا كان جداء انحلال هيدروكسيد المغنيزيوم $Mg(OH)_2$ يساوي $1,8 \cdot 10^{-11}$ فاحسب مقدار انحلال هذا الهيدروكسيد في الماء النقي وفي محلول $(0,02 M)$ من نترات المغنيزيوم $Mg(NO_3)_2$.

الحل :

١ - انحلالية هيدروكسيد المغنيزيوم في الماء النقي



لنرمز إلى انحلال هيدروكسيد المغنيزيوم في الماء النقي بـ (S) :

$$[Mg^{2+}] = S \quad ; \quad 2[OH^{-}] = 2S$$

نموض في علاقة جداء الانحلال :

$$K_{sp} = [Mg^{2+}] \cdot [OH^{-}]^2 = S \cdot (2S)^2 = 1,8 \cdot 10^{-11}$$

$$4S^3 = 1,8 \cdot 10^{-11} \quad ; \quad S = \sqrt[3]{\frac{1,8 \cdot 10^{-11}}{4}} = 1,65 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

٢ - انحلالية هيدروكسيد المغنيزيوم في المحلول الجديد :

لنفترض أن انحلالية $Mg(OH)_2$ في المحلول الجديد تساوي (x) وبالتالي تكون التراكيز الجديدة للشوارد كما يلي :

$$[\text{Mg}^{2+}] = 0,02 + x$$

$$[\text{OH}^-] = 2x$$

ولكن x صغيرة جداً بالمقارنة مع 0.02 لذلك يمكن إهمالها وبالتالي تصبح علاقة جداء الانحلال على الشكل :

$$K_{sp} = 1,8 \cdot 10^{-11} = 0,02 (2x)^2 = 0,08 x^2$$

$$x = \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-11}}{0,08}} = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/liter}$$

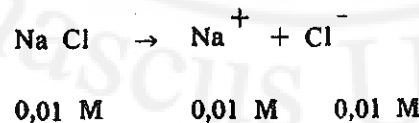
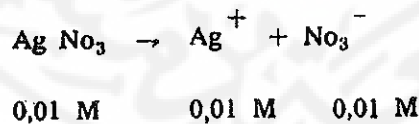
وبمقارنة انحلالية $\text{Mg}(\text{OH})_2$ في الماء النقي مع انحلاليته في محلول 0,02 M حتى $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ نجد أن هذه الانحلالية تناقصت تقريباً 11 مرة .

مثال (٣) :

هل يتشكل راسب من كلوريد الفضة عند اضافة (10 ml) من محلول تترات الفضة ذي التركيز (0,01 M) الى (10 ml) من محلول كلوريد الصوديوم ذي التركيز (0,01 M) علماً بأن ثابت جداء الانحلال لكلوريد الفضة يساوي $1 \cdot 10^{-10}$.

الحل :

يتفكك الملحان NaCl ، AgNO_3 في محلولهما تفككاً كاملاً حسب المعادلات التالية :



عند إضافة (10 مل) من محلول AgNO_3 إلى (10 مل) من محلول NaCl فإن تركيز كل من شاردتي الكلوريد سينقص إلى النصف ، وبالتالي يصبح جداء تراكيز الشوارد كما يلي :

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

$$K_{sp} = \frac{0,01}{2} \times \frac{0,01}{2} = 2,5 \cdot 10^{-6}$$

وبمقارنة قيمة جداء تراكيز الشوارد هذه مع جداء الانحلال للملح كلوريد الفضة الذي يساوي (1.10^{-10}) نجد أن الاول أكبر من الثاني بكثير لذلك يتشكل راسب من AgCl في هذا المحلول .

مثال (٤) :

احسب انحلال ملح كلوريد الفضة في الحالات التالية :

١ - في الماء النقي .

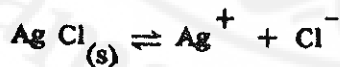
٢ - في محلول من كلوريد الصوديوم تركيزه $0,0001 \text{ M}$

٣ - في محلول من كلوريد البوتاسيوم تركيزه $0,1 \text{ M}$

مع العلم بأن ثابت جداء انحلال ملح كلوريد الفضة يساوي $K_{sp} = 1,8 \cdot 10^{-10}$

الحل :

١ - في الماء النقي



نفرض أن انحلال كلوريد الفضة في الماء s .

وبالتالي : $K_{sp} = [Ag^+] \cdot [Cl^-] = S.S = 1,8 \cdot 10^{-10}$

إذاً $[Ag^+] = [Cl^-] = S = 1,34 \cdot 10^{-5} M$

٢- في محلول من كلوريد الصوديوم تركيزه $0,0001 M$ هنا الشاردة المشتركة هي شاردة الكلوريد وتصبح بالتالي التراكيز كما يلي:

$$[Ag^+] = S$$

$$[Cl^-] = 0,0001 + S$$

$$K_{sp} = [Ag^+] \cdot [Cl^-] = (S) \cdot (0,0001 + S) = 1,8 \cdot 10^{-10}$$

$$S = 1,75 \cdot 10^{-6} M$$

٣- في محلول من كلوريد البوتاسيوم تركيزه $0,1 M$ كذلك هنا أيضاً الشاردة المشتركة هي شاردة الكلوريد ، وبالتالي تصبح التراكيز كما يلي :

$$[Ag^+] = S$$

$$[Cl^-] = 0,1 + S \cong 0,1$$

$$K_{sp} = [Ag^+] \cdot [Cl^-] = S \times 0,1 = 1,8 \cdot 10^{-10}$$

$$S = 1,8 \cdot 10^{-9}$$

يظهر تأثير الشاردة المشتركة هنا واضحاً عند مقارنة الانحلال من خلال الحالات السابقة حيث يلاحظ بأن الانحلالية تقل كلما ازداد تركيز الشاردة المشتركة .

٣- المحاليل الموقية

Buffer Solutions

٣-١- تعريف المحلول الموقي :

المحلول الموقي : هو محلول يتصف بقدرته الى حد ما على حفظ تركيز شوارد الهيدروجين في المحلول ثابتاً .

أي أنه محلول يميل إلى مقاومة تغير p^H فيه وذلك سواء عند إضافة الحموض أو القلويات الى المحلول أو عند تمديده .

وغالباً ما يحتاج المرء في المختبر لاجراء الكثير من التجارب الكيميائية وسطاً يكون فيه تركيز شوارد الهيدروجين ثابتاً ، وبحيث لايتغير هذا التركيز نتيجة إضافة حمض أو أساس إلى المحلول . وفي الواقع أن سائر العمليات الفيزيولوجية تقريباً تتم في أوساط يكون فيها تركيز شوارد الهيدروجين ثابتاً من أجل عملية معينة (ثبات p^H الوسط) ، حيث يؤدي انحراف p^H المحلول باتجاه الزيادة أو النقصان الى تخريب العملية الفيزيولوجية وأحياناً إلى توقفها نهائياً .

فمثلاً يساوي p^H دم الانسان في الحالة الطبيعية (7,36) فأى تغير حاد لـ p^H دم الانسان يؤدي الى هلاكه . ومن المعروف أنه نتيجة استقلاب المواد في الجسم تأتي الى الدم باستمرار نواتج حمضية ، ولاسيما غاز ثاني

أو أكسيد الكربون ، ولكن على الرغم من ذلك يظل p^H الدم ثابتاً . يفسر هذا الامر على اساس أن الدم يحتوي على منظمات تحفظ تركيزاً ثابتاً لشوارد الهيدروجين وتدعى هذه المنظمات بالجميل أو المحاليل الموقية .

وتقسم المحاليل الموقية من حيث تركيبها • إلى نموذجين رئيسيين • فالمحلول الموقى يمكن أن يتألف من مزيج حمض ضعيف مع أحد أملاحه (الناتجة عن تفاعل هذا الحمض مع أساس قوي) أو من مزيج أساس ضعيف مع أحد أملاحه (الناتجة عن تفاعل هذا الأساس مع حمض قوي) وكأمثلة على المحاليل الموقية نذكر مايلي :

$CH_3 COOH$	+	$COONa$	المحلول الواقى الخلالي
$H_2 CO_3$	+	$Na HCO_3$	المحلول الواقى البيكربوناتي
$NH_4 OH$	+	$NH_4 Cl$	المحلول الواقى النشادري
$NaH_2 PO_4$	+	$Na_2 HPO_4$	المحلول الواقى الفوسفاتي

٢-٣ - سعة المحلول الموقى :

من المعروف أن المحلول الموقى يساعد على ثبات p^H المحلول عند اضافة أساس ما أو حمض ما بكمية محدودة ، إذ أن كل محلول موقى يقاوم تغيرات p^H المحلول من أجل كمية معينة فقط مضافة من الحمض أو الأساس • وهذه الكمية المضافة تعرف بسعة المحلول الموقى ، وبالتالي يمكن تعريف سعة المحلول الموقى بأنه عدد مولات الأساس القوي أو الحمض القوي اللازم للحصول زيادة وحدة من الـ p^H أو نقصانها في لتر واحد من المحلول الموقى •

وهناك طريقتان للحصول على محلول موق سعة كبيرة وهما :

الأولى : أن يكون المحلول الموقى محضراً من مكونات تركيزها كبير •

الثانية : تتضمن جعل تركيز الحمض الضعيف أو الأساس الضعيف مساوياً تركيز ملحه .

٣-٢ طريقة عمل المحلول الموقفي :

حتى يتمكن فهم طريقة عمل المحلول الموقفي نأخذ المثال التوضيحي التالي للمحلول الموقفي الخلّاتي أي المؤلف من حمض الخل مع خلات الصوديوم ولندرس كيفية عمله .

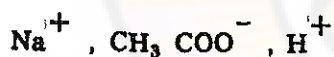
من المعروف أن حمض الخل هو حمض ضعيف التشرّد أي تشرده غير تام :



بينما خلات الصوديوم ملح قوي بالتالي تشرده كامل :



وبالتالي توجد في المحلول الموقفي الشوارد الثلاث التالية :



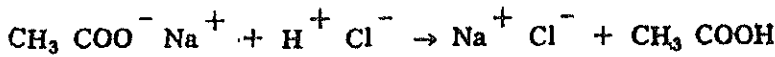
ولنلاحظ ماذا يحدث عند إضافة حمض أو أساس إلى المحلول الموقفي الخلّاتي

١- عند إضافة حمض :

ليكن الحمض المضاف هو حمض كلور الماء والمعروف عن حمض كلور الماء أنه حمض قوي تشرده تام كما في المعادلة التالية :



يتفاعل هذا الحمض مع خلات الصوديوم وفقاً للتفاعل التالي :



ويتشكل نتيجة التفاعل ملح كلوريد الصوديوم قسوي التثريد ، وحمض الخل ضعيف التثريد أي أن p^{H} المحلول يبقى ثابتاً .

٢- عند إضافة أساس :

ليكن الأساس المضاف هو هيدروكسيد البوتاسيوم ، فهذا الأساس سيتفاعل مع حمض الخل وفقاً للمعادلة التالية :



إذا تشكل الماء وملح خلاات البوتاسيوم اللذان لا يغيران كثيراً من قيمة المحلول وهكذا إذا فإنه عند إضافة الحمض أو الأساس إلى المحلول الموقفي تبقى قيمة p^{H} المحلول الموقفي ثابتة تقريباً .

وبالطريقة السابقة نفسها تعمل المحاليل الموقية كافة .

يمكن حساب تركيز شوارد الهيدروجين في المحلول الموقفي الخلطي كما يلي :

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad (21)$$

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{CO}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = K_a \frac{[\text{Acid}]}{[\text{Salt}]}$$

وبأخذ $(-\log)$ الطرفين نجد :

$$\text{p}^{\text{H}} = \text{p}^{\text{Ka}} - \log \frac{[\text{Acid}]}{[\text{Salt}]} \quad (22)$$

وتعرف العلاقة السابقة بعلاقة هندرسن - هايزلباخ :

٢-٣- أمثلة محلولة :

مثال (١) : احسب p^H المحلول الموقى الناتج عن اضافة (10 ml) من محلول (0,1 M) من حمض الخل إلى (5 ml) من محلول (0,2 M) من خلات الصوديوم علماً بأن ثابت تشرد حمض الخل يساوي $1,8 \cdot 10^{-5}$.

الحل : يجب حساب تركيز حمض الخل وتركيز خلات الصوديوم في الحجم الجديد :

$$N_1 \cdot V_1 = N_2 \cdot V_2$$

$$N_1 \cdot 15 = 0,1 \cdot 10$$

$$N_1 = [CH_3COOH] = \frac{0,1 \times 10}{15} = 0,07$$

وكذلك تركيز خلات الصوديوم في الحجم الجديد يحسب كما يلي :

$$N_2 \cdot 15 = 0,2 \cdot 5$$

$$N_2 = [CH_3COONa] = \frac{0,2 \times 5}{15} = 0,07$$

وبما أن المحلول الموقى المشكل هو حمض ضعيف مع أحد أملاحه لذلك فإننا كي نحسب p^H المحلول نطبق معادلة هندرسن - هايزلباخ رقم (22) .

$$p^H = p^{Ka} - \log \frac{[Acid]}{[Salt]}$$

$$p^H = -\log (1,8 \cdot 10^{-5}) - \log \frac{0,07}{0,07}$$

$$p^H = 4,74 - 0 = 4,74$$

مثال (٢) :

أخذ 250 ml من محلول موق يتألف من حمض الخل وخلات الصوديوم اللذين تركيزهما واحد ويساوي 0,35 M ، ثم أضيف مقدار (30 ml) من محلول 0,1 M من HCl . احسب مقدار تغير p^H المحلول نتيجة هذه الاضافة ؛ علماً بأن ثابت تشرد حمض الخل يساوي $1,8 \cdot 10^{-5}$.

الحل :

١- يجب حساب p^H المحلول قبل الاضافة :

بتطبيق علاقة هندرسن - هايزلباخ :

$$p^H = -\log K_a - \log \frac{[\text{Acid}]}{[\text{Salt}]}$$

$$p^H = -\log (1,8 \cdot 10^{-5}) - \log \frac{0,35}{0,35} = 5 - 0,26 - 0 = 4,74$$

٢- حساب التراكيز الجديدة لمكونات المحلول في الحجم الجديدة ، حيث الحجم الكلي للمحلول يساوي :

$$250 + 30 = 280 \text{ ml}$$

$$N_1 \cdot V_1 = N_2 \cdot V_2$$

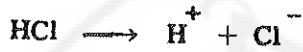
$$N_1 \cdot 280 = 0,35 \cdot 250$$

$$N_1 = [\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COONa}] = \frac{0,35 \times 250}{280} = 0,3125 \text{ M}$$

ويمكن بالطريقة نفسها حساب تركيز حمض كلور الماء :

$$[\text{HCl}] = \frac{0,1 \times 30}{280} = 0,0107 \text{ M}$$

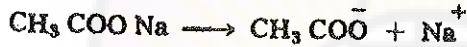
٣- حمض كلور الماء هو حمض قوي بالتالي تشرده كامل :



أي أن تركيز شوارد الهيدروجين يساوي تركيز الحمض الأساسي أي أن :

$$[\text{H}^+] = [\text{Cl}^-] = 0,0107$$

كما أن خلاص الصوديوم تشرده بشكل كامل :



$$[\text{CH}_3 \text{COO}^-] = [\text{Na}^+] = 0,3125$$

وربما أن حمض كلور الماء المضاف سوف يتفاعل مع خلاص الصوديوم كما في المعادلة التالية :



حيث تستهلك كمية من خلاص خلاص الصوديوم تساوي كمية حمض كلور الماء المضافة ، ويتشكل نتيجة لذلك حمض الخل ضعيف التشرده بكمية تساوي كمية حمض كلور الماء المضافة أيضاً . وبالتالي بعد الاضافة تصبح تراكيز المكونات كالتالي :

$$[\text{CH}_3 \text{COO}^-] = 0,3125 - 0,0107 = 0,3018 \text{ M}$$

$$[\text{CH}_3 \text{COOH}] = 0,3125 + 0,0107 = 0,3232 \text{ M}$$

٤ - حساب قيمة الـ p^H الجديدة أي بعد إضافة حمض كلور الماء .

من تطبيق علاقة هندرسن - هازن لباخ التالية :

$$p^H = -\log K_a - \log \frac{[Acid]}{[Salt]}$$

$$p^H = -\log (1,8 \cdot 10^{-5}) - \log \frac{0,3232}{0,3018}$$

$$p^H = 4,74 - 0,03 = 4,71$$

من هنا يلاحظ أن مقدار تغير الـ p^H نتيجة إضافة HCl الى المحلول الموقفي هو :

$$\Delta p^H = 4,74 - 4,71 = 0,03$$

وهو فعلاً تغير طفيف للغاية .

مسائل وتطبيقات

١ - احسب تركيز شوارد الهيدروجين والـ p^H لمحلول حمض الخل تركيزه $(0,1 F)$ مع العلم بأن ثابت تشرّد الحمض $K_a = 1,76 \cdot 10^{-5}$.

٢ - احسب تركيز شوارد الهيدروكسيل وتركيز شوارد الهيدروجين والـ p^H من أجل محلول من هيدروكسيد الأمونيوم تركيزه $0,1 F$ مع العلم بأن ثابت تشرّد هذا الأساس يساوي $K_a = 1,79 \cdot 10^{-5}$.

٣ - احسب تركيز شوارد الهيدروجين وتركيز شوارد الهيدروكسيل والـ p^H لمحلول من خلاات الصوديوم تركيز $0,1 M$ مع العلم بأن ثابت حلقة الملح

الكيمياء التحليلية م-٢

يساوي $K_b = 5,68 \cdot 10^{-10}$.

٤ - احسب كم غراماً من خلاات الصوديوم يجب أن تضاف الى 100 ml من حمض الخل ذي التركيز (0,1 F) لنحصل على محلول يملك p^H قيمتها (4,2) بافتراض أن الحجم يبقى ثابتاً ، علماً بأن ثابت تشرد حمض الخل يساوي $K_a = 1,76 \cdot 10^{-6}$.

٥ - احسب تركيز شوارد الهيدروجين وال p^H من أجل محلول موق محضر من 0,1 مولا من حمض الخل و (0,1) مولا من خلاات الصوديوم مع العلم بأن ثابت تشرد حمض الخل هو $K_a = 1,76 \cdot 10^{-6}$.

٦ - لديك محلول من حمض الكبريت حجمه 1 ليترًا وتركيزه 0,001 M أضيف له مقدار 0,002 مولا من $Pb(NO_3)_2$ الصلب . هل يتشكل راسب من كبريتات الرصاص عند الانحلال الكامل لنترات الرصاصي علماً أن ثابت جداء انحلال كبريتات الرصاص يساوي $1,3 \cdot 10^{-5}$.

٧ - محلول من كلور السترونسيوم $SrCl_2$ حجمه 10 مل وتركيزه 0,001 M أضيف إليه محلول من كبريتات البوتاسيوم K_2SO_4 حجمه 10 مل وتركيزه 0,001 M . فهل يشكل راسب من كبريتات السترونسيوم علماً أن ثابت جداء انحلال $CrSO_4$ يساوي $2,88 \cdot 10^{-7}$.

* * *

الفصل الثاني

المعايرات الحجمية

Volumetric Titrations

سندرس في هذا الفصل الطرائق التحليلية التي تعتمد على المعايرات الحجمية أي على قياس الحجم المستهلك من المادة الكاشفة لتحديد نقطة التكافؤ ، ومنها يتم معرفة التركيب الكمي للمواد المدروسة . وهناك أربعة أنواع من هذه المعايرات .

النوع الاول : معايرات التعديل Neutralization Titrations

وسنقوم بدراسة المفهوم العام لمعايرات التعديل وكذلك بعض النماذج الهامة عن هذه المعايرة .

النوع الثاني : معايرات الأكسدة والارجاع

Oxidation - Reduction Titrations

يتم التعرف على الجمل المؤكسدة والمرجعة وعلى مبدأ طريقة المعايرة القائمة على الأكسدة والارجاع وعلى بعض الامثلة النموذجية حول ذلك .

النوع الثالث : معايرات الترسيب Precipitation Titrations

سندرس مبدأ هذه الطريقة ، مراحل تشكل الراسب ، طرائق الكشف عن نقطة نهاية المعايرة بطريقة الترسيب .

النوع الرابع : معايرات التعقيد Complexometric Titrations .

سيتم التعرف على أهم تفاعلات تشكل المعقدات الخاصة بالمعايرة المعجمية .

١ - معايرات التعديل

Neutralization Titrations

١-١- المفهوم العام لمعايرات التعديل :

تعتمد معايرات التعديل على مراقبة تغير p^H محلولاً يضاف إلى محلول آخر .

$$p^H = -\log [H] \quad (6)$$

حيث يتم رسم العلاقة البيانية ما بين p^H المحلول المماير وحجم محلول الكاشف المضاف . والمنحني الناتج يسمى منحني المعايرة ، ومن هذا المنحني يمكن معرفة حجم المحلول اللازم لتعديل العينة . وبما أن تركيز محلول المادة الكاشفة معلوم وكذلك حجمه أيضاً لذلك يمكن بواسطة قانون المعايرة العام حساب تركيز العينة المراد تحليلها .

ولتوضيح ذلك سوف ندرس بعض نماذج معايرات التعديل .

١-٢ - بعض النماذج عن معايرات التعديل :

أ - معايرة حمض قوي بأساس قوي .

مثال هذا النموذج : معايرة حمض كلور الماء بواسطة هيدروكسيد الصوديوم .

إن حمض كلور الماء حمض قوي أي هو تام التشرد تقريباً ، وكذلك هيدروكسيد الصوديوم أساس قوي ، أي أنه كامل التشرد تقريباً ، لذلك فإن تركيز شوارد الهيدروجين مساوٍ تركيز الحمض وذلك بشرط أن يُغبر عن تركيز الحمض بالنظامية أي بـ N .

$$[H^+] = C_N \quad (7)$$

وبالتالي فإن p^H المحلول يعطى بدلالة تركيز الحمض كما يلي :

$$p^H = -\log C_N \quad (8)$$

وهذه المعادلة صالحة حتى نقطة نهاية المعايرة .

أما بعد نقطة نهاية المعايرة فتحصل على فائض من الأساس ولذلك فإن p^H المحلول سيرتبط بتركيز الأساس ، حيث أن :

$$[H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14} \quad (9)$$

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{[OH^-]} \quad (10)$$

$$p^H = -\log [H^+] = -\log \frac{10^{-14}}{[OH^-]}$$

$$p^H = 14 + \log [OH^-] \quad (11)$$

وبما أن تركيز شوارد الهيدروكسيل للأساس القوي يساوي تركيز هذا الأساس بالنظامية أي :

$$[OH^-] = C_N \quad (12)$$

فإن :

$$p^H = 14 + \log C_N \quad (13)$$

أما في نقطة نهاية المعايرة فانتنا نحصل على ملح لحمض قوي وأساس قوي
أي ملح معتدل وفقاً للمعادلة التالية مثلاً :



وبالتالي فإنه عند نقطة نهاية المعايرة تكون :

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \quad (14)$$

وبتعويض العلاقة (14) في العلاقة (6) نجد

$$\text{p}^{\text{H}} = -\log 10^{-7} = 7$$

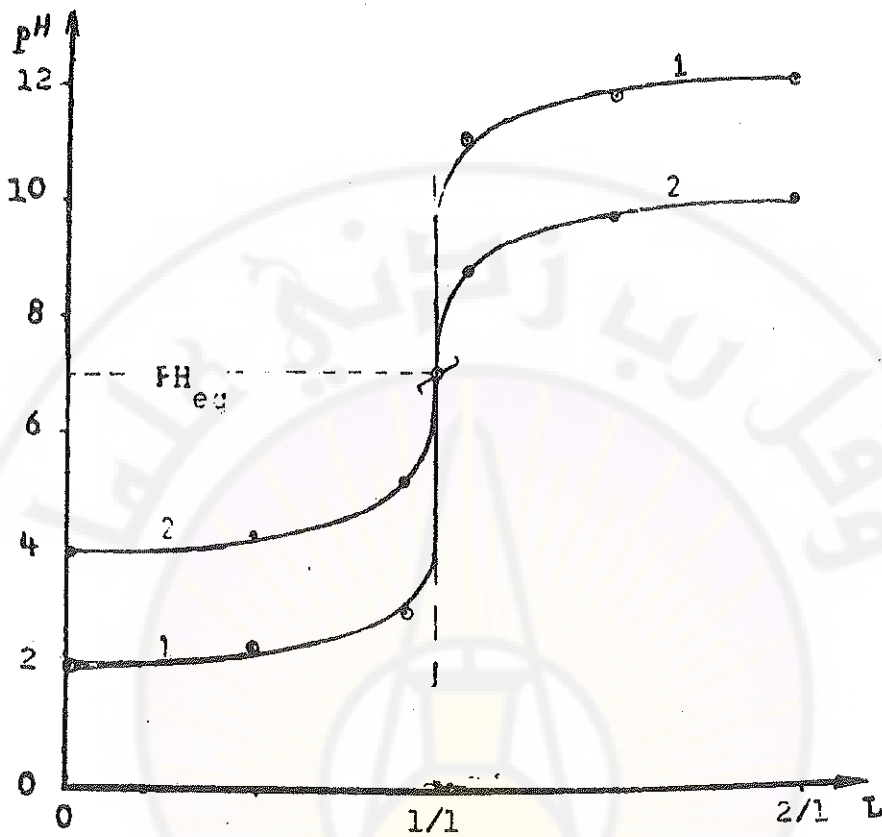
وبين الشكل رقم (١) منحنى المعايرة لحمض كلور الماء بماءات الصوديوم
وتغير الـ p^{H} أثناء المعايرة .

ب - معايرة حمض ضعيف بأساس قوي :

كمثال على ذلك معايرة حمض الخل CH_3COOH بهيدروكسيد الصوديوم
 Na OH ، فمن المعروف أن حمض الخل هو حمض ضعيف أي قليل التشرد، وبالتالي
فإن قيمة p^{H} المحلول ترتبط بثابت التشرد للحمض وتركيزه . ومعادلة التفاعل
الجارية هي :



يلاحظ أن هنالك في بدء المعايرة تغيراً ملحوظاً في قيمة الـ p^{H} ، لاحظ
الشكل رقم (٢) . وهذا التغير ناتج عن اختفاء شوارد الهيدروجين الناتجة عن
حمض الخل (حمض ضعيف التشرد) ونقطة التكافؤ هنا تقع في الوسط الأساسي
(وليس كما في المثال السابق حيث تقع في نقطة التعادل أي عند قيمة $\text{p}^{\text{H}} = 7$) .
والسبب في ذلك أن الملح المتشكل $\text{CH}_3\text{COO Na}$ هو ملح أساسي . أما بعد نقطة

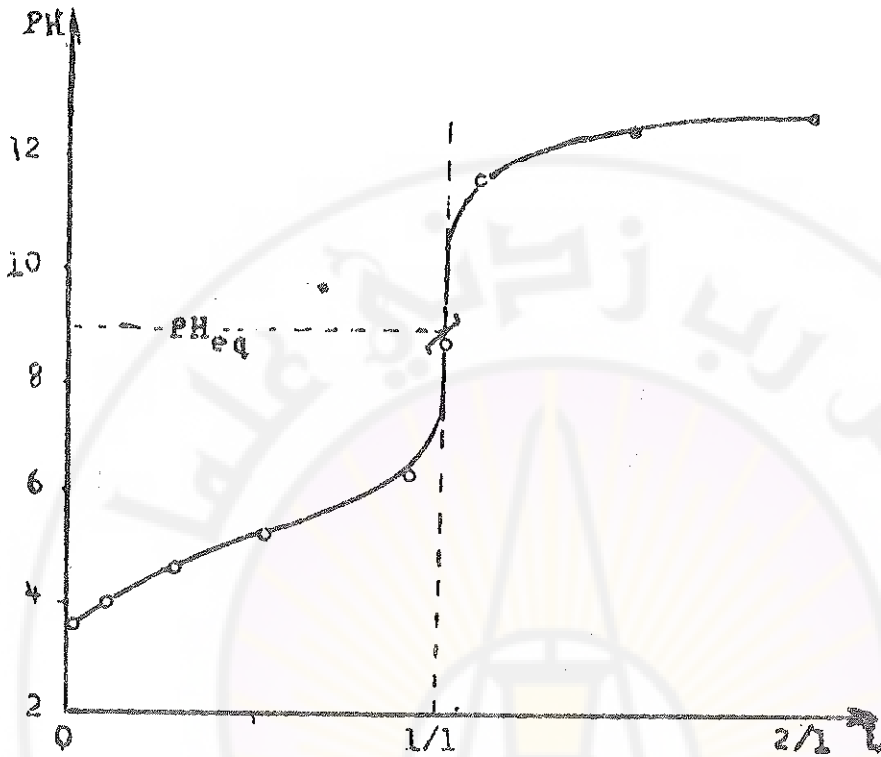


الشكل رقم (١) منحنى المعايرة الـ pH مترية لحلول ماز، من HCl بمعايات الصوديوم .

المنحنى الاول (١) : $C_{HCl} = 1 \cdot 10^{-3} N$

المنحنى الثاني (٢) : $C_{HCl} = 1 \cdot 10^{-4} N$

نهاية المعايرة فان قيمة الـ pH تزداد حتى تصل الى قيمة ثابتة . والشكل رقم (٢) يوضح منحنى المعايرة في هذه الحالة .
وللمقارنة بين منحنى المعايرة السابقين نجد مايلي :

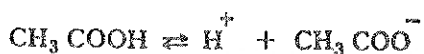


الشكل رقم (٢) منحنى المعايرة الـ pH - مترية لحمض الخل عند معايرته بماءات الصوديوم .

- | | |
|---|--|
| ★ معايرة حمض قوي بأساس قوي | ★ معايرة حمض ضعيف بأساس قوي |
| ١ - في البدايات الأولى من المعايرة هنالك تغير بسيط في قيمة الـ pH | ١ - في البدايات الأولى من المعايرة هنالك تغير ملحوظ في قيمة الـ pH |
| ٢ - القفزة كبيرة عند نقطة التكافؤ | ٢ - القفزة صغيرة عند نقطة التكافؤ |
| ٣ - نهاية المعايرة تحدث عند نقطة التعادل | ٣ - نهاية المعايرة تحدث في الوسط القلوي |

ويمكن الاستفادة من معايرة حمض ضعيف بأساس قوي بالاعتماد على نقطة

منتصف المعايرة ، حيث يمكن في هذه الحالة حساب ثابت التثريد للحمض ، ففي منتصف المعايرة يكون تركيز الحمض مساوياً تركيز شوارده .



وبما أنه عند منتصف المعايرة يكون لدينا

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$$

$$K_a = [\text{H}^+]$$

وبالتالي فإن

$$-\log K_a = -\log [\text{H}^+] \quad \text{وبأخذ } (-\log) \text{ الطرفين}$$

$$pK_a = p^H$$

أي أنه من معرفة قيمة p^H المحلول في نقطة منتصف المعايرة يمكن معرفة قيمة pK_a للحمض .

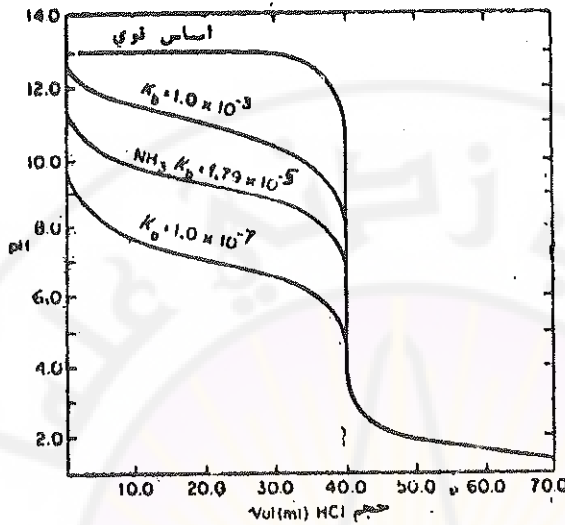
جـ - معايرة أساس ضعيف بحمض قوي

مثال ذلك معايرة هيدروكسيد الأمونيوم بحمض كلور الماء



فقبل بدء المعايرة يكون المحلول قلويًا أي قيمة p^H المحلول أكبر من 7 . وعند بدء المعايرة نجد أن الـ p^H ينخفض بشكل ملحوظ ونقطة التعادل تحدث في الوسط الحمضي لأن كلوريد الأمونيوم المتشكل هو ملح حمضي .

ويوضح الشكل رقم (٣) منحنى المعايرة لهذا النموذج .



الشكل رقم (٣)

منحنيات المعايرة لاسس ضعيفة ذات K_b مختلفة (منحنيات المعايرة محسوبة من اجل معايرة 40 مل من اساس ضعيف تركيزه 0,1 M بوساطة حمض كلور الماء ذي التركيز 0,1 M) .

كذلك يمكن معرفة ثابت التشرّد للاساس الضعيف في نقطة منتصف المعايرة لهذا النموذج



في نقطة منتصف المعايرة يكون :

$$[\text{NH}_4\text{OH}] = [\text{NH}_4^+]$$

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}$$

وبالاختصار نجد

$$K_b = [OH^-]$$

$$K_w = [H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$$

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]}$$

وبتمويض قيمة $[OH^-]$ نجد :

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

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

وبأخذ $(-\log)$ الطرفين نجد :

$$p^H = p^K_w - \log K_b$$

فإنه من معرفة قيمة p^H المحلول في نقطة منتصف المعايرة يمكن حساب قيمة p^K_b للأساس الضعيف .

د - معايرة حمض ضعيف بأساس ضعيف :

مثال ذلك ، معايرة حمض الخل بهيدروكسيد الأمونيوم



في هذه الحالة نجد أن منحنيات المعايرة الناتجة عن التحليل لا تفيد كثيراً

على الرغم من حصول تفاعل التعديل ، والسبب في ذلك هو أن قيمة p^H لا تتغير بشكل كبير ، وذلك بسبب حدوث العملية ولا تكون القفزة في قيمة p^H حادة عند نقطة التكافؤ . لذلك فانه من غير المستحب معايرة حمض ضعيف بأساس ضعيف بهذه الطريقة .

في كل معايرات التعديل هذه غالباً ما يتم استعمال مشعرات مناسبة لذلك ونظراً لأهميتها سندرس المشعرات بشكل مختصر .

١-٢-المشعرات : Indicators

المشعرات هي مواد يتغير لونها تبعاً لتركيز شوارد الهيدروجين أو الهيدروكسيل الموجودة في المحلول .

وهي من حيث تركيبها الكيميائي مركبات عضوية تظهر في المحاليل الالامائية خواص الحموض الضعيفة (المشعرات الحمضية) أو الأسس الضعيفة (المشعرات الأساسية) والخاصة الميزة للمشعرات هي أن جزيئاتها الالامتفككة تملك لوناً ، بينما يكون لشواردها لون آخر .

وبشكل عام تشرد المشعرات التي تستخدم في عمليات التحليل كما يلي :



وثابت التشرد لهذا المشعر يعطى بالعلاقة التالية :

$$K_a = \frac{[H^+] \cdot [I_n^-]}{[HI_n]} \quad (15)$$

إن حالة التوازن هذه للمشعر تتعلق بتركيز شوارد الهيدروجين الموجودة في الوسط . فإذا كان الوسط يتميز بتركيز كبير نسبياً من شوارد الهيدروجين (إضافة

المشعر الى الوسط الحمضي) فان التوازن سينزاح نحو اليسار ، أي في اتجاه ازدياد تركيز الجزيئات غير المتفككة HI_n ولون المحلول عندئذٍ هو لون الجزيء HI_n . أما اذا كان الوسط قلويًا فان التفاعل سينزاح نحو الطرف الايمن أي في اتجاه تشكيل I_n^- ، وبالتالي يصبح لون المحلول بلون الشاردة I_n^- ولقد أظهرت التجارب العملية أنه من أجل رؤية لون إحدى الصيغتين HI_n أو I_n^- يجب أن يكون تركيز إحدى الصيغتين أكبر بعشرات المرات من الصيغة الأخرى ، وهكذا لرؤية الصيغة الحمضية يجب أن يكون :

$$\frac{[HI_n]}{[I_n^-]} = \frac{10}{1} \quad (16)$$

ولرؤية الصيغة الأساسية :

$$\frac{[HI_n]}{[I_n^-]} = \frac{1}{10} \quad (17)$$

وإذا ما عوضنا التراكيز السابقة في علاقة توازن المشعر السابقة (العلاقة 15) نحصل على علاقة بين ثابت توازن وتراكيز شوارد الهيدروجين .

— فمن أجل لون المشعر في الوسط الحمضي : يتم تعويض العلاقة رقم (16) في العلاقة (15) فنجد :

$$K_a = \frac{[H^+]}{10}$$

$$[H^+] = 10 K_a \longrightarrow -\log [H^+] = -\log K_a - \log 10$$

$$p^H = p^K_a - 1 \quad (18)$$

— ومن أجل لون المشعر في الوسط الاساسي: يتم تعويض العلاقة رقم (17) في العلاقة (15) فنجد :

$$K_a = \frac{[H^+] \cdot 10}{1}$$

$$[H^+] = \frac{K_a}{10}$$

$$p^H = p^K_a + 1 \quad (19)$$

وبدمج العلاقتين رقم (18) ورقم (19) مع بعضهما بعضاً نحصل على العلاقة الهامة التالية :

$$p^H = p^K_a \pm 1 \quad (20)$$

وفي هذه العلاقة يمكن ملاحظة أن المشعر يغير لونه في مجال واحدتين من واحدات الـ pH ويتعين مجال هاتين الواحدتين بالاستعانة بقيمة p^K_a .

والجدول رقم (٢) يوضح بعض المشعرات المستخدمة في التحليل كما يتضمن مجال تغير لون المشعر ولونه عند قيم p^H المختلفة الحدية . وفهم من هذا الجدول أنه إذا كان p^H المحلول الحاوي مثلاً على مشعر أزرق بروم الفينول $p^H = 3$ أو أقل يكون المحلول اصفر اللون .

وإذا كان pH المحلول 4,6 أو أكثر يكون المحلول أزرق اللون .

جدول رقم (٢) بعض المشعرات المستخدمة ومجال تغير لونها

المشعر	مجال تغير اللون مع قيمة الـ pH	pK_a
β - دي نيترو فينول	2,2 عديم اللون 4 اصفر	3,69
ازرق بروم الفينول	3 اصفر 4,6 ازرق	4,1
متيل اورانج	3,1 احمر 4,4 اصفر	3,7
احمر الميتيل	4,2 احمر 6,3 اصفر	5,1
عباد الشمس	5 احمر 8,0 ازرق	7,0
ازرق بروم تيمول	6 اصفر 7,6 ازرق	7,1
احمر الفينول	6,8 اصفر 8,4 احمر	7,7
فينول فتالين	8,2 عديم اللون 10 وردي	9,2
تيمول فتالين	9,3 عديم اللون 10,5 ازرق	9,8
اصفر اليزارين	10,2 اصفر 12 بنفسجي	11,6

٢ - معايرة الأكسدة والإرجاع

Oxidation - reduction Titrations

٢-١ - مقدمة :

تقوم طرائق الأكسدة والإرجاع في التحليل الحجمي على استخدام تفاعلات الأكسدة والإرجاع . والمحاليل المستخدمة في هذه الطرائق هي محاليل المؤكسدات أو المرجعات . وقد تعتمد هذه الطرائق على العوامل المؤكسدة مثل : الأكسدة بالبرمنغنات أو باليود أو بثاني كرومات البوتاسيوم ، أو على العوامل المرجعة مثل أملاح الحديدية (مثل ملح مور $Fe SO_4 \cdot (NH_4)_2 SO_4 \cdot 6 H_2O$) ، ثيو كبريتات الصوديوم $Na_2S_2O_3$ وأكسيد الزرنيخي $As_2 O_3$.

تستعمل العوامل المؤكسدة في التحليل الحجمي بطريقتين مختلفتين : الأولى

كمادة عيارية ، والثانية كمادة تساعد على أكسدة مادة أخرى الى حالة تأكسدية أعلى بحيث يمكن اجراء المعايرة باستعمال عامل مرجع مناسب وأمثلة هذه الحالة الأخيرة بيزمونات الصوديوم وثنائي اكسيد الرصاص لأكسدة المنفييز الثنائي الى المنفييز الرباعي .

٢-٢- المعايرة باستخدام برمنغنات البوتاسيوم :

تمد المعايرة ببرمنغنات البوتاسيوم طريقة هامة من طرائق التحليل الحجمي يكون المحلول الرئيسي هو محلول برمنغنات البوتاسيوم $KMnO_4$. ومن المعروف أن شاردة البرمنغنات تستطيع أن تكتسب عددا مختلفاً من الالكترونات وذلك تبعاً للظروف التي يجري فيها تفاعل الأكسدة والإرجاع (وسط التفاعل) .

ومن المعروف أن تفاعل الأكسدة بالبرمنغنات يتم لأغراض تحليلية في وسط حمضي غالباً ولهذا فإن المعادلة الأساسية للمعايرة بالبرمنغنات هي :



والكمون القياسي لهذه الجملة يساوي 1,52 فولطاً . وهو أكبر بكثير من الكمونات القياسية للجمال الأخرى ولهذا تتمتع البرمنغنات في وسط حمضي بخواص مؤكسدة قوية ، وبإمكانها أكسدة الكثير من المواد ، كمثال على ذلك معايرة الحديد الثنائي وفقاً للمعادلة التالية :



وتحسب قيمة المكافئ الغرامي للمؤكسد (أو للمرجع) بتقسيم وزنه

الجزيئي على عدد الالكترونات التي يكتسبها (أو يفقد) في التفاعل الكيميائي المبروس . وبناء على ذلك ، يساوي المكافئ الفرامي لبرمنغنات البوتاسيوم في وسط حمضي :

$$\frac{\text{الوزن الجزيئي لبرمنغنات البوتاسيوم}}{n} = \text{الوزن المكافئ لبرمنغنات البوتاسيوم}$$

حيث n = يمثل تغير رقم الأكسدة .

$$\text{الوزن المكافئ} = \frac{M}{5} = \frac{158,04}{5} = 31,608 \text{ g}$$

وفي المخبر تستعمل البرمنغنات على شكل محاليل مخففة التركيز . وأكثرها استعمالاً محلول البرمنغنات ذو التركيز (0,1 N) . علماً بأنه تستعمل في بعض الحالات محاليل أخرى .

أما في المحاليل القلوية والمستتلة وخفيفة الصبوة فإن التفاعل يسير باتجاه مخالف حيث يترسب ثنائي أكسيد المنغنيز وفقاً للتفاعل التالي :



ويكون الوزن المكافئ في هذه الحالة مساوياً الوزن الجزيئي لبرمنغنات البوتاسيوم مقسوماً على 3 .

أي أن :

$$\text{الوزن المكافئ} = \frac{M}{3} = \frac{158,04}{3} = 52,677$$

كما تعد برمنغنات البوتاسيوم من المواد الهامة التي تستخدم كمادة عيارية ،

وعند استخدامها لا حاجة لاستخدام مشعر في المعايرة ، لأن لون برمنجنات البوتاسيوم هو أحمر بنفسجي وبينما شاردة المنغنيز الثنائية فعديمة اللون ، وهذا يمكن من معرفة نقطة نهاية المعايرة بسهولة فور انقلاب اللون .

وهناك كثير من المعايرات التي يمكن أن تجرى بواسطة محلول البرمنجنات القياسي لتحديد مواد مجهولة التركيز منها :

١ - معايرة الماء الأكسجيني :

يلعب هنا الماء الأكسجيني دور الجسم المرجع وذلك في وسط حمضي وفقاً للتفاعل التالي :



٢ - معايرة ملح مور :

حيث يتم فيه تقدير شوارد الحديد في ملح مور $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ أو $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ حيث يتم تفاعل شاردة الحديد مع شاردة البرمنجنات في وسط حمضي كما يلي :



٣ - معايرة ثاني كرومات البوتاسيوم :

تجرى هذه المعايرة بطريقة غير مباشرة ، إذ تضاف الى المحلول المراد معايرته زيادة من محلول ملح مور معروف التركيز ثم تعاير الزيادة من هذا الملح بواسطة برمنجنات البوتاسيوم .

ينبغي ألا يغيب عن البال هنا أنه يمكن بهذه الطريقة معايرة الكرومات أو

ثاني الكرومات على السواء لأن كليهما يوجد على شكل ثاني الكرومات في وسط حمضي شديد كما في المعادلة التالية :



وبما أن رقم أكسدة الكروم هو + 6 في الكرومات وثاني الكرومات فإن ذلك لا يؤثر في التفاعل الأساسي الذي يحصل والذي يمكن تمثيله بالمعادلة التالية:



تم هذه المعايرة بوضع حجم معين من مطول الكرومات أو ثاني الكرومات في بشر ثم يضاف قليل من حمض الكبريت حتى يصبح اللون برتقالياً . ثم يضاف الى المزيج بعد ذلك حجم معلوم وزائد من مطول ملح مور معروف التركيز ، ثم تعابر هذه الزيادة بواسطة مطول معاير من البرمنغنات .

٢-٣ - المعايرة باليود :

يستخدم اليود بالإضافة الى البرمنغنات على نطاق واسع كمادة مؤكسدة في التحليل الحجمي المعتمد على تفاعلات الأكسدة والإرجاع وذلك وفقاً للتفاعل التالي :



وواضح من هذه المعادلة أن كل ذرة من اليود تضم إلكترون واحد وبالتالي، فإن مكافئ اليود يساوي وزنه الذري ويساوي 126,90 .

إن الكمون القياسي للجملة $I_2 / 2I^{-}$ أصفر بكثير من الكمون القياسي للجملة MnO_4^{-} / Mn^{2+} وهو يبلغ 0,53 فولتاً . ولهذا السبب ، يؤكسد اليود

عدداً من المرجحات أقل بكثير بالمقارنة مع البرمنغانات (في وسط حمضي) .
 إن التفاعل المذكور سابقاً عكوس ، ويتميز اتجاهه بالشروط التي يجري فيها التفاعل . كما تظهر لدى اليود خواص مؤكسدة في الأوساط القريبة من الأوساط المحايدة ، وعلى العكس من ذلك فإن أغلبية المؤكسدات تؤكسد الأيون I^- إلى يود في وسط حمضي . ففي المحاليل الحمضية ، وبخاصة تحت تأثير الضوء ، تتأكسد اليوديدات حتى بأكسجين الهواء ، الأمر الذي يسبب غالباً حدوث أضرار كبيرة .

ولا بد من الإشارة إلى أن شوارد I^- واليود الحر على حد سواء قد تتأكسد في الظروف المناسبة متحولة إلى درجات أكسدة أعلى . ففي وسط قلوي مثلاً يتأكسد اليود ذاتياً إلى IO_3^- بسهولة .

ومن المعروف عن اليود أنه ضعيف الانحلال في الماء حيث المحلول المشبع منه يصل إلى حدود 0.03% يوداً . وهذا التركيز غير كاف لإجراء غالبية القياسات في التحليل الحجمي . ولهذا فإنه لتحضير محلول قياسي من اليود يتم حله في محلول من يوديد البوتاسيوم حيث يوافق عملية الذوبان تشكل معقد I_3^- كما في المعادلة التالية :



ولهذا فإن محاليل اليود المستعملة للمعايرة تحتوي على KI دوماً . ولهذا فإنه عندما نريد تحضير محلول ذي تركيز معين من اليود فنحضر باديء الأمر محلولاً مركزاً من KI_3 ثم نمدده حسب اللزوم .

تميز محاليل اليود (أي محاليل الشاردة I_3^-) بلون أسمر قائم ويصبح هذا اللون أصفر في المحاليل الممددة ، ما يدل على إمكان الاستفادة من ظهور

هذا اللون أو اختفائه كمشر في معايرات اليود . ولكن اذا وجدت أي ملادة أخرى ملونة أو حصل أي تمكر في المطول فإن كشف اللون الأصفر ينو صيا .

ولهذا السبب فإنه يستعمل مشر مطبوخ النشاء الذي يتصف بأنه يعطي لونا أزرق بوجود اليود وتعود هذه الزرقة الى امتزاز اليود على سطح جيبات النشاء بطبقة سماكتها جزيء أو جزيئان ، كما يمكن إزالة اللون الأزرق بالتسخين الى الدرجة ٧٠° م .

وهناك تطبيقات كثيرة لمعايرة اليود نذكر منها : معايرة الكبريت ، معايرة الزرنيخ أو الاتيموان ، معايرة المسحوق القاصر وماء جافيل . . . الخ .

١ - معايرة الكبريت :

تتأكسد هذه الشاردة بسهولة بواسطة اليود كما في المعادلة التالية :



والمشبر المستخدم هو مطبوخ النشاء .

٢ - معايرة الزرنيخ أو الاتيموان :

تعتمد هذه المعايرة على تحويل محتوى العينة من الزرنيخ أو الاتيموان الى التكافؤ الثلاثي ثم استعمال اليود في أكسدة العنصر من الحالة + 3 الى الحالة + 5 .

٣ - معايرة المسحوق القاصر وماء جافيل :

لا توجد صيغة معينة تماما للملح القاصر ، فإذا كانت هذه المادة عالية المحتوى من الكلور قاربت صيغته $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ وإذا كان محتواها قليلا فإن

الصيغة تقترب من $\text{CaCl}(\text{OCl})$ أي $\text{Ca} \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{OCl} \end{array}$. وفي كلتا الحالتين فإن

الجزء الثعال من هذه المادة هو شاردة الهيبوكلوريت .

كما أن جزءاً فقط من الكلور الذي تحويه الصيغة متوافر لأغراض الأكسدة، ويدعى هذا الجزء (الكلور للتوفر) ، ويعين هذا الجزء بمعالجة المسحوق القاصر بحض الخل ويوريد البوتاسيوم ، ويعاير اليود المتحرر بهذه العملية بحلول ثيوكبريتات الصوديوم ، والمشر المستخدم هو مطبوخ النشاء .



أما ماء جافيل فصيفته NaOCl الناتج من امرار غاز الكلور في محلول ماءات الصوديوم أو البوتاسيوم :



والجزء الثعال فيه هو شاردة الهيبوكلوريت OCI^- ، التي يمكن تعيينها بالطريقة نفسها التي يتم فيها تعيين المسحوق القاصر سابقة الذكر .

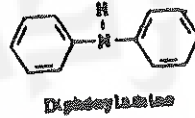
٢ - ٤ - طرائق أخرى للمعايرة بالأكسدة والارجاع :

١ - المعايرة بثاني كرومات البوتاسيوم :

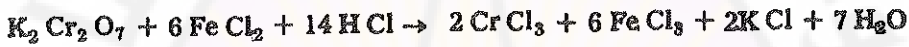
يمكن استخدام ثاني كرومات البوتاسيوم $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ كمادة مؤكسدة في تقدير المرمجات بالطريقة الحجمية . وتسمى الطريقة التي تعتمد على استعمال هذه المادة المؤكسدة المعايرة بالكرومات .

وتتميز ثاني كرومات عن غيرها من المؤكسدات بدرجة ثباتها العالية . وهي لا تؤكسد شوائب المواد المضوية ، كما هو الحال عند البرمنغنات ، ولا يتغير تركيز محاليلها لفترة طويلة جداً .

كما تعين نقطة نهاية المعايرة بثاني الكرومات بواسطة مشعر يدعى ثنائي فينيل أمين وهذا المشعر يلون المطول بلون أزرق في حال وجود ولو فائض ضئيل من ثاني الكرومات ، والصيغة العامة للمشعر هي :



وكمثال على هذه المعايرة هو تقدير الحديد ، باستخدام ثاني كرومات البوتاسيوم وذلك حسب المعادلة التالية :



٢ - المعايرة بواسطة ثيوكبريتات الصوديوم :

تستعمل ثيوكبريتات الصوديوم $Na_2S_2O_3$ من أجل معايرة اليود الموجود إما بشكل كمية زائدة من محلول قياسي من اليود ، أو بشكل يود متحرر من يوديد البوتاسيوم بواسطة عامل مؤكسد ، حيث تتفاعل ثيوكبريتات الصوديوم مع اليود الحر كما يلي :



وبالتالي فإن الوزن المكافئ لثيوكبريتات الصوديوم يساوي :

$$\frac{\text{الوزن الجزيئي لـ } Na_2 S_2 O_3 \cdot 5 H_2 O}{1} = 248,206$$

وعلى الرغم من إمكان الحصول على هذا الملح بحالة نقية إلا أنه لا يستعمل مطلقاً كمادة قياسية أولية لأن ماء تبلوره مرتبط بشكل غير وثيق ويمكن أن ينطلق ويتطاير .

ويكون محلول هذا الملح في ماء نقي خالٍ من ثنائي أكسيد الكربون مستقرًا . أما بوجود ثاني أكسيد الكربون فيحدث تفكك بطيء يؤدي إلى توضع الكبريت :



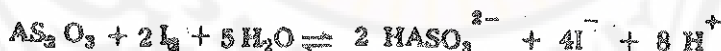
وكذلك يحدث التفكك التلقائي في جو النرفة ويتشكل نتيجة ذلك الكبريت الذي يتأكسد بسرعة إلى كبريتات .

٢ - الحايمة بوساطة أكسيد الزرنيخي :

إن أكسيد الزرنيخي مادة قياسية أولية تستعمل كاملاً مرجع مع محاليل قياسية من الهيدروكسيد وكلوريد الصوديوم وبرومات البوتاسيوم .

تذاب هذه المادة في زيادة طفيفة من محلول مائات الصوديوم الذي يمدد عندئذ أو يجعل خفيف الحموضة بوساطة حمض كلور الماء أو يكون القلوي غير ثابت ، حيث تتأكسد الزرنيخات ببطء في الهواء إلى زرنيخات ، إلا أن الاعتدال أو الحموضة الخفيفة يبقيان تركيز محاليل هذه المادة ثابتاً لمدة طويلة من الزمن .

يكون التفاعل بين اليود والزرنيخ عكوساً ويمكن كتابته على الشكل التالي :



ويجب عند تفسير قيمة الـ pH أن نضع في الحسبان توازنات أخرى ، ففي الوسط الحمضي ينزاح التوازن نحو اليسار ، ويمكن بالحقيقة تعيين الزرنيخ القضيائي بوساطة تحرير اليود من اليوديد . حيث يكون التفاعل كيمياً في حموضة تساوي (2N) ، ولكن المألوف في وسط يتراوح ما بين 4N—6N للحصول على تفاعل تام وفي وقت معقول .

هذا ويمكن تمثيل المعادلة العامة كما يلي :



وهكذا فإن الوزن المكافئ في هذه الحالة يساوي :

$$\frac{\text{الوزن الجزيئي لـ } As_2O_3}{n} = \text{الوزن المكافئ}$$

$$\text{الوزن المكافئ} = \frac{M}{4} = 49,455$$

مثال تطبيقي :

لتقدير تركيز محلول من البرمنغنات ، أخذت وزنة قدرها 1,624 غ من اكسالات الامونيوم النقية $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$. وحلت في دورق مجمي سعة 250 مل ، ولقد لزم لمعايرة 25 مل من هذا المحلول 23,85 مل من محلول برمنغنات البوتاسيوم المذكورة . احسب تركيز محلول البرمنغنات .

الحل :

كل 250 مل من المحلول يحتوي 1,654 غ من اكسالات الامونيوم النقية .
كل 1000 مل من المحلول يحتوي x غ من اكسالات الامونيوم النقية .

$$x = \frac{1000 \times 1,654}{250} = 6,616 \text{ g/L}$$

ومن تعريف النظامية والتي تعطى في العلاقة التالية :

$$\text{الوزن المكافئ} = \frac{\text{وزن المادة المنحلة في (l) ليتر}}{\text{النظامية}}$$

بالتالي

$$N = \frac{6,616}{71,08} = 0,093$$

إذا نظامية اكسالات الامونيوم تساوي 0,093 N .

اما نظامية محلول برمنغنات البوتاسيوم فيحسب اعتماداً على العلاقة التالية:

$$N_1 \cdot V_1 = N_2 \cdot V_2$$

حيث الدليل (1) يمثل اكسالات الامونيوم .

هو الدليل (2) يمثل برمنغنات البوتاسيوم .

وبالتعويض في العلاقة السابقة نجد :

$$0,093 \times = N_2 \times 23,85$$

$$N_2 = \frac{0,093 \times 25}{23,85} = 0,0976$$

إذا تركيز برمنغنات البوتاسيوم يساوي 0,0976 N .

* * *

٣ - معايرات الترسيب

Precipitation Titrations

٣-١ - المفهوم العام لمعايرات الترسيب :

إن معايرات الترسيب هي من المعايرات الهامة في التحليل ، حيث يحدث الترسيب عندما تتحد العينة المدروسة مع الكاشف المستخدم . والطريقة المفضلة لحدوث الترسيب هو على درجة منخفضة جداً من فوق الاشباع أي يجب أن لا تشكل مناطق فوق مشبعة غير متجانسة . ونسعى هذه الطريقة بالترسيب المتجانس ، وهي تتم إما بالتحريك السريع للعينة أو بإضافة الكاشف ببطء ولكن ورغم ذلك يمكن أن تحدث مناطق فوق اشباع ، وأفضل طريقة لتفادي ذلك هي أن يولد الكاشف المرسب ببطء عن طريق تفاعلات معينة . وبهذا يمكن استخدام تفاعلات الترسيب في المعايرات الحجمية .

والفرق بين معايرات الترسيب وغيرها من طرائق المعايرات الحجمية هو أن الراسب يتشكل أثناء المعايرة ، لذلك لا بد من أن يكون تشكله استوياً (بنسب تفاعل محددة) وهو أحد المتطلبات الهامة في معايرات الترسيب . وبما أن الراسب غير معزول فإن هذا يعني أن هناك أخطاء كثيرة ستحصل نظراً إلى أن للراسب طبيعة ادمصاصية وبخاصة تجاه الكاشف المستخدم . وبالتالي فإن هناك صعوبة في تحديد نقطة نهاية المعايرة ولذلك تضاف بعض المواد التي تقلل من عملية ادمصاص المادة الكاشفة على المادة المرسبة .

وقبل البدء في معرفة طرائق الكشف عن نقطة نهاية المعايرة بطريقة الترسيب

لا بد من معرفة مراحل تشكل الراسب حتى يمكن معرفة المشكلات التي يمكن أن تحدث أثناء التحليل .

٢-٢-٢ - مراحل تشكل الراسب :

عند معايرة عينة ما وتكون تحتوي على شوارد الكلوريد بمادة مرسبة (كائنات) هي شوارد الفضة يتشكل راسب من كلوريد الفضة وذلك وفقاً للمراحل التالية :

أ - مرحلة الإشباع : تحدث هذه المرحلة عندما تكون كمية الملح المنحل في المحلول أعظمية في الشروط المختارة من ضغط ودرجة حرارة

ب - مرحلة فوق الإشباع : وهي تحدث عندما تكون كمية الملح المنحل في المينة المدروسة أكبر من تلك التي تحددها علاقة التوازن وهذه المرحلة هي الخطوة الأولى من الترسيب وهي حالة انتقالية .

ج - مرحلة تشكل النويات :

وهي الخطوة الأولى التي يتم فيها التحول من حالة فوق الإشباع الى حالة الإشباع وهي تؤدي الى تشكل جسيمات راسبة صغيرة قادرة على النمو تلقائياً لتشكل الطور الصلب المترسب . وفي معظم الأحيان تتشكل هذه المرحلة عن طريق زرعها في المحلول ، ويتم ذلك بإضافة بعض المواد الصلبة الى المحلول التي تكون عندئذ مراكز لتشكل النويات المطلوبة .

د - مرحلة النمو البلوري :

في هذه المرحلة تنمو البلورات نتيجة ترسب الجزيئات فوق بعضها بعضاً .

٢-٢ - طرائق الكشف من نقطة نهاية المعايرة بطريقة الترسيب :

هناك ثلاث طرائق معروفة للكشف عن نقطة نهاية المعايرة بطريقة الترسيب وهي طريقة فاجان Vajan وطريقة فولهارد Volhard وطريقة مور Mohr . وهذه الطرائق تستخدم للكشف عن نقطة نهاية معايرات الهاليدات بواسطة شاردة الفضة وتعتمد طرائق الكشف هذه على تشكل بعض الألوان في المطول ومنفرس كلاً من الطرائق السابقة على حده .

١ - طريقة فاجان Vajan :

تعتمد هذه الطريقة على ظهور اللون أو اختفائه على سطح الراسب المتشكل ويثم فيها ادخال المشعر على سطح الراسب . فالمشعر المستخدم يتحدد كذا في المعادلة التالية :



وعلى ذلك فإن ميل التوازن يتحدد من قيمة pH المحلول . وتدرس كمثال على هذه الطريقة معايرة كلوريد الصوديوم بواسطة قترات الفضة معروفة العيار فمعادلة التفاعل هي :

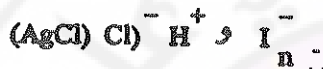


والمشعر المستخدم هو مشعر الفلورسئين ، الذي يتلون باللون الأصفر طالما أنه موجود بشكل شرسية ولم يمتص على سطح الراسب .

فإنهاء المعايرة وقبل نقطة نهايتها يوجد في المحلول فائض من شوارد الكلوريد التي تدمص على سطح الراسب ويمكن تمثيل ذلك بالشكل التالي :



وعلى هذا الراسب تدمص أيضاً شوارد الهيدروجين الناتجة عن تفكك المشعر وبالتالي فإن شربة مشعر الفلوريسين تبقى في المحلول على شكل In^- وتضفي عليه لونا أصفر :



وعند تحكي نقطة نهاية المعايرة يتواجد في المحلول فائض من شوارد الفضة والتي تدمص على سطح الراسب كما يلي :



تغطي هذا الراسب تدمص أيضاً شربة المشعر ، فيكون لدينا في وعاء المعايرة مايلي :



وبالتالي يتلون المحلول باللون الأحمر الذي هو لون المشعر غير المتشرد ، وهذا يدل على نقطة نهاية المعايرة .

يلاحظ مما سبق أن الادمصاص هو الشيء الأساسي في هذه المعايرة ، لذلك يجب أن تكون دقائق الراسب صغيرة وبحالة تبعثر أيضاً لهذا يضاف الديكسترين في هذه المعايرة ، إذ أنه يؤدي إلى إضعاف كتل الراسب على بعضه ، كما يؤدي إلى تهضيم الراسب ، كذلك فإن المشعر يجب أن يدمص على الراسب بشكل

قوي ، كما أن قيمة pH المحلول يجب مراقبتها ، فأي تغير في حالة توازن المشعر نتيجة تغير pH المحلول يؤدي الى تغير في حالة ادمصاصه .

٢ - طريقة فولهارد Volhard :

تم في هذه الطريقة معايرة تترات الفضة بواسطة محلول قياسي من ثيوسيانات البوتاسيوم والمشعر المستخدم هو شوارد الحديد (Fe^{3+}) .

وعلى هذا الأساس فإن المادة المجهولة هي شوارد الفضة والمادة الكاشفة هي شوارد الثيوسيانات وبالتالي فإن التفاعل الجاري قبل نقطة نهاية المعايرة هو :



ولكن بعد نقطة نهاية المعايرة تتحد شوارد الحديد مع شوارد الثيوسيانات لتعطي مقدماً من ثيوسيانات الحديد ذي اللون الأحمر :



وتكفي هنا كمية قليلة جداً من المشعر للكشف عن نقطة نهاية المعايرة حيث أن لون المقدّم الناتج أحمر غامق وكثيف .

كما يمكن في هذه الطريقة معايرة الهاليدات وذلك بالطريقة غير المباشرة، ويتم ذلك بإضافة كمية زائدة ومعروفة الحجم من محلول قياسي من تترات الفضة الى محلول العينة المراد تحليلها والتي تحتوي على الهاليدات ، ثم يعاير محلول تترات الفضة القياسي المتبقي في المحلول بمحلول قياسي من الثيوسيانات باستعمال مشعر الحديد الثلاثي .

ولكن في حالة المعايرة بالطريقة غير المباشرة هذه يجب النظر الى ثوابت

جاء الانحلال لهاليدات الفضة ومقارنتها مع جاء انحلال ثيوسيانات الفضة :

المح	K_{sp}
AgSCN	$1 \cdot 10^{-12}$
AgCl	$1,8 \cdot 10^{-10}$
AgBr	$5,2 \cdot 10^{-13}$
AgI	$8,3 \cdot 10^{-17}$

يلاحظ من الجدول السابق أن ثابت جاء انحلال كلوريد الفضة أكبر ما يمكن ، وبالتالي فإن انحلاله أكبر ما يمكن . ولذلك فإنه عند معايرة شوارد الكلوريد بالطريقة غير المباشرة فإن غساً من راسب AgCl سيحل ليشكل راسباً من AgSCN وذلك عند معايرة الفائض الموجود من قرات الفضة بواسطة شاردة الثيوسيانات . ولكن هذه الحالة لا تحدث عند معايرة شوارد البروميد واليوديد التي هي أقل انحلالية من ملح AgSCN . ولتفادي الخطأ المحتمل ظهوره في حالة معايرة شوارد الكلوريد وفقاً لهذه الطريقة يتم استخدام إحدى الطرائق

الطريقة الأولى :

ويتم فيها ترشيح الراسب AgCl للتخلص منه ، وبما أنه يوجد فائض من قرات الفضة فإنه يمكن معايرتها بواسطة محلول ثيوسيانات البوتاسيوم .

الطريقة الثانية :

تتم فيها إضافة تروبنزن الى المحلول الحاوي على فائض من $AgNO_3$ والراسب AgCl . ويؤدي ذلك الى تغليف الراسب بطبقة من التروبنزن تمزجها

عملياً من المحلول ، ولذلك يمكن معايرة المحلول وكأن الراسب غير موجود .
الطريقة الثالثة :

يتم استعمال قايض كبير من شوارد الحديد الثلاثي وتركيز يقارب (0,7 M) .
ففي هذه الحالة نجد أن شاردة SCN^- في تنافس على التفاعلين التاليين :

١ - إذابة كلوريد الفضة لتشكيل راسب ثيوسيانات الفضة .

٢ - تشكيل معقد مع شوارد الحديد الثلاثية .

وبما أن تركيز Fe^{3+} كبير في المحلول فإن التفاعل الثاني يصبح هو الأقوى .

٢ - طريقة مور Monr :

يمكن في هذه الطريقة تمييز الهاليدات كيمياً باستخدام كاشف تترات الفضة
بوجود مشعر كرومات البوتاسيوم .

يحدث أثناء هذه المعايرة وحتى نقطة ما قبل نهايتها التفاعل التالي :



أما بعد نقطة نهاية المعايرة فتتفاعل شوارد الكرومات مع الفائض المضاف من
تترات الفضة لتعطي كرومات الفضة ذات اللون الأحمر :



كما أن ثوابت جداء الانحلال للملحين السابقين :

$$K_{sp}(AgCl) = 1,8 \times 10^{-10}$$

الكيمياء التحليلية م - ٥

$$K_{sp} (Ag_2CrO_4) = 1,1 \times 10^{-12}$$

والمشكلة في هذه الطريقة هي أن الألوان التي تحدد نقطة نهاية المعايرة ، فشوارد الكرومات صفراء وراسب $AgCl$ أبيض وراسب كرومات الفضة أحمر . والتمييز بين هذه الألوان ليس سهلاً عند نقطة نهاية المعايرة ، وكذلك فإن هذه الطريقة لا تستخدم من أجل تحديد اليوديد لأن يوديد الفضة ذو لون أصفر وتستخدم هذه الطريقة من أجل معايرة شوارد الكلوريد والبروميد بدقة لا بأس بها .

تمرين : تمت معايرة عينة من محلول نترات الفضة حجمها (40 ml) وتركيزها (0,1 M) بوساطة محلول قياسي من كلوريد الصوديوم تركيزه (0,1 M) .

احسب تركيز شوارد الكلوريد والفضة في كل مرحلة من المراحل التالية :

- ١- قبل بدء المعايرة .
 - ٢- عند الوصول الى نقطة 25% من المعايرة .
 - ٣- عند الوصول الى نقطة التكافؤ أي الى نقطة 100% من المعايرة .
 - ٤- عند إضافة كمية زائدة من كلوريد الصوديوم هي 10 ml .
- وذلك مع العلم بأن ثابت جداء انحلال كلوريد الفضة هو $K_{sp} = 1,8 \times 10^{-10}$.

الحل :

١- قبل بدء المعايرة :

توجد في المحلول شوارد الفضة وشوارد النترات فقط وبالتالي يكون لدينا :

$$[Ag^+] = 0,1 M$$

وبما أنه تضاف أي كمية من كلوريد الصوديوم فإن :

$$[Cl^-] = 0$$

٢ - عند الوصول الى 25% من المعايرة :
من معادلة التفاعل الجزيئية :



يكون قد أضيف 10 ml من محلول NaCl الى محلول نترات الفضة .
ومن تعريف الجزيئية :

$$M = \frac{\text{عدد الجزيئات الغرامية}}{\text{عدد اللترات}} = \frac{\text{عدد المولات}}{\text{عدد اللترات}} = \frac{\text{عدد الميلي مولات}}{\text{عدد الميلي لترات}}$$

فإن عدد الميلي مولات من Ag^+ قبل بدء المعايرة هو : $40 \times 0.1 = 4$ ميلي مولات . وعدد الميلي مولات المضافة من الكلوريد هو : $10 \times 0.1 = 1$ ميلي مولات .
وبما أن كل مول من Ag^+ يتفاعل مع مول من Cl^- فإن عدد ميلي مولات المتبقية من Ag^+ بعد إضافة 10 مل من Cl^- هي :

$$4 - 1 = 3 \text{ m.Mol}$$

وبما أن الحجم الكلي للمحلول أصبح 50 ml فإن تركيز شوارد الفضة هو :

$$[Ag^+] = \frac{3}{50} = 0.06 \text{ M}$$

وبغض النظر عن تأثير الشاردة المشتركة (حيث أن في المحلول بعض شوارد الفضة

النتيجة عن AgCl) أي بإهمالها نجد بتطبيق قانون جداء الانحلال :

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

$$1,8 \times 10^{-10} = 0,08 \cdot [\text{Cl}^-]$$

$$[\text{Cl}^-] = 3 \cdot 10^{-9} \text{ M}$$

٣ - عند الوصول الى نقطة التكافؤ :

أي عند إضافة (40 ml) من محلول كلوريد الصوديوم الى محلول تترات الفضة . في نقطة التكافؤ يكون تركيز شوارد الفضة مساوياً الى تركيز شوارد الكلوريد، وبافتراض أن هذا التركيز يساوي S يكون :

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = S$$

ومن ثابت جداء الانحلال يمكن حساب تركيز شاردتي Cl^- و Ag^+ :

$$K_{sp} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = S \cdot S = S^2 = 1,8 \cdot 10^{-10}$$

$$S = [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = 1,34 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

٤ - عند إضافة كمية فائضة من كلوريد الصوديوم هي 10 ml يكون

لدينا :

عدد ميلي مولات Cl^- الكلية المضافة : $5 = 50 \times 0,1$ ميلي مولات
عدد ميلي مولات Ag^+ الكلية المضافة : $4 = 40 \times 0,1$ ميلي مولات

وبما أن كل مول من Ag^+ يتفاعل مع مول واحد من Cl^- فإن عدد الميلي مولات الفائضة من Cl^- هي:

$$5 - 4 = 1 \text{ mmol}$$

وبالتالي يمكن حساب تركيز شاردة الكلوريد علماً بأن الحجم الكلي للمحلول أصبح:

$$40 + 50 = 90 \text{ ml}$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{1}{90} = 0,0111 \text{ M}$$

وبتطبيق علاقة ثابت جداء الانحلال يمكن حساب تركيز شوارد الفضة في المحلول:

$$K_{sp} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = 1,8 \cdot 10^{-10}$$

$$[\text{Ag}^+] \cdot 0,0111 = 1,8 \cdot 10^{-10}$$

$$[\text{Ag}^+] = 1,62 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

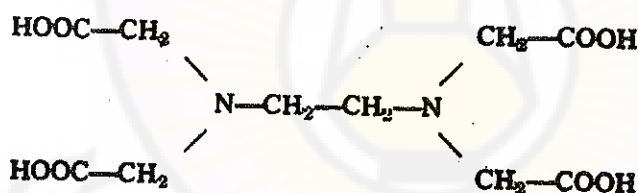
* * *

٤ - معايرات التعقيد Complexometric Titrations :

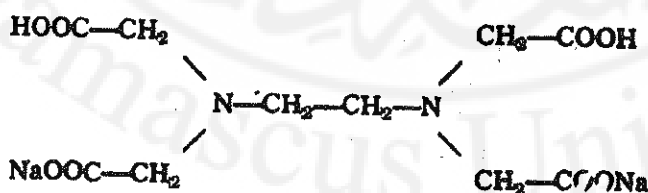
٤ - ١ - الأسس النظرية لمعايرات التعقيد :

تستخدم في مخابر المصانع ومخابر الأبحاث العلمية طرائق المعايرة بالمعقدات على نطاق واسع وتقوم هذه الطرائق على استخدام تفاعلات ينجم عنها تشكل مركبات معقدة من الكاتيونات والمعقدات .

والمعقدات هي مشتقات الأحماض أمينو بولي الكربونيك (أمينو المتعددة الكربوكسيل) وأكثرها استعمالاً هو إيتلين ثنائي أمين رباعي حمض الخل (إيتلين دي أمين تترأستيك أسيد) والذي يرمز له بـ EDTA والمعروف باسم الكومبلكسون وله الصيغة الحمضية التالية (صيغة الحمض الحر) :



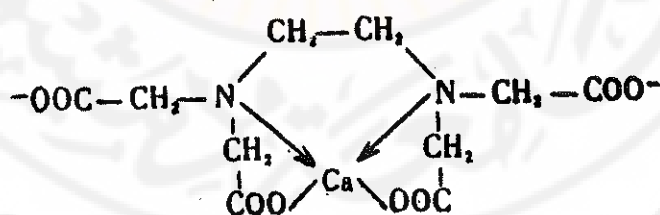
ويستخدم عملياً الملح الصوديومي ثنائي الاستبدال لهذا الحمض ، وهو يعرف في المراجع التحليلية تحت اسم المعقد III أو التريلون B . وتمثل صيغته البنوية على الشكل التالي :



ويحتوي هذا المركب ، الى جانب المجموعات الكربوكسيلية (COOH -) على الآزوت الأميني $N \equiv$ أيضاً . ولهذا فهو يعد في آن واحد حمضاً يستطيع إعطاء أملاح كاتيونات مختلفة ، ومادة تستطيع تكوين المعقدات . ويتفاعل الـ EDTA مع الكثير من الكاتيونات مكوناً ما يسمى الأملاح المعقدة داخلياً .

تتكون الأملاح المعقدة داخلياً مع الـ EDTA إما من جراء استبدال بذرات الهيدروجين الفعالة في المجموعات الكربوكسيلية أيونات المعدن المكون للمعقد والذي يتحد مع هذه المجموعات بواسطة التكافؤات الرئيسة ، أو من جراء التفاعل مع ذرات الآزوت القادرة على الارتباط مع شوارد المعدن بواسطة الروابط التساندية .

وإن أكثر خواص المعقدات أهمية واستخداماً في التحليل هي قدرتها على تكوين أملاح معقدة داخلياً مع شوارد المعادن القلوية الأرضية كالمغنيزيوم والكالسيوم والباريوم التي من الصعب أو المستحيل ، كما هو معروف ، تحويلها الى مركبات معقدة بوسائل أخرى ويمكن تمثيل بناء الملح المعقد داخلياً للكالسيوم بالصيغة التالية :



حيث ترمز الخطوط الى التكافؤات الرئيسية بينما تمثل الأسهم الرابطة التساندية . والمعقدات المتكونة عن اتحاد المعقدات مع غالبية كاتيونات المعادن ثابتة جداً .

٤-٢ - المعايرة بواسطة المعقدات :

تستعمل خواص المعقدات فيما سبق من أجل معايرة الكثير من الشوارد الموجبة والسالبة حيث تطبق لهذا الغرض طريقتا المعايرة المباشرة والعكسية كما تطبق طرائق أخرى .

١ - طريقة المعايرة المباشرة :

تجرى المعايرة بمحلول قياسي من الـ EDTA عند قيمة معينة لـ pH . ويتم تعيين نقطة نهاية المعايرة بواسطة مشعرات كالموركسيد والكروم الحمضي الأسود والاريوكروم الأسود T وغيرهما .

وهذه المشعرات هي أصبغة عضوية تشكل مع الكاتيونات مركبات ملونة . حيث يتمكنك تدريجياً مثل هذا المركب الملون عند معايرته بالمعقد (EDTA) وذلك من جراء اتحاد الشوارد الموجبة مع المعقد (EDTA) وتكوين مركب جديد معقد داخلياً أكثر ثباتاً . وعند نقطة التكافؤ يزول اللون الأول للمركب (المتكون من المشعر والكاتيون المدروس) ويظهر اللون الخاص بالمشعر .

٢ - طريقة المعايرة العكسية :

يضاف الى المحلول المدروس حجم معلوم من المحلول القياسي لـ EDTA وبكمية فائضة ثم يعاير الفائض منه بمحلول قياسي من ملح الزنك وذلك في وجود المشعر .

٤ - ٢ - مشعرات المعايرة بالتحديد :

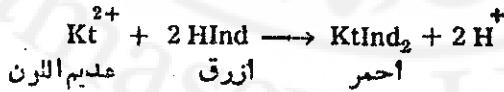
تكوّن بعض الأصبغة العضوية مع كاتيونات المعادن معقدات ملونة أقل ثباتاً من المعقدات المتكونة مع المعقدات التي تحضر من المحاليل القياسية . أي تحدد نقطة نهاية المعايرة عادة بإضافة مشعر يعطي لوناً معيناً مع الشاردة المعدنية التي تجري معايرتها ولكنه يعود الى لونه الأصلي عندما تزال جميع شوارد المعدن بتشكيلها معقداً مع الـ EDTA . ومن الهام بالطبع ألا يشكل المشعر المستعمل مع الـ EDTA معقداً أقوى من الذي يشكله المعدن ، لأنه في هذه الحالة لا يمكن تسيين نقطة نهاية المعايرة .

وتستخدم المركبات العضوية الملونة التي تكوّن مع الشاردة المعدنية المدروسة معقدات ضعيفة الثبات كمشعرات في طريقة المعايرة بالمعقدات ، ويختلف لون المركب المعقد للمشعر عن لون المشعر الحر .

ولهذا يتفكك المركب المعقد المؤلف من المشعر والشاردة المعدنية أثناء المعايرة ويصبح المشعر في حالة حرة . عندئذ يتغير لون المحلول المدروس ، ويكون التغير واضحاً بخاصة عند نقطة نهاية المعايرة . ومن الممكن تمثيل هذا التحول على النحو التالي :

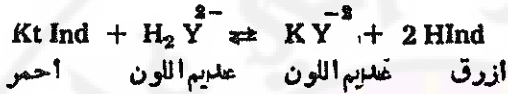
— قبل المعايرة :

تتحدد الشوارد المعدنية (الكاتيونات) Kt^{2+} مع المشعر $HInd$:



— أثناء المعايرة وعند نقطة التكافؤ :

يتم اتحاد الشوارد المعدنية مع الـ EDTA أو الملح ثنائي الصوديوم للإيتلين ثنائي أمين رباعي حمص الغل H_2Y^{2-} لتشكيل معقد أثبت من المعقد الأول الناتج عن اتحاد المشعر مع الشاردة المعدنية :



ويستخدم كمشعر في المعايرة بالمعقدات كل من الموركسيد والأريوكروم الأسود T والكروم الحمضي الأزرق الغامق وغيرها • ولمعرفة تركيب كل منها راجع القسم العملي (الجزء الثاني) •

٤ - ٤ - مزايا طريقة المعايرة بالتحديد :

لقد اتسعت إمكانيات التحليل الكيميائي بوجه عام والتحليل الحجمي بوجه خاص بعد إدخال المعقدات في العمل التحليلي •

وكما أشير سابقاً ، فإن طرائق التحليل الحجمية تتميز ببساطتها وسرعتها ، الأمر الذي يلعب دوراً أساسياً أثناء العمل في المخابر الصناعية • ولكن قبل إدخال المعقدات كان بالإمكان تقدير عدد محدود فقط من الشوارد المعدنية بطرائق التحليل الحجمي ، بينما تساعد المعقدات على تقدير كل المعادن تقريباً بالطرائق الحجمية •

فالـ EDTA وحده يشكل معقدات مع ٤٤ شاردة معدنية ، التي يمكن تحديدها بهذه الطريقة •

والميزة الرئيسة الهامة للمعقدات في أنها تتيح في عدد من الحالات إمكان معايرة الشوارد المعدنية بوجود شوارد أخرى دون اللجوء الى فصلها مسبقاً عن بعضها بعضاً . والمعقدات ، لكونها أمحاضاً أو أملاحاً لهذه الأحماض ، تتفاعل مع الشوارد الموجبة ، بغض النظر عن درجة أكسدتها ، مكونة شوارد الهيدروجين، مثال :



ولهذا يمكن إجراء المعايرة بالمعقدات حسب طريقة التعادل مستخدمين لهذا الغرض مشعرات حمضية - أساسية .

كما يمكن بطريقة المعقدات تقدير ليس فقط الكاتيونات وإنما الأنيونات أيضاً. فمثلاً ، يمكن أن ترسب شاردة الفوسفات في المحلول المبروس بواسطة ملح المغنيزيوم ثم يفصل الراسب ويذاب . وبعدها يعاير المغنيزيوم في المحلول الناتج بمحلول قياسي من المعقد . وعلى الرغم من الطابع العام لطريقة المعايرة بالمعقدات، إلا أنها تتميز بعدد من الخصائص التكنيكية التي لا يمكن اتقانها إلا بعد تمرين متواصل ودؤوب . ومن الأفضل أن يتم تعيين تركيز المحاليل القياسية في هذه الطريقة بواسطة مركبات نقية كيميائياً من المادة المدروسة . وفي بعض الحالات يستحسن، بعد إجراء تحليل أولي ، أن تحضر عينة قياسية من مواد نقية كيميائياً تضاف الى بعض الشوائب المرافقة عادة لها ثم يعين بواسطة هذه العينة تركيز المحلول القياسي للمعقدات مع التقيد تقيداً تاماً بتطابق الشروط أثناء العمل .

تشرط طريقة المعقدات وجوب توافر نقاوة عالية من الكواشف المستخدمة والماء الذي يفضل أن يكون مقطراً تقطيراً ثنائياً .

تتعدى فوائد الخواص التحليلية للمعقدات مجال استخدامها في التحليل

الوزني أيضاً و نظراً لأنها تستطيع ربط الشوارد المعيقة للعمل في محقدات لا تتفكك
عملياً ، فتوفر على المحلل الكيميائي عملية فصل هذه الشوارد بالترسيب .

٤-٥ - تطبيقات الـ EDTA في التحليل الحجمي :

هنالك تطبيقات كثيرة لهذه المادة أهمها قياس قساوة الماء الكلية ، أي تعيين
محتوى الماء من شوارد الكالسيوم والمغنيزيوم . كما يمكن استخدام الـ EDTA
لمعايرة الكالسيوم على حده وكذلك المغنيزيوم وغيرها من الشوارد المعدنية المختلفة
ولهذا يمكن استعماله مثلاً لتعيين محتوى الأحجار الكلسية من CaCO_3 أو محتوى
الاسمنت من المغنيزيوم Mg^{2+} والكالسيوم Ca^{2+} .

وهناك الكثير من التطبيقات العملية الأخرى وسندرس منها تقدير الزنك
وتقدير القساوة الكلية للماء .

١ - تقدير الزنك في مادة تجارية :

لتقدير الزنك في مادة تجارية يتم أخذ وزنه من هذه المينة (مثال : كبريتات
الزنك التجارية أو أي ملح آخر للزنك) وتجرى عملية الانحلال في بيشر عندما
يستخدم محلول حمضي كمذيب . ثم يتم تعديل الملح الناتج بمحلول الشادر ثم
ينقل بأكمله الى دورق حجمي حيث يكمل الحجم حتى علامة التدرج .

تكون النتائج دقيقة وأفضل من غيرها عندما يستخدم في المعايرة محلول
قياسي من الـ EDTA الذي يتم تعيين تركيزه بواسطة شوارد الزنك (المنتقاة
بخاصة لأغراض التحليل) . حيث تجرى المعايرة هذه بالطريقة المباشرة ، أي
باستخدام محلول عياري من الـ EDTA مع استخدام المشعر المناسب .

٢ - تقدير القساوة الكلية للماء :

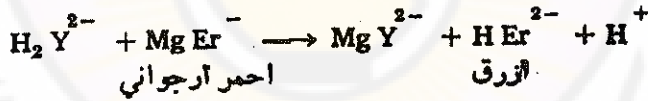
من المعروف أن قساوة الماء ناتجة بشكل رئيس عن وجود أملاح الكالسيوم والمغنيزيوم في الماء . وعند معايرة محلول يحتوي على شوارد الكالسيوم والمغنيزيوم بواسطة الـ EDTA ، وجد بأن الكالسيوم يتفاعل أولاً ثم المغنيزيوم وأخيراً يتفاعل معقد المغنيزيوم - الايروكروم الأسود $(Mg - Er^-) T$ مع الـ EDTA فيتحرر بعد ذلك المشعر ذو اللون الأزرق .

(وأفضل مشعر لهذه المعايرة هو الايروكروم الأسود T ، وهو مادة حمراء أرجوانية اللون) .

— فائناء المعايرة وإضافة الـ EDTA يحصل التفاعل التالي :



— عند نقطة التكافؤ :



حيث يرمز إلى Er^{3-} إلى شرسبة مشعر الايودكروم الأسود T . ولقد وجد أن الوسط الأمثل لهذه المعايرة هو أن يكون الـ pH = 10 . ولهذا يتم استخدام محلول موقم نشادري



اسئلة وتمارين على المعايرات الحجمية

- ١ - اذكر مراحل تشكل الراسب •
- ٢ - عدد أهم الطرائق المتبعة في الترسيب •
- ٣ - تكلم عن طريقة فاجان وتطبيقاتها وذلك عند معايرة كلوريد الصوديوم بواسطة نترات الفضة •
- ٤ - هل يمكن معايرة الهاليدات بالطريقة غير المباشرة وذلك باستعمال طريقة فولهارد •
- ٥ - اذكر مبدأ طريقة مور وأي الملحين يترسب أولاً ملح كرومات الفضة أم ملح كلوريد الفضة ولماذا؟ •
- ٦ - اكتب صيغة المعقد الداخلي الناتج عن تفاعل الشاردة المعدنية للمغنيزيوم Mg^{2+} مع ملح ثنائي الصوديوم للإيتلين ثنائي أمين رباعي حمض الخل •
- ٧ - اكتب صيغة الـ EDTA كحمض حر • وكميلح ثنائي الاستبدال الصوديومي •
- ٨ - اذكر مبدأ المعايرة غير المباشرة عند استخدام الـ EDTA كمادة فائضة في المحلول •
- ٩ - كيف تعمل المشعرات عند المعايرة بالمعقدات ، واكتب المعادلات الناتجة عن تفاعل الشاردة المعدنية مع المشعر المستخدم • ثم معادلة تفاعل الـ EDTA مع المعقد المتكون من تفاعل الشاردة المعدنية مع المشعر •
- ١٠ - ماهي أهم مزايا طريقة المعايرة بالتعقيد؟
- ١١ - لماذا تعد طريقة المعايرة بواسطة برمنغنات البوتاسيوم من الطرائق الهامة في معايرات الأكسدة والإرجاع؟
- ١٢ - اكتب تفاعل إرجاع البرمنغنات في وسط حمضي وفي وسط قلوي، واحسب الوزن المكافئ لكل منهما •

١٣ - هل يستخدم مشعر أثناء المعايرة بواسطة البرمنغنات في وسط حمضي أم لا ولماذا ؟

١٤ - اذكر صيغة ماء جافيل وبين كيف يمكن تحديد تركيز الكلور فيه .

١٥ - اذكر مبدأ المعايرة بواسطة اليود ، وكيفية تحضير محلول قياسي من اليود .

١٦ - ما المشعر المستخدم في المعايرة عند استخدام اليود ، واذكر مبدأ عمله .

١٧ - ما المشعر المستخدم أثناء المعايرة بثاني كرومات البوتاسيوم ؟

١٨ - كيف يمكن تحديد الحديد في ملح مور ؟

١٩ - كيف يمكن تحليل الماء الأكسجيني كيميا ؟

٢٠ - حلت كمية من إكسالات الصوديوم النقية وزنها 0,1 غ في 100 مل من الماء المخمض بحمض الكبريت . ثم تمت معايرة هذه الكمية بواسطة برمنغنات البوتاسيوم واستهلك حتى نقطة نهاية المعايرة 11,5 مل منها المطلوب ما يلي :

١ - حساب نظامية او كسالات الصوديوم .

٢ - حساب نظامية برمنغنات البوتاسيوم .

٢١ - عند معايرة عينة من كربونات الصوديوم وزنها 1 غ محلوقة في 100 مل من الماء المقطر بواسطة حمض كلور الماء ذي التركيز $N 0,1$ استهلك من هذا هذا الحمض 10 مل حتى نقطة نهاية المعايرة . احسب النسبة المئوية لكربونات الصوديوم في العينة .

٢٢ - لتعيين نسبة كلوريد البوتاسيوم التجاري . أخذت وزنة قدرها 1,5 غ منه وحلت بالماء المقطر في دورق حجمي سعته 250 مل . عولج 25 مل من هذا المحلول بـ 50 مل من محلول $AgNO_3$ ذي التركيز $N 0,1$ ولقد لزم لمعايرة الفائض من تترات الفضة 26,7 مل من محلول ثيوسيانات البوتاسيوم

ذبي التركيز $0,1 \text{ N}$. احسب نسبة كلوريد البوتاسيوم في هذه المادة .
٢٣ - عينة تحتوي على حمضات البوتاسيوم وزنها $0,6$ غ حلت في 500 مل من الماء المصنّف بـ حمض الكبريت ولدي معايرتها بوساطة محلول من برمنغنات البوتاسيوم ذي التركيز $0,08 \text{ N}$ استهلك منه $13,5$ مل حتى نقطة نهاية المعايرة والمطلوب :

- ١ - حساب نظامية حمضات البوتاسيوم .
- ٢ - حساب النسبة المئوية لحمضات البوتاسيوم في العينة .

* * *

الفصل الثالث

التحليل الالكتروكيميائي

Electrochemical Analysis

سندرس في هذا الفصل الطرائق المختلفة في التحليل الالكتروكيميائي وذلك وفقاً للموضوعات التالية :

أولاً :

Electrochemical Reactions التفاعلات الالكتروكيميائية

ثانياً :

Electrochemical Cells الخلايا الكهروكيميائية

ثالثاً :

Potentiometric Titration المعايرة بطريقة قياس الكمون (المعايرة الكمونية)

رابعاً :

Conductometric Titration المعايرة بطريقة قياس الناقلية

خامساً :

Coulometric Analysis التحليل الكولومتري

١ - التفاعلات الالكتروكيميائية

Electrochemical Reactions

١-١ - مقدمة :

إن التفاعلات الكيميائية هي التفاعلات التي تحصل فيها عمليات الأكسدة أو الإرجاع بواسطة مواد كيميائية ، بينما التفاعلات الالكتروكيميائية فهي التفاعلات التي تحصل فيها عمليات الأكسدة أو الإرجاع بواسطة المساري ومثال ذلك التفاعلات التالية :

أ - تفاعلات كيميائية :



ب - تفاعلات الكتروكيميائية :



أي يمكن كتابة التفاعلات الالكتروكيميائية على الشكل التالي :



حيث ox = مادة مؤكسدة •

و Red = مادة مرجعة •

و ne = عدد الالكترونات المتبادلة •

١-٢ قانون فاراداي :

لقد استطاع العالم فاراداي أن يربط بين كمية الكهرباء Q وكمية المادة المتولدة الكتروكيمياً (m) بعلاقة عرفت بقانون فاراداي :

$$m = \frac{Q}{F} \cdot \frac{M}{n} \quad (23)$$

حيث

M = الوزن الجزيئي •

n = عدد الالكترونات المتبادلة •

F = ثابت فاراداي ويساوي 96500 كولون •

Q = كمية الكهرباء مقدرة بالكولون •

m = كمية المادة المتولدة الكتروكيمياً بالفرام •

وكمية الكهرباء Q تعطى في العلاقة التالية :

$$Q = I \cdot t \quad (24)$$

حيث :

I = شدة التيار مقدرة بالأمبير •

$t =$ الزمن مقدراً بالثانية .

١ - ٢ = معادلة نرنست :

ربط العالم نرنست بين كمون التوازن وتركيز المادتين المؤكسدة والمرجعة في ثنائية ما وفقاً للتفاعل الالكتروكيميائي العام التالي :



وحصل العالم نرنست على العلاقة المشهورة :

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Red}]}{[\text{ox}]} \quad (25)$$

حيث

E° = الكمون القياسي للثنائية ، وهو يميز هذه الثنائية عن غيرها .

R = ثابت الغازات ويساوي 8,314 . فولطاً $\times$ كولوناً / K° / مول .

T = درجة الحرارة المطلقة .

$\ln$ = اللوغاريتم الطبيعي = $2,303 \log$ ، حيث $\log$ = اللوغاريتم العشري

$$E = E^{\circ} - \frac{2,303 RT}{nF} \log \frac{[\text{Red}]}{[\text{ox}]}$$

وبتبادل القيم العددية للشوابت المختلفة والتحويل الى اللوغاريتم العشري في الدرجة 25°C تصبح المعادلة السابقة على الشكل التالي :

$$E = E^{\circ} - \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{Red}]}{[\text{ox}]} \quad (27)$$

١ - ٤ - تصنيف المساري حسب استخدامها :

تصنف المساري حسب استخدامها كما يلي :

أ - المساري الكاشفة : وهي المساري التي تستخدم لتحديد كمية المادة أو نوعها أو كليهما معاً .

ب - المساري المقارنة : وهي مسار ذات كمونات ثابتة ، حيث تقاس الكمونات الأخرى بالنسبة إليها ومثال عليها مسرى الهيدروجيني ومسرى كلور الفضة المقارن - مسرى الكالوميل المقارن .

ج - المساري المولدة : وهي المساري التي تولد عليها المادة المستخدمة في التحليل .

كما يوجد عدة أنواع أخرى من المساري ندع البحث الى الاختصاصيين في هذا المجال .

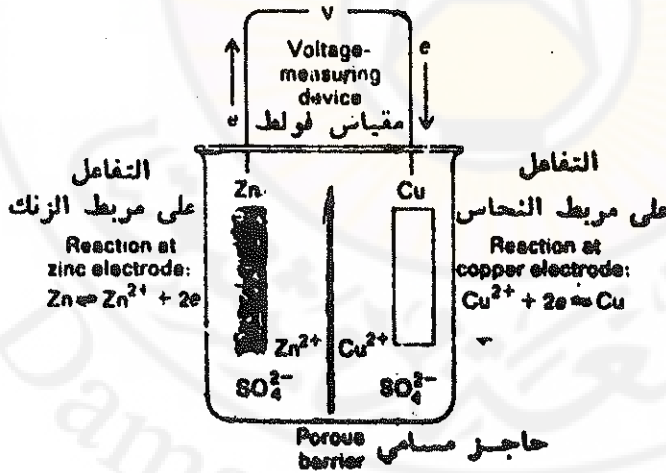
* * *

٢ - الخلايا الكهروكيميائية

Electrochemical Cells

٢ - ١ - الخلية الكهروكيميائية :

تتألف الخلية الكهروكيميائية من زوج من المساري الناقلة للتيار الكهربائي يفقس كل منها في كهروكيميائية ما . ويلاحظ عند وصل المسارين بواسطة ناقل كهربائي خارجي مرور تيار كهربائي في الخلية . وتحدث أكسدة كيميائية على سطح أحد المسارين وإرجاع على سطح المسرى الآخر . والمخطط العام لخلية كهروكيميائية يتوضح في الشكل رقم (٤) وتتألف من مسرين أحدهما النحاس مغموس في محلول من كبريتات النحاس والثاني من الزنك مغموس في محلول من كبريتات الزنك .



الشكل رقم (٤)

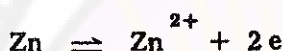
مخطط يوضح الخلية الكهروكيميائية .

إن الشكل رقم (٤) هو بالطبع خلية كهركيميائية تستطيع إنتاج طاقة كهربائية نتيجة ميل المواد المتفاعلة الى تبادل الالكترونات حتى تصل الى حالة توازن .

فيحدث على مسرى النحاس التفاعل التالي :



وعلى مسرى الزنك يلاحظ التفاعل التالي :



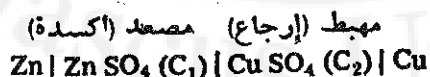
أي يحدث تآكل لمسرى الزنك وازدياد في حجم مسرى النحاس نتيجة ترسب النحاس الحر على هذا المسرى ويستمر انتقال هذه الالكترونات حتى يصل تركيز شوارد النحاس وشوارد الزنك الى المستوى الذي يحدده توازن التفاعل التالي:



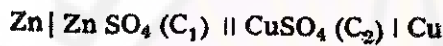
ولا يلاحظ أي انتقال للالكترونات بعد الوصول الى هذه الحالة من التوازن. كما يمكن قياس الكمون الكهربائي المتولد بين مسرى النحاس والزنك بواسطة مقياس الفولط .

٢ - ٢ - تمثيل الخلايا الكهركيميائية :

تستخدم طريقة تمثيل الخلايا الكهركيميائية لتبسيط وصفها . وبالتالي يمكن تمثيل الخلية الموضحة في الشكل رقم (٤) كما يلي :



بحيث يوضح دائماً المصعد في اليسار ، والمهبط في اليمين ويمثل الخط العمودي حدود الطور في الخلية . وهناك كمون الوصل السائلي الذي يمثل فرق الكمون الناشئ على السطح الفاصل بين المحلولين (بين محلول كبريتات الزنك ومحلول كبريتات النحاس) ، وفي كثير من الأحيان يمكن جعل كمون الوصل السائلي يقترب من الصفر وذلك بوصل المحلولين بجسر ملحي يتألف من محلول كلور البوتاسيوم المشبع . وبالتالي يمثل وجود الجسر الملحي بخطين متوازيين وعموديين . وبذلك تمثل الخلية السابقة كما يلي :



وعند تمثيل الخلية الكهركيميائية يعتمد على المبادئ الأساسية التالية :

١ - تمثل الجزيئات والعناصر والغازات ومواد المساري بوساطة الرموز الكيميائية .

٢ - يعبر عن التراكيز والضغط بوساطة الأقواس () .

٣ - يستعمل الخط العمودي (|) لتوضيح الحدود بين الأطوار .

٤ - يمثل الخطان العموديان المتوازيان (||) تماساً كهريئياً بين نصفي الخلية وهما يمثلان الجسر الملحي .

٥ - يعد المسرى اليساري في الخلية مصعداً والمسرى اليميني مهبطاً .

لذلك عند تمثيل الخلية الكهركيميائية يجب مراعاة الشروط السابقة كافة .

٢ - ٢ - الخلايا الغلفانية وخلايا التحليل الكهربائي :

هناك نوعان من الخلايا الكهركيميائية هما : الخلايا الغلفانية وخلايا التحليل الكهربائي .

فـالخلايا الغلفانية : هي الخلايا التي تعطي طاقة كهربائية عند عملها ، أما خلايا التحليل الكهربائية : فهي الخلايا التي تستهلك طاقة كهربائية عند تشغيلها .

الخلية سابقة الذكر الموضحة في الشكل (٤) هي خلية غلفانية ولكن يمكن تشغيلها كخلية تحليل كهربائي ويلزم لذلك إدخال مدخرة في الدارة الخارجية ، تجبر الالكترونات على السير في الاتجاه المعاكس للاتجاه السابق في الخلية فيترسب الزنك بهذه الشروط وينحل النحاس ، ويستهلك بذلك جزء من طاقة المدخرة .

٢ - ٤ - الخلايا العكوسة والغير عكوسة :

هي الخلايا التي تؤدي عند تبديل اتجاه التيار الكهربائي فيها الى عكس التفاعلات الكيميائية التي عند مساريها .

والخلايا غير العكوسة : هي الخلايا التي تحدث فيها تفاعلات كيميائية مختلفة عند أحد المسرين أو كليهما أثناء تبديل اتجاه التيار الكهربائي .

٢ - ٥ - اصلاح إشارة كمون المسرى وحساب قيمته :

لقد تم الاتفاق في مؤتمر (IUPAC) في عام ١٩٣٥ المنعقد في استوكهولم على عدد من الاصطلاحات لإشارة كمون المسرى ولحساب قيمته .

عرّف المؤتمر كمون المسرى بأنه القوة المحركة الكهربائية لخلية تتألف من مرتبط « مسرى » الهيدروجين العياري ونصف خلية مدروسة وهكذا ينبغي أن تكتب أنصاف التفاعلات بشكل تفاعلات إرجاع بغض النظر عن الاتجاه الفعلي الذي يحدث فيه تفاعل نصف الخلية الغلفانية التي تحوي مرتبط الهيدروجين العياري ومثال ذلك :



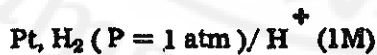
لذلك لا بد من التعرف على المسرى الهيدروجيني العياري الذي بالنسبة له تقاس كمونات المساري الباقية كافة .

— المسرى الهيدروجيني العياري :

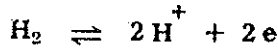
يعد هذا المسرى من مساري المقارنة الهامة وهو الذي تقاس عليه كمونات المساري الأخرى كافة ويتمتع بكمون ثابت .

ويمثل الشكل (٥) نموذجاً لمسرى الهيدروجيني العياري الذي يتألف من سلك من البلاتين غمس في محلول من شوارد الهيدروجين والتي فعاليتها تساوي الواحد ، وللحصول على مساحة سطح كبير يغطي نهاية سطح المسرى بطبقة من مسحوق البلاتين (أسود البلاتين) ، علماً أن البلاتين لا يسهم في التفاعلات الكيميائية وإنما يسهم فقط في تبادل الالكترونات . لذلك يدعى هذا الربط مربوطاً غازياً لأن غاز الهيدروجين يتحول الى شوارد الهيدروجين أو العكس نتيجة التفاعلات الكيميائية .

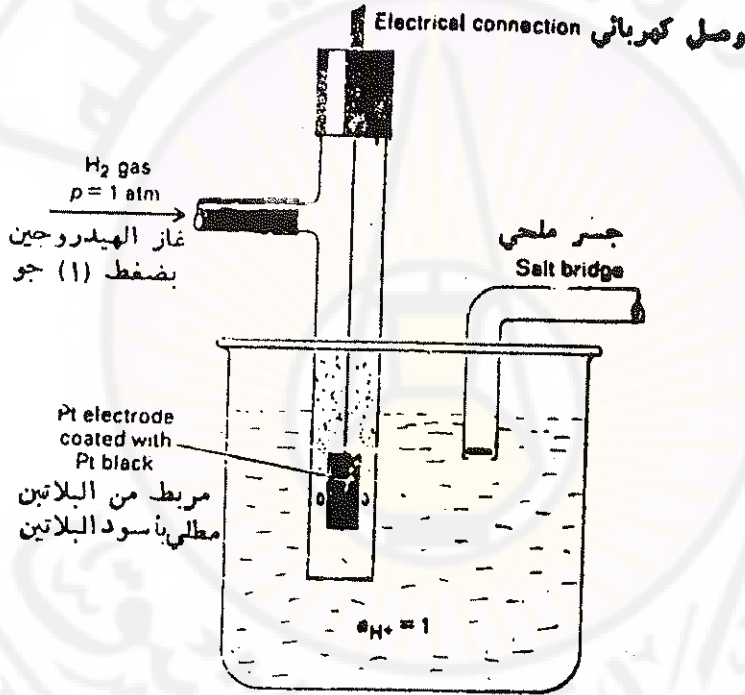
ويمكن تمثيله كما يلي :



والتفاعل الجاري على هذا المسرى هو :



— يمكن أن يعمل مسرى الهيدروجين القياسي كمصعد أو كمهبط ، وذلك حسب نصف الخلية التي يوصل بها ، فعندما يعمل مصعداً : يتأكسد غاز الهيدروجين وفي حالة عمله كمهبط يحدث التفاعل العكسي أي إرجاع شوارد الهيدروجين الى غاز الهيدروجين •



الشكل رقم (٥)
مربط الهيدروجين العياري

ولتسهيل مقارنة هذا المسرى مع مسرى آخر نفترض أن كمون مسرى الهيدروجين العياري صفراً في جميع درجات الحرارة •

لقد تم ترتيب جميع كمونات المساري المقيسة بالنسبة لمسرى الهيدروجين العياري في جداول ، وهي جميعاً كمونات الإرجاع اظر الجدول رقم (٣) الذي يوضح الكمونات القياسية لبعض العناصر بالنسبة لمسرى الهيدروجيني وفي الدرجة . 25 °C

الجدول رقم (٣) الكمونات القياسية لبعض العناصر مقيسة بالنسبة

لمسرى الهيدروجيني في الدرجة 25 °C

التفاعل	E°	(volts)
$F_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons 2HF$	3.06	
$O_3 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons O_2 + H_2O$	2.07	
$S_2O_8^{2-} + 2e \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}$	2.01	
$Co^{3+} + e \rightleftharpoons Co^{2+}$	1.842	
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons 2H_2O$	1.77	
$MnO_4^- + 4H^+ + 3e \rightleftharpoons MnO_2 + 2H_2O$	1.695	
$Ce^{4+} + e \rightleftharpoons Ce^{3+}$		1.70. 1F HClO ₄ : 1.61. 1 F HNO ₃ : 1.44 ' 1 F H ₂ SO ₄
$HClO + H^+ + e \rightleftharpoons \frac{1}{2}Cl_2 + H_2O$	1.63	
$H_5IO_6 + H^+ + 2e \rightleftharpoons IO_3^- + 3H_2O$	1.6	
$BrO_3^- + 6H^+ + 5e \rightleftharpoons \frac{1}{2}Br_2 + 3H_2O$	1.52	
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	1.51	
$Mn^{3+} + e \rightleftharpoons Mn^{2+}$		1.51 , aq. H ₂ SO ₄
$ClO_3^- + 6H^+ + 5e \rightleftharpoons \frac{1}{2}Cl_2 + 3H_2O$	1.47	
$PbO_2 + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2H_2O$	1.455	
$Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Cl^-$	1.359	
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1.33	

التفاعل	E°	(volts)
$\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	1.25	0.77, 1 F HCl
$\text{IO}_3^- + 2\text{Cl}^- + 6\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{ICl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	1.24	
$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.23	1.24, 1 F HClO ₄
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	1.229	
$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	1.195	
$\text{SeO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	1.15	
$\text{Br}_2(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	1.087	
$\text{Br}_2(\text{l}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	1.065	1.05, 4 F HCl
$\text{ICl}_2 + \text{e}^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{I}_2 + 2\text{Cl}^-$	1.06	
$\text{V}(\text{OH})_4^+ + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{VO}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	1.00	
$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	1.00	
$\text{Pd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pd}$	0.987	
$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0.94	0.92, 1 F HNO ₃
$2\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}$	0.920	0.907, 1 F HClO ₄
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{OH}^-$	0.88	
$\text{Cu}^{2+} + \text{I}^- + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{CuI}$	0.86	
$\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Hg}$	0.854	
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$	0.799	0.228, 1 F HCl; 0.792, 1 F HClO ₄ ; 0.77, 1 F H ₂ SO ₄
$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Hg}$	0.789	0.274, 1 F HCl; 0.776, 1 F HClO ₄ ; 0.674, 1 F H ₂ SO ₄
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	0.771	0.700, 1 F HCl; 0.732, 1 F HClO ₄ ; 0.63, 1 F H ₂ SO ₄
$\text{H}_2\text{SeO}_3 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Se} + 3\text{H}_2\text{O}$	0.740	
$\text{PtCl}_4^{2-} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pt} + 4\text{Cl}^-$	0.73	

التفاعل	E°	(volts)
$C_6H_4O_2(\text{quinone}) + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons C_6H_4(OH)_2$	0.699	0.696, 1 F HCl, H ₂ SO ₄ , HCl
$O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2O_2$	0.682	
$PtCl_6^{2-} + 2e \rightleftharpoons PtCl_4^{2-} + 2Cl^-$	0.68	
$I_2(aq) + 2e \rightleftharpoons 2I^-$	0.620	
$Hg_2SO_4 + 2e \rightleftharpoons 2Hg + SO_4^{2-}$	0.615	
$Sb_2O_6 + 6H^+ + 4e \rightleftharpoons 2SbO^+ + 3H_2O$	0.581	
$MnO_4^- + e \rightleftharpoons MnO_4^{2-}$	0.564	
$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_3AsO_3 + H_2O$	0.559	0.577, 1 F HCl, HClO ₄
$I_3^- + 2e \rightleftharpoons 3I^-$	0.536	
$I_2(s) + 2e \rightleftharpoons 2I^-$	0.5355	
$Cu^+ + e \rightleftharpoons Cu$	0.521	
$H_2SO_3 + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons S + 3H_2O$	0.45	
$Ag_2CrO_4 + 2e \rightleftharpoons 2Ag + CrO_4^{2-}$	0.446	
$VO^{2+} + 2H^+ + e \rightleftharpoons V^{3+} + H_2O$	0.361	
$Fe(CN)_6^{3-} + e \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-}$	0.36	0.71, 1 F HCl; 0.72, 1 F HClO ₄ , H ₂ SO ₄
$Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu$	0.337	
$UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons U^{4+} + 2H_2O$	0.334	
$BiO^+ + 2H^+ + 3e \rightleftharpoons Bi + H_2O$	0.32	
$Hg_2Cl_2(s) + 2e \rightleftharpoons 2Hg + 2Cl^-$	0.268	0.242, sat'd, KCl; 0.82 1 F KCl
$AgCl + e \rightleftharpoons Ag + Cl^-$	0.222	0.228, 1 F KCl
$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2SO_3 + H_2O$	0.17	
$BiCl_4^- + 3e \rightleftharpoons Bi + 4Cl^-$	0.16	

التفاعل	E°	(volts)
$\text{Sn}^{4+} + 2e \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	0.154	0.14, 1 F HCl
$\text{Cu}^{2+} + e \rightleftharpoons \text{Cu}^+$	0.153	
$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}$	0.141	
$\text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	0.1	0.04, 1 F H ₂ SO ₄
$\text{AgBr} + e \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Br}^-$	0.095	
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2e \rightleftharpoons 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0.08	
$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-} + e \rightleftharpoons \text{Ag} + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0.01	
$2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2$	0.000	-0.005, 1 F HCl, HClO ₄
$\text{Pb}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0.126	-0.14, 1 F HClO ₄ ; -0.29, 1 F H ₂ SO ₄
$\text{Sn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0.136	-0.16, 1 F HClO ₄
$\text{AgI} + e \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{I}^-$	-0.151	
$\text{CuI} + e \rightleftharpoons \text{Cu} + \text{I}^-$	-0.185	
$\text{N}_2 + 5\text{H}^+ + 4e \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H}_5^+$	-0.23	
$\text{Ni}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0.250	
$\text{V}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{V}^{2+}$	-0.255	-0.21, 1 F HClO ₄
$\text{Co}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Co}$	-0.277	
$\text{Ag}(\text{CN})_2^- + e \rightleftharpoons \text{Ag} + 2\text{CN}^-$	-0.31	
$\text{Ti}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ti}$	-0.336	-0.551, 1 F HCl; -0.33, 1 F HClO ₄ , H ₂ SO ₄
$\text{PbSO}_4 + 2e \rightleftharpoons \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$	-0.356	
$\text{Tl}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Tl}^{2+}$	-0.37	
$\text{Cd}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cd}$	-0.403	

التفاعل	E°	(volts)
$\text{Cr}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$	-0.41	
$\text{Fe}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0.44	
$2\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	-0.49	
$\text{Cr}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Cr}$	-0.74	
$\text{Zn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0.763	
$\text{Mn}^{3+} + 2e \rightleftharpoons \text{Mn}$	-1.18	
$\text{Al}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Al}$	-1.66	
$\text{Mg}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2.37	
$\text{Na}^+ + e \rightleftharpoons \text{Na}$	-2.714	
$\text{Ca}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ca}$	-2.87	
$\text{Ba}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ba}$	-2.90	
$\text{K}^+ + e \rightleftharpoons \text{K}$	-2.925	
$\text{Li}^+ + e \rightleftharpoons \text{Li}$	-3.045	

٢-٦ - حساب كمون الخلية الظاهري :

وإذ من بالغ الأهمية معرفة كمون الخلية المستمثلة في التحليل ، يمكن التنبؤ بحدوث التفاعل أم لا ، ويمكن حساب كمون الخلية من كمونات أنصاف التفاعل وذلك كما يلي :

$$E_{\text{Cell}} = E_{\text{Cathode}} - E_{\text{Anode}} \quad (28)$$

حيث

$$E_{\text{Cell}} = \text{كمون الخلية} \cdot$$

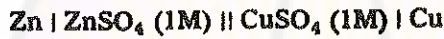
$$E_{\text{Cathode}} = \text{الكمون الإرجاعي للمهبط} \cdot$$

$$E_{\text{Anode}} = \text{الكمون الإرجاعي للمصعد} \cdot$$

ويجب أن تذكر دائماً بأن على المهبط تحدث عملية إرجاع ، وعلى المصعد تحدث عملية أكسدة .

٢-٧- أمثلة محلولة :

مثال (١) لتكن الخلية التالية



والكمونات الميارية لها :

$$\text{Zn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Zn} \quad E_{\text{Zn}}^{\circ} = -0,763 \text{ volt}$$

$$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu} \quad E_{\text{Cu}}^{\circ} = +0,337 \text{ volt}$$

والمطلوب : حساب الكمون الكلي للخلية ، وهل الخلية غلفانية أو لا ؟

الحل : من تطبيق معادلة نرنست بالنسبة للتفاعل الأول نجد :

$$E_{\text{Zn}} = E_{\text{Zn}}^{\circ} - \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{Zn}]}{[\text{Zn}^{2+}]}$$

وبما أن تراكيز المواد الصلبة يساوي الواحد ، فنجد التبديل بقيمتها يكون:

٧-١٧- نظري الكيمياء التحليلية م-٧

$$E_{Zn} = E^{\circ} - \frac{0,059}{2} \log \frac{1}{1} = -0,763 - 0$$

$$E_{Zn} = -0,763 \text{ volt}$$

وكذلك بالنسبة للتفاعل الثاني بحيث يساوي تركيز النحاس الحر الواحد

$$E_{Cu} = E^{\circ}_{Cu} - \frac{0,059}{n} \log \frac{[Cu]}{[Cu^{2+}]}$$

$$E_{Cu} = 0,337 - \frac{0,059}{2} \log \frac{1}{1} = 0,337 - 0$$

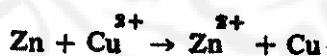
$$E_{Cu} = 0,337$$

وبذلك يمكن حساب كمون الخلية الكلي بموجب العلاقة التالية :

$$E_{Cell} = E_{Cath.} - E_{Anode} = E_{Cu} - E_{Zn} = 0,337 - (-0,763)$$

$$E_{Cell} = +1,1 \text{ volt}$$

تدل الإشارة الموجبة على أن التفاعل الحاصل هو تفاعل تلقائي ، وهذه الخلية هي خلية غلفانية والتفاعل الجاري هو :



— لكن لو تم عكس الخلية السابقة وكتبت بهذا الشكل :

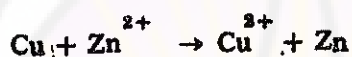


فيكون كمون الخلية الكلي بعد الحسابات المشابهة لما ورد في القسم الأول من هذا المثال يساوي :

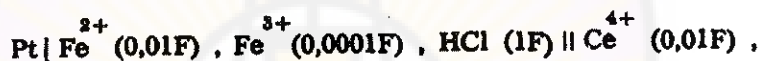
$$E_{\text{Cell}} = E_{\text{Cathode}} - E_{\text{Anode}} = E_{\text{Zn}} - E_{\text{Cu}} = -0,763 - 0,337$$

$$E_{\text{Cell}} = -1,1 \text{ volt}$$

وبما أن كمون الخلية سالب فالتفاعل هنا غير تلقائي ، لذلك ينبغي تطبيق كمون خارجي أكبر من 1,1 فولت كي يحدث التفاعل التالي :



مثال (2) لتكن الخلية التالية :



علماً أن :

$$E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}} = 0,7 \text{ V} ; E^{\circ}_{\text{Ce}^{4+}, \text{Ce}^{3+}} = 1,28 \text{ V}$$

احسب الكمون الكلي لهذه الخلية ، وهل هي غلفانية أو لا ؟

الحل : إن التفاعل الكلي الكيميائي الجاري في هذه الخلية هو :



$$E_{\text{Cell}} = E_{\text{Cathode}} - E_{\text{Anode}}$$

— على المهبط يحدث إرجاع السيريوم الرباعي :



$$E_{\text{Cathode}} = E^{\circ}_{\text{Ce}^{4+}, \text{Ce}^{3+}} - \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]} = 1,28 - \frac{0,059}{1} \log \frac{0,001}{0,01}$$

$$E_{\text{Cathode}} = 1,28 - 0,09 \log \frac{1}{10} = 1,28 + 0,059 = 1,339 \text{ Volt}$$

— تحدث على المصعد أكسدة الحديد ، ومعادلة إرجاع الحديد الثلاثي هي :



$$E_{\text{Anode}} = E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}} - \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} =$$

$$0,7 - \frac{0,059}{1} \log \frac{0,01}{0,0001}$$

$$E_{\text{Anode}} = 0,7 - 0,059 \log 100 = 0,7 - 0,059 \times 2 =$$

$$0,7 - 0,118 = 0,582$$

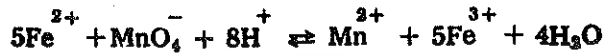
$$E_{\text{Anode}} = 0,582 \text{ Volt}$$

إذا :

$$E_{\text{Cell}} = 1,339 - 0,582 = 0,757 \text{ Volt}$$

إن هذه الخلية هي خلية غلفانية لأن E_{Cell} موجبة •

مثال (3) : احسب ثابت توازن التفاعل التالي :



علماً أن الكمونات العيارية للتفاعلات الحاصلة هي :



وعند التوازن يكون الكمون الكلي للخلية يساوي الصفر، أي أنه في مرحلة التوازن يمكن كتابة مايلي :

$$E_{\text{Cell}} = E_{\text{Cathode}} - E_{\text{Anode}} = 0$$

فتصبح العلاقة السابقة كما يلي :

$$E_{\text{Cathode}} = E_{\text{Anode}}$$

أي أن :

$$E_{\text{MnO}_4^-} = E_{\text{Fe}^{3+}}$$

وبتطبيق معادلة نرنست على معادلة إرجاع الحديد يكون :

$$E_{\text{Fe}^{3+}} = E^\circ_{\text{Fe}^{3+}} - \frac{0,059}{5} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]^5}{[\text{Fe}^{3+}]^5}$$

وبتطبيقها كذلك على معادلة إرجاع برمنغنات البوتاسيوم يحصل :

$$E_{\text{MnO}_4^-} = E^\circ_{\text{MnO}_4^-} - \frac{0,059}{5} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8}$$

وبمساواة العلاقتين السابقتين نجد :

$$E^\circ_{\text{Fe}^{3+}} - \frac{0,059}{5} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]^5}{[\text{Fe}^{2+}]^5} = E^\circ_{\text{MnO}_4^-} - \frac{0,059}{5} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8}$$

وعند ترتيبها يصبح :

$$\begin{aligned} \frac{0,059}{5} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}] [\text{Fe}^{3+}]^5}{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{Fe}^{2+}]^5 \cdot [\text{H}^+]^8} &= E^\circ_{\text{MnO}_4^-} - E^\circ_{\text{Fe}^{3+}} \\ \log \frac{[\text{Mn}^{2+}] [\text{Fe}^{3+}]^5}{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{Fe}^{2+}]^5 \cdot [\text{H}^+]^8} &= \frac{5(E^\circ_{\text{MnO}_4^-} - E^\circ_{\text{Fe}^{3+}})}{0,059} \\ \log K &= \frac{5(E^\circ_{\text{MnO}_4^-} - E^\circ_{\text{Fe}^{3+}})}{0,059} \end{aligned}$$

وبتمويض قيم الكمونات القياسية نجد :

$$\log K = \frac{5(1,51 - 0,77)}{0,059} = 62,7$$

$$K = 10^{62,7} = 5 \cdot 10^{62}$$

وعند حساب ثابت التوازن لتفاعل ما من الكمونات القياسية نحصل على العلاقة الآتية :

$$\log K = \frac{n (E^{\circ}_{ox} - E^{\circ}_{Red})}{0,059}$$

بحيث E°_{ox} = الكمون القياسي الإرجاعي للمادة المؤكسدة.

و E°_{Red} = الكمون القياسي الإرجاعي للمادة المرجعة .

مسائل وتمارين

١ - احسب كمون نصف خلية مؤلفة من مسرى الكاديوم مغموس في محلول 0,01 M من كبريتات الكاديوم ، علماً أن الكمون الإرجاعي القياسي للكاديوم في هذه الشروط يساوي $E^{\circ}_{Cd} = - 0,403 \text{ V}$.

٢ - اكتب تفاعلات أنصاف الخلايا والتفاعل الكلي الجاري في كل من الخلايا التالية ، واحسب كمون كل خلية ، وهل التفاعل الجاري في كل منها تلقائي ؟



علماً أن

$$E^{\circ}_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}} = -0,268 \text{ Volt}$$

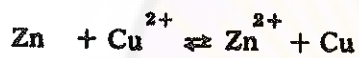
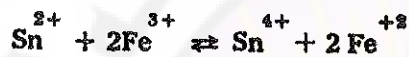
$$E^{\circ}_{\text{AgCl}, \text{Ag}} = 0,222 \text{ Volt}$$

ب - $\text{Ag}|\text{AgCl}(\text{s}) , \text{HCl} (1\text{M}) \parallel \text{H}_2\text{SO}_4 (1\text{M}) , \text{PbSO}_4 (\text{s}) | \text{Pb}$ —
 علماً أن :

$$E^\circ_{\text{AgCl,Ag}} = 0,222 \text{ Volt}$$

$$E^\circ_{\text{PbSO}_4,\text{Pb}} = - 0,356 \text{ Volt}$$

٣ — احسب ثابت التوازن لكل من التفاعلين التاليين :



علماً أن :

$$E^\circ_{\text{Fe}} = 0,771 \text{ Volt} ; \quad E^\circ_{\text{Sn}} = 0,154 \text{ Volt}$$

$$E^\circ_{\text{Cu}} = 0,337 \text{ Volt} ; \quad E^\circ_{\text{Zn}} = -0,763 \text{ Volt}$$

* * *

٣ - المعايرة بطريقة قياس الكمون

Potentiometric Titration

٣-١ - مبدأ المعايرة الكمونية :

تعتمد هذه المعايرة على قياس كمون الخلية وتسجيله بعد كل إضافة من الكاشف ، حيث يتم إضافة المحلول العياري إلى المادة المجهولة في البداية على شكل دفعات كبيرة ثم يقلل الحجم المضاف مع الاقتراب من نقطة نهاية المعايرة (والتي يدل عليها تغير الكمون بشكل ملحوظ عند الاقتراب من نقطة نهاية المعايرة) .

كما تعتمد المعايرة الكمونية بشكل رئيس على قياس كمون مسرى الكاشف وفقاً لمعادلة نرنست ويوضح الشكل رقم (٦) مخطط جهاز المعايرة الكمونية .

إن منحنى المعايرة بالطريقة الكمونية يصف تغير تركيز المواد كتابع لحجم محلول الكاشف المضاف وبما أن الكمون يرتبط بالتركيز وفقاً لمعادلة نرنست ، فالكمون يتعلق إذاً بحجم الكاشف ويمكن تمثيل ذلك رياضياً : $c = f(V)$

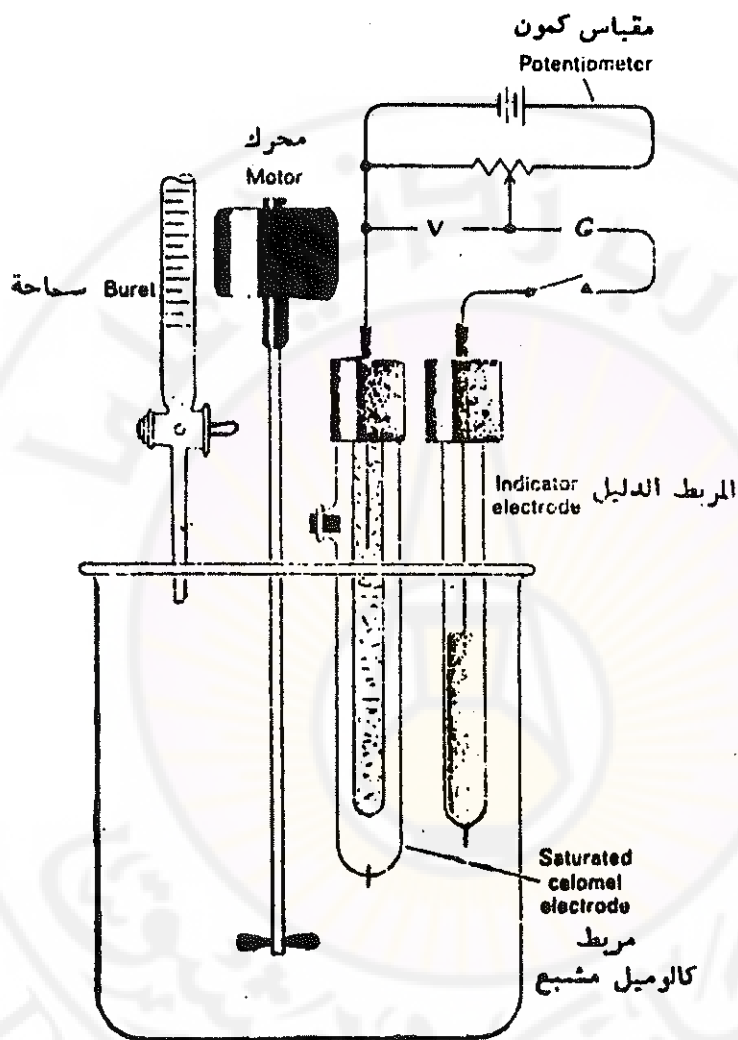
$$c = \text{التركيز}$$

$$V = \text{حجم محلول المادة الكاشفة}$$

وبما أن الكمون يرتبط بالتركيز حسب علاقة نرنست ، فعليه يكون الكمون (E) مرتبطاً بحجم المادة الكاشفة (V) أي أن :

$$E = f(V)$$

وبالتالي يتغير الكمون حسب حجم المادة المضافة ، ومن التمثيل البياني بين الكمون



الشكل رقم (٦) : مخطط مبسط لجهاز المعايرة الكهروكيميائية

والحجم المضاف من المادة الكاشفة يمكن معرفة نقطة نهاية المعايرة • وإليك هذا المثال التوضيحي على ذلك :

غير محلول من الحديد الثنائي حجمة (50 ml) وتركيزه (0,1 M) بوساطة محلول من السيريوم الرباعي تركيزه (0,1 M) والمطلوب حساب الكمون في كل مرحلة من المراحل التالية :

- ١ - الكدون قبل بدء المعايرة .
 - ٢ - في منتصف المعايرة .
 - ٣ - ون عند نقطة التكافؤ .
 - ٤ - الكمون عند إضافة 100 ml من Ce^{4+} أي عند 200% من المعايرة .
- علماً أن :

$$E^{\circ}_{Ce^{4+}, Ce^{3+}} = 1,44 \text{ V} ; E^{\circ}_{Fe^{3+}, Fe^{2+}} = 0,08 \text{ V}$$

الحل :

إن التفاعل الحاصلة هي :



إن المادة المراد تحديدها هي الحديد الثنائي والمادة الكاشفة هي السيريوم الرباعي .

١ - الكمون قبل بدء المعايرة :

قبل بدء المعايرة يوجد فقط Fe^{2+} في المحلول وبما أنه توجد كمية قليلة من Fe^{3+} نتيجة أكسدة الهواء فتكون كمون الثنائية Fe^{3+}/Fe^{2+} أي كمون ثنائية الحديد هو الكمون البدائي

$$E = E^{\circ}_{Fe^{3+}, Fe^{2+}} = 0,08 \text{ V}$$

٢ - الكون في منتصف المعادلة :

أي عند إضافة 25 ml من السيريوم الرباعي .

من معادلة التفاعل نجد بأن تركيز الحديد الثنائي المتبقي يساوي تركيز الحديد الثلاثي المتشكل ، حيث كل مول من الحديد الثنائي يتفاعل مع مول واحد من السيريوم الرباعي ليشكل مولاً واحداً من الحديد الثلاثي مع مول واحد من السيريوم الثلاثي . بالتالي يساوي تركيز الحديد الثنائي في هذه المرحلة تركيز الحديد الثلاثي أي أن :

$$[Fe^{3+}] = [Fe^{2+}]$$

في هذه المرحلة تعمل كذلك ثنائية الحديد ، ولا يبقى أثر للسيريوم الرباعي المضاف في المحلول ، لأن كميته استهلكت تماماً .

وبكتابة معادلة إرجاع الحديد الثلاثي



$$E = E^{\circ}_{Fe^{3+}, Fe^{2+}} - \frac{0,059}{1} \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$

وبما أن تركيز الحديد الثنائي يساوي تركيز الحديد الثلاثي نجد أن :

$$E = E^{\circ}_{Fe^{3+}, Fe^{2+}} - 0,059 \log 1$$

$$E = 0,681 - 0 = 0,681 \text{ Volt}$$

٣ - الكمون عند نقطة التكافؤ :

إن الكمون الناشئ في هذه المرحلة ناتج عن الثنائيتين (أي ثنائية الحديد وثنائية السيريوم) وفي هذه المرحلة نجد أن :

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

أيضاً

$$[Fe^{2+}] = [Ce^{4+}] \rightarrow 0$$

حيث تركيز الحديد الثنائي يساوي تركيز السيريوم الرباعي وكل من التركيزين يقترب من الصفر وبكتابة معادلة فرنست لكلتا الثنائيتين نجد :

$$E = E^{\circ}_{Ce^{4+}, Ce^{3+}} - 0,059 \log \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}$$

$$E = E^{\circ}_{Fe^{3+}, Fe^{2+}} - 0,059 \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$

وبجمع المعادلتين السابقتين وبعد التبديل بالتراكيز

$$[Fe^{3+}] = [Ce^{3+}] ; [Fe^{2+}] = [Ce^{4+}]$$

وبقلب العلاقات للتخلص من الإشارة السالبة :

$$2E = E^{\circ}_{Ce^{4+}, Ce^{3+}} + E^{\circ}_{Fe^{3+}, Fe^{2+}} + 0,059 \log \frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]} + 0,059 \log \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}$$

$$2E = E^{\circ}_{\text{Ce}^{4+}, \text{Ce}^{3+}} + E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}} + 0,059 \log \left(\frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]} \cdot \frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]} \right)$$

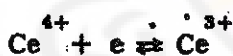
وبعد الحذف ينتج :

$$2E = E^{\circ}_{\text{Ce}^{4+}, \text{Ce}^{3+}} + E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}}$$

$$E = \frac{E^{\circ}_{\text{Ce}^{4+}, \text{Ce}^{3+}} + E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}}}{2}$$

٤ - الكمون عند إضافة 100 مل من المادة الكاشفة (أي عند 200% من المعايرة) :

في هذه الحالة الثنائية العاملة هي : $\text{Ce}^{4+} / \text{Ce}^{3+}$ ، وتكون شوارد الحديد الثنائي قد استهلك من المحلول . وبالتالي يمكن معرفة الكمون الكلي من كمون ثنائية السيريوم .



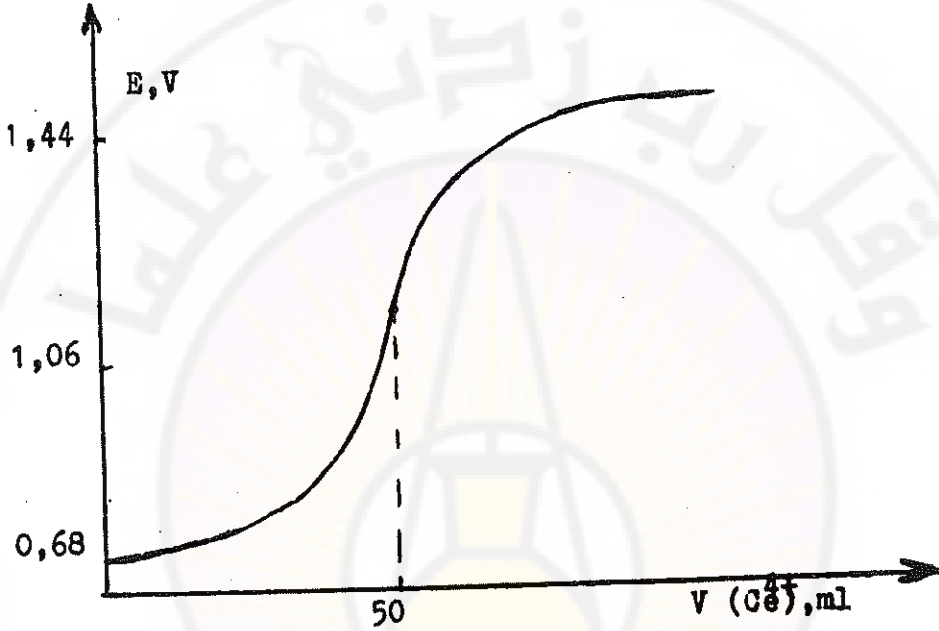
$$E = E^{\circ}_{\text{Ce}^{4+}, \text{Ce}^{3+}} - \frac{0,059}{1} \log \frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]}$$

وفي هذه المرحلة كذلك يكون $[\text{Ce}^{4+}] = [\text{Ce}^{3+}]$ وبالتعويض بعلاقة نرست السابقة نجد :

$$E = E^{\circ}_{\text{Ce}^{4+}, \text{Ce}^{3+}} - 0,059 \log 1 = 1,44 - 0$$

$$E = 1,44 \text{ Volt}$$

ويوضح الشكل رقم (٧) منحنى المعايرة لهذا المثال التطبيقي .



الشكل رقم (٧) : منحنى معايرة الحديد الثنائي بالسيريوم الرباعي وفقاً للطريقة الكمونية .

ويمكن التنبؤ عن منحنى المعايرة الكمونية من النقاط الثلاث التالية :

- ١ - من قياس الكمون عند إجراء نصف المعايرة أي عند 50% من المعايرة .
 - ٢ - من قياس الكمون عند نقطة التكافؤ أي عند 100% من المعايرة .
 - ٣ - ومن قياس الكمون عند الوصول إلى 200% من المعايرة .
- حيث يتحدد الكمون عند نقطة منتصف المعايرة بوساطة الكمون الارجاعي القياس للمادة المجهولة .

— ويحسب الكمون عند نقطة التكافؤ من متوسط كموني الإرجاع القياسيين
للمادة المجهولة والمادة الكاشفة •

— كما يحسب الكمون عند الوصول إلى 200% من المباشرة من كمون
الإرجاع القياسي للمادة الكاشفة •

٢-٣ — اشكال منحنيات المعايرة الكمونية وطرائق تحديد نقطة نهاية المعايرة :

هناك ثلاثة أنواع من منحنيات المعايرة الكمونية وهي :

٢ — المنحنيات التكاملية :

هي المنحنيات التي يتم الحصول عليها من تغيرات الكمون مع تغير حجم
الكاشف المضاف أي أن : $E = f(V)$

وبما أن هذه المنحنيات تشبه إشارة التكامل لذلك سميت المنحنيات التكاملية
كما أن نقطة نهاية المعايرة يمكن تحديدها عن طريق رسم مماسين للقفزة الكمونية ،
أحدهما في بداية المنحني والآخر في نهايته • على أن يكونا متوازيين • ثم يتم رسم
عمود عليهما ، بعد ذلك يتم تحديد منتصف العمود ، ومن نقطة منتصفه يجب رسم
خط موازي للمماسين ، فنقطة تقاطع هذا الخط مع منحنى المعايرة تحدد الحجم اللازم
لنقطة نهاية المعايرة ، وذلك بإزالة عمود من التقاطع على محور السينات لاحظ
الشكل (٨) الذي يوضح منحنى المعايرة التكاملية (منحنى رقم ١) •

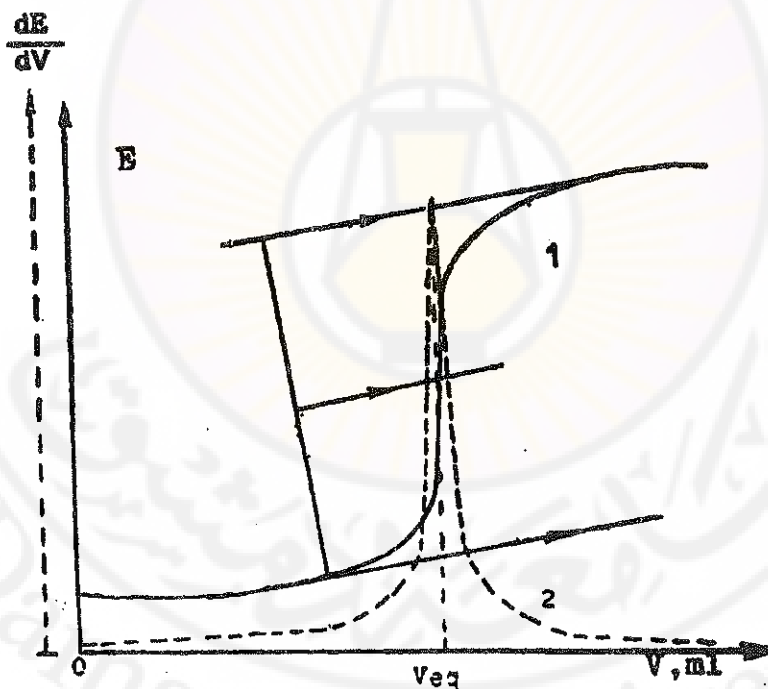
ب — المنحنيات التفاضلية من الدرجة الأولى :

وهي منحنيات بين تفاضل الكمون بالنسبة للحجم والحجم المضاف أي

$\frac{dE}{dV} = f(V)$ ، وهنا تحصل عند نقطة نهاية المعايرة قمة عظمى ، والتي تقابلها في المنحنيات التكاملية نقطة انطاف لاحظ الشكل رقم (٨) والمنحني رقم (٢) .

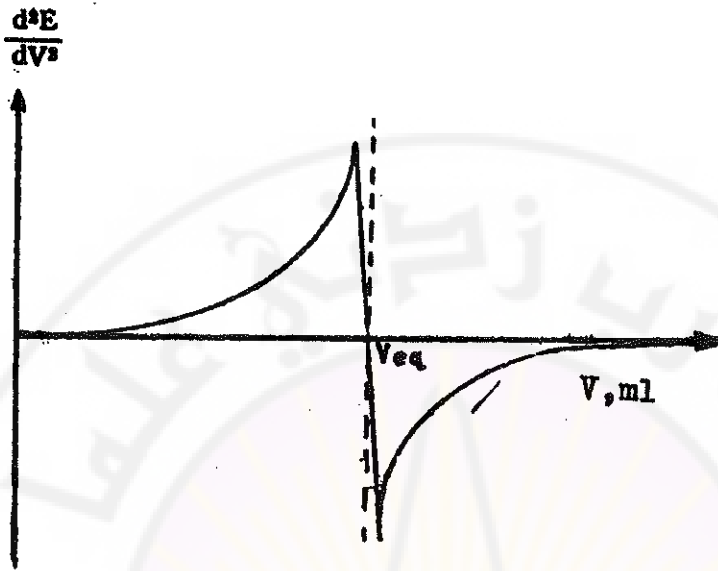
ج - المنحنيات التفاضلية من الدرجة الثانية :

وهي منحنيات بين التفاضل الثاني للكمون بالنسبة للحجم والحجم المضاف أي أن $\frac{d^2E}{dV^2} = F(V)$ وفي هذه الحالة يلاحظ منحنيان أحدهما قبل نقطة نهاية المعايرة وقيمته موجبة والآخر بعد نقطة نهاية المعايرة وقيمته سالبة وتحدد نقطة نهاية المعايرة بوصل نهاية المنحني الأول مع بداية المنحني الثاني كما هي مبين في الشكل رقم (٩) .



الشكل رقم (٨) :

منحني المعايرة الكمونية التكاملية (١) والتفاضلية (٢)



الشكل رقم (٩) :

منحني المعايرة الكمونية التفاضلية من الدرجة الثانية

إذا يمكن تحديد نقطة نهاية المعايرة ، إما من المنحنيات التكاملية والتي تحددها نقطة الانعطاف من منحنى المعايرة ، أو من المنحنيات التفاضلية من الدرجة الأولى أي المشتق الأول للمنحنى التكاملية فمن القمة العظمى يمكن تحديد نقطة نهاية المعايرة ، أو من المنحنيات التفاضلية التي من الدرجة الثانية بحيث يكون المشتق الثاني للكمون بالنسبة للحجم مساوياً الصفر .

٣-٢ - أمثلة وتطبيقات على المعايرة الكمونية :

مثال :

مزيج من اليوديد والبروميدي والكلوريد يراد معايرته بشوارد من الفضة وذلك وفقاً للمعايرة الكمونية ، حدد نقطة نهاية المعايرة لكل من اليوديد والبروميدي والكلوريد مع رسم منحنيات المعايرة الكمونية التكاملية لهما مع فرض أن

$$E^{\circ}_{\text{AgI}} = -0,16 \text{ V} \quad \theta = 0,06$$

$$E^{\circ}_{\text{Ag}} = 0,8 \text{ V} \quad \text{و} \quad E^{\circ}_{\text{AgCl}} = 0,2 \text{ V} \quad \text{و} \quad E^{\circ}_{\text{AgBr}} = 0,05 \text{ V}$$

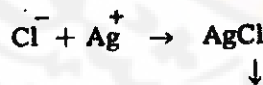
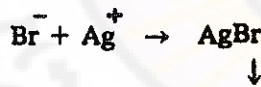
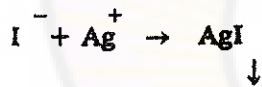
وتركيز كل من البروميد واليوديد والكلوريد متساو، ويساوي :

$$C_{\text{I}^-} = C_{\text{Br}^-} = C_{\text{Cl}^-} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

الحل :

إن اليوديد يتعابر أولاً لأن AgI أكثر ثباتاً (أقل انحلالاً) من الراسبين الآخرين (AgCl , AgBr) ، وبعد انتهاء اليوديد يتعابر البروميد لأن AgBr أكثر ثباتاً وأقل انحلالاً من AgCl ثم يتعابر أخيراً الكلوريد .

إن التفاعلات الحاصلة هي :



١ - مرحلة معايرة اليوديد :



١ - قبل بدء المعايرة : يمكن قبل بدء المعايرة حساب الكمون وذلك بتطبيق معادلة نرنست على اليوديد :

$$E_1 = E^\circ_{\text{AgI}} - 0 \log [I^-] = -0,16 - 0,06 \log 10^{-3}$$

$$E_1 = 0,02 \text{ Volt}$$

ب - في المرحلة 25% من معايرة اليوديد : أي يبقى 75% من اليوديد
لم يتعاير بعد :

$$E_2 = E^\circ_{\text{AgI}} - 0 \log [I^-] = -0,16 - 0,06 \log 0,75 \cdot 10^{-3} = 0,027 \text{ Volt}$$

ج - في المرحلة 50% من معايرة اليوديد : أي يبقى 50% من اليوديد الأصلي
لم يتعاير بعد :

$$E_3 = E^\circ_{\text{AgI}} - 0 \log [I^-] = -0,16 - 0,06 \log 0,5 \cdot 10^{-3} = 0,038 \text{ Volt}$$

د - في المرحلة 75% من معايرة اليوديد : أي يبقى من اليوديد 25% لم يتعاير
بعد :

$$E_4 = -0,16 - 0,06 \log 0,25 \cdot 10^{-3} = 0,056 \text{ Volt}$$

هـ - في مرحلة 100% من معايرة اليوديد : أي في نقطة نهاية معايرة
اليوديد • وهي نفسها نقطة بداية معايرة البروميد وبذلك تكون الثنائية الحاكمة
هي ثنائية البروميد •

٢ - مرحلة معايرة البروميد :



١ - في مرحلة نقطة نهاية اليوديد وفي المرحلة صفر من معايرة البروميد :

$$E_6 = E^{\circ}_{\text{AgBr}} - 0,06 \log [\text{Br}^-] = 0,05 - 0,06 \log 10^{-3}$$

$$E_6 = 0,23 \text{ Volt}$$

ب - في مرحلة 25% من معايرة البروميد :

$$E_6 = 0,05 - 0,06 \log 0,75 \cdot 10^{-3} = 0,0237 \text{ V}$$

ج - في مرحلة 50% من معايرة البروميد :

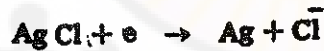
$$E_7 = 0,05 - 0,06 \log 0,5 \cdot 10^{-3} = 0,248 \text{ V}$$

د - في مرحلة 75% من معايرة البروميد :

$$E_8 = 0,05 - 0,06 \log 0,25 \cdot 10^{-3} = 0,266 \text{ V}$$

هـ - في مرحلة 100% من معايرة البروميد ، وهي تمثل نقطة نهاية معايرة البروميد وهي نفسها بداية معايرة الكلوريد وبالتالي يصبح الكمون لثنائية الكلوريد .

٢ - مرحلة معايرة الكلوريد :



أ - في مرحلة نقطة نهاية معايرة البروميد أي المرحلة صفر من معايرة الكلوريد :

$$E_9 = E^{\circ}_{\text{AgCl}} - 0,06 \log [\text{Cl}^-] = 0,2 - 0,06 \log 10^{-3} = 0,380 \text{ V}$$

ب - في مرحلة 25% من معايرة الكلوريد :

$$E_{10} = 0,2 - 0,06 \log 0,75 \cdot 10^{-3} = 0,787 \text{ V}$$

ج - في المرحلة 50% من معايرة الكلوريد :

$$E_{11} = 0,2 - 0,2 - 0,06 \log 0,5 \cdot 10^{-3} = 0,416 \text{ V}$$

د - في المرحلة 100% من معايرة الكلوريد (أي في نقطة نهاية معايرة الكلوريد)، يحسب تركيز شوارد الكلوريد من جداء الانحلال لرابسب كلوريد الفضة وفقاً للمعادلة التالية :

$$K_{sp} = [Ag^+] \cdot [Cl^-] \quad (30)$$

$$[Ag^+] = [Cl^-] = \sqrt{K_{sp}} \quad (31)$$

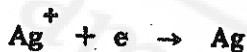
وبما أن : $K_{sp} \approx 10^{-10}$ نجد أن : $[Cl^-] = 10^{-5} \text{ M}$

وبتمويض القيم السابقة بمعادلة نرنست رقم (29) نجد :

$$E_{13} = 0,2 - 0,06 \log 10^{-5} = 0,5 \text{ Volt}$$

٤ - بعد نقطة نهاية معايرة الكلوريد :

(حيث يظهر فائض من شوارد الفضة) وفي هذه الحالة تعمل الثنائية التالية :



١ - في المرحلة 150% من معايرة الكلوريد : أي عند وجود فائض من شوارد

الفضة يعادل نصف حجم شوارد الكلوريد الأصلية الموجودة في المحلول :

$$E_{14} = E^{\circ}_{Ag} + \theta \log [Ag^{+}] = 0,8 + 0,06 \log 0,5 \cdot 10^{-3}$$

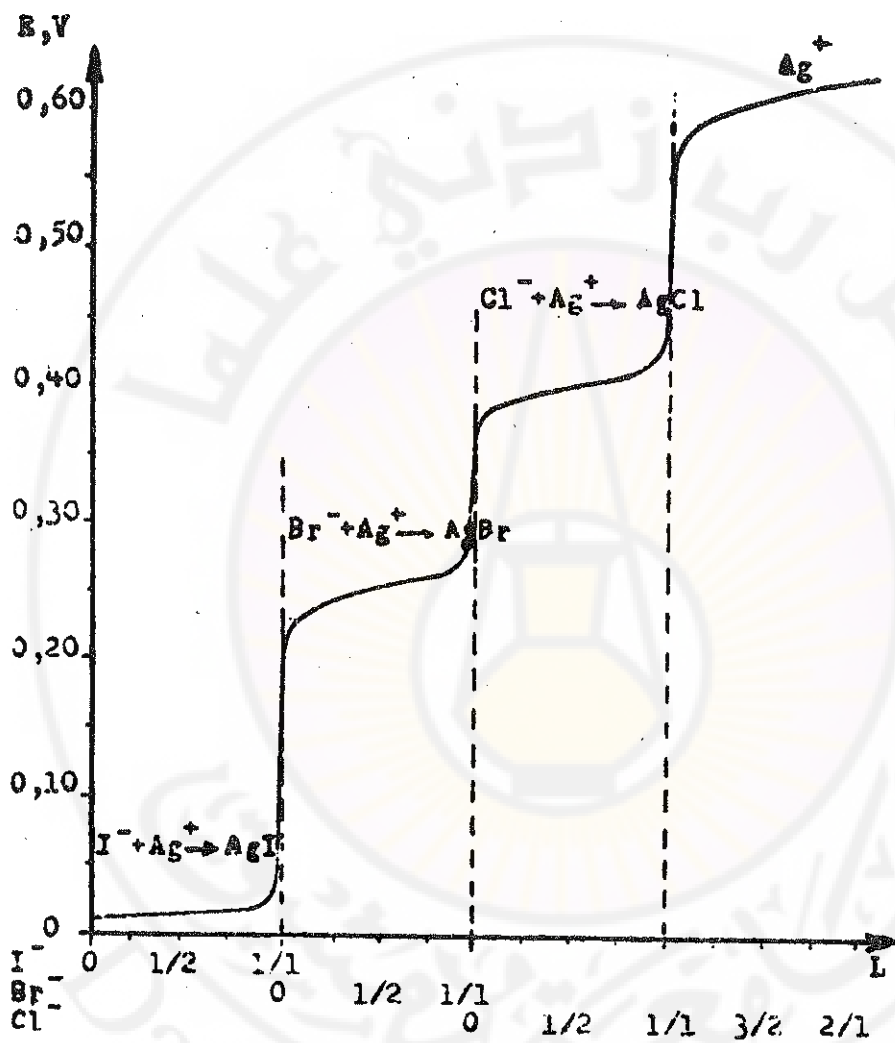
$$E_{14} = 0,602 \text{ V}$$

ب - في المرحلة 200% من معايرة الكلوريد : أي عند إضافة فائض من شوارد الفضة تعادل حجم شوارد الكلوريد الأصلية الموجودة في المحلول :

$$E_{16} = E^{\circ}_{Ag} + \theta \log [Ag^{+}] = 0,8 + 0,06 \log 10^{-3}$$

وبرسم قيم الكمون التي تم حسابها من العلاقات السابقة بدلالة مراحل المعايرة (L) نحصل على منحنى المعايرة كما هو موضح في الشكل رقم (١٠)، حيث تظهر ثلاث قمم عند انتهاء معايرة كل من اليوديد والبرومييد والكلوريد على التسلسل .

* * *



الشكل رقم (١٠) :
 منحنى المعايرة الكميونية لمزيج من اليوديد والبرومييد والكلوريد
 بواسطة شوارد من الفضة وعلى مسرى من الفضة .

٤ - المعايرة بطريقة قياس الناقلية

Conductometric Titration

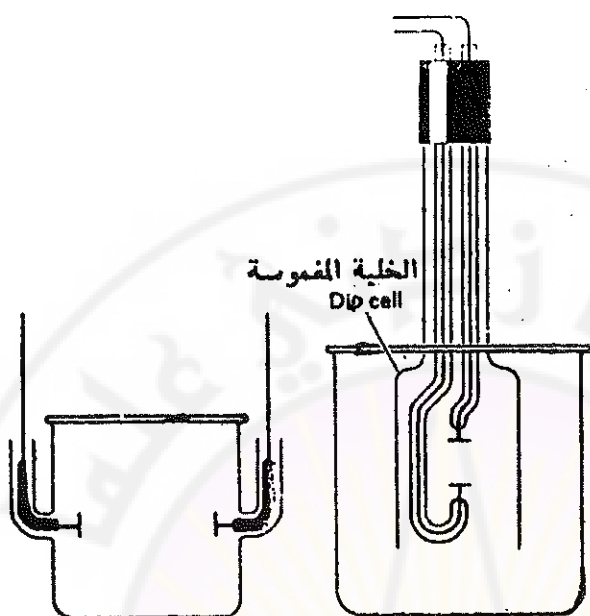
٤ - ١ - مبدأ المعايرة بطريقة قياس الناقلية :

من المعروف أن لكل شاردة سرعة حركة خاصة بها ، وأن هذه السرعات تكون عادة متقاربة فيما بينها ماعدا سرعتي حركة شوارد الهيدروجين والهيدروكسيل فهما كبيرتان جداً بالمقارنة مع سرعات الشوارد الأخرى (حيث سرعة شاردة الهيدروجين أكبر من سرعة شاردة الهيدروكسيل) كما أن الناقلية تزداد بازدياد عدد الشوارد وبازدياد سرعة حركتها .

وبمبدأ المعايرة بطريقة قياس الناقلية ، يعتمد على قياس ناقلية الصينة المدروسة وذلك بعد إضافات متتالية من الكاشف ، حيث يتم تحديد نقطة نهاية المعايرة من رسم منحنى الناقلية كناتج لحجم محلول الكاشف المضاف ، حيث تأخذ هذه المنحنيات أشكالاً مختلفة حسب المادة المدروسة ، وتتميز بصورة عامة بأنها أجزاء من خطوط مستقيمة لها ميل غير متشابه عند طرفي نقطة نهاية المعايرة . كما تستخدم هذه الطريقة بصورة رئيسة لمعايرات حمض - أساس ، ومعايرات الترسيب وبعض معايرات تشكيل المعقدات أو الأكسدة والإرجاع .

ويبين الشكل رقم (١١) الشكل الأساسي للخلية الناقلية الكهربائية .

حيث هناك زوج من المساري تثبت بشدة بوضع ثابت بالنسبة الى بعضه بعضاً ، لأن تفاوت المسافة بين المساري يؤثر بشكل كبير في منحنى الناقلية .



الشكل رقم (١١)

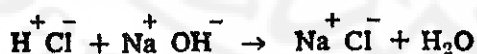
خليتان نموذجيتان لمعايرات قياس الناقلية

ولتوضيح المعايرة بطريقة قياس الناقلية إليك الأمثلة التي توضح ذلك .

٤-٢- أمثلة على المعايرة بطريقة قياس الناقلية :

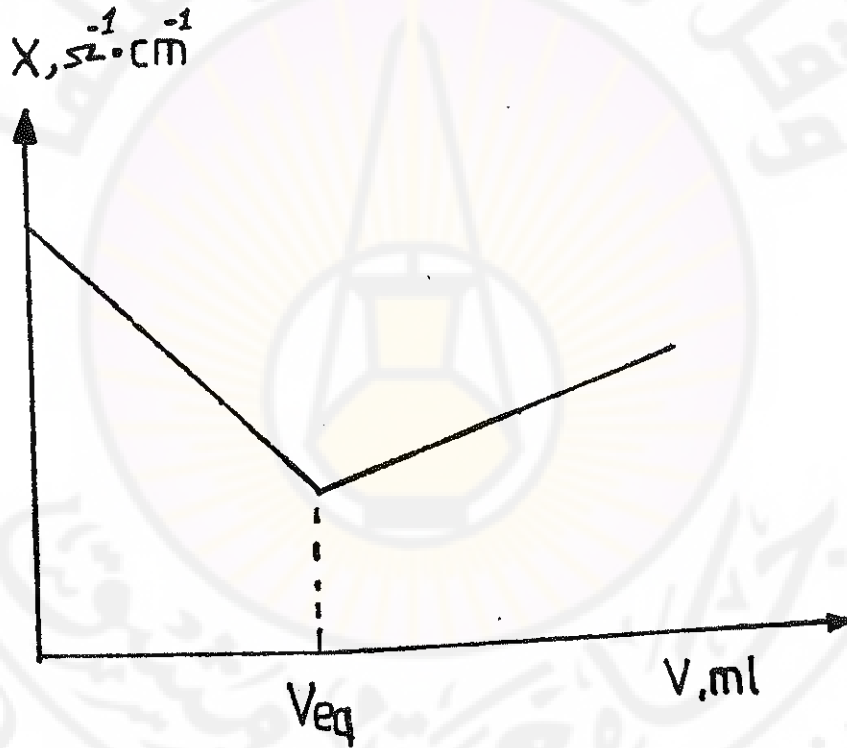
١- معايرة حمض قوي باساس قوي :

كمثال على ذلك ندرس معايرة حمض كلور الماء بهيدروكسيد الصوديوم .
من معادلة التفاعل التالية نجد :



بأن الماء وملح كلور الصوديوم قد تشكلا ، فالأء معتدل وكلوريد الصوديوم
ملح معتدل بالتالي يلاحظ أن شوارد الهيدروجين الموجودة في المحلول والسريعة

الحركة تستبدل بها شوارد الصوديوم الأقل حركة ، يؤدي ذلك الى نقصان الناقلية الكهربائية وتستمر حتى نقطة نهاية المعايرة ، وبعد نقطة نهاية المعايرة سيحصل فائض من الأساس القوي وهذا يؤدي الى ازدياد عدد الشوارد السريعة في المحلول (شوارد الهيدروكسيل) مما ينتج عنه ازدياد حاد في الناقلية الكهربائية، وتحدد نقطة نهاية المعايرة من تقاطع الخطين قبل نقطة نهاية المعايرة وبعدها ، انظر الشكل رقم (١٢) .



الشكل رقم (١٢)

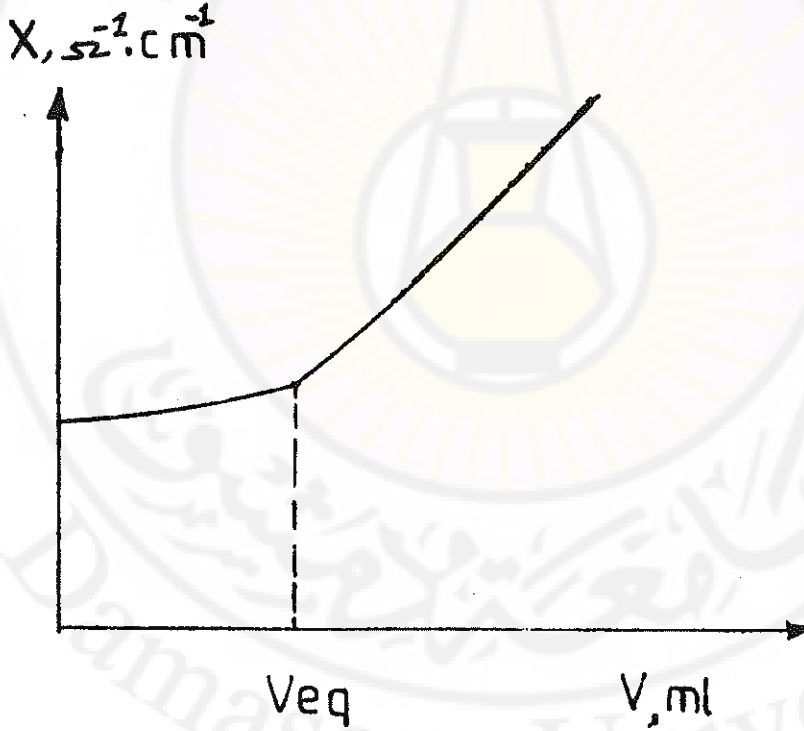
منحنى المعايرة بطريقة قياس الناقلية في حالة معايرة حمض قوي باساس قوي

ب - معايرة حمض ضعيف باساس قوي :

ومثال ذلك معايرة حمض الخل بماءات الصوديوم • عند معايرة الحمض الضعيف بالاساس القوي يتشكل ملح خلات الصوديوم شديد التثريد ، والذي يؤدي الى ازدياد الناقلية بشكل بطيء :



وحتى نقطة نهاية للمعايرة تزداد الناقلية بشكل بطيء أما بعدها تزداد بشكل حاد نتيجة وجود فائض من شوارد الهيدروجين من المحلول . لاحظ الشكل رقم (١٣) •



الشكل رقم (١٣)

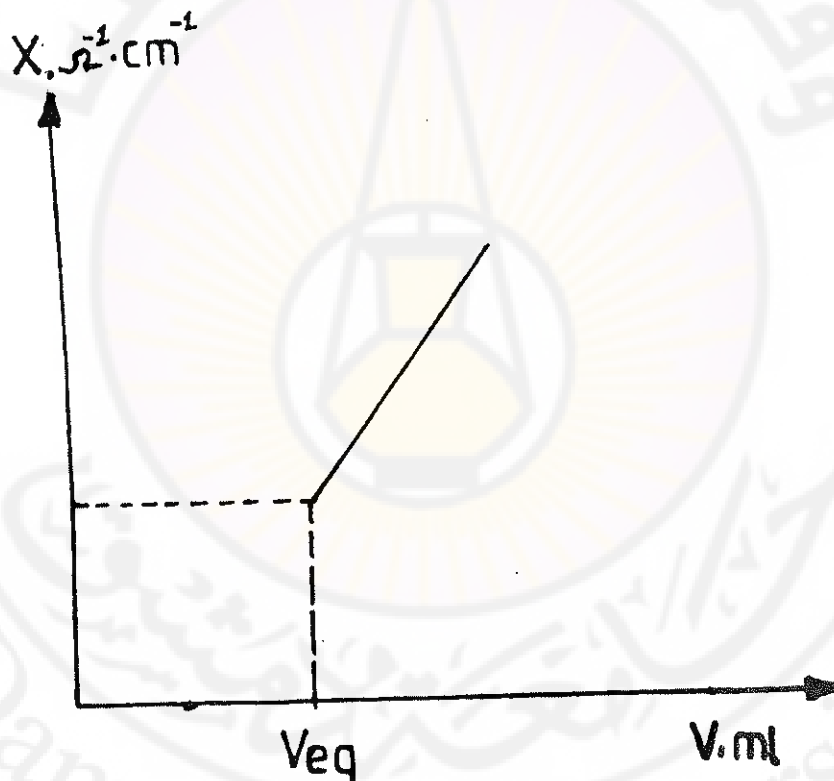
منحنى المعايرة بطريقة قياس الناقلية عند معايرة حمض ضعيف باساس قوي

ج - معايرة ملح لحمض قوي واساس ضعيف باساس قوي :

كمثال على هذا الملح (NH₄Cl) كلور الأمونيوم والاساس هو ماءات الصوديوم ، إن ملح كلوريد الأمونيوم هو ملح شديد التشرذ ، ومعادلة التفاعل هي :



قبل بدء المعايرة يوجد فقط ملح كلوريد الأمونيوم شديد التشرذ وله فاقلية



الشكل رقم (١٤)

منهني المعايرة بطريقة قياس الناقلية عند معايرة ملح كلوريد الامونيوم بهيدروكسيد الصوديوم .

ما • لكن عند المعايرة يتشكل الملح المعتدل والأساس الضعيف • بهذا تكون سرعة الشوارد الناتجة عن التفاعل تساوي تقريباً سرعة الشوارد الداخلة الى التفاعل، ولا يوجد تغير يذكر في قيمه الناقلية حتى نقطة نهاية المعايرة أما بعدها فهو مشابه لما ورد في المثال (١) انظر الشكل رقم (١٤) •

د - معايرة مزيج من الحموض بواسطة اساس قوي :

كمثال على ذلك معايرة مزيج من حمض كلور الماء وحمض الخل بهيدروكسيد الصوديوم • من المعروف عند معايرة مزيج من الحموض بأساس فإن الحمض القوي يتفاعل أولاً مع الأساس ثم الحمض الأخرى منه قوة •

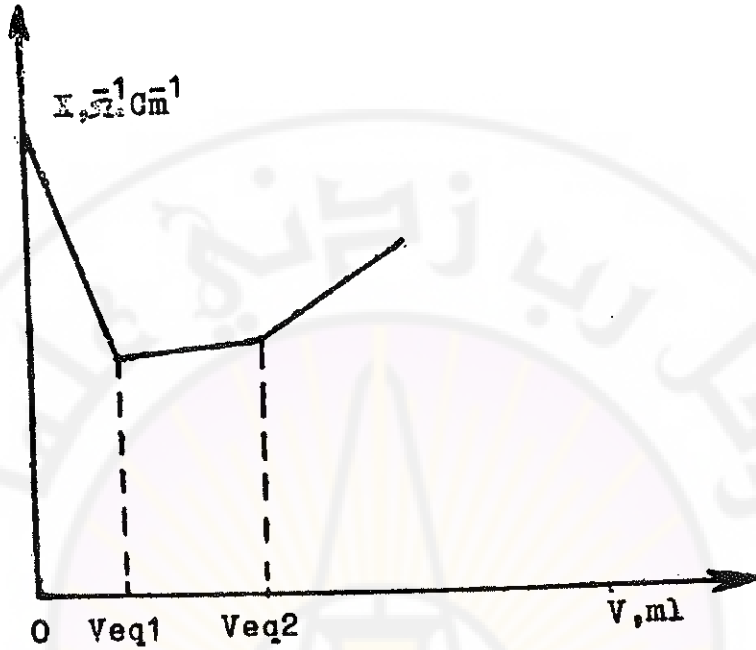
فهيدروكسيد الصوديوم يتفاعل مع حمض كلور الماء حتى نقطة نهاية معايرة حمض كلور الماء ثم يتفاعل هيدروكسيد الصوديوم بعد ذلك مع حمض الخل وذلك وفقاً للمعادلات التالية :



قبل بدء المعايرة : إن حمض كلور الماء حمض قوي بهذا تكون ناقلية عالية ولكن مع بدء المعايرة تتناقص تراكيز شوارد الهيدروجين سرية الحركة مما يؤدي الى نقصان الناقلية حتى نقطة نهاية معايرة حمض كلور الماء •

بعد معايرة حمض كلور الماء تبدأ معايرة حمض الخل الضعيف التشرذميتشكل نتيجة تفاعل حمض الخل مع هيدروكسيد الصوديوم ملح خلاص الصوديوم شديد التشرذم ، وهذا يؤدي الى زيادة الناقلية حتى نقطة نهاية معايرة حمض الخل ، وبعد نقطة نهاية المعايرة يصبح فائض من ماءات الصوديوم فيؤدي ذلك الى ازدياد

الناقلية بشكل حاد ، اظهر الشكل رقم (١٥) .



الشكل رقم (١٥)

منحنى المعايرة بطريقة قياس الناقلية عند معايرة مزيج من حمض كلور الماء وحمض الخل بهيدروكسيد الصوديوم

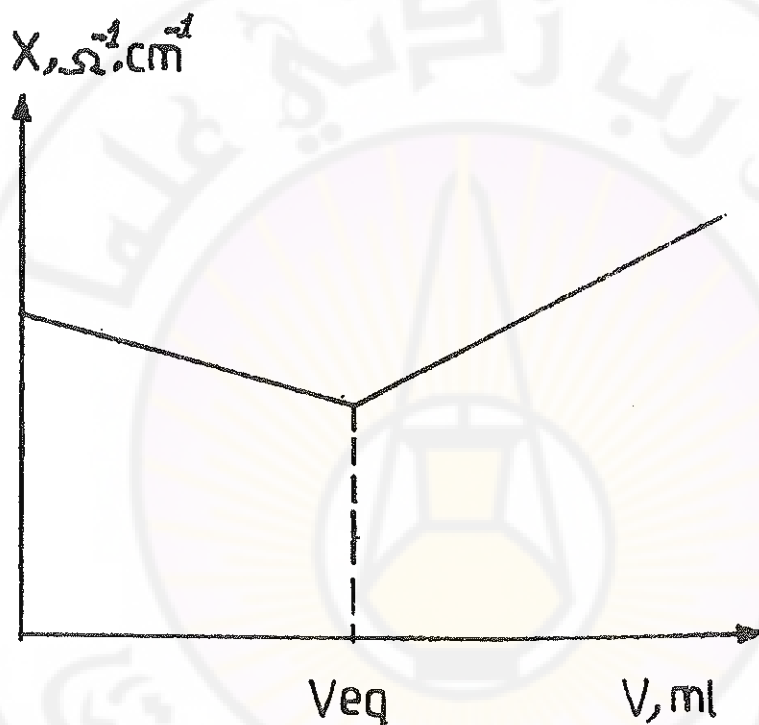
هـ - معايرات الترسيب :

ولندرس كيمثال على ذلك معايرة شوارد الكلوريد بنترات الفضة ، حيث تتفاعل شوارد الكلوريد مع شوارد الفضة لتشكل راسباً قليل الانحلال من كلوريد الفضة وذلك وفقاً للتفاعل التالي :



حيث يلاحظ هنا استبدال شوارد الكلوريد بشوارد النترات ، وبما أن سرعة

شوارد الترات أقل من سرعة شوارد الكلوريد فهذا يؤدي إلى تناقص الناقلية ببطء حتى نقطة نهاية المعايرة . أما بعد نقطة نهاية المعايرة ، فإنه يحصل فائض من شوارد الفضة والتترات مما يؤدي إلى ازدياد واضح في ناقلية المحلول ، انظر الشكل رقم (١٦) .



الشكل رقم (١٦)

منحنى المعايرة بطريقة قياس الناقلية مند معايرة شوارد الكلوريد بشوارد الفضة .

تمتاز المعايرة بطريقة قياس الناقلية الكهربائية بسهولة استخدامها وبدقتها وحساسيتها العالية إلا أنها لا تصلح لتحديد المواد المتقاربة في ناقليتها (فمثلاً لا يمكن تحديد مزائج الهالوجينات التي يمكن تحديدها بالمعايرة الكمولية) .

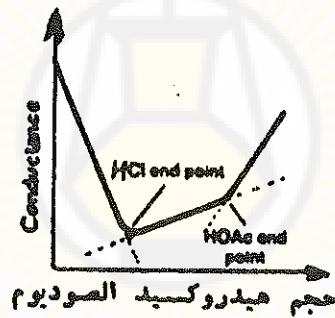
مثال :

تمت معايرة مزيج من حمض كلور الماء وحمض الخل حجمه (100 ml) بواسطة
ماءات الصوديوم ذات التركيز (10N)، فاستهلك منها حتى معايرة مشعر متيل
أورانج (10 ml)، ثم تمت متابعة المعايرة حتى معايرة مشعر الفينول فتاليين
فكان الحجم المستهلك من ماءات الصوديوم (15 ml) والمطلوب :

- ١- رسم منحني الناقلية لمعايرة هذا المزيج .
- ٢- حساب النسبة المئوية الحجمية لكلا الحمضين .

الحل :

- ١- إن منحنى الناقلية لمعايرة هذا المزيج يمثل كما يلي:



الشكل رقم (١٧)

معايرة مزيج من حمض كلور الماء وحمض الخل بهيدروكسيد الصوديوم
بطريقة قياس الناقلية .

- ٢- حساب النسبة المئوية الحجمية :

— لحمض HCl : بتطبيق قانون المعايرة العام :

$$N_1 \cdot V_1 = N_2 \cdot V_2$$

$$10 \cdot 10 = N_{\text{HCl}} \cdot 100$$

$$N_{\text{HCl}} = 1$$

ومن تعريف النظامية : $N = \frac{\text{وزن المادة المذابة في 1 ليتر}}{\text{الوزن المكافئ}}$

$$N_{\text{HCl}} = \frac{x}{36,5} = 1$$

$$x = 36,5 \text{ gr/Liter}$$

$$x\% = 3,65\%$$

— لحمض CH_3COOH :

إن الحجم المستهلك من ماءات الصوديوم لمعايرة حمض الخل يساوي :

$$15 - 10 = 5 \text{ ml}$$

$$N_1 \cdot V_1 = N_2 \cdot V_2$$

$$10 \cdot 5 = N_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot 100$$

$$N_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0,5$$

$$N_2 = \frac{x}{60} = 0,5 \quad x = 30 \text{ gr/Liter}$$

$$x\% = 3\%$$

٥ - التحليل الكولومتري

Coulometric Analysis

١-٥ - مبدأ التحليل الكولومتري :

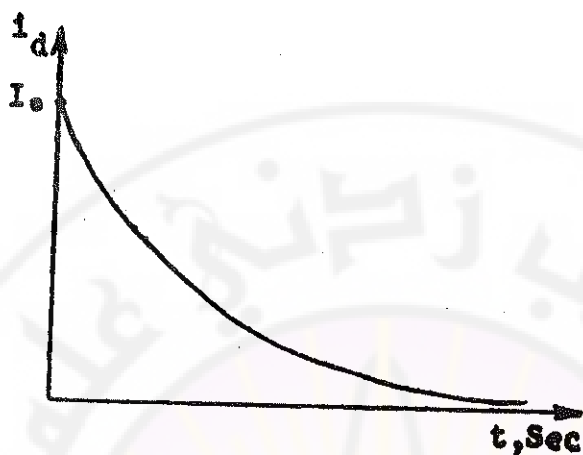
يعتمد مبدأ التحليل الكولومتري على قياس كمية الكهرباء التي أدت إلى ترسيب المادة المراد تحديدها . فهناك تناسب طردي بين كمية الكهرباء المارة في الدارة من جهة ، وكمية المادة التي تتوضع أو تنطلق عند المصريع . ولقد عرفت هذه الطريقة من التحليل بما يسمى التحليل الكولومتري . فالجهاز المستخدم في عملية التحليل هذه يعتمد على قانون فاراداي بحيث تعين كمية المادة المراد تحليلها عن طريق قياس كمية الكهرباء المرافقة للمادة المراد تحليلها ، وهناك طريقتان للتحليل الكولومتري ، الأولى: التحليل الكولومتري في كمون ثابت ، والثانية : التحليل الكولومتري في تيار ثابت .

٢-٥ - التحليل الكولومتري في كمون ثابت :

Coulometric Analysis When E = Constant

يطبق في هذا النوع من التحليل في كمون ثابت ثم تقاس كمية الكهرباء المستخدمة في التحليل المطلوب . بالتالي فإن تركيز المادة المدروسة سوف يتناقص مع الزمن بسبب أكسدتها أو أرجاعها وهذا يؤدي إلى نقصان التيار مع الزمن ، لاحظ الشكل (١٨) .

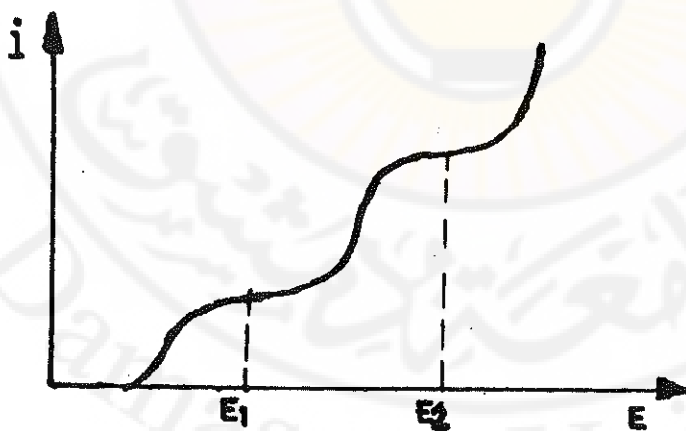
إن هذه الطريقة تتطلب قياس كمية الكهرباء . والتي يمكن أن تقاس بطرائق مختلفة أبسطها استخدام مقياس كمية الكهرباء الآلي . وبعد تحديد كمية الكهرباء نحسب كمية المادة من علاقة فاراداي .



الشكل رقم (١٨)

تغير تيار النفوذ الاشعاعي اثناء التحليل الكولومتري في كمون ثابت .

فائدة هذه الطريقة : هي الانتقائية لتفاعل دون غيره وتحديد عدة مواد في مصلول واحد . حيث يطبق كمون يوافق أكسدة المادة الأولى (الاسهل أكسدة أو إرجاعاً) ثم يطبق كمون يوافق أكسدة المادة الثانية لاحظ الشكل رقم (١٩) .



الشكل رقم (١٩)

تحديد المادتين ١ و ٢ بالطريقة الكولومترية في كمون ثابت .

كما أن هذه الطريقة تمكن من تنقية المحاليل من بعض المواد غير المرغوب فيها .
والشرط الأساسي للكمون المطبق أنه يوافق تيار النفوذ الاشعاعي لهذه المادة
حيث يتناسب تيار النفوذ مع فرق التركيز للمادة المدروسة ، وذلك بين تركيزها في
قلب المحلول (C_p) وتركيزها عند سطح المسرى (C_s) . لاحظ العلاقة (32) :

$$I = K (C_p - C_s) \quad (32)$$

حيث I = تيار النفوذ .

K = ثابت النفوذ .

وعندما يصبح التركيز عند سطح المسرى مساوياً للصفر تحصل عملية الاشعاع
ويتحول تيار النفوذ إلى تيار النفوذ الإشعاعي (I_d) وتصبح العلاقة رقم (32)

بعد التبديل بقية $C_p = 0$ كما يلي :

$$I_d = K \cdot C_p \quad (33)$$

إن هذه العلاقة هامة جداً في الكيمياء التحليلية لأن تيار النفوذ الاشعاعي
يتناسب طردياً مع التركيز أي تابع خطي له .

٢-٥ - التحليل الكولومتری في تيار ثابت :

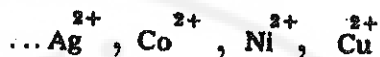
Coulometric Analysis When $i = \text{Constant}$

يستخدم هذا النوع من التحليل للمواد التي تتحقق فيها الشروط التالية :

- ١ - أن تترسب المادة المدروسة على المسرى بتفاعل الكهروكيميائي .
- ٢ - أن لا ينحل هذا الراسب ولا يتفاعل مع الوسط المستخدم .
- ٣ - أن تتحول المادة المتوسبة إلى رقم أكسدة آخر بتفاعل كهروكيميائي .

ويتم الترسيب عادة باستخدام تيار ثابت شدته أكبر من تيار النفوذ الإشباعي .

كما أن هذه الطريقة أكثر استخداماً عند تحديد بعض الشوارد المعدنية مثل :



إن الترسيب هنا يجب أن يكون لكامل الكمية الموجودة من المادة في المحلول، ثم يتم التخلص من الراسب بتفاعل الكتروليتي وباستخدام شدة تيار ثابتة ، وتحدد كمية الكهرباء بحساب الزمن اللازم لانتهاؤ الترسيب من على المسرى ، حيث نقيس الكمون . وعندما تنتهي المادة الموجودة على المسرى يقفز الكمون إلى قيمة أخرى تخص المادة التي تلي المادة الأولى ولندرس كمثال على ذلك محلول يحتوي على الشوارد Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} . يتم ترسيب الشوارد الثلاث سابقة الذكر باستخدام تيار الترسيب I_K لاحظ الشكل رقم (٢٠) فبعد ترسيب

كامل المواد الثلاث تؤكسد الراسب باستخدام تيار أكسدة ثابت الشدة مقداره (I_A) ونقيس كمون المسرى مع الزمن ، فتأكسد المادة الأسهل أكسدة وهي النحاس Cu عند الكمون E_1 ، ثم بعد انتهاءها تتأكسد المادة الأسهل أكسدة وهي النيكل (Ni) عند الكمون E_2 وبالتالي يقفز الكمون من E_1 إلى E_2 وبعد انتهاء النيكل من على المسرى يتأكسد الكوبالت (Co) ويقفز الكمون من E_2 إلى E_3 وبعد ذلك يتأكسد المحل (الماء) ويقفز الكمون من E_3 إلى E_4 انظر الشكل (٢١) .

وبعد تحديد الزمن اللازم لأكسدة كل من المواد الموجودة على المسرى t_{eq}

نحسب كمية الكهرباء اللازمة لكل مادة وفقاً للمعادلات التالية :

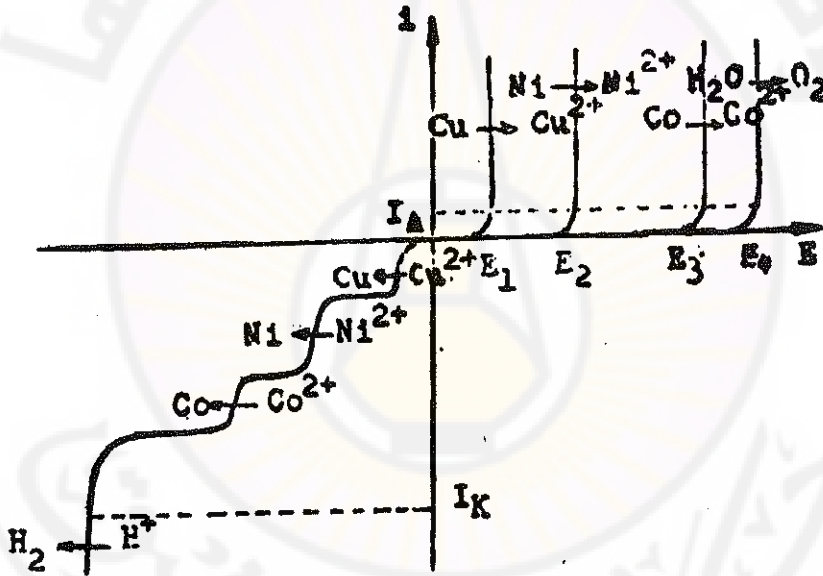
$$Q_{Cu} = I_A \cdot t_{eq,Cu} \quad (34)$$

$$Q_{Ni} = I_A \cdot t_{eq,Ni}$$

$$Q_{Co} = I_A \cdot t_{eq,Co}$$

ومن كمية الكهرباء لكل مادة تحدد كمية هذه المادة من علاقة فاراداي .

إن من أهم المميزات الايجابية لهذه الطريقة دقتها وحساسيتها العاليتين بالمقارنة مع التحليل الكولومتری في كمون ثابت وأنها مفيدة لتحديد مزائج مسن بعض المواد .

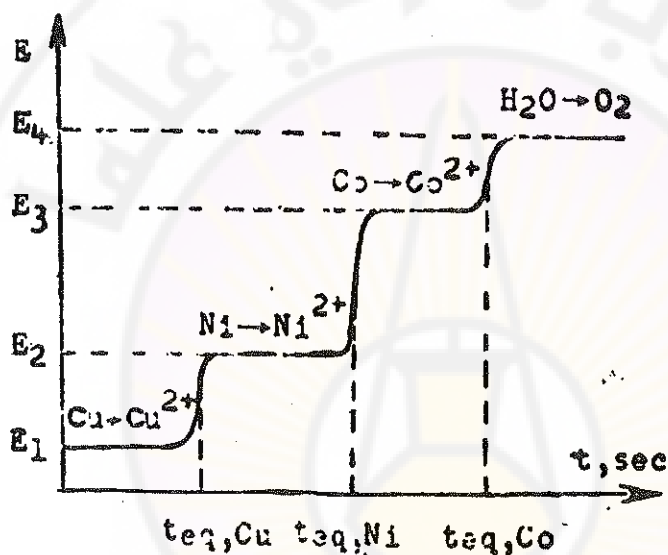


الشكل رقم (٢٠)

المنحنيات $i = f(E)$ للثنائيات Cu^{2+}/Cu ، Ni^{2+}/Ni ، Co^{2+}/Co على مسرى من البلاتين .

إلا أن أهم المميزات السلبية أنها لاتصلح إلا لحالات محددة وفقاً لشروط استخدامها . ولكن هناك طرائق جديدة في التحليل الكولومتری تم التوصل إليها

وذلك بالاعتماد على الطريقتين السابقتين وهما التحليل الكولومتری التراكمي في كمون ثابت والتحليل الكولومتری التراكمي في تيار ثابت ، حيث يتم في كل من الطرائق السابقة ترسيب جزء فقط من المواد المراد دراستها وبذلك يتم توفير قسم كبير من الطاقة ومن الزمن اللازم لاجراء التحليل المطلوب . ولكن هناك شروط متعددة يجب أن تتوافر في المادة المراد دراستها .



الشكل رقم (٢١)

تفريات كمون المسرى عند اكسدة الراسب وتحديد الزمن اللازم لكل مادة .

٥- المعايرة الكولومترية Coulometric titration

تعتمد هذه المعايرة على توليد المادة الكاشفة (المادة التي يعاير بها) الكتروليمائياً من المسرى أو عليه ومثال على ذلك توليد شوارد الحديد الثنائي من شوارد الحديد الثلاثي على مسرى من البلاتين أو توليد شوارد الفضة على مسرى من الفضة . وتحسب كمية المادة المتولدة اعتماداً على علاقة فاراداي .

إلا أن أهم السليبات لهذه الطريقة هي المعرفة الدقيقة بالمردود التياراتي لتوليد المادة الكاشفة (أي كمية الكهرباء المستفاد منها بالمقارنة مع كمية الكهرباء المستخدمة) وذلك وفقاً للعلاقة التالية :

$$A\% = \frac{Q_1}{Q_2} \cdot 100 \quad (35)$$

حيث :

A = المردود التياراتي لتوليد المادة الكاشفة .

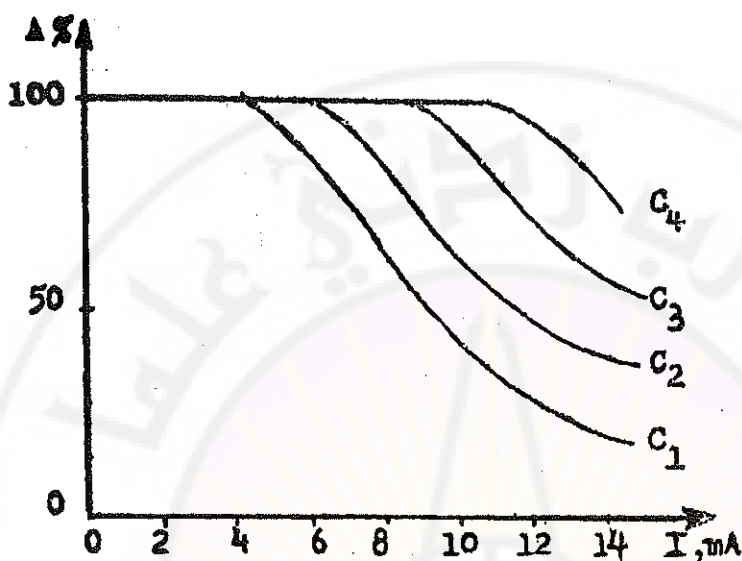
Q_1 = كمية الكهرباء المستفاد منها .

Q_2 = كمية الكهرباء المستخدمة .

ولحساب المردود التياراتي لتوليد المادة الكاشفة يمكن اتباع عدد كبير من الطرائق ونذكر منها الطريقة التالية :

نحضر تراكيز مختلفة من المادة المراد توليد المادة الكاشفة منها مثل ($C_1, C_2, C_3, \dots$) ثم نمرر تيار توليد ذا شدة ثابتة (I_1) خلال زمن ثابت مقداره (t) ثم نحسب كمية الكهرباء المستهلكة (Q_2) . وتحدد كمية المادة المتولدة (m) بإحدى طرائق التحليل الكمي ثم نحسب كمية الكهرباء المقابلة لكمية المادة (m) ولتكن Q_1 ونحسب المردود التياراتي من العلاقة (35) ثم نستخدم التراكيز C_2 ثم C_3 ... الخ . وكذلك الشدات المختلفة لتيار التوليد $I_1, I_2, \dots$ ، بعد ذلك يتم تحديد تيار التوليد الموافق لمردود تياراتي ١٠٠٪ لكل تركيز من التراكيز المذكورة .

حيث يلاحظ أن المردود التياراتي للتوليد يتناقص بازدياد شدة تيار التوليد وينقص تركيز المادة التي تولد منها المادة الكاشفة كما هو موضح في الشكل رقم (٢٢) .



الشكل رقم (٢٢)

تأبعية المردود التياراتي (A%) لتيار التوليد باستخدام تراكيز مختلفة
(للمادة التي نولد منها) تزداد من C_1 إلى C_4

ومن الجدير بالذكر أن المردود التياراتي للتوليد يكون عادة ١٠٠٪ عندما نولد
المادة الكاشفة من المسرى ذاته أو من المحل ومثال ذلك توليد شوارد النحاس
الثنائي ١٠٠% من مسرى النحاس أو توليد البروتون أو الهيدروكسيل من
الماء .

ومن أهم مميزات هذه الطريقة قابليتها للمكننة ودقتها وحساسيتها العاليتان
حيث لا يحتاج هنا إلى سحاحة لوضع المادة الكاشفة أو تحضيرها بالطرائق
الكلاسيكية .

٦ - التحليل الاستقطابي (البولاروغرافي)

Polarographic analysis

١-٦ - مبدأ التحليل الاستقطابي :

يعتمد هذا التحليل على دراسة العمليات الكهروكيميائية عن طريق قياس شدة التيار تبعاً لتوتر الاستقطاب ، أي باستخدام منحنيات (التيار - توتر) $I = f(E)$ ويستخدم في هذا التحليل عادة الكترود زئبقي قطار

• The Dropping mercury electrode

إن البناء التشكيلي للتحليل البولاروغرافي يتألف من الكترود زئبقي قطار والكترود مقارن (وهو إما الكترود زئبقي ذو سطح كبير جداً ، أو الكترود كلور الفضة المقارن أو الكترود الكالوميلى المقارن ٠٠٠) ، يطبق بينهما فرق جهد معين . ويقاس التيار المار في الدارة بقياس ميكرو أمبير لاحظ الشكل (٢٣) .

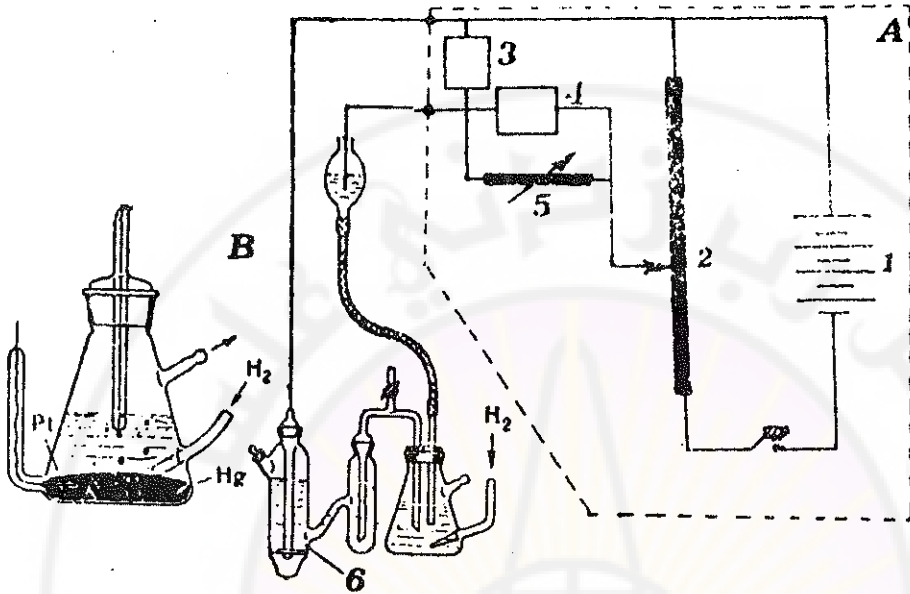
وعالماً ما يستخدم الكترود الزئبقي القطار كالكترود مهبطي جهد من الكترودات الهامة نتيجة الخواص التالية التي يتميز بها :

١ - إن سطحه يتجدد باستمرار نظراً للتقطير المنتظم لقطرات الزئبق المتساقطة وهذا ما يجعل خواصه ثابتة خلال التحليل .

٢ - إن السطح الحقيقي للكترود يساوي سطحه الظاهري .

٣ - إن سطح قطرات الزئبق متساوية ومتشابهة .

٤ - إن كثافة المستقطب تملك وسطياً قيمة ثابتة وذلك لأن الزمن بين كل قطرة من الزئبق وأخرى متساوية .



الشكل رقم (٢٣)

A - الدارة المستخدمة للتحويل الاستقطابي باستخدام الكترود الزئبق القطار
 ١ - منبع للتيار المستمر (بطارية) ، ٢ - مجزئ كمون ، ٣ - مقياس الكمون ،
 ٤ - مقياس التيار الحساس (ميكروامبيتر) ، ٥ - مقاومة متغيرة لحماية مقياس
 التيار الحساس ، ٦ - الكترود مقارن (الكالوميل أو كلور الفضة) .
 B - وعاء التحليل .

إن كمون إرجاع شوارد الهيدروجين H^+ إلى H_2 على
 الألكترود الزئبقي ذو قيمة جبرية صغيرة (قيمة سالبة كبيرة) ، مما يسمح بتحليل
 كثير من الشوارد المراد تحليلها والتي تملك كمون تحليل مهبطي كبير .

وعند مرور التيار عبر وعاء التحليل يصبح الألكترود الزئبقي القطار مستقطباً ،
 ويلاحظ أن الهبوط الأرضي للكمون في هذه الحالة مساوياً IR حيث R

مقاومة المحلول بين الالكترودين و I شدة التيار وبذلك فإن فرق الكمون المحصل يعطى بالعلاقة التالية :

$$E_{\text{cell}} = E_2 - E_1 - IR$$

حيث أن

$$E_2 = \text{كمون الالكترود الكاشف (الكترود زئبقي القطار) .}$$

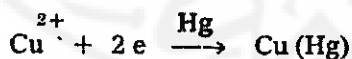
$$E_1 = \text{كمون الالكترود المقارن (كمون المصعد) .}$$

$$E_{\text{cell}} = \text{كمون الخلية .}$$

وللتخلص من الهبوط الأومي IR يتم وضع الكتروليت غير فعال بتركيز كبير يفوق بنحو ٥٠ مرة على تركيز الشوارد المدروسة (أي يتم إرجاع شوارد هذا الالكتروليت في كمون أكبر سلبية من الكمون الذي يتم فيه إرجاع الشوارد المدروسة) . ونظراً لكون الناقلية الكهربائية للسحلول كبيرة بسبب وجود تركيز عال من الالكتروليت فإن الهبوط الأومي IR يصبح متناهياً في الصفر .

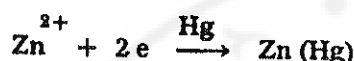
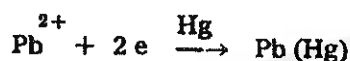
ولندرس المثال التالي على هذا النوع من التحليل :

يراد تحليل محلول يحتوي على شوارد الزنك والنحاس والرصاص ، والالكتروليت المستخدم محلول من كلوريد البوتاسيوم مع محلول من حمض كلور الماء بطريقة التحليل الاستقطابي فبتطبيق كمون سلبى على المهبط نجد ان شوارد النحاس تأخذ بالإرجاع وتشكل ملغمة النحاس حسب التفاعل التالي :



وبالتالي يحصل ازدياد سريع للتيار ، ولكن هذا الازدياد يتوقف مع ازدياد الكمون سلباً ، وتشكل عتبة (تيسار النفوذ الاشباعي) ، ومن ثم تأني شوارد

الرصاص بالطريقة نفسها وتشكل ملفنة الرصاص وبعد ذلك تشكل ملفنة الزنك
لاحظ التفاعلين التاليين :

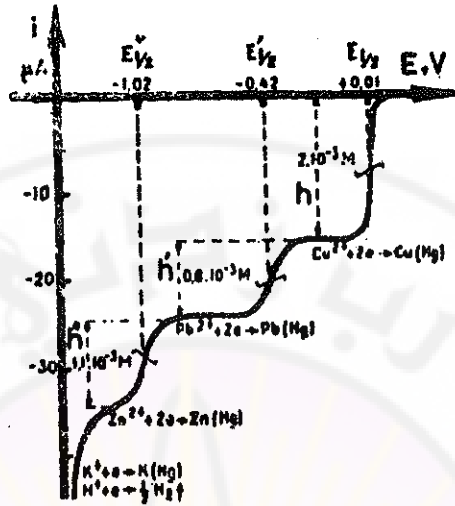


وبالتالي فالذي يحصل على منحنيات $I = f(E)$ هو ما يسمى عادة الموجة
البولاروغرافية The polarographic wave انظر الشكل رقم (٢٤) • حيث
توجد ثلاث موجات لشوارد النحاس والرصاص والزنك • وبعد ذلك تأتي
شوارد الهيدروجين التي ترجع إلى H_2 •

إن قيمة التيار متناسبة مع تركيز الشاردة المدروسة التي شكلته وبالتالي
تتميز تية شدة التيار في التحديد الكمي • أما كمون نصف الموجة $E_{1/2}$
فيتعلق بنوع الشاردة ، أي لكل نوع من الشوارد الفعالة الكتروكيميائياً قيمة معينة
لـ $E_{1/2}$ خاصة به وذلك بثبات نوع الالكتروليت وتركيزه ودرجة الحرارة
لذلك فإن كمون نصف الموجة يدل على التحديد النوعي •

٢-٦ - تأثير الالكتروليت في التحليل الاستقطابي :

يستخدم الالكتروليت في التحليل الاستقطابي من أجل أن تتم حركة الشوارد
المدروسة إلى المسرى بفعل النفوذ فقط لا بفعل عوامل أخرى كهجرة الشوارد ،
لهذا يضاف إلى المحلول المدروس الكتروليت لايتأثر بالأكسدة أو بالإرجاع
ضمن الشروط المستخدمة مثل NH_4Cl , LiClO_4 , LiNO_3 , KCl ... للالكتروليت
المستعمل أهمية كبيرة ، لذا يتراوح تركيزه بين ١٠٠ - ١٠٠٠ مرة أكبر من تركيز
المادة المدروسة •



الشكل رقم (٢٤)

منحنيات التحليل الاستقطابي لشوارد الزنك والنحاس والرصاص
في وسط من HCl و KCl .

إن شوارد الالكتروليت تتحرك إلى المسرى ، دون أن تتأكسد أو ترجع ضمن
الشروط المستخدمة ، ولكنها تبقى عند سطح الالكترود لتشكل طبقة الكتروليتية ،
لذلك فإن شوارد المادة المدروسة لا تنجذب بفعل الحقل الالكتروليتي للمسرى إنما
بفعل النفوذ .

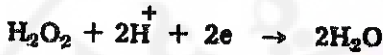
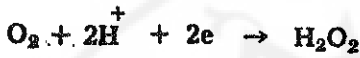
كذلك فإن الالكتروليت يقوم أيضاً بزيادة الناقلية الكهربائية للمحلول المولده
دراسته جاعلة الهبوط الأومي مهملًا .

٣-٦ - تأثير عمليات ارجاع الأكسجين المنحل في المنحنيات الاستقطابية :

ينبغي طرد الأكسجين المنحل في محلول الالكتروليت المستخدم عند القيام
بالتحليل البولاروغرافي لأن جزيئات الأكسجين المنحلة ترجع على المهبط أثناء التحليل
الكهربائي في الاوساط الحمضية والقلوية .

ومن المعروف أن كمون إرجاع الأكسجين ثابت في قيمة ثابتة لـ p^H المحلول بين ٢ إلى ٨ ولكنه يصبح أكثر سلبية بازدياد قيمة الـ p^H أكثر من ٨ .

إن عمليات إرجاع الأكسجين المنحل تتم كما يلي :

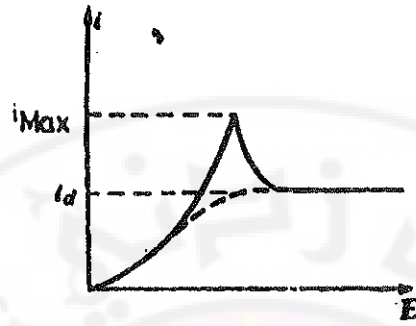


وبهذا نجد أن للأكسجين موجتين استقطابيتين في محلول من حمض كلور الماء ، الأولى تدل على تشكّل الماء الأكسجيني وذلك عند كمون نصف موجة مساوٍ (٠,١-) فولطاً أما الثانية فعند كمون نصف موجة مساوٍ (٠,٩-) فولطاً على الالكتروود الزئبقي القطار .

لهذه الأسباب يطرد الأكسجين المنحل في محلول الالكترووليت المستعمل بإمرار غاز خال من الأكسجين وطارده له مثل غاز الهيدروجين أو غاز ثاني أكسيد الكربون CO_2 أو غاز الآزوت لمدة تتراوح ما بين ١٠ و ٣٠ دقيقة . كما ينبغي ألا تعرض المحلول بعد طرد الأكسجين للهواء لئلا ينحل الأكسجين من جديد في المحلول المدروس .

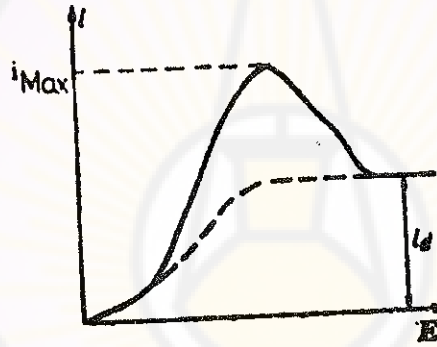
٦- النهايات العظمى في المنحنيات الاستقطابية :

لدى رسم المنحنيات البولاروغرافية تظهر على تلك المنحنيات نهايات عظمى يزداد ارتفاعها بازدياد تركيز المادة المدروسة . وهناك نوعان لتلك النهايات العظمى من النوع الأول ، والنهايات العظمى من النوع الثاني لاحظ الشكلين (٢٥) و (٢٦) .



الشكل رقم (٢٥)

النهايات العظمى من النوع الاول التي تظهر على المنحنيات الاستقطابية .



الشكل رقم (٢٦)

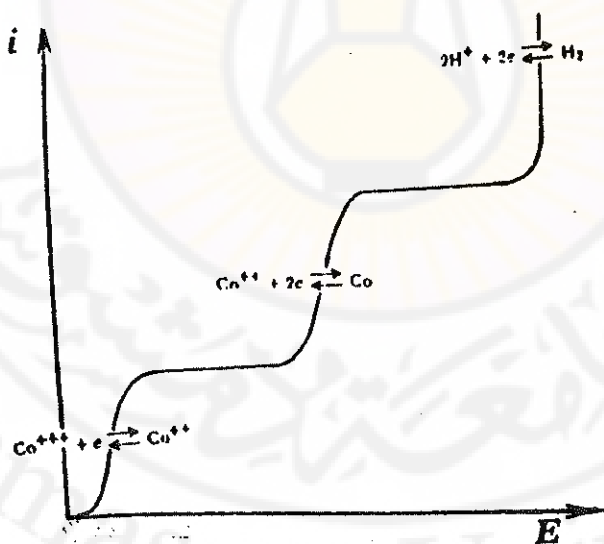
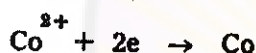
النهايات العظمى من النوع الثاني التي تظهر على المنحنيات الاستقطابية

وإن سبب ظهور هذه النهايات العظمى يعود إلى تحريك المحلول بفعل حركة قطرات الزئبق المتساقطة من القطارة ، كما أن التأثير المتبادل بين سطح نقاط الزئبق المشحونة والأرضية الكهربائية يؤدي إلى حركة أخرى اضافية لسطح قطرات الزئبق ، وبالإضافة إلى ذلك فإن الانتشار غير المنتظم للتيار والكميون على سطح قطرات الزئبق يؤدي إلى حصول قيم مختلفة للتوتر السطحي بين الزئبق والمحلول ويؤدي إلى تحريك سطحي طبقة الزئبق والمحلول .

إن إضافة المواد الفعالة سطحياً تؤدي إلى انعدام النهايات العظمى نتيجة حدوث توازن للتوتر السطحي على حدود الزئبق - المحلول ، وفي أغلب التحاليل البولاروغرافية تستخدم قطرات من محلول ممدد جداً من الجلاتين لمنع ظهور النهايات العظمى .

٥-٦ - ارجاع المؤكسدات التي لها عدة أرقام أكسدة :

إن بعض المؤكسدات التي لها عدة أرقام أكسدة مثل الكوبالت والنحاس تظهر لها عدة موجات بولاروغرافية . انظر الشكل (٢٧) ، فالتفاعلات الجارية على الكوبالت هي :



الشكل رقم (٢٧)
منحنى التحليل الاستقطابي لشوارد الكوبالت الثلاثي

ويشترط في هذه الحالة أن يكون الفرق بين كمونات أنصاف الموجات لكل زوج أكبر أو يساوي ٢ر٠ فولطاً .

٦-٦ - التحديد الكمي والكيفي في التحليل البولاروغرافي :

يتم التحديد الكمي في التحليل البولاروغرافي عن طريق قياس شدة تيار النفوذ الإشعاعي I_d . حيث هناك علاقة خطية بين شدة التيار والتركيز . وغالباً ما تستخدم طريقة المنحني العياري المعروفة لقياس تركيز مجهول ما ، تجرى في هذه الطريقة عدة تجارب لقياس التيار النفوذ الإشعاعي I_d لمواد عيارية ، بعد ذلك يرسم المنحني العياري ، $I = F(C)$ ، ثم يؤخذ المحلول المدروس ويقاس له تيار النفوذ الإشعاعي وبتمويله على المنحني العياري يعرف تركيز المادة المدروسة .

يتم التحديد النوعي في التحليل الاستقطابي عن طريق كمون نصف الموجة $E_{1/2}$ للمواد المختلفة ، حيث تمتلك كل مادة كمون نصف موجة خاصاً بها . إن معرفة المواد عن طريق كمونات أنصاف موجاتها يتطلب أن تكون الشروط المستخدمة ثابتة ومحددة وفقاً لتلك الشروط التي أعطيت فيها كمونات أنصاف الموجات (من ضغط ودرجة حرارة ونوع الالكتروليت وتركيزه ٠٠٠) .

٧-٦ - طرائق أخرى في التحليل الاستقطابي :

٢ - التحليل البولاروغرافي المفهمي :

يعتمد هذا التحليل على جعل الالكترود الزئبقي القطار مصمداً ، حيث تستخدم مكان الزئبق ملغمة سائلة تحتوي على معدن معين ، ويستخدم كالكترود مقارنة الكترود لامقطب مثل الالكترود الكالوميلى أو كلوريد الفضة .

تعتمد المنحنيات البولاروغرافية في هذه الحالة ، على انتقال المعدن المنحل في الزئبق إلى المحلول على شكل شوارد .

ب - التحليل الاستقطابي بالتراكب الملفي :

تستخدم في هذه الطريقة ملفمة للمعدن المدروس والموجود في المحلول بتركيز صغير ($10^{-9} - 10^{-7} M$) على قطرة من الزئبق ، وتستخدم هذه القطرة مصعداً بعد لصقها على الكترود من البلاتين أما الكترود المقارن فهو الكترود الكالوميلى أو الكترود كلوريد الفضة .

ج - التحليل الاستقطابي التفاضلي :

$$\frac{dI}{dE} = F(E) \quad \text{يعتمد هذا التحليل على استخدام المنحنيات}$$

يمكن بهذه الطريقة تحديد مزيج لعدة مواد في حال وجودها معاً وفي حال وجود فرق بين كمون انصاف الموجات لمادتين منها أقل من ٢٠ فولطاً حيث لا يمكن تحديد مثل هذه المواد بالطريقة العادية وذلك لتقارب قيم انصاف موجاتها .

وهناك طرائق أخرى متعددة في التحليل الاستقطابي كالتحليل الاستقطابي الومضي والتحليل الاستقطابي التبدلي والتحليل الاستقطابي الاهتزازي ... الخ .

* * *

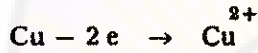
مسائل محلولة في التحليل الالكتروني كيميائي

مثال (١) :

سبيكة من الذهب والنحاس أخذ منها (١٠ غراماً) ، وصنع من هذه الكمية مصعد و مرر فيه تيار شدته (١٠ ميلي أمبير) وتمت ملاحظة القفزة الكمونية على المصعد فلزم لحصولها زمن قدره (٩٦٥٠ ثانية) احسب النسبة المئوية للذهب في السبيكة .

الحل :

إن المصعد يؤكسد النحاس المصنوع منه وفقاً للمعادلة التالية :



وكمية النحاس تحسب من علاقة فاراداي هذه :

$$m_{\text{Cu}} = \frac{i \cdot t \cdot M}{nF} = \frac{10 \cdot 10^{-3} \cdot 6950.64}{2 \cdot 96500} = 0.032 \text{ g}$$

حيث

• M = الوزن الجزيئي للنحاس .

• i = شدة التيار بالأمبير .

• t = زمن مرور التيار بالثانية .

• F = ثابت فاراداي ويساوي 96500 كولون .

• n = عدد الالكترونات المتبادلة .

وبالتالي تكون كمية الذهب في المينة تساوي

$$m_{Au} = 0,1 - 0,032 = 0,068 \text{ gr}$$

أما النسبة المئوية للذهب في السبيكة

$$A_{Au\%} = \frac{0,068}{0,1} \cdot 100 = 68\%$$

مثال (٢) :

عند تحليل عينة سائلة تحتوي على NaCl , CH_3COOH , KI , HCl

أجري مايلي :

٢ - أخذ (٥٠ مل) من هذه العينة وتمت معايرتها بمحلول (0,2N) من NaOH بالطريقة الـ p^H مترية ، فلزم للقفزة الأولى (٢٥ مل) وللقفزة الثانية (٧٥ مل) .

ب - أخذ (٥٠ مل) من هذه العينة وتمت معايرتها بمحلول (0,1N) من نترات الفضة بالطريقة الكيمونية فلزم حتى انتهاء القفزة الأولى (١٠ مل) وحتى القفزة الثانية (١٧٥ مل) والمطلوب :

- ١ - حساب تراكيز المواد المشكلة للعينة بالنظامي والجزيئي .
- ٢ - رسم منحنى المعايرة الـ p^H مترية وكذلك منحنى المعايرة الكيمونية .

الحل :

إن المواد التي تتعاير بالطريقة الـ p^H مترية هي حمض كلور الماء وحمض الخل اعتماداً على معايرة حمض - أساس . وبما أن الحمض الأقوى هو الحمض الذي يتفاعل أولاً ثم يليه الحمض الأضعف فيكون الحجم اللازم لمعايرة HCl هو (٢٥ مل) والحجم اللازم لمعايرة CH_3COOH هو :

$$7,5 - 2,5 = 5 \text{ ml}$$

$$N_1 \cdot V_1 = N_2 \cdot V_2$$

$$N_{\text{HCl}} \cdot 50 = 0,2 \times 2,5$$

$$N_{\text{HCl}} = \frac{0,5}{50} = 10^{-2} \text{ N} = 0,01 \text{ N}$$

$$N_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot 50 = 0,2 \times 2,5$$

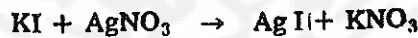
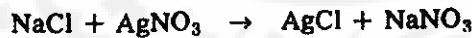
$$N_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{1}{50} = 2 \cdot 10^{-2} = 0,02 \text{ N}$$

وبما أن عدد شوارد الهيدروجين في كل من حمض كلور الماء وحمض الخل يساوي الواحد فإن التركيز بالنظامية هو نفسه التركيز بالجزيئية أي أن :

$$N_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0,02 \text{ N} = 0,02 \text{ M}$$

$$N_{\text{HCl}} = 0,01 \text{ N} = 0,01 \text{ M}$$

ومن المواد التي تتعاير بالطريقة الكميئية وهي (HCl , NaCl , KI) يمكننا الحصول على هذه المعادلات :



تعاير اليوديد أولاً لأن AgI المتشكل أكثر ثباتاً (أقل انحلالاً) من الراسب AgCl وبالتالي الحجم اللازم لمعايرة KI هو (١٠ مل) والحجم

$$17,5 - 10 = 7,5 \text{ ml}$$

اللازم لمعايرة HCl ؛ NaCl هو :

$$N_1 \cdot V_1 = N_2 \cdot V_2$$

وبالتالي :

$$N_1 \cdot 50 = 0,1 \cdot 10$$

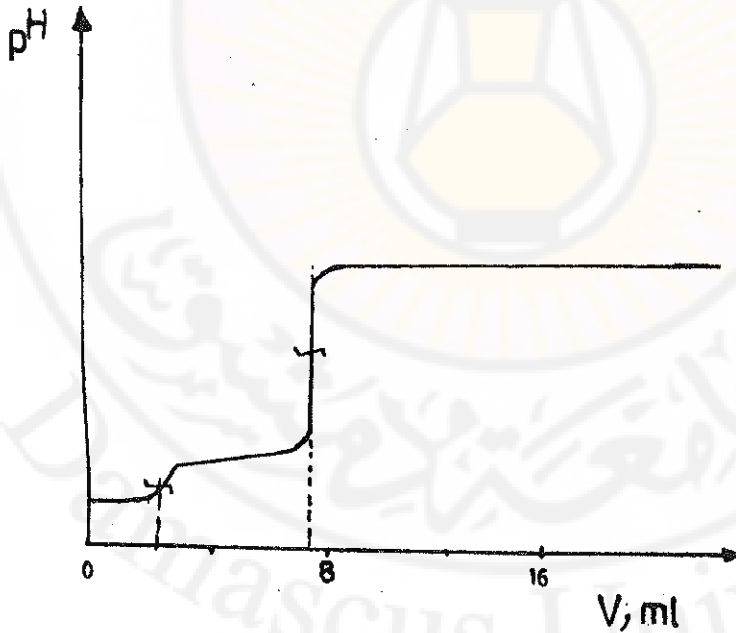
$$N_{\text{I}^-} = 0,02 \text{ N} = 0,02 \text{ M}$$

$$N_{\text{Cl}^-} \times 50 = 0,1 \times 75$$

$$N_{\text{Cl}^-} = 0,015 \text{ N} = 0,015 \text{ M}$$

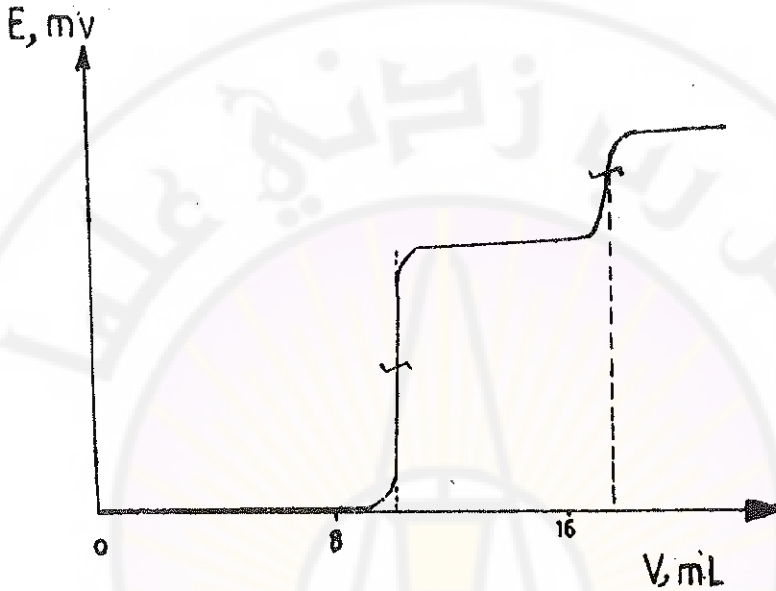
وبالتالي فإن تركيز كلوريد الصوديوم :

$$0,015 - 0,01 = 0,005 \text{ M}$$



الشكل رقم (٢٨) يوضح منحنى المعايرة الـ pH متريـة

- ٢ - يوضح الشكل رقم (٢٨) منحنى المعايرة الـ p^H مترية والشكل رقم (٢٩) يوضح منحنى المعايرة الكمونية .



الشكل رقم (٢٩)
يوضح منحنى المعايرة الكمونية

مسائل غير محلولة

- ١ - تم بواسطة التحليل الكولومتری توليد الحديد الثنائي من الحديد الثلاثي بزمان قدره 965 ثانية وكان تيار التوليد 10 ميلي أمبير احسب مايلي :
 - ١ - إذا كان المردود التياري 100% .
 - ٢ - كمية الحديد الثنائي المتولدة بالمعادل الفرامي .
 - ب - كمية الحديد الثنائي المتولدة بالفرايم .

د - إذا كان حجم المحلول 500 مل احسب تركيز الحديد الثنائي المتولد بالجزئي والنظامي •

٢- إذا كان المردود التياري 80% أعد الحسابات السابقة على المردود التياري نفسه •

٣- أريد توليد اليود من محلول يريد البوتاسيوم بالطريقة الكولومترية باستخدام تيار توليد شدته 100 ميكرو أمبير خلال زمن توليد قدره 32 دقيقة و 10 ثانية فلزم لمعايرة كامل اليود المتولد 4.7 مل من محلول $4 \cdot 10^{-4} M$ من ثيوسلفات الصوديوم احسب المردود التياري للتوليد •

٣- تمت معايرة السيريوم الرباعي (Ce^{4+}) بالحديد الثنائي (Fe^{2+}) بالمعايرة الكمونية والمطلوب مايلي :

١- كتابة التفاعل الكيميائي والتفاعل الالكتروكيميائي لتشنائيات العاملة قبل نقطة نهاية المعايرة وبعدها •

٢- حساب كمون التوازن في مراحل المعايرة التالية :

أ - في منتصفها • ب - قبل نهايتها ب 0.01 مل •

ج - قبل نهايتها ب 0.001 مل • د - في نقطة نهايتها •

هـ - بعد فائض يعادل 0.001 مل • و - بعد فائض 0.01 مل •

ز - بعد فائض يعادل 100%

٣- هل تحصل القفزة الكمونية باتجاه تزايد الكمون أم باتجاه تناقصه

ولماذا ؟

٤- ما الذي يؤثر في تركيز القفزة الكمونية •

علماً أن تركيز السيريوم الرباعي يساوي ($1 \cdot 10^{-4} M$)

والكمون القياسي للحديد : $E^\circ_{Fe} = 0,77 \text{ volt}$

والكمون القياسي للسيريوم : $E^\circ_{Ce} = 1,54 \text{ volt}$

٢ - تم توليد الحديد الثنائي من محلول يحتوي على ($0,1 M$) من الحديد الثلاثي خلال زمن مقداره (16) دقيقة و 5 ثانية وكان تيار التوليد مقداره 10 أمبير.

- ١ - كمية الحديد الثنائي المتولدة بالأمراء .
- ٢ - تركيز الحديد الثنائي المتولد بالنظامية والجزئية .

* * *

الفصل الرابع

التحليل الكروماتوغرافي

Chromatographic Analysis

سندرس هنا ونبين المبادئ التي تخص الكروماتوغرافيا بشكل عام .

أولاً : مقدمة في التحليل الكروماتوغرافي

Introduction in Chromatographic Analysis

ثانياً : الكروماتوغرافيا الغازية

Gas Chromatography

ثالثاً : الكروماتوغرافيا السائلة

Liquid Chromatography

رابعاً : بعض العلاقات الهامة في الكروماتوغرافيا

Some Important Equations in Chromatography

١ - مقدمة في التحليل الكروماتوغرافي

Introduction in Chromatographie Analysis

١-١ - تعريف الكروماتوغرافيا :

الكروماتوغرافيا كلمة يونانية الأصل ، وهي مؤلفة من كلمتين : كروم (Chromo) وتعني اللون وغرافي (Graphy) تعني الطباعة أو الرسم ، فتكون كلمة كروماتوغرافي تعني الطباعة اللونية أو الرسم اللوني . وقديماً كان يستمد الفصل على لون المادة المراد تحليلها ، أما في الوقت الحاضر فقد تقدمت الكروماتوغرافيا تقدماً ملحوظاً ، فأصبحت أكثر شمولاً . أي يمكن تحليل مواد غير ملونة وذلك بواسطة أجهزة الكشف التي تعتمد على قياسات مبنية مثل تعيين طول موجة امتصاص المادة المراد تحليلها .

٢-١ - آلية الفصل :

تتم آلية الفصل في الكروماتوغرافيا بفضل اختلاف ثوابت توزيع مزيج البينة المدروسة ، وذلك عند توزيعها بين طورين ، طور متحرك تنحل فيه المركبات وتحرك معه ، وطور آخر ساكن يمارس على هذه المركبات فعل الاحتفاظ أو التأخير ، وبفضل التطبيق العملي للكروماتوغرافيا الذي يتطلب جريان الطور المتحرك خلال حشوة حبيبات الطور الحامل ، فإن عملية التوزيع تتكرر مرات متعددة ، وبشكل آلي تحت تأثير الفعلين المتناقضين ، فعل الجذب الذي يمارسه الطور المتحرك ، وفعل الاحتفاظ (الحجز) الذي يمارسه الطور الساكن (الثابت) ، وبالتالي تنتقل مركبات المزيج بسرعات مختلفة الأمر الذي يقود إلى فصلها عن بعضها بعضاً .

وبشكل مبسط يعرف التحليل الكروماتوغرافي من خلال آلية الفصل بأنه :

طريقة لفصل مزيج من المركبات وتحليله باستخدام طورين ، الأول ثابت (Stationary phase) ، والثاني متحرك (mobile phase) . وتظهر كل حلالة (solute) إلفة لكللا الطورين . إلا أن مقدار هذه الإلفة لكل من الطورين الثابت والمتحرك تختلف باختلاف هذين الطورين . وتدعى العملية التي تنتقل فيها المادة المنحلة عبر أعمدة الفصل بواسطة الطور المتحرك عملية الفصل أو الشطف (الاستحلال) Elution . وتعتمد عملية الفصل على آليات مختلفة تساهم فيها وهي :

١ - الامصاص Adsorption :

ان مصدر الامصاص في هذه الآلية هو الارتباط بين مجموعات وظيفية معينة موجودة في الحلالة مع الطور الثابت ، ويلاحظ مثل هذا النوع من الارتباطات في الروابط الهيدروجينية مثلاً .

وإذا كان الطور المتحرك غازياً فإنه لا يلعب دوراً هاماً في عمليات الفصل بالادصاص والعامل الوحيد الذي يلعب دوراً أساسياً هو تغير درجة الحرارة وبالمقابل عندما يكون الطور المتحرك سائلاً يلعب دوراً هاماً في عملية الفصل بالادصاص ، وبالتالي فإن كلا الطورين الثابت والمتحرك يسهم في عملية الفصل

٢ - التوزيع أو التجزئة Portition :

يعتمد الفصل بالتوزيع هنا على اختلاف انحلالية الحلالة في الطورين المتحرك والثابت (الطور الثابت يكون محلاً بمادة سائلة) . الطور الثابت يمكن أن

يكون محلاً بمادة مرتبطة به كيميائياً أو مشربة به •

٣ - التبادل الشاردي Ion Exchange :

تعتمد آلية الفصل في هذا النوع من الكروماتوغرافيا على التبادل الشاردي الذي يتحقق على طور ثابت يتميز بخواص نوعية إذ يتضمن مبادلات شاردية وهي مجموعات وظيفية ثابتة على الطور الثابت •

٤ - تبادل المرتبطات Ligand Exchange :

إن هذه الآلية نادرة وقليلة الاستعمال يحوي الطور الثابت في هذه الحالة على مجموعة من المواقع القادرة على تشكيل معقدات مع المركبات المراد فصلها وذلك بتشكيل روابط تساندية ، فمثلاً تستطيع شاردة معدنية مثل شاردة النحاس الثنائية (Cu^{2+}) وشاردة الزنك الثنائية (Zn^{2+}) أن تشكل معقدات ثنائية مع الكثير من المركبات العضوية • مما يؤدي الى حدوث منافسة ما بين الحلاية والمرتبطات المتواجدة في الطور المتحرك •

٥ - الإلفة Affinity :

هذه الآلية هامة بخاصة في الكيمياء الحيوية والتي تكون فيها الحلاية مؤلفة من جزيئات كبيرة • حيث يتم هنا تثبيت المركبات المراد فصلها في العمود ، ثم تغير شروط الطور المتحرك السائل وتركيبه وذلك بهدف تخليص العمود من المواد المراد تحليلها أي عملية نزع المركب المحتفظ بالعمود •

٦ - الفصل بالاستبعاد Exclusion :

في هذا النوع من آليات الفصل يكون الطور الثابت جسماً صلباً مسامياً يتميز بأقطار مسامات قريبة من أبعاد الجزيئات المراد فصلها ، فالجزيئات ذات الأبعاد

الكبيرة لا تستطيع الدخول خلال مسامات الطور الثابت كذلك تكون مستبعدة منه وبالتالي فتتفصل أولاً ، وبالمقابل فإن الجزيئات ذات الأبعاد الصغيرة تستطيع الدخول عبر المسامات فتحفظ في العمود لمدة أطول .

٢-١ - تصنيف الكروماتوغرافيا حسب الطور المتحرك :

يمكن تصنيف الكروماتوغرافيا بحسب الطور المتحرك كما يلي :

أولاً - إذا كان الطور المتحرك غازياً سميت الكروماتوغرافيا الغازية

• Gas chromatography

ثانياً - أما إذا كان الطور المتحرك سائلاً فتسمى عندئذ الكروماتوغرافيا

السائلة • Liquid chromatography . ولندرس كل منهما على حده .

أولاً : يمكن تقسيم الكروماتوغرافيا الغازية وفقاً لما يلي :

٢- وفقاً للطور الثابت ب- وفقاً للعمود المستخدم •

أ- وفقاً للطور الثابت : يمكن تقسيمها وفقاً للطور الثابت إلى قسمين :

١ - كروماتوغرافيا صلب-غاز Gas-solid chromatography الطور

الثابت هنا يكون مادة صلبة ودامصة والطور المتحرك غازاً •

٢ - كروماتوغرافيا سائل-غاز Gas-liquid chromatography وهنا

يكون الطور الثابت سائلاً مشرباً على المادة الحاملة والطور المتحرك غازاً •

ب- وفقاً للعمود المستخدم : ويقسم إلى قسمين :

١ - عند استخدام أعمدة مملوءة تدعى الكروماتوغرافيا الغازية ذات الأعمدة

المحشوة أي : Packed column gas chromatography

٢ - أما عند استخدام أعمدة شعرية فتدعى بالكروماتوغرافيا الغازية الشعرية

• Capillary gas chromatography

ثانياً : تصنيف الكروماتوغرافيا السائلة : يمكن تصنيفها على ثلاثة أشكال :

١ - التصنيف المعتمد على طبيعة الطور :

يكون الطور الساكن في الكروماتوغرافيا السائلة إما جسماً صلباً يمتاز بخواص دامصة أو أن يكون سائلاً مشرباً على جسم صلب حامل ، أو جسماً صلباً مطعماً بجزيئات تحمل زمراً وظيفية مختلفة ، وفي هذه الحالة يمكن تمييز الأنواع التالية :

- ١- الكروماتوغرافيا السائلة - الصلبة Liquid-solid chromatography
- ٢- الكروماتوغرافيا السائلة - السائلة Liquid-liquid chromatography
- ٣- الكروماتوغرافيا سائل - هلام Liquid-Gel chromatography
- ٤- كروماتوغرافيا الأطوار المظمنة Bunded phase chromatography

٢ - التصنيف المعتمد على نوعية الأعمدة : وتقسّم إلى قسمين :

١ - كروماتوغرافيا الأعمدة Column chromatography

وهي على نوعين :

النوع الأول : الأعمدة المملوءة : packed column

وهي أعمدة مصنوعة من الفولاذ غير قابلة للصدأ وفي بعض الحالات مصنوعة من الزجاج ذات أقطار داخلية تتراوح ما بين 2 - 5 ملم وأطوال تتراوح ما بين 5 سم إلى 1 م .

النوع الثاني : الأعمدة الفارغة :

وهي أعمدة من الزجاج أو السيلييس أو الفولاذ ذات قطر داخلي صغير وغير مملوء بالطور الحامل وتسمى بالأعمدة الشعرية .

٢ - الكروماتوغرافيا المستوية :

وتتمثل بكروماتوغرافيا الطبقات الرقيقة thin layer chromatography ، والكروماتوغرافيا الورقية paper chromatography وأخيراً كروماتوغرافيا الرحلان الكهربائي Electrophoresis chromatography . ولا مجال هنا للدراسة هذه الطرائق بشكل مفصل ، حيث ترك إلى المختصين في الكروماتوغرافيا .

٣ - التصنيف المعتمد على ظواهر وآليات الفصل :

تعتمد عملية الفصل على ظاهرة أو مجموعة من الظواهر التي تتحقق من خلالها عملية الفصل وأهمها :

كروماتوغرافية الادمصاص ، كروماتوغرافية التبادل الأيوني ، كروماتوغرافية التوزيع ، كروماتوغرافية النفوذية الهلام ، كروماتوغرافية الألفة وكروماتوغرافية تبادل المرتبطات .



٢ - الكروماتوغرافيا الغازية

Gas Chromatography

١-٢ - مبدأ الكروماتوغرافيا الغازية :

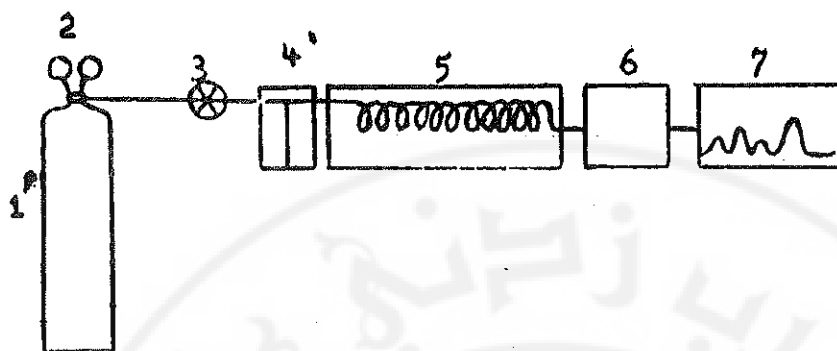
الكروماتوغرافيا الغازية هي بالتحريف طريقة فصل أمزجة من المواد الغازية أو المواد القابلة للتبخر والتي لا تتجاوز درجة غليانها (٥٠٠°م) .

وتستخدم عملية الفصل في معظم الحالات في تحديد هوية المركبات المفصولة (التحليل الكيفي)، وكذلك في تحديد كمية هذه المركبات (التحليل الكمي) . وهكذا فإن الكروماتوغرافيا الغازية بالإضافة الى كونها طريقة فصل أساسية وفعالة جداً فهي من إحدى الطرائق التحليلية المتقدمة في الوقت الحاضر .

يكون في الكروماتوغرافيا الغازية الطور المتحرك على شكل غاز ، والغاز المستخدم يجب أن يكون غازاً خاملاً من ناحيته الكيميائية ، أي يجب أن لا يتحد مع إحدى مكونات الطور الثابت أو مع المواد المراد تحليلها وغالباً ما يستخدم غاز الآزوت أو الهيليوم كطور متحرك في الكروماتوغرافيا الغازية .

٢-٢ - الجهاز المستخدم في الكروماتوغرافيا الغازية :

إن جهاز التحليل الكروماتوغرافي الغازي يمكن تمثيله كما في الشكل رقم (٣٠) والذي يتألف من الأجزاء الأساسية التالية : وحدة الطور الحامل - وحدة تنظيم الضغط - وحدة حقن العينات - وحدة الفرن والعمود الكروماتوغرافي - وحدة الكشف - راسم الإشارة والمكاملات والكمبيوتر . ولندرس كل فقرة على حدة .



الشكل رقم (٣٠) جهاز التحليل الكروماتوغرافي الغازي

- ١ - أسطوانة الغاز الحامل (الطور المتحرك) ، ٢ - كاسرات ضغط ،
- ٣ - منظم التدفق ، ٤ - الصاقن ، ٥ - العمود الكروماتوغرافي ، ٦ - الكاشف ،
- ٧ - الرأس أو المكامل .

١ - وحدة الطور الحامل : وتكون غالباً على شكل أسطوانة تحتوي على غاز حامل ، ومتصلة بوحدة منظم الضغط .

٢ - وحدة تنظيم الضغط : ومهمتها تنظيم تدفق الغاز الكامل ، فلو اختلف التدفق لاختلف كل تحليل عن الآخر وهذا يؤدي الى انعدام الثقة بالتحليل وإعطاء نتائج خاطئة عنه .

٣ - وحدة حقن العينات (ادخال العينات) : غالباً ما يتم حقن العينات في إبرة ضمن وحدة الحقن ، ويتراوح حجم الحقن ما بين ١ الى ٥ ميكروليترات في الغالب .

٤ - وحدة الفرن والعمود الكروماتوغرافي : إن فائدة الفرن هي الحصول على درجة حرارة معينة كي تتبخر هذه العينة . كما أن ثبات درجة الحرارة يلعب دوراً هاماً في التحليل ، والعمود الكروماتوغرافي غالباً ما يكون ملفوفاً بشكل دائري ضمن الفرن للتقليل من حجمه وبذلك يمكن الاستغناء عن الأفران الكبيرة التي

كان يفترض استعمالها لاستيعاب الأعمدة غير الملفوفة ، وكذلك فإن عدم لف العمود داخل القرن يتطلب وجود طاقة عالية لتسخين القرن الذي يجب أن يستوعب العمود غير الملفوف ، وبالتالي يمكن الاستغناء عن الطاقة العالية بينما لو تم لف العمود ، ولهذا يفضل لف العمود بشكل دائري داخل القرن ، وذلك للتقليل من حجم القرن .

وتستخدم في الكروماتوغرافيا الغازية أعمدة من النحاس رخيصة الثمن وتكون مقاومتها الميكانيكية ضعيفة ، أو أعمدة من الفولاذ غير القابلة للصدأ ، أو أعمدة من الألمنيوم ، وأحياناً تستخدم أعمدة زجاجية لأعمال خاصة كما في حالة المركبات التي تتحلل بالفعل الواسطي للمعادن الأخرى أو المركبات التي تدمص على السطح الداخلي للعمود .

وتتم تعبئة الأعمدة بعد تنظيفها بالاسيتون حيث يفلق أحد طرفي العمود بقطعة من النسيج المعدني ، ثم يتم وضع العمود بشكل شاقولي ويتم سكب الحشوة من طرفه الثاني مع هز العمود باستمرار بواسطة هزاز ، وذلك ليتم توزيع الحشوة ضمن العمود بشكل منتظم .

٥ - وحدة الكشف : وهي كثيرة ومتنوعة وكل يوم انتاجها في تقدم مستمر لتعطي نتائج أفضل في التحليل وسوف تدرس في فقرة بمفردها .

٦ - راسم (Recorder) : أو مسجل الإشارة : وهو جهاز يرسم على شكل قمم أو عصابات المواد الناتجة عن التحليل وتعرف القمة الواحدة باسم : (Peak) .

٧ - المكامل (Integrater) : وهو جهاز يحسب اتوماتيكياً مساحة القمم الكروماتوغرافية لتحديد كمياً .

كما يستخدم في الوقت الحاضر الكمبيوتر مع جهاز التحليل الكروماتوغرافي الغازي ليحطي دقة في الحسابات وسرعة في التحليل وتجنب الخطأ الممكن حدوثه وتوفير الجهد اللازم لحساب التحليل الكمي .

٢-٢ - الأجهزة الكاشفة في الكروماتوغرافيا الغازية :

توجد كواشف عامة تستخدم في الكروماتوغرافيا الغازية مثل كاشف الناقلية الحرارية وكاشف تشتت اللهب وهي تتحسس غالباً للمركبات كافة ، لكن هناك كواشف انتقائية تتحسس فقط لمركبات معينة ومن هذه الكواشف كاشف الالتقاط الإلكتروني .

ولندرس بشكل موجز مبدأ كل من الكواشف سابقة الذكر :

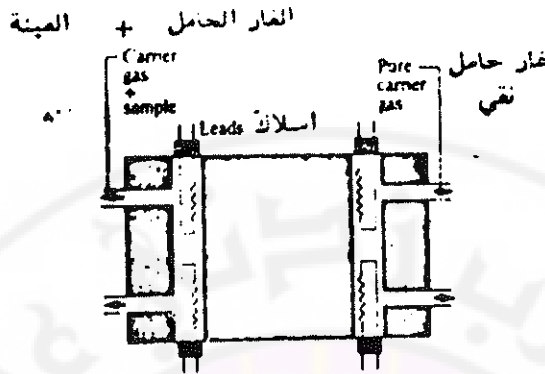
١ - كاشف الناقلية الحرارية Thermal conductivity detector :

يستخدم هذا الكاشف باستمرار وبشكل كبير لكونه يسمح بكشف مختلف المركبات ، حيث يمتاز بسهولة استعماله وبسعره المعتدل ويقدم الحساسية الكافية في معظم المشكلات التحليلية ، أضف الى ذلك أن هذا الكاشف لا يخرب المواد العضوية عند مرورها عبره .

— مبدأ كاشف الناقلية الحرارية :

يعتمد على مبدأ جسر واتسطنون لاحظ الشكل رقم (٣١) .

حيث يتألف الكاشف من سلك أو عنصر حساس للحرارة يمر خلاله تيار كهربائي بشدة ثابتة يوضع هذا العنصر في طريق تدفق الغازات المفصولة وعند وصول مركب مفصول فإن التوازن الحراري خلال جسر واتسطنون يؤدي إلى تطلخه وبذلك تتغير المقاومة الكهربائية ، وللتغلب على المتغيرات الأخرى كافة يتم وضع عنصرين متماثلين ما أمكن وذلك في فرعي الجسر وتستخدم في العنصرين الآخرين مقاومتان ، وفي هذه الحالة يجري في الفرع الأول فقط الطور المتحرك النقي (الغاز الحامل) وفي الفرع الثاني المزيج الغازي المفصول ، وعندما لا ينفصل أي



Thermal conductivity detector

الشكل رقم (٣١)

كاشف الناقلية الحرارية

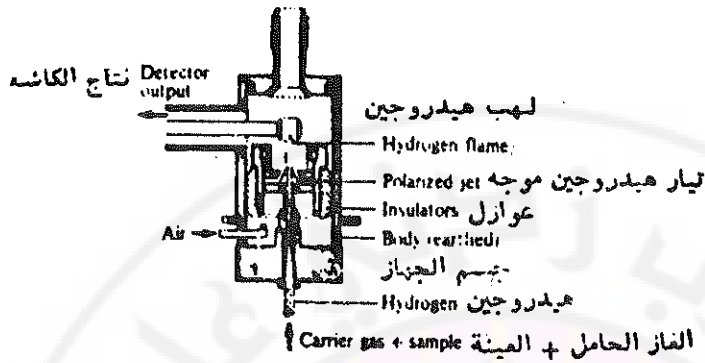
مركب في خلية القياس يكون جسر واتسبون في حالة توازن ، لكن عند مرور مركب في خلية القياس يؤدي إلى اختلال في توازن الجسر أي في إشارة التوتر ، وترسل إشارة التوتر هذه إلى الراسم Recorder ليتم تسجيلها .

٢ - كاشف تشرد اللهب : Flame Ionization detector

يتم في هذا الكاشف حرق الغاز الخامل في لهب وبالتالي يؤدي إلى تشرد المواد المفصلة ، حيث هناك فارق في قدرة تشرد المواد المفصلة ويوضح الشكل رقم (٣٢) الدارة الأساسية لكاشف تشرد اللهب .

— مبدأ عمل كاشف تشرد اللهب :

عند خروج العينة من جهاز التحليل تأتي إلى الكاشف فيتم تشرد المواد نتيجة احتراقها مما يؤدي إلى إزدياد اللهب ، وهذا يغير الكمون ما بين المساري أي يمكن تسجيل هذا الفرق في الكمون على شكل إشارة يمكن تسجيلها .



Flame ionization detector

الشكل رقم (٣٢)

كاشف التشرّد بواسطة اللهب

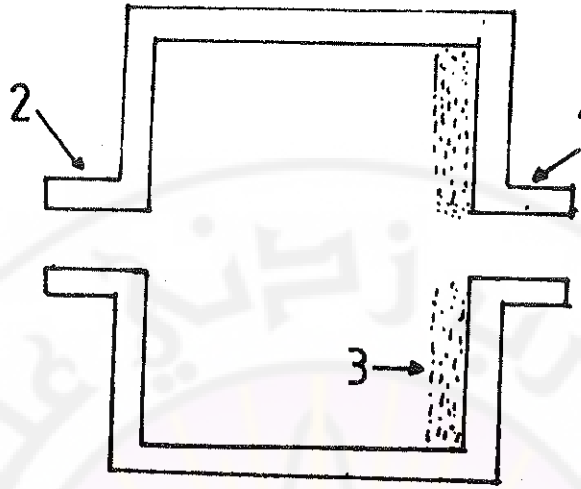
٣ - كاشف التقاط الإلكترونات : Electrons capture detector

يتألف الكاشف من غرفة تشرّد تعمل على مبدأ الإشعاع ، حيث يتم عمل كاشف الالتقاط الإلكتروني في مجال حقل كهربائي صغير وهنا يجب استخدام مساري متقاربة في البعد ، وحجرة التشرّد يجب أن تعمل ضمن حقل منتظم ومتجانس .

حيث يتم في الكاشف توليد جسيمات مشحونة فخص بالذكر الكترونات e^- فالإلكترونات تتمتع بطاقة صغيرة يسهل معها التقاط هذه الإلكترونات بواسطة جزيئات من مركبات شديدة الإلفة الإلكترونية .

وبالتالي عند مرور مركبات قادرة على التقاط الإلكترونات من حجرة التوليد تؤدي إلى تغيير في الكمون بين المسارين وبالتالي يؤدي إلى إعطاء إشارة لاحظ الشكل (٣٣) .

والشروط الواجب توافرها في الكاشف المستخدم في الكروماتوغرافيا الغازية هي :



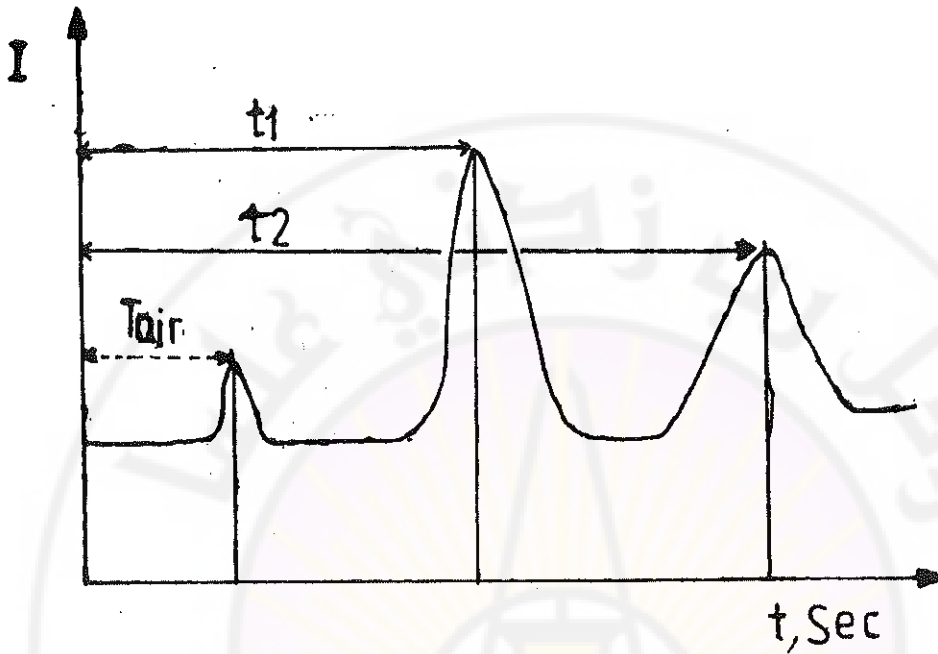
الشكل رقم (٣٣)

حجرة التشرّد في كاشف الالتقاط الإلكتروني
 1- مهبط 2- مصعد 3- منطقة التشرّد

- ١- الثبات الجيد في إشارته ضمن مدة العمل ،
- ٢- الحساسية المرتفعة ،
- ٣- سرعة تعالّوه من أجل متابعة تغيرات التركيب في تيار الغازات المنفصلة .

٢-٤- التحليل الكيفي والكمي في الكروماتوغرافيا الغازية

لا بد قبل التكلّم عن التحليل الكيفي والكمي من معرفة كيفية ظهور المواد الناتجة عن التحليل ، وذلك عند حقن عينة مؤلفة من مزيج من المواد القابلة للتحليل في الكروماتوغرافيا الغازية . فعند حقن المواد نحصل على المخطط التالي الناتج عن عملية التحليل والذي يسمى كروماتوغراماً وكلمة كروماتوغرام Chromatogram تعني حركة المواد المنفصلة بعضها عن بعض لاحظ الشكل رقم (٣٤) .



الشكل رقم (٣٤) : كروماتوغرام للربيع من المواد مؤلف من مكونين (1 ، 2) .

يلاحظ من الشكل السابق أن هناك ثلاث قمم (أيكاك) ، تمثل القمة الأولى قمة الهواء ، والزمن اللازم لفصلها هو (t_{air}) ويسمى زمن الاحتفاظ

(الحجز) $R_{tentiontim}$ وزمن الحجز للمادة الأولى هو (t_1) .

وزمن الاحتفاظ أو الحجز للمادة الثانية هو (t_2) .

ولنلاحظ كيف يمكن تحديد المواد كميًا وكيفيًا من خلال هذا التحليل .

١- التحليل الكيفي :

عند استخدام جهاز كروماتوغرافي ما فيمكن تعيين الشروط المثلى لعمل هذا الجهاز وبخاصة عند تحليل عناصر مشابة في أغلب الأحيان وفي هذه الحالة يمكن حساب التحليل الكيفي بشكل جيد . حيث يقاس الزمن اللازم لفصل المادة المجهولة

ومن مقارنتها مع الجداول المتضمنة على أزمنة الحجز يمكن معرفة نوعية المادة وذلك شريطة أن تكرر الملاحظات المرجدة نفساً في المرجع المقارن بها من طرل العمود ونصف قطره ونوع الحشوة المستخدمة ودرجة حرارة الفرن إلى ما هنالك من شروط تتبع التحليل .

إذا يمكن من موقع القمة الكروماتوغرافية تحديد المواد كئفياً .

ب - التحليل الكئفئ :

ويتم ذلك بقياس السطح الواقع تحت القمة الكروماتوغرافية . وهناك الكثير من الطرائق التي يمكن بواسطتها قياس سطح القمة الكروماتوغرافية ، وذلك بسبب الشبه الكبير بين منحنى التركيز والقيمة الكروماتوغرافية ومن هذه الطرائق :

١ - يمكن قياس سطح القمة الكروماتوغرافية باستخدام جهاز قياس السطوح المستوية .

٢ - لقياس سطح القمة الكروماتوغرافية يمكن استعمال الجداء التالي :

$$b_{0,5} \times h = A$$

حيث :

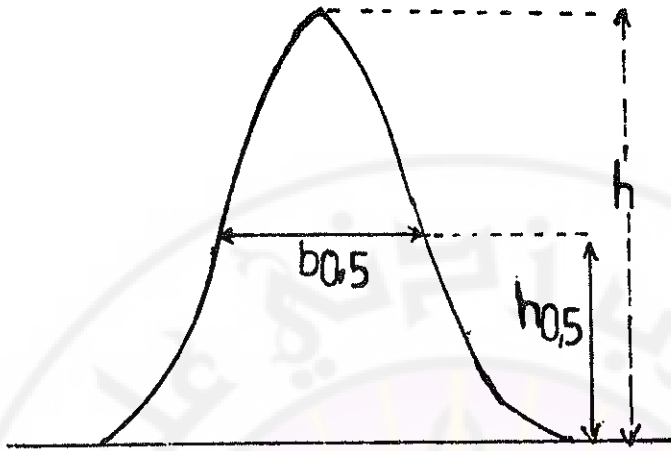
A = مساحة القمة الكروماتوغرافية .

h = ارتفاع القمة الكروماتوغرافية .

$b_{0,5}$ = عرض القمة الكروماتوغرافية في منتصف ارتفاعها .

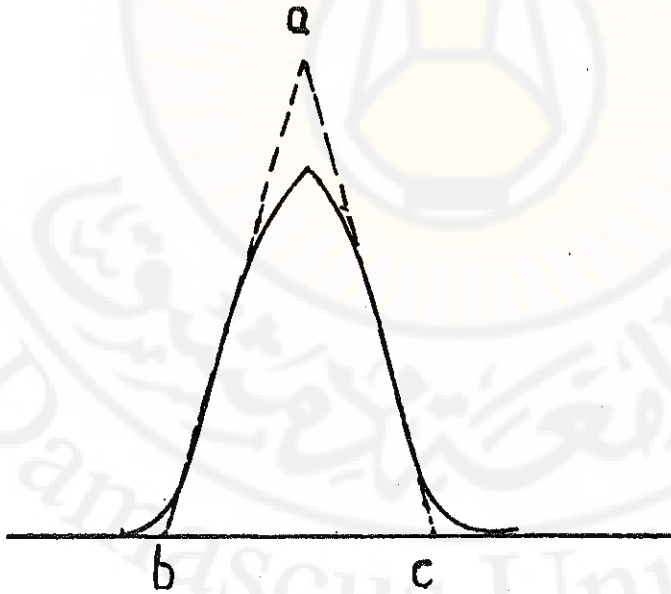
لاحظ الشكل (٣٥) الذي يوضح ذلك .

٣ - طريقة المثلث : وتتمد على رسم المماسات وإيجاد نقطة تقاطعها وتحديد



الشكل رقم (٣٥) : يوضح حساب مساحة القمة الكروماتوغرافية

التقاطع مع خط الأساس وبذلك نحصل على المثلث (abc) لاحظ الشكل (٣٦) والذي تمثل مساحته 96,8% من مساحة القمة الأصلية .



الشكل رقم (٣٦) يوضح طريقة المثلث في حساب سطح القمة الكروماتوغرافية

٤ - المكاملات الالكترونية والكمبيوتر :

إن استخدام الكمبيوتر أو المكاملات الالكترونية في حساب سطح القمة الكروماتوغرافية هي من أدق الطرائق وأسهلها ، ورغم حساسية هذه الأجهزة وأسعارها الباهظة فهي متوافرة في أغلب المختبرات هذه الأيام .

٣ - الكروماتوغرافيا السائلة

Liquid Chromatography

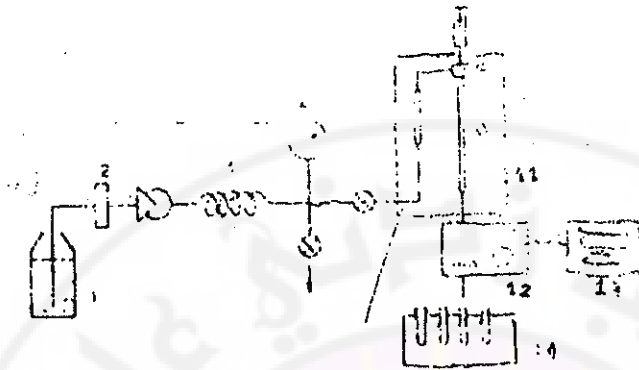
٣-١- مبدأ الكروماتوغرافيا السائلة

تعتمد على فصل مركبات وهي في الحالة السائلة ، فالمركبات التي تكون في شكلها الصلب يجب حلها في محل من نفس الطور المتحرك ثم يتم حقنها ، ومن الملاحظ أنه فقط بحدود 20% من المواد العضوية يمكن أن تتبخر بحدود درجات تصل إلى (٥٥٠ °م) وهي حدود الكروماتوغرافيا الغازية ، لذلك فإن المركبات التي لا تتبخر ضمن هذا المجال يمكن تحليلها في الكروماتوغرافيا السائلة وبهذا نجد أن تطبيقات الكروماتوغرافيا السائلة في يومنا هذا لها أهمية كبيرة وواسعة جداً .

٣-٢- الجهاز المستخدم في الكروماتوغرافيا السائلة :

يتألف جهاز الكروماتوغراف السائل من عدة وحدات تعمل بشكل متتابع مع بعضها بعضاً ، انظر الشكل رقم (٣٧) .

ويتألف جهاز التحليل الكروماتوغرافي السائل من الوحدات الرئيسة التالية:



الشكل رقم (٣٧) مخطط جهاز الكروماتوغراف السائل

- 1- خزان المحل ، 2- مرشحة ، 3- مضخة ،
- 4- مخفض النبضات ، 5- صمام الفسيل ، 6- مقياس الضغط ،
- 7- عمود لتثبيت الضغط ، 8- وحدة الحقن ،
- 9- صمام الحقن ، 10- الاعمدة ، 11- فرن ،
- 12- وحدة الكشف ، 13- راسم ،
- 14- وحدة جمع الاجزاء المستخلصة .

١ - مستودع المصلات :

حيث يمكن أن تستخدم في التحليل أكثر من مستودع للمحلات ، أي يمكن اختيار نسبة مزج من المحل A مثلاً 20% ومن المحل B 80% وذلك لتحسين عملية الفصل ، أي استخدام مزيج من المحلات ونسب مبروفة ،

٢ - المكشحات :

تستعمل مضخات ذات ضغط عال قد تصل الى 500 كغ/سم² ويمكن أن تكون أكثر من مضخة . ويجب أن تمتلك هذه المضخات قدرة عالية في ثبات الضغط حتى يمكن إعادة التحاليل بدقة عالية .

٣ - وحدة الحقن :

هناك عدة أنواع من وحدات الحقن ، منها على شكل صمام يتم الحقن أوتوماتيكياً ومنها ما تعمل بشكل يدوي ، وهناك حالياً بعض وحدات الحقن التي تنتقي العينة حسب برنامج معين .

٤ - الفرن والأعمدة الكروماتوغرافية :

تستخدم في الكروماتوغرافيا السائلة أفران تتراوح حرارتها ما بين 15°C - 100°C توضع بداخلها أعمدة التحليل الكروماتوغرافي السائل ، والحرارة المستخدمة هنا لا يمكن رفعها إلى درجة أعلى من ذلك لأنه يؤدي إلى تخريب الحشوة المستخدمة أو يمكن للمحل أن يتبخر وبذلك نحصل على نتائج خاطئة في التحليل ويجب مراعاة هنا الأعمدة الكروماتوغرافية بأنه لا يمكن لفها وإنما يجب أن تبقى بشكل شاقولي أو أفقي ، لأن لزوجة المحل المتحرك تلعب دوراً هاماً في عملية الفصل حيث إنتشار المحل وتدفعه له تأثير كبير في التحليل .

٥ - الكاشف :

تستخدم في أجهزة التحليل الكروماتوغرافي السائل كواشف متعددة منها :

— كواشف الانكسار الضوئي : Refractive Index detector

— كواشف طيفية بأشعة مرئية وفوق بنفسجية :

UV-Vis Spectrophotometric detector

— كواشف مطيافية تحت الأحمر : IR-Spectrophotometric detector

— كواشف الفلورة : Fluorescens detector

إن المبدأ العام لهذه الكواشف يعتمد على فرق في القياس ما بين حجرة المحل النقي وحجرة المحلول الناتج من الأعمدة الكروماتوغرافية (الحلاية) ، فعندما تكون في حجرة المحل النقي وحجرة الحلاية المادة نفسها لا يوجد على الراسم أي

إشارة لكن عندما تنفصل بمض المواد يتغير الم طول الموجود في حجرة الحلالة
بالتالي تظهر إشارة على الراسم . وذلك حسب مبدأ عمل الجهاز وسوف يترك
مبدأ عمل كل من الأجهزة سابقة الذكر الى المختصين في الكروماتوغرافيا السائلة .

٦ - الكامل :

وهو جهاز يعمل على رسم القمم الكروماتوغرافية ويحسب مساحة سطح
القمم ، ويتم طبع النتائج المحسوبة على الورق .

٧ - الكمبيوتر (الحاسوب) :

تم إدخاله حالياً وبشكل كبير في الكروماتوغرافيا السائلة نتيجة التعقيد في
عملية الحساب الجارية على الكروماتوغرام الناتج عن عملية التحليل ، فباستخدام
الكمبيوتر يمكن تخزين أكثر من تحليل ومقارنة التحاليل مع بعضها ببعض لمعرفة
مدى دقة عمل الجهاز ، كذلك يمكن استخدام الراسم في الأجهزة بخاصة عند
التحليل الكلاسيكي لأن التكلفة في ذلك قليلة جداً .

٢-٢ - التحليل الكيفي والكمي في الكروماتوغرافيا السائلة :

أ - التحليل الكيفي :

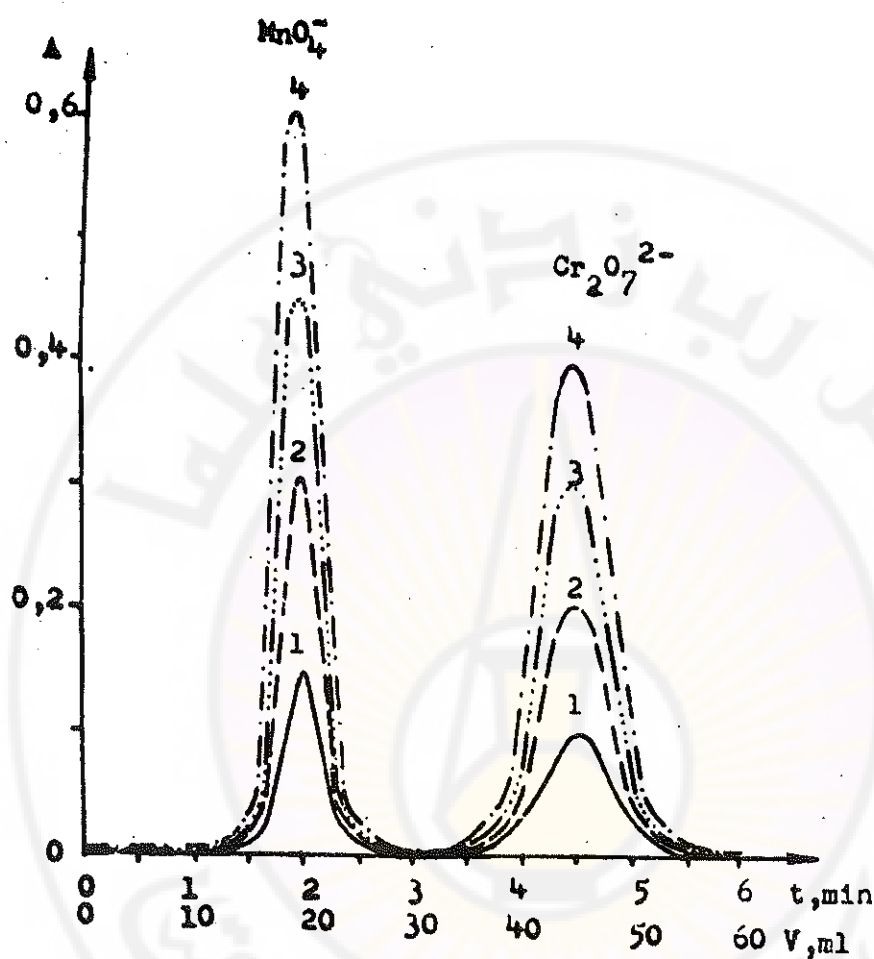
إن تقويم الكروماتوغرام الناتج لمعرفة التركيب الكيفي للعينة المدروسة هو
من الشيء الهام . ويتم التحليل الكيفي من خلال معرفة موقع القمة الكروماتوغرافية
الموجودة ضمن الكروماتوغرام وبمقارنتها مع أمثلة تحتوي على المواصفات نفسها
المستخدمة في التحليل .

ب - التحليل الكمي :

تعتمد على قياس مساحة سطح القمة الكروماتوغرافية الناتجة ، وهي تشبه
بدورها الكروماتوغرافيا الغازية في حساب مساحة القمم الكروماتوغرافية لاحظ

البحث الثاني في هذا الفصل .

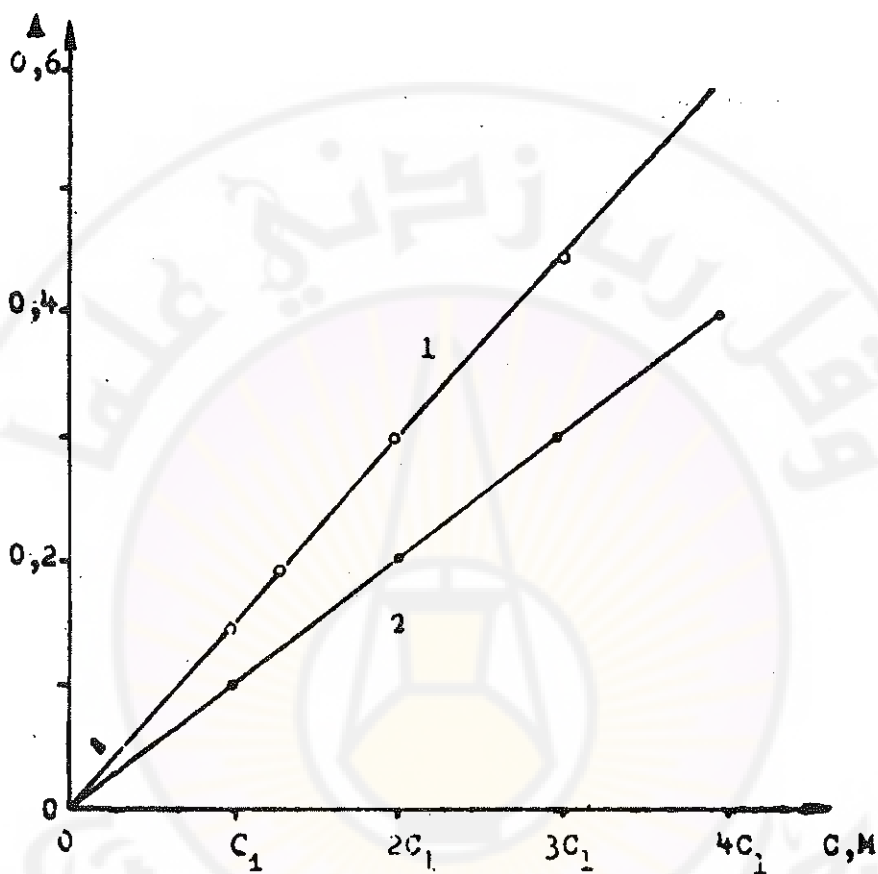
إذا تعدد المواد نوعياً من زمن خروج المادة (استخلاصها) أو من الحجم اللازم لاستخلاصها ، وتحدد الكمية من ارتفاعات القمم الدالة على كمية المادة. ففي الشكل رقم (٣٨) استخلاص البرمنغنات وثاني كرومات من مزائجهما بالكروماتوغرافيا السائلة على عمود من السيليكاجيل والطور المتحرك (0,4M) من حمض الكبريت ، وفي الشكل رقم (٣٩) المنحنيات الميارة لتحديد البرمنغنات وثاني كرومات بطريقة الكروماتوغرافيا السائلة .



الشكل رقم (٢٨)

استخلاص البرمنغنات والثاني كرومات من مزائجهما بالكروماتوغرافيا السائلة
(المعوم من السيليكاجيل والمحول الطارد 0,4 M من حمض الكبريت) .

- ١ - تركيز كل من MnO_4^- و $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ يساوي C_1
- ٢ - تركيز كل من MnO_4^- و $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ يساوي 2C_1
- ٣ - تركيز كل من MnO_4^- و $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ يساوي 3C_1
- ٤ - تركيز كل من MnO_4^- و $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ يساوي 4C_1



الشكل رقم (٣٩)

المنحنيات المعايرة لتحديد البرمنغنات وثاني الكرومات بطريقة الكروماتوغرافية السائلة .

المنحني رقم (١) للبرمنغنات MnO_4^-

المنحني رقم (٢) لثاني الكرومات $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

* * *

٤ - بعض العلاقات الهامة في الكروماتوغرافية

Some important equations in chromatography

٤-١- مقدمة :

تعتمد طريقة الفصل في التحليل الكروماتوغرافي على اختلاف توزيع المركبات بين طورين غير قابلين للاختلال ، الأول طور ثابت (سيليس ، أو فهم التمال ، أو أكسيد الألمنيوم ، ...) ، والثاني طور متحرك على شكل غاز أو سائل .
فلو كان لدينا محلول مادة ما فإن هذا المحلول عند حقنه في العمود الكروماتوغرافي سوف يتوزع ما بين الطورين الثابت والمتحرك بمعامل التوزيع K كما يلي :

$$K = \frac{C_s}{C_m} \quad (38)$$

حيث : K = معامل التوزيع .
 C_s = تركيز المادة المنحلة في لحظة التوازن في الطور الثابت .
 C_m = تركيز المادة المنحلة في لحظة التوازن في الطور المتحرك .
وإن تغير إلفة مكونات المزيج المختلفة تجاه كل من الطورين ينتج عنه اختلاف في سرعة هجرة المكونات مما يؤمن إمكان الفصل .

٢-٤ - مقادير الاحتفاظ Retention parameters :

لتوضيح مقادير الاحتفاظ بشكل جيد لابد من دراسة مزيج مؤلف من مكونين قد تم تحليلهما بواسطة الكروماتوغرافيا الغازية • ولو كان المكونان هما مكون (1) ومكون (2) •

فمنذ حقن هذا المزيج المؤلف من مكونين يتم الحصول على قمتين كروماتوغرافيتين والتي تشبه كل منهما منحنى غوص : لاحظ الشكل (٤٠) •
فلاحظ من الشكل رقم (٣٤) أن هناك ثلاث قمم ظاهرة في الكروماتوغرام :
القمة الأولى : تمثل قمة الهواء •
والقمة الثانية : تمثل المكون الأول •
والقمة الثالثة تمثل المكون الثاني •

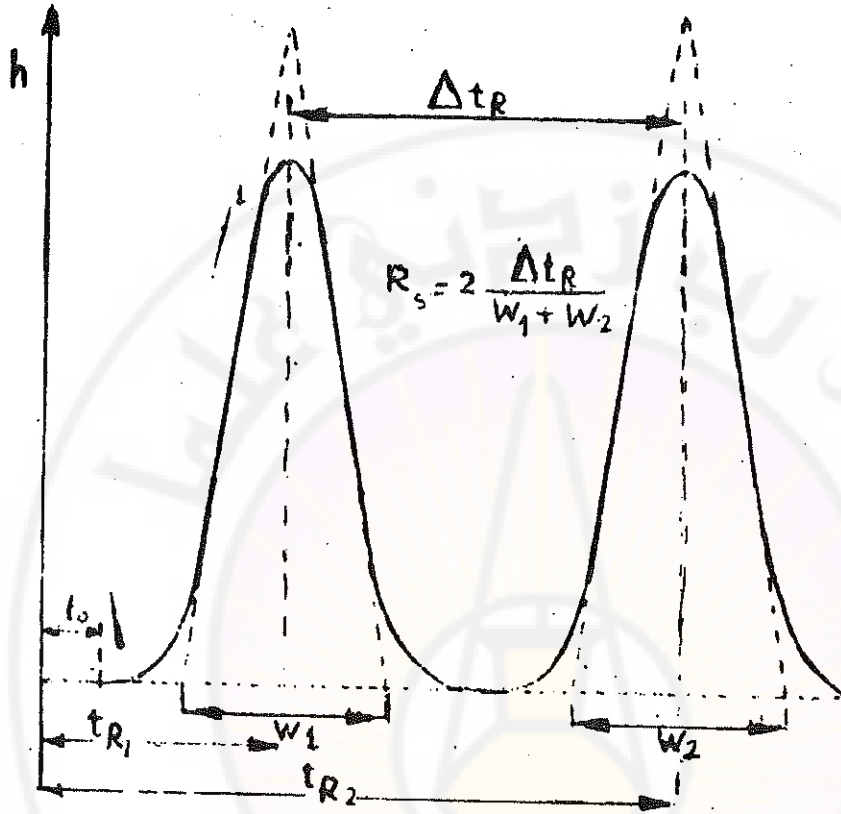
حيث يعتمد في أغلب الأحيان في الكروماتوغرافيا الغازية على حقن كمية من الهواء وذلك لمعرفة زمن الحجز الميت الموجود في الجهاز • وتمثل المقادير الموجودة في الشكل (٤٠) مايلي :

t_0 = زمن الحجز الميت • وهو الزمن اللازم لفصل جسم حامل كروماتوغرافيا وذلك من لحظة الحقن حتى ظهور رأس القمة الكروماتوغرافية • وغالباً ما يحقن الهواء لمعرفة ذلك •

t_1 = زمن الحجز (الاحتفاظ) للمكون 1 . وهو الزمن اللازم لفصل المكون 1 .

t_2 = زمن الحجز (الاحتفاظ) للمكون 1 . وهو الزمن اللازم لفصل المكون 2 .

ولو كان مزيج مؤلفاً من مكونين وتم تحليله بواسطة الكروماتوغرافية السائلة،



- الشكل رقم (٤٠) يوضح القمم الكروماتوغرافية والتباين بين قمتين متجاورتين .
- W_2, W_1 عرض كل من القمتين
- R_s التباين
- t_0 زمن الاحتفاظ الميت .
- t_{R_2}, t_{R_1} زمن الاحتفاظ لاستخلاص المادتين 2 , 1 .

هنا يمنع حقن أي حجم من الهواء ، لأن الهواء يؤدي إلى هزيب انتاج الحشوة ، وبالتالي تظهر القمم الكروماتوغرافية غير متناظرة ، بالإضافة إلى أن وحدات الكشف في الكروماتوغرافيا السائلة تتأثر بشكل كبير في الفقاعات الهوائية، حيث تشوش بشكل كبير في عملها .

إذا تظهر فقط في الكروماتوغرافيا السائلة قمتان ، كل منهما تمثل مكون ، وهنا يتم الاستعاضة عن زمن الحجز (الاحتفاظ) t_i بحجم الحجز (الاحتفاظ) أو ما يسمى في غالب الاحيان حجم الشطف أو حجم الاستحلال V_i .

٣-٤- فعالية الفصل :

حتى يكون فصل المواد نتيجة تحليلها في الطريقة الكروماتوغرافية بشكل جيد يجب أن يتوافر مايلي :

- يجب أن تكون القمم المفصولة حادة أي هناك فعالية جيدة للعمود .
- يجب أن تكون القمم المفصولة بعيدة عن بعضها بعضاً بشكل كاف ، أي انتقائية جيدة للعمود .

ولندرس كلا من العاملين على حده .

١- فعالية العمود :

إن القمم الكروماتوغرافية الموضحة في الشكل السابق رقم (٤٠) . فكلما كانت حادة كان الفصل أدق ، فمن أجل حساب قوة فصل عمود كروماتوغرافي نلجأ إلى الطريقة التالية : حيث يفترض بأن العمود الكروماتوغرافي مؤلف من عدد من الصفائح النظرية وليكن عددها N . ويمكن حساب عدد الصفائح النظرية هذه من العلاقة التالية :

$$N = 16 \left(\frac{t_i}{W} \right)^2 \quad (37)$$

حيث : t_i = زمن الاحتفاظ للمكون المدروس .

W = عرض القمة الكروماتوغرافية عند القاعدة .

وقد تبين أنه كلما كان الارتفاع المكافئ لهذه الصفائح (السطوح) النظرية قليلاً كان فصل العمود أكبر .

إن الارتفاع المكافئ لشرجة نظرية يُرمز له بـ : HETP الأحرف الأولى من الاصطلاح التالي :

$$HETP = \text{Height Equivalent of a theoretical Plate}$$

والترجمة العربية لهذا المصطلح هي : الارتفاع المكافئ لصفحة نظرية ولنرمز له بالرمز المختصر H : ويعطى في العلاقة رقم (38) :

$$H = \frac{L}{N} \quad (38)$$

حيث N = عدد الصفائح النظرية الموجودة في العمود .
 L = طول العمود .

إذا عند مقارنة عمودين كروماتوغرافيين لمعرفة مدى قدرة كل منهما على الفصل ، يتم حساب الارتفاع المكافئ لصفحة نظرية H لكل عمود . والعمود الذي تكون قيمته H أصغر تكون قدرة فصله أكبر .

٢ - اتقائية العمود :

ليكن لدينا مكونان (1، 2) ويراد فصلهما عن بعضهما بعضاً . فعند استخدام أعمدة مختلفة نلاحظ أنه في كل تحليل يكون البعد بين القمتين مختلفاً في العمود الأول عنه في العمود الثاني ، والسؤال المطروح الآن أيضاً أفضل لتحليل العمود الأول أم العمود الثاني ؟

يمكن معرفة ذلك عند حساب ما يعرف بعامل التفريق أو التباين Resolution والذي يعطى بالعلاقة رقم (39) ولمعرفة المقادير لاحظ الشكل رقم (٤٠) .

$$R_s = \frac{2(t_2 - t_1)}{W_1 + W_2} \quad (39)$$

حيث : R_s = معامل التفريق أو التباين .

t_1 = زمن الحجز للمكون 1 .

W_1 = العرض الأساسي للقمة الكروماتوغرافية التي تمثل المكون 1 .

t_2 = زمن الحجز للمكون 2 .

W_2 = العرض الأساسي للقمة الكروماتوغرافية التي تمثل المكون 2 .

فمن حساب معامل التفريق R_s للمسود الأول والمسود الثاني ، فالعمود

الذي يمتلك قيمة أكبر لمعامل التفريق R_s يكون هو العمود الأفضل . ومن

الملاحظ أن القيم الكروماتوغرافية تكون غير مفصولة عن بعضها بعضاً عندما تكون

قيمة $R_s < 1.5$ ؛ أما عندما تكون قيمة $R_s \geq 1.5$ فتكون قيم الحسابات

مفصول تماماً بعضها عن بعض .

٤-٤- العلاقة بين سرعة الطور المتحرك والارتفاع المكافئ لصفحة نظرية :

حاول الكثير من الباحثين الربط بين الارتفاع المكافئ لصفحة (شرح)

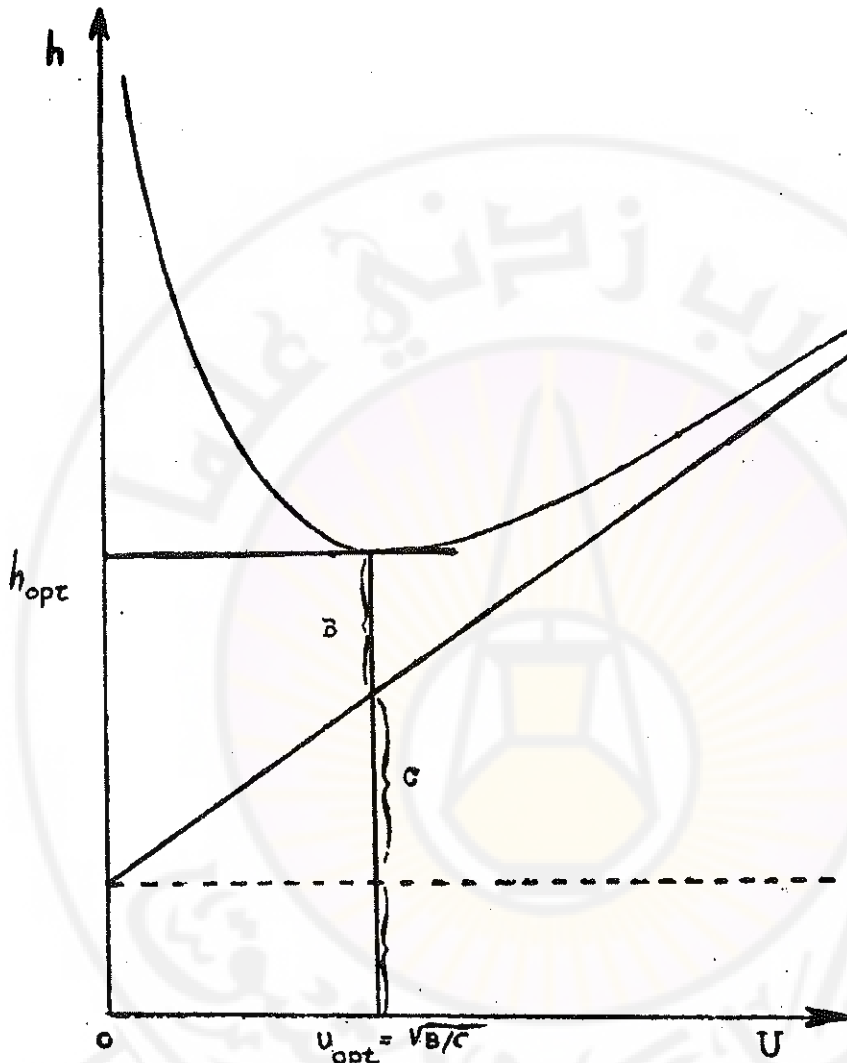
نظرية (H) وسرعة الطور المتحرك (U) ولقد توصل العالم فان ديميتير Van Demeter

إلى العلاقة التالية والتي سميت باسمه لاحظ العلاقة (40) .

$$H = A + \frac{B}{U} CU \quad (40)$$

حيث H = الارتفاع المكافئ لصفحة نظرية واحدة .

— والثابت A يمثل المساهمة في تعريض القمة الكروماتوغرافية بسبب



الشكل رقم (٤١)

- منحني فان ديمتير الذي يوضح العلاقة بين سرعة الطور المتحرك وتمريض القمة الكروماتوغرافية .
- A = تأثير تعدد المسالك في الانتشار داخل العمود .
- B = مقاومة انتقال الكتلة .
- C = الانتشار الجزيئي الطولاني .
- h_{opt} = الارتفاع المكافئ لصفحة نظرية مثالية .
- U_{opt} = السرعة المثالية للطور المتحرك .

الانتشار المضطرب للحللة في الطور المتحرك الناتج عن عدم تجانس الشكل وأطوال الطرائق الكروماتوغرافية المسلوكة من قبل الطور المتحرك . حيث يتوقف تمرير المنطقة على جودة التعبئة أو سوءها ولا علاقة لسرعة الطور المتحرك بذلك .

— بينما يمثل الثابت B الانتشار الجزيئي الطولاني والذي يساهم في تمرير القمة الكروماتوغرافية .

وأما الثابت C فيمثل : تمرير القمة بفعل ظواهر نقل الكتلة بسبب الادمصاص وإزالة الادمصاص .

والشكل رقم (٤١) يوضح الثوابت السابقة الذكر .

بعض التطبيقات في التحليل الكروماتوغرافي :

مثال (١) :

مطلوب تحليل مزيج مؤلف من مكونين في الكروماتوغرافيا الغازية . زمن الحجز للمكون الأول $t_1 = 38,8 \text{ sec}$ والعرض الأساسي لقمته $W_1 = 19 \text{ sec}$ وزمن الحجز للمكون الثاني $t_2 = 82 \text{ sec}$ والعرض الأساسي لقمته $W_2 = 34 \text{ sec}$.
أحسب معامل التفريق للمكونين 1 ، 2 ، وهل ممائل للتفريق . حسنة أو لا لهذا العمود المستخدم ؟

الحل : بتطبيق علاقة معامل التفريق أو التباين التالية :

$$R_s = \frac{t_2 - t_1}{W_1 + W_2}$$

$$R_s = \frac{(82 - 38,8)}{19 + 34} = 1,6$$

وبما أن قيمة معامل التباين $R_s = 1,6$ وهي أكبر من 1

تماماً عن بعضها بعضاً أي أن معامل التفريق جيد لهذا العمود أي له انتقائية جيدة .

مثال (٢) : عند حقن مكون واحد على عمود طوله 50 cm وكان زمن الحجز له يساوي $t = 80 \text{ sec}$ والعرض اساسي للقمة $W = 10 \text{ sec}$ المطلوب : حساب عدد الصفائح النظرية لهذا العمود والارتفاع المكافئ لصفحة نظرية واحدة .

الحل : يحسب عدد الصفائح النظرية من العلاقة التالية :

$$N = 16 \left(\frac{t}{W} \right)^2$$

$$N = 16 \left(\frac{80}{10} \right)^2 = 1024$$

أما الارتفاع المكافئ لصفحة نظرية فيحسب من العلاقة التالية :

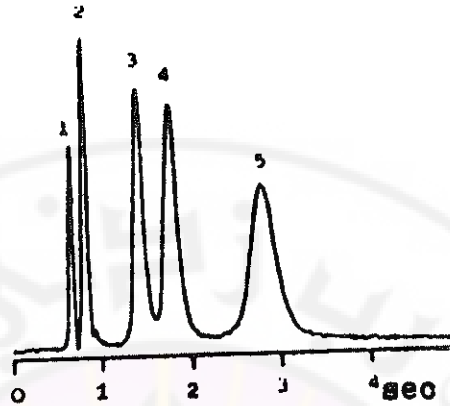
$$H = \frac{L}{N} = \frac{50}{1024} = 0,05 \text{ cm}$$

— تحديد مزيج من المركبات العطرية :

لتحديد مزيج من المواد العطرية تم استخدام الكروماتوغرافيا السائلة، لذلك تؤخذ عينة مقدارها 1 ميكروليتر وتحقن على الأعمدة الكروماتوغرافية من الهيرسل Hypersil والطور المتحرك هو مزيج من نظامي البنزان مع ميثيل أستير حمض الخل ووحدة الكشف المستخدمة هي جهاز الكشف بالأشعة فوق البنفسجية UV وعند طول موجة 254 nm حيث تعمل هذه الوحدة السابقة الذكر كاشف نوعي للحلقات العطرية لاحظ الكروماتوغرام الذي يمثله الشكل رقم (٤٢) .

— والفصل مزيج من عدة مواد على عمود يحتوي على السليكاجيل كطور

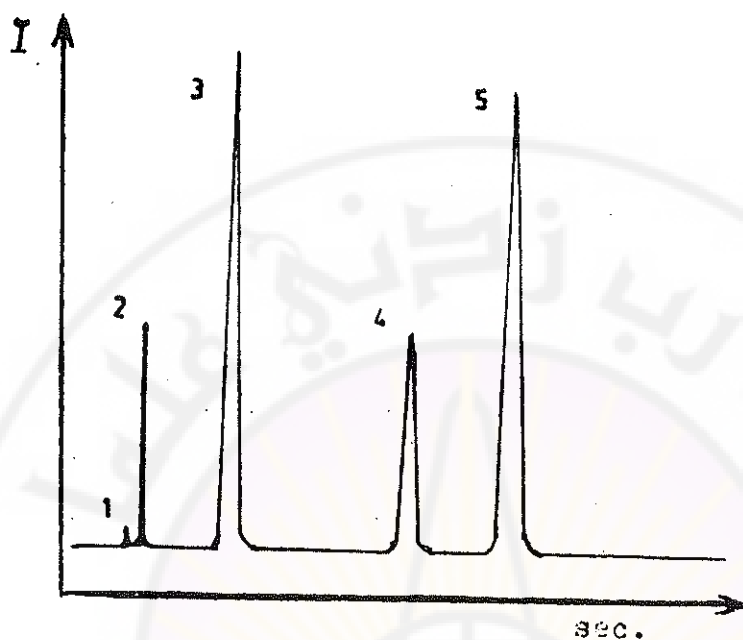
- 1) P-Xylol
- 2) Anisol
- 3) Nitrobenzol
- 4) Acetophenon
- 5) Dipropylphthalat



الشكل رقم (٤٢)

فصل مزيج من عدة مواد عطرية بالكروماتوغرافية السائلة وفقاً للشروط التالية:
 حجم العينة : 1 ميكروليتر . طول العمود : 2,5 سم .
 الطور الثابت : هيرسل .
 الطور المتحرك : ن - بنتان مع ميثيل استير حمض الخل 2%
 وحدة الكشف : فوق البنفسجية عند طول موجة 254 نانومتراً .

ثابت والطور المتحرك المستخدم هو مزيج من نظامي الهكسان مع اسيتونتريل
 والمركبات المراد تحليلها موجودة على الشكل التالي رقم (٤٣) .



الشكل رقم (٤٣)

فصل مزيج من المواد على عمود من السيليكاجيل

- | | |
|-----------------------|------------------|
| 1) Pentan | بنتان |
| 2) P-Xylol | بيتاكيلول |
| 3) Nitrobenzol | نيتروبنزول |
| 4) Acetophenon | اسيتوفينول |
| 5) 2,6-Dinitrotoluole | ٢٦ دي نيتروتولول |

* * *

الفصل الخامس

التحليل الطيفي

Spectroscopic Analysis

سندرس في هذا الفصل بعض طرائق التحليل الطيفي الهامة :

أولاً :

معلومات عامة عن التحليل بطيف الامتصاص :

Introduction in analytical Absorption Spectroscopy

ثانياً :

التحليل الطيفي الضوئي : Spectrophotometric Analysis

ثالثاً :

التحليل بطيف الاصدار الذري : Emission Spectroscopic Analysis

رابعاً :

التحليل بطيف التبعثر الضوئي : Analytical photo-scatter Spectroscopy

خامساً :

التحليل بطيف الطنين المغناطيسي النووي : Nuclear Magnetic Resonance

سادساً :

التحليل الطيفي الكتلي : Mass Spectrometric Analysis

١ - معلومات عامة عن التحليل بطيف الامتصاص

Introduction In Analytical Absorption Spectroscopy

١-١- مقدمة :

يعتمد التحليل بطيف الامتصاص على تعريض محلول مادة ما لإشعاع ضوئي ذي تواتر محدد (أي طاقة محددة) مما يجعل الكثرونات جزيئات المادة (أو الذرات في بعض الحالات) تهيج إلى مدارات أعلى عندما تتوافق الطاقة المطبقة (أي تواتر الاشعاع) مع الطاقة اللازمة لقفز الإلكترونات إلى المدار الأعلى وهذا يستهلك جزءاً من الطاقة المطبقة أي أن شدة الاشعاع تتناقص . وهذا يمكن من تحديد المواد نوعياً تبعاً لطول الموجة (أو التواتر) الموافق للامتصاص الأعظمي وكيمياً تبعاً لشدة الامتصاص (الكثافة الامتصاصية الضوئية) .

إن الآلية التي يتم بها الامتصاص تختلف باختلاف الطريقة المستخدمة ، ولكن المبدأ الأساسي هو امتصاص كمية مامن الطاقة الواردة من قبل المادة المدروسة . فإذا كان تواتر الضوء (ν) الذي تتعرض له المادة . والطاقة المنتصة (E) فإنهما يتناسبان وفقاً للعلاقة التالية :

$$E \sim \nu \quad (41)$$

وقد استطاع العالم بلانك أن يحول هذا التناسب إلى مساواة موجداً ثابت التناسب (h) والذي سمي باسمه . فأصبحت العلاقة (41) كما يلي :

$$E = h \cdot \nu \quad (42)$$

$$h = 6.62 \cdot 10^{-27} \text{ erg/sec}$$

كما أنه من المعروف أن طول الموجة (λ) وسرعة الضوء في الفراغ (c) وقواته (ν) ترتبط فيما بينها بالعلاقة التالية:

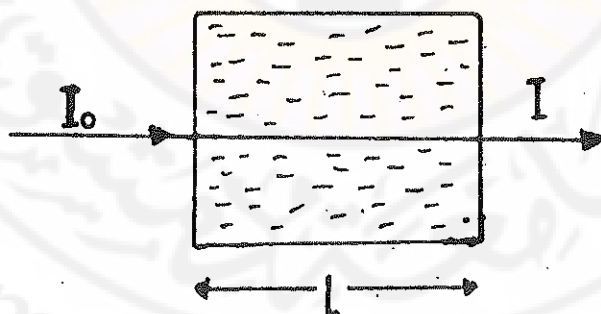
$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (43)$$

حيث تساوي سرعة الضوء في الفراغ نحو $3 \cdot 10^{10}$ cm/sec (سم/ثانية) . كذلك يعرف العدد الموجي ($\bar{\nu}$) بأنه مقلوب طول الموجة ويعطى بالعلاقة رقم (44) .

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (44)$$

٢-١- قانون بير - لامبرت Beere - Lambert Law

إذا مرت حزمة وحيدة اللون شدتها (I_0) ضمن محلول لمينة ما فإن قسماً من الطاقة يمتص لتخرج بشدة جديدة وهي (I) لاحظ الشكل (٤٤) . ولو كانت سماكة الحجرة التي مرت بها الحزمة الضوئية (L) ، وتركيز المحلول (c) . فلقد وجد بير علاقة تربط بين المقادير السابقة وهي:



الشكل (٤٤) : مرور حزمة ضوئية ضمن محلول ما .

$$\log \frac{I_0}{I} = L c \quad (45)$$

و ثابت التناسب هو ϵ يسمى معامل الامتصاص الجزيئي أو بمعامل الانطفاء الجزيئي

$$\log \frac{I_0}{I} = \epsilon L c \quad (46)$$

ولقد وجد لامبيرت أن الطاقة الممتصة تعطى بالعلاقة التالية :

$$A = \log \frac{I_0}{I} \quad (47)$$

حيث A تسمى الامتصاصية الضوئية .

والنسبة $\frac{I}{I_0}$ تسمى بالنفوذية ويرمز لها بالرمز (T) .

وبالتالي فإن الامتصاصية الضوئية والنفوذية ترتبطان بالعلاقة التالية :

$$A = - \log (T) \quad (48)$$

وبالتالي علاقة بير - لامبيرت هي :

$$A = \epsilon L c = - \log T \quad (49)$$

والنفوذية غالباً ما يعبر عنها كنسبة مئوية وتأخذ القيم من القيمة صفر إلى مئة .

عندما تأخذ قيمة $T = 0$ أي أن الاشعاع كافة يمتص ، أما عندما $T = 100$

فإن الاشعاع ينفذ من القيمة دون أن تمتص منه المينة أي مقدار .

$$A = \log \frac{1}{T}$$

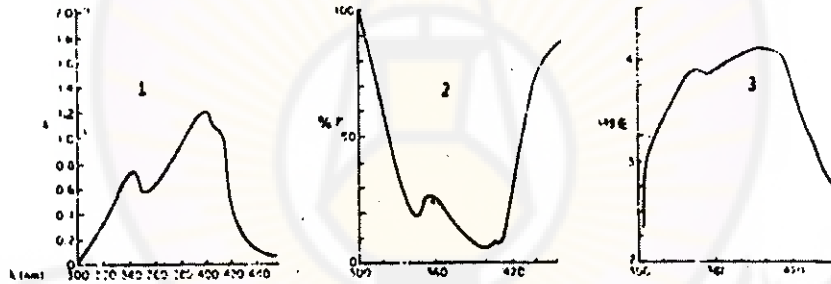
وعندما يعبر عن النفاذية كنسبة مئوية :

$$A = \log \frac{1}{\frac{T\%}{100}}$$

$$A = \log \frac{100}{T\%} = \log 100 + \log \frac{1}{T\%}$$

$$A = 2 - \log T\%$$

بالتالي عندما $T\% = 100$ تكون $A = 0$ أي لا يوجد امتصاص .
وعندما $T\% = 0$ تكون $A = 2$ أي يتم امتصاص الإشعاع الوارد على
المينة كاملة ولتوضيح هذه القيم لاحظ الشكل رقم (٤٥) .



الشكل رقم (٤٥) يمثل المعطيات الطيفية .

- 1 — العلاقة ما بين الامتصاص وطول الموجة .
- 2 — العلاقة ما بين النسبة المئوية للنفاذية وطول الموجة .
- 3 — العلاقة ما بين $\log \epsilon$ وطول الموجة .

وفي الحالات العامة والمعقدة يعمم قانون بير — لامبرت كما يلي : إذا كان لدينا مزيج من المواد ، فإن الامتصاصية (الكثافة الضوئية) لهذا المزيج هي حاصل قيم الكثافة الضوئية لكل مادة والتي يعبر عنها بهذه العلاقة :

$$A = \sum_{i=1}^n A_i = A_1 + A_2 + \dots + A_n$$

حيث A = الامتصاصية (الكثافة الضوئية) للمزيج .
 A_i = الكثافة الضوئية للمنصر i .

وبتعويض قيمة الامتصاصية من قانون بير - لامبرت نجد:

$$A = L \cdot \sum_{i=1}^n \epsilon_i \cdot C_i \quad (50)$$

٢-١- طرائق التحديد النوعي والكمي في التحليل بطيف الامتصاص

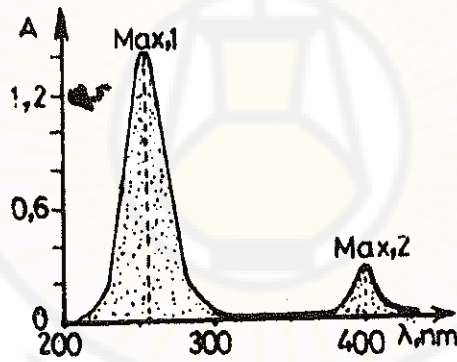
Quantitative and Qualitative Determination

١- التحديد النوعي Qualitative Determination :

تحدد المواد المختلفة نوعياً وذلك بطرائق سحب طيفها ومقارنة عصابات الامتصاص (أو قمم النفوذية) مع أطلس الطيف للمواد . فمثلاً يمتلك اليورانيوم في محاليل الإيتانول أربع عصابات امتصاص عند الموجات التالية :

عصابة عظمى عند الموجة 220 نانومتراً ، تليها عصابة أصغر منها وتساوي نحو 74% منها وذلك عند الموجة 293 نانومتراً ، ثم عصابة ثالثة أقل من الأولى وتساوي نحو 52% منها عند الموجة 360 نانومتراً وأخيراً عصابة رابعة صغيرة عند الموجة 450 نانومتراً وتساوي نحو 24% من الأولى . فإذا سحبنا طيفاً لمادة بين 200-600 نانومتراً ووجدنا أن الطيف يحتوي على العصابات نفسها بالشكل نفسه قلنا إن هناك يوداً في المحلول المدروس . هذا بالنسبة للمواد الماصة للأشعة الضوئية أما المواد التي لا تمتص الأشعة الضوئية فنضيف إليها مادة

قابلة للتفاعل معها لتشكلا مادة جديدة فعالة ضوئياً . ثم نحدد المادة الناتجة من المعامل الجزيئي للامتصاص للمادة الفعالة الناتجة (يعرف من عدة محاليل عيارية تحضر بدقة ويسحب لها الطيف ثم تؤخذ القيم الوسطية للمعامل الجزيئي للامتصاص) وعدد قسم الامتصاص ، وبالتالي نحدد المادة المدروسة . ومثال ذلك ان اورتوكسي فينولين لا يملك عصابات امتصاص في مناطق الطيف فوق البنفسجي أو المرئي ولتحديده باستخدام هذه المجالات من الطيف. تفاعل مع الالمنيوم الثلاثي حيث يشكل معه مركباً ينحل في رباعي كلور الكربون ويمتلك عصابتي امتصاص عند الموجتين 260 , 395 نانومتراً. انظر الشكل (٤٦) إن انحلال المركب الفعال ضوئياً (أو الناتج عن التفاعل) في رباعي كلور الكربون على عكس المادتين المتفاعلتين يمكننا من استخلاصه نقياً منها ولكن يجب أن يتفاعل كل المركب المدروس كياً وأما التحديد النوعي فلا يهتمنا في شيء .



الشكل رقم (٤٦)

طيف الامتصاص إلى الأورتوكسي الفينولين مع الالمنيوم الثلاثي واستخلاص المركب الناتج برباعي كلور الكربون.

ب - التحديد الكمي Quantitative Determination :

هناك عدة طرائق تستخدم من أجل التحديد الكمي في التحليل بطيف الامتصاص نورد بعضها فيما يلي :

١ - طريقة المقارنة :

في هذه الطريقة تقاس الامتصاصية الضوئية (الكثافة الامتصاصية الضوئية)
A عند إحدى قيم الامتصاص (أي عند λ_{max}) لمطول عياري للمادة
المدرسة نفسها ثم تقاس الكثافة الامتصاصية الضوئية للمحلول المدروس
وبالاعتماد على قانون بير - لامبرت نجد :

$$A_1 = \epsilon \cdot L \cdot C_1$$

وكذلك

$$A_x = \epsilon \cdot L \cdot C_x$$

حيث C_1 و C_x - تركيز المادة في المحلول العياري وفي المحلول المدروس على

التسلسل .

A_1 و A_x - الامتصاصية الضوئية للمحلول العياري وللحلول المدروس عند

λ_{max} .

ومن الملاحظين السابقتين نجد أن :

$$\frac{A_x}{A_1} = \frac{\epsilon \cdot L \cdot C_x}{\epsilon \cdot L \cdot C_1} = \frac{C_x}{C_1}$$

ومنها نجد :

$$C_x = \frac{A_x}{A_1} C_1$$

٢ - طريقة المعامل الجزيئي للامتصاص :

تعتمد هذه الطريقة على تحديد A_x للمحلول المدروس . ومن معرفة

طول الموجة الذي قيست A_x عنده نعرف ϵ_λ (حيث تعطى قيم ϵ في جداول أطلس الطيوف) ومن ثم تحدد التركيز وفقاً للعلاقة:

$$C_x = \frac{A_x}{\epsilon \cdot L}$$

حيث تقاس L سماكة الحجيرة التحليلية بالطريقة العادية .
في حال عدم توافر معلومات عن ϵ_λ ضمن الشروط المطلوبة ، فإنه يحسب بقياس الامتصاصية الضوئية لمحلول عياري للمادة المدروسة نفسها وبالشروط المستخدمة نفسها .

فإذا فرضنا أن الامتصاصية الضوئية للمحلول العياري A_1 وكان تركيز C_1 وسماكة الحجيرة L معلومة ، يعرف ϵ_λ من العلاقة:

$$\epsilon_\lambda = \frac{A_1}{L \cdot C_1}$$

هذا ومن المفضل أن يحسب ϵ_λ ضمن الشروط المستخدمة على أن يموض عن قيمته من جداول الثوابت .

٣ - طريقة سماكة طبقة النفوذ:

تعتمد هذه الطريقة على قياس الامتصاصية الضوئية للمحلول العياري ولتكن A_1 حيث أن تركيز هذا المحلول هو C_1 ثم تقاس طبقة النفوذ ولتكن L_1 إن A_1 عندها تعطى بالعلاقة التالية:

$$A_1 = \epsilon \cdot L_1 \cdot C_1$$

وبعد ذلك نضع المحلول المدروس ذا التركيز (C_x) ، (حيث أن المادة المدروسة هي نفسها في المحلول العياري) ، وفي حجرة تحليل خاصة يمكن فيها تصغيرها وتكبيرها بوساطة زائقة مع وجود قياس للطول حساس بين قيمة L مع تحريك الزائقة (يجب أن تكون الحجرة التحليلية نفسها قد استخدمت لقياس A_1) وهكذا حتى تصبح A_x للمحلول المدروس مساوية A_1 ونسجل عندها قيمة سماكة طبقة النفوذ ولكن L_x حيث أن A_1 تعطى بالعلاقة :

$$A_x = L_x \cdot C_x$$

وبتقسيم العلاقتين السابقتين على بعضهما بعضاً نجد أن :

$$\frac{A_x}{A_1} = \frac{L_x \cdot C_x}{L_1 \cdot C_1}$$

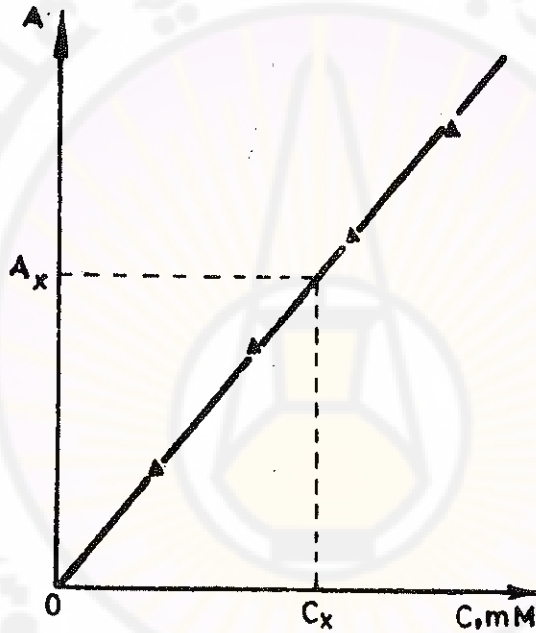
ومنه نجد عندما $A_1 = A_x$:

$$C_x = C_1 \cdot \frac{L_1}{L_x}$$

٤ - طريقة المنحني العياري $A = f(c)$

تمتد هذه الطريقة على قياس الامتصاصية الضوئية لمدة محاليل عيارية للمادة المدروسة نفسها وبالشروط نفسها ، وذلك عند طول موجة محدودة وليكن λ_{max} (يفضل أن يكون القياس عند قمم الامتصاص) . فنحصل على قيم الكثافة الامتصاصية الضوئية A_1 المقابلة للتركيز C_1 . ثم نمثل هذه

القيم بياناً على محوري $C - A$ ثم نرسم الخط الواصل بين تلك النقاط المحددة
 إن هذا الخط البياني يسمى المنحني العياري $A = f(c)$ • ثم نقيس
 A_x للمحلول المدروس (مجهول التركيز) بالشروط نفسها ونعوض قيمة A_x
 على الخط العياري السابق ثم توجد قيمة C_x للمحلول المدروس لاحظ
 الشكل (٤٧) •



الشكل رقم (٤٧)

المنحني العياري $A = f(c)$

إن طريقة المنحني العياري هي أفضل الطرائق في التحديد الكمي وذلك لأننا
 نأخذ عدة تراكيز وعدة قيم ثم نرسم الخط الوسطي وهذا يقلل الخطأ ويبين المجال
 الذي يمكن استخدام هذا التحليل ضمنه فعندما يتقوس الخط المستقيم يعني ذلك

أنه بمد هذا التركيز لايجوز القياس أي لا توجد علاقة خطية مابين التركيز والامتصاصية .

٥ - التحديد الكمي لعدة مواد في محلول واحد :

إن تحديد عدة نواتج من المواد يتطلب أن نحصل على عصابات امتصاص تميز كل واحدة منها مادة من المواد المشكلة للمزيج . وعندها فمن السهولة قياس تراكيز جميع المواد المدروسة في المحلول ، أما عندما لا يتحقق ذلك ينبغي أن نحصل على عصابات امتصاص مشتركة يساوي العدد المراد تحديده من المواد . وللتبسيط سنأخذ مادتين تمتصان عند قيم λ الأعظمية نفسها (قد يكون هناك اختلاف في λ_{max} ولكنه بسيط لا يمكن تمييزه) . نحسب قيمة ϵ_1 , ϵ_2 لكل من

المادتين عند كلتا الموجتين (اللتين تحدد A عندهما) . أي نحسب

$$\epsilon_1 \lambda_1 , \epsilon_2 \lambda_1 , \epsilon_1 \lambda_2 , \epsilon_2 \lambda_2$$

وعندها نحسب التركيز لكل من المادتين اعتماداً على هاتين العلاقتين :

$$A\lambda_1 = L(\epsilon_1 \lambda_1 C_1 + \epsilon_2 \lambda_1 C_2)$$

$$A\lambda_2 = L(\epsilon_1 \lambda_2 C_1 + \epsilon_2 \lambda_2 C_2)$$

وبحل المعادلتين السابقتين واللتين تحويان على مجهولين فقط هما C_2 , C_1 نعرف تركيز كل من المادتين المشكلتين للمحلول المدروس .

- الحصول على أقل خطأ في التحديد الكمي :

لقد ذكرنا سابقاً أن الخطأ في التحديد الكمي يتناقص عندما نختار λ عند λ_{max} بل وعند أعلى القيم في الامتصاص لل مادة المطلوبة . كما وجد أيضاً نتيجة التجارب الكثيرة والاستنتاج الرياضي أنه عندما تكون قيمة الامتصاصية

الضوئية من درجة 0,4 فإن الخطأ هو أصغري . ولذلك يجب التحكم بقيم L بحيث تكون قيم A قريبة من 0,4 أو بين لقيمتين 0,2 - 1,0 .
فعندما يكون التركيز C_1 والمعامل الجزيئي للامتصاص هو ϵ_1 فإن سماكة طبقة النفوذ الموافقة لأقل خطأ يمكن أن تعطى بالعلاقة التالية :

$$L = \frac{0,4}{\epsilon_1 \cdot C_1} ; \text{ cm}$$

وبناء على العلاقة السابقة يتم اختيار قيمة L من أجل تحديد المحلول المطلوب .

مثال :

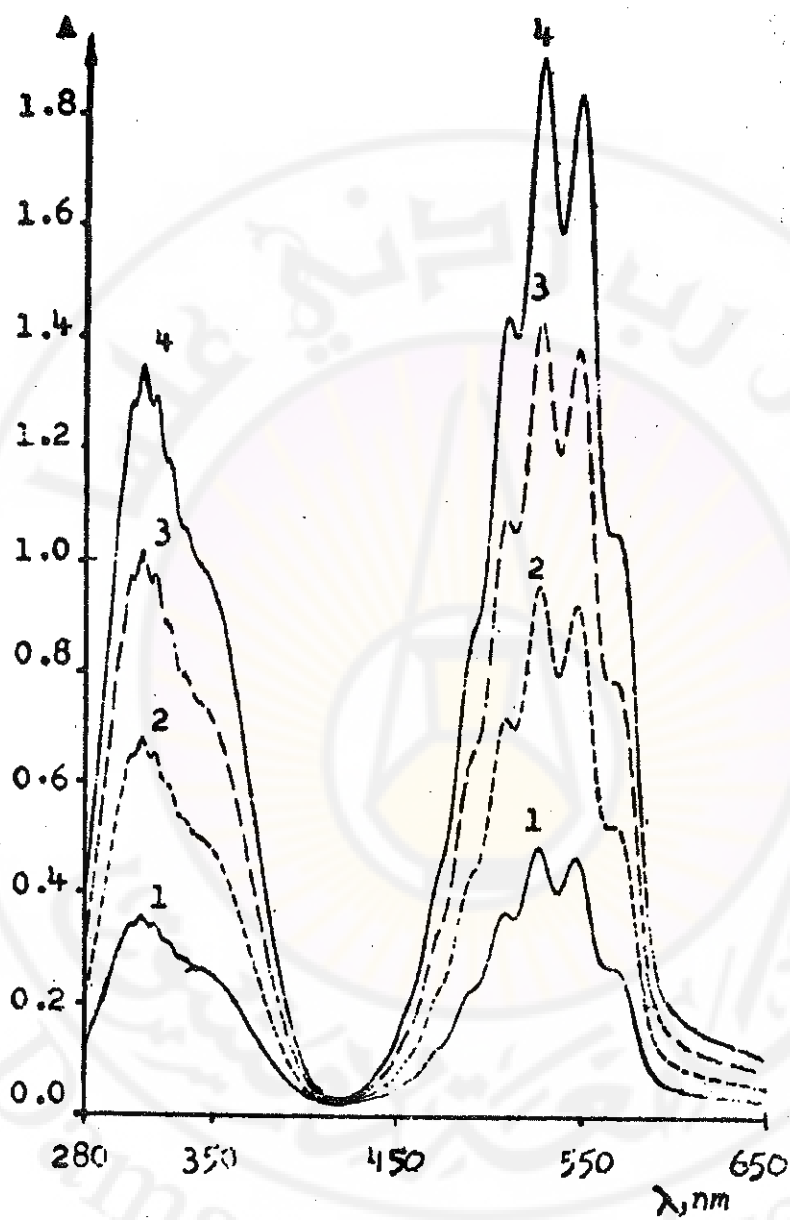
عند تحديد المعقد I_3^- أخذنا محلولاً تركيزه $1 \cdot 10^{-4}$ جزيئياً فإذا كان المعامل الجزيئي للامتصاص مساوياً $3,7 \cdot 10^4$. احسب قيمة L الموافقة لأقل خطأ ممكن .

الحل :

$$L = \frac{0,4}{\epsilon_1 \cdot C_1} = \frac{0,4}{3,7 \cdot 10^4 \cdot 1 \cdot 10^{-4}} = \frac{0,4}{3,7} = 0,11 \text{ cm}$$

وفي الشكل رقم (٤٨) مثال يوضح تأثير تركيز البرمغفات في وسط مائي بوجود 0,2 M من حمض الكبريت (حيث أن $L = 1 \text{ cm}$) .

والشكل رقم (٤٩) يوضح تابعة الامتصاصية الضوئية للتركيز عند طول الموجة 525 نانومتراً (a) وعند طول الموجة 310 نانومتراً (b) .



الشكل رقم (٤٨)



الشكل رقم (٨)

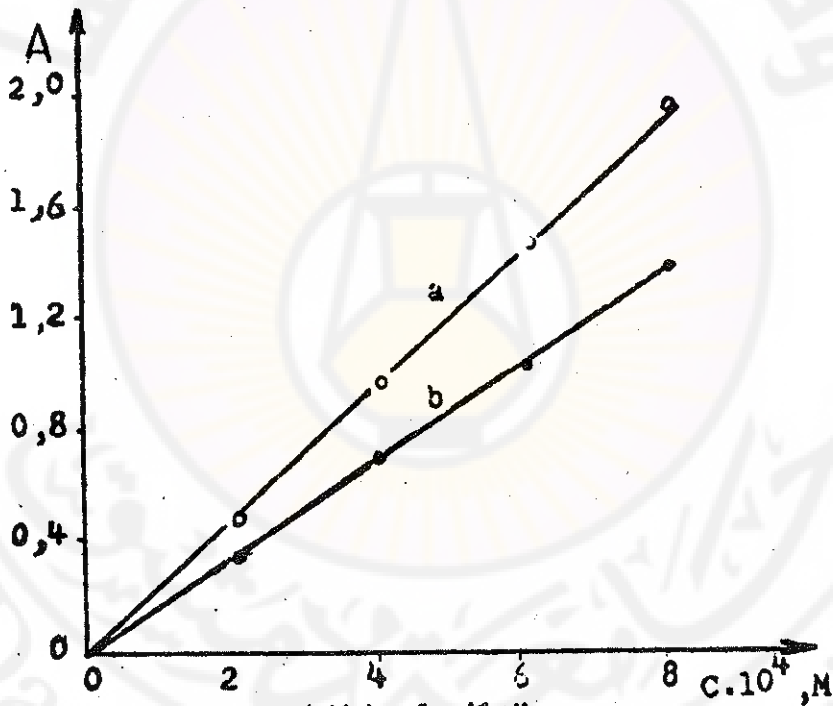
يوضح تأثير تركيز البرمنغنات في الطيف المرئي وفوق البنفسجي في وسط مائي بوجود 0,2 M من حمض الكبريت (حيث أن $L = 1 \text{ cm}$):

$$1. C = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$2. C = 4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$3. C = 6 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$4. C = 8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$



الشكل رقم (٩)

تابعية الامتصاصية الضوئية للتركيز عند طول الموجة 525 نانومترا (a) وعند طول الموجة 310 نانومترا (b).

وبالاعتماد على ما ذكر سابقاً فإن التحديد النوعي للمواد يتم من معرفة قيم (λ_{max}) والتحديد الكمي يتم من معرفة قيم الامتصاصية الضوئية (A) عند طول لموجة (λ_{max}) .

٢ - التحليل الطيفي الضوئي

Spectrophotometric Analysis

٢-١- مقدمة :

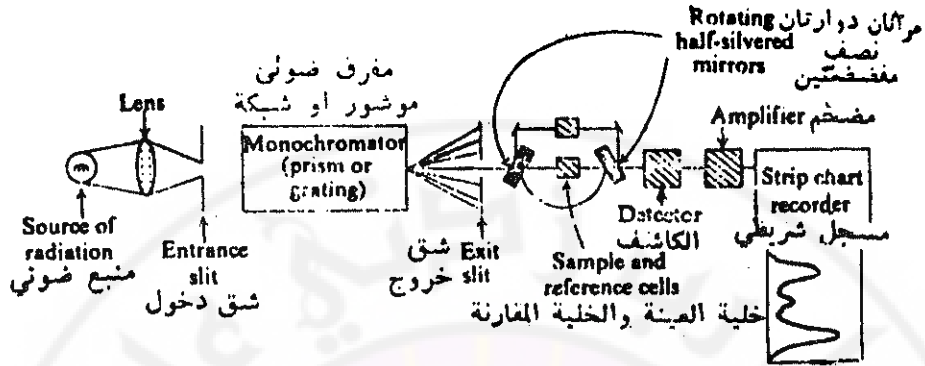
يعتمد التحليل الطيفي الضوئي على قياس طيف الامتصاص في المنطقة فوق البنفسجية أو المرئية أو تحت الحمراء . حيث تظهر في هذا الطيف قمم امتصاص بأطوال موجات محددة (λ_{max}) تتعلق بنوعية المادة المدروسة في شروط ثابتة.

٢-٢- التحليل بالطيف فوق البنفسجي :

Analytical Ultra-Violet Spectroscopy

١- مبدأ الطريقة :

تعتمد طريقة التحليل الطيفي فوق البنفسجي على رسم طيف المادة المطلوبة بين طول الموجة 185 نانومتراً وطول الموجة 400 نانومتر . يمكن الحصول على الأشعة اللازمة لهذا الطيف باستخدام لمبة الهيدروجين وباستخدام موشر لاختيار طول الموجة المناسب . وعند طول الموجة هذه تحصل اتقالات الكترونية . والشكل رقم (٥٠) يوضح رسماً لخطيياً لمقياس الضوء الطيفي .



الشكل رقم (٥٠)
رسم تخطيطي لقياس الضوء الطيفي

ب - التحليل الكيفي والكمي :

— تحدد المواد نوعياً عن طريق معرفة قمم الموجات التي يحصل عندها امتصاص أعظمي (λ_{max}) ومن مقارنة نسب الامتصاصية الضوئية الموافقة للامتصاص الأعظمي بإحدى قيم $A_{\lambda_{max}}$ وتستخدم عادة أكبر قيمة في مخرج كسرالتناسب وذلك كما يلي :

بعد تحديد الطيف فوق البنفسجي للمادة المدروسة نحدد قيم A الموافقة لقمم الامتصاص ولتكن $A_1, A_2, A_3, \dots, A_n$ نحدد أعلى قمة امتصاص وتأخذ قيمة A لها ولتكن A_3 ثم يتم أخذ النسب التالية :

$$P_1 = \frac{A_1}{A_3}$$

$$P_2 = \frac{A_2}{A_3}$$

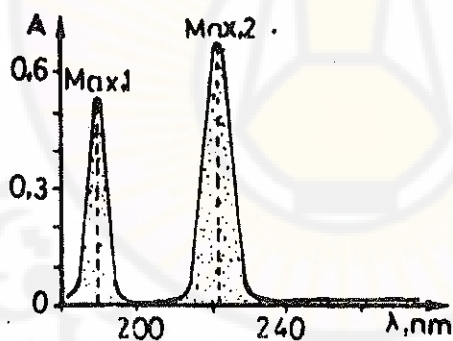
$$P_s = \frac{A_s}{A_s}$$

$$P_n = \frac{A_n}{A_s}$$

وبالتالي فإن التحديد النوعي يتم عن طريق معرفة قيم λ_{max} , P (يسمى

P الثابت النسبي للقمم) .

— أما التحديد الكمي فيتم عن طريق قياس الامتصاصية الضوئية (الكثافة الضوئية) A عند أعلى قمة امتصاص وفقاً لأحدى الطرائق المبينة في الفقرة (٣-١) من البحث الأول في هذا الفصل . وفي الشكل رقم (٥١) مثال لطيف



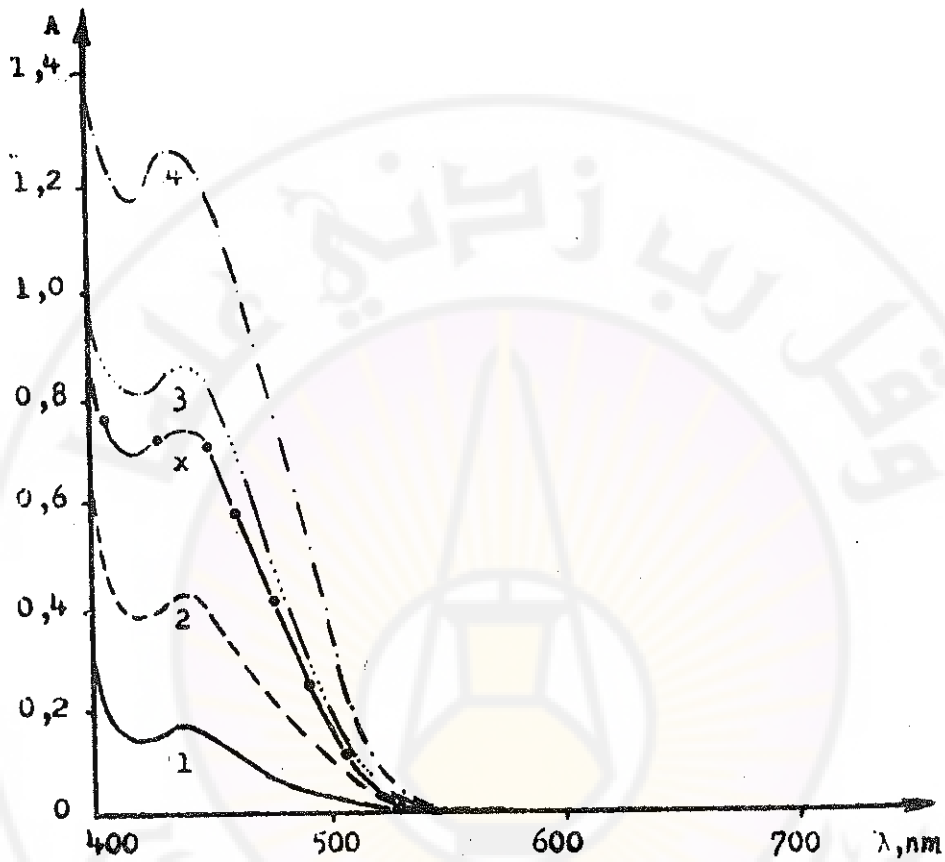
الشكل رقم (٥١)

المنحني الطيفي لليود في المنطقة فوق البنفسجية من الطيف.

يوديد البوتاسيوم في المنطقة فوق البنفسجية يلاحظ له قمتا امتصاص عند الموجتين

185 نانومتراً وعند طول موجة 220 نانومتراً .

وفي الشكل رقم (٥٢) مثال يوضح طيف التحليل اللوني لمحاليل الكروم

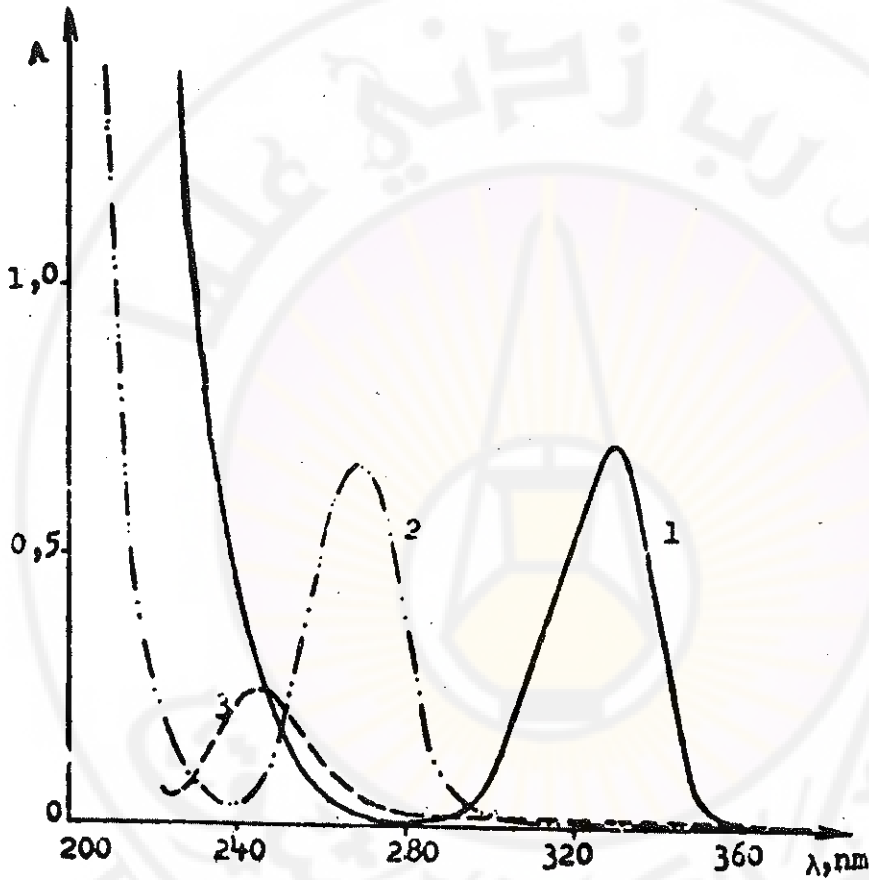


الشكل رقم (٥٢)

طيف التحليل اللوني لمحاليل الكرومات سداسي (Cr_2O_7) :

- | | | |
|-------------------------|-------------------------------|--------------------------|
| 1 — تركيز ثاني الكرومات | $2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ | (اي 2,08 ملغ / 100 مل) |
| 2 — تركيز ثاني الكرومات | $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ | (اي 5,20 ملغ / 100 مل) |
| 3 — تركيز ثاني الكرومات | $1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ | (اي 10,4 ملغ / 100 مل) |
| 4 — تركيز ثاني الكرومات | $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ | (اي 15,6 ملغ / 100 مل) |
| x — المحلول المدروس . | | |

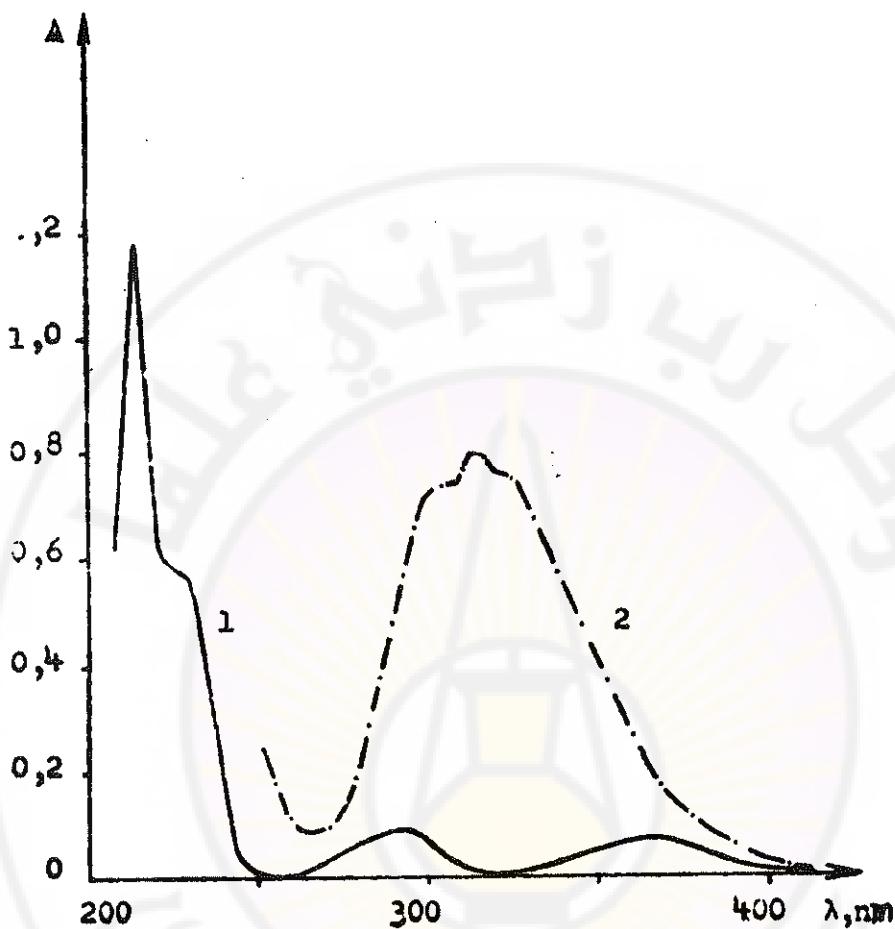
السداسي $(Cr_2O_7^{2-})$. ويمتاز الطيف فوق البنفسجي بتحديد المواد غير الملونة والمواد الملونة على حد سواء ، انظر الشكلين (٥٣ و ٥٤) حيث نلاحظ من



الشكل رقم (٥٣)

الطيف فوق البنفسجية في وسط مائي بوجود 6 M من HCl
(حيث أن التركيز 10 ملغ / لتر و $L = 1$ سم)

- المنحني رقم (1) — البنزوت Bi^{3+}
- المنحني رقم (2) — التالوم الاحادي Ti^{+}
- المنحني رقم (3) — الرصاص الثاني Pb^{2+}



الشكل رقم (٥٤)

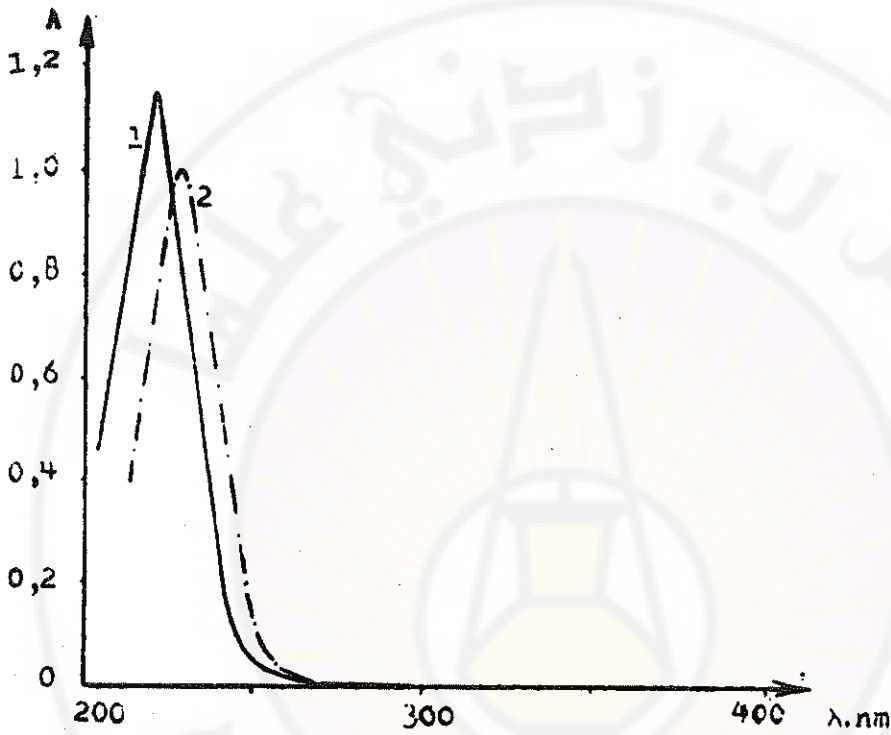
الطيوف فوق البنفسجية في وسط مائي

— المنحني رقم (1) يمثل اليود I_2

— المنحني رقم (2) يمثل البرمنغنات في وسط من حمض الكبريت .

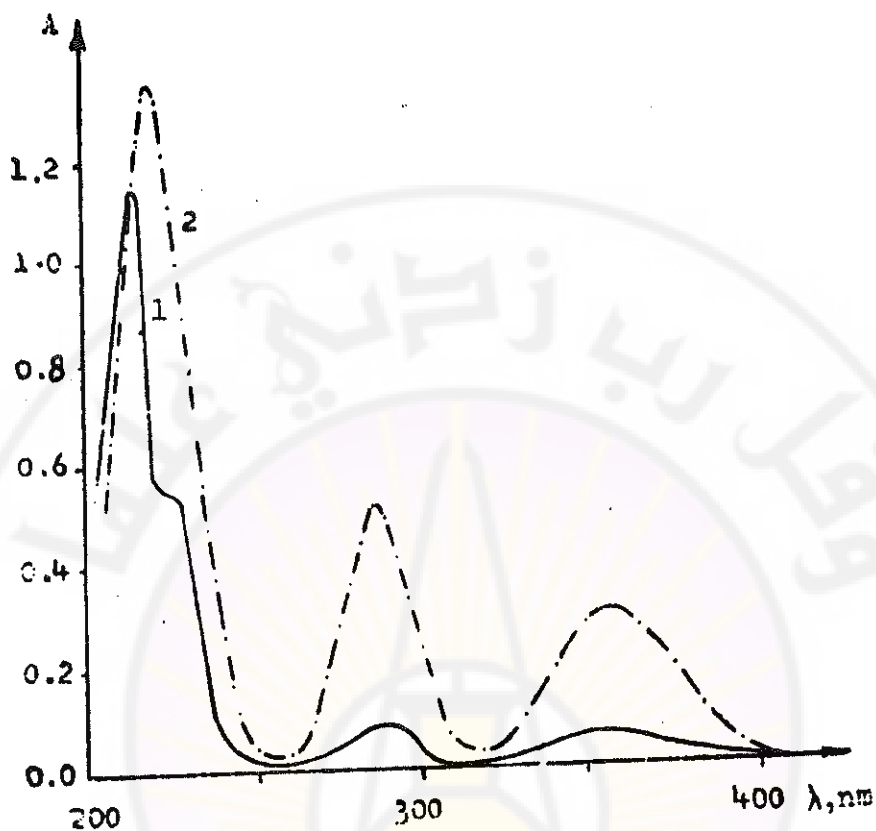
الشكلين أن لكل مادة قمة أو قمم امتصاص خاصة بها تحصل عند أطوال موجات محددة . كذلك فإن للوسط المستخدم تأثيراً واضحاً في طيف الامتصاص فوق البنفسجي ، حيث يلاحظ تغيرات في قيم طول الموجة التي يحصل عندها لامتصاص

الاعظمي (λ_{max}) ، وحتى في قيم المعامل الجزيئي للامتصاص (ϵ) ، ويبدو
واضحاً في لشكلين (٥٦ و ٥٥) .



الشكل رقم (٥٥)
الطيف فوق البنفسجي لليوديد

- 1 — في الميثانول .
- 2 — في الماء .



الشكل رقم (٥٦)
الطيف فوق البنفسجي لليود

- 1 — في الماء .
2 — في الميثانول .

* * *

٢-٢ التحليل بالطيف المرئي Analytical Vis.-Spectroscopy

١- مبدأ الطريقة :

تعتمد طريقة التحليل بالطيف المرئي على رسم طيف المادة بين الموجة 400 نانومتر وطول الموجة 700 نانومتر (بعض المراجع تغطي الطيف المرئي بين 400 - 700 نانومتر وبعضها الآخر بين 400 - 860 نانومتراً) •

تغطي موجات هذا الطيف أشعة مرئية تتراوح ألوانها بين الأحمر والبنفسجي كما هو واضح في الجدول رقم (٤) •

كما يمكن الحصول على أشعة الطيف المرئي من الضوء العادي لمصباح الاقارعة، ولا تقاس في مجال هذا الطيف إلا المحاليل الملونة أو القابلة للتلوين •

كما أن الأجهزة المستخدمة هنا يمكن أن تكون أجهزة الطيف فوق البنفسجي نفسها التي يحصل فيها انتقال الكتروني من سوية طاقة دنيا الى سوية عليا •

ب - التحديد الكيفي والكمي :

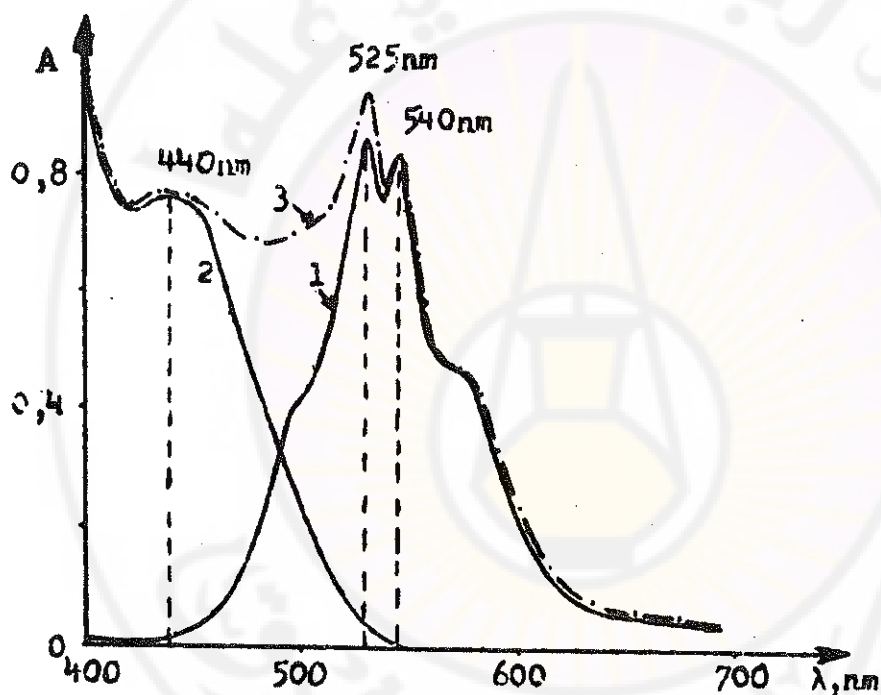
— يتم التحديد الكيفي بالطيف المرئي كما في الطيف فوق البنفسجي عن طريق قياس موقع العصابات أو القمم وتحديد λ_{max} الموافقة لها ، ومن معرفة الثابت النسبي للقمم p كما يمكن الاستدلال على المواد نوعياً من ألوان طيفها التي يمكن مشاهدتها بالعين المجردة •

— أما التحديد الكمي فيتم عن طريق معرفة العصابة العظمى للامتصاص ومن ثم قياس الامتصاصية الضوئية عندها ، ثم نحدد المادة المطلوبة بإحدى طرائق

جدول رقم (٤)
الوان الطيف المرئي والجال الوجيه الوافق لها بالواصت الفخلفة

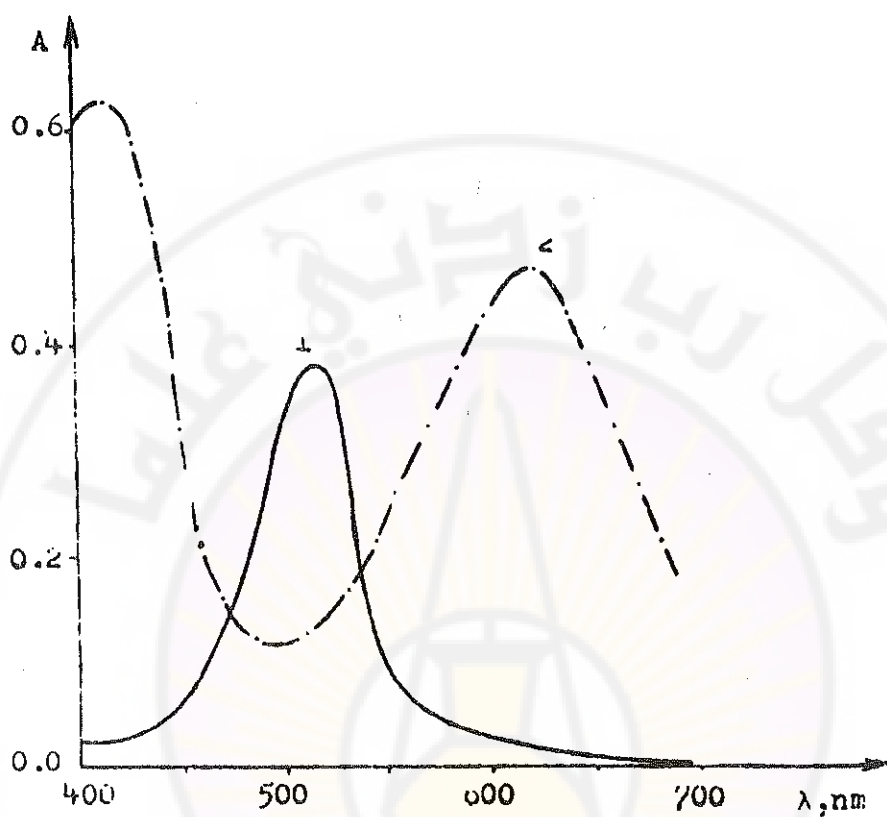
طول الموجة					اللون
(cm) سم	ميكرونا (μ)	نانومترا (nm)	انغستروما (Å)		
$0,7 \cdot 10^{-4}$ — $0,65 \cdot 10^{-4}$	0,7—0,56	700—650	7000—6500	أحمر	
$0,65 \cdot 10^{-4}$ — $0,59 \cdot 10^{-4}$	0,65—0,59	650—590	6500—5900	أحمر مصفر	
$0,59 \cdot 10^{-4}$ — $0,57 \cdot 10^{-4}$	0,59—0,57	590—570	5900—5700	أصفر	
$0,57 \cdot 10^{-4}$ — $0,55 \cdot 10^{-4}$	0,57—0,55	570—550	5700—5500	أخضر مصفر	
$0,55 \cdot 10^{-4}$ — $0,48 \cdot 10^{-4}$	0,55—0,48	550—480	5500—4800	أخضر	
$0,48 \cdot 10^{-4}$ — $0,425 \cdot 10^{-4}$	0,48—0,425	480—425	4800—4250	أزرق	
$0,425 \cdot 10^{-4}$ — $0,415 \cdot 10^{-4}$	0,425—0,415	425—415	4250—4150	بنفسجي مزرق	
$0,415 \cdot 10^{-4}$ — $0,4 \cdot 10^{-4}$	0,415—0,4	415—400	4150—4000	بنفسجي	

التحديد الكمي الواردة في الفقرة (٣-١) من البحث الأول في هذا الفصل .
وفي الشكل رقم (٥٧) طيف مرئي لمحلول برمنغنات البوتاسيوم وثاني
كرومات البوتاسيوم ولزيج منهما . وفي الشكلين (٥٨ و ٥٩) طيوف مرئية لمواد
ملونة . أما الشكلان (٦٠ و ٦١) فيظهران طيوقاً مرئية لمواد غير ملونة بعد تشكيل
معقدات ملونة، والشكل رقم (٦٢) يوضح تأثير المحل في الطيف المرئي لليود .



الشكل رقم (٥٧)

الطيوف المرئية للبرمنغنات (١) ولثاني كرومات البوتاسيوم (٢) ولزيج من
البرمنغنات وثاني الكرومات (٣) .

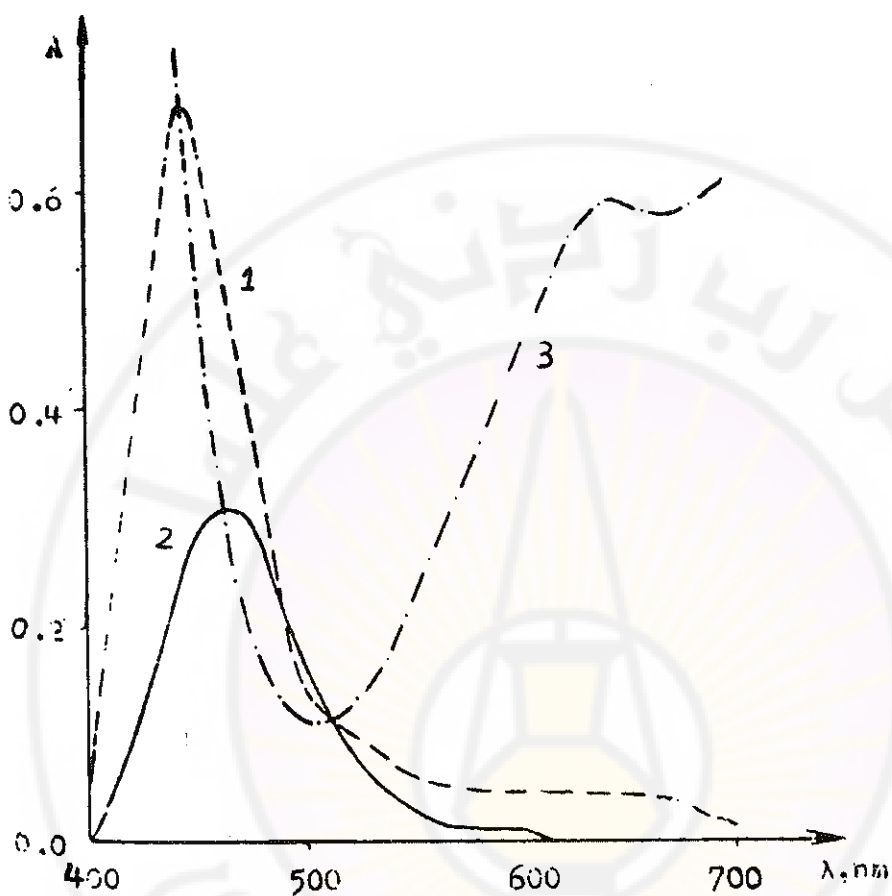


الشكل رقم (٥٨)

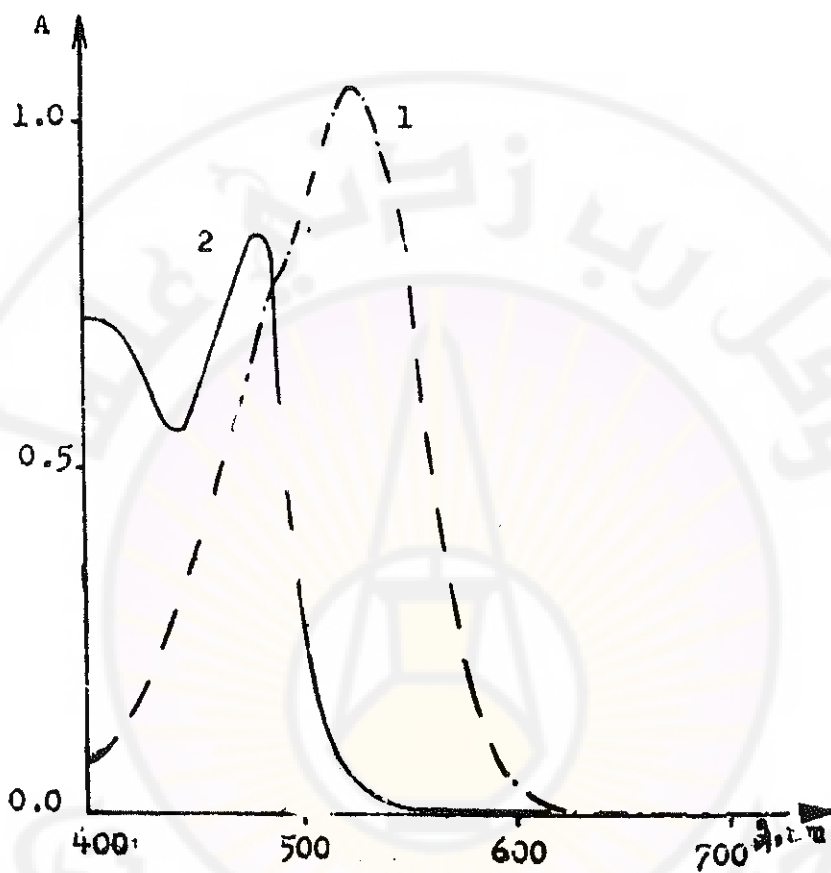
طيوف مرئية لمواد ملونة

1 — Co_2SO_4 في وسط مائي بوجود 1 M من حمض الكبريت .

2 — $\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3$ في وسط مائي بوجود 9 M من حمض الكبريت .



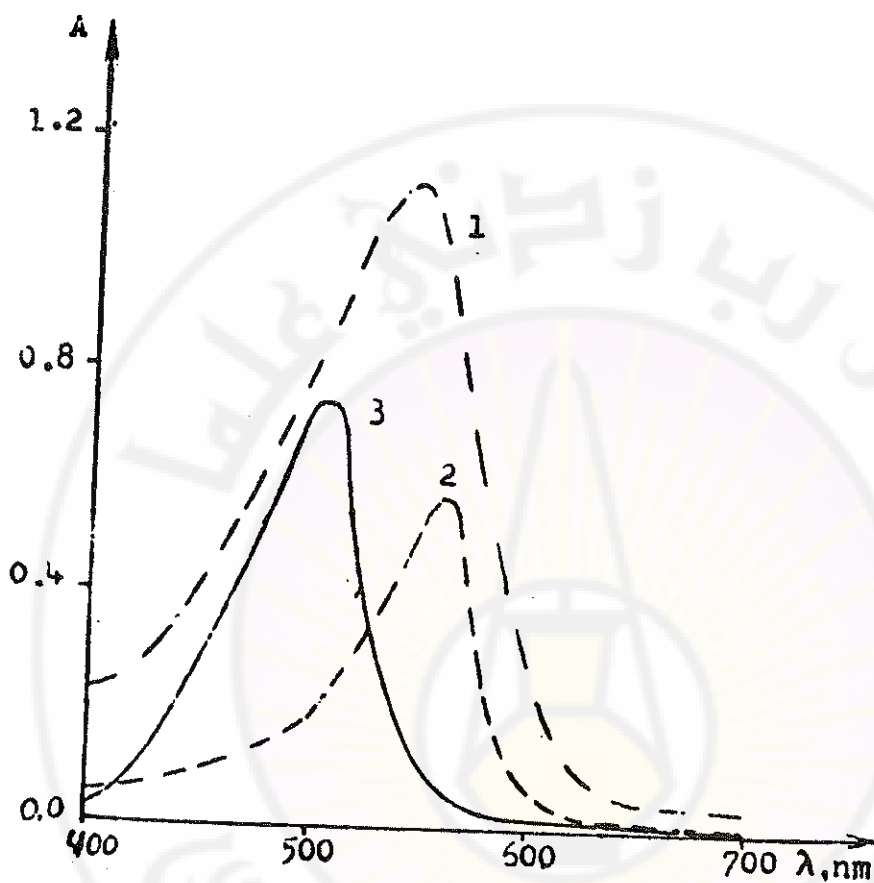
- الشكل رقم (٥٩)
طيف مرئية لمواد ملوغة
- الطيف رقم (1) يمثل اليود (I_2)
 - الطيف رقم (2) يمثل النحاس (Cu^{2+})
 - الطيف رقم (3) يمثل النيكل (Ni^{2+})



الشكل رقم (٦٠)

طيوف مرئية لمواد غير ملونة بعد تشكيل معقدات ملونة

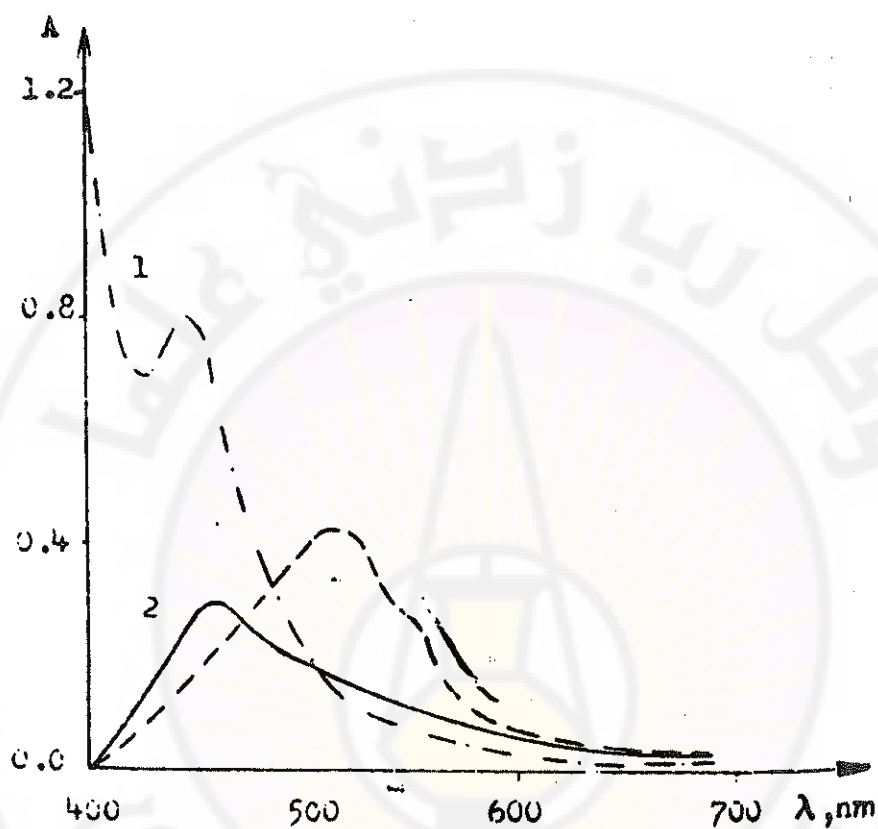
- الطيف رقم (1) يمثل البزموت الثلاثي مع الديتيزون .
- الطيف (2) يمثل البزموت الثلاثي بوجود يوديد الصوديوم .



الشكل رقم (٦١)

طيف مرئية لمواد غير ملونة بعد تشكيل معقدات ملونة

- الطيف رقم (1) يمثل المفضيوم مع الايروكروم الاسود .
- الطيف رقم (2) يمثل الثوريوم (Th^{4+}) مع الثورون .
- الطيف رقم (3) يمثل التاليوم (Tl^{+}) مع الدينيزون .



الشكل رقم (٦٢)
تأثير المحل في الطيف المرئي لليود

- 1 — في الإيثانول .
- 2 — في الماء .
- 3 — في الكلوروفورم .

* * *

٢-٤ التحليل بطيف تحت الأحمر Analytical infrared spectroscopy :

١- مبدأ الطريقة :

تعتمد طريقة التحليل بطيف تحت الأحمر على سحب الطيف للسواد ذات الجزيئات الكبيرة (كالمركبات العضوية) في المجال 0,8 ميكرون إلى 1000 ميكرون وإذا استبدلنا λ بـ $\bar{\nu}$ قمناها بتغيير $\bar{\nu}$ (العدد الموجي) من $10^4 \cdot 1,25$ إلى 10 سم⁻¹ (ولكن المجالات الأكثر استخداماً هي من 200 - 4000 سم⁻¹) مما يعطي عدة عصابات امتصاص، تمكن من التحديد البنيوي للجزيئات والروابط (أي تحديد الشكل البنيوي للجزيئة المدروسة) . حيث تؤدي الأشعة تحت الحمراء إلى اهتزاز الذرات في الجزيئة بفعل طاقة الأشعة المسلطة عليها والتي لا تكفي لرفع الإلكترونات إلى مدارات أعلى بل تؤدي إلى تغييرات في طاقة الاهتزاز .

ويقسم الطيف تحت الأحمر إلى الأقسام التالية :

- تحت الأحمر القريب من 0,8 - 2,5 ميكرون أو من 4000 - 12500 سم⁻¹
- تحت الأحمر المتوسط من 2,5 - 15 ميكرون أو من 4000 - 667 سم⁻¹
- تحت الأحمر البعيدة من 15 - 200 ميكرون أو من 667 - 50 سم⁻¹
- تحت الأحمر الأبعد من 200 - 1000 ميكرون أو من 50 - 10 سم⁻¹

ب - التحليل بهذه الطريقة :

من أجل سحب طيف تحت الأحمر توضع العينة المراد تحليلها في مقياس طيفي

ضوئي وفي المجال تحت الأحمر • وتقاس النفوذية T (بدلا عن الامتصاصية)
ثم فعدد مناطق الامتصاص الأعظمي (حيث تكون النفوذية أقل ما يمكن) وتسجل
قيم $\bar{\nu}$ ثم تقارن مع ثوابت الطيوف تحت الحمراء (وتؤخذ من أطلس الطيوف)
وبناء على ذلك يمكن معرفة النوع والشكل البنوي للمادة المدروسة •

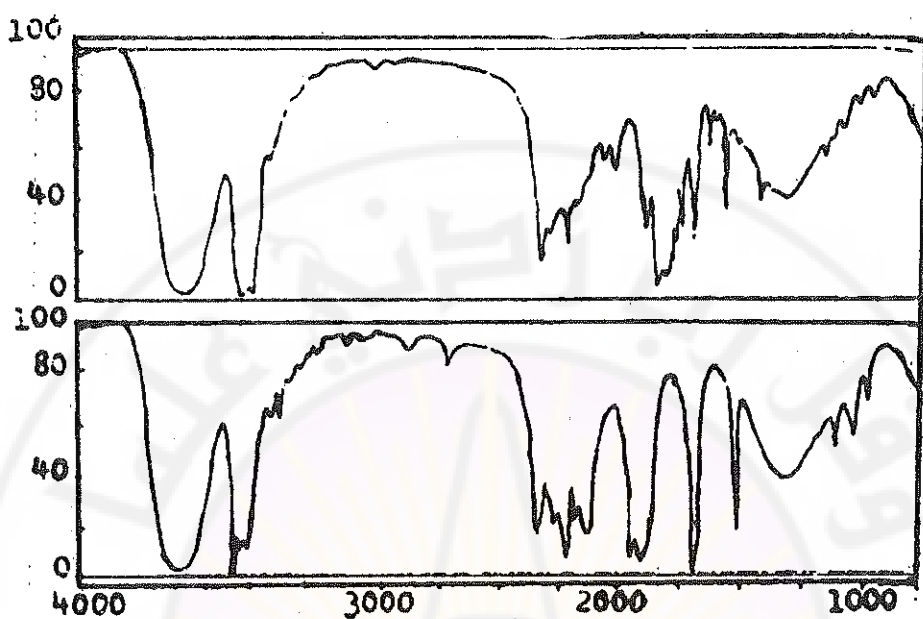
فمثلا عندما تحصل قمة امتصاص أعظمي عند $\bar{\nu} = 734$ سم⁻¹ فهذا يعني
أن هناك زمرة $-(CH_2)_n-$ لأنها قريبة من 722 سم⁻¹ الموافقة لهذه الزمرة •
ويوضح الجدول رقم (٥) امتصاص بعض الروابط في منطقة الطيف تحت الأحمر •
كما أن طيف تحت الأحمر يمتاز بإمكان تحديد نوعية الروابط أحادية أو
ثنائية أو ثلاثية ، وأنواع المرتبطات في المركب المدروس وهذا له أهمية بالغة في
الكيمياء التحليلية للمركبات العضوية • وكمثال على طيف تحت الأحمر لاحظ
الشكل (٦٣) فهو يمثل طيفا تحت الأحمر للايزوبروبانول (a) وللبيوتانول (b) •
ويمثل الشكل (٦٤) طيفا تحت الأحمر للاستيتون وللإستيتون — d_6 •

ويمثل الشكل (٦٥) طيف تحت الأحمر لأسيت النتريل وللبيتانول ونلاحظ من
هذه الطيوف أن استبدال الديتيريوم D بالبروتون يغير من مكان القمة نتيجة
لازدياد الكتلة •

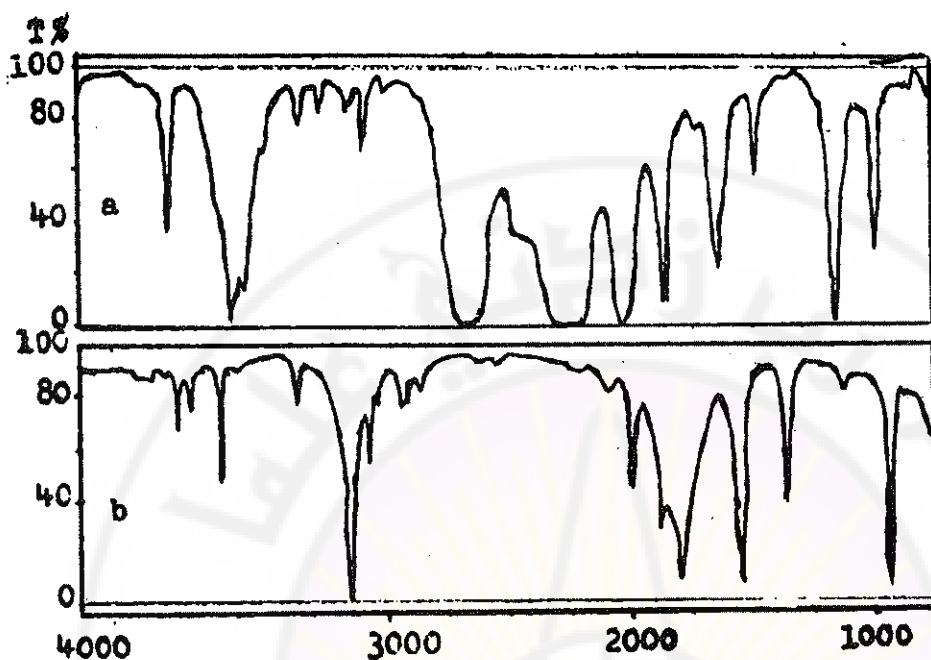
ويمثل الشكل (٦٦) طيف تحت الأحمر للميتانول — d_3 أي CD_3OH وللبيتانول
— d_4 أي CD_3OD •

الجدول رقم (٥)
يوضح امتصاص بعض الروابط في منطقة الطيف تحت الأحمر

العدد الموجي $\bar{\nu}$ سم ⁻¹	طول الموجة λ ميكرونا	الرابط
800-1300	12,5-7,7	C-C (أو C-N أو C-O)
1500-1900	6,7-5,3	C=C (أو C=N أو C=O)
2000-2300	5,5-4,4	C≡C (أو C≡N)
2640-3700	3,8-2,7	C-H (أو O-H أو N-H)
3226-3311	3,10-3,02	≡CH
2865-2967	3,49-3,37	=CH ₂
1933-2924	3,52-3,42	-CH ₃
2451-2597	4,08-3,85	-SH
1639-2967	6,10-3,37	=C=O في الكربونيل
1751-1848	5,71-5,41	في البلماء
1721-1751	5,81-5,71	في الاستر
1919-1656	6,21-6,04	=C=N-
1575-1645	6,35-6,08	-NH ₂
1508-1550	6,63-6,45	=C=S
1397-1420	7,16-7,04	-CH=CH ₂
1364-1389	7,33-7,20	≡C-CH ₃
1062-1105	9,42-9,05	≡C-O-



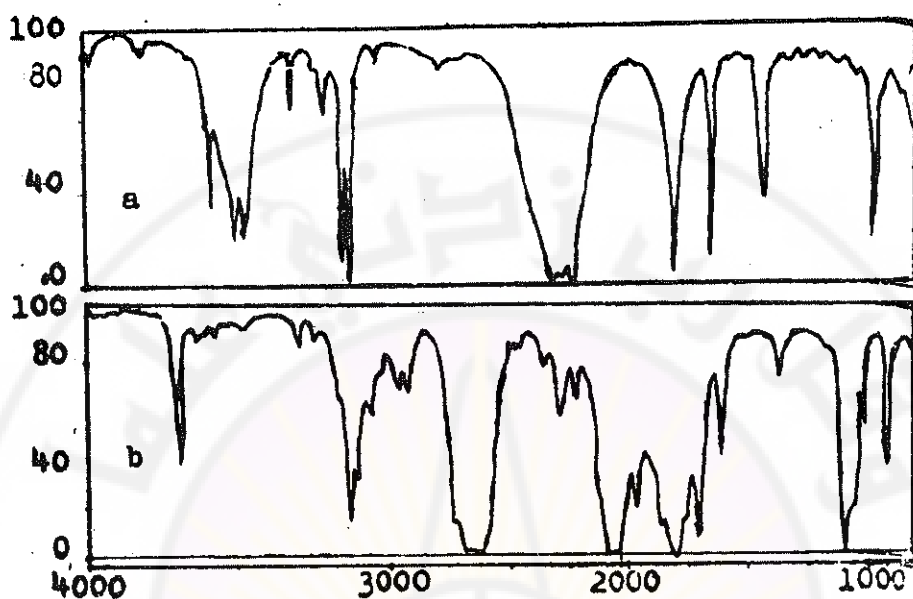
الشكل رقم (٦٣)
يمثل طيف تحت الأحمر لللاينوبروبانول (a) والليوبانول (b)



الشكل رقم (٦٤)

يمثل طيف تحت الأحمر للاسيتون وللاسيتون- d_6



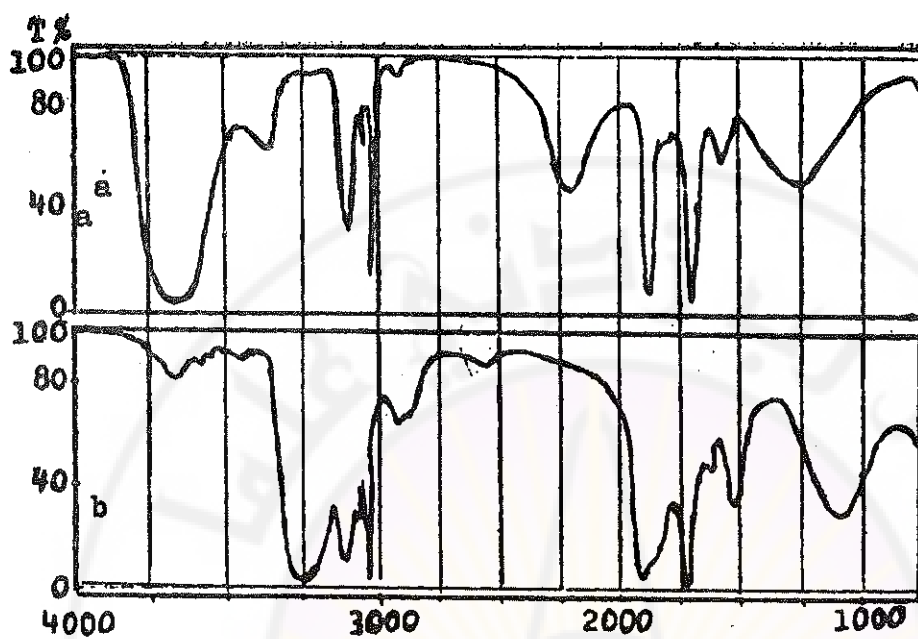


الشكل رقم (٦٥)

طيف تحت الأحمر لاسيت النتريل ولاسيت النتريل - d_8

(b) CD_3CN

(a) CH_3CN



الشكل رقم (٦٦)

- (a) $\text{CD}_3\text{OH } d_3$ — يمثل طيف تحت الاحمر للميتانول
- (b) $\text{CD}_3\text{OD } d_4$ — وللميتانول

* * *

٥-٢ - التحليل بطيف الامتصاص الذري Atomic Absorption Spectroscopy

يعتمد التحليل بطيف الامتصاص الذري على رذ العينة داخل اللهب، حيث تتحول المركبات في العينة الى بخار ذري . إلا أن بعض هذه الذرات تتهيج بتعرضها للهب ولكن يبقى معظمها في الحالة المستقرة ، ان الذرات غير المتهيجة تستطيع امتصاص الاشعاع المناسب لطول الموجة الصادر عن منبع ضوئي مصنوع من العنصر المحدد نفسه . ويؤدي امتصاص الاشعاع الى تهيج الالكترونات التكافؤية لمعظم ذرات العنصر المدروس ، ويتعلق مقدار الاشعاع الممتص بتركيز ذرات العنصر المحدد ، وتكون العلاقة خطية طردية في مجال محدد من التراكيز ، تختلف باختلاف العنصر المدروس والوسط المحيط به .

تقاس نسبة امتصاص الاشعاع الضوئي بتحديد انخفاض شدة الحزمة الضوئية الصادرة عن المنبع عند طول موجة محدد يتوافق والمعدن المطلوب . انظر الجدول رقم (٦) . وهذه النسبة تابعة لتركيز البخار الذري للعنصر الماص (اي تابعة لتركيزه) .

ويكون القياس عادة مقتصر على شدة الاشعاع الممتص . وهو الاشعاع الذي تمتصه ذرة مستقرة عندما تتهيج من السوية المستقرة الى أخفض سوية مهيجة وبالتالي يتميز بطول موجة محدد . ويتم الحصول على طول الموجة المناسب لكل عنصر بوساطة مصباح خاص بكل معدن يعطي حزمة وحيدة اللون لها طول موجة الاشعاع الطينيني نفسه ، وتعطى الامتصاصية الذرية بالعلاقة :

$$A = \log \frac{I_0}{I}$$

حيث

$$I_0 = \text{شدة الشعاع الوارد} \quad I = \text{شدة الشعاع النافذ} .$$

الجدول رقم (٦)

طول موجة الشعاع الضوئي الموافق لتحديد العنصر المطلوب

العنصر	المزيج الغازي	طول موجة الشعاع الرئيس ، nm	اطوال موجات الأشعة الثانوية ، nm
Al	N ₂ O/acetylene	309,28 , 309,27	396,15 , 308,22
			394,40 , 237,34
			237,84 , 257,54
			256,80
Sb	air/acetylene	206,83	217,58 , 231,15
As	air/acetylene	193,70	197,20
	argon/hydrogen		
	N ₂ O/acetylene		
Bi	air/acetylene	553,55	355,40 , 350,11
	N ₂ O/acetylene		
Be	N ₂ O/acetylene	234,80	
Bi	air/acetylene	223,06	222,83 , 306,77
			206,17 , 227,66
			202,12
B	N ₂ O/acetylene	249,77	249,68
Cd	air/acetylene	228,80	326,11

المعنصر	المزيج الغازي	طول موجة الشعاع الرئيسي ، nm	اطوال موجات الاشعة الثانوية ، nm
Cs	air/acetylene	852,11	455,54
Ca	air/acetylene	422,67	239,86
	N ₂ O/acetylene		
Cr	air/acetylene	357,87	359,36 , 360,53
	N ₂ O/acetylene		425,44 , 427,48
			428,97
Co	air/acetylene	20,73	242,49 , 241,16
			252,14 , 243,58
			304,40 , 352,69
			345,58 , 341,26
			347,40 , 301,76
Cu	air/acetylene	324,75	327,40 , 217,89
			216,51 , 222,57
			249,22 , 244,16
Dy	N ₂ O/acetylene	421,17	404,60 , 418,68
			419,49 , 416,80
Er	N ₂ O/acetylene	400,80	386,28 , 415,11
			389,27 , 408,8

العنصر	المزيج الغازي	طول موجة الشعاع الرئيس ، nm	اطوال موجات الاشعة الثانوية ، nm
			393,7 , 381,0
			390,5 , 394,4
			460,7
			462,72 , 466,19
Eu	N ₂ O/acetylene	459,40	
			321,06 , 321,28
			311,14 , 333,43
			368,14 , 378,31
Ga	N ₂ O/acetylene	407,87	
			405,82 , 405,47
			419,08 , 367,41
			404,50
			259,25 , 270,69
Ge	air/acetylene	265,16	
	N ₂ O/acetylene		275,45 , 269,13
			204,17 , 303,91
			209,42
			209,42
			267,60 , 312,28 , 274,83
Au	air/acetylene	242,80	
			288,64 , 289,83 , 296,49
Hf	N ₂ O/acetylene	307,29	
			368,22 , 295,07 , 377,76

المصنوع	المزيج الغازي	طول موجة الشعاع الرئيس ، nm	اطوال موجات الاشعة الثانوية ، nm
Ho	N ₂ O/acetylene	410,38	405,39 , 416,30 , 417,3 401,08 , 410,9 , 412,7 422,7 , 413,6 , 395,6
In	air/acetylene	303,94	325,61 , 410,48 , 451,13 256,02 , 271,08 , 275,39
Ir	air/acetylene	208,88	263,94 , 263,97 , 266,48 284,97 , 237,28 , 254,40 292,48 , 250,30 , 351,36
Fe	air/acetylene	248,33	248,82 , 252,29 , 271,90 302,05 , 302,06 , 371,99 296,69 , 373,71
Ia	N ₂ O/acetylene	550,13	218,73 , 494,98 , 357,44 364,95 , 392,76 , 403,72 407,92
Pb	air/acetylene	217,00	388,31 , 261,42 , 368,35
Li	air/acetylene	670,78	323,26 , 610,36
In	N ₂ O/acetylene	335,96	331,21 , 337,65 , 356,78 298,93 , 451,86

المزيج الغازي	طول موجة الشفّاع الرئيس ، nm	أطوال موجات الأشعة الثانوية ، nm	العنصر
air/acetylene	285,21	202,58 , 279,55	Mg
air/acetylene		279,83 , 280,11 , 40308	
N ₂ O/acetylene	279,48	321,76	Mn
air/acetylene	253,65		Hg
air/acetylene	313,26	317,04 , 379,83 , 319,40	Mo
N ₂ O/acetylene		386,41	
N ₂ O/acetylene	463,42	492,45 , 471,90 , 489,69	Nd
air/acetylene	232,00	231,10 , 234,55 , 341,45	Ni
		305,08 , 346,17 , 351,51	
		303,79 , 336,96	
N ₂ O/acetylene	334,37	358,03 , 405,89 , 334,91	Nb
		407,97 , 335,84 , 412,38	
		357,59 , 353,53 , 373,98	
		415,26	
air/acetylene	244,79	247,64 , 276,31 , 340,46	Pd
air/acetylene	265,95	306,47 , 262,80 , 283,03	Pt
		292,98 , 273,40 , 270,24	
		248,72 , 299,80 , 271,90	

العنصر	المزيج الغازي	طول موجة الشعاع الرئيس ، nm	اطوال موجات الأشعة الثانوية ، nm
K	air/acetylene	766,49	769,90 , 404,41 , 404,72
Pr	N ₂ O/acetylene	495,14	491,40 , 513,34 , 473,7
			492,5 , 502,7 , 505,3
			504,55 , 491,4 , 503,3
Re	N ₂ O/acetylene	346,05	345,19 , 346,47
Rh	air/acetylene	343,49	368,24 , 339,69 , 350,25
	N ₂ O/acetylene		365,80 , 370,09 , 350,73
			328,06
Rb	air/acetylene	780,02	794,76 , 420,19 , 421,56
Ru	air/acetylene	349,89	372,80 , 379,94 , 392,59
Sm	N ₂ O/acetylene	420,67	476,03 , 524,06 , 472,84
			478,31 , 511,72 , 458,16
			528,20
Sc	N ₂ O/acetylene	391,18	390,75 , 402,37 , 402,00
			405,45 , 326,99 , 408,2
			327,4
Se	air/acetylene	196,03	203,99 , 206,28 , 207,48
	argon/hydrogen		

العنصر	المزيج الغازي	طول موجة المجموع الرئيس ، nm	أطوال موجات الأشعة الثانوية ، nm
	N ₂ O/acetylene		
Si	N ₂ O/acetylene	251,61	250,69 , 251,43 , 252,85
Ag	air/acetylene	328,07	238,29
Na	air/acetylene	589,59 , 589,00	330,23 , 330,30
Sr	air/acetylene	460,73	
Ta	N ₂ O/acetylene	271,47	260,86 , 277,59 , 255,94
			265,66 , 293,36 , 265,33
			269,83 , 264,75 , 266,13
			275,83
Te	air/acetylene	214,28	225,90 , 238,58
Tb	argon/hydrogen	432,65	431,89 , 390,13 , 406,16
			433,85 , 410,55
Tl	air/acetylene	276,79	377,57 , 237,97 , 258,01
Tm	N ₂ O/acetylene	371,79	410,58 , 374,41 , 409,42
			418,76 , 420,37 , 375,18
			435,99 , 341,01
Sn	N ₂ O/acetylene	244,61	286,33 , 235,48 , 270,65

المعنصر	المزيج الغازي	طول موجة الشعاع الرئيس ، nm	اطوال موجات الأشعة الثانوية ، nm
	air/acetylene		
	N ₂ O/acetylene		
	air/acetylene		
Xi	N ₂ O/acetylene	365,35	303,41 , 254,62
			361,27 , 320,00 , 363,55
			319,99 , 337,15 , 375,29
			335,46 , 398,98
W	N ₂ O/acetylene	255,13	268,14 , 272,44 , 294,44
			294,70 , 400,88 , 283,14
			289,60 , 287,94 , 430,21
U	N ₂ O/acetylene	358,49	356,66 , 351,45 , 394,38
			345,94
V	N ₂ O/acetylene	318,54	318,34 , 318,40 , 306,05
			306,64 , 305,63 , 437,92
			320,24 , 385,54 , 385,58
			390,23
Yb	N ₂ O/acetylene	398,80	346,44 , 246,45 , 267,20
Y	N ₂ O/acetylene	410,24	407,74 , 412,83 , 414,29

المنصر	المزيج الغازي	طول موجة الشعاع الرئيس ، nm	أطول موجات الأشعة الثانوية ، nm
			362,09
Zn	air/acetylene	213,86	307,59
Zr	N ₂ O/acetylene	360,12	303,09 , 351,96 , 354,77
			301,18 , 298,54

يستعمل لقياس الامتصاصية الذرية نوعان من الأجهزة : أجهزة أحادية الحزمة الضوئية (Single Beam) وأجهزة ثنائية الحزمة Double Beam .
واللهب المستخدم في طيف الامتصاص الذري يمكن الحصول عليه نتيجة استخدام مزائج غازية تتألف من غاز قابل للاحتراق وغاز مساعد على الاحتراق وفي الجدول رقم (٧) أهم هذه المزائج الغازية والتي توضح لنا أن حرارة اللهب يمكن أن تصل الى نحو 3000 - 3100 درجة مئوية عند استخدام مزيج استيلين - أكسجين أو مزيج من استيلين - نيتروس (N₂O) . ويوضح الشكل رقم (٦٧) مخطط ذر المادة في اللهب لتحليل بطيف الامتصاص الذري . يمتاز التحليل بطيف الامتصاص الذري بدقته وحساسيته وسرعته في إعطاء النتائج وتحرره نسبياً من العوامل المبيقة والناجمة عن وجود عناصر أخرى في العينة المدروسة ، وكذلك عدم تأثره بالتغيرات الضعيفة التي تطرأ على درجة الحرارة .

إلا أن أهم سلبياته هي التلوث الذي يمكن أن يحصل نتيجة تحويل المعادن الى بخار وبخاصة إذا كانت هذه الغازات تنطلق في جو مغلق (داخل المخبر مثلاً) .

الجدول رقم (٧)
يوضح الخواص الأساسية لأهم المزائج الغازية المستخدمة
في التحليل بطيف الامتصاص النري

الغاز القابل للاحتراق	الغاز المساعد على الاحتراق	درجة حرارة اللهب العظمى (°C)
غاز المنازل	هواء	1400
بوتان	هواء	1600
بروبان	هواء	1630
استيلين	هواء	2400
استيلين	أوكسجين	3100
استيلين	نايترس (N_2O)	3100
هيدروجين	هواء	2000
هيدروجين	أوكسجين	2630



الشكل رقم (٦٧)

منخطط التدريية في اللهب التحليل بطيف الامتصاص الدري

* * *

٣ - التحليل بطيف الاصدار الذري

Emission Spectroscopic Analysis

٣-١- مقدمة :

يعتمد التحليل بطيف الاصدار على تحويل المادة الى بخار ، مما يجعل ذرات المادة تهيج فترتفع الكتروناتها الى مدارات أعلى ثم ما تلبث أن تعود هذه الالكترونات الى مداراتها المستقرة مما يؤدي الى إصدار طاقة على شكل ضوء له طول موجة محددة .

إن طول موجة الأشعة الصادرة يدل على العنصر نوعياً وكمية الإشعاع عند طول الموجة المناسب يتناسب مع كمية العنصر المحدد .

وهنا لا بد من ذكر الفرق ما بين مطيافية الاصدار الذري والامتصاص الذري، فمطيافية الاصدار الذري تعتمد على قياس شدة الاشعاع الصادر عن الذرات المهيجة بواسطة حرارة اللهب ، ، بينما مطيافية الامتصاص الذري تعتمد على قياس الإشعاع الممتص من قبل الذرات غير المهيجة في اللهب .

ويبين الجدول رقم (٨) أسماء بعض العناصر التي يمكن الكشف عنها بطريقة مطيافية الامتصاص الذري ، وبجانب كل عنصر طول موجة الاشعاع الذي يمتص عنده الضوء . وهناك طريقتان هامتان في التحليل بطيف الاصدار هما :

— التحليل الطيفي الاصداري .

— والتحليل بطيف اللهب .

ولندرس كل منهما على حدة .

الجدول رقم (٨)

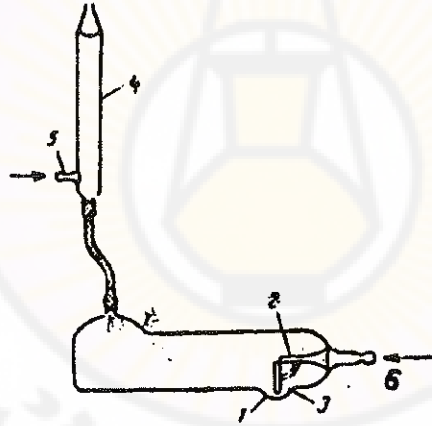
يبين أسماء بعض العناصر التي يمكن الكشف عنها بطريقة مطيافية الامتصاص اللوني

المنص	طول الموجة (nm)	المنص	طول الموجة (nm)
Ag	328,1	Mo	313,3
Al	309,3	Na	589,0
As	193,7	Nb	405,9
Au	242,8	Ni	232,0
B	242,8	Pb	217,0
Ba	249,8	Pt	265,9
Be	234,9	Rb	780,8
Bi	223,1	Rh	343,5
Ca	422,7	Sb	206,8
Cd	228,8	Se	196,1
Co	240,7	Si	251,6
Cr	357,9	Sn	286,3
Cu	324,8	Sr	460,7
Fe	248,3	Ta	271,5
In	303,9	Te	214,3
K	766,5	Ti	364,3
Li	670,5	V	318,4
Mg	285	W	255,1
Mn	279,5	Zn	213,9
		Zr	360,1

٢-٣- التحليل الطيفي الاصداري :

يعتمد التحليل الطيفي الاصداري على مزج بخار المادة المراد دراستها مع غاز قابل للاشتعال بواسطة جهاز مزج ، لاحظ الشكل (٦٨) ومن ثم تعريض هذا المزيج لقوس كهربائية أو لشرارة مكثف عالي التواتر مما يؤدي الى تبخير المادة المدروسة ومن ثم تهيج ذراتها . إلا أن عودة هذه الذرات الى الوضع الاستقرارى يؤدي الى اصدار طاقة على شكل ضوء له تواتر يشكل مايسمى طيف الاصدار حيث لكل مادة طيف اصدار خاص بها وهذا يسمح بتحديد العناصر كيمياً .

أما التحليل الكمي فيحصل عليه من العلاقة الطردية بين قوة لمعان الخطوط الطيفية للعنصر المدروس وتركيز ذلك العنصر .



الشكل رقم (٦٨)

مآزج محلول المادة المدروسة بنفاث قابل للاشتعال

- 1 — حفرة يوضع فيها محلول المادة المدروسة 2 — أنبوبة لادخال الهواء بضغط عال ،
- 3 — أنبوبة شمعية لوضع محلول المادة المدروسة على شكل رذاذ ناعم جداً مع الهواء المندفع ، 4 — أنبوبة الاحتراق ، 5 — فتحة لادخال الغاز القابل للاشتعال ،
- 6 — فتحة لدخول الهواء .

لكن في أكثر الطرائق استخداماً للتحديد الكمي هي طريقة المقارنة بتراكيز عيارية للمادة المدروسة وذلك وفقاً للعلاقة التالية :

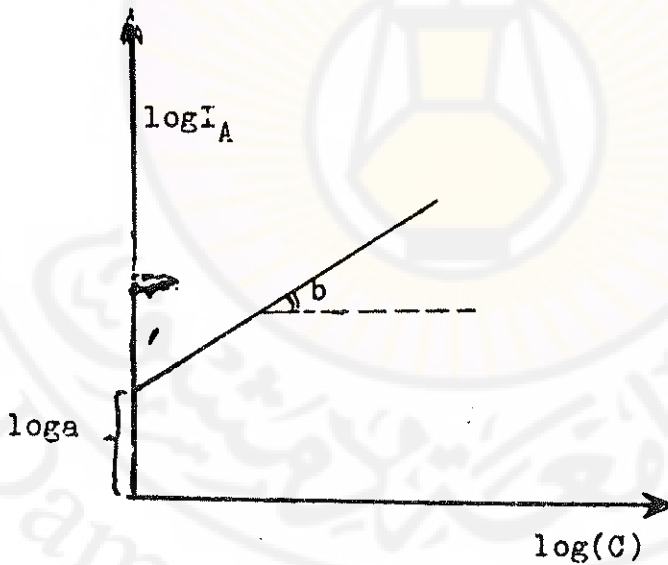
$$I_A = a \times C^b \quad (51)$$

حيث

• شدة الإضاءة = I_A

• التركيز = C

a , b = ثوابت محددة لكل عنصر ، يمكن حسابها بقياس شدة إضاءة عدة تراكيز عيارية وبالتالي يمكن من العلاقة البيانية حسابها ، لاحظ الشكل رقم (٦٩) .
حيث يأخذ لغاريتم العلاقة رقم (51) فنحصل على :



الشكل رقم (٦٩)

التمثيل البياني بين لغاريتم شدة الإضاءة ولغاريتم التركيز وذلك من العلاقة (51) .

$$\log I_A = \log a + b \log C$$

وبتمثيل هذه العلاقة بيانياً نحصل على الشكل رقم (٤٨) .
 فمن ميل الخط البياني نحصل على الثابت (b) ومن تقاطع الخط البياني
 مع محور العيّنات ($\log I_A$) نحصل على الثابت (a) .

فعندما تكون لدينا مادة عيارية (أي تركيزها هنا معلوم) C_S وقيست
 شدة إضاءتها $I_{A,S}$ وبتطبيق العلاقة رقم (51) عليها تصبح كمايلي :

$$I_{A,S} = a C_S^b \quad (52)$$

وبتقسيم العلاقتين (51) ، (52) على بعضهما بعضاً نحصل على مايلي :

$$\frac{I_A}{I_{A,S}} = \frac{C^b}{C_S^b}$$

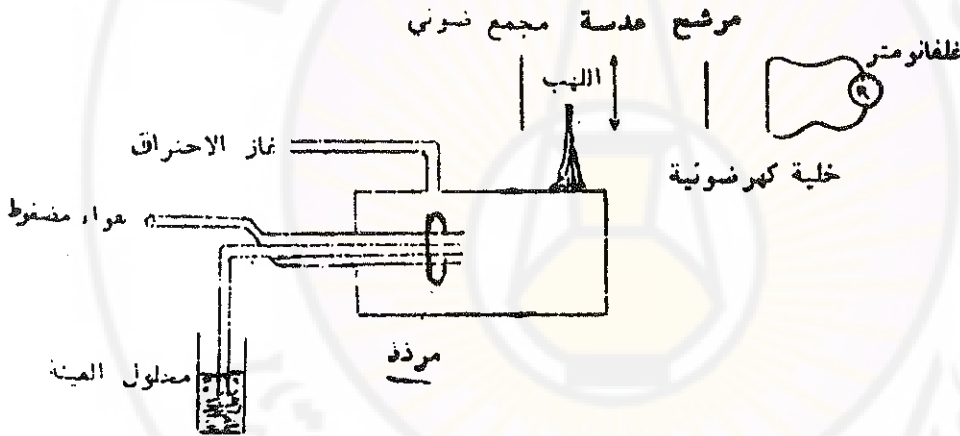
$$C^b = C_S^b \frac{I_A}{I_{A,S}}$$

$$C = C_S^{\frac{b}{b}} \sqrt[b]{\frac{I_A}{I_{A,S}}}$$

يستخدم هذا النوع من التحليل من أجل التحديد النوعي للشوائب في السبائك
 والفلزات وبعض الأملاح وكذلك التحديد الكمي لهذه الشوائب ، إلا أن استخدام
 هذه الطريقة يحتاج الى أجهزة معقدة وكثيرة . ولهذا تستخدم فقط في أماكن
 الأبحاث العلمية والمعامل الكبيرة .

٢-٢- التحليل بطيف اللهب :

يعتمد هذا التحليل على رذ المادة المدروسة في اللهب الذي يحصل نتيجة احتراق غاز ما قابل للاحتراق بوجود غاز مساعد على الاحتراق (هواء في أكثر الأحيان)، وعندما تصل المادة الى اللهب وهي على شكل ضباب غازي فإنها تتبخر وتتحول الى ذرات سرعان ما تتهيج بفعل طاقة اللهب فتنتقل الالكترونات الى مدارات أعلى ثم عند عودتها الى مداراتها المستقرة تطلق الطاقة على شكل ضوء له طول موجة محدد وشدة محددة . يوضح الشكل (٧٠) مخططاً لجهاز التحليل بطيف اللهب .



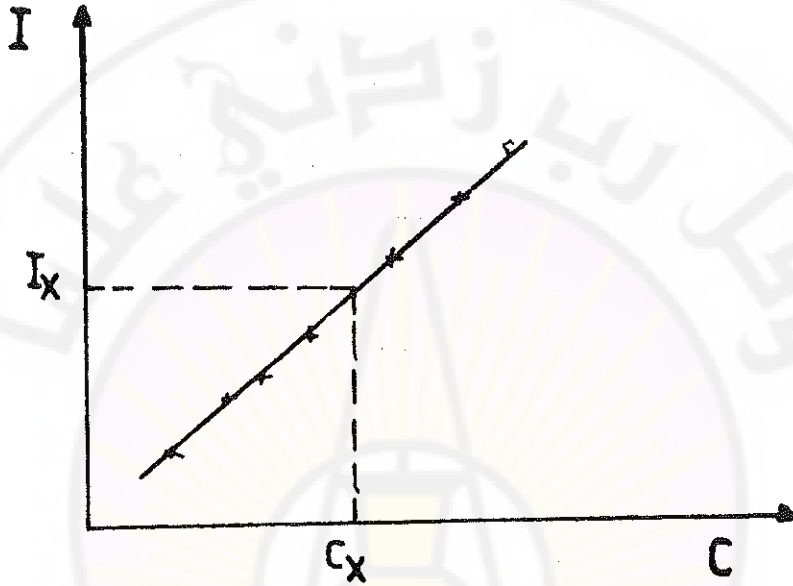
الشكل رقم (٧٠)
مخطط جهاز التحليل بطيف اللهب

ولقد وجد أن شدة الشعاع الضوئي (شدة الاضاءة) الصادر I يتناسب طرذاً مع تركيز المادة المبتوثة في اللهب وذلك وفقاً للعلاقة التالية :

$$I = K \cdot C$$

(٥٤)

— يتم التحديد الكمي باستعمال طريقة المنحني العياري، الذي يعتمد على العلاقة السابقة رقم (54). لاحظ العلاقة البيانية $I = F(C)$ بين شدة الإضاءة الصادرة وتركيز المادة المبعثرة ويمثلها الشكل (٧١).



الشكل رقم (٧١)

يوضح العلاقة بين شدة الإضاءة الصادرة من طيف اللهب وبين تركيز المادة المبعثرة فيه

يتم رسم المنحني العياري بأخذ عدة تراكيز عيارية وقياس شدة الإشعاع الصادر (I) لكل تركيز. وعند قياس شدة الإشعاع الصادر لمادة مجهولة نقيم من هذه النقطة مستقيماً موازياً لمحور التراكيز يتقاطع مع الخط البياني في نقطة ما. ومن نقطة التقاطع هذه يتم إسقاط عمود شاقولي يتقاطع مع محور التراكيز فتكون نقطة التقاطع هذه هي التحديد الكمي للمادة المدروسة.

— أما التحديد النوعي في هذه الطريقة فيتم عن طريق ألوان اللهب ومن طول الموجة التي يحدث عندها الإصدار.

والجدول رقم (٩) يوضح طول الموجة لبعض العناصر التي يحدث عندها الإصدار (نانومتر) ولون اللهب الناتج عن ذلك .

تستخدم طريقة التحليل بطيف اللهب من أجل تحديد مختلف العناصر .
وتستخدم على نطاق واسع لتحديد العناصر القلوية والقلوية الترابية وبعض العناصر الأخرى مثل التاليم ، المنغنيز ، النحاس الرصاص ، الفوسفور ... وغيره .

إن العناصر القلوية بإمكانها أن تتهيج في درجات حرارة مابين 1200 - 1400 م وهذه الحرارة يمكن الحصول عليها باستخدام غاز المتأزلة العادي على أن يمزج مع الهواء .

أما العناصر القلوية الترابية فتحتاج الى درجات حرارة أعلى تصل الى نحو 2300 م حتى تتهيج ، حيث يمكن الحصول على مثل هذه الدرجة من الحرارة بواسطة مزيج من الهواء والاستلين .

الجدول رقم (٩) يوضح طول الموجة التي يحدث عندها الإصدار ولون اللهب الناتج عن ذلك لبعض العناصر

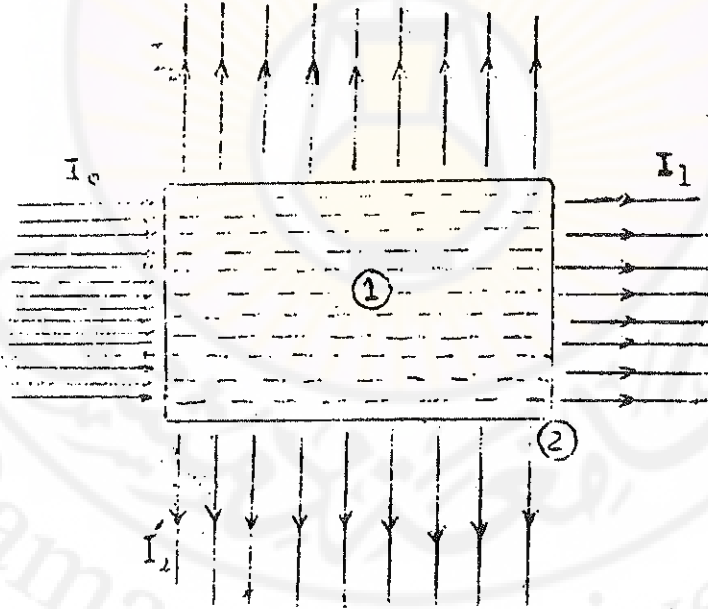
العنصر	طول الموجة الذي يحدث عندها الإصدار (نانومترا)	لون اللهب
الصوديوم	589 - 596	اصفر
البوتاسيوم	404 - 405	بنفسجي
المنغنيز	475 - 482	ازرق
النحاس	510 - 522	اخضر

٤ - التحليل بطيف التبعثر الضوئي

Analytical Photo-Scattre Spectroscopy

مقدمة :

يعتمد هذا النوع من التحليل على تعريض المادة المدروسة والتي تكون بشكل معلق (على شكل غروي أو عكارة) لإشعاع ضوئي له طول موجة محدد ، يلاحظ أنه يمكن مشاهدة الإشعاع الخارج من العينة في جميع الزوايا ، تدعى هذه العملية بالتبعثر الضوئي . يوضح الشكل رقم (٧٢) هذه العملية .



الشكل رقم (٧٢) تبعثر الأشعة الضوئية بفعل المواد الغروية

- 1 — المحلول الغروي . I_0 — الحجرة التحليلية . I_1 — الأشعة الواردة . 2 —
الأشعة النافذة I_2, I_2' — الأشعة المتبعثرة .

ولقد وجد أن مقدار الأشعة المتبعثرة يتناسب طردياً مع تركيز المادة المدروسة، وهناك عدة طرائق تعتمد على ظاهرة التبعثر سندرس منها مايلي :

— التحليل الغروي الطيفي : Nephelometric Analysis

— التحليل بطيف العكارة : Turbidometric Analysis

— التحليل بطيف الفلورة : Fluorescence Analysis

ولندرس الطرق التحليلية السابقة كل منها على حدة .

٤-١- التحليل الغروي الطيفي Nephelometric Analysis :

يعتمد هذا النوع من التحليل على تبعثر الضوء نتيجة مروره في المحلول الغروي (Colloidal solution) . ولقد وجد أن شدة الضوء المتبعثر من المحلول يعطى بعلاقة رياضية الآتية :

$$I = I_0 K_{\lambda} \cdot C \quad (55)$$

حيث :

I_0 = شدة الضوء الوارد .

I = شدة الضوء المتبعثر .

K = ثابت يتعلق بطول الموجة ، وهذا يربط الاشعاع المتبعثر وعدد دقائق المادة الغروية .

وإذا تم تثبيت I_0 (شدة الضوء الوارد) فإن العلاقة (55) تصبح كما في العلاقة (56) :

$$I = K \cdot C$$

(56)

وبالاعتماد على هذه العلاقة يمكن تحديد المحاليل الغروية وتستخدم طرائق التحديد الكمي الطيفية المختلفة في حساب الكمية ، إلا أن أكثرها استخداماً هي طريقة المنحني العياري . كما أنه عادة يقاس الاشعاع المتبعثر بشكل عمودي على اتجاه الأشعة الواردة .

٢-٤ - التحليل بطيف المكاراة : Turbidometric Analysis

يعتمد هذا التحليل على امتصاص الضوء الوارد في المحلول وتبعثره على المكاراة في المحلول المدروس ولقد وجدت العلاقة التالية :

$$A = \log \frac{I_0}{I} = K_1 \frac{C \cdot L \cdot d^3}{d^4 + \alpha \lambda^4} \quad (57)$$

حيث :

I_0 = شدة الشعاع الوارد .

I = شدة الشعاع النافذ في المحلول الحاوي على المكاراة .

C = تركيز المادة المشكلة للمكاراة .

L = سماكة طبقة النفوذ .

d = القطر الوسطي للجسيمات .

K_1, α = ثابتان يتعلقان بطبيعة المادة والشروط الخارجية .

λ = طول موجة الضوء الوارد .

فإذا تم تثبيت العوامل K_1, α, λ, d فإن العلاقة (57) تصبح على الشكل التالي :

$$A = K \cdot L \cdot C$$

(58)

حيث K = معامل المكاراة الجزيئي .

وفي هذا التحليل تقاس الأشعة النافذة وتحسب الامتصاصية الطيفية بفعل المكاراة (A) . ويمكن استعمال طرائق التحديد الكمي الطيفية المختلفة للتحديد الكمي في التحليل الطيفي للمكاراة . يمتاز التحليل الطيفي للمكاراة بحساسية عالية ودقة لا بأس بها .

{٣- التحليل بطيف الفلورة : Fluorescence Analysis :

يتمتع التحليل بطيف الفلورة على تبعثر الضوء الناتج عن فلورة مادة موجودة في المحلول عند تعرضها لإشعاع ضوئي ذي طول موجة محددة . وقد أوجدت العلاقة رقم (59) التي تربط بين شدة إشعاع الفلورة وتركيز المادة القابلة للفلورة .

$$\log \frac{I_0}{I_0 - F} = \epsilon \cdot L \cdot C \quad (59)$$

حيث أن

I_0 شدة الإشعاع

ϵ معامل يتعلق بليية المادة القابلة للفلورة وبالمحل المستخدم وبدرجة

الحرارة .

C : الماامل الجزيئي للامتصاص -

L : سكاة طبقة النغز .

C تركيز المادة القابلة للفلورة .

F شدة إشعاع الفلورة .

ومن العلاقة (59) يمكن التوصل إلى علاقة تربط بين (F) شدة الفلورة والتركيز وذلك على الشكل المبسط التالي :

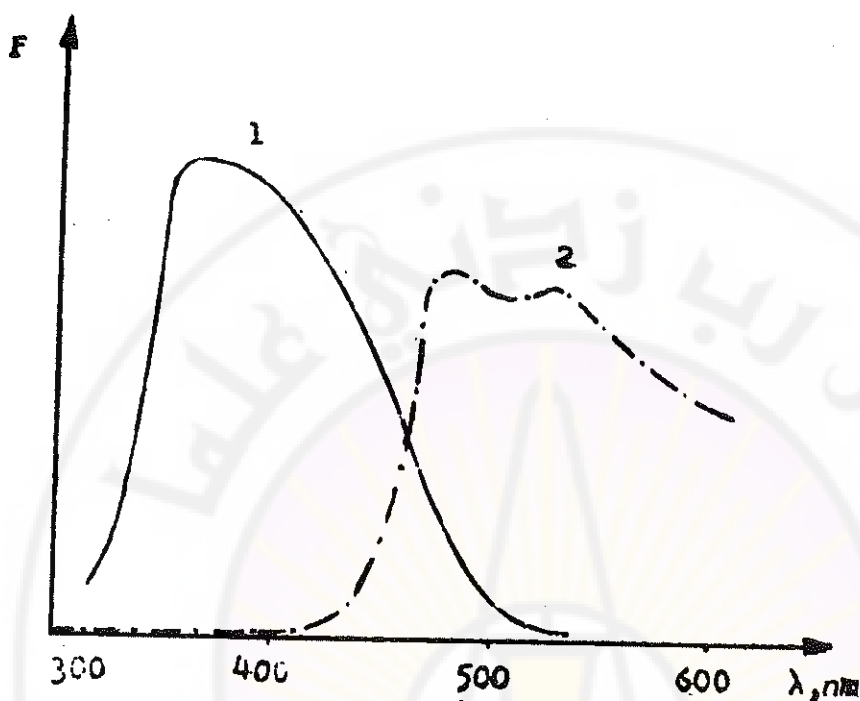
$$F = K \cdot L \cdot C \quad (60)$$

حيث K ثابت يتعلق بشبات الشروط المختلفة وبخاصة طول الموجة للإشعاع الوارد .

ولقد وجد أن لطول موجة الإشعاع الوارد تأثيراً واضحاً في إشعاع الفلورة ولكل مادة قيمة معينة لطول الموجة يكون عنده إشعاع الفلورة أعظمية ، لاحظ الشكل رقم (٧٣) .

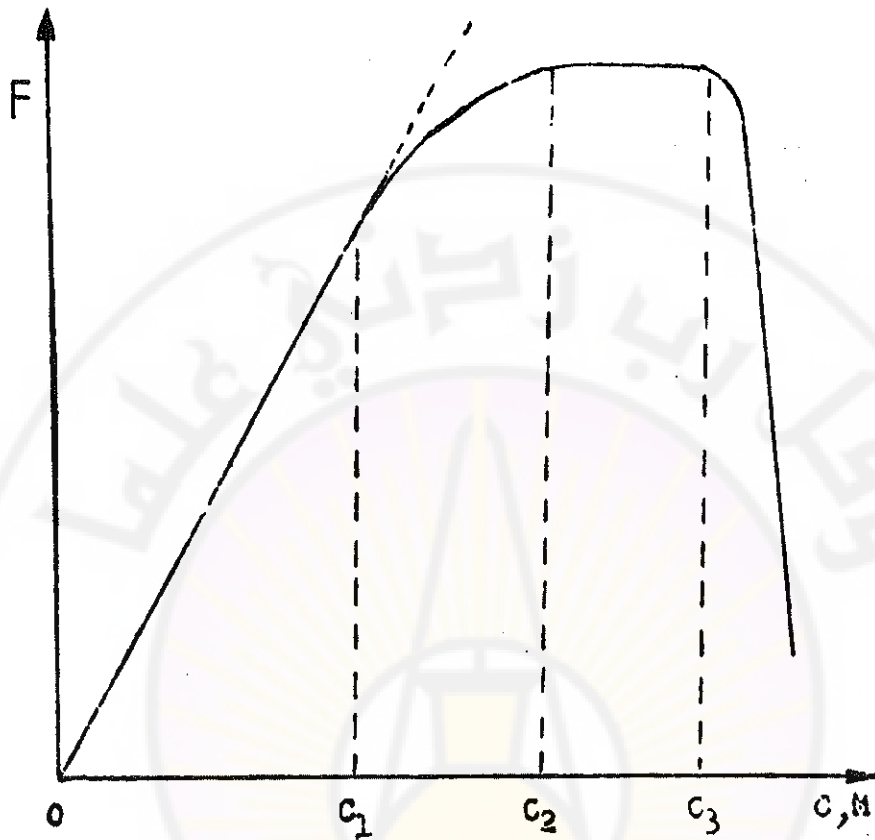
إن العلاقة رقم (60) علاقة خطية تربط بين التركيز (C) وشدة إشعاع الفلورة (F) . لكن إذا زاد التركيز على حد معين أصبحت غير خطية . وإذا زاد التركيز أكثر أصبحت (F) ثابتة لا تتأثر بزيادة التركيز وبعد ذلك يمكن أن تتناقص مع زيادة التركيز ، لاحظ الشكل رقم (٧٤) .

كما تمتاز طريقة التحليل بطيف الفلورة بحساسية عالية . حيث يمكن تحديد تراكيز تصل إلى درجة الميكروغرام في الليتر .



الشكل رقم (٧٣)

- يوضح تأثير طول موجة الإشعاع الوارد في شدة إشعاع الفلورة (F) .
- 1 — α -نافتول (α -naphthol) .
- 2 — ثنائي فينيل اوكتوتيتران (diphenyloctotetran) .



الشكل رقم (٧٤)

يوضح تأثير تركيز المادة القابلة للفلورة في شدة إشعاع الفلورة (F) .

- 1— علاقة خطية طردية إذا كان التركيز : $C < C_1$
- 2— علاقة طردية غير خطية إذا كان التركيز $C_1 < C < C_2$
- 3— لا تؤثر زيادة التركيز في F عندما يكون $C_2 < C < C_3$
- 4— زيادة التركيز تؤدي إلى نقصان F عندما يكون $C > C_3$

* * *

٥ - التحليل بطيف الطنين المغناطيسي النووي

Nuclear Magnetic Resonance

١-٥ - مبدأ الطريقة :

تسلك نوى بعض الذرات ، بسبب دورانها ، سلوك مغناطيس صغير عزمه المغناطيسي H_x .

ويأخذ عزم اللف الذاتي N القيم التالية : $0, 1/2, 3/2, \dots$ وهو يرتبط أيضاً بعدد الكتلة (M') والعدد الذري (M'') ، فإن كان (M'', M') زوجيين فإن N يأخذ القيمة 0 أما إذا كان العدد الذري فردياً على عكس عدد الكتلة فإن N يأخذ القيم $1, 2, 3, \dots$ وأخيراً إذا كان عدد الكتلة فردياً وكان العدد الذري فردياً أو زوجياً فإن N يأخذ القيم $1/2, 3/2, 5/2, \dots$ الخ . وبذلك نرى أنه عندما يكون N أكبر من الصفر فإنه يكون للذرة عزم مغناطيسي مميز وهذا ما يميز ذرة الهيدروجين من ذرة الكربون والأكسجين .

إذا وضعت النواة في مجال مغناطيسي خارجي شدته (H) فإن عزمها المغناطيسي يأخذ أحد الاتجاهين وهما : اتجاه يوازي اتجاه المجال الخارجي (وهو ذو الطاقة المنخفضة والأكثر ثباتاً) واتجاه يعاكس اتجاه المجال الخارجي (وهو ذو الطاقة العليا وقليل الثبات) .
وتعطى الطاقة المميزة بالعلاقة :

$$E = h\nu = 2H_x \cdot H \quad (61)$$

إن المجال المغناطيسي الذي تتعرض له النواة يختلف قليلاً عن المجال المغناطيسي الخارجي المطبق H ، وذلك بسبب الحجب الإلكتروني . فإذا فرضنا أن المجال الفعلي المؤثر في النواة يعطى بالعلاقة التالية :

$$D = \frac{\delta H'}{2\pi} \quad (62)$$

حيث أن δ = وسيط الانزياح الكيميائي ، ويعطى بالعلاقة :

$$\delta \frac{H_r - H_s}{H_r} = \frac{\Delta\nu \cdot 10^6}{F} \quad (63)$$

H_r = شدة المجال الموافقة لطنين المحلول العياري (وغالباً ما يستخدم

تتراميثيل سيلان والرمز المختصر له TMS) .

H_s = شدة المجال الموافقة للطنين في المحلول المدروس .

ν = تواتر الهزاة .

عندما تتعرض النواة للمجال الفعلي H' ، الذي يربط بالتواتر عن العلاقة (62) فإن الذرات تهيج (يتغير اتجاه العزم المغناطيسي لنواتها) ثم تعود إلى وضعها الأصلي مصدرة إشارة طيفية يمكن قياسها ، وتدعى تلك الإشارة بإشارة الطنين المغناطيسي النووي (NMR - signal) ، إن الطاقة اللازمة لتغيير اتجاه البروتون في المجال المغناطيسي الخارجي توافق طاقة أمواج الراديو ، وهي أقل بكثير من طاقة المنطقة مافوق البنفسجية والمرئية وتحت الحمراء .

يعد طيف الطنين المغناطيسي النووي كاشفاً جيداً للبروتون (شاردة الهيدروجين) حيث لا يملك الكربون ^{12}C والاكسجين ^{16}O والازوت ^{14}N

أية عصابة طينية ، ومن ثم فإنها لاتعيق التحليل ، ومن الجدير بالذكر أن طنين الديتريوم يحدث بعيداً عن طنين ^1H وهذا ما يجعل استخدامه كمذيب مفيداً جداً .

يعمل جهاز طيف الطنين المغناطيسي النووي كما يلي : توضع المادة المراد تحليلها في المجال المغناطيسي H ، وتعرض لأمواج مغناطيسية تواترها (ν) من درجة تواترات أمواج الراديو ، ويتم رسم طيف الطنين المغناطيسي النووي آلياً بواسطة أجهزة خاصة .

إن الواحدات المستخدمة في طيف الطنين المغناطيسي النووي هي :

١ - هرتز (Hz) أو هزة في الثانية .

٢ - δ ليس لها واحدة (انظر العلاقة 63) .

٣ - τ حيث :

$$\tau = 10 - \delta \quad (64)$$

٢-٥ - مثال يوضح طريقة التحليل بطيف الطنين النووي :

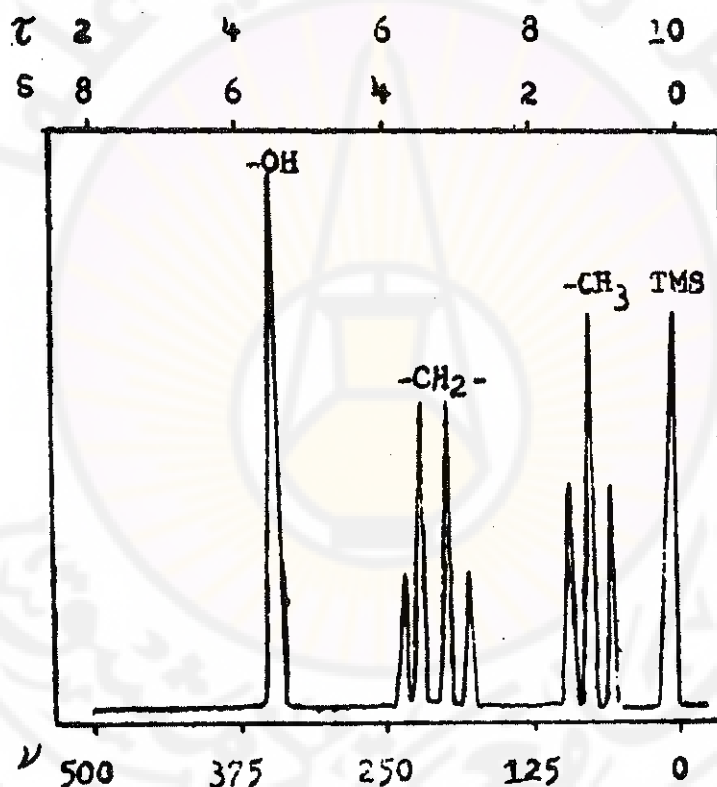
عند سحب طيف الطنين المغناطيسي النووي للايتانول النقي بعرض مسح ما يعادل 500 هرتز وجد له ثلاث عصابات طينية تمثل بروتونات الايتانول في الزمر التالية :



لاحظ الشكل رقم (٧٥) . يبين طيف الطنين النووي المغناطيسي للايتانول النقي .

وبين الشكل رقم (٧٥) أن سطح المصاصة المميزة للهيدروجين في الزمرة (—OH) تحدث عند تواتر مسح مقداره 322 هرتز (أي $\tau = 4,63$ أو $\delta = 5,37$) وفي الزمرة (—CH₂—) تحدث عند تواتر مسح 217 هرتز أي عند $\tau = 6,38$ أو $\delta = 3,62$.

وفي الزمرة (—CH₃) تحدث عند تواتر مسح قدره 70 هرتز أي عند $(\tau = 8,83$ أو $\delta = 117)$



الشكل رقم (٧٥)

يمثل طيف الطنين النووي المغناطيسي (NMR) للايبانول النقي وظهور قمم البروتونات في المجموعات التالية :

—CH₃ , —CH₂— , —OH

٦ - التحليل الطيفي الكتلي

Mass Spectrometric Analysis

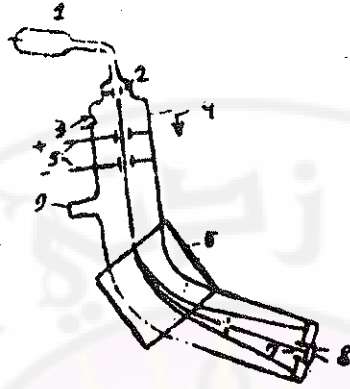
٢ - مقدمة :

تعتمد طريقة التحليل الطيفي الكتلي على تحريك سيل من جزيئات العينة المراد تحليلها في جو مفرغ (10^{-4} - 10^{-10} ملم زئبقي) بوساطة قاذف للجزيئات ثم تعريض هذه الجزيئات لسيل من الالكترونات عمودي على خط سير الجزيئات مما يؤدي إلى نزع الالكترونات من الجزيئة وتحويلها إلى إشارة موجبة (غالباً ماتكون أحادية) ثم تسرع هذه الشوارد بفعل فرق كمون E مندفعة باتجاه المهبط انظر الشكل (٧٦) .

إلا أن هذا المهبط المزدوج يحتوي على شق ضيق يمرر حزمة ضيقة من الشوارد بعد ذلك تعرض هذه الحزمة المتسارعة من الشوارد لحقل مغناطيسي شدته (G) عمودي على منحنى سير حزمة الشوارد مما يؤدي إلى خضوع كل شاردة إلى قوة كهربية عمودية على مستوى شعاعي الحقل المغناطيسي وسرعة الشاردة . وهذا يجعل الشوارد تتحرك على منحني دائري نصف قطره r .

إن تعريض الشاردة ذات الشحنة z والكتلة m لفرق كمون E يؤدي إلى تحريكها بسرعة v تعطى بالعلاقة التالية :

$$v = \sqrt{\frac{2 \cdot z \cdot E}{m}} \quad (65)$$



الشكل رقم (٧٦٥)

الدائرة المبسطة لجهاز التحليل بطيف الكتلة

- 1 — قاذف المادة المدروسة ،
- 2 — ثقب لمرور المادة ،
- 3 — مهبط ،
- 4 — مصعد ،
- 5 — حقل كهربائي ،
- 6 — حقل مغناطيسي ،
- 7 — شق التجميع ،
- 8 — صفيحة حساسة ،
- 9 — مخلية لتأمين ضغط داخل الجهاز يتراوح بين 10^{-4} — 10^{-10} ملم زئبقي .

وبعد إخضاع هذه الشاردة المتحركة بسرعة v للحقل المغناطيسي العمودي على منحنى سيرها فإنها تتحرك على منحنٍ دائري يعطى نصف قطره (r) بالعلاقة :

$$r = \frac{m \cdot v^2}{Z \cdot v \cdot G} = \frac{m v}{Z \cdot G} \quad (66)$$

يمكن أن تكتب العلاقة رقم (66) بشكل آخر ، وذلك بعد تمويض v بقيمتها من العلاقة رقم (65) :

$$\frac{m}{Z} = \frac{r^2 \cdot G^2}{2E} \quad (67)$$

فإذا كانت (Z) متساوية في الشوارد المختلفة ، فإن (r) تتعلق بـ (m) وفي شدة الحقل مغناطيسي (G) وفي فرق كمون (E) وبالاعتماد على ماسبق والعلاقة (67) يمكن أن نصل إلى العلاقة التالية :

$$r^2 = \frac{2 \cdot E}{Z \cdot G^2} m = K \cdot m \quad (68)$$

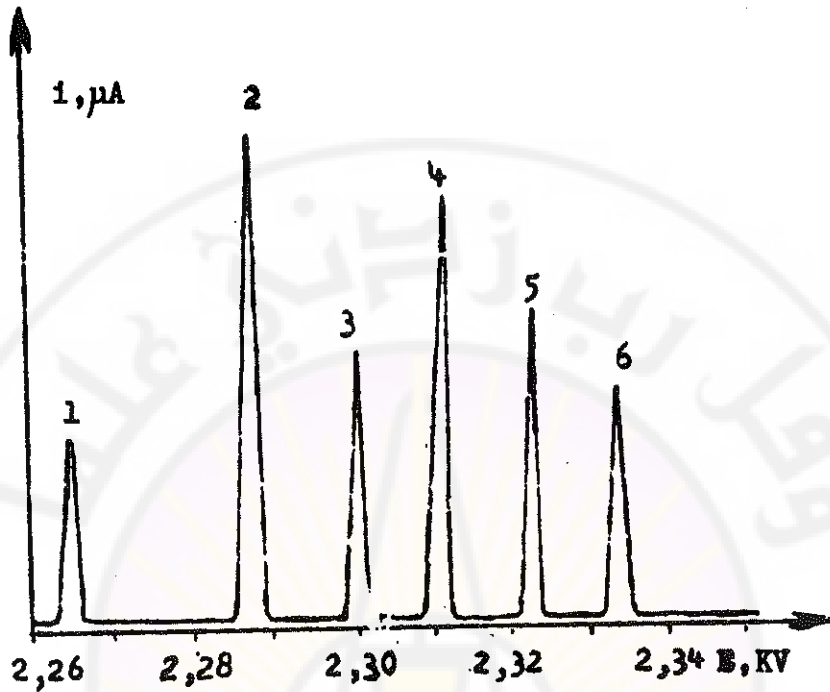
حيث أن :

$$K = \frac{2E}{Z \cdot G^2} \quad (69)$$

ب - التحديد الكمي والكيفي :

يتم تحديد الشوارد نوعياً من معرفة أوزان كتلتها • ولذلك نعطي قياً لفرق الكمون (E) في شدة حقل مغناطيسي ثابتة (G) توافق هذه الكتلة ، فعند رسم المنحني $I = F(E)$ أي الطيف الكتلي نحصل على قمم تيار $I_{\max}$ توافق فرق كمون محدداً ($E_{\max}$) لاحظ الشكل رقم (٧٧) • وتدلنا قيم ($E_{\max}$) على كتلة الجزيئة التي تساعد على تحديد النوعية •

إلا أن $E_{\max}$ متناسب مع الكتلة m لذلك فإن أغلب الطيوف الكتلية ، في الوقت الحاضر تعطى بدلالة الكتلة أي $I = F(m)$ كما في الشكل (٧٨) • هذا ومن الجدير بالذكر أن التحليل الطيفي الكتلي يستخدم أيضاً لتحديد



الشكل رقم (٧٧)

الطيف الكتلي لنظام الزئبق في مجال مغناطيسي ثابت الشدة

^{201}Ag — 3	^{202}Hg — 2	^{204}Hg — 1
^{198}Hg — 6	^{199}Hg — 5	^{200}Hg — 4

بعض المركبات العضوية ولكن يجب معرفة نواتج التقطع للمركب العضوي بمد تعرضه لسيل الالكترونات فمثلاً يتقطع مركب 3 — ميتل — 4 فنيل — 2 — بوتانول (ذو الوزن الجزيئي 162) نتيجة قذفه بالالكترونات إلى أربع شرجيات لها أوزان الكتل التالية :

(43 , 91 , 146 , 162) وإلى جذرين معتدلين لا يملكان طيفاً كتلياً •

بالنسبة للمركبات اللاعضوية يمكن تحديدها كميّاً من حساب مساحة العصابة الطيفية (S) . حيث ان هذه المساحة تابعة لتركيز العنصر (أو النظير) في العينة •

وتتم الحسابات غالباً بإحدى الطريقتين التاليتين :

١ - طريقة المقارنة : Compraison Method

وفيها نأخذ مزيجاً عيارياً للعناصر (أو النظائر) الموجودة في العينة (أي لسبب العناصر فيه محددة بدقة عالية) ثم نحسب S_1 الموافقة للتركيز C_1 ثم نحسب S_x الموافقة للتركيز C_x في العينة المطلوبة ونحسب C_x من العلاقة .

$$C_x = C_1 \cdot \frac{S_x}{S_1} \quad (70)$$

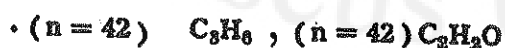
٢ - طريقة المنحني العياري : Calibration - Curve Method

وهي أفضل الطرائق وأكثرها دقة حيث تحسب S لعدة محاليل عيارية ونرسم المنحني العياري $S_i = F(C_i)$ وبعد ذلك تموض قيمة C_x ونحسب S_x من المنحني .

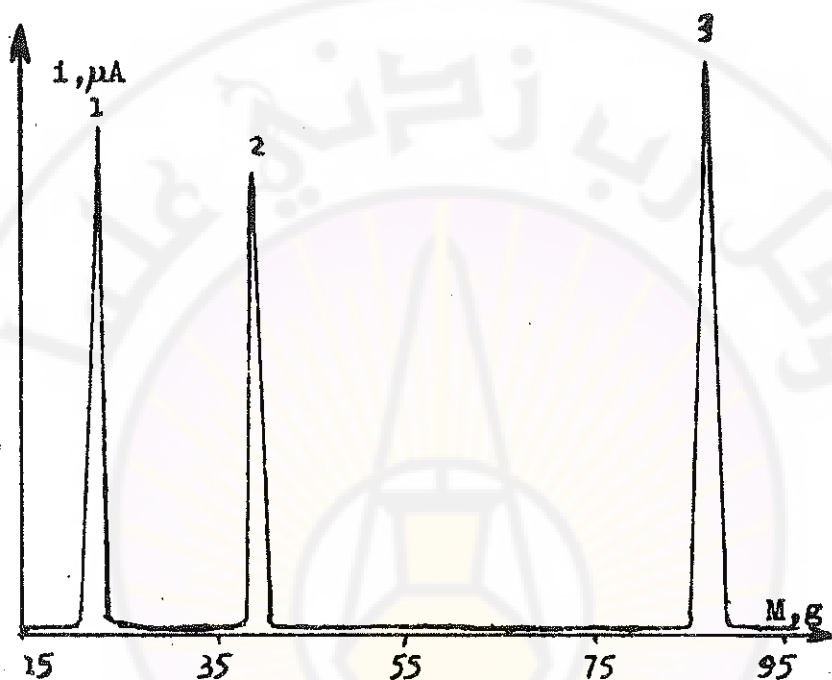
ج - مميزات الطريقة ومجالات استخدامها :

يعد التحليل الطيفي الكتلي من أهم طرائق التحليل دقة وتميزاً بين العناصر المتقاربة في الخواص كما أنه يعطينا فكرة جيدة عن الكتلة الجزيئية في المركبات العضوية بل ويعد من أهم الطرائق في تحديد البنية الجزيئية لهذه المركبات ، وقد وصلت دقة هذا التحليل إلى 0,1 وحدة كتلية .

إلا أن أهم سيئات هذا التحليل أنه لا يفرق بين العناصر المختلفة ذات الوزن الكتلي المتساوي وكذلك النظائر وحتى المركبات العضوية مثل



أخيراً فإن هذا التحليل يمتاز بإمكانه مكنته بشكل كامل واستخدامه في صناعة المستحضرات المختلفة والصناعات الأخرى وكذلك في المخابر المتطورة والأبحاث .



الشكل رقم (٧٨)

التحليل الطيفي الكتلي لمزيج من الصوديوم والريديوم وفقاً للمنحنيات $I = F(m)$

$^{86}\text{Rb} \rightarrow 3$

$^{89}\text{K} \rightarrow 2$

$^{23}\text{Na} \rightarrow 1$

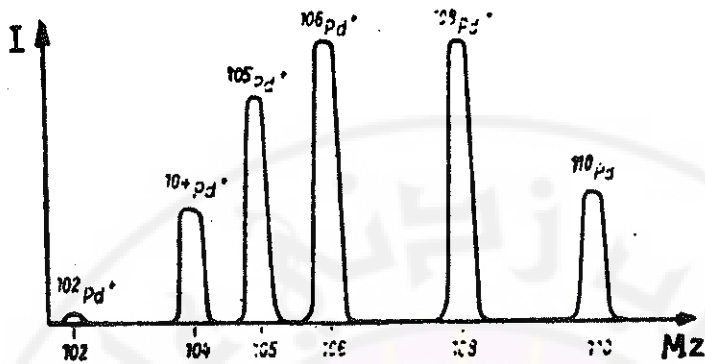
والشكل (٧٩) يمثل التحليل الطيفي الكتلي لنظائر البلاديوم .

والشكل (٨٠) يوضح تحليل نظائر الموليبدن بالطيف الكتلي . حيث تظهر

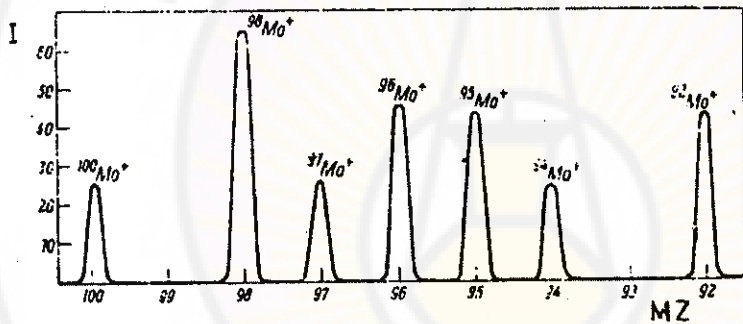
سبع قمم للموليبدن .

والشكل (٨١) يوضح تحليل قنائر الزئبق بطريقة الطيف الكتلي . حيث تمثل

شاردة الزئبق الاحادية .



الشكل رقم (٧٩)
الطيف الكتلي لنظائر البلاتينوم



الشكل رقم (٨٠)
الطيف الكتلي لنظائر الموليبدنوم

نلاحظ مما سبق أن التحليل بالطيف الكتلي له استعمالات كثيرة وهامة في مجال الأبحاث . لكن أجهزته غالية الثمن .



الشكل رقم (٨١)
الطيف الكتلي لنظائر الزئبق

تعرين :

أذيت عينة تحتوي على المنغنيز وزنها (0,1) غ في محلول مسدد من حمض الآزوت ثم أكسد المنغنيز الموجود في العينة بوساطة KIO_3 الى KMnO_4 ثم كمل حجم المحلول إلى 100 مل . وقيست امتصاصية هذا المحلول عند طول الموجة الموافقة لامتصاص أعظمي ، فكانت امتصاصيته 0,7 . كما قيست امتصاصية محلول قياسي من برمنغنات البوتاسيوم ذي التركيز $1,52 \times 10^{-4} \text{ M}$

فكانت 0,35 . احسب النسبة المئوية للمنغنيز الموجود في العينة .

الحل :

بتطبيق قانون بير – لامبرت على محلول العينة :

$$A_x = \epsilon \cdot b \cdot C_x$$

$$A_1 = \epsilon \cdot b \cdot C_1$$
 وبتطبيقه على المحلول القياسي

وبنسب العلاقتين السابقتين على بعضهما بعضاً نجد

$$\frac{A_x}{A_1} = \frac{C_x}{C_1}$$

وبتعويض القيم نجد

$$\frac{0,7}{0,35} = \frac{C_x}{1,52 \cdot 10^{-4}}$$

$$C_x = 3,04 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

وهو تركيز المنغنيز الموجود في العينة . ويساوي تركيز البرمنغنات ومن

تعريف الجزيئية (M) :

$$M = \frac{\text{وزن المادة المذابة في 1 ليتر}}{\text{الوزن الجزيئي}}$$

بتعويض القيم فيها نجد

$$3,04 \cdot 10^{-4} = \frac{x}{54,94}$$

$$x = 0,017 \text{ g/liter}$$

$$x = 0,0017 \text{ g/100 ml}$$

- وبالتالي كل 0,1 غ من المينة يحتوي على 0,0017 غ من المنغنيز النقي •
وبالتالي كل 100 غ من المينة يحتوي على y غ من المنغنيز النقي •
النسبة المئوية للمنغنيز في المينة :
 $y = 1,7\%$

مسائل في التحليل الطيفي :

١ - حل $1,27 \cdot 10^{-2}$ غ من اليود في 50 مل من الميثانول ثم أخذت 10 مل من هذا المحلول وأضيف إليه 40 مل من الميثانول ورسم طيفه فوجد له قمة امتصاص أعظمية عند طول موجة مقداره 293 نانومتراً وامتصاصيته تساوي 1,12 بينما كانت الامتصاصية عند طول الموجة نفسه لمحلول مجهول من اليود تساوي 0,58 احسب مايلي :

- ١ - تركيز المحلول المدروس مقدراً بالمولية والنظامية •
 - ٢ - معامل الامتصاص الجزيئي لليود في الميثانول •
 - ٣ - قيمة طول موجة الامتصاص الأعظمي بالميكرون وبالأنغستروم •
- علماً أن سماكة طبقة النفوذ $L = 10 \text{ mm}$ وأن الوزن الذري لليود يساوي

• 127

٢ - تتفاعل مادتان A , B عديتا اللون لتشكل المكون AB الملون

الذي يمتص عند طول الموجة 550 نانومتراً ومعامل الامتصاص الجزيئي له 450 .
فإذا كان ثابت تفكك المعقد مساوياً $6 \cdot 10^{-4}$ ماهي الامتصاصية للمحلول المحضر
بمزج حجمين متساويين من $M 0,1$ من كلا المحلولين A , B في خلية سماكتها
1 سم وعند طول الموجة 550 نانومتراً .

٣ - محلول من برمنغنات البوتاسيوم حجمه 1 لitraً يحتوي على 79 ملغ
من برمنغنات البوتاسيوم رسم طيفه فوجد أن له قمة امتصاص أعظمية عند طول
الموجة 528 نانومتراً وأن امتصاصية تساوي 1,15 بينما كانت الامتصاصية
عند طول الموجة نفسه لمحلول مجهول التركيز من البرمنغنات تساوي 1 والمطلوب :

- ١ - احسب تركيز البرمنغنات مقدراً بالمولية والنظامية .
- ٢ - هل قيمة الامتصاص العظمى في المجال المرئي أم في المجال البنفسجي ؟
- ٣ - احسب معامل الامتصاص الجزيئي للبرمنغنات في الماء . علماً أن سماكة
طبقة النفوذ تساوي 1 سم .

* * *

الفصل السادس

التحليل الإشعاعي النووي

Radiometric Analysis

يعتمد التحليل الإشعاعي النووي على تحديد المواد المختلفة باستخدام النظائر المشعة (Isotopes) ويتم القياس عن طريق إحصاء الإشعاعات النووية المنبثقة عن المادة، ويقسم التحليل الإشعاعي النووي إلى قسمين رئيسين:

أ - التحليل الإشعاعي النووي المباشر

Direct methods of Radiometric Analysis

ب - المعايرات الإشعاعية النووية

Radiometric Titrations

وتشتمل طرائق التحليل الإشعاعي النووي المباشرة على مايلي:

١ - طريقة التحديد المباشر

Direct determination method

٢ - طريقة التحديد بتظير مشع

Determination method of Radioactive Isotopes

٣ - تحديد العناصر عن طريق قياس الإشعاع النووي لنظائرها الطبيعية

Determination methode by nature Radioactive Isotopes

٤ - طريقة التحديد بالاعتماد على انعكاس أشعة (β) :

Determination method by reflex β -rays

٥ - طريقة التحديد بالتنشيط الإشعاعي النووي

Activation Analysis

٦ - طريقة التحديد الفوتوترونية

Photonetric method

٧ - طريقة التحديد بامتصاص أشعة (n, γ, β) :

Determination method by absorption β , γ and n-rays

- وتشتمل المعايير الإشعاعية النووية على مايلي :

١ - معايرة مواد مشعة بكاشف غير مشع :

Radiometric Titration of Radioactive materials

٢ - معايرة مواد غير مشعة بكاشف مشع :

Radiometric Titration by Radioactive reagents

٣ - معايرة مادة مشعة بكاشف مشع :

Radiometric Titration of Radioactive material by Radioactive reagent

٤ - معايرة مزائج من مواد مشعة وغير مشعة :

Radiometric Titration of Mixtures

إن التحليل الإشعاعي النووي المباشر كما ذكر سابقاً يبين أنه يستخدم الخواص النووية والإشعاعية للمواد من أجل تحديدها نوعياً وكمياً . فمن نوع الإشعاعات

المنبعثة من المادة ونصف العمر لها ٠٠٠ إلى آخره ، يمكن الاستدلال على النوعية •
إلا أن هذا التحليل بطرائقه المختلفة يحتاج إلى تقنيات كبيرة وأجهزة متطورة
وإحاطة العمل بشروط قياسية ودقيقة والتقيد المطلق بقواعد الأمن الصناعي
والنووي •

لذلك فإتينا لن نستعرض طرائق التحليل الإشعاعي النووي في دراستنا
وسنكتفي بالمعايير الإشعاعية النووية فهي : أقل كلفة وأبسط استخداماً •

والشروط الواجب توافرها في المعاير الإشعاعية النووية هي :
أ - أن يكون ناتج المعايرة راسباً قليل الانحلال أو مادة قابلة للاستخلاص ،
ب - وجود مادة مشعة (إما المجهولة أو الكاشفة على الأقل) •
ولندرس المعاير الإشعاعية كلاً منها على حدة •

١ - المعايرة الإشعاعية النووية لمادة مشعة بكاشف غير مشع

Radioimetric Titration of Radioactive material

- مبدأ الطريقة :

تعتمد هذه الطريقة على معايرة المادة المشعة والموجودة ضمن المحلول
المدرس •

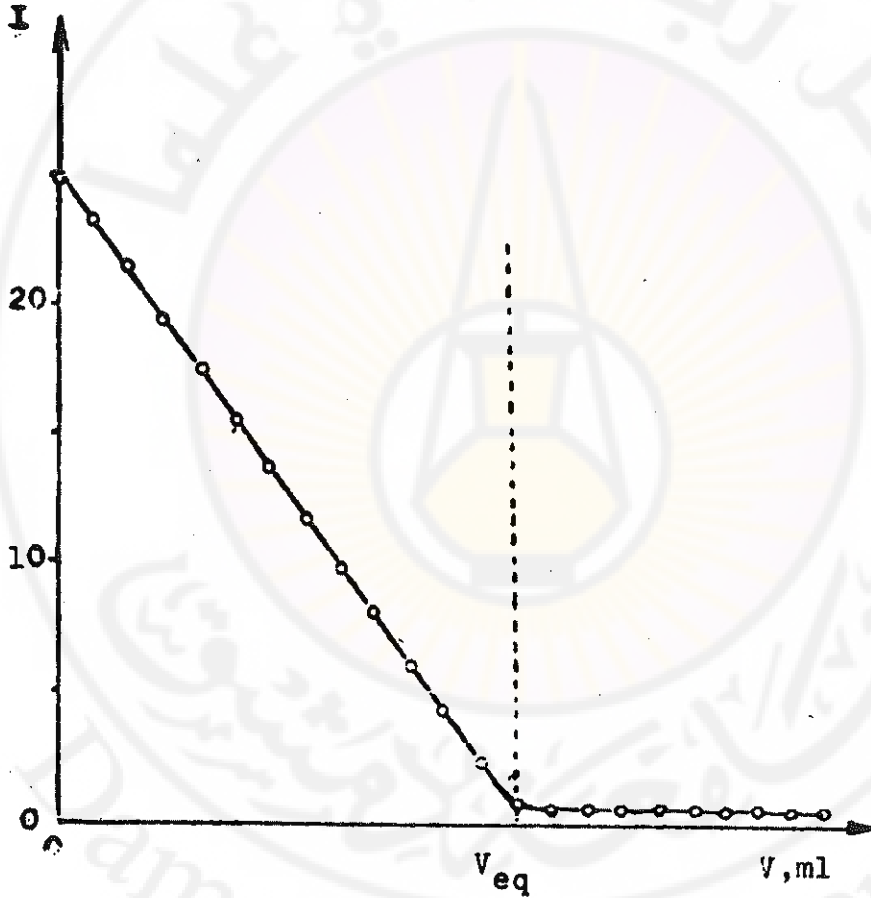
لنفترض أن المادة (A*) هي المادة المشعة وأنها تتفاعل مع الكاشف (B)
غير المشع وفقاً للتفاعل التالي :



حيث أن A*B يجب أن يكون إما راسباً قليل الانحلال أو مادة قابلة للاستخلاص
بمحل مناسب ، ولنعالج كلتا الحالتين •

٢ - إذا كان ناتج المعايرة راسباً قليل الانحلال :

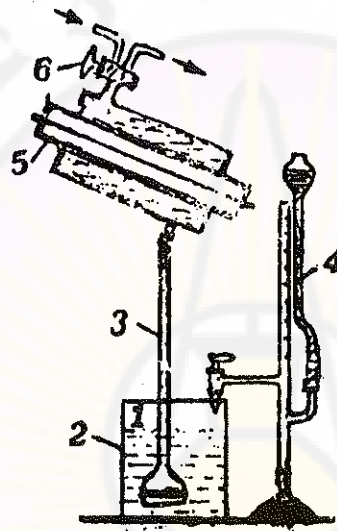
في هذه الحالة يتناقص تركيز المادة المشعة A^* في المحلول (حيث تترسب) حتى نقطة نهاية المعايرة . فإذا تم قياس الكثافة الإشعاعية النووية للمحلول « دون الراسب » فهذا يعني أن الكثافة الإشعاعية النووية (I) سوف تتناقص حتى



الشكل رقم (٨٢)

منحنى المعايرة الإشعاعية النووية لمادة مشعة A^* بكاشف B غير مشع بحيث يكون ناتج المعايرة راسباً قليل الانحلال

تصبح صفراً في نقطة نهاية المعايرة وتبقى صفراً بعد نقطة نهاية المعايرة لعدم تواجد مادة مشعة في المحلول . لاحظ الشكل (٨٢) . ويستخدم للقياس جهاز تحليل إشعاعي نووي كما هو مبين في الشكل رقم (٨٣) حيث يتم سحب المحلول عن طريق قمع ماص مزود بمرشح لا يسمح بمرور الراسب ليغمر المواد ويكرر هذا العمل بعد كل إضافة من الكاشف ثم يعاد المحلول الى وعاء التحليل .



الشكل رقم (٨٣)

- جهاز المعايرة الإشعاعية النوية عندما يكون ناتج المعايرة راسباً قليل الانحلال
- 1 — المحلول المدروس ،
 - 2 — وعاء التحليل ،
 - 3 — القمع الماص ذو المرشح ،
 - 4 — سحاحة تحتوي على المحلول الكاشف
 - 5 — عداد غايفر — مولر مزود بقميص لادخال المحلول المراد قياسه ،
 - 6 — الجهاز الماص .

ب - إذا كان ناتج المعايرة قابلاً للاستخلاص :

إن ناتج المعايرة القابل للاستخلاص يزداد مع استمرار المعايرة حتى نقطة نهايتها ثم يصبح ثابتاً بعدها ، ويتم قياس الكثافة الإشعاعية النووية في المحل المستخلص التي تزداد حتى نقطة نهاية المعايرة ثم تصبح بعدها ثابتة القيمة مما يمكن من تحديد نقطة نهاية المعايرة لاحظ الشكل (٨٤) .

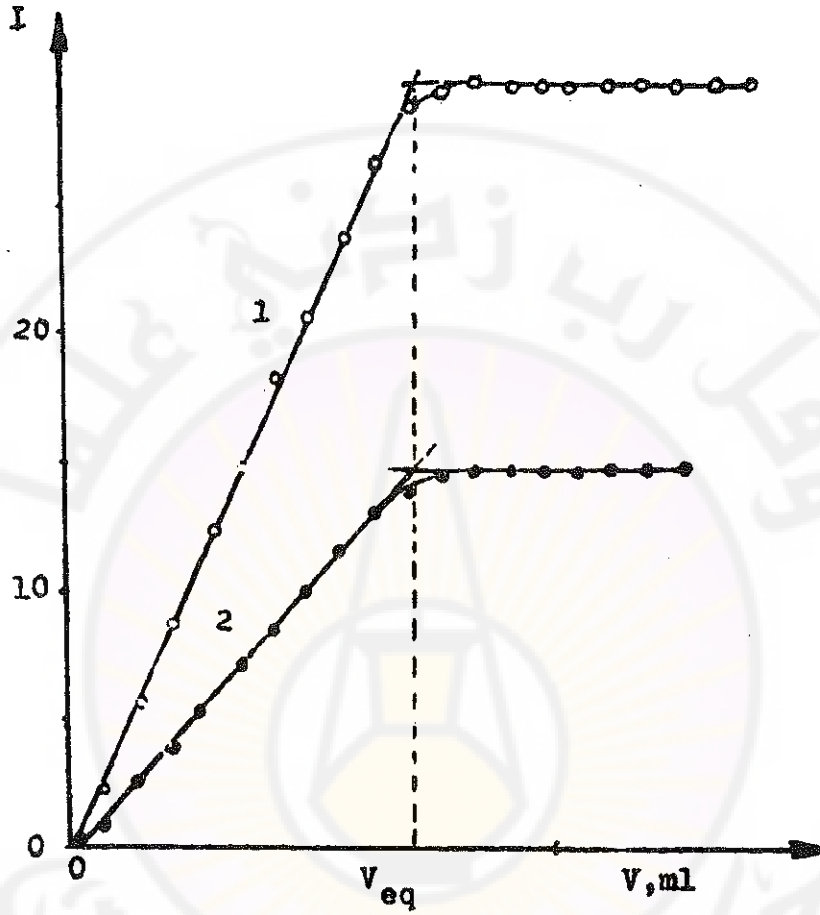
تمتاز هذه المعايرة بدقتها وحساسيتها العاليتين . كما أن دقة طريقة الاستخلاص أكبر من دقة طريقة تشكيل راسب قليل الانحلال بسبب تزايد حجم المحلول نتيجة إضافة محلول الكاشف ، ولذلك يجب وضع عامل تغير الحجم (K) في الحسابان والذي يحسب كما يلي :

لنفترض أن حجم المحلول قبل المعايرة (V_0) وأن الحجم المضاف من الكاشف (V_1) فإن عامل تغير الحجم يعطى بالعلاقة التالية :

$$K = \frac{V_0 + V_1}{V_0}$$

وبالتالي يجب ضرب قيمة الكثافة الإشعاعية النووية (I) بالعامل (K) أي أن الكثافة الإشعاعية النووية تصبح كما يلي :

$$I' = K \cdot I$$



الشكل رقم (٨٤)

(B) منحنى المعايرة الاشعاعية النووية لمادة مشعة (A^*) بكاشف غير مشع بحيث يكون ناتج المعايرة (A^*B) قابلاً للاستخلاص

- المنحني رقم (1) : حجم المحل المستخلص V_1
- المنحني رقم (2) : حجم المحل المستخلص $2V_1$

* * *

٢ - المعايرة الاشعاعية النووية لمادة غير مشعة بمادة مشعة

Radiometric Titration by Radioactive reagent

تعتمد هذه الطريقة على استخدام الكاشف لمادة مشعة في المعايرة . ولنفترض أن تفاعل المعايرة كما يلي :



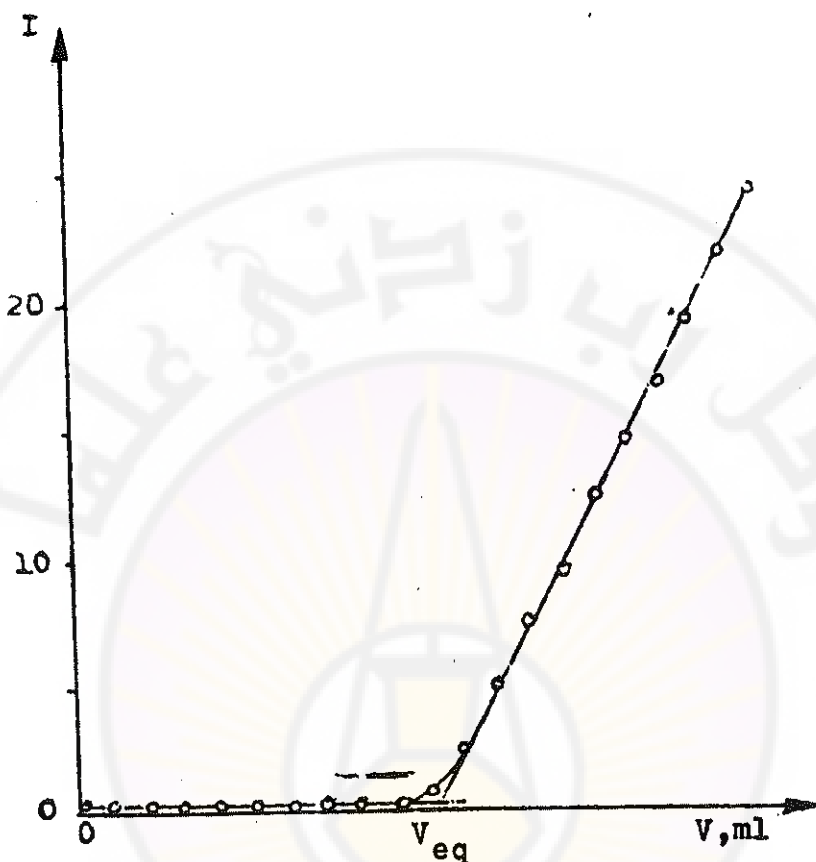
حيث A - المادة المجهولة و B* المادة الكاشفة والمشعة . ويجب أن يكون AB* راسباً قليل الانحلال أو أن يكون قابلاً للاستخلاص .

٢ - إذا كان ناتج المعايرة راسباً قليل الانحلال :

إن المحلول المدروس لا يحتوي على أي مادة مشعة ، وبالتالي فإن الكثافة الاشعاعية النووية تبقى صفراً في المحلول الخالي من المواد المشعة الفعالة وذلك حتى نقطة نهاية المعايرة ثم تزداد بعدها ، انظر الشكل رقم (٨٥) ، وبعد نقطة نهاية المعايرة يكون لدينا فائض في الكاشف الفعال بالتالي تزداد الكثافة الاشعاعية النووية .

ب - إذا كان ناتج المعايرة قابلاً للاستخلاص :

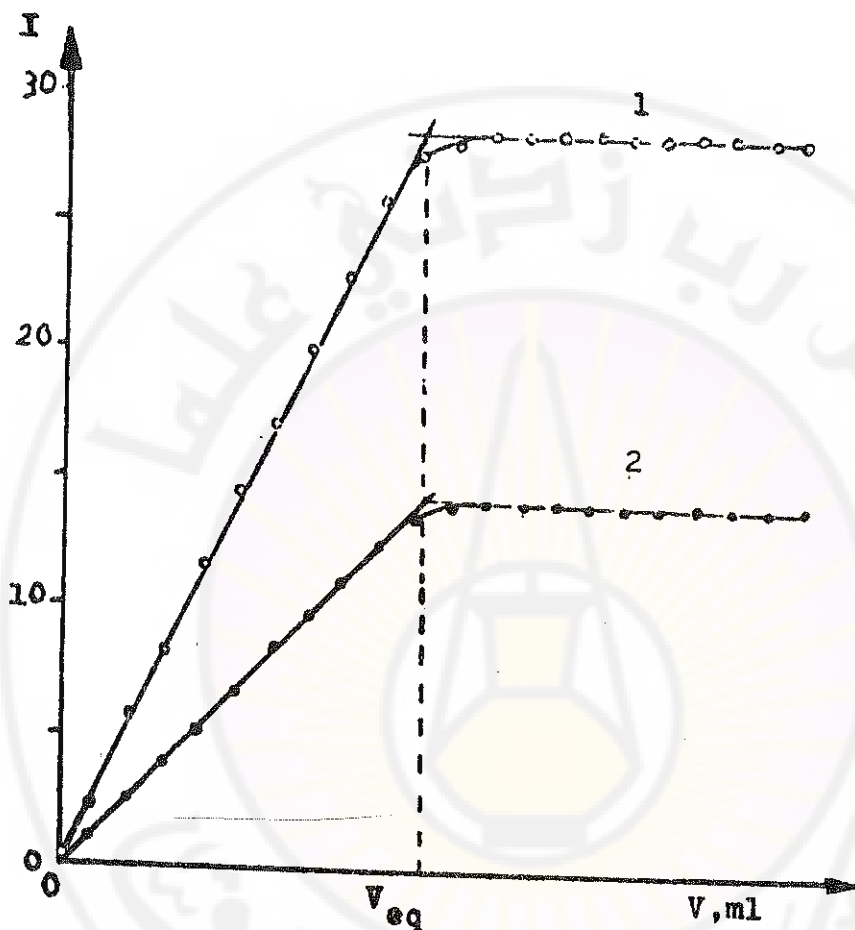
تجري عملية الاستخلاص لناتج المعايرة AB* كما ذكر في الفقرة السابقة (ب) . إن الكثافة الاشعاعية النووية (I) تزداد في المحل المستخلص حتى نقطة نهاية المعايرة ثم تبقى ثابتة بعدها ، لاحظ الشكل (٨٦) . ويلاحظ أيضاً أن ازدياد الحجم من المحل المستخلص يجعل الكثافة الاشعاعية النووية أقل كما هو واضح



الشكل رقم (٨٥)

منحني المعايرة الإشعاعية النووية لمادة غير مشعة (A) بكاشف مشع (B*) ، بحيث يكون ناتج معايرة راسب قليل الانحلال (اي أن AB* راسب قليل الانحلال)

* في المنحنيين (1) ، (2) في الشكل (٨٦) . كذلك تمتاز المعايرة الإشعاعية النووية لمادة غير مشعة بمادة مشعة بدقتها وحساسيتها . وبخاصة إذا ما أدخل عامل تغير الحجم في حساب الكثافة الإشعاعية النووية كما حسب في الفقرة السابقة .



الشكل رقم (٨٦)

B* منحنى المعايرة الاشعاعية النووية لمادة غير مشعة (A) بالكاشف المشع بحيث يكون ناتج المعايرة قابلاً للاستخلاص (أي أن AB^* قابل للاستخلاص)

- المنحنى رقم (1) : حجم المحل المستخلص V_1
- المنحنى رقم (2) : حجم المحل المستخلص $2V_1$

٢ - المعايرة الاشعاعية النووية لمادة مشعة بكاشف مشع

Radiometric Titration of Radioactive material by Radioactive reagent

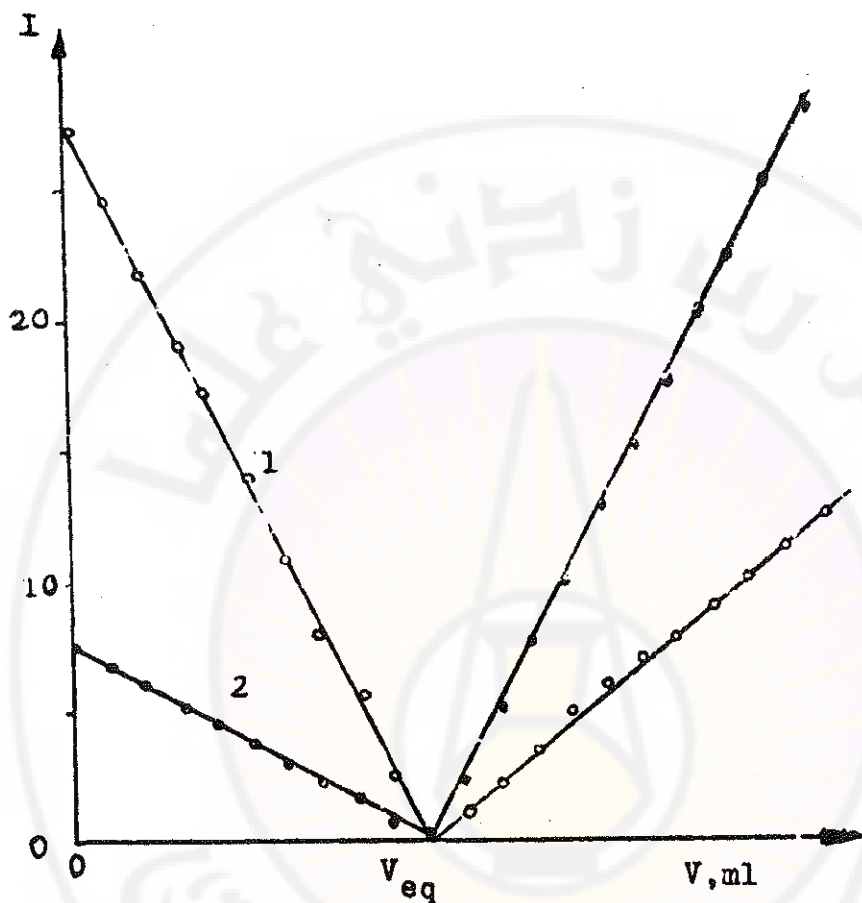
تعتمد هذه الطريقة من التحليل على معايرة مادة مشعة (A*) بكاشف مشع (B*) كما يلي :



ويجب أن يكون ناتج المعايرة A^*B^* إما راسباً قليل الانحلال أو قابلاً للاستخلاص.

٢ - إذا كان ناتج المعايرة راسباً قليل الانحلال :

تتناقص الكثافة الاشعاعية النووية أثناء المعايرة وذلك نتيجة تناقص تركيز المادة المشعة في المحلول الخالي من الراسب وحتى نقطة نهاية المعايرة حيث تصبح صفراً وبعد ذلك تزداد بازدياد تركيز الكاشف المشع الذي أصبح فائضاً في المحلول لاحظ الشكل (٨٧) ويلاحظ أن تناقص الكثافة الاشعاعية النووية قبل نقطة نهاية المعايرة يكون أكثر حدة من تزايدها بعد نقطة نهاية المعايرة إذا كانت شدة إشعاع المادة المحددة أكبر من شدة إشعاع المادة الكاشفة (المنحني 1 الشكل ٨٧) .
أما إذا كانت شدة إشعاع المادة المحددة أقل من شدة إشعاع المادة الكاشفة فإن تناقص الكثافة الاشعاعية النووية قبل نقطة نهاية المعايرة تكون أقل حدة من تزايدها بعدها (المنحني 2 الشكل ٨٧) .



الشكل رقم (٨٧)

منحنيات المعايرة الإشعاعية النووية لمادة مشعة (A*) بكاشف مشع (B*)

بحيث يكون ناتج المعايرة راسباً قليل الانحلال .

المنحني رقم (1) : عندما تكون شدة الإشعاع للمادة المحددة أكبر من شدة الإشعاع للمادة الكاشفة .

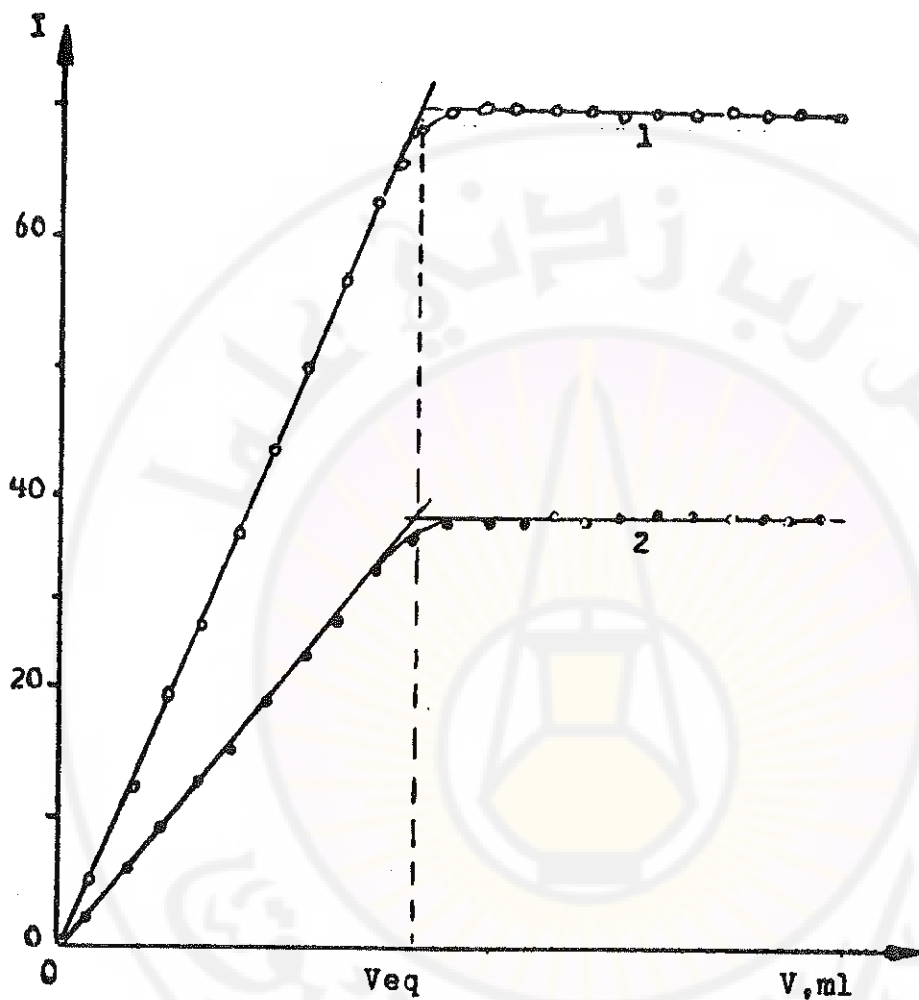
المنحني رقم (2) : عندما تكون شدة الإشعاع للمادة المحددة أقل من شدة الإشعاع للمادة الكاشفة .

ب - إذا كان ناتج المعايرة قابلاً للاستخلاص :

تجري عمليات الاستخلاص لناتج المعايرة $A \cdot B$ كما شرح سابقاً في المعايرة الأولى (الفقرة ب) منها) .

حيث تزداد الكثافة الإشعاعية النووية بوحدة حتى نقطة نهاية المعايرة ، لأن ناتج المعايرة يتكون من مادتين مشعّتين وبعد نقطة نهاية المعايرة تبقى قيمة الكثافة الإشعاعية النووية ثابتة . ويلاحظ أيضاً أن استخدام حجم أكبر من المحل المستخلص يجعل الكثافة الإشعاعية النووية أكبر كما هو موضح في الشكل (٨٨) .

تمتاز المعايرة الإشعاعية النووية لمادة مشعة ، مشع بدقة وحساسية أكبر بالمقارنة مع المعايرة الإشعاعية النووية عندما تكون المادة المحددة أو المادة الكاشفة فقط مشعة وينبغي أن نستخدم عامل تغير الحجم (K) في حال كون ناتج المعايرة راسباً قليل الانحلال .



الشكل رقم (٨٨)

منحنيات المعايرة الإشعاعية النووية لمادة مشعة (A^*) بكاشف مشع (B^*)
حيث أن ناتج المعايرة قابل للاستخلاص (أي أن A^*B^* قابل للاستخلاص)

- المنحني رقم (1) : حجم المحل المستخلص V_1
- المنحني رقم (2) : حجم المحل المستخلص $2V_1$

{ - المعايرة الإشعاعية النووية للمزائج Radiometric Titration of Mixture

تمتاز المعايرة الإشعاعية النووية للمزائج بتعقيدها ، وهي هامة في التحليل في الوقت ذاته وسندرس بعض الحالات الأكثر شيوعاً في هذا المجال .

٢ - معايرة مزيج من مادتين إحداهما مشعة والآخرى غير مشعة بكاشف غير مشع :

١- إذا كان ناتج المعايرة راسباً قليل الانحلال :

لنفرض أن المادة A^* مشعة والمادة B غير مشعة وأنها تتفاعل مع الكاشف D غير المشع وذلك وفقاً للتفاعلين التاليين:

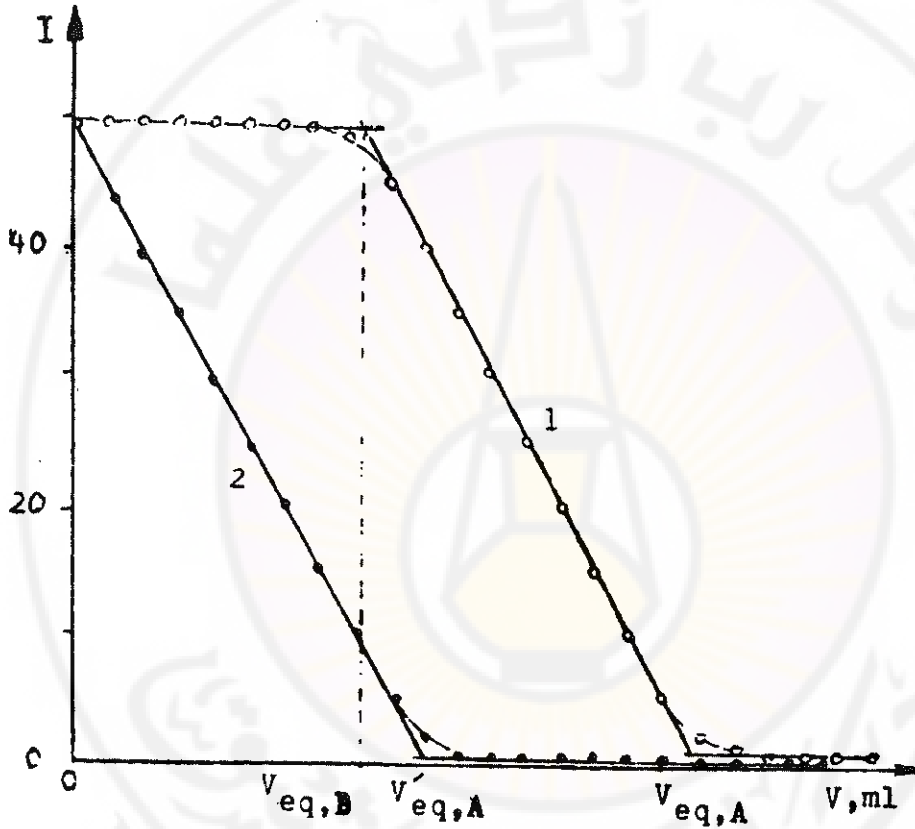


ولنفترض أن المادة B تتفاعل أولاً ثم تتفاعل المادة A^* ، إن المحلول يحتوي على المادة المشعة A^* وبالتالي فإن للكثافة الإشعاعية النووية قيمة عظمى ، ومع بدء المعايرة واستمرارها حتى انتهاء المادة B فإن كمية المادة المشعة لم تتغير ولذا فإن (I) تبقى ثابتة ، وبعد انتهاء المادة (B) تبدأ المادة (A^*) بالتفاعل ويتناقص تركيزها في المحلول حتى يصبح صفراً تقريباً عند نقطة نهاية المعايرة ، ولذا فإن (I) تتناقص حتى تنعدم عند نقطة نهاية المعايرة للمادة (A^*) .

وبعد ذلك فإن فائضاً من الكاشف يظهر في المحلول ولكنه غير مشع فلا تتغير

قيمة (I) ، انظر الشكل رقم (٨٩) والمنحني رقم (1) . ومن هذا الشكل يتبين أنه بالإمكان تحديد كل من A^* ، B .

أما إذا كانت المادة A^* تتعاير أولاً فإن منحنى المعايرة يظهر كما هو مبين



الشكل رقم (٨٩)

منحنيات المعايرة الإشعاعية النووية لمزيج من المادتين (A^*) ، المشعة و (B) غير المشعة بالكاشف (D) غير المشع حيث تشكلان راسباً قليل الانحلال

- المنحني رقم (1) : المادة B تتعاير قبل A^*
- المنحني رقم (2) : المادة A^* تتعاير قبل B

في الشكل رقم (٨٩) المنحني (2) . ومنه يتضح عدم إمكان تحديد المادة B لكن يمكن تحديد المادة A^* فقط .

٢٠ - إذا كان ناتج المعايرة قابلاً للاستخلاص :

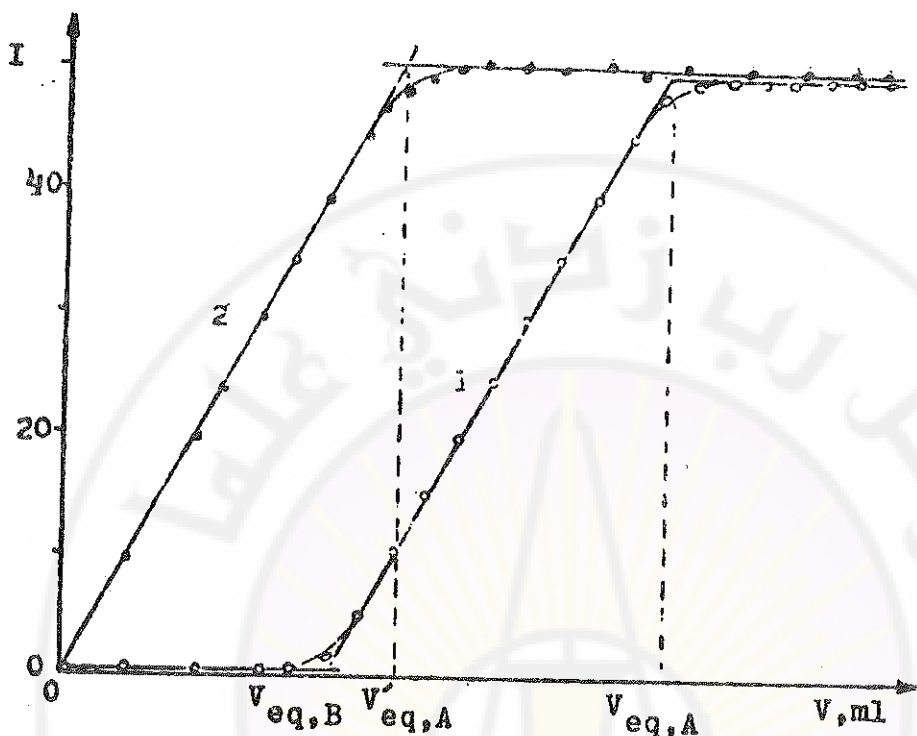
— لنفرض أن المادة B تتفاعل أولاً ، فهذا يعني أن المادة الناتجة عن التفاعل (BD) غير مشعة ولذا فإن الكثافة الإشعاعية النووية في المحل المستخلص تبقى مساوية للصفر . وبعد انتهاء المادة (B) تتفاعل المادة (A^*) وينتج المركب (A^*D) المشع وباستخلاصه فإن (I) تزداد مع استمرار معايرة المادة (A^*) حتى انتهائها وبعد ذلك تبقى ثابتة . لاحظ الشكل رقم (٩٠) والمنحني (١) وهكذا يمكن تحديد كل من (B) ، (A^*) .

— أما إذا كانت المادة المشعة A^* تتفاعل أولاً مع D ، فإن I تزداد مع معايرة المادة (A^*) وذلك حتى انتهاء المادة المشعة بعد ذلك تتفاعل المادة (B) وتبقى (I) ثابتة . وبعد انتهاء المادة B وظهور فائض من الكاشف فإن قيمة (I) لا تتغير . ولذا فلا يمكن تحديد سوى المادة (A^*) أما B فلا يمكن تحديدها .

ب - معايرة مزيج مادتين إحداهما مشعة (A^*) والأخرى غير مشعة (B) بالكاشف المشع (D^*) .

٢١ - إذا كان ناتج المعايرة راسباً قليل الانحلال :

— لنفرض أن المادة (B) تتفاعل أولاً فهذا يعني أن قيمة (I) تبقى ثابتة حتى انتهاء المادة (B) بعد ذلك تبدأ (A^*) بالمعايرة ويتناقص تركيزها في المحلول فتتناقص (I) حتى تصبح صفراً في نقطة نهاية المعايرة للمادة (A^*) وبعد نقطة



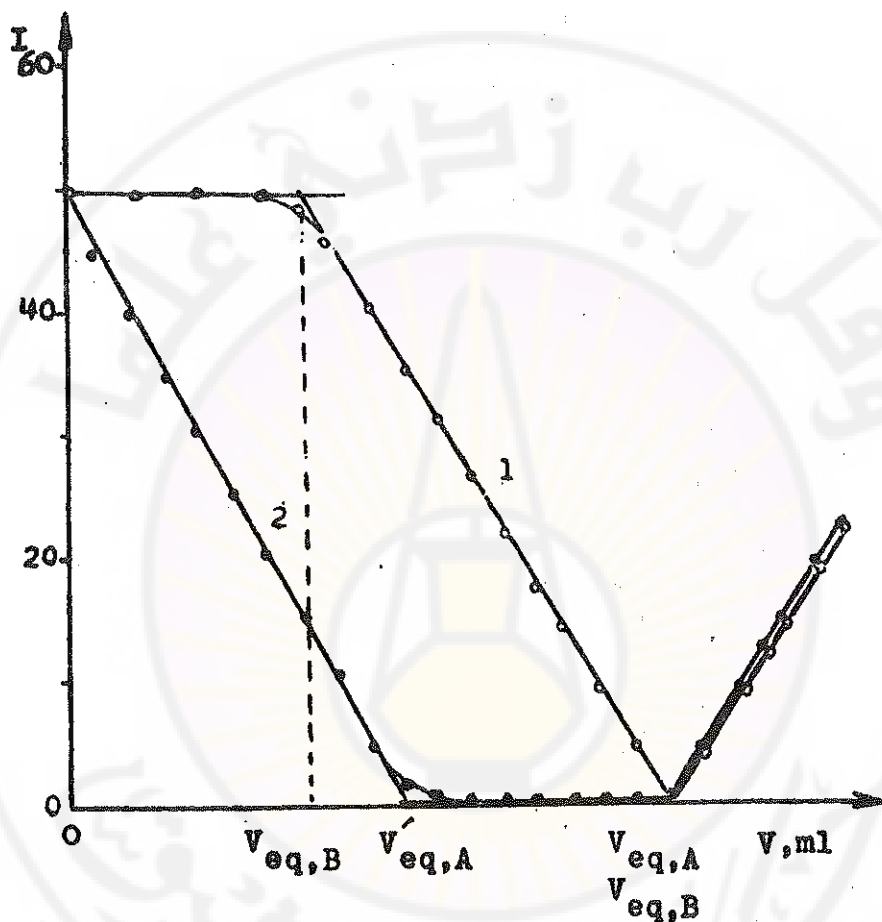
الشكل رقم (٩٠)

منحنيات المعايرة الإشعاعية النووية لمزيج من المادة A^* مشعة و B غير مشعة بالكاشف D غير المشع حيث تشكلان مادتين قابلتين للاستخلاص

- المنحني رقم (١) — : عندما تتعاير المادة B أولاً .
- المنحني رقم (٢) — : عندما تتعاير المادة A^* أولاً .

فهاية المعايرة تزداد (I) لازدياد تركيز الكاشف المشع (D^*) في المحلول بفرض أن إشعاع A^* , D^* من نوع واحد ، لاحظ الشكل رقم (٩١) والمنحني رقم (١) .
— أما إذا كانت المادة (A^*) تتعاير أولاً فإن I تتناقص حتى تصبح صفراً عند نقطة نهاية المعايرة ، وبعد ذلك تتعاير المادة (B) وتبقى (I) صفراً وبعد

اتهاء المادة (B) يظهر فائض في الكاشف المشع فتزداد (I). لاحظ الشكل رقم (٩١) والمنحني رقم (2) .



الشكل رقم (٩١)

منحنيات المعايرة الإشعاعية النووية لمزيج من المادة A^* (مشعة) والمادة B (غير المشعة) بالكاشف D^* (المشع). حيث يكون ناتج المعايرة راسباً قليل الانحلال المنحني رقم (1) — : عندما تتعاير المادة B (المشعة) أولاً .
المنحني رقم (2) — : عندما تتعاير المادة A^* أولاً .

ونلاحظ أنه بالإمكان تحديد كل من المادتين (A^*, B) . (أي أن كلتا المادتين تتحددان بتعابير (A^*) أولاً أو تعابير (B) أولاً) .

٢- إذا كان ناتج المعايرة قابلاً للاستخلاص :

— لنفرض أن المادة (B) تتعابير أولاً فهذا يعني أن (I) تزداد حتى انتهاء المادة (B) حيث تتشكل المادة (BD^*) . وبعدها تتعابير المادة (A^*) ويحصل ناتج المعايرة (A^*D^*) ولذا فإن (I) تزداد بحددة حتى انتهاء المادة (A^*) وبعد نقطة نهاية المعايرة للمادة (A^*) تبقى (I) ثابتة انظر الشكل رقم (٩٢) والمنحني رقم (1) . وهذا يمكن من تحديد كلتا المادتين (B^*, A^*) .

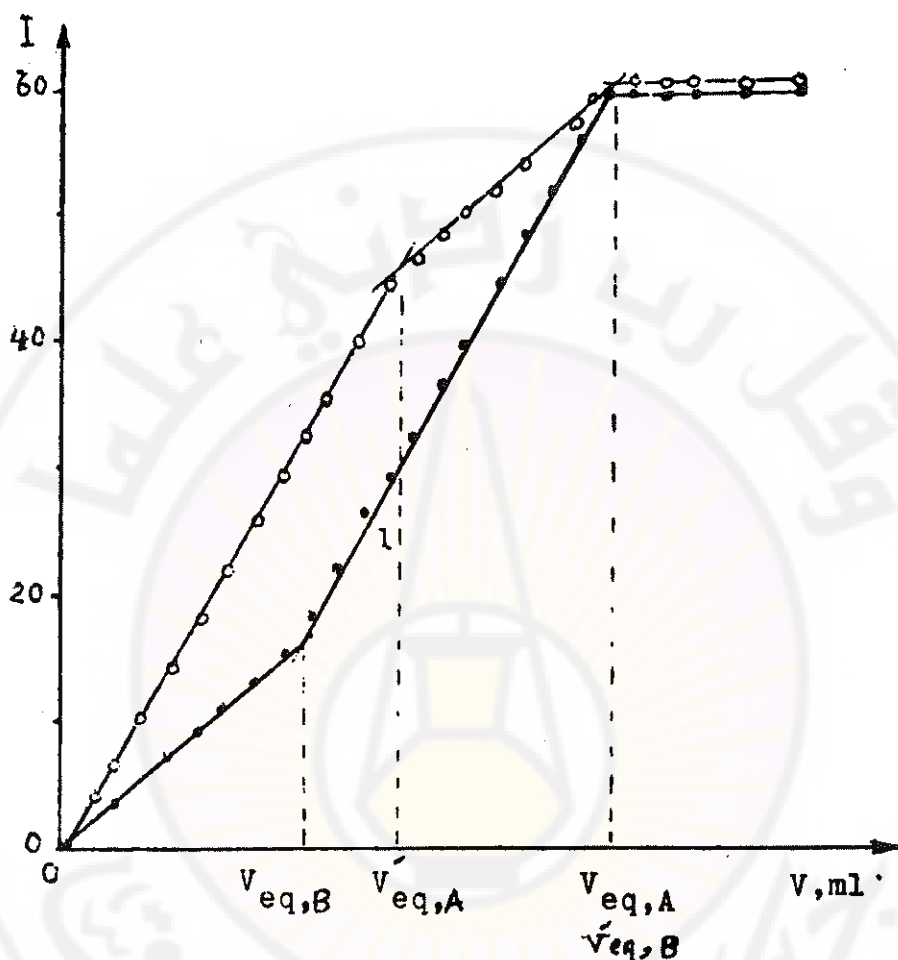
— أما إذا كانت A^* تتعابير أولاً فإن (A^*) تزداد بحددة حتى نقطة نهاية المعايرة للمادة (A^*) حيث تتشكل المادة A^*D^* وبعد انتهاء المادة A^* تتعابير المادة (B) وتتشكل المادة (BD^*) وبالتالي فإن I تزداد ولكن بحددة أقل وذلك حتى تنتهي المادة (B) . وبعد انتهائها يظهر فائض في الكاشف ويتوقف حصول ناتج جديد قابل للاستخلاص ولذا تبقى (I) ثابتة انظر الشكل (٩٢) والمنحني رقم (2) . ونجد أنه بالإمكان تحديد كل من المادتين (B, A^*) .

ج - معايرة مزيج من ثلاث مواد (A^*, B, C^*) بالكاشف D :

حيث المادة A^* والمادة C^* مشعتان والمادة (B) غير مشعة والكاشف (D) غير مشع أيضاً . ولندرس هذه المعايرة :

١- عندما يكون ناتج المعايرة راسباً قليل الانحلال :

نفرض أن المواد الثلاث تتعابير وفقاً للتسلسل التالي (A^*) المشعة ثم (B) غير



الشكل رقم (٩٢)

منحنيات المعايرة الإشعاعية النووية لمزيج من المادتين A^* (مشعة) و B (غير مشعة) بالكاشف D^* (المشع) حيث أن ناتج المعايرة قابل للاستخلاص

المنحني رقم (1) — : عندما تتعاير B أولاً .

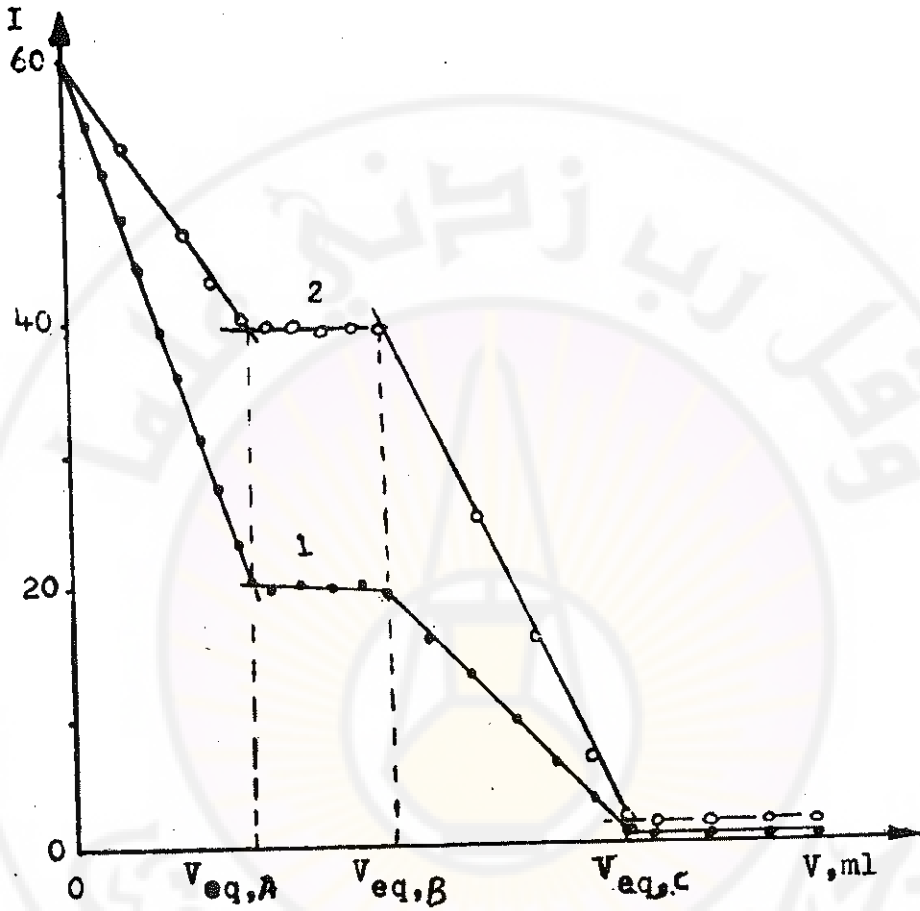
المنحني رقم (2) — : عندما تتعاير A^* أولاً .

المشعة ثم (C*) المشعة .

يلاحظ بأن الكثافة الاشعاعية النووية (I) تتناقص حتى نقطة نهاية المعايرة للمادة (A*) ثم تبقى (I) ثابتة حتى انتهاء المادة (B) . بعد ذلك تتناقص مجدداً وبحدة أقل أو أكثر « حسب ما تكون فعالية المادة (A*) الاشعاعية أكبر من فعالية المادة (C*) الاشعاعية أو أقل » حتى نقطة نهاية المعايرة للمادة (C*) . وبعد ذلك تبقى الكثافة الاشعاعية النووية (I) ثابتة وقيمتها صغراً . لاحظ الشكل رقم (٩٣) والمنحني (1) ، (2) .

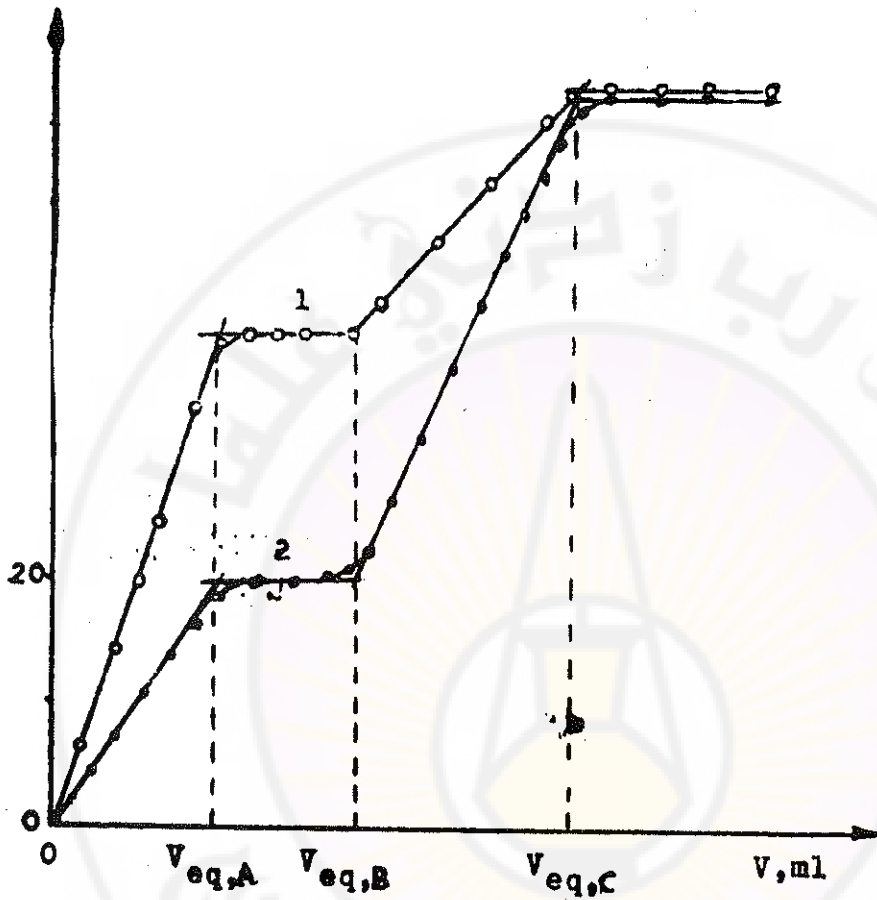
٢- عندما يكون ناتج المعايرة قابلاً للاستخلاص :

إذا كانت المواد الثلاث تتعاير وفق التسلسل السابق فإن (I) تزداد حتى نقطة نهاية المعايرة للمادة A* ثم تثبت على قيمتها حتى انتهاء معايرة المادة غير المشعة (B) وبعد ذلك تزداد مجدداً بحدة أكثر أو أقل (حسب ما تكون فعالية A* الإشعاعية أكبر من فعالية C* الاشعاعية أو أقل منها) حتى نقطة نهاية المعايرة للمادة C* وبعد ذلك تبقى (I) ثابتة لاحظ الشكل رقم (٩٤) والمنحنيين (1) ، (2) .



الشكل رقم (٩٣)

- منحنيات المعايرة الإشعاعية النووية للمزيج A^* (مشعة) و B (غير مشعة) و C^* (مشعة) بالكاشف D (غير مشع) ، حيث أن ناتج المعايرة راسب قليل الإنحلال
- المنحني رقم (1) — : فعالية A^* الإشعاعية أكبر من فعالية C^* الإشعاعية .
- المنحني رقم (2) — : فعالية A^* الإشعاعية أقل من فعالية C^* الإشعاعية .



الشكل رقم (٩٤)

منحنيات المعايرة الإشعاعية النووية للمزيج A^* (مشعة) و B (غير مشعة) و C^* (مشعة) بكاشف D (غير مشع)، حيث أن ناتج المعايرة قابل للاستخلاص.

المنحني رقم (1) — : عندما تكون الفعالية الإشعاعية للمادة A^*

أكبر من الفعالية الإشعاعية للمادة C^*

المنحني رقم (2) — : عندما تكون الفعالية الإشعاعية للمادة A^*

أقل من الفعالية الإشعاعية للمادة C^*

المراجع

References

١ - المراجع الأجنبية :

- 1 — Veronika, Meyer :
Praxis der Hochleistungs Fluessigchromatographie
Berlin (1984).
- 2 — Grob, R.L. :
Chromatographic Analysis of Invinronment,
U.S.A., Villanova University (1983).
- 3 — Mahfoud, J. :
Dissertation A, TH Carl Schorlemmer
Leuna Merseburg GDR (1988).
- 4 — Rodel W. :
Grundlagen der Gaschromatographie Berlin (1982).
- 5 — Adler, B. , Beyer, D. :
Lehrbuch Analytikum Leipzig GDR (1984).
- 6 — Remane, H. , Herzsuh :
Massenspektrometrie in der Organischen Chemie Berlin (1977).
- 7 — Akerman, G. :
Elektrolytgleichgewichte und Elektrochemie
Leipzig GDR (1983).

8 — Glockner, G. :

Polymercharakterisierung durch Fluessigkeitschromatographie
Berlin (1980).

9 — Doerffel, K. :

Statistik in der Analytischen Chemie Leipzig GDR (1984).

10 — Birkenfeld, H. , Hasse G. , Zahn H. :

Massenspektrometrische Isotopenanalyse Berlin (1969).

11 — Larry G. HARGIS :

Analytical Chemistry Principles and Techniques
England (1988).

٢ - المراجع العربية:

١ - شخاشيرو م. ، حسن ع.م. ، قدسي ي. « الكيمياء التحليلية ٣ » جامعة دمشق - كلية العلوم - ١٩٨١ .

٢ - الفلق ع. « الكيمياء التحليلية » جامعة دمشق - كلية العلوم ١٩٨٢ .

٣ - رمضان ع. « التحليل الآلي » جامعة حلب - كلية العلوم ١٩٨٩ .

٤ - رمضان ع. « مبادئ التحليل الآلي » جامعة حلب - كلية العلوم ١٩٨١ .

٥ - كريشكوف أ. ، باردسلانتسيف أ. :

« الكيمياء التحليلية - ٢ » مترجم عن اللغة الروسية من قبل الدكتور عيسى

مسوح ١٩٨٢ .



دليل المصطلحات العلمية

انكليزي - عربي

— A —

Absolute	نقي أو صرف
Absorption	امتصاص
Absorption atomic Coefficient	معامل الامتصاص الذري
Absorption band	عصابة امتصاص
Absorption maximum	كثافة امتصاصية
Absorption molecular coefficient	قوة امتصاص
Acid	معامل الامتصاص الجزيئي
Activate	حمض
Activity	فعال
Activity coefficient	فعالية
Accuracy	معامل الفعالية
Adsorb	دقة (صحة)
Adsorption	مدمص
Adsorption Indicators	ادمصاص
Alkaline	مشعرات ادمصاص
Alternating	قلوي
Amalgam	متناوب
Amalgam electrodes	ملفمة
Amperometer	مساري ملفمية
	مقياس الامبير

Analysis	تحليل
Analytical	تحليلي
Anion	شارسبة
Anode	مصعد
Aplicator	بخاخ المادة
Aqueous	مائي
Argentometric titration	معايرة فضية
Average deviation	انحراف متوسط

Base	اساس
Basic	اساسي
Buffer	محلول واق
Buffer capacity	سعة المحلول الواق
Burette	سحاحة

— C —

Calibration	معايرة
Calomel electrode	مسرى كالوميلي
Capacitive vessel	وعاء التحليل السعري
Cathode	مهبط
Cation	شارجية
Capillary	أنبوب شعري
Chromatography	كروماتوغرافية
Chromatographic methods	طرائق كروماتوغرافية
Chronoconductometric titration	المعايرة بقياس الناقلية الزمنية

Classic analysis	تحليل كلاسيكي
Classical polarography	استقطاب كلاسيكي
Colloidal	غروي
Colorimetric method	الطريقة اللونية
Complex	معقد
Composition	تركيب
Compound	مركب
Concentration	تركيز
Conductance	ناقلية
Conductivity	ناقلية
Constant	ثابت
Convection	انتقال
Coordination bond	رابطة تساندية
Coordination number	عدد التساند
Coulomb	كولون
Coulometric analysis	تحليل كولونومتري
Covalent bond	رابطة مشتركة
Current efficiency	مردود تيارى

— D —

Decomposition	تفكك
Density	كثافة
Diffusion	نفوذ
Different	تفاضل
Differential Curves	منحنيات تفاضلية

Diluted	ممدد
Dipole	ثنائي قطب
Dipole moment	عزم ثنائي قطب
Direct	مباشر
Direct determination	تحديد مباشر
Dispersion	تشتت
Displacement method	طريقة الازاحة
Dissociation	تفكك
Dissolution	انحلال
Distillation	مقطر
Distilled water	ماء مقطر
Distribution	توزع
Dropping Mercury electrode	مصرى الزئبق القطار

— E —

Electricity	كهرباء
Electricity current	تيار كهربائي
Electrochemical analysis	تحليل الكتروكيميائي
Electrochemical cell	خلية كهركيميائية
Electrode	مصرى (قطب)
Electrolysis	تحليل كهربائي
Electrolyte	محلول كهربائي (كهليلت)
Electrolytic dissociation constant	ثابت التشرذ الكهليلتي
Electrolyzer	محلل كهربائي
Electromotive force	القوة المحركة الكهربية

— ٣٠٠ —

Electroplation	طلاي كهربائي
Electrographic Analysis	تحليل الكتروغرافي
effect	تأثير
Emigration	هجرة
Energy	طاقة
Equilibrium	توازن
Equilibrium constant	ثابت الأوازن
Equivalent	مكافئ
Equivalent Conductivity	ناقلية مكافئة
Evolution method	طريقة النشوء
Excess	فائض
Extraction	استخلاص
Exilation	تهييج

— F —

Factor	عامل
Flame	لهب
Fluorescence Analysis	التحليل الطيفي بالفلورة
Flamphotometric Analysis	التحليل بطيف اللهب
Formation	تشكل
Formula	صيغة
Free enthalpy change	تغير الإنتالبية الحرة
Frequency	تواتر
Front	جبهة
Frontal method	طريقة جبهة

— ٣٠١ —

Function

تابع

Fusion

انصهار

— G —

Galvanic Cell

خلية غلفانية

Galvanising

غلطنة

Galvanometer

مقياس غلفاني

Gas electrode

مسرى غازي

Generated electrode

مسرى مولد

Glass slide

لوح زجاجي

Gram

غرام

Gram equivalent

مكافئ غرامي

— H —

Half-age period

دور نصف العمر

Half-wave potential

كمون نصف الموجة

Hardness

قساوة

Helpful electrode

مسرى مساعد

Homogenous

متجانس

Heterogenous

غير متجانس

Hydrate

مركب ميه

Hydration

إمالة

Hydrolysis

حلقة

— I —

Impurity

شائبة

— ٢٠٢ —

Indicator	مشمع
Indicator electrode	مسرى كاشف
Inductive vessel	وعاء تحليل تحريضي
Inert	خامل
Inversion	تراكم
Instrumental Analysis	تحليل آلي
Internal	داخلي
Iodine	يود
Ion	شاردة
Ionic	شاردي
Ionization	تشرد
Irreversible reaction	تفاعل لا مكوس
Isotope	نظير

— L —

Laboratory	مخبر
Layer	طبقة
Ligand	مرتبطة
Light scattering	تبثر ضوئي
Liquid	سائل

— M —

Magnetic	مغناطيسي
Masking	حجب
Mass	كتلة
Material	مادة

Mechanism of hydrolytic reactions	آلية تفاعل الحلمة
Medium	وسط
Mercury	زئبق
Migration	هجرة
Mixture	مزيج
Molality	التركيز الجزيئي الوزني
Molarity	التركيز الجزيئي الحجمي
Mole	جزيء غرامي
Molecular	جزيئي
Malecule	جزيء

— N —

Nature isotopes	نظائر طبيعية
Nephelometric Analysis	التحليل الطيفي الغروي
Neutralization	تعديل
Nonaqueous	لا مائي
Normal	نظامي
Normality	نظامية
Nuclear Magnetic Resonance	طيف الطنين النووي المغناطيسي

— O —

Optical density	كثافة ضوئية
Optical method	طرائق ضوئية
Oscillography	الاهتزاز
Oxidant	مؤكسد

— ٣٠٤ —

Oxidation	أكسدة
Oxidation reduction titration	معايرة أكسدة ارجاع
Oxidizing titrants	محاليل معايرة مؤكسدة

— P —

Pipette	ماصة
Polarity	قطبية
Polarization	تقطيب
Polarograph	جهاز تقطيب الشوارد
Polarographic Analysis	تحليل استقطابي
Potential	كمنون
Potentiometer	مقياس كمنون
Potentiometric retitration	معايرة عكسية بقياس الكمنون
Potentiometric titration	معايرة بقياس الكمنون
Precipitation	ترسيب
Precision	دقة
Pulse	نبضي

— Q —

Qualitative	كيفي
Quantitative	كمي

— R —

Radical	جلد
Radioactive	اشعاع
Radioactive reagent	كاشف مشع

Radiometric titration	معايرة اشعاعية
Radioactivity	النشاط الاشعاعي
Radioisotope	نظير مشع
Radiometer	مقياس كثافة الطاقة الاشعاعية
Ray	شعاع
Reaction	تفاعل
Reagent	كاشف
Redox indicators	مشمرات اكسدة وارجاع
Redox titration	معايرات اكسدة وارجاع
Reduction	ارجاع
Reductor	مرجع
Reference electrode	مسرى مقارن
Reflex β -rays	انعكاس اشعة β
Relative deviation	انحراف نسبي
Resistance	مقاومة
Retitration	معايرة عكسية
Reversible reaction	تفاعل عكوس

— 3 —

Salt bridge	جسر ملحي
Sample	عينه
Saturation	اشباع
Saturated	مشبع
Second order differential curves	منحنيات التفاضل الثاني
Sensitivity	حساسية

— ٢٠٦ —

Separation	فصل
Solid	صلب
Solubility	انحلالية
Solubility product	جداء الانحلال
Solution	محلول
Solvation	استحلال (تطويق)
Solvent	محل
Specific conductivity	ناقلية نوعية
Spectrophometer	مقياس الطيف
Spectroscopic methods	طرائق طيفية
Spectrum	طيف
Stability	ثبات
Standard Hydrogen electrode	المسرى الهيدروجيني القياسي
Standard deviation	إنحراف قياس
Strong	قوي
Structure	بنية
Sublimation	تصمد
Substance	مادة
Supersaturation	فوق الاشباع
System	جمله

— T —

Temperature	درجة الحرارة
Thermostat	منظم حراري
Titer	عيار

Titrant	مطول معاير
Titration	معايرة
Titration	مطول معاير
Transformation	تحول
Transition	انتقال
Turbidometric Analysis	التحليل الطيفي للمكارة

— V —

Vaporization	تبخير
Viscosity	لزوجة
Volatilization	تطاير (التصاعد)
Voltammetric Analysis	التحليل الفولط امبيروميتري
Voltameter	مقياس الكيون
Volumetric Analysis	تحليل حجمي

— W —

Wave	موجة
Weak	ضعيف
Working electrode	مسرى عامل



جدول الخطأ والصواب

الصفحة	السطر	الخطأ	الصواب
٥	١	التحليل الكمي	التحليل الكيفي
١٠	٤ (من الأسفل)	يمكن أن يكون	يجب أن يكون
٢١	٢ (من الأسفل)	$K_{sp} = [Ag]^{+2} \cdot [CO_3]^{2-}$	$K_{sp} = [Ag^+]^2 \cdot [CO_3^{2-}]$
٢٧	٢ (من الأسفل)	الحصول	للحصول
٢٩	٩	المطول	pH المطول
٦٧	١	وبما أنه تضاف	وبما أنه لا توجد
٨٩	١٢	اصلاح	اصطلاح
١٠٠	٣	$\frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]}$	$\frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}$
١٠٢	٣	$\frac{[Fe^{2+}]}{[MnO_4^-][H^+]^8}$	$\frac{[Mn^{3+}]}{[MnO_4^-][H^+]^8}$

$$N_{CH_3COOH} \cdot 50 = 0,2 \times 2,5$$

$$N_{CH_3COOH} \cdot 50 = 0,2 \times 5$$



الفهرس

الصفحة	الموضوع
٢	مقدمة
٥	تمهيد
	* * *
	الفصل الأول
٧	التفاعلات الكيميائية
٩	١ - أنواع التفاعلات الكيميائية :
٩	١-١ - مفهوم التفاعل الكيميائي التام
١٠	١-٢ - الشروط الواجب توافرها في التفاعلات الكيميائية حتى يمكن استثمارها في التحليل الكمي
١١	١-٣ - ثابت التوازن في التفاعلات الكيميائية
١٣	١-٤ - العوامل المؤثرة على ثابت التوازن الكيميائي
١٥	٢ - جداء الانحلال :
١٥	١-٢ - مفهوم جداء الانحلال
١٧	٢-٢ - العوامل المؤثرة في جداء الانحلال
١٧	١ - تأثير درجة الحرارة
١٨	٢ - تأثير الضغط

١٨	٣ - تأثير التركيز
١٨	٤ - تأثير الشاردة المشتركة
٢٠	٥ - تأثير المحل
٢٠	٢-٢ - تطبيقات على جلاء الانحلال
٢٦	٣ - المحاليل الوقية :
٢٦	١-٣ - تعريف المحلول الوقى
٢٧	٢-٣ - سعة المحلول الوقى
٢٨	٣-٣ - طريقة عمل المحلول الوقى
٣٠	٤-٣ - امثلة محبولة
٣٣	مسائل وتمارين

الفصل الثاني

المعايير الحجمية

٣٥	
٣٦	١ - معايير التعديل :
٣٦	١-١ - المفهوم العام لمعايير التعديل
٣٦	٢-١ - بعض النماذج عن معايير التعديل
٣٦	أ - معايرة حمض قوى باساس قوى
٣٨	ب - معايرة حمض ضعيف باساس قوى
٤١	ج - معايرة ااساس ضعيف بحمض قوى
٤٣	د - معايرة حمض ضعيف باساس ضعيف
٤٤	٣-١ - المشعرات

٤٧	٢ - معايرة الأكسدة والإرجاع :
٤٧	١-٢ - مقدمة
٤٨	٢-٢ - المعايرة باستخدام برمنغنات البوتاسيوم
٥١	٣-٢ - المعايرة باليود
٥٤	٤-٢ - طرائق أخرى للمعايرة بالأكسدة والإرجاع
٥٤	١ - المعايرة بثاني كرومات البوتاسيوم
٥٥	٢ - المعايرة بواسطة ثيوكبريتات الصوديوم
٥٦	٣ - المعايرة بواسطة أكسيد الزرنيخ
٥٩	٣ - معايرات الترسيب :
٥٩	١-٣ - المفهوم العام لمعايرات الترسيب
٦٠	٢-٣ - مراحل تشكل الراسب
٦١	٣-٣ - طرق الكشف عن نقطة نهاية المعايرة بطريقة الترسيب
٦١	١ - طريقة فاجان
٦٣	٢ - طريقة فولهارد
٦٥	٣ - طريقة مور
٧٠	٤ - معايرات التقييد :
٧٠	١-٤ - الأسس النظرية لمعايرات التقييد
٧٢	٢-٤ - المعايرة بواسطة المعقدات
٧٣	٣-٤ - مشعرات المعايرة بالتقييد
٧٤	٤-٤ - مزايا طريقة المعايرة بالتقييد
٧٦	٥-٤ - تطبيقات الـ EDTA في التحليل الحجمي
٧٨	أسئلة وتمارين على المعايرات الحجمية

الفصل الثالث

التحليل الإلكتروليتي

٨١

١ - التفاعلات الإلكتروليتية :

٨٢

١-١ - مقدمة

٨٢

٢-١ - قانون فاراداي

٨٣

٣-١ - معادلة نرنست

٨٤

٤-١ - تضيف المساري حسب استخدامها

٨٥

٢ - الخلايا الكهروكيميائية :

٨٦

١-٢ - الخلية الكهروكيميائية

٨٦

٢-٢ - تمثيل الخلايا الكهروكيميائية

٨٧

٣-٢ - الخلايا الغلفانية وخلايا التحليل الكهربائي

٨٨

٤-٢ - الخلايا العكوسة والغير عكوسة

٨٩

٥-٢ - اصطلاح إشارة كمون المسرى وحساب قيمته

٨٩

٦-٢ - حساب كمون الخلية الظاهري

٩٦

٧-٢ - أمثلة محلولة

٩٧

مسائل وتجارين

١٠٣

٣ - المعايرة بطريقة قياس الكمون :

١٠٥

١-٣ - مبدأ المعايرة الكمونية

١٠٥

٢-٣ - اشكال منحنيات المعايرة الكمونية وطرائق تحديد نقطة نهاية

١١٢

المعايرة

- ١١٤ - ٣-٣ - امثلة وتطبيقات على المعايرة الكيمونية
- ١٢١ ٤ - المعايرة بطريقة قياس الناقلية :
- ١٢١ ١-٤ - مبدأ المعايرة بطريقة قياس الناقلية
- ١٢٢ ٢-٤ - امثلة على المعايرة بطريقة قياس الناقلية
- ١٢٢ ٢ - معايرة حمض قوي بأساس قوي
- ١٢٤ ب - معايرة حمض ضعيف بأساس قوي
- ١٢٥ ج - معايرة ملح لحمض قوي وأساس ضعيف بأساس قوي
- ١٢٦ د - معايرة مزيج من الحموض بوساطة قوس قوي
- ١٢٧ هـ - معايرات الترسيب
- ١٣١ ٥ - التحليل الكولومتري :
- ١٣١ ١-٥ - مبدأ التحليل الكولومتري
- ١٣١ ٢-٥ - التحليل الكولومتري في كمون ثابت
- ١٣٣ ٣-٥ - التحليل الكولومتري في تيار ثابت
- ١٣٦ ٤-٥ - المعايرة الكولومترية
- ١٣٩ ٦ - التحليل الاستقطابي (البولاروغرافي) :
- ١٣٩ ١-٦ - مبدأ التحليل الاستقطابي
- ١٤٢ ٢-٦ - تأثير الالكتروليت في التحليل الاستقطابي
- ١٤٣ ٣-٦ - تأثير عمليات إرجاع الأكسجين المنحل في المنحنيات الاستقطابية
- ١٤٤ ٤-٦ - النهايات العظمى في المنحنيات الاستقطابية
- ١٤٦ ٥-٦ - إرجاع المؤكسدات التي لها عدة أرقام أكسدة
- ١٤٧ ٦-٦ - التحديد الكمي والكيفي في التحليل البولاروغرافي
- ١٤٧ ٧-٦ - طرق أخرى في التحليل الاستقطابي

١٤٩	مسائل محلولة في التحليل الالكتروكيميائي
١٥٢	مسائل غير محلولة

الفصل الرابع

١٥٦	التحليل الكروماتوغرافي
١٥٧	١ - مقدمة في التحليل الكروماتوغرافي :
١٥٧	١-١ - تعريف الكروماتوغرافيا
١٥٧	٢-١ - آلية الفصل
١٦٠	٣-١ - تصنيف الكروماتوغرافيا حسب الطور المتحرك
١٦٣	٢ - الكروماتوغرافيا الغازية :
١٦٣	١-٢ - مبدأ الكروماتوغرافيا الغازية
١٦٣	٢-٢ - الجهاز المستخدم في الكروماتوغرافيا الغازية
١٦٦	١ - كاشف الناقلية الحرارية
١٦٧	٢ - كاشف تشرود أللهب
١٦٨	٣ - كاشف التقاط الالكترونات
١٦٨	٣-٢ - الأجهزة الكاشفة المستخدمة في الكروماتوغرافيا الغازية
١٦٩	٤-٢ - التحليل الكيفي والكمي في الكروماتوغرافيا الغازية
١٧٣	٣ - الكروماتوغرافيا السائلة :
١٧٣	١-٣ - مبدأ الكروماتوغرافيا السائلة
١٧٣	٢-٣ - الجهاز المستخدم في الكروماتوغرافيا السائلة
١٧٦	٣-٣ - التحليل الكيفي والكمي في الكروماتوغرافيا السائلة

- ١٨٠ ٤ - بعض العلاقات الهامة في الكروماتوغرافيا :
- ١٨٠ ١-٤ - مقدمة
- ١٨١ ٢-٤ - مقادير الاحتفاظ
- ١٨٣ ٣-٤ - فعالية الفصل
- ١٨٥ ٤-٤ - العلاقة بين سرعة الطور المتحرك والارتفاع المكانيء لصفحة نظرية
- ١٨٧ بعض التطبيقات في التحليل الكروماتوغرافي

الفصل الخامس

التحليل الطيفي

- ١٩١
- ١٩٢ ١ - معلومات عامة عن التحليل بطيف الامتصاص
- ١٩٢ ١-١ - مقدمة
- ١٩٣ ٢-١ - قانون بير - لامبرت
- ١٩٦ ٣-١ - طرق التحديد النوعي والكمي في التحليل بطيف الامتصاص
- ٢٠٦ ٢ - التحليل الطيفي الضوئي :
- ٢٠٦ ١-٢ - مقدمة
- ٢٠٦ ٢-٢ - التحليل بطيف فوق البنفسجي
- ٢٠٦ ٢ - مبدأ الطريقة
- ٢٠٧ ب - التحليل الكيفي والكمي
- ٢١٤ ٣-٢ - التحليل بالطيف المرئي
- ٢١٤ ٢ - مبدأ الطريقة
- ٢١٤ ب - التحديد الكيفي والكمي

٢٢٢	٤-٢ - التحليل بطيف تحت الاحمر
٢٢٢	٢ - مبدأ الطريقة
٢٢٢	ب - التحليل بهذه الطريقة
٢٢٦	٥-٢ - التحليل بطيف الامتصاص اللري
٢٤١	- التحليل بطيف الاصدار اللري :
٢٤١	١-٣ - مقدمة
٢٤٣	٢-٣ - التحليل الطيفي الاصداري
٢٤٦	٣-٣ - التحليل بطيف اللهب
٢٤٩	- التحليل بطيف التبعثر الضوئي :
٢٥٠	١-٤ - التحليل الفروي الطيفي
٢٥١	٢-٤ - التحليل بطيف انعكاسية
٢٥٢	٣-٤ - التحليل بطيف الفلورة
٢٥٦	٥ - التحليل بطيف الطنين المغناطيسي النووي :
٢٥٦	١-٥ - مبدأ الطريقة
٢٥٨	٢-٥ - مثال يوضح طريقة التحليل بطيف الطنين النووي
٢٦٠	٦ - التحليل الطيفي الكتلي :
٢٦٠	أ - مقدمة
٢٦٢	ب - التحديد الكمي والكيفي
٢٦٤	ج - مميزات الطريقة ومجالات استخدامها
٢٦٩	مسائل في التحليل الطيفي

الفصل السادس

٢٧١	التحليل الإشعاعي النووي
٢٧١	٢ - التحليل الإشعاعي النووي المباشر
٢٧١	ب - المعايير الإشعاعية النووية
٢٧١	١ - المعايرة الإشعاعية النووية لمادة مشعة بكاشف غير مشع
٢٧٨	٢ - المعايرة الإشعاعية النووية لمادة غير مشعة بكاشف مشع
٢٨١	٣ - المعايرة الإشعاعية النووية لمادة مشعة بكاشف مشع
٢٨٥	٤ - المعايرة الإشعاعية النووية للمزائج
٢٩٥	المراجع
٢٩٧	المصطلحات العلمية
٣٠٩	الفهرس

* * *

