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

الفصل الاول: طرائق التحليل الكمي الوزني-طريقة التطاير-العزل-الترسيب-طرائق الترسيب التي تعتمد على التفاعلات الكيميائية-طرائق الترسيب التي تعتمد على التفاعلات الكهروكيميائية-صفات الرواسب المستخدمة في التحليل الكمي الوزني-المرسبات العضوية واللاعضوية

الفصل الثاني: ذوبانية الرواسب-حاصل الاذابة-قابلية الذوبان

الفصل الثالث: العوامل المؤثرة على ذوبانية الرواسب

الفصل الرابع: التركيب الكيميائي للرواسب-المعامل الوزني-الحسابات المتعلقة بالتحليل الكمي الوزني

الفصل الخامس: التكوين البلوري للرواسب

طرائق الفصل الكيميائي

الفصل السادس: الاستخلاص بالمذيب

الفصل السابع: الامتزاز-التوزيع-معامل التوزيع-تصنيف طرائق الكروماتوغرافيا

الفصل الثامن: التبادل الايوني-الاسس العامة-خواص المبادلات الايونية-الانتقائية ومعامل الانتقائية

الفصل التاسع: المعالجة الاحصائية لنتائج التحليل

الفصل الاول: طرائق التحليل الكمي الوزني

الكيمياء التحليلية

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

أولا"- 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.

ثانيا"- التحليل الكمي: ويتضمن الطرائق والوسائل المتبعة لمعرفة كمية المواد. ويضم الانواع التالية:

1. **التحليل الحجمي**: يعتمد على حجوم المواد لذلك يجب استخدام ادوات ذات حجوم قياسية مضبوطة وهي:
   أ) دورق حجمي ب) الماصة جـ) السحاحة.
2. **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 المرسبات العضوية اواللاعضوية اوبالترسيب الكهربائي.
3. **التحليل الآلي**: وفيه تقدر المادة كمياً 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

طرائق التحليل الكمي الوزني

وهي الطرائق التي تعزل فيها مادة معلومة التركيب الكيميائي بصورة نقية تامة وتوزن بميزان تحليلي حساس، وهي ذات اهمية كبيرة استندت اليها معظم الحقائق الاساسية 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 والجزيئية للمركبات.

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

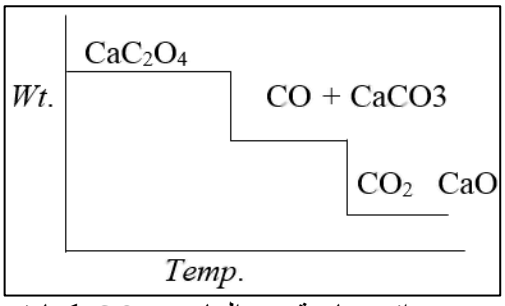
تقسم الطرائق الوزنية الى ثلاث طرائق: -

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 CaC_2O_4

$$CaC_2O_4 \rightleftharpoons CaCO_3 + CO \xrightarrow{\text{استمرار الحرارة}} CaO + CO_2$$



يمكن تشبيه التفاعل بعلاقة بيانية ما بين الوزن ودرجة الحرارة

امتصاص النواتج الغازية

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

مثال: - عند تسخين بيكاربونات الصوديوم في 27 ^{o}م نحصل على كاربونات الصوديوم ونواتج غازية من الماء و CO_2 كما في المعادلة: -

$$\underset{\text{صلب}}{2NaHCO_3} \xrightarrow{27^{\circ}C} \underset{\text{صلب}}{Na_2CO_3} + \underset{115\,^{o}C}{H_2O} + CO2 \longrightarrow Na_2O + CO_2$$

يمرر هذا المزيج الناتج من التحلل على انبوبة جافة وموزونة بدقة تحتوي على $Mg(ClO_4)_2$ بلكلورات المغنيسيوم اللامائية التي تمتص الماء ثم على انبوبة جافة وموزونة بدقة تحتوي على السكارت *Scart* وهي عبارة عن الياف من الاسبست مشبعة بهيدروكسيد الصوديوم والتي تمتص CO_2 .

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 مليئة بالنحاس تذوب السبيكة اولاً 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.

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

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 precepitation 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.

قانون فاراداي الأول

" تتناسب كمية المواد المتكونة عند أي قطب أثناء عملية التحليل الكهربائي تناسباً طردياً مع كمية الكهرباء المارة في محلول الخلية "

المول الواحد من أي عنصر = الوزن الذري لذلك العنصر معبراً عنها بالغرام، مول واحد من الفضة = الوزن الذري الغرامي للفضة = 108غم

قانون فاراداي الثاني

"عند مرور كمية معينة من الكهرباء في خلايا إلكتروليتية فإن كمية العناصر المتكونة عند الأقطاب تتناسب طردياً مع اوزانها المكافئة"

مثال: عند إمرار كمية الكهرباء نفسها في خليتين إلكتروليتين متصلتين على التوالي إحداهما بها أقطاب فضة ومحلول يحتوي أيونات الفضة، والأخرى بها أقطاب نحاس ومحلول يحتوي أيونات النحاس فإن:

كمية الفضة المترسبة = الوزن المكافئ للفضة

كمية النحاس المترسبة = الوزن المكافئ للنحاس

قانون أوم

ينصّ القانون على أنّ: ((فرق الجهد الكهربائيّ بين أطراف الموصل يتناسبُ تناسباً طرديّاً مع شدّة التيار الذي يمرّ فيه))، وعليه فإنّ: الجهد (القوة الدافعة الكهربائية) = المقاومة × شدة التيار، أو

$$V = R \times I$$

حيث إنّ: V: فرق الجهد على طرفيْ المقاومة ووحدته الفولت. R: مقاومة الموصل المعدنيّ الذي يمر من خلاله التيار الكهربائيّ ووحدته أوم. I،Ω: شدة التيّار الكهربائيّ المارّ في المقاومة ووحدته الأمبير. يعتبرُ قانونُ أوم هو القانونُ الأساسيّ في حلّ مسائل الدوائر الكهربائيّة، ويُستعملُ حتّى مع أصعب الدوائر الكهربائية التي يمكن تبسيطها.

التيار الكهربائي هو الشحنات المنتقلة خلال وسيط ناقل مثل انتقال الالكترونات خلال سلك موصل او انتقال الايونات في محلول الكتروليتي ويقاس بالامبير.

الكولوم وهو وحدة قياس الشحنة الكهربائية ويعادل كمية الشحنة الموجودة 6.25×10^{18} الكترون.

الامبير وحدة قياس شدة او مقدار التيار الكهربائي الذي يسببه مرور كولوم واحد خلال وسيط ناقل خلال ثانية واحدة.

الفولت وحدة قياس الجهد ويمثل فرق الجهد الذي يسببه مرور تيار شدته امبير خلال وسيط ناقل مقاومته آوم واحد.

الاوم وهو وحدة قياس المقاومة.

الفاراداي: هو كمية الكهرباء التي شحنتها تعادل شحنة مول واحد من الإلكترونات ولها القدرة على ترسيب مكافئ غرامي واحد من أي عنصر.

1فاراداي = 1 مول من الإلكترونات

شحنة الإلكترون = 1.60219×10 كولوم

المول الواحد من الإلكترون = 6.02205×10 إلكترون

1فاراداي = $1.60219 \times 10 \times 6.02205 \times 10 = 96484.6$ كولوم (تقريباً 96500 لتسهيل العمليات الحسابية).

الخلية الكهروكيميائية Electrochemical cell

عند غمر قطعة من فلز (سلك أو قضيب) في محلول لأيونات ذلك الفلز، سوف يحصل تفاعل ما بين قطعة الفلز والمحلول الأيوني، ينشأ عن هذا التفاعل مرور تيار كهربائي مؤدياً بدوره إلى حصول جهد كهربائي. إنّ هذا التفاعل يكون إما بميل ذرات الفلز إلى التحول إلى أيونات موجبة فتطلق اليكترونات أو تحول الأيونات الموجبة إلى ذرات مترسبة على تلك القطعة بأخذها الاليكترونات ومن خلال ذلك يحصل التيار والجهد.

أن هذا القطعة الفلزية هي ما يسمى بالقطب الكهربائي وهذا القطب مع محلول أيوناته يسمى نصف خلية، ولأجل التبسيط جعل مفهوما القطب ونصف الخلية مفهوم واحد.

في حالة ذوبان الفلز إلى محلول ايوناته يسمى هذا التفاعل تفاعل أكسدة ويسمى القطب الذي تحصل عنده عملية الأكسدة "أنود"

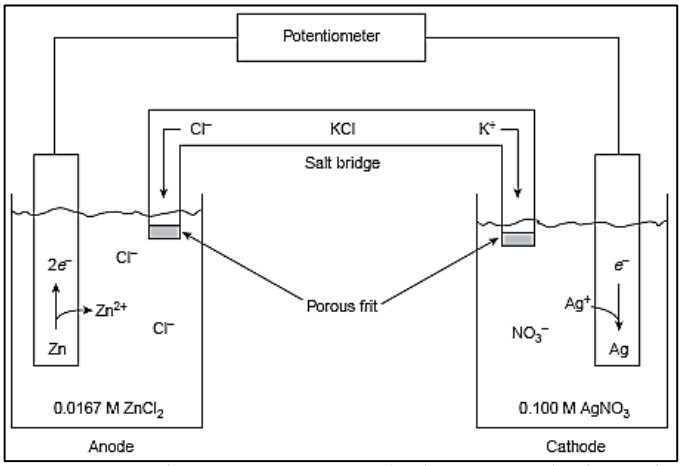
$$M_s \leftrightarrow M^{+n} + ne \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\text{Oxidation Reaction}$$

أما في حالة ترسب الايونات بهيئة ذرات فلزية صلبة على القطب يسمى هذا التفاعل تفاعل اختزال ويسمى القطب الذي تحصل عنده عملية الاختزال "كاثود"

$$M^{+n} + ne \leftrightarrow M_s \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\text{Reduction Reaction}$$

من ذلك نستنتج أن تفاعلات الخلية الكهروكيميائية هي تفاعلات أكسدة واختزال وإن مجموع نصفي الخلية المربوطين بجهاز قياس فرق الجهد يسمى خلية كهروكيميائية. والخلايا نوعين:

(1) **الخلايا الكلفانية (الفولتائية)**: الخلايا التي تولد تيار كهربائي نتيجة حدوث تفاعلات الأكسدة والاختزال على الأقطاب بصورة تلقائية.



(2) **الخلايا الأليكتروليتية**: الخلايا التي لا تحدث فيها تفاعلات الأكسدة والاختزال على الأقطاب بصورة تلقائية بل تحتاج إلى تجهيزها بتيار كهربائي من مصدر خارجي لحدوث التفاعل على الأقطاب.

يجري انتقال الأيونات في المحلول عن طريق النفاذية في المحلول وعن طريق قوي التجاذب الكهروستاتيكي بين الأيونات والأقطاب.

ان جهد التفكك لمحلول الكتروليتي هو الحد الادنى من الفولتية التي ينبغي ان تجهز بها الخلية لكي تستمر عملية تحلل او تفكك ذلك المحلول. فيجب أن يكون فرق الجهد مساويا لجهد التحلل أو يزيد عنه لكي تسير العملية. وإذا كان فرق الجهد أقل من هذا الحد الأدنى اللازم لسير العملية فلا تتم العملية، ويصبح سطح كل قطب ملامس للمحلول غير موصل للكهرباء.

عند تعدية جهد التحلل تزداد شدة التيار بزيادة الجهد الموصول بالخلية. وطبقا لقانون فاراداي تتناسب كمية المادة المترسبة من المحلول تناسبا طرديا مع كمية الشحنة المارة في الخلية (أي حاصل ضرب شدة التيار في الزمن).

العلاقة الكمية "معادلة نيرنست"

عند وضع 1N من محلول بروميد الخارصين $ZnBr_2$ في خلية تحليل كهربائي وتجهيز الخلية بفولتية مناسبة من بطارية خارجية سيحصل ترسيب للخارصين على الكاثود ينتج من ذلك تكَون قطب خارصين كما يتحرر البروم على الانود وينتج عن ذلك تكَون بروم. ويمكن التعبير عن التفاعل عند قطب الكاثود كما يلي:

$$Zn^{+2} + 2e \leftrightarrow Zn$$

اي تحصل عملية اختزال. اما عند الانود فيمكن التعبير عن التفاعل كمايلي:

$$2Br^- \leftrightarrow Br_2 + 2e^-$$

اي تحصل عملية اكسدة. إن معادلة نيرنست تربط بين الفعالية – التركيز – للأيون والجهد (ق.د.ك) الناتج من نصف الخلية المعنية بذلك الأيون، إذ يمكن قياس جهد نصف الخلية المعنية بالتحليل بربطها مع نصف خلية مرجعية ليكَون خلية كلفانية كاملة.

للتفاعل الآتي $M^{+n} + ne \leftrightarrow M^o$

$$E = E^o - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{الناتجة}]}{[\text{المتفاعلة}]}$$

حيث أن:

E: جهد القطب، E^o: جهد القطب القياسي، F: الفراداي 96500, R: ثابت الغازات العام $8.3\ J.\ K^{-1}$, T: درجة الحرارة المطلقة، n: عدد الاليكترونات المنتقلة.

عند درجة حرارة الغرفة وبتحويل Ln إلى log وتعويض باقي الثوابت يمكن إعادة المعادلة كما يأتي:

$$E = E^o - \frac{0.0591}{n} \log \frac{[\text{الناتجة}]}{[\text{المتفاعلة}]}$$

وبدلالة التأكسد والاختزال:

$$E = E^o - \frac{0.0591}{n} \log \frac{[M^o]}{[M^{n+}]}$$

أما جهد الخلية " ق. د. ك " يحسب من المعادلة الآتية:

$$\text{"e.m.f"} \quad E_{cell} = E_{cathod} - E_{anod}$$

تمام الترسيب

في عمليات الترسيب الكهربائي ينبغي ان يكون مقدار الفولتية المجهزة للخلية E_{app}. يزيد على جهد التفكك E_D والمقاومة الناتجة من المحلول iR اي ان:

$$E_{app.} \geq E_D + iR$$

والترسيب الكهربائي للفلز يجب ان يحصل عادة بصورة تدريجية على الكاثود وهذا يعني نقصان تدريجي في تركيز ايونات الفلز في المحلول وبالتالي تغير مستمر في جهد الكاثود. كما يعد الترسيب كميا إذا تبقى لايونات الفلز ذاتها في المحلول بحدود 10^{-5} – 10^{-6} M اي ان هناك مدى في التركيز من الاعلى الى الادنى يتبعه مدى في جهد التفكك وهو E_D عند بدء الى E_D عند تمام الترسيب.

منطقة هذا المدى تسمى منطقة الترسيب لان عند هذه الحدود من الفولتية او الجهد يترسب الفلز على الكاثود. ولذلك ينبغي السيطرة على الفولتية المجهزة لخلية التحليل.

ومن الشروط المهمة في عمليات الترسيب الكهربائي هو ان الراسب يجب ان يلتصق التصاقا جيدا على الكاثود وهذا يتطلب ترسيبا بطيئا ومنتظما. كما يفضل لهذا الغرض ترسيب الفلزات من محاليل ايوناتها المعقدة، فمثلا الفضة تترسب من محلول معقد ايون الفضة السيانيدي، كذلك النحاس والكادميوم اما النيكل فيترسب من معقده الامونياكي.

مثال: احسب الجهد الادنى اللازم لبدء ترسيب النحاس من محلول يحتوي على ايونات النحاس بتركيز 0.1M احسب جهد الكاثود فقط؟

الحل:

$$E_C = E^o_{Cu} + \frac{0.0592}{2} \log [Cu^{+2}]$$

$$E_C = 0.35 + \frac{0.0592}{2} \log [10^{-1}]$$

$$= 0.35 - 0.03 = 0.32V$$

مثال: احسب جهد الكاثود عند تمام ترسيب النحاس في المثال السابق (المقصود بتمام الترسيب هو عدم بقاء كمية من ايونات النحاسيك أكبر من 10^{-5} M في المحلول)

$$E_C = E^o_{Cu} + \frac{0.0592}{2} \log [Cu^{+2}]$$

$$E_{Cu} = 0.35 + \frac{0.0592}{2} \log [10^{-5}]$$

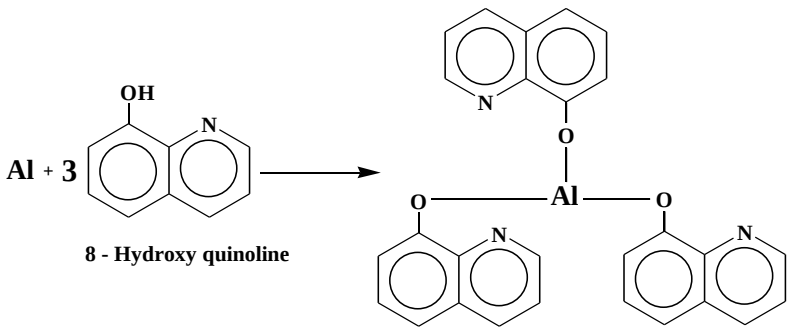
$$= 0.35 - 0.147 = 0.2V$$

واجب: 250 مل من محلول كلوريد النحاسيك وضعت في خلية تحليل وبعد امرار التيار المناسب ترسب النحاس على الكاثود الذي كان وزنه قبل ترسب النحاس 10.1376غم. تم وزن الكاثود بعد ترسب النحاس فكان وزنه 10.3182 غم. احسب تركيز ايون انحاسيك في المحلول الاصلي؟

ثانياً ـ طرائق الترسيب التي تعتمد على التفاعلات الكيميائية

وهي أكثر الطرائق شيوعاً في التحليل الوزني وتعتمد بالاساس على الذوبانية وحاصل الاذابة Ksp 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.



المصادر

الكتاب المنهجي

- الكيمياء التحليلية، الجزء الاول، الاسس العامة للتحليل الكمي الوزني، صفاء رزوقي المرعب، 1989.
- الكيمياء التحليلية، الجزء الثاني، طرائق الفصل الحديثة، صفاء رزوقي المرعب، 1989.

كتب مساعدة

- "Fundamental of Analytical Chemistry" by Doglas A. Skooge, Donald M. West and James Holler, Eighth Edition, 1988.
- "Analytical Chemistry" by Gary D. Christian, Purnendu K. (Sandy) Dasgupta, Kevin A. Schug, 7th Edition, 2014.
- "An Introduction to Analytical Chemistry" by Doglas A. Skooge & Donald M. West, 4th Edition, 1986.
- "Analytical Chemistry" by Gary D. Christian, John Wiley and Sons, Inc. 6th Edition, 2004.
- الاساسيات النظرية للكيمياء التحليلية اللاعضوية، التحليل الكمي الوزني والحجمي، هادي كاظم عوض واخرون، 1986.
- طرائق وتقنيات حديثة في التحليل الكيميائي الآلي د. جميل موسى ضباب
- مفتاح الابداع للكيمياء التحليلية Analytical Chemistry، عمر جبر حلوة، الطبعة الاولى، 2008.