



## المحاضرة الاولى

### مفردات منهج الكيمياء التحليلية (النظري) للمرحلة الاولى-قسم الكيمياء -كلية التربية للعلوم الصرفة

- 1- مبادئ التحليل الحجمي وطرق التعبير عن التركيز والاوزان المكافئة
- 2- تفاعلات التعادل بأنواعها وكيفية استخدامها في التحليل الحجمي ومنحنيات التسحيح والدلائل، تسحيحات الترسيب نظريتها واستخدامها ومنحنيات التسحيح والدلائل المستخدمة، تسحيحات تكوين معقدات، تسحيحات التأكسد والاختزال
- 3- مبادئ التحليل الوزني العامل الوزني والحسابات عمليات الترسيب وتكوين الراسب وتلوث الرواسب وغسل الرواسب وحرق الراسب تطبيقات تحليلية في تعيين الايونات الموجبة والسالبة والمركبات العضوية والبايولوجية
- 4- التحليل الطيفي قوانين بير-لامبرت علاقة التركيز بالامتصاص والانحراف عن قانون بير-لامبرت اجزاء المطياف الضوئي صفات المحاليل التي يمكن استخدامها بالمطياف الضوئي تطبيقات تحليلية في تعيين المركبات العضوية واللاعضوية باستخدام المطياف الضوئي
- 5- التحليل باستخدام الانبعاث الذري والامتصاص الذري المبادئ الاساسية الاجهزة الالية تطبيقات تحليلية
- 6- التحليل عن طريق قياس الجهد المبادئ الاساسية الاجهزة الالية pH meter والتطبيقات التحليلية

### الكيمياء التحليلية Analytical chemistry

تختص الكيمياء التحليلية بتعيين التركيب الكيميائي للمواد او خليط منها وتعيين كميتها، تقسم الكيمياء التحليلية الى قسمين:

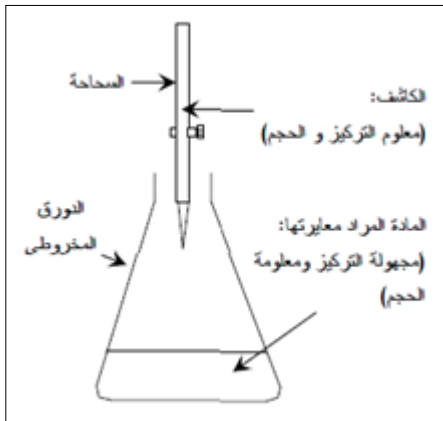
- 1) **التحليل الوصفي ( النوعي )**: يهتم بتشخيص او الكشف عن المواد والمركبات او العناصر الداخلة في تركيب المادة او خليط من المواد ولا يهتم بكمية هذه المواد.
- 2) **التحليل الكمي**: ويتضمن الطرائق والوسائل المتبعة لمعرفة كمية المواد. ويضم الانواع التالية:
  - أ - **التحليل الحجمي**: يعتمد على حجوم المواد لذلك يجب استخدام ادوات ذات حجوم قياسية مضبوطة وهي: الدورق الحجمي، الماصة، السحاحة.
  - ب - **التحليل الوزني**: وتهدف الى التوصل الى فصل مكونات مادة ما ومعرفة تركيزها بدلالة الوزن على ان تكون هذه المادة معلومة التركيب الكيميائي حيث تفصل المواد باستخدام المرسيبات العضوية او اللاعضوية او بالترسيب الكهربائي.
  - ج - **التحليل الآلي**: وفيه تقدر المادة كميًا بقياس احدى او بعض خواصها الفيزيائية او الكيميائية مثل الكثافة او اللون او التوصيلية.... الخ. ولهذه الطريقة من التحليل مزايا ممتازة مثل:
    - 1- سرعة في انجاز التحاليل
    - 2- دقة عالية في النتائج
    - 3- اكثر اقتصادية

### مبادئ التحليل الحجمي

في بعض الأحيان يستعاض عن مصطلح التحليل الحجمي بمصطلح التحليل التسحيحي ولكن التحليل الحجمي هو الأكثر شمولاً لأنه يتضمن تحليل الغازات.

#### عملية التسحيح

وهي عملية إضافة ((المحلول القياسي ذو حجم معين حيث يتفاعل كميًا مع حجم معين من المحلول المجهول، ومن ثم يحسب تركيز المحلول المجهول بدقة تجري هذه العملية بالإضافة التدريجية للمحلول القياسي من حاويه على شكل أنبوبة زجاجية مدرجة ومصممه لهذا الغرض تدعى السحاحة إلى المحلول المجهول الموجود في دورق مخروطي)) والتي تستمر لحين اكتمال التفاعل بين الكاشف الكيميائي المضاف و المكون المراد تقديره





**نقطة التكافؤ:** وهي النقطة التي يتساوى فيها كمية المادة المضافة من المحلول المعياري (القياسي) مع كمية المادة المراد تحليلها. هذه النقطة يصعب تحديدها بالطرق التقليدية لأنها لا تحتوي على تغير فيزيائي "مثل تغير اللون" قد يلاحظه المحلل.

**نقطة نهاية التفاعل:** هي نقطة في المعايرة تأتي مباشرة بعد نقطة التكافؤ وينتهي عندها التفاعل وإيقاف عملية التسحيح (الإضافة من السحاحة) والتي يفترض من الناحية النظرية أن تنطبق مع نقطة التكافؤ النظرية، ولكن قد يحصل اختلاف بسيط بين النقطتين (النظرية والعملية) حيث يمثل ذلك خطأ التسحيح.. يمكن تمييزها من خلال حدوث تغير ما في إحدى صفات المحلول (كتغير لون المحلول أو تكون راسب) يمكن تمييزه بسهولة بالعين المجردة ولهذا الغرض عادة ما تضاف كواشف تساعد في ذلك تدعى الدلائل .

### الشروط الواجب توفرها في عمليات التحليل الحجمي بطريقة التسحيح

- 1- يجب أن يكون التفاعل بسيط ويمكن التعبير عنه بمعادلة كيميائية موزونة تمثل تفاعل المكون المراد تقديره كيميا مع الكاشف القياسي .
- 2- أن يكون التفاعل غير عكسي (يسير باتجاه واحد فقط).
- 3- يجب أن يحدث التفاعل من الناحية العملية بشكل أي (( تفاعل سريع جدا )) وفي بعض الأحيان يمكن إضافة عامل مساعد لزيادة سرعة التفاعل .
- 4- يجب أن تتوفر وسيلة لتعيين نقطة نهاية التفاعل من الناحية العملية ، وذلك عن طريق حصول تغير في إحدى صفات المحلول ، عند أو بالقرب من نقطة التكافؤ ، يؤدي إلى تحديد نقطة انتهاء التفاعل

**المحلول القياسي:** وهو ذلك المحلول ذو التركيز المعلوم بدقة ، كما يُعرف بأنه المحلول الذي يحوي حجم معين منه على كمية محددة ومعلومة من الكاشف (( عدد غرامات مكافئة أو عدد مولات أو عدد ملغرامات ..... الخ

**المحلول القياسي الأولي:** وهو المحلول الذي نحصل عليه عن طريق التحضير المباشر للمحلول وذلك بإذابة كتلة معلومة من مادة قياسية في حجم معلوم من المذيب ( الماء المقطر عادة).

**المحلول القياسي الثانوي:** وهو المحلول الذي يتم الحصول عليه عن طريق عملية المعايرة التي يتم بواسطتها تعيين تركيز المحلول بشكل مضبوط عن طريق القياس الدقيق للحجم المستهلك منه والذي يتفاعل كيميا مع كمية معلومة من مادة قياسية.

### الشروط الواجب توفرها في المواد القياسية

- 1- يجب أن تكون ذات نقاوة عالية .
- 2- يجب أن لا تتفاعل أو تمتص مكونات الهواء الجوي (( الرطوبة أو الأوكسجين أو CO<sub>2</sub> )) ولا تتأثر بالضوء .
- 3- يُفضّل أن يكون لها كتلة مكافئه عالية لتقليل الخطأ الذي قد ينتج أثناء عملية الوزن اللازمة لتحضير المحلول.
- 4- يجب أن تكون قابلة للذوبان في المذيب المستعمل في عملية التحليل ( غالبا ما يكون الماء المقطر .
- 5- يُفضّل أن لا تكون سامة .
- 6- يُفضّل أن تكون رخيصة الثمن ومتوفرة .

### أنواع المعايير المستخدمة في التحليل الحجمي

تنقسم التفاعلات الكيميائية المستخدمة في التحليل الحجمي إلى قسمين:

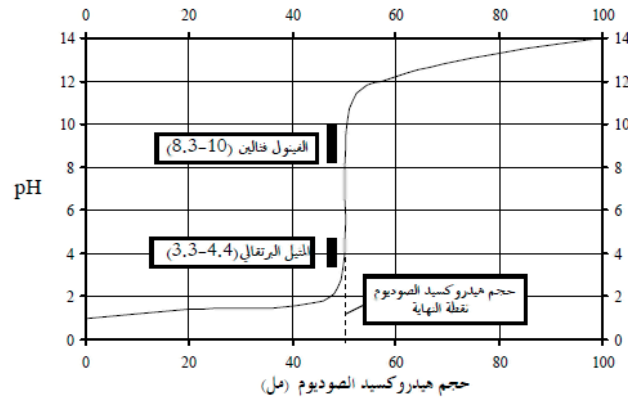
١- معايير لا يصابها تغير في الحالة التأكسدية للمواد المتفاعلة وتنقسم إلى ثلاثة أنواع:

أ- **معايير التعادل Neutralization Titrations** وهي التفاعلات التي تتضمن اتحاد أيونات الهيدروجين مع أيونات الهيدروكسيد لتكوين الماء. مثل تفاعل الأحماض مع القواعد أو الأحماض مع أملاح شقها الحمضي ضعيف مثل حمض الهيدروكلوريك مع كربونات الصوديوم أو تفاعل القواعد مع أملاح شقها القاعدي ضعيف مثل هيدروكسيد الصوديوم مع كلوريد الأمونيوم.

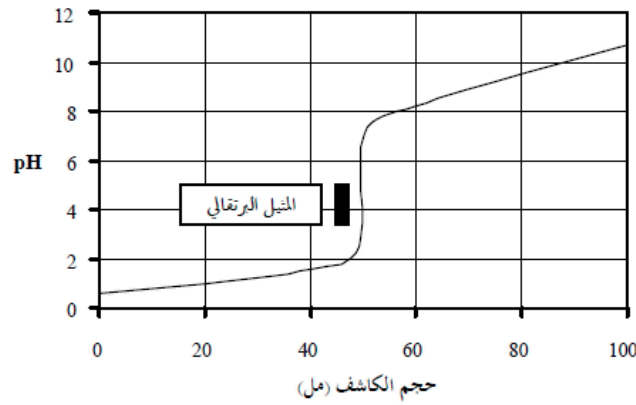
### منحنيات معايرات الحوامض والقواعد

**منحنى المعايرة:** هو المنحنى الذي يمثل العلاقة بين حجم الحامض المتعادل (أو حجم القاعدة التي تعادل أجزاء مختلفة من القاعدة) والرقم الهيدروجيني للمحلول. ويمثل التغير في الرقم الهيدروجيني في المنطقة المجاورة لنقطة التعادل أهمية كبيرة في اختيار الدليل المناسب الذي يعطي أقل خطأ في المعايرة. ويعتمد المنحنى على نوع الحامض ونوع القاعدة والتركيز.

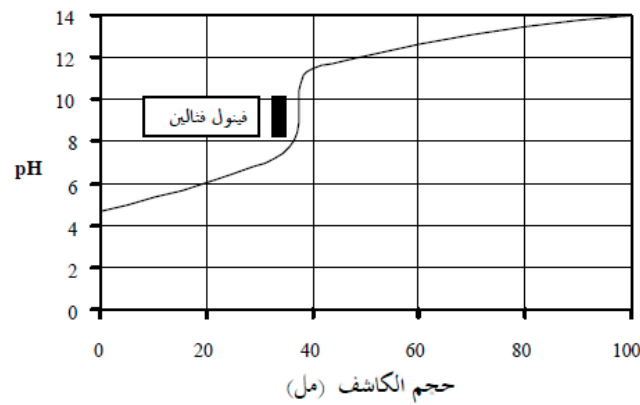
### منحني معايرة حامض قوي مع قاعدة قوية



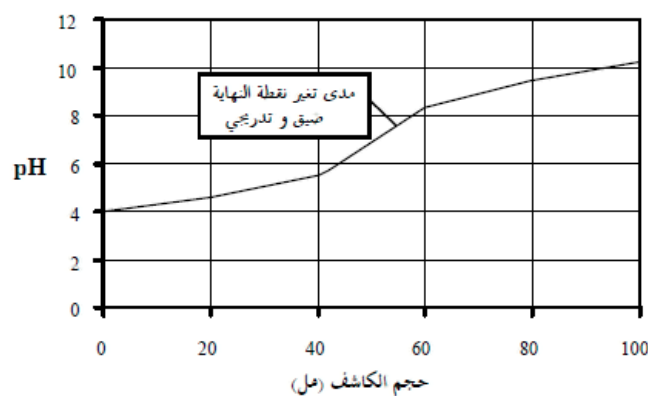
### منحني معايرة حامض قوي مع قاعدة ضعيفة



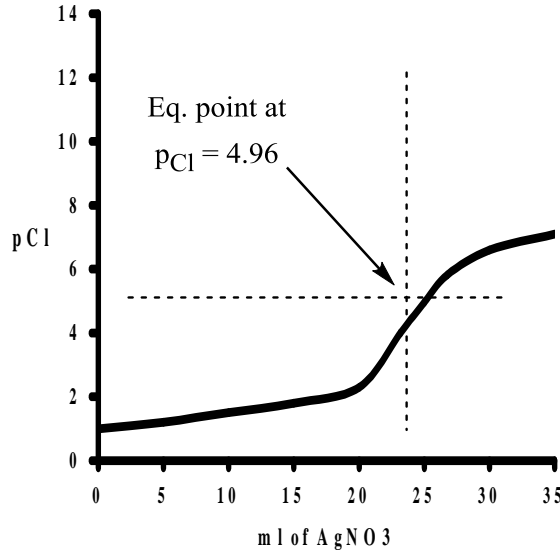
### منحني معايرة حامض ضعيف مع قاعدة قوية



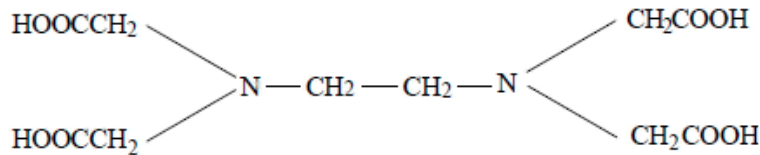
### منحني معايرة حامض ضعيف مع قاعدة ضعيفة



ب- معايرت الترسيب **Precipitation Titrations** في هذا النوع من التفاعلات يتحد الكاشف مع المادة المعايرة ليتكون راسب شحيح الذوبان. مثل معايرة محلول الكلوريد بمحلول قياسي من نترات الفضة حيث يتكون راسب أبيض من كلوريد الفضة .



ج- معايرت تكوين المعقدات (المترابطات) **Titrations Complexometric** في هذه المعايرت يتحد الكاشف الذي غالباً ما يكون عامل تعقيد مخلبي (كلاسي Agent Chelating مع المادة المعايرة (أيون الفلز) لينتج مركب معقد ذائب في الماء. ويقصد بعامل التعقيد المركب الذي يحتوي على أكثر من مجموعة قادرة على الارتباط بأيون الفلز بأكثر من رابطة. ومن الأمثلة على الكواشف المخلبية EDTA



٢- معايرت يصاحبها تغير في الحالة التأكسدية للمواد المتفاعلة وهي عبارة عن نوع واحد من المعايرت وهي :

معايرت الأكسدة والاختزال **Reduction-Oxidation Titrations** وتتضمن هذه المعايرت معايرة محلول عامل مؤكسد بمحلول قياسي من عامل مختزل أو العكس وكلما كان الفرق في قوة الأكسدة والاختزال بين العاملين كبيراً كلما كان التفاعل تاماً وبالتالي كلما كانت المعايرة أكثر نجاحاً.

## المحاضرة الثانية

حسابات التحليل الحجمي وطرائق التعبير عن تراكيز المواد



1- **المولارية (M)** : عدد مولات المذاب في لتر من المحلول

$$M = \frac{n}{V(L)} \Rightarrow M = \frac{\frac{wt}{M.wt}}{V(L)} \Rightarrow M = \frac{wt}{M.wt} \times \frac{1000}{V(ml)}$$

2- **العيارية (N)** : عدد مكافئات المذاب في لتر من المحلول

$$N = \frac{M.eq}{V(L)}$$

3- **الفورمالية (F)** : عدد أوزان الصيغة الجرامية للمذاب في لتر من المحلول

$$F = \frac{f.wt}{V(L)}$$

4- **المولالية (m)** : عدد مولات المذاب في كغم من المذيب

$$M = \frac{wt}{M.wt} \times \frac{1000}{Kg \text{ of Solution}}$$

5- **النسبة المئوية الوزنية W%** : نسبة وزن المذاب الى وزن المحلول (المذاب + المذيب)

$$W\% = \frac{Wt_2}{Wt_1 + Wt_2} \times 100$$

6- **النسبة المئوية الحجمية (V%)** : نسبة حجم المذاب الى حجم المحلول (المذاب + المذيب)

$$V\% = \frac{V_2}{V_1 + V_2} \times 100$$

7- **جزء لكل ألف جزء (ppt)** : غرام واحد من المذاب لكل لتر من المحلول .

$$ppt = \frac{Wt \text{ of Solute}}{Wt \text{ of Solution}} \times 10^3$$

8- **الجزء لكل مليون جزء (ppm)** : ملي غرام واحد من المذاب لكل لتر من المحلول

$$ppm = \frac{Wt \text{ of Solute}}{Wt \text{ of Solution}} \times 10^6$$

9- **جزء لكل بليون جزء (ppb)** : مايكرو غرام واحد من المذاب لكل لتر من المحلول

$$ppb = \frac{Wt \text{ of Solute}}{Wt \text{ of Solution}} \times 10^9$$

تحضير المحاليل الكيميائية

## 1- إذا كانت المادة صلبة:

$$M = \frac{W}{M.wt} \times \frac{1000}{V(mL)}$$

$$N = \frac{W}{eq.wt} \times \frac{1000}{V(mL)}$$

$$F = \frac{W}{f.wt} \times \frac{1000}{V(mL)}$$

## 2- إذا كانت المادة سائلة:

$$M = \frac{Sp.gr \times \% \times 1000}{M.wt}$$

$$N = \frac{Sp.gr \times \% \times 1000}{eq.wt}$$

$$F = \frac{Sp.gr \times \% \times 1000}{f.wt}$$

## 3- قانون التخفيف:

$$N_1V_1 = N_2V_2$$

$$M_1V_1 = M_2V_2$$

$$C_1V_1 = C_2V_2$$

- ✧ عدد المولات = التركيز المولاري (M) × حجم المحلول باللتر
- ✧ عدد المليمولات = التركيز المولاري (M) × حجم المحلول بالملييلتر
- ✧ الوزن بالغرام = عدد المولات × الوزن الجزيئي
- ✧ الوزن بالغرام = التركيز المولاري (M) × حجم المحلول باللتر × الوزن الجزيئي
- ✧ الوزن بالمللغرام = عدد المليمولات × الوزن الجزيئي
- ✧ الوزن بالمللغرام = التركيز المولاري (M) × حجم المحلول بالملييلتر × الوزن الجزيئي
- ✧ الكمية بالمكافئ (عدد المكافئات) = الكمية بالمول للمركب × تكافؤ الجزء المشترك في التفاعل
- ✧ التركيز العياري = التركيز المولاري × تكافؤ الجزء المشترك في التفاعل

## المحاضرة الثالثة

## حساب الأوزان المكافئة

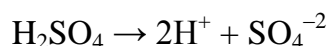
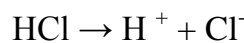
من القوانين الهامة في الكيمياء التحليلية أن المواد تتفاعل بنسبة أوزانها المكافئة. فلذلك لا بد من حساب الوزن المكافئ للمواد المتفاعلة والذي يعتمد عليه حساب العياري والعيارية هي التركيز السائد في الكيمياء التحليلية. ويمكن حساب الوزن المكافئ كالاتي:

## أولاً: الوزن المكافئ في تفاعلات التعادل

١- الوزن المكافئ للحامض هو وزن الحامض الذي يحتوي على واحد غرام من الهيدروجين القابل للإحلال

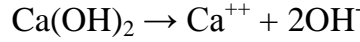
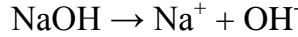
الوزن المكافئ للحامض = الوزن الجزيئي لهذا الحامض / قاعديته

قاعدية الحامض هي عبارة عن عدد أيونات الهيدروجين القابلة للإحلال أمثلة



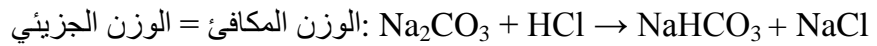


٢- الوزن المكافئ للقواعد هو وزن القاعدة التي تحتوي على واحد غرام من الهيدروكسيل القابل للإحلال.  
الوزن المكافئ للقاعدة = الوزن الجزيئي للقاعدة / حامضيتها  
حامضية القاعدة هي عدد أيونات الهيدروكسيل القابلة للإحلال.



٣- الوزن المكافئ للأملح هو الوزن الذي يتفاعل مع وزن مكافئ من حامض أو قاعدة  
أمثلة: عند حساب الوزن المكافئ لكاربونات الصوديوم لا بد من الإشارة للتفاعل الذي تدخل فيه فمثلاً في التفاعل

التالي



بينما في التفاعل التالي  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl} \rightarrow 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$  الوزن المكافئ = الوزن الجزيئي / 2

#### ثانياً: الوزن المكافئ في تفاعلات الترسيب

هو وزن المادة التي تحتوي أو تتفاعل مع واحد غرام ذري (أي الوزن الذري معبراً عنه بالغرام) (لأيون موجب إذا كان هذا الأيون أحادي التكافؤ أو نصف غرام ذري إذا كان الأيون الموجب ثنائي التكافؤ أو ثلث غرام ذري إذا كان الأيون الموجب ثلاثي التكافؤ. وليس بالضرورة أن يكون موجود بالملح. أمثلة: كلوريد الفضة ينتج من تفاعل أيون الفضة الموجب مع أيون الكلوريد وفق المعادلة التالية  $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}$

وأيون الفضة أيون أحادي التكافؤ وبالتالي يكون الوزن المكافئ لكلوريد الفضة عبارة عن وزنه الجزيئي والوزن المكافئ لأيون الفضة هو وزنه الذري. أما إذا تفاعل مكافئان من أيونات الفضة مع وزن جزيئي واحد من كلوريد الباريوم حسب التفاعل التالي  $\text{BaCl}_2 + 2\text{Ag}^+ \rightarrow 2\text{AgCl} + \text{Ba}^{2+}$  فيكون الوزن المكافئ لكلوريد الباريوم = الوزن الجزيئي / 2 كما يتفاعل ثلاث مكافئات من أيونات الفضة مع وزن جزيئي واحد من كلوريد البزموت  $\text{BiCl}_3 + 3\text{Ag} \rightarrow 3\text{AgCl} + \text{Bi}^{3+}$  ويكون الوزن المكافئ لكلوريد البزموت = الوزن الجزيئي / 3

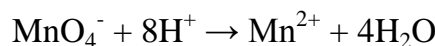
#### ثالثاً: الوزن المكافئ في تفاعلات تكوين المركبات المعقدة

يمكن تعيين الوزن المكافئ في تفاعلات تكوين المركبات المعقدة من المعادلة الأيونية الدالة على هذه التفاعلات. أمثلة: يتفاعل سيانيد البوتاسيوم مع نترات الفضة طبقاً للمعادلة الأيونية التالية  $2\text{CN}^- + \text{Ag}^+ \leftrightarrow [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  ويتضح من هذه المعادلة أن:

واحد أيون غرام من الفضة يكافئ 2 أيون غرام من السيانيد وبهذا يكون المكافئ لسيانيد البوتاسيوم = وزنه الجزيئي / 2  
أما في تفاعل آخر لأيونات السيانيد والفضة فيتفاعل 2 أيون غرام من الفضة مع 2 أيون غرام من السيانيد.  
ويكون الوزن المكافئ في هذه الحالة لسيانيد البوتاسيوم = وزنه الجزيئي ويلاحظ مما سبق أنه يمكن أن يكون لنفس المادة أكثر من وزن مكافئ واحد ويعتمد ذلك على نوع التفاعل ونواتجه.

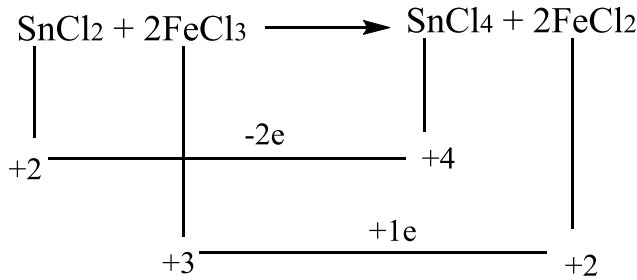
#### رابعاً: الوزن المكافئ في تفاعلات الأكسدة والإختزال

يعرف الوزن المكافئ لأي مادة تدخل في تفاعلات الأكسدة والإختزال بأنه الوزن الذي يعطي أو يأخذ واحد مول من الإلكترونات بصورة مباشرة. ويمكن حساب الوزن المكافئ كالتالي: الوزن المكافئ = (الوزن الجزيئي / (التغير في عدد الأكسدة × عدد الذرات التي شملها التغير))  
أمثلة:



التغيير في رقم الأكسدة  $5 - 2 = 3$  وعدد الذرات التي شملها التغيير = 1 الوزن المكافئ لبرمنغنات البوتاسيوم في

الوسط الحامضي = الوزن الجزيئي / 3



$$\text{Eq. w of SnCl}_2 = \frac{\text{SnCl}_2}{2}$$

$$\text{Eq. w of FeCl}_3 = \frac{\text{FeCl}_3}{1}$$

$$\text{للملح في حالته الاعتيادية} = \frac{\text{FeCl}_3}{3}$$

### أمثلة واجب:

- (1) خفف 12.5 مل من محلول ما الى 500 مل وكانت مولارية هذا المحلول هو 0.125 ماهي مولارية المحلول الاصيلي ؟
- (2) ماعيارية محلول حجمه 500 مل من هيدروكسيد الصوديوم يحتوي 20 غم من القاعدة ؟
- (3) احسب النسبة الوزنية لمحلول حضر باذابة 5غم من نترات الفضة في 100مل من الماء علما ان كثافة الماء تساوي 1غم/سم<sup>3</sup>؟
- (4) اذا كانت نسبة الوزن الى الحجم لمحلول الكلوكوز مساوية 5% فما عدد غرامات الكلوكوز المذابة منه في لتر ؟
- (5) ماعيارية حامض الهيدروكلوريك الذي يحتوي اللتر من محلوله على 37.413 غم من غاز كلوريد الهيدروجين ؟
- (6) محلول يحتوي 3.30 غم من ( M. Wt. = 286 )  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  في 15 مل ماهي عيارية ومولارية المحلول؟
- (7) حضر محلولاً قياسياً لنترات الفضة وزنه الفورمالي 169 غم / مول باذابة 24.15 غم من المادة الصلبة النقية في لترين من المحلول . ما التركيز العياري لهذا المحلول ؟

### أدلة التعادل

تعرف أدلة التعادل بأنها عبارة عن مركبات عضوية ضعيفة التآين تسلك في المحلول سلوك الحوامض أو القواعد وتعتمد ألوانها على الرقم الهيدروجيني للمحلول ويعتمد هذا التغير على ثابت التآين للدليل وتنقسم الأدلة إلى:

- 1- **البسيط Simple Indicator** يتكون الدليل البسيط من مادة واحدة يتغير لونها في مجال محدد من الرقم الهيدروجيني . ومن الأمثلة على الأدلة البسيطة: دليل الميثيل البرتقالي ولونه أصفر في الوسط القاعدي وأحمر في الوسط الحامضي ودليل الفينول فيثالين ولونه أحمر في الوسط القاعدي وعديم اللون في الوسط الحامضي
- 2- **المستور Screened Indicator** هو عبارة عن دليل بسيط مضافاً إليه صبغة ما تجعل التغير في اللون أكثر وضوحاً عند نقطة التكافؤ. ومن الأمثلة على الأدلة المستورة: دليل الميثيل البرتقالي المستور ويتكون من إضافة سيانول الزايلين إلى الميثيل البرتقالي ويتغير لونه من الأخضر في الوسط القاعدي إلى رمادي في الوسط الحامضي .
- 3- **المختلط Mixed Indicator** وهو عبارة عن مزيج من الأدلة التي لها ثابت تفكك متقارب جداً مع بعضها البعض لذلك يتغير لونها في مدى ضيق من الرقم الهيدروجيني. ومن الأمثلة على هذا النوع من الأدلة الدليل المكون من البروموثيمول الأزرق والفينول الأحمر وله لون بنفسجي في الوسط القاعدي ولون أصفر في الوسط الحامضي والدليل المكون من الثيمول فيثالين والفينول فيثالين وله لون بنفسجي في الوسط القاعدي وعديم اللون في الوسط الحامضي .





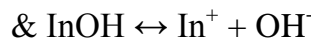
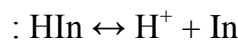
4- العام Universal Indicator ويتكون الدليل العام من عدة أدلة بنسب معينة ويستخدم في مدى واسع من الرقم الهيدروجيني ، ولا يستخدم هذا النوع من الأدلة في المعايرات نظراً لأنه يعطي قيمة تقريبية للرقم الهيدروجيني

## المحاضرة الرابعة

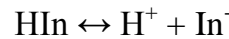
### نظريات عمل الدليل Theories of Indicator Behavior

#### 1- النظرية الأيونية Ionic Theory

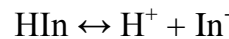
في هذه النظرية يتم اعتبار الدليل حامض أو قاعدة ضعيفة يكون لونها في حالتها المتأينة مختلفاً عن لونها في حالتها غير المتأينة . فإذا رمزنا للدليل في الحالة غير المتأينة بالرمز HIn للدليل الحامضي وبالرمز InOH للدليل القاعدي يكون الاتزان الأيوني الممكن حدوثه في المحاليل المائية لهذه الأدلة كالتالي:



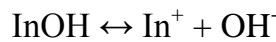
مثال دليل الفينول فيثالين وهو عبارة عن حامض عضوي ضعيف يتأين إلى:



في الوسط القاعدي أحمر في الوسط الحامضي عديم اللون إذا أضيف إلى حامض فإن التفاعل يسير إلى اليسار ويكون اللون عديم اللون وهو دليل ذو لون واحد. دليل دوار الشمس وهو دليل حامضي ويتأين وفق المعادلة التالية:



في الوسط القاعدي أزرق في الوسط الحامضي أحمر وهذا الدليل ذو لونين أزرق في الوسط القاعدي وأحمر في الوسط الحامضي . دليل الميثيل البرتقالي وهو دليل قاعدي يتأين وفق المعادلة التالية:



في الوسط الحامضي أحمر في الوسط القاعدي أصفر.

#### 2- النظرية الكروموفورية The Chromophoric Theory

تنص هذه النظرية على أن التغيير في لون الدليل يكون نتيجة لتغيير في تركيب جزيئاته وإعادة ترتيب الروابط بين الذرات في جزيء الدليل .

#### 3- النظرية الأيونية الكروموفورية Ionic – Chromophoric Theory

في هذه النظرية يحدث تغيير في لون الدليل نتيجة لتغيير في تركيب جزيئات الدليل عند إضافة حامض أو قاعدة أي نتيجة لتغيير الرقم الهيدروجيني:.

#### المدى الهيدروجيني للدليل

يعرف المدى الهيدروجيني للدليل بأنه المجال من الرقم الهيدروجيني الذي يتغير فيه لون الدليل عند نقطة التعادل تختلف قيمة الرقم الهيدروجيني باختلاف نوع المحاليل الداخلة في المعايرة ولذلك يتوقف اختيار الدليل المناسب حسب التفاعل.

الدليل	مدى الدليل	اللون في وسط حمض	اللون في وسط قاعدي
الميثيل الأصفر Methyl yellow	2.9 – 4.0	أحمر	أصفر
الميثيل البرتقالي Methyl orange	3.1 – 4.4	أحمر	أصفر برتقالي
الفينول الأحمر Phenol red	6.8 – 8.4	أصفر	أحمر
الفينولفتالين Phenolphthalein	8.3 – 10.0	عديم اللون	أحمر وردي
كريسول أحمر Cresol red	7.2 – 8.8	أصفر	أحمر

## مبادئ التحليل الوزني

وهي الطرائق التي تعزل فيها مادة معلومة التركيب الكيميائي بصورة نقية تامة وتوزن بميزان تحليلي حساس، وهي ذات أهمية كبيرة استندت إليها معظم الحقائق الأساسية في الكيمياء كقوانين الاتحاد الكيميائي المعروفة واكتشاف التركيب الكيميائي للمركبات الطبيعية والمحضرة ورغم احتياجها الى وقت طويل فأنها مازالت يعول عليها في تعيين الاوزان الذرية للعناصر والجزئية للمركبات .

وتقترب دقة هذه الطرائق من (0.01- 0.02) % وقد تطورت حساسية وانتقائية هذه الطرائق باستخدام المرسبات العضوية.

وتتضمن الطريقة الوزنية الخطوات التالية :-

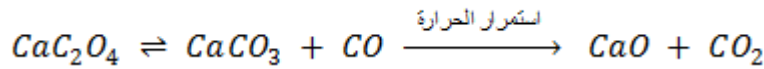
- 1- وزن العينة المراد تقدير المكون ( المحلل ) لها.
- 2- اضافة العامل المرسب لترسيب المادة المحللة في ظروف الترسيب الفضلى.
- 3- فصل الراسب عن الراشح بطريقة الترشيح بعد التأكد من تمام الترسيب.
- 4- غسل الراسب بمحلول غسل مناسب.
- 5- التخلص من ورقة الترشيح ( نوع عديمة الرماد ) عن طريق الحرق.
- 6- وزن الراسب المستحصل بعد عملية الحرق واجراء الحسابات.

تقسم الطرائق الوزنية الى ثلاث طرائق :-

### 1- طريقة الانحلال او التطاير *Volatilization methods*

#### أ- انحلال المواد الصلبة في درجات حرارة عالية

وتتضمن انحلال مادة ما بالحرارة لتعطي مواد معلومة الصيغة الكيميائية قابلة للوزن بسهولة مثل اوكزالات الكالسيوم

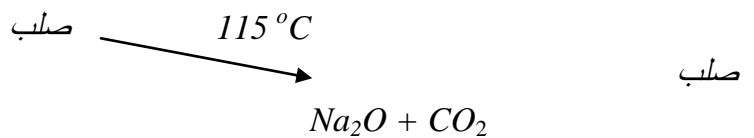
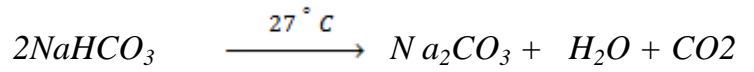
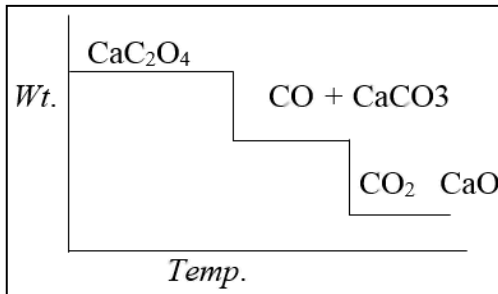


يمكن تشبيه التفاعل بعلاقة بيانية ما بين الوزن ودرجة الحرارة

#### ب- امتصاص النواتج الغازية

تعتمد هذه الطريقة على امتصاص النواتج الغازية نتيجة لانحلال مادة محللة حرارياً من خلال مقارنة المادة الماصة للنواتج الغازية قبل وبعد الامتصاص يعرف وزن المادة الممتصة.

مثال: - عند تسخين بيكربونات الصوديوم في 27°م نحصل على كاربونات الصوديوم ونواتج غازية من الماء و CO<sub>2</sub> كما في المعادلة: -



يمرر هذا المزيج الناتج من التحلل على انبوبة جافة وموزونة بدقة تحتوي على Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> بلكورات المغنيسيوم اللامائية التي تمتص الماء ثم على انبوبة جافة وموزونة بدقة تحتوي على السكارت *Scart* وهي عبارة عن الياف من الاسيست مشبعة بهيدروكسيد الصوديوم والتي تمتص CO<sub>2</sub> .

### 2- طرائق العزل *Isolation methods*

في هذه الطريقة تعزل مكونة معينة من المادة المحللة في حالة حرة ونقية ترشح وتغسل وتحرق ثم تبرد وتوزن بميزان حساس.

**مثال:** - عند تعيين الذهب في سبيكة مائة بالنحاس تذوب السبيكة أولاً بالماء الملكي وتختزل ايونات الذهب الى عنصر الذهب الذي يترسب من المحلول. يرشح المحلول بفعل الراسب "الذهب" ثم يحرق في بودقة خزفية داخل فرن حراري يبرد ثم يوزن.

$$\frac{\text{النسبة المئوية للذهب في السبيكة}}{\text{وزن السبيكة}} = 100 \times \text{وزن الذهب}$$

وقد تتضمن طرائق العزل الكهربائي كما في المثال اعلاه حيث يترسب الفلز على سطح قطب موزون سلفاً ومن الفرق بين الوزنين يمكن معرفة وزن الفلز المترسب.

### 3- الطرائق الترسيبية الوزنية Gravimetric precipitation method

وتتضمن هذه الطريقة اجراء التفاعل بين العامل المرسب والمادة المحللة يؤدي الى تكوين راسب له صيغة كيميائية معروفة وكمية الراسب قابلة للوزن وله صفات خاصة.

وهناك نوعان من طرائق الترسيب:

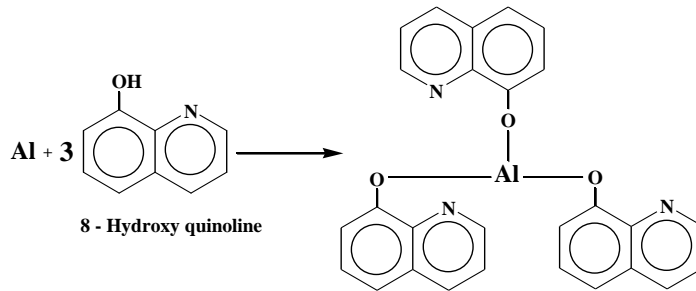
#### اولاً - طرائق الترسيب التي تعتمد على التفاعلات الكهروكيميائية

حيث يتم فيها ترسيب الفلزات في الخلية الكهربائية على قطب الكاثود والطريقة تمتاز بعدم حاجتها الى عمليات ترشيح ولا يوجد فيها تلوث وللحصول على راسب متماسك يجب ان تجري عملية الترسيب بصورة بطيئة ومنتظمة. حيث تعتمد على الصفة الكهربائية الفيزيائية للمواد وكذلك يمكن استخدامها في التحليل النوعي.

إن الحسابات المستخدمة في هذا النوع من التحليل تعتمد على بعض المدلولات الفيزيائية والكيميائية مثل شدة التيار والجهد والمقاومة وفعالية - أو تركيز - المواد المراد تحليلها. ومن الممكن السيطرة على التفاعلات الكهروكيميائية وبالتالي على عمليات الترسيب الكهربائي بالاستعانة بقانون اوم وقانون فاراداي للتحليل الكهربائي.

#### ثانياً - طرائق الترسيب التي تعتمد على التفاعلات الكيميائية

وهي أكثر الطرائق شيوعاً في التحليل الوزني وتعتمد بالأساس على الذوبانية وحاصل الاذابة  $K_{sp}$  وامكانية تكوين املاح شحيحة الذوبان نتيجة حدوث تفاعلات كيميائية عادة. وهناك تستخدم غالباً المرسبات العضوية وهذه المركبات لها وزن جزيئي كبير بحيث ان كمية صغيرة من الايون الفلزي يمكن ان تنتج كمية كبيرة من الراسب مقارنة بالمرسبات اللاعضوية. يجب معرفة المرسب العضوي النموذجي الذي يتميز بالخصوصية أي خاصاً لذلك الايون واغلبية الكواشف ترسب طائفة كبيرة من الايونات في نفس الوقت.



## المحاضرة الخامسة

### صفات الرواسب المستخدمة في التحليل الوزني Properties of Precipitates used in Gravimetric Analysis

#### 1- التركيب الكيميائي Chemical Structure

يجب ان تكون الصيغة الكيميائية للراسب معروفة وثابتة خلال عملية الترسيب والحرق لكي يمكن اجراء الحسابات بشكل واضح ومعروف.

مثلاً // اوكلات الكالسيوم يكون ثابتاً عند حدود حرارية معينة ثم يتحول الى  $\text{CaCO}_3$  ثم بالحرق يتحول الى  $\text{CaO}$





وإذا أردنا حساب نسبة الكالسيوم الموجود في كل صيغة من هذه الصيغ فلا بد ان نضرب الوزن الناتج في نسبة الكالسيوم مقسومة على الصيغة الجزيئية:

$$\text{Ca in CaC}_2\text{O}_4 = \frac{\text{wt of Ca}}{\text{wt of Ca C}_2\text{O}_4} \times 100$$

$$\text{Ca in CaCO}_3 = \frac{\text{wt of Ca}}{\text{wt of CaCO}_3} \times 100$$

- 2- **الذوبانية:** يجب ان يكون الراسب قليل الذوبان جداً بحيث يمكن اتمام الترسيب واجراء عمليات الترشيح والغسل بحيث لا يتجاوز فقدان من الراسب عن  $10^{-5}$  -  $10^{-6}$ .
- 3- **التكوين البلوري:** يفضل الرواسب ذات التكوين البلوري الكبير بحيث يمكن ترشيح الراسب بسرعة ودون ان تمر دقائقه من خلال ورقة الترشيح.
- 4- **النقاوة:** كلما كانت الرواسب نقية وخالية من وجود الشوائب كانت النتائج افضل ويمكن زيادة نقاوة الراسب بعمليات الغسل والهضم ومنع حدوث الترسيب المصاحب وذلك اما بتغيير الـ pH او اضافة مادة حاجبة لها القابلية على التفاعل مع الايونات الدخيلة.
- 5- **الثبات الحراري:** يجب ان يكون الراسب ثابتا في درجات الحرارة التي يعمل بها أي لا يتأثر بأوكسجين الهواء الجوي ولا يمتص الرطوبة او  $\text{CO}_2$ .
- 6- يفضل ان يكون الراسب ذو وزن كبير مقارنة بوزن المادة المراد تعيينها وهذا ما يتوفر في المرسبات العضوية. ان هذا يقلل الاخطاء الناتجة عن فقدان الوزن.
- 7- يفضل العامل المرسب ذو النوعية او التخصصية العالية أي مرسب له انتقائية لنوع معين من الايونات كما في حالة DMG الذي يرسب ايوني البلاديوم والنيكل اعتمادا على الفرق في قيمة pH.
- 8- كذلك يفضل ان يكون الراسب غير متميئ، ان هذه الصفات قد لا تتوفر جميعها في راسب معين ولكن يسعى المحلل الكيميائي الى توفير اكثر هذه الصفات في المرسب المختار.

### دقة الطرائق الوزنية

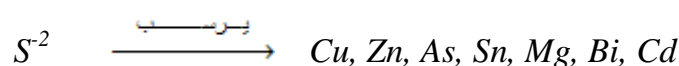
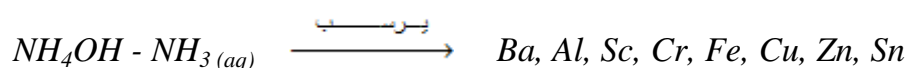
تعتبر الطرائق الوزنية اقل خصوصية من بعض الطرائق التحليلية الاخرى بسبب عدم خصوصية الكواشف المستخدمة كمرسبات حيث تعتبر هذه المرسبات انتقائية لنوع معين من الأيونات وبصورة عامة يمكن تطبيقها بنجاح عندما يكون تركيز المكون المطلوب ترسيبه اكثر من 1% ولا ينصح اجرائها عندما يكون اقل من 1% لأن هناك صعوبة في فصل كمية صغيرة من الراسب من حجم كبير نسبيا من المحلول الذي يحتوي على تراكيز عالية من المكونات الأخرى كما يوجد فقدان في الراسب بسبب الذوبانية و عملية الترشيح والتلوث .

### المرسبات Precipitation

تقسم المرسبات الى نوعين: -

#### 1- المرسبات اللاعضوية *Inorganic*

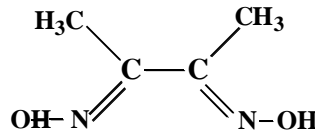
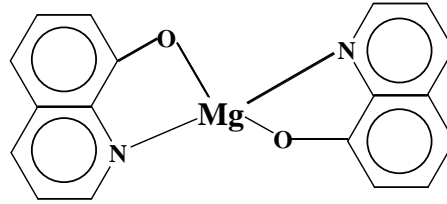
ان معظم المرسبات المستعملة في التحليل الوزني هي من النوع اللاعضوي مثل: الكبريتيدات والكبريتات والكرومات والهيدروكسيدات والفوسفات .... الخ  
ان هذه المركبات ليست ذات خصوصية أي انها ترسب مجموعة من الايونات في نفس الوقت.



ان عدم الخصوصية هذه تؤدي الى حدوث ظاهرة التداخلات التي تؤدي الى خطأ في النتائج ويجب التفكير بازالتها خلال استخدام عوامل الحجب. وينشأ فعالية معظم هذه المرسبات عن طريق تكوينها املاح شحيحة الذوبان او اكاسيد مائية مع المجاميع المراد تحليلها.

## 2- المرسبات العضوية Organic

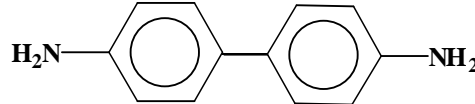
هي مركبات عضوية لها القابلية على تكوين معقدات مخلبية ناتجة عن اواصر تناسقية بين الايون الفلزي والمرسب العضوي مما يؤدي الى تكوين مركب حلقي يسمى مركب حلقي مخلبي وهذا يتطلب وجود مجاميع فعالة في الكاشف العضوي. من الامثلة على الكواشف العضوية التي لها تطبيقات واسعة 8- هيدروكسي كوينولين الذي يتفاعل مع عدد كبير عن الايونات تصل الى 25 ايون لذلك فان انتقائية هذا الكاشف غير جيدة ويعتبر مرسب عام ومن أفضل الامثلة على تفاعل هذا الكاشف هو تفاعله مع Mg بنسبة 1:2. ويتم تحسين انتقائية هذا الكاشف من خلال التحكم في pH=10



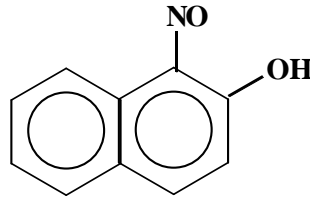
مثال آخر: داي ميثيل كلايوكسيم DMG

ويكون عالي الانتقائية فهو يرسب البلاديوم في وسط حامضي كما يرسب النيكل في وسط قاعدي بلون راسب احمر قاني ليعطي كشفا حساساً للنيلك.

مثال آخر للكواشف العضوية رباعي فنيل بورون صوديوم  $(C_6H_5)_4BNa^+$  بالوسط الحامضي للمحاليل المعدنية الباردة ويعتبر مرسب انتقائي لايون البوتاسيوم والامونيوم هذه الرواسب تصلح للتحليل الوزني وتعطي وزنا ثابتا بدرجة حرارة 100-105 °C ويمكن ان يتداخل معها الزئبق  $Hg^{+2}$  والبرليوم والسترونتيوم فقط والتي يمكن حجبها وحجزها بمعالجات اولية. امثلة اخرى // البنزولين



والفا نايتروسو بارا نفتالين



س // قارن بين المرسبات العضوية والمرسبات اللاعضوية؟

ج // تكون المرسبات العضوية الاكثر والافضل استخداما للأسباب التالية:

- 1- تكون ذات انتقائية عالية ويمكن زيادة انتقائيتها عن طريق استخدام عوامل الحجب او تثبيت pH المحلول.
- 2- تكون رواسب غير أيونية ولا تمتص الشوائب ويمكن غسلها بسهولة.
- 3- تجفيف الرواسب يتم فيها بسهولة عند درجة حرارة اقل من 100 درجة مئوية.
- 4- تعطي الكميات القليلة من الايون المترسب كميات كبيرة من الراسب بسبب زيادة الوزن الجزيئي ويؤدي ذلك الى تقليل الأخطاء التحليلية.
- 5 - الرواسب المتكونة ذات دقائق كبيرة تسمح بأجراء عملية الترشيح بسهولة.
- 6 - تقل تأثيرات التلوث.

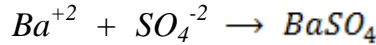
7 - بعض الكواشف الترسيبية اللاعضوية تسبب تكوين أملاح شحيحة الذوبان او اكاسيد مائية بحيث تكون الصيغة الوزنية عبارة عن الملح نفسه او الأوكسيد وبالتالي فقدان الخصوصية في معظم الكواشف اللاعضوية.

الصيغة الوزنية	الصيغة الترسيبية	المتداخلات	العنصر المراد تحليله	المرسب
$Fe_2O_3$	$Fe(OH)_3$	$Al, Cr, Co, Ni, Zn, Cu$	$Fe$	$NH_4OH$
$Ni(DMG)_2$		$Pd, Ni, Fe$	$Ni$	$DMG$

## المحاضرة السادسة

### التركيب الكيميائي للرواسب

عادة يكون الوزن النهائي هو ليس وزن المادة المراد تقديرها مثلا لحساب تركيز او وزن  $Ba^{+2}$  في عينة ما فإنه يترسب على هيئة كبريتات الباريوم:



ان هذا الراسب لايمثل الباريوم وانما وزن مركب يحتوي على الباريوم لذلك لايد من اجراء حسابات معينة للحصول على المادة المراد تقديرها. للحصول على الباريوم هناك تناسب كمي ما بين اوزان الصيغة (الاوزان الذرية او الجزيئية) ما بين الراسب والمادة المراد تقديرها مماثل لوزنهما فإذا كانت المادة المحللة M والمادة المترسبة MX فإن:

$$Wt \text{ of } M : Wt \text{ of } MX$$

$$F.wt \text{ } M : F.wt \text{ } MX$$

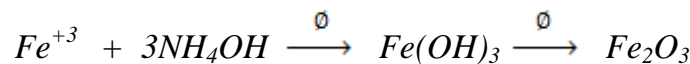
$$\frac{Wt \text{ of } M}{Wt \text{ of } MX} = \frac{F.wt \text{ } M}{F.wt \text{ } MX}$$

$$\Rightarrow Wt \text{ of } M = Wt \text{ of } MX \times \frac{F.wt \text{ } M}{F.wt \text{ } MX}$$

اي ان وزن المادة المحللة = وزن الراسب  $\times \frac{\text{الصيغة الوضعية للمادة المحللة}}{\text{الصيغة الوضعية للراسب}}$

$$\frac{\text{الصيغة الوضعية للمادة المحللة}}{\text{الصيغة الوضعية للراسب}} = \text{العامل الوزني}$$

يؤخذ وزن معين من النموذج ويذاب بمذيب مناسب ثم يضاف الكاشف المطلوب حيث يترسب الايون الفلزّي بالإضافة الى ايونات اخرى غير مرغوب فيها تسمى ((الصيغة/الترسيبية)) وعند ترشيح الراسب وغسله للتخلص من الشوائب يجري حرقه وتجفيفه بالدرجة الحرارية المطلوبة لحين الحصول على وزن ثابت ويوزن بميزان حساس تسمى ((الصيغة/الوزنية))  
فمثلاً // يرسب  $Fe^{+3}$  بالأمونيا نحصل على  $Fe(OH)_3$  وعند حرقه وتجفيفه يفقد الماء ويتحول الى  $Fe_2O_3$  حيث يوزن بهذه الطريقة:



هناك مواد تكون صيغتها الترسيبية هي نفسها الصيغة الوزنية فالباريوم يرسب بواسطة  $H_2SO_4$  المخفف على شكل  $BaSO_4$  ويرشح ويجفف وتحرق ورقة الترشيح وتبرد وتوزن على شكل  $BaSO_4$  ايضا لان تركيبه الكيميائي لايتغير نتيجة حرقه في درجات الحرارة العالية.



مثال // رسب المغنسيوم على هيئة  $MgNH_4PO_4$  ثم حرق الراسب ووزن على هيئة  $Mg_2P_2O_7$  الذي كان وزنه 0.02545 غم. احسب كمية المغنسيوم؟

$$\text{الجواب // وزن المغنسيوم} = \text{وزن الراسب} \times \frac{\text{الصيغة الوضعية للمغنسيوم}}{\text{الصيغة الوضعية للراسب}} \times 0.02545 = \frac{2 \times 24.3}{222.7} \times 0.0774 \text{ غم}$$

### العامل الوزني Gravimetric Factor

وهو عبارة عن معامل تحويل وزن المركب الى وزن العنصر المراد تقديره.

ت	المادة المراد تعيينها	المادة الموزونة ( الراسب )	العامل الوزني G.F.
1	$BiCl_3$	$Bi_2O_3$	$\frac{\text{الوزن الجزيئي} \times 2}{BiCl_3} / \frac{\text{الوزن الجزيئي} \times 2}{Bi_2O_3}$
2	$P_2O_5$	$Mg_2P_2O_7$	$\frac{\text{الوزن الجزيئي} \times 2}{P_2O_5} / \frac{\text{الوزن الجزيئي} \times 2}{Mg_2P_2O_7}$
3	$K_3PO_4$	$K_2PtCl_6$	$\frac{\text{الوزن الجزيئي} \times 2}{K_3PO_4} / \frac{\text{الوزن الجزيئي} \times 3}{K_2PtCl_6}$
4	$MgI_2$	$AgI$	$\frac{\text{الوزن الجزيئي} \times 2}{MgI_2} / \frac{\text{الوزن الجزيئي} \times 2}{AgI}$

وإذا كان المطلوب معرفة النسبة المئوية لمادة ما :

$$\text{النسبة المئوية للمادة} = \frac{\text{وزن المادة المراد تقديرها}}{\text{وزن النموذج}} \times 100$$

$$= \frac{\text{وزن المادة الموزونة} \times \text{العامل الوزني}}{\text{وزن النموذج}} \times 100$$

مثال / عند تحليل عينة وزنها 1.5 g تحتوي على الكلوريد أضيف إليها محلول  $AgNO_3$  فتكون راسب  $AgCl$  وزنه 0.9214 g ، ماهي النسبة المئوية للكلوريد في النموذج ؟

$$\text{الحل / النسبة المئوية للكلوريد} = \frac{\text{وزن المادة المراد تقديرها}}{\text{وزن النموذج}} \times 100$$

$$= \frac{\text{وزن المادة الموزونة} \times \text{العامل الوزني}}{\text{وزن النموذج}} \times 100$$

$$= 100 \times \frac{\frac{35.46}{143.34} \times 0.9214}{1.5} = 15.20\%$$

امثلة واجب

1/ اوجد العامل الوزني للحديد في (1  $Fe_2O_3$  ، 2  $FeS$  ، 3  $Fe_3O_4$ )؟

2 / اوجد العامل الوزني لإيجاد كمية Zn من وزن  $Zn_2P_2O_7$ ؟



- 3/ ماهي النسبة المئوية للفسفور الموجودة في عينة وزنها 0.68 g ثم رسب على هيئة  $MgNH_4PO_4$  واحرق إلى  $Mg_2P_2O_7$  الذي كان وزنه 0.453 g؟
- 4/ نموذج وزنه 1 غم يحوي  $CaCO_3$  تم حرقه بحيث تحرر جميع  $CO_2$  من النموذج اذا كان الوزن المتبقي من النموذج بعد الحرق هو 0.560 غم فما هي النسبة المئوية لكاربونات الكالسيوم في النموذج؟
- 5/ نموذج من كلوريد الصوديوم غير النقي اذيب في الماء ورسب الكلوريد بمحلول نترات الفضة معطيا غراما واحدا من كلوريد الفضة فما هو وزن الكلور في النموذج؟
- 6/ نموذج من  $Fe_3O_4$  غير النقي وزنه 0.5 تم تحويله بالتفاعل الكيميائي الى  $Fe_2O_3$  وزنه 0.4110 غم ماهي النسبة المئوية لـ  $Fe_3O_4$ ؟

### التكوين البلوري للرواسب

ان التكوين البلوري وحجم الدقائق يعد أحد الصفات الاساسية التي تُراعى عند اجراء التحليل الكمي الوزني وكلما كان حجم الدقائق أكبر كلما كانت عملية الترشيح أفضل لكونها سهلة وسريعة والخسارة في وزن الراسب نتيجة عملية الترشيح تكون قليلة.

### التحكم بحجم الدقائق ونموها

ان حجم الدقائق من الناحية العلمية يمكن التحكم به من دراسة الظروف او شروط عملية الترسيب ولقد لوحظ ان هناك عوامل مؤثرة كثيرة منها:

- 1- درجة الحرارة
- 2- سرعة مزج الكواشف
- 3- تركيز الكواشف
- 4- ذوبانية او عدم ذوبانية الرواسب في محيط الترسيب.

هناك فترة ما بين اضافة المواد المتفاعلة وظهور الرواسب تسمى فترة الحث وتتأثر هذه الفترة بعدة عوامل منها:

- 1- طبيعة الراسب المتكون مثلاً تكون في حالة  $BaSO_4$  قصيرة و  $AgCl$  طويلة.
- 2- حالة فوق الاشباع. تلعب دورا هاما في طول فترة الحث وبالتالي في حجم الدقائق المتكونة وقد استطاع العالم فون فايمرن *Von wrimern* ان يستنتج ما يلي:

$$V \propto \frac{Q - S}{S}$$

$V$  سرعة الترسيب الابتدائي  
 $Q$  التركيز الأني للمذيب (عند عملية الترسيب)  
 $S$  الذوبانية  
 $(Q - S)$  حالة فوق الاشباع عند بدا عملية الترسيب.

وتكون العلاقة  $\frac{Q-S}{S}$  صحيحة وقابلة للتطبيق فقط عندما تكون  $Q > S$   
 عندما تكون  $Q$  اقل من  $S$  لا يحصل ترسيب في هذه المنطقة لانها منطقة غير مشبعة.

1- عندما تكون  $Q$  مساوية لـ  $S$  لا يظهر راسب ايضا.

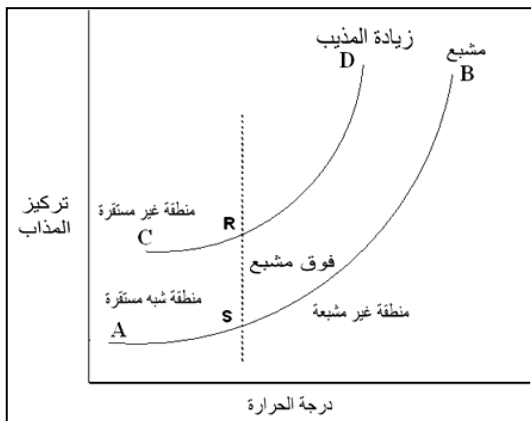
2- عندما تكون  $Q$  أكبر من  $S$  سيكون المحلول في حالة استعداد لتكوين الراسب ( $Q$  أصغر من  $R$ ).

3- يمكن الاستمرار بزيادة  $Q$  (بإضافة محاليل) حتى تكون  $Q$  أكبر من  $R$  في المنطقة غير المستقرة وفي هذه المنطقة يحصل ترسيب ذاتي ويستقر هذا الراسب حتى تكون  $Q = S$ . ان حالة فوق الاشباع النسبي تزول بعد فترة قصيرة وذلك بتكوين

الراسب. ان حجم الدقيقة للراسب تتناسب عكسيا مع معدل حالة فوق الاشباع النسبي بعد أي اضافة للكاشف. أي كلما كان  $\frac{Q-S}{S}$

كبيرا كان الراسب يميل الى ان يكون غرويا وكلما كان صغيرا فان الراسب يميل ان يكون بلوريا.

### ميكانيكية (حركية) تكوين الراسب







ان تأثير حالة فوق الاشباع النسبي على حجم الدقيقة يُمكن ان يُوضح بافتراض طريقتين لحركيات تكوين الراسب هي:

## 1- تكوين النواة Nucleation

### 2- نمو الدقيقة practecul

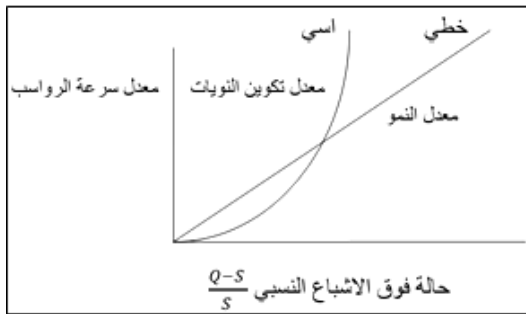
ان الذي يحدد حجم الدقيقة هو أي طريقتين يكون سائدا من الاخر ان عملية تكوين النواة هي عملية الاتحاد الاولى للأيونات او الجزيئات (4-5 نويات) بتكوين طور ثابت. يمكن ان يظهر ترسيب اضافي اما بتكوين نوية جديدة او ترسيب عدد اخر من النويات على النوية الاولى.

ان معدل تكوين النوية يزداد اسيا مع حالة فوق الاشباع النسبي بينما معدل نمو الدقيقة يظهر علاقة خطية.

$$\text{Rate of Nucleation } K_1 = \left( \frac{Q-S}{S} \right)^n$$

$$\text{Rate of growth } K_2 = \left( \frac{Q-S}{S} \right)$$

عادة يكون  $K_1 < K_2$  عندما تكون حالة فوق الاشباع النسبي قليل فان النمو هو السائد.



يجب ان تبقى  $\frac{Q-S}{S}$  اصغر ما يمكن ويمكن جعل Q صغيرة من خلال

استخدام محاليل مخففة او عن طريق زيادة الذوبانية S من خلال التسخين او

تغيير حامضية المحلول والتحرك المستمر لغرض تجنب مراكز فوق اشباع موضعية عالية مع ملاحظة ان ذوبانية الدقائق تختلف من مادة الى اخرى فمثلاً ذوبانية الدقائق الصغيرة من  $BaSO_4$  هي اكبر الف مرة من ذوبانية الدقائق الكبيرة لنفس الجزيئة بينما

لايوجد فرق يذكر لذوبانية الدقائق الصغيرة والكبيرة من  $AgCl$  تحت نفس الشروط هذا الاختلاف في قيمة  $\frac{Q-S}{S}$  يعني ان عدد

النوى المتوقع حصولها عند ترسيب  $AgCl$  هو اكبر من النوى المتوقع حصولها عند ترسيب  $BaSO_4$ .

## الحالة الغروية Colloidal State

يحدث احيانا عدم ظهور الرواسب في العمليات الترسيبية على الرغم من كون تراكيز المواد المتفاعلة اكبر من حاصل الاذابة للمادة الناتجة، وعند امرار حزمة ضوئية في ذلك المحلول والنظر اليه عموديا على مسار الحزمة يوضح وجود تشتت في هذه الحزمة بسبب انكسارها على سطح كتلة جسيمات عالقة في المحلول تدعى هذه الظاهرة (ظاهرة تندل) *Tyndell effect* ان هذا ناتج عن وجود جسيمات عالقة لا تستقر في قاع الاناء لها اقطار  $10^{-5}$  -  $10^{-7}$  cm تتميز بالصفات التالية (صفات العالق الغروية):

- 1- جسيمات العالق تكون صغيرة جدا قطرها  $10^{-5}$  -  $10^{-7}$  cm.
- 2- تتصف بوجود تأثير ظاهرة تندل.
- 3- تتصف بوجود الحركة البراونية وهي ناتجة عن اصطدامات بقوة غير متساوية وسريعة ومستمرة بين جزيئات المذاب والمذيب.
- 4- تمتلك مساحات سطحية كبيرة نسبيا بالمقارنة مع الراسب البلوري.
- 5- لها القابلية على التخثر او التكتل بشكل سريع مما يسهل ترسيبها وهذه العملية تتم بمساعدة التسخين والتحرك او اضافة مادة الكتروليتية حيث ان الجسيمات المتخثرة تتميز بـ:
  - 1- اتصالها ببعضها بغير نظام معين (عشوائي).
  - 2- ان الطور الصلب يكون بشكل غير بلوري.
  - 3- كثافتها اقل من الطور البلوري.
  - 4- ذات طبيعة مسامية تؤدي الى احتواء هذه التكتلات على كمية من المذيب والايونات الدخيلة.

## تخثر العوالق Coagulation of colloids



ان تقليل قوة التناافر بين جسيمات المحلول العالق واقترباها من بعضها يؤدي الى نشوء حالة تجمع للرواسب تعرف (تخثر الرواسب) ان هذه التجمعات تكون بشكل غير منتظم مما يعني حدوث اقتراب والتصاق في نقاط التماس فقط مما يعطي مساحة سطحية كبيرة وبشكل غير منتظم وكثافة عالية ويتم ذلك عن طريق زيادة درجة الحرارة للمحيط والتي تزيل شحنة الطبقة الممتزة ونقصان في عدد الايونات الكلية الممتزة والتي اثبتت التجارب ان التسخين لفترة قصيرة مع التحريك يكفي لتخثر عدد من هذه الرواسب وكذلك يمكن عن طريق اضافة مادة الكتروليتية والذي يؤدي الى تقليل الشحنة الفعالة في الطبقة المزدوجة مما يساعد على التصاق الجسيمات ببعضها. ان الراسب الذي يتكون بهذه الطريقة يكون على نوعين: -

- 1- راسب يحتوي على كمية كبيرة من الماء ((Jel)) مثل  $Al(OH)_3$ ,  $Fe(OH)_3$  من خواصها انها لا تفقد الماء الا بدرجات الحرارة العالية وتتميه في درجة حرارة الغرفة في جو مفتوح لذا لا بد من ان نضعها داخل المجفف *Disceater*.
- 2- راسب يحتوي على كمية قليلة من الماء ((Sol)) مثل  $HgCl$ ,  $CuS$  من خواصه انه يفقد الماء بسهولة عند تجفيفه بدرجة 110 درجة مئوية والمواد الناتجة ليست متميئة.

ان غسل التجمعات الغروية يؤدي الى حدوث الشبغرة (شبه غروي) مثلا راسب  $AgCl$  يحتوي على كمية قليلة من المذيب يسمى العالق المائي ويسمى هذا النوع من الراسب ((Sol)) وإذا تم غسل الراسب بالماء فان ماء الغسيل النازل يكون صافيا في البداية ولكن عند الاستمرار في غسل الرواسب بسبب تحول الدقائق الكبيرة المتخثرة الى دقائق صغيرة عالقة مرة اخرى لذا في هذه الحالة لا يجوز غسل الرواسب بالماء المقطر وانما يستخدم الكتروليت مناسب.

## المحاضرة السابعة

### تلوث الراسب

ان عملية الترسيب تؤدي الى حدوث تلوث في الراسب عن طريق الترسيب حيث يحدث ترسيب مشترك الذي يؤدي الى ترسيب ايونات ملوثة غريبة مع الايونات المراد ترسيبها او تمتاز على سطح الراسب، وعادة يحصل التلوث لأيونات تكون اساساً دائبة في المحلول الاصيلي (المحلول الام) او قد يحصل التلوث بسبب راسب حاصل اذابتها مقارب او مطابق لحاصل ذوبان الراسب الاصيلي.

ان وجود مرسب انتقائي لعنصر ما امر نادر الوجود لذا فان معظم المرسبات ليست انتقائية وبالتالي فان عمليات التلوث واردة والتي منها :-

### اولاً: التلوث عن طريق الترسيب التلقائي في الايونات الدخيلة

عند ترسيب ايون الكلوريد على هيئة كلوريد الفضة وبوجود ايونات اخرى مثل  $Br^-$ ,  $I^-$  في المحلول الاصيلي حيث ان حاصل اذابتها أصغر من حاصل الاذابة لكلوريد الفضة لذا نتوقع حدوث ترسيب لهذه الهاليدات على هيئة هاليدات الفضة ولا بد من معرفة مسبقة لمكونات المحلول عن طريق الكشف النوعي من ثم اجراء الفصل المسبق لأيونات الملوثة.

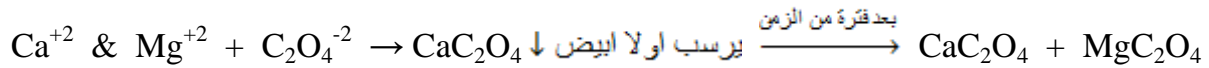
### ثانياً: التلوث عن طريق الترسيب المصاحب او المشارك

ترسيب ايونات مع الايونات الاصلية المراد ترسيبها بسبب اشتراكها في العامل المرسب وتوفر شروط الترسيب من pH او عند عدم توفر عوامل حجب لأيونات دخيلة او نسبة الامتزاز على سطح الراسب وخاصة الرواسب الغروية من انواعه: -

- أ- الترسيب المصاحب بسبب الامتزاز السطحي .
- ب- الترسيب المصاحب بسبب نشوء مراكز pH موضعية عالية .
- ج - الترسيب المصاحب بسبب الاكتناء وهو على انواع :-
  - 1- الاكتناء الميكانيكي .
  - 2- الاكتناء الامتزازي ( الامتزاز الداخلي )
  - 3- تكوين بلورات مختلطة .
  - 4- تكوين مركبات كيميائية .

### ثالثاً - الترسيب اللاحق

هو ترسيب ايونين او أكثر يرسيب كلا منهما الاخر بينهما فرق في زمن الترسيب أي اختلاف في سرعة الترسيب مثال: -



كما يرسب الزنك مع الكبريتيد وفلزات اخرى مثل الزئبق والنحاس. ولمنع حدوث مثل هذه التلوثات ينصح منع الترشيح بعد تمام الترسيب واجراء اذابة الراسب واجراء عمليات الهضم الخاصة بالراسب واعادة الترسيب.

**يختلف الترسيب اللاحق عن الترسيب المشارك او المصاحب بما يلي:-**

- 1- عملية ترك الراسب مع المحلول إلام (عملية الهضم) تزيد التلوث بسبب الترسيب اللاحق بينما تقلل التلوث بسبب الترسيب المصاحب.
- 2- عملية تحريك الراسب وتسخينه تزيد من التلوث اللاحق وتقلل من التلوث المصاحب.
- 3- نسبة التلوث بسبب الترسيب اللاحق هي أكبر عادة من تلك التي تحصل بسبب الترسيب المصاحب.

### تجنب التلوث وطرائق المعالجة

ان معالجة التلوثات تختلف حسب نوع التلوث حيث يمكن معالجة بعض الأنواع والحد من الأنواع الأخرى بينما لا يمكن ذلك للبعض الآخر إلا بطرائق الفصل المسبق للأيون الملوث وكما هو الحال في التلوث الناتج عن التكوين البلورات مختلطة او الترسيب التلقائي مثل  $\text{I}^-$  ،  $\text{Cl}^-$  يؤدي الى تلوث حتمي بـ  $\text{AgI}$  ،  $\text{AgCl}$  فلا بد من الفصل المسبق. يمكن التخلص او معالجة التلوث الناتج من وجود مراكز pH موضعية عالية في ترسيب الهيدروكسيد باستخدام محاليل منظمة او الترسيب من محاليل متجانسة كذلك يمكن التحكم في ظروف التجربة بما يؤدي الى تقليل الأخطاء الناتجة عن التلوث للامتزاز الداخلي كما في كبريتات الباريوم الملوثة بكلوريد الباريوم حيث يمكن ذلك عند إضافة  $\text{BaCl}_2$  الى حامض الكبريتيك وليس العكس مع الأخذ بنظر الاعتبار ان حدوث امتزاز الايونات الموجبة اذا حصل هو اكبر تلوث من الايونات السالبة.

### غسل الراسب Washing of precipitates

تلوث الراسب قد يكون أحيانا بايونات غريبة ذائبة في المحلول مما يؤدي الى مصاحبته للراسب بعد عملية الترشيح وان عملية الغسل تكون ضرورية لإزالة بقيه هذه الملوثات وكذلك الايونات الممتزة على سطح الراسب . ان ايونات الطبقة الممتزة تكون في حالة توازن حركي ديناميكي بينها وبين ايوناتها التي لازالت ذائبة في المحلول وان عملية الغسل تؤدي الى نشوء توازنات جديدة وبالتالي إزالة عدد من الايونات التي كانت في التوازن السابق وان عملية الغسل تكون على شكل دفعات وليست دفعة واحدة وذلك لنشوء توازنات جديدة في كل حالة غسل وحسب معادلة هنري :

$$K = \frac{C_S}{C_L} \text{ معادلة هنري}$$

$K$  كمية ثابتة  $C_S$  تركيز الايونات على السطح الماز  $C_L$  تركيز الايونات على سطح المحلول و تعتمد على طبيعة الراسب وكمية المادة الممتزة . اما اذا كانت عملية التلوث كبيرة فإنها تصبح معادلة فريندلش :

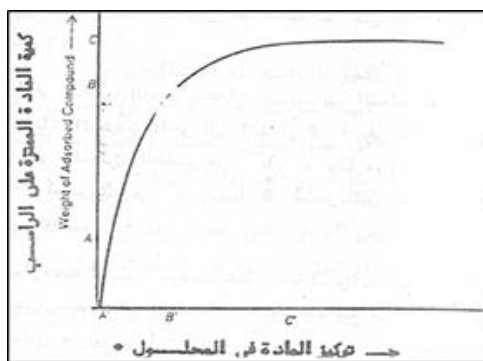
$$X = KC \frac{1}{n} \text{ معادلة فريندلش}$$

ويمكن توضيح العلاقة بين المادة الممتزة في محلول وكميتها الممتزة على سطح الراسب في محلول وكما يلي :

$$K = \frac{C_S}{(C_L)^{\frac{1}{n}}}$$

**يتضح ان :-**

- 1- كمية الامتزاز تزداد بشكل خطي عند زيادة تركيز المادة في المحلول (معادلة هنري) ثم عند زيادة التركيز أكثر من ذلك تصبح العلاقة غير خطية (فريندلش) حيث تكون اغلب مراكز الامتصاص مشغولة على سطح الراسب.
- 2- عند غسل الراسب بدفعات جديدة من محلول الغسل فان جزء من الايونات الممتزة تنتقل من سطح الراسب الى محلول الغسل حتى تنشأ حالة توازن جديدة .





- 3- ان عملية الغسل تصبح اقل كفاءة كلما نقصت كمية الايونات الممتزة دون ان يترسب الراسب وفي هذه الحالة يختلف شكل العلاقة البيانية ، أي ان الدفعات الأخيرة في محلول الغسل تكون اقل كفاءة من الدفعات الأولى للايونات الملوثة .
- 4- ينبغي ان تكون كمية محلول الغسل محدودة حيث تؤدي الزيادة الى فقدان كمية من الراسب بسبب الذوبانية بدلاً من ان تؤدي الى إزالة الايونات الملوثة .
- 5- ان محلول الغسل يكون على عدة دفعات بنفس الكمية بحيث لا يتلف ورقة الترشيح الحاوية على الراسب .
- ان كفاءة عملية الغسل تخضع للمعادلة التقريبية الآتية :-**

$$\frac{x_n}{x_0} = \left( \frac{u}{u + v} \right)^n$$

$x_n$  كمية الشوائب بعدد محدد  $n$  من الغسلات

$x_0$  كمية الشوائب قبل الغسل .

$u$  حجم محلول الغسل المتبقي مع الراسب ( مل ) .

$v$  حجم محلول الغسل. ولغرض الحصول على نتائج ايجابية فإن  $u$  اصغر ما يمكن و  $v$  كمية صغيرة لعدد  $n$  من الغسلات.

### اختيار محاليل الغسل

ان محاليل الغسل ينبغي ان تتوفر فيها مواصفات مهمة لأجل اعتبارها محاليل غسل مثالية وبصورة عامة الماء لا يستخدم محلول غسل لأنه يساعد على الحالة الغروية كما انه يؤدي الى خسارة كمية كبيرة نسبيا من الراسب بسبب الذوبانية اذا استخدم بدون ايون مشترك.

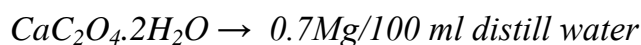
### شروط مثالية لمحاليل الغسل

- 1- ليس لها تأثير على ذوبانية الراسب ولكنها تساعد على إزالة المواد الغريبة .
- 2- لا يُعيد الراسب الى الحالة الغروية او شبه الغروية ولا يساعد على تشتيت دقائق الراسب المتكتلة بل يساعد على تبادل الايونات الغريبة التي يصعب إزالتها بالحرق بتحويلها الى ايونات على شكل مركبات متطايرة .
- 3- ان لا يكون مركبات متطايرة مع الراسب او مركبات ذائبة وإذا كان له تفاعل او تأثير كيميائي على الشوائب فيجب ان يكون ناتج التفاعل مركبات ذائبة او سهلة التطاير وليس العكس.
- 4- يجب ان يكون سهل التطاير في درجة حرارة التجفيف .
- 5- اذا كان الراشح يحتوي ايونات او يراد تحليل مكوناته فينبغي ان لا يؤثر محلول الغسل عليها.

### ومن المحاليل المستخدمة :

أ- محاليل تمنع إعادة الحالة الغروية : ان هذا النوع من المحاليل يحتوي على الكتروليت مناسب لأنواع الرواسب المستخدمة بحيث لا يتفاعل مع الراسب ولا يزيد من ذوبانيته ويجب ان يكون سهل التطاير، مثال محلول مخفف نترات الامونيوم لغسل الراسب  $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$  و 1% من حامض  $HNO_3$  لغسل راسب  $AgCl$  ان مثل هذه المحاليل يؤدي الى تكوين بلورات متلوثة على سطح الراسب الى مركبات متطايرة.

ب- محاليل تقلل الذوبانية للراسب : ان هذا النوع من المحاليل يفضل وجود ايون مشترك مع الراسب لتقليل ذوبانيته ويجب اختيار الايون المشترك بعناية لان الزيادة قد تؤدي الى تكوين معقدات ذائبة او قد يحصل امتزاز الايون المشترك في حالة الرواسب الغروية، فمثلا :



يستخدم او كزالات الامونيوم لغسل راسب او كزالات الكالسيوم كذلك يمكن تقليل الذوبانية عن طريق استخدام محاليل غسل عضوية مثال الايثانول لغسل كبريتات الرصاص .





ج- محاليل تمنع التحلل المائي لأملح الحوامض والقواعد الضعيفة : إذا كان الراسب ملح لحمض ضعيف او قاعدة ضعيفة هناك احتمال حصول تحلل مائي بحيث يكون الناتج قبل التحلل هو القاعدة والحامض المقابل لذلك يجب ان يكون محلول الغسل اذا كان ملح الحامض ضعيف محلول الغسل قاعدة ضعيفة وإذا كان الراسب قاعدة ضعيفة يجب ان يكون محلول الغسل حامض ضعيف . مثال :



يضاف الى محلول الغسل محلول مخفف من الامونيا في وسط قاعدي.

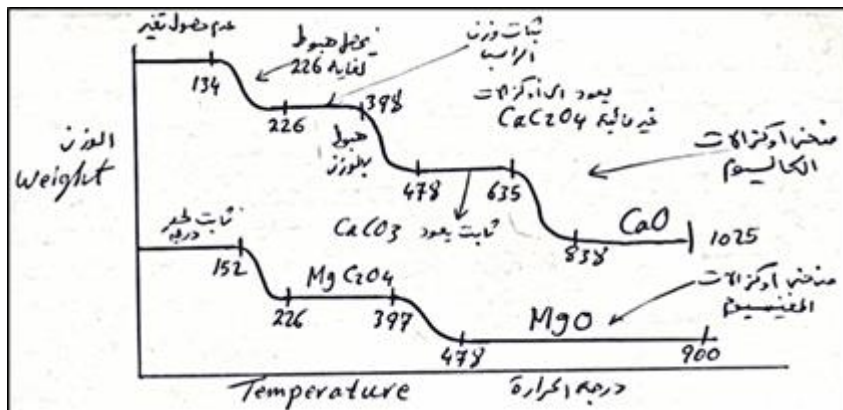
### حرق الراسب

ان الغرض الأساسي لحرق الراسب في التحليل الكمي الوزني هو تحويل صيغتها الترسيبية الى صيغة وزنية كما ان الرواسب تحتوي كميات غير معروفة من الماء وقبل وزن الراسب يجب التخلص من هذا الماء عن طريق تسخين الراسب او حرقه ودرجة التسخين او الحرق تعتمد على نوع وشكل تواجد الماء مع الراسب حيث يوجد الماء مع الرواسب على أربع أشكال هي :-

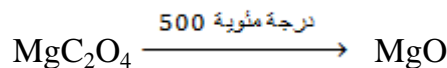
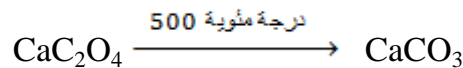
- 1- ماء ممتز : يتواجد على السطح الخارجي للراسب بكميات تعتمد على الرطوبة النسبية .
- 2- ماء مكنى : يتواجد في الفجوات الداخلية الموجودة ضمن البلورة ( الراسب ) .
- 3- ماء الامتزاز الداخلي : يُمتز خلال عملية النمو البلوري وتزداد كميته في الرواسب الجيلاتينية فمثلا  $Al(OH)_3$  هو في الواقع اوكسيد مائي  $Al_2O_3.XH_2O$  كمية الماء فيه غير معروفة .
- 4- ماء أساسي : موجود مع الراسب بسبب التميؤ او التبلور كما في راسب  $CaC_2O_4.H_2O$  نتخلص منه بالحرق .

س / قارن بين المنحني الحراري لكل من اوكزالات الكالسيوم و اوكزالات المغنسيوم ؟

يمكن توضيح الفرق بالشكل البياني التالي



الفرق بينهما ان اوكزالات المغنسيوم تتحول بالحرارة مباشرة الى  $MgO$  دون المرور بكاربونات المغنسيوم  $MgCO_3$  بينما اوكزالات الكالسيوم تتحول بالحرارة الى كاربونات الكالسيوم  $CaCO_3$ ، ففي درجة حرارة 500 درجة مئوية يوزن الكالسيوم على هيئة  $CaCO_3$  اما المغنسيوم يوزن على هيئة  $MgO$  وهذا هو الاختلاف بين اوكزالات كل من المغنسيوم والكالسيوم



### قواعد أساسية لترسيب وترشيح الرواسب

- 1) يجب ان يجري الترسيب من محلول مخفف تُحدد درجة تخفيفه بنوبانية الراسب وبالذقة المطلوبة في طريقة تحليله الخاص.
- 2) يجب ان يضاف عامل الترسيب ببطء الى محلول ساكن يحرك بقضيب زجاجي لدرجة كافية بثبات.
- 3) ترسيب المواد التي تكون بسهولة معلقة غروية بإضافة الالكتروليتات مثل أملاح الامونيوم للتأكد من حدوث تخثر الراسب.
- 4) يجب ان يهضم الراسب (ترك المحلول لفترة بهدوء مع المحلول الذي رسب منه تحت ظروف حرارية معينة) لفترة من الزمن ويفضل ان يجري ذلك في محلول حار يحرك بين فترة وأخرى ما لم نتوقع حدوث ترسيب لاحق لمواد أخرى شائبة وفي هذه الحالة يجب ان يرشح الراسب حالاً او خلال فترة لا يحدث فيها مثل هذا الترسيب اللاحق.



- (5) يجب ان يغسل الراسب حالاً بعد ان الترشيح بكميات قليلة من محلول غسيل يحتوي على تراكيز ملائمة من مادة الكتروليتية متطايرة مثل حامض الهيدروكلوريك او كلوريد الامونيوم وذلك للمواد ذات الطبيعة الغروية او غسل الراسب بالعامل المرسب، على ان يزال أي مكون في محلول الغسل غير المتطاير باستعمال محلول غسل اخر لا يؤثر في الراسب المغسول.
- (6) اذا اقتضت الضرورة يجب ان يعاد الترسيب وذلك لتنتقية الراسب من شوائبه.

## المحاضرة الثامنة

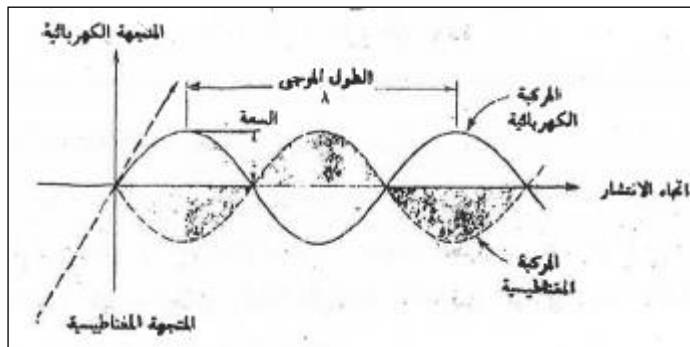
### التحليل الطيفي : المبادئ الاساسية

#### طبيعة الإشعاع الكهرومغناطيسي Nature of Electromagnetic Radiation

الأشعة الكهرومغناطيسية هي نوع من أنواع الطاقة التي تنتقل خلال الفراغ بسرعات فائقة، وتتخذ اشكالا متعددة كالضوء والحرارة المشعة والأشعة السينية والأشعة مافوق البنفسجية والأشعة ماتحت الحمراء والموجات المايكروية والموجات الراديوية. تناول الكثير من الباحثين الفيزيائيين البحث عن طبيعة الإشعاع. واطهرت ان له خصائص جسيمية (دقائقية) وموجية.

#### الخصائص الجسيمية (الدقائقية) Particle Properties

يتطلب فهم تفاعل الإشعاع الكهرومغناطيسي مع المادة تصور الإشعاع وكأنه من جسيمات أو حزم متميزة تدعى الفوتونات Photons أو الكمات Quanta لها طاقات محددة مكنمة وتنتقل في الفراغ بسرعة الضوء ( $3 \times 10^{10}$  سم/ثا) ومع ان هذه النظرية



وفقت في تفسير ظاهرة التأثير الكهروضوئي. فأنها فشلت في تفسير الخواص الأخرى للضوء منها الحيود diffraction والتداخل interference والاستقطاب polarization أن هذا التصور هو ما أعمده اينشتاين لتفسير الظاهرة الكهروضوئية.

#### الخصائص الموجية Wave Properties

افترض هايجين ان الإشعاع ينتشر على هيئة موجات مركزها مصدر الإشعاع وأنها تسير في جميع الاتجاهات

بسرعة تبلغ ( $3 \times 10^{10}$  سم/ثا) خلال الفراغ وان لموجة الشعاع مركبة كهربائية واخرى مغناطيسية والمركبتان تتذبذبان في مستويين متعامدين وعموديتان على اتجاه تولد الإشعاع. مما أدى الى تسمية الإشعاع بالإشعاع الكهرومغناطيسي. المركبة الكهربائية هي وحدها القادرة على التفاعل مع المادة وتبادل الطاقة معها في الاحوال الاعتيادية. لذلك فان المجال الكهربائي وحده هو المعني بالسلوك الموجي.

بينما ماكسويل يرى ان الموجات الضوئية تتكون من موجات كهربائية متغيرة تصاحبها موجات مغناطيسية متغيرة وان هاتين الموجتين متماثلتين بالطول الموجي.

عوما فان الموجة الضوئية او موجة الإشعاع تتكون من مجموعة من القمم والانخفاضات (القعر) المتتالية على امتداد مسار الموجة

#### الطيف الكهرومغناطيسي The Electromagnetic Spectrum

اوضحت الدراسات الطيفية ان الطيف الكهرومغناطيسي يشمل جميع أنواع الإشعاع ابتداءً من الأشعة الكونية (تمتلك طاقة عالية) الى أشعة التيار المتناوب (AC) ذات الطاقة الواطئة جدا" وهي الأشعة الراديوية. كما مبين في الجدول ادناه وانه طيف مستمر نتيجة التدرج والتداخل بين اطوال موجاته المختلفة مع بعضها بحيث انعدمت الحدود الفاصلة بين المناطق الطيفية التي يتكون منها واعتبرت هذه الحدود تقريبية. وهذه المناطق هي المحصورة بين اشعة كما ذات الطاقة العالية والامواج الراديوية ذات الطاقة الواطئة.



ان المنطقة المرئية التي تتحسسها العين البشرية تشغل حيزا صغيرا جدا فقط من الطيف الكهرومغناطيسي الكلي وتقع اطوال موجاته ما بين (400-800 nm) والاشعة مافوق البنفسجية التي يكون موقعها قبل النهاية البنفسجية للضوء المرئي (اقل من 400 nm) بينما منطقة ماتحت الحمراء التي تقع بعد النهاية الحمراء للضوء المرئي (اعلى من 800 nm). اضافة لإشعاع الضوء المرئي هنالك عدد اخر من انواع الاشعة غير المرئية لاتتحسسها العين البشرية الا بوسائل معينة. وهي لها نفس خصائص الاشعة المرئية من حيث لها طول موجي وتردد وطاقة وتنتقل بنفس سرعة الضوء.

نوع الاشعة	طول الموجة بالمتري M	التردد بالهيرتز Hz	الوحدات المستعملة
Cosmic Rays اشعة الكونية	$10^{-14}$	$10^{22}$	$A^{\circ}$
Gamma Rays اشعة كاما	$10^{-11}$	$10^{19}$	$A^{\circ}$
X - Rays اشعة اكس	$10^{-9}$	$10^{17}$	$A^{\circ}$
Far Ultraviolet الاشعة مافوق البنفسجية البعيدة	$10^{-7}$	$10^{15}$	nm
Near Ultraviolet الاشعة مافوق البنفسجية القريبة	$10^{-7}$	$10^{15}$	nm
Visible الاشعة المرئية	$10^{-6}$	$10^{14}$	nm
Near Infrared (IR) الاشعة ماتحت الحمراء القريبة	$10^{-5}$	$10^{13}$	$\bar{v} \text{ cm}^{-1}$
Far Infrared (IR) الاشعة ماتحت الحمراء البعيدة	$10^{-4}$	$10^{12}$	mm
Micro wave اشعة مايكروية	$10^{-3}$	$10^{11}$	Hz
Radar اشعة الرادار	$10^{-2}$	$10^{10}$	Hz
Television اشعة التلفزيون	$10^{-0}$	$10^8$	Hz
Nuclear Magnetic Resonance (NMR) الرنين النووي المغناطيسي	10	$10^7$	Hz
Radio الراديو	$10^2$	$10^6$	Hz
Alternating current AC التيار المتردد	$10^6$	$10^2$	Hz

### تأثر الإشعاع الكهرومغناطيسي مع المادة

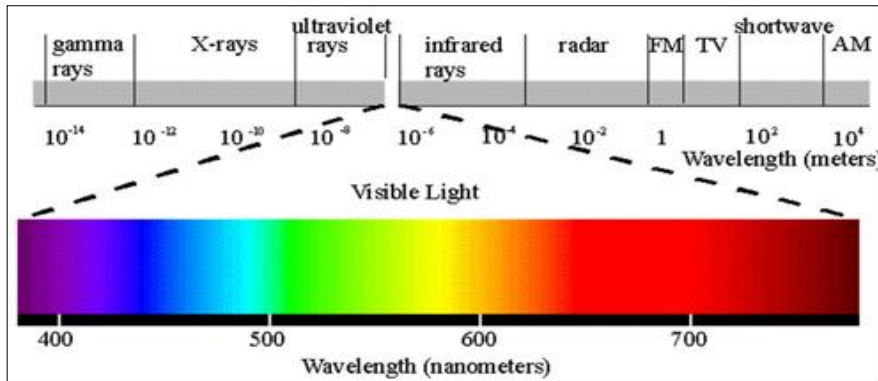
عند مفاعلة الإشعاع الكهرومغناطيسي مع المادة سيؤثر المجال الكهربائي للأشعة على ذرات ودقائق الوسط. وتعتمد طبيعة ونوعية التأثير على خصائص الوسط وربما تؤدي المفاعلة الى الامتصاص او الانبعاث او الاستطارة او الانعكاس او ان يعاني الإشعاع من تبدلات في اتجاهه او استقطابه. أجهزة مافوق البنفسجية UV وماتحت الحمراء IR وجهاز الامتصاص الذري A كلها تعمل على امتصاص الأشعة.

للأشعة المرئية وفوق البنفسجية طاقة يمكنها إحداث انتقالات في المستويات الاليكترونية للجزيئات، فعند مرور شعاع ذي طول موجي معين من هذه الأشعة في الجزيئة يحصل الامتصاص - تداخل بين المركبتين الكهربائيتين للمادة والشعاع - وقد لوحظ عملياً أن الجزيئة لا تمتص بنفس الدرجة لكل الأطوال الموجية بل إن هناك طول موجي معين يحصل عنده أعلى امتصاص يسمى الطول الموجي للامتصاص الأعظم ( $\lambda_{max}$ ) و يفسر ذلك بما يسمى ظاهرة الامتصاص الانتخابي "Selective absorption" وتؤدي هذه الظاهرة الى حصول أقصى انسجام وتداخل بين المركبتين الكهربائيتين للمادة والشعاع. لذا نرى أن لكل جزيئة ( $\lambda_{max}$ ) خاص بها ناتج من اختلاف تفاصيل المستويات الطاقية للجزيئات و الذي بدوره يؤدي إلى اختلاف المجال الكهربائي للجزيئات.

E	1240	124	12.4	1.24	0.124	0.012	0.001	electron volts	
			285	28.5	2.85 kcal/mole	285	28.5	2.85 cal/mole	
$\nu$	$3 \times 10^{14}$ Hz	$3 \times 10^{16}$	$3 \times 10^{18}$	$10,000$	$1,650$	100	10	1	$0.1 \text{ cm}^{-1}$
$\lambda$	0.01 Å	0.1 Å	1 Å	10 Å	100 Å	1,000 Å	1 μm	10 μm	100 μm
							0.01 cm	0.1 cm	1 cm
							1,000 μm		10 cm
	المرة								
	اشعة كاما		اشعة X			مافوق البنفسجية		الأشعة المرئية	
			UV القريبة			IR القريبة		IR الأساسية	
			UV البعيدة			IR البعيدة		IR القريبة	
			انفلات البصري الداخلي			انفلات البصري الخارجي		الانتقالات الجزيئية	
			انتقالات نووية			انتقالات جزيئية		تجهيزات البرم	

## نطاق الأشعة المرئية

وتشغل الأشعة المرئية المنطقة من الطيف ذات الطول الموجي بين 380 – 780 نانومتر، وفي هذه المنطقة يحدث للأشعة المرئية امتصاص بواسطة الأنظمة غير العضوية. ولذلك يمكن الاعتماد على الأشعة المرئية في التقدير الكمي للمركبات غير العضوية الملونة، والأصبغ، الى جانب التقدير الكمي لبعض الفيتامينات والكربوهيدرات والأحماض الدهنية بعد اجراء تفاعل بينها وبين مواد أخرى تعطي ألوانا يمكن قياسها.



وهذه المنطقة ليست هامة في مجال التعرف على التركيب الكيميائي للمركبات العضوية. لأن معظم المركبات العضوية غير ملونة، ولذلك فإن الكشف عنها باستخدام الأشعة المرئية ليس له دور في التحليل الوصفي لها أو الكشف عنها، ولكن اذا أمكن تحويلها الى مركبات ملونة بأجراء تفاعل بينها وبين مادة مسئولة عن اعطاء لون للمركب color reagent فان ذلك يمكن أن يكون مفيدا في التقديرات الكمية لتلك المركبات العضوية.

ومن المعروف أن ذرات العناصر اما أن يصدر عنها ضوء مرئي (طيف انبعاث)، أو تمتص ضوء مرئي (طيف امتصاص). ولكي نحصل على خط طيفي دقيق fine line spectrum لا بد أن تكون تلك الذرات في حالتها الغازية، وذلك يعني أنه يجب أن نتعامل مع بخار العنصر.

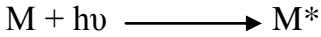
## امتصاص الإشعاع Absorption of Radition

يقصد بالامتصاص إزالة ترددات معينة من الإشعاع الكهرومغناطيسي عند نفاذه من خلال طبقة شفافة من مادة صلبة أو سائلة أو غازية. لفهم فكرة امتصاص الإشعاع ممكن الاستعانة بالطبيعة الجسيمية للإشعاع التي تفترض أن طاقة الفوتونات تكون بشكل كوانتات (Quanta) يعبر عنها وفقا " لمعادلة بلانك المعروفة:

$$E = h\nu$$



وتقترح النظرية الكوانتية انه إذا حصل اصطدام الفوتون بالمادة (ذرة أو جزيئة أو ايون) فهناك احتمالية محددة في انتقال الطاقة الى المادة بعملية غير متواصلة. بمعنى ان المادة المستقطبة للإشعاع اما ان تمتص طاقة الفوتون كاملة او لا تمتصها. وفي حالة امتصاص المادة للطاقة فأنها سوف تنتقل من مستوى طاقة أوطأ الى حالة اعلى (مثارة):



حيث أن  $M^*$  تمثل المادة في حالة الاثارة، أن معظم المواد هي في حالة الطاقة الواطئة حالة الهمود Ground State، وعليه فأن الامتصاص يتضمن الانتقال من الحالة الهامدة الى حالة الاثارة Excited State. وعلى هذا فأن المواد المختلفة تظهر قابلية امتصاص مختلفة، مما يجعل دراسة ترددات الاشعة الممتصة لكل مادة أداة تحليلية جيدة. وعمليا" فأن رسم العلاقة بين مقدار الامتصاص (قياس النقصان في طاقة الاشعاع المار) كدالة لتردد الاشعاع أو طول موجته أو عدد موجته، يعطي شكلا يدعى بطيف الامتصاص spectrum absorption. اما رسم العلاقة بين الامتصاص مقابل التركيز يعطي شكلا يسمى منحني المعايرة calibration curve. ان منحني المعايرة مهم جدا في القياسات التحليلية حيث يستخدم كمنحني قياسي للمقارنة مع قياسات النماذج المجهولة.

### العوامل التي يعتمد عليها طيف الامتصاص

1. الحالة الفيزيائية للمادة.
2. طبيعة الفصائل الممتصة للإشعاع.
3. الوسط الذي توجد فيه.

### التحليل الكمي بامتصاص الإشعاع الكهرومغناطيسي

## Quantitative Analysis by Absorption of Electromagnetic Radiation

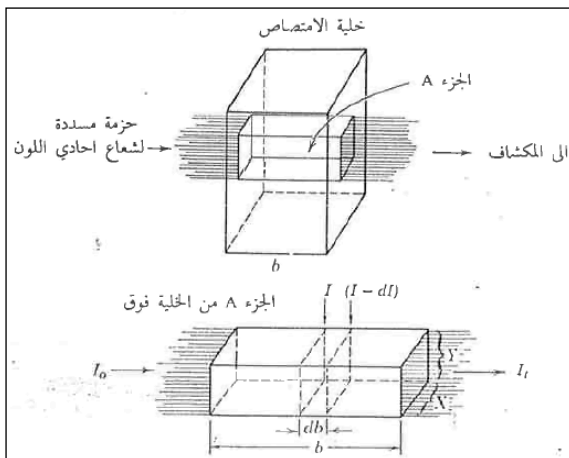
عند توجيه حزمة من إشعاع الى أناء زجاجي يحتوي محلولاً فأن شدة الحزمة النافذة تكون أقل من شدة الحزمة الأصلية الساقطة عليه. وقد يعزى النقص في شدة الحزمة الى الانعكاسات التي يسببها التقاء سطح الهواء والسائل والزجاج أو التشتت الناجم عن وجود أية دقائق عالقة في المحلول.

وقد يكون السبب الرئيس في نقصان شدة الحزمة النافذة هو امتصاص دقائق المحلول للطاقة الاشعاعية اذا كانت للفوتونات المصطدمة بالدقائق قدر من الطاقة مساو الى ذلك الذي يلزم لأحداث اثاره مكنمة لتلك الدقائق.

يطلق على قياس الامتصاص في جميع مناطق الطيف الكهرومغناطيسي بالقياس الامتصاصي. وبالقياس اللوني في المنطقة المرئية من الطيف لذلك يكون القياس اللوني جزء من القياس الامتصاصي. اما القياس الطيفي فهو فرع من القياس الامتصاصي يختص بدراسة وقياس امتصاص الاشعاع الكهرومغناطيسي او انبعاثه كدالة للطول الموجي باستخدام المطياف وعليه يشمل المواد الملونة وغير الملونة. وهناك القياس الضوئي وهو اصطلاح واسع يضم القياس الامتصاصي ومطيافية الانبعاث.

## القوانين الكمية للامتصاص Quarntitative Absorption Laws

تتضمن المعالجة الكمية لامتصاص الطاقة الاشعاعية من قبل المادة مجموعة قوانين رياضية أهمها المعروف بقانون بيير-لمبرت Beer-Lambert Law. ولتتبع خطوات هذه المعالجة نستعين بالشكل التالي الذي يمثل القسم العلوي فيه أناء شفاف ذي



وجهين مستويين متوازيين يحتوي على مادة ماصة لإشعاع احادي اللون Monochromatic مذابة في مذيب لا يمتص الإشعاع. أما القسم السفلي من الشكل فيمثل جزء محدد الابعاد من العينة (المادة) الكلية.

عندما توجه أشعة متوازية أحادية اللون شدتها  $I_0$  بصورة عمودية على أحد وجهي الاناء وبعد مرورها مسافة  $b$  خلال العينة التي تحتوي من الدقائق الماصة للإشعاع (ذرات أو ايونات أو جزيئات) تقل شدة الاشعاع النافذ من الجهة الاخرى الى  $I_1$ .

من الواضح أن شدة الاشعاع تتناقص كلما نفذ الى مسافة أبعد داخل الاناء، وكذلك كلما كان عدد الدقائق الماصة للإشعاع (تركيز المادة) أعلى. أن التعبير الكمي لهذه العلاقة هو ما عرف بقانون بيير-لمبرت والذي

محتواه (أن الزيادة المتتالية في عدد الجزيئات المتماثلة الماصة للإشعاع والواقعة في طريق حزمة من أشع أحادي اللون تمتص أجزاء متساوية من الطاقة الإشعاعية التي تمر بها).

$$d.I \propto NI$$

حيث أن  $N$  = عدد الوحدات الماصة للإشعاع و  $d.I$  = التناقص في الإشعاع و  $I$  = شدة الإشعاع

$$N = (6.02 \times 10^{23} \frac{\text{دقيقة}}{\text{ملليول}}) (C \frac{\text{ملليول}}{\text{ملتر}}) (db.X.Y)$$

$$N = K' Cdb$$

$$\text{حيث } K' \text{ ثابت يعوض عن } (6.02 \times 10^{23}) (X.Y) \frac{\text{دقيقة. سنتيمتر}^2}{\text{ملليول}}$$

$db$  = المسافة التي يمر عليها الأشعاع داخل الاناء و  $c$  التركيز

$$\therefore dI \propto K.c.db I$$

$$\{dI = -K.I.c.db\} \div I$$

الإشارة السالبة تشير الى التناقص بالإشعاع

$$\frac{dI}{I} = -k \frac{I}{I} c db$$

$$\int_{I_0}^{I_t} \frac{dI}{I} = -k \int_0^b c db$$

$$\ln \frac{I_t}{I_0} = -k c b$$

نقلب الى الـ log للتخلص من السالب

$$\log \frac{I_0}{I_t} = k c b$$

وبالامكان تبسيط المعادلة الاخيرة باستبدال الثابت  $K$  بالثابت  $\epsilon$

$$\log \frac{I_0}{I_t} = \epsilon c b$$

يسمى الثابت  $\epsilon$  بالامتصاصية المولية Molar Absorptivity

يعبر عن التركيز المستعمل بـ  $\text{mol/l}$  (or  $M$ ) ويستعمل غالبا لوصف امتصاص المواد معروفة الصيغة الكيميائية او

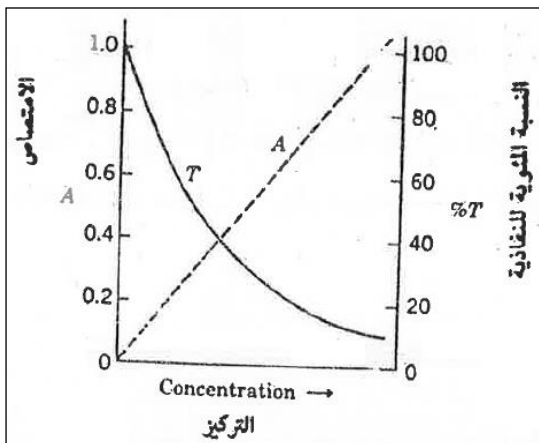
الوزن الجزيئي. أما المواد التي تكون طبيعتها ووزنها الجزيئي غير محددين فيعبر عن التركيز بـ  $\text{gm/l}$  ويستعاض عن الثابت  $\epsilon$  بالثابت  $a$  وهو الامتصاصية النوعية Specific Absorptivity أو يسمى الامتصاصية فقط. أن الكمية  $\log I_t/I_0$  مهمة وقد أعطيت رمزا "خاصا" هو  $A$  ويعرف بالامتصاص Absorbance ويمكن كتابة المعادلة على النحو الآتي:-

$$\log \frac{I_0}{I_t} = A = \epsilon c b$$

أن قيمة  $\epsilon$  (وكذلك  $a$ ) هي صفة مميزة للجزيئة أو الايون الممتص في مذيب معين عند طول موجي ثابت، ولا تعتمد قيمته على التركيز أو طول مسار الأشعاع. أما الامتصاص  $A$  هو صفة لعينة معلومة من المادة متغير تبعا لتغير تركيز المادة وطول مسار الأشعاع وكذلك مع تغير المذيب والطول الموجي.

تمثل الكمية  $I_t/I_0$  جزء الأشعة الساقطة والنافذة خلال العينة وتعرف بالنافذية Transmittance ويرمز لها بـ  $T$ . أما

النسبة المئوية للنافذية فتعرف بـ  $100 \times T$ . ويمكن صياغة المعادلة بدلالة  $T$  على النحو التالي:-



$$-\log T = A = \epsilon c b$$

وتدعى هذه المعادلة بقانون بيير وأحيانا" بقانون بيير-لمبرت لمساهمة لمبرت في تطويرها.  
لأجل أن يكون اشتقاق قانون بيير صحيحا" فمن الضروري أخذ الأمور الآتية بنظر الاعتبار:

1. إن الأشعاع الساقط هو اشعاع احادي اللون.
2. الدقائق الماصة للأشعاع تتصرف بصورة مستقلة فيما بينها في عملية الامتصاص.
3. الامتصاص يحدث في حجم ذي مقطع عرضي منتظم.
4. الانحلال الطاقى سريع جدا بحيث لا يحصل تفلور.
5. معامل إنكسار المحلول لا يتوقف على التركيز (وهو أمر غير صحيح في التراكيز العالية).

لذا في الأجهزة الحديثة درجت أما القياس باستخدام النسبة المئوية للنفذية (T%) أو الأمتصاص A أو كليهما.

**مثال** // تظهر كرومات البوتاسيوم  $K_2CrO_4$  في المحيط القاعدي أعلى أمتصاص عند  $\lambda = 372 \text{ nm}$  فإن سمح محلول قاعدي يحتوي على  $3.00 \times 10^{-5}$  مولاري  $K_2CrO_4$  بنفاذ % 71.6 من شدة الشعاع الساقط عند  $372 \text{ nm}$  عند وضعه في خلية قياس أمتصاص طولها 1.00 سم؟

أ- ما قيمة أمتصاص هذا المحلول؟

ب- ما الأمتصاصية المولية لكرومات البوتاسيوم عند  $372 \text{ nm}$ ؟

ج- ما النسبة المئوية للنفذية عندما يصبح طول خلية الأمتصاص 3.00 سم؟

الحل

أ- بما أن النسبة المئوية للنفذية  $T\% = 71.6$  فإن  $T = 0.716$  وبتطبيق قانون بيير- لمبرت  $A = \log 1/T$  يكون

$$A = \log 1/0.716 = \log 1.396 = 0.145$$

ب- بتطبيق قانون بيير- لمبرت

$$A = \epsilon bc$$

$$0.145 = \epsilon (1.00 \text{ cm}) (3.00 \times 10^{-5} \text{ mole/Liter})$$

$$\epsilon = 4.83 \times 10^3 \text{ Liter/mole.cm}$$

ج- تستخرج قيمة T من تطبيق قانون بيير- لمبرت:

$$\log 1/T = \epsilon bc$$

$$\log 1/T = (4.83 \times 10^3 \text{ L/mole.cm})(3.00 \text{ cm})(3.00 \times 10^{-5})$$

$$\log 1/T = 0.435$$

$$T = 10^{-0.435} = 10^{0.568} \times 10^{-1} = 0.367$$

$$\%T = 0.367 \times 100 = 36.7 \%$$

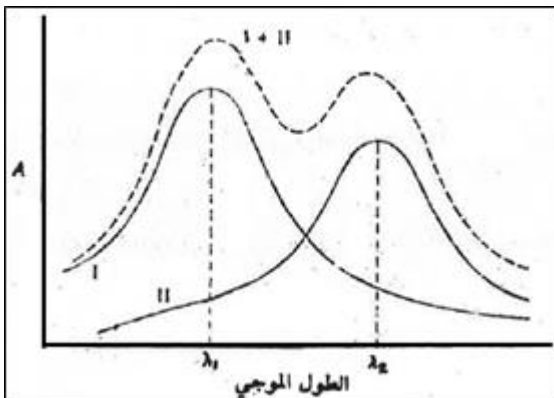
## المحاضرة التاسعة

### تطبيق قانون بيير-لمبرت على الأنظمة ذوات المكونات المتعددة

من الممكن تطبيق قانون بيير-لمبرت على المحلول الذي يحتوي على أكثر من مادة ممتصة للأشعاع شرط أن لا يوجد تأثير متبادل بينها، وذلك استنادا" الى حقيقة أن الدقائق الماصة للأشعاع تتصرف بصورة مستقلة فيما بينها. وأن ما يمتصة المزيج هو نتاج مجموع أمتصاص المواد كل على حدة عند طول موجي محدد.

أطياف الامتصاص للمكونين I و II وكذلك لمزيج منهما (I+II)

الشكل يبين أطياف الامتصاص للمكونين I و II وكذلك لمزيج منهما (I+II) الممثل بالمنحنى المنقطع. عندما يكون أقصى أمتصاص للمكون I في الطول الموجي  $\lambda_1$  فإن المكون II سيكون له أيضا" مقدار من



الامتصاص في هذا الطول الموجي. وسيكون نفس القول صحيحا بالنسبة للمكون II، الذي يكون أقصى امتصاص له عند الطول الموجي  $\lambda_2$ ، لذلك أن طيف امتصاص مزيجهما هو ببساطة مجموع المنحنيين المنفردين، وبذلك يمكن وضع معادلات للامتصاص الكلي عند كل من الطولين الموجيين وكما يأتي:-

عند  $\lambda_1$ 

$$A_{II}^{\lambda_1} = \varepsilon_{II}^{\lambda_1} b c_{II}, A_I^{\lambda_1} = \varepsilon_I^{\lambda_1} b c_I$$

$$A^{\lambda_1} = A_I^{\lambda_1} + A_{II}^{\lambda_1} = \varepsilon_I^{\lambda_1} b c_I + \varepsilon_{II}^{\lambda_1} b c_{II}$$

عند  $\lambda_2$ 

$$A_{II}^{\lambda_2} = \varepsilon_{II}^{\lambda_2} b c_{II}, A_I^{\lambda_2} = \varepsilon_I^{\lambda_2} b c_I$$

$$A^{\lambda_2} = A_I^{\lambda_2} + A_{II}^{\lambda_2} = \varepsilon_I^{\lambda_2} b c_I + \varepsilon_{II}^{\lambda_2} b c_{II}$$

حيث أن :-

مقدار الامتصاص المقاس للمزيج عند الطولين الموجيين $\lambda_2$ و $\lambda_1$ على التوالي.	$A^{\lambda_2}$ و $A^{\lambda_1}$
مقدار الامتصاص المقاس للمكون I عند الطولين الموجيين $\lambda_2$ و $\lambda_1$ على التوالي.	$A_I^{\lambda_2}$ و $A_I^{\lambda_1}$
مقدار الامتصاص المقاس للمكون II عند الطولين الموجيين $\lambda_2$ و $\lambda_1$ على التوالي.	$A_{II}^{\lambda_2}$ و $A_{II}^{\lambda_1}$
مقدار الامتصاصية المولية للمكونين I و II عند $\lambda_2$ و $\lambda_1$ على التوالي	$\varepsilon_I^{\lambda_1}$ و $\varepsilon_I^{\lambda_2}$ و $\varepsilon_{II}^{\lambda_1}$ و $\varepsilon_{II}^{\lambda_2}$
تركيز المكونين I و II في المزيج على التوالي .	$c_I$ و $c_{II}$

وعليه يمكن إيجاد التراكيز المجهولة للمكونين في المزيج (أي  $c_I$  و  $c_{II}$ ) بحل المعادلتين أعلاه بعد قياس امتصاص المزيج عند  $\lambda_1$  و  $\lambda_2$  (أي الحصول على قيم  $A^{\lambda_1}$  و  $A^{\lambda_2}$  عمليا). أما قيم الامتصاصية المولية الأربع  $\varepsilon_I^{\lambda_1}$  و  $\varepsilon_I^{\lambda_2}$  و  $\varepsilon_{II}^{\lambda_1}$  و  $\varepsilon_{II}^{\lambda_2}$  التي يقتضيها حل المعادلتين فيتم حسابها من قياسات مستقلة تتضمن تعيين طيف الامتصاص لمحلول ذي تركيز معلوم لكل مكون من مكونات المزيج .

وبصورة عامة يمكن القول أن التعبير عن الأمتصاص الكلي لمزيج ( $A^\lambda$ ) يتكون من عدد  $n$  من المكونات عند طول موجي معين هو  $\lambda$  يكون على الشكل الاتي :-

$$A^\lambda = \int_n A_n^\lambda = b \int_n \varepsilon_n^\lambda C_n$$

وكقاعدة عامة، يجب إجراء عدد  $n$  من قياسات الامتصاص عند عدد  $n$  من الأطوال الموجية المختلفة لتعيين تركيز  $n$  من المكونات في المزيج. وهذا يعني الحصول على عدد من المعادلات الانية المستقلة فيها عدد  $n$  من التراكيز المجهولة. وعمليا" تنتخب اطوال موجية لامتصاص فيها كل مكونات المزيج ماعدا واحد منها أن كان ذلك ممكنا" وبهذا تختزل عدد الحدود في المعادلة أعلاه، كما ويفضل أن تكون اطوالا موجية تختلف فيها قيم الامتصاص اكثر مما يمكن:

**مثال:** تم قياس الامتصاص لمحاليل ثلاثة كل لوحده هي (Y) و (Z) والمحلول الثالث هو مزيج منهما. المطلوب حساب تركيز كل من (Y) و (Z) في المزيج بفرض أستعمال خلية امتصاص طولها 1.00 سنتيمتر من المعلومات المدرجة أدناه:-

المحلول	$A^{475}$	$A^{670}$
0.001 M(Y)	0.90	0.20
0.010 M(Z)	0.15	0.65
المزيج (Y+Z)	1.65	1.65

من المحلولين القياسيين لـ (Y) و (Z)

$$A_Y^{475} = \varepsilon_Y^{475} b C_Y$$

$$\varepsilon_Y^{475} = \frac{0.90}{0.001} = 900 \frac{\text{Liter}}{\text{mole}} \cdot \text{cm}$$

كذلك وبففس الطريقة:

$$\varepsilon_Y^{670} = 200, \quad \varepsilon_Z^{475} = 15, \quad \varepsilon_Z^{670} = 65$$

وللمزيج المجهول التراكيز:

$$1.65 = 900 \times 1 \times C_Y + 15 \times 1 \times C_Z \quad : \quad \text{عند } 475 \text{ nm}$$

$$1.65 = 200 \times 1 \times C_Y + 65 \times 1 \times C_Z \quad : \quad \text{عند } 670 \text{ nm}$$

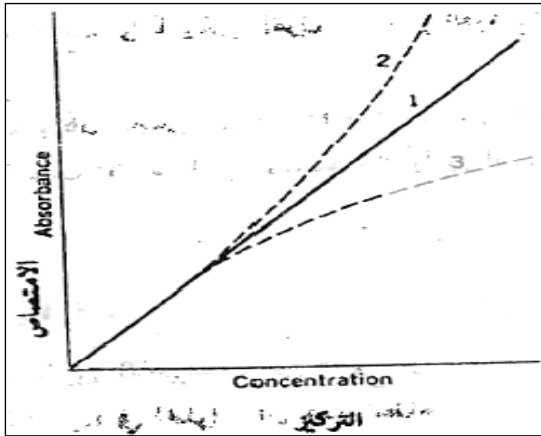
يعطي حل المعادلتين الانيتين:

$$C_Y = 2.45 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$C_Z = 1.78 \times 10^{-2} \text{ M}$$

### التحديدات في تطبيق قانون بيبير والانحراف عنه

أن التعبير الرياضي لقانون بيبير ( $A = \epsilon bc$ ) يظهر أن  $\epsilon$  مقدار ثابت للمادة لا يعتمد على تركيزها أو على طول مسار الأشعاع أو شدة الأشعاع الساقط، إلا أن القانون لا يشير إلى تأثير درجة الحرارة وطبيعة المذيب. وللتخلص من تأثير التغير في درجة الحرارة يعتمد في مقارنة قياس الامتصاص للمادة المجهولة التركيز والمادة القياسية بنفس درجة الحرارة. أما المذيب فلا يمكن وضع قواعد خاصة لمعرفة تأثيره على الامتصاصية المولية للفصائل الماصة للأشعاع المذابة فيه.

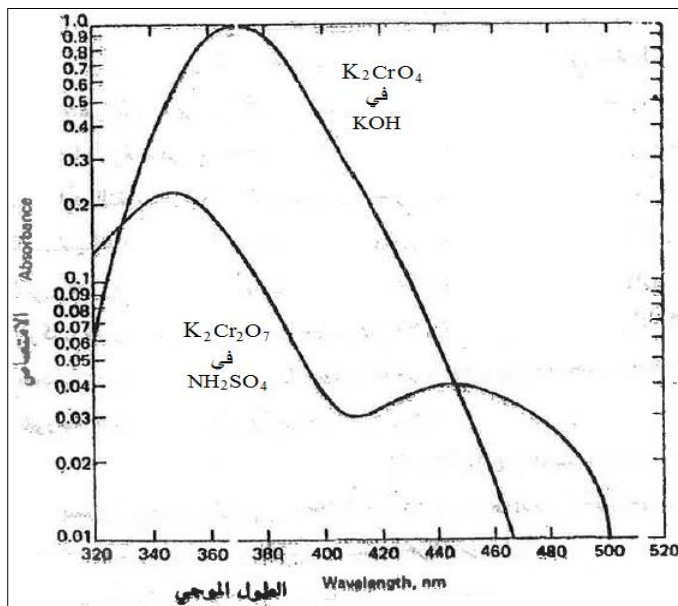
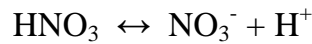


يمكن حصول انحراف عن التناسب المباشر بين الامتصاص المقاس والتركيز مع ثبات مسار الأشعاع بما يعني عدم مطاوعة قانون بيبير أو الانحراف عنه وحينئذ تحرف القيمة الحقيقية انحرافا موجبا أو انحرافا سالبا كما موضح في الشكل.

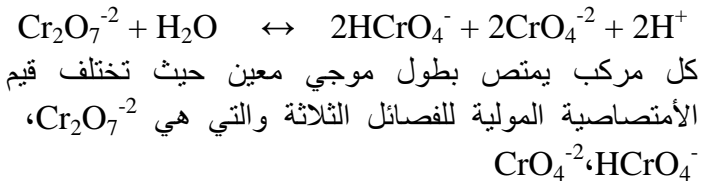
ومن العوامل التي تسبب الانحراف في قانون لامبرت- بيبير هي :-

#### أولاً - العوامل الكيميائية :

1. تداخل جزيئات المذاب مع بعضها.
2. تداخل جزيئات المذاب مع جزيئات المذيب.
3. أن محاليل بعض الحوامض والقواعد والأملاح لاتخضع إلى قانون لامبرت - بيبير عند تخفيفها وذلك لأنه عند تأين هذه المواد، حيث تأينها يزداد بازدياد التخفيف وعند ذلك فإن الجزيئات غير المتأينة تمتص في طول موجي يختلف عن الطول الموجي الذي يمتص فيه الايونات الناتجة، مثال ذلك:



- فإن جذر النترات  $\text{NO}_3^-$  يمتص في طول موجي  $\lambda$  غير الطول الموجي الذي يمتص فيه الحامض الأصلي (تداخل جزيئات النترات مع الحامض الأصلي) وهذا يسبب الانحراف.
4. تتسبب تعددية جزيئات المركب (للبوليمر) وأحاديته أن كانت في حالة توازن في المحلول وكان لها منحنيات امتصاصية مختلفة في مثل هذا الأنحراف.
  5. ما يحدث من أنحراف لداي كرومات البوتاسيوم  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  التي لا تحتوي على محلول منظم.



#### ثانياً - العوامل الآلية :

1. انعكاس بعض الأشعة المبعثرة داخل الجهاز ووصولها إلى المكشاف.
2. حساسية الجهاز.
3. التذبذب في قوة مصدر الأشعة.

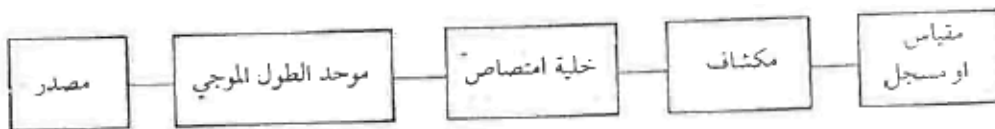


4. مرور حزمة شعاع عريضة من ناحية الطول الموجي أي حزمة متعددة الألوان وليست نقية وهذه تسبب انحراف سالب عن قانون لامبرت-بيير ويزداد هذا الانحراف بزيادة عرض الحزمة، حيث في حالة الحزمة العريضة يتم قياس الأطوال الموجية بصورة مجتمعة، أما عندما تكون الحزمة المارة هي  $X$  فهذه تسبب انحراف قليل جدا" عن القانون، في حين أن امرار الحزمة لا يتسبب تغيير كبير في قمة الامتصاصية المولية.
5. تصميم الجهاز.
6. اللادقة في تنظيم موقع الخلية.
7. عرض الشق الخاص بدخول الأشعاع.
8. الأجهزة التي تحتوي على مسجل.
9. التغيير في حساسية المكشاف أو الكاشف أو الإشعاع الضال الواصل إليه.
10. النقص في شدة الأشعاع الناتج عن خلية النموذج أو المذيب. ويمكن تلافيها بإجراء تجربة معايرة للمحلول الخلب (blank) قبل إجراء قياس المادة.

### المطياف الضوئي Photometer

يتألف جهاز القياس الطيفي من المكونات الأساسية الآتية:-

1. مصدر ثابت للطاقة الإشعاعية.
2. مسيطر للطول الموجي.
3. وعاء شفاف لوضع النموذج.
4. مكشاف (مجس) يقوم بتحويل الإشعاع أو الطاقة الإشعاعية الى إشارة.
5. منظومة قراءة على شكل مقياس أو آلة تسجيل أو كومبيوتر.



### أولاً: مصادر الطاقة الإشعاعية

تتكون مصادر الطاقة الإشعاعية من مواد تثار الى حالات طاقة عالية باستعمال التفريغ الكهربائي وعند عودة هذه المواد الى حالتها الساكنة، فإنها تبعث طاقة إشعاعية تمثل الفرق بين حالتها الأثارة والسكون. أن مصدر الإشعاع المثالي، يجب أن تتوفر فيه:-

- 1) يبعث طيف مستمر يحوي جميع الأطوال الموجية.
- 2) ذي شدة ثابتة طوال مدة القياس ضمن مدى الطول الموجي المستخدم.

### ثانياً: مسيطرات الطول الموجي

إن مسيطر الطول الموجي يقوم بالتحكم في عرض حزمة الإشعاع المنبعثة من المصدر ويفضل أن تكون الحزمة ضيقة من الإشعاع أو إشعاع احادي اللون، لأنها تعطي الفوائد الآتية:-

1. مطاوعة الى قانون بيير- لامبرت لقياس الامتصاص.
2. عدم تداخل العناصر مع بعضها البعض عند استخدام حزمة ضيقة من الإشعاع.
3. باستخدام حزمة ضيقة من الإشعاع نصل الى قياس ذروة الامتصاص وبذلك تزداد الحساسية.

### ثالثاً: خلايا (حاويات) النموذج

هي الحاوية التي يوضع فيها النموذج ويفضل أن تكون بشكل متوازي مستطيلات وان تكون حزمة الإشعاع الساقط عمودية وذلك بتقليل الخسارة في الأشعة وتصنع خلايا النماذج في المنطقة المرئية من الزجاج أو البلاستيك أما المنطقة المافوق البنفسجية فتصنع من الكوارتز. أما في المنطقة ماتحت الحمراء فتصنع من كلوريد الصوديوم NaCl أو بروميد البوتاسيوم KBr أو فلوريد الكالسيوم CaF<sub>2</sub> ويجب تنظيف الخلايا قبل وبعد استعمالها ويجب ان تكون خلايا البلاستيك مشابهة لخلايا النموذج.

### رابعاً: المكشافات



هو ذلك الجزء من الجهاز الذي يقيس الاشعاع الساقط عليه بعد نفاذه من النموذج، ويتم ذلك من خلال أمتصاص الفوتونات الساقطة عليه وتحويلها الى إشارة. من الشروط التي تتوفر في المكشاف الجيد:-

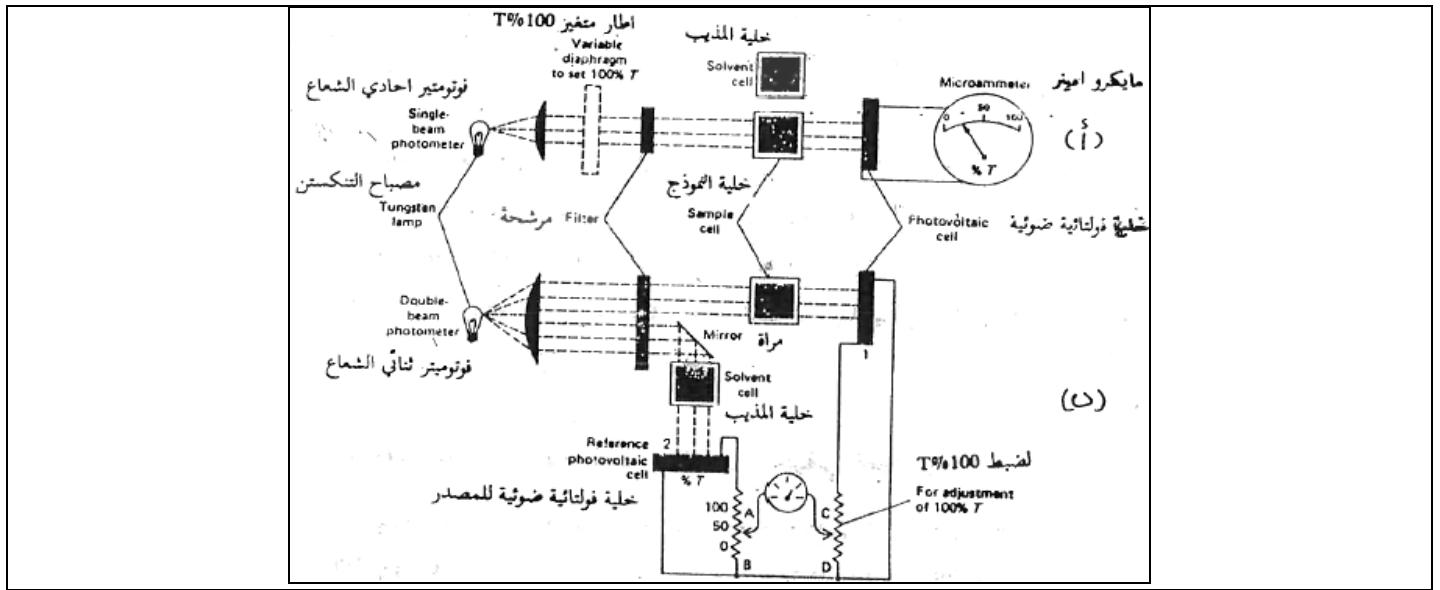
1. أن تتناسب الإشارة الناتجة من المكشاف طردياً مع الطاقة الاشعاعية المصطدمة به.
2. أن يكون ذو حساسية عالية.
3. تكون استجابته على مدى واسع من الاطوال الموجية.
4. أن يكون قليل الضوضاء.
5. ذو ثباتية عالية وزمن أستجابة سريع.
6. أن الإشارة الكهربائية الناتجة من المكشاف يمكن تضخيمها بسهولة.

### خامساً: قارئ او مسجل إشارة المكشاف

هو الجزء الذي يحول الاشارات (التغيرات) الواردة من المكشاف الى كميات مناسبة يمكن الاستفادة منها في التحليل كأن تقرأ على شكل امتصاص او نسبة مئوية للنفاذية... الخ. وقد يكون المسجل على شكل مقاييس ضوئية تعطي ارقامها اشارات ومضية او على شكل مسجل خطي او توماتيكي. وقد يتم معالجة الإشارة او تضخيمها او تغييرها واحيانا اجراء عمليات رياضية مثل التفاضل او التكامل او التحويل الى اللوغاريتمات.

### أجهزة القياس اللوني الضوئية Filter Photometric Colorimeters

اجهزة القياس اللوني ذات الحزمة المزدوجة Double Beam Colorimeters	اجهزة القياس اللوني ذات الحزمة المنفردة Single Beam Colorimeters
<p>أولاً: يتكون من الأجزاء التالية:-</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1- مصدر الاشعاع (خويط التنكستن)</li> <li>2- عدسة توازي تعمل على فصل هذه الاشعة لحزمتين</li> <li>3- مرشح كمبيوتر للطول الموجي</li> <li>4- خلية النموذج</li> <li>5- خلية البلائك (المذيب) او الخلب</li> <li>6- خلية فولتائية ضوئية (مكشاف) عدد اثنان احدهما تسمى الخلية الضوئية العاملة والأخرى تسمى الخلية الضوئية المقاييس.</li> <li>7- مسجل</li> </ol> <p>ثانياً: عند قياس نسبة النفاذية %T او الامتصاص (A) يوضع المذيب (الخلب) في خلية المذيب ووضع نفس المادة من المذيب في خلية الامتصاص بعدها ثم تجرى المعايرة (المقاييس) لتصفير الجهاز بعدها ترفع خلية الامتصاص ويوضع المحلول المراد فحصه بدلا عنه.</p> <p>ثالثاً: يفضل استخدامها عن بديلتها ذات الحزمة المنفردة لان قراءة الامتصاص ووجود خلية البلائك معا</p> <p>امثلتها: جهاز Kleet – summersom وجهاز Du – Pent – 400</p> <p>شكل (ب) مخطط جهاز قياس ضوئي ثنائي الحزمة</p>	<p>أولاً: يتكون من الأجزاء التالية:-</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1- مصدر اشعاع (خويط التنكستن)</li> <li>2- مرشح Filter</li> <li>3- وعاء لاحتواء النموذج او المذيب</li> <li>4- خلية فولتائية ضوئية (مكشاف)</li> <li>5- مقياس مايكروميتر (مسجل)</li> </ol> <p>ثانياً: عند قياس نسبة النفاذية %T او الامتصاص (A) يوضع المذيب (الخلب) المستعمل في خلية الامتصاص وتنظم الاشعة الداخلة من المصدر. بعدها يزال المذيب من خلية الامتصاص ويوضع بدله المحلول المطلوب قياسه.</p> <p>ثالثاً: من عيوبها هو تغير قرائتها بتغير شدة مصدر الاشعاع الذي يجوز ان تتغير بتغير درجة حرارة المصباح او تغير الفولتية.</p> <p>امثلتها: جهاز شركة EEL–Colorimeter وجهاز Unicam Colorimeter</p> <p>شكل (أ) مخطط جهاز قياس لوني احادي الحزمة</p>



## المحاضرة العاشرة

### أجهزة القياس الطيفي Spectrophotometer

ان مكونات هذه الأجهزة مشابهة لمكونات أجهزة القياس اللوني الا انها تستخدم أنظمة المواشير او المحزرات كمسيطرات أساسية على الطول الموجي. وهذه الأجهزة ذات وسائل تسجيل متطورة وهي على نوعين:-

أجهزة القياس الطيفي ذات الحزمة المزدوجة

أجهزة القياس الطيفي ذات الحزمة المنفردة



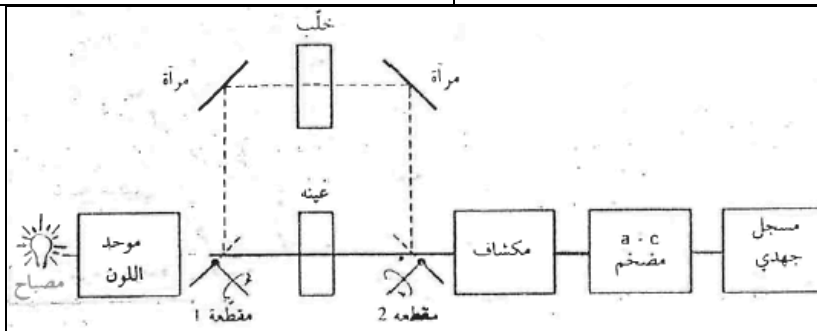


يتكون من الأجزاء التالية:-

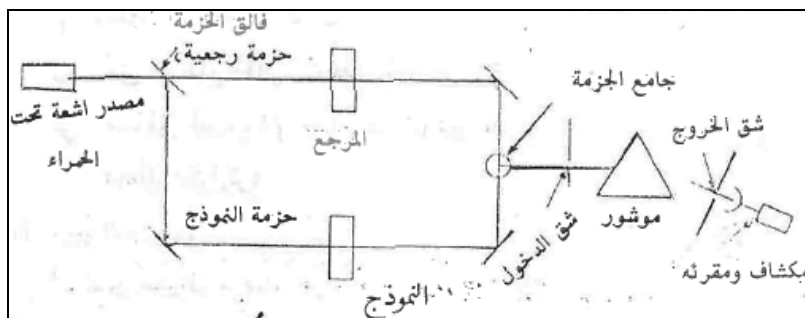
- 1- مصدر للإشعاع
- 2- محرز التفريق
- 3- خلية امتصاص المذيب تمر بها حزمة اشعاع
- 4- خلية امتصاص المحلول المراد فحصه يمر بها حزمة اشعاع.
- 5- تتم بعد ذلك مقارنة الاشعة النافذة من كلتا الخليتين اما بصورة مستمرة او متناوبة. ان المقارنة الانية للشعاعين تعني تجاوز المساوي المصاحبة للأجهزة ذات الحزمة المنفردة.
- 6- المكشاف.
- 7- المسجل - ويتم تسجيل النسبة يعني الإشارة الكهربائية الناتجة عن خلية المذيب و خلية النموذج جميع مطاييف ماتحت الحمراء هي من نوع الحزمة المزدوجة ولكن خلايا الامتصاص لمطاييف IR يكون موضعها قبل موحد اللون بسبب ان موحد اللون يقوم بإزالة معظم الاشعة الشاردة التي تتولد في النموذج او المرجع على عكس الموجودة في الأجهزة UV و Vis اذ توضع خلية الامتصاص بعدها وذلك لتقليل احتمال التفكك الفوتوكيميائي.

يتكون من الأجزاء التالية:-

- 1- مصدر للإشعاع (مصباح التنكستن)
  - 2- محرز التفريق
  - 3- وعاء النموذج
  - 4- أنبوب ضوئي (المكشاف)
  - 5- المقياس (المسجل) لتحويل الطاقة الضوئية الى تيار يستخدم هذا الجهاز للعمل في المنطقة المحصورة (340-650 nm) عندما يكون المكشاف هو الأزرق الحساس ويمكن استبدال المكشاف لاستخدامه لغاية 900 nm.
- يتم تحديد الطول الموجي بواسطة مفتاح خاص الذي يتحكم بدوران المحرز.
- هناك جهاز طيفي ذو حزمة مفردة ولكن يحتوي على مصباحان احدهما مصباح الديتريوم (الهيدروجين) لمنطقة UV ومصباح اخر هو التنكستن لمنطقة Vis ليكون صالحا للاستخدام في (1000-190).
- ان من مساوي أجهزة القياس الطيفي ذات الحزمة المنفردة انها تحتاج الى عملية مقايسة للجهاز وباستعمال المذيب (خالب) لوحدته كلما اردنا تغيير الطول الموجي كما ان حساسية المكشاف تتغير بتغير درجة الحرارة. او تتغير بتغير درجة الحرارة او تغير مصدر الضوء نتيجة لتذبذب مصدر القوة الكهربائية الرئيسي .



مخطط مطياف ذو حزمة مزدوجة يستخدم لمنطقة UV و Vis



وصف تخطيطي لمطاييف مزدوج الحزمة لمنطقة ماتحت الحمراء



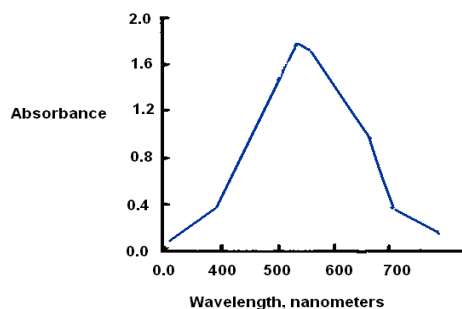
يمكن التحقق من كفاءة ودقة المطياف المستخدم وذلك عن طريق تحليل لمادة معروفة الامتصاص ومقارنة ذلك بالقيمة المتحصل عليها على سبيل المثال، يولد قوس الزئبق خطا حادا عند طول موجة  $546.1 \mu\text{m}$  ، بينما تولد مصباح الهيدروجين خطا كثيفا عند طول موجة  $656.3 \mu\text{m}$

### كيفية اجراء التقدير الكمي باستخدام مطياف الأشعة المرئية

كل التقديرات الكمية باستخدام أي مطياف تتطلب وجود مادة قياسية أو ما نطلق عليها *standard material*، فمثلا اذا أردنا تقدير تركيز مجهول لمحلول ملون من برمنغنات البوتاسيوم فانه من الضروري أن يكون لدينا مركب برمنغنات البوتاسيوم في صورة نقية وذلك لتحضير سلسلة من التركيزات القياسية *standard solution*، ويتم مقارنة التركيز المجهول من برمنغنات البوتاسيوم مع سلسلة التركيزات المختلفة والتي تم تحضيرها من نفس المادة وهي برمنغنات البوتاسيوم في صورتها النقية.

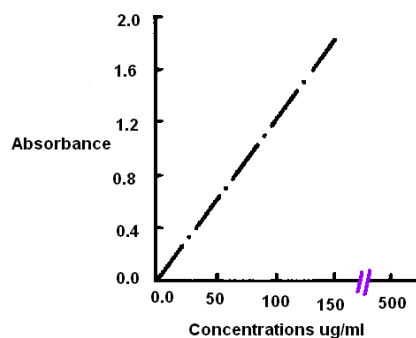
ويمكن ايجاز طريقة التقدير في الخطوات التالية:

1. يتم تحضير سلسلة من التركيزات المختلفة من برمنغنات البوتاسيوم على النحو التالي، 1, 5, 10, 50, 100, 200, 500, 1000  $\mu\text{g/ml}$
2. يتم اختيار تركيز من بين هذه التركيزات لتحديد أعلى امتصاص بواسطة مطياف الأشعة المرئية، أي يتم عمل مسح *scanning* لهذا التركيز على أطوال موجية مختلفة لتحديد الطول الموجي الذي يحدث عنده أعلى امتصاص ثم نرسم العلاقة بين الأطوال الموجية التي تم عليها القياس والامتصاص المقابل لكل طول موجي.



منحنى العلاقة بين طول الموجة والامتصاص (منحنى الامتصاص)

3. بعد تحديد طول الموجة المناسب للقياس، يتم تثبيت طول الموجة بواسطة زر الجهاز، ثم يتم قياس سلسلة التركيزات المختلفة لبرمنغنات البوتاسيوم عند هذا الطول الموجي ويسجل الامتصاص المقابل لكل تركيز، ثم نرسم العلاقة بين التركيزات المختلفة والامتصاص المقابل لكل تركيز وتسمى هذه العلاقة منحنى المعايرة، ويستفاد من هذه العلاقة في تحديد العلاقة الخطية *linear range* بين التركيز والامتصاص بمعنى تحديد مدى التركيزات التي يكون فيها الامتصاص متزايدا مع تزايد التركيز لأنه عند تركيز معين تكون حساسية الجهاز ضعيفة جدا وغير متوافقة مع هذا التركيز وعند تركيز آخر يصبح الامتصاص ثابتا لا يتبع الزيادة في التركيز، وبالتالي يجب العمل بين هذين التركيزين بحيث يكون استجابة الامتصاص تزايدية خطية مع زيادة التركيز، كذلك يمكن حساب ميل الخط المستقيم الذي يربط العلاقة بين التركيز والامتصاص في المدى الخطي وهذا الميل عبارة عن ثابت الاضلام النوعي  $K$  في قانون لامبرت - بير.



منحنى العلاقة بين التركيز والامتصاص  
(منحنى المعايرة)

ويتم حساب قيمة  $K$  بقسمة الفرق بين نقطتين امتصاص (المحور الصادي  $Y$ ) على الفرق بين نقطتين تركيز المقابل لهما (المحور السيني  $X$ ).

$$K = \frac{Y_2 - Y_1}{X_2 - X_1}$$

4. يتم قياس الامتصاص للعينة المجهولة التركيز من برمنغنات البوتاسيوم ، وتسجيل قيمة هذا الامتصاص والذي يرمز له بالرمز A في قانون لامبرت – بير.
5. يتم التعويض في قانون لامبرت-بير مع العلم بأن سمك خلية القياس ثابتة وهي نفس الأنبوب الذي نقيس فيه العينة والتركيزات القياسية وعلى ذلك يكون تركيز العينة المجهولة على النحو التالي:

$$\text{Concentration } (\mu\text{g/ml}) = \text{Absorbance} / \text{specific extinction coefficient } (K)$$