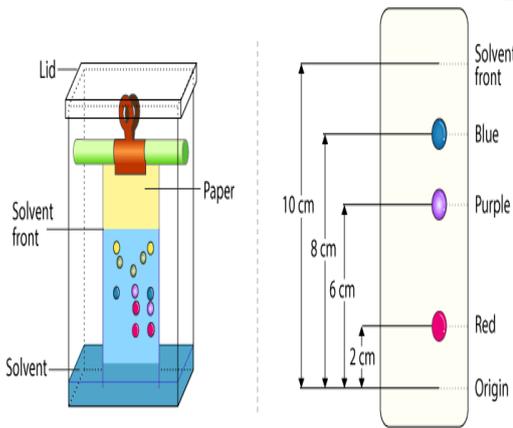
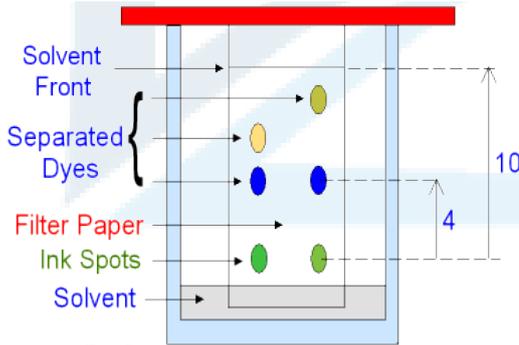
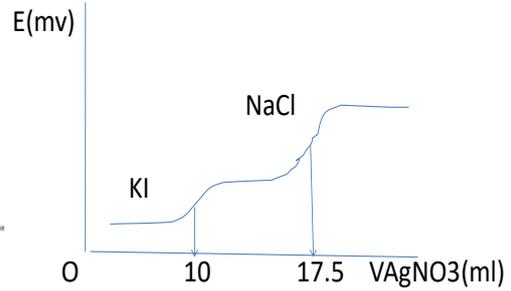
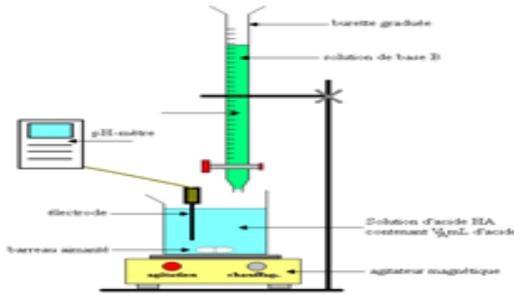


مقرر تحليلية - ٢

ثانية - للعام الدراسي ٢٠٢١-٢٠٢٢

الدكتور: محمد الشحنة

مخني معايرة يوديد البوتاسيوم وكوريد الصوديوم بكاشف قياسي نترات الفضة



MANARA UNIVERSITY

الفصل الأول: طرائق التحليل الالكتروكيميائية

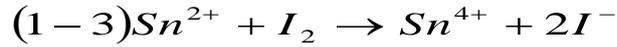
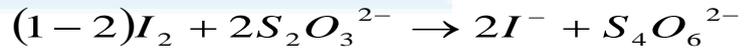
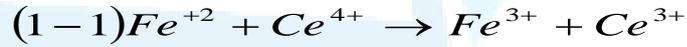
Methods of Electrochemical Analysis

سنستعرض في هذه المقدمة بعض المبادئ الأساسية الهامة المستخدمة في طرائق التحليل الالكتروكيميائية المختلفة.

١- التفاعلات الكيميائية والتفاعلات الالكتروكيميائية:

التفاعلات الكيميائية هي التي تحصل فيها عمليات الأكسدة أو الإرجاع بواسطة مواد كيميائية .
والتفاعلات الالكتروكيميائية هي التي تحصل فيها عمليات الأكسدة أو الإرجاع بواسطة المساري .
ومثال ذلك التفاعلات التالية :

أ- تفاعلات كيميائية :



ب- تفاعلات الكتروكيميائية :

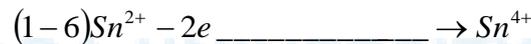
باستخدام مسرى (مصعد)



باستخدام مسرى (مهبط)



باستخدام مسرى (مصعد)



أي :



حيث Ox هو المؤكسد و Red هو المرجع و ne عدد الإلكترونات المتبادلة في التفاعل الإلكتروليتي الحاصل . ويشكل المؤكسد مع المرجع ثنائية أكسدة إرجاع .

٢- قانون فاراداي : Faraday's Law:

استطاع فاراداي أن يربط بين كمية الكهرباء quantity of electricity و كمية المادة المتولدة الكتر وكيميائيا (m) amount of Substance بعلاقة عرفت بقانون فاراداي . فإذا أعطيت كمية المادة بالمكافئ الغرامي gram equivalent (g-eq) وهو كمية من المادة يساوي وزنها الجزيئي (M) مقسوما على عدد الإلكترونات n المتبادلة في التفاعل الإلكتروليتي الحاصل .

وكمية الكهرباء بالكولون © Coulomb أعطي قانون فاراداي بالعلاقة التالية :

$$(1) m = \frac{Q}{F}, g - eq$$

حيث F ثابت فاراداي يساوي ٩٦٥٠٠ كولون . أما إذا حسبت كمية المادة بالغرام (g) فإن القانون فاراداي يصبح على النحو التالي :

$$(2) m = \frac{M}{n} \cdot \frac{Q}{F}, g$$

مع العلم أن كمية الكهرباء تعطى بالعلاقة المعروفة التالية :

$$(3) Q = i, t, c$$

حيث ا شدة التيار بالأمبير (A) ، و t الزمن بالثانية (Sec).

٣- معادلة نيرنست Nernst equation:

ربط العالم نير نست بين كمون التوازن equilibrium potential وبين التركيز التوازني equilibrium concentrates للمؤكسد والمرجع $[Ox]$, $[Red]$ في الثنائية العاملة وفقا للتفاعل الإلكتروليتي:



وحصل على المعادلة المشهورة التالية:

$$(4) E = E^{\circ} + \frac{2.3RT}{nF} \log \frac{[Ox]}{[Red]}$$

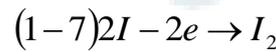
حيث أن E° هو الكمون القياسي للثنائية Standard potential of couple، R ثابتة الغازات T, gas constant ودرجة الحرارة المطلقة absolute temperature. ويعرف الكمون القياسي بأنه الكمون التوازني عندما يعدم الحد الثاني في معادلة نير نست.

٤- المساري Electrodes:

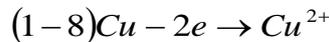
أ- المسري الكاشف Indicator electrode: هو المسري الذي نستخدمه لتحديد كمية المادة أو نوعها أو كلاهما معا.

ب- المسري المقارن Reference electrode: هو مسري ذو كمون ثابت نقيس الكمونات الأخرى بالنسبة إليه. ومثال ذلك مسري الهيدروجين ومسري كلوريد الفضة المقارن ومسري الكالوميل المقارن الخ.

ج- المسري المولد Generator electrode: هو المسري الذي نولد عليه المادة المطلوبة أو نولدها منه ومثال ذلك التفاعلات التاليان. قيم الكمون القياسي (E°) بالفولط (V) لبعض التفاعلات الإلكتروليتية.



حيث نريد توليد اليود:



إذا أردنا توليد النحاس الثنائي .

د- المسرى المستقطب Polarized electrode: هو مسرى نمرر فيه تيارا كهربائيا صغيرا جدا مما يجعله قطبا موجبا إذا كان التيار موجبا وقطبا سالبا إذا كان التيار سالبا أي نجعله قطبا مصعدا أو مهبطا .

هـ- المسرى المساعد Auxiliary electrode: هو مسرى يستخدم لإمرار التيار الكهربائي دون أن يساهم في التفاعلات .

و- المسرى الكاشف المولد Indicator and Generator electrode هو مسرى يقوم بدور المسرى الكاشف والمسرى المولد في آن واحد .

ز- المسرى الكاشف المقطب Indicator and Polarized electrode: هو مسرى يقوم بدور المسرى الكاشف والمسرى المقطب في آن واحد .

هـ-الناقلية الكهربائية Conductivity: تعرف الناقلية الكهربائية (W) بأنها مقلوب المقاومة الكهربائية (R) أي أن :

$$(5) W = \frac{1}{R}$$

وتعطى R بالعلاقة التالية :

$$(6) R = \rho \frac{l}{s}$$

حيث أن المقاومة النوعية ρ بالأوم (Ω) ، و l طول الناقل بالسـم . و s سطح مقطع الناقل بالسـم² .

بالتالي فإن وحدة الناقلية الكهربائية تكون Ω^{-1} إذا كانت R بالأوم .

وتعرف الناقلية الكهربائية النوعية (x) بأنها مقلوب المقاومة النوعية (ρ) وتعطى بالعلاقة التالية :

$$(6) x = \frac{1}{\rho}, \Omega^{-1}, cm^{-1}$$

٦-منحنيات تابعة التيار للكمون، $i=f(E)$

لقد وجد العالم أوم أن تابعة التيار الكهربائي للكمون (فرق الكمون) هي تابعة خطية وذلك وفقا للعلاقة التالية :

$$(7) i = W.E$$

إلا أن هذه التابعة في محاليل الإلكتروليتات لم تكن كذلك ، لأن ظهور التيار يدل على حصول عملية أكسدة أو إرجاع . وقد وجد أن ظهور التيار يتطلب أن تكون الطاقة (E) المطبقة على المسرى كافية لإحداث عملية الأكسدة للمادة المدروسة أو عملية إرجاع لها . (أي نزع الإلكتروليتات من المادة

أو إدخال إلكتروليتات إليها) فإذا سمي الكمون الذي تبدأ عنده عملية الأكسدة كـ (E_{ox}) الكمون الذي تبدأ عنده عملية الإرجاع كـ (E_{Red}) فإن قيم هذا الكمون ستكون تابعة لنوعية المواد المدروسة .

ومع ازدياد قيم الكمون بعد كـ (E_{ox}) (في حالة الأكسدة) ونقصها بعد كـ (E_{Red}) (في حالة الإرجاع) فإن التيار سيزداد بالقيمة المطلقة وذلك حتى كـ (E_d) ما يسمى بمرحلة الإشباع . ونسبي هذا الكمون بـ (E_d) .

إن التيار الكهربائي الذي حصلنا عليه بسبب حدوث عمليتي الأكسدة أو الإرجاع الإلكتروليتي كيميائيين يسمى بتيار النفوذ ويسمى التيار بعد E_a بتيار النفوذ الإشباعي يرمز له بـ i_d .

منحنيات تابعة للتيار للكمون في حالة الأكسدة والإرجاع للثنائية OX_1, Red حيث أن المنحني المنقط هو المنحني المحصل . لقد وجد أن عمليات الأكسدة والإرجاع للثنائيات المختلفة تأخذ شكلين مميزين .

- ١- وضح بمثال مفهوم كل من : التفاعلات الكيميائية والتفاعلات الكتر وكيميائية .
- ٢- ما هو الدور التي تلعبه كل من المساري التالية : المسرى الكاشف – المسرى المقارن – المسرى المساعد.
- ٣- وضح بالأمثلة اللازمة الدور الذي يلعبه المسرى المولد .
- ٤- ما هو الفرق بين الكمون التوازني E والكمون القياسي E^0 .
- ٥- اكتب عبارة كمون المسرى E لنصف تفاعل مسرى $AgCl / Ag$.
- ٦- ما هو قانون فاراداي ؟ اكتب العلاقة الرياضية التي تعبر عن هذا القانون وذلك عندما يعبر عن كمية المادة بالغرام .
- ٧- وضح مفهوم كل من : كمون بداية الأكسدة – مرحلة الإشباع – تيار النفوذ الاشباعي

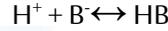
الباب الأول : طريقة التحليل الـpHمترية

Methods of analysis and by pH of solution

بعد الحديث عن المبادئ الأساسية لطرائق التحليل الالكتروكيميائية، نستعرض بعضاً من هذه الطرائق:

أ_طريقة التحليل الـpHمترية:

يندرج تحت اسم التحليل بتحديد الـ pH أو التحليل بالمعايرة مفهوم التحليل الكهر كيميائي الذي يعتمد على الحمض والأساس. إذ يعرف الحمض بأنه المادة التي يمكن أن تمنح بروتون أما الأساس فهو المادة التي تأخذ البروتون:



بروتون + أساس \leftrightarrow حمض

إن خروج البروتون من الحمض إلى الأساس والاتحاد معه يسمى تفاعل تعديل ونسبي إحداهما بالمادة المدروسة والأخرى بالكاشف القياسي وتمتاز هذه التفاعلات بالسرعة العالية والزمن القليل والتفاعل التام .

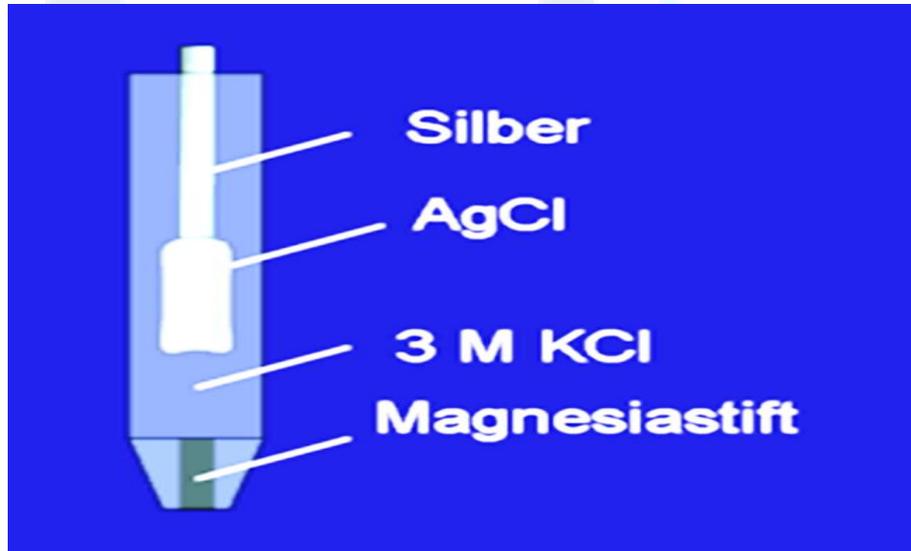
pH المحاليل: تحدد حمضية الوسط أو حموضة المحاليل عن طريق تركيز أيونات الهيدروجين $[H^+]$ والتي تتحد مع الماء معطية أيون الهيدرونيوم H_3O^+

وكلما ارتفع تركيز H_3O^+ ارتفع تركيز H^+ وارتفعت حموضة المحلول وقد اتخذت طريقة عالية الجودة في قياس الحموضة عن طريق اللوغاريتم السالب لتركيز أيونات الهيدروجين الذي يرمز له بـ $-\log[H^+]$ و يساوي $[H^+]$

$$pH = -\log[H^+]$$

وبالتالي فكلما ارتفع المقدار $[H^+]$ تناقصت قيمة الـ pH و يستخدم لقياس تركيز $[H^+]$ أو لقياس pH مسرى الزجاج وذلك كما هو موضح في الشكل التالي:

المسرى الزجاجي

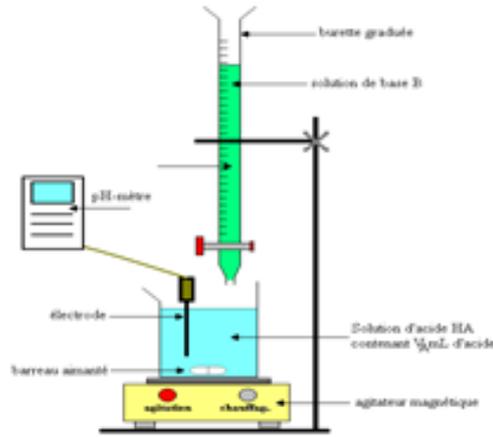


أ-- مسرى الزجاج:

يعتبر الأكثر استعمالاً لاستجابته لأيونات الهيدروجين وتستعمل أنواع مختلفة من الزجاج اللين في تركيب مساري الزجاج ومن أمثلتها زجاج Corningol015 الذي يحتوي على 72% من SiO_2 و 22% من Na_2O و 6% من CaO . ويتميز هذا الزجاج بالخواص المطلوبة، مثل: انخفاض درجة الانصهار وارتفاع نسبي للناقلية الكهربائية.

وقد تبين أن لهذا النوع من الزجاج حساسية ممتازة تجاه الهيدروجين حتى حوالي $\text{pH}=9$ حيث يصبح الغشاء فوق هذه القيمة حساساً لشوارد الصوديوم والشوارد القلوية الأخرى. يصنع المسرى بلبصق طبقة رقيقة من الزجاج الحساسة للـ pH بنهاية أنبوب زجاجي سميك الجدران. يملأ الانتفاخ الناتج عن هذا الاتصال بمحلول $\text{HCl}(0.1\text{N})$ المشبع بـ كلوريد الفضة، ويغمس في المحلول السابق سلك من الفضة الذي يوصل بسلك من الرصاص إلى إحدى نهايتي جهاز قياس الكمون. هذه الخلية تحوي مسريين مقارنة كمن كل منهما مستقل عن pH الأول هو مسرى الكالوميل الخارجي والثاني هو مسرى داخلي (فضة - كلوريد فضة) الذي يشكل

مسرى الزجاج ، بينما يشكل الغشاء الرقيق فيه فقط الجزء الحساس لتغيرات الـ pH ، تعطى القوة المحركة الكهربية عند 25°C: $E = K + 0.059 \text{ pH}$ حيث K ثابت يعتمد على تركيب الزجاج



جهاز معايرة pH مترية

تطبق معايرات الـ pH مترية بطريقتين: مباشرة وغير مباشرة

الكواشف المستخدمة في هذا النوع من المعايرات هي حموض قوية أو أسس قوية إذ لا يتعدى مجال التركيز فيها 1 mol / l وتطبق معايرات التعديل على جميع التفاعلات التي تتم بين الحموض والأسس . وتشمل معايرات الـ pH معايرات حموض قوية بأسس قوية وبالعكس -معايرات حموض ضعيفة بأسس قوية - معايرة أسس ضعيفة بحموض قوية .

أ- ٢- منحنيات معايرات الـ pH مترية:

يمثل منحنى المعايرة الذي يعتمد على تفاعل التعديل حمض - أسس تغيرات قيم الـ pH المحلول المعاير (المدرّوس) بدلالة حجم الكاشف العياري V المضاف حيث تأخذ قيم الـ pH محور العينات والحجم (V) محور السينات .

للحصول على منحنى المعايرة يجب التقيد بما يلي :

- ١ . تحديد قيمة pH المحلول الأصلي قبل بدء المعايرة.
- ٢ . تحديد قيمة pH المحلول بعد كل إضافة محددة من الكاشف حتى حصول القفزة.

٣. تحديد قيمة pH المحلول عند نقطة التكافؤ.

٤. تحديد قيمة pH المحلول بعد نقطة التكافؤ.

أ-٣- تطبيقات معايير ال pH مترية:

أ-معايرة حمض قوي بأساس قوي : إن قيمة pH ترتبط بتركيز الحمض القوي (بالنظامي)

$$pH = -\log C_{HA}$$

وذلك حتى نقطة نهاية المعايرة وتكون قيمة pH=7 عند هذه النقطة . وبعد هذه النقطة نحصل على فائض من الأساس القوي ولذلك فإن قيمة pH ترتبط بتركيز الأساس ويتم حساب

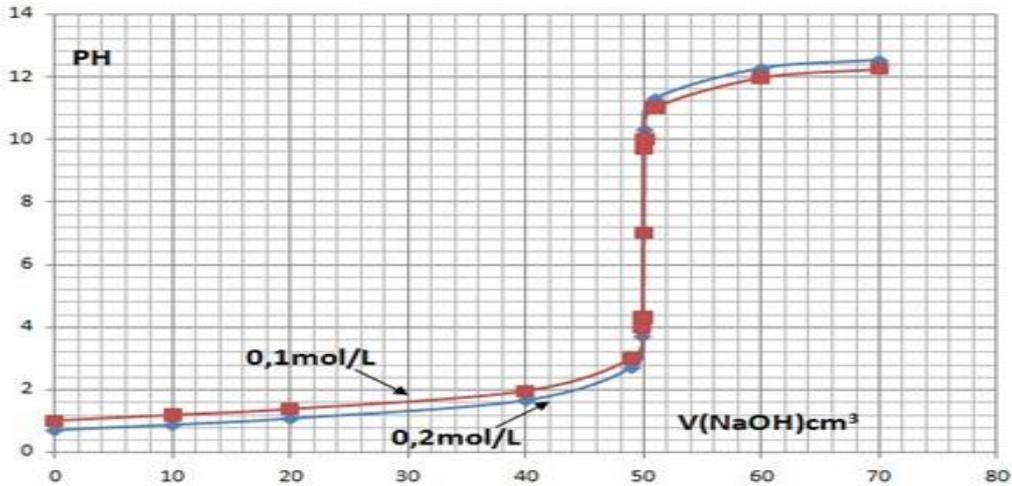
$$pOH = -\log [OH^-]$$

ويتم حساب قيمة pH من العلاقة:

$$pH + pOH = 14$$

وبما أن قيمة ال pH ترتبط مع التركيز بعلاقة لوغاريتمية لذلك فإن تغيراتها قرب نقطة نهاية المعايرة ستكون حادة.

والشكل التالي هو :



منحني معايرة حمض قوي HCl بأساس قوي NaOH

ب- معايرة حمض ضعيف بأساس قوي:

يتم حساب تركيز شوارد الهيدروجين من العلاقة:

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_a C_{HA}}$$

وعند نقطة نهاية المعايرة نحصل على ملح لأساس قوي وحمض ضعيف يتحلله كأساس ضعيف لهذا فان:

$$[OH^-] = \sqrt{K_b C_s}$$

وتحسب قيمة الـ pH من العلاقة: $pH + pOH = 14$

وبعد نقطة نهاية المعايرة يكون هناك فائض من الأساس القوي ، وتحسب قيمة الـ pH من العلاقة :

$$pOH + pH = 14$$

لكن قيم الـ pH قبل وبعد إضافة الكاشف وعند نقطة التكافؤ وبعد نقطة التكافؤ تسجل على اللوحة الرقمية لجهاز الـ pH المستخدم .

***تمتاز المعايرة الـ pH متريّة:**

١. بسهولة استخدامها وخصوصا عند معايرة الحموض أو الأسس القوية.
٢. كما أنها تصلح لمعايرة مزائج من الحموض أو الأسس على أن تكون هذه متباينة في قوتها.
٣. إلا أنها لا تصلح إلا لمعايرات حمض و أساس .

ومن تطبيقات طريقة الـ pH أيضا ، نذكر ما يلي :

ت_ قياس الـ pH الدم.

ث_ قياس الـ pH شامبو الشعر.

ج_ معايرة أقراص مضادة للحموضة.

ح_ معايرة أقراص فيتامين C .

الأسئلة

- ١- ما هي الكواشف المستخدمة في معايرات ال pH مترية؟ وما هو مجال التركيز فيها وما هو نوع المواد التي يمكن تحليلها بهذه الطريقة؟
- ٢- كيف تتم دراسة منحنى المعايرة بطريقة ال pH مترية؟ وما هي الخطوات التي يجب التقيد بها من أجل الحصول على هذا المنحنى؟
- ٣- ارسم شكل منحنى معايرة 0.1mol/l و 0.2mol/l من HCl بمحلول قياسي من NaOH
- ٤- ما هو اسم المسرى المستخدم في جهاز ال pH ميتر؟ وما هي أهم مكوناته؟ ثم اكتب علاقة القوة المحركة الكهربية E له .
- ٥- اذكر ثلاثة تطبيقات لطريقة التحليل ال pH في المجال الصيدلاني.

الباب الثاني: طريقة الناقلية الكهربائية

METHOD OF ELECTRIC Conductivity

ب- طريقة الناقلية الكهربائية:

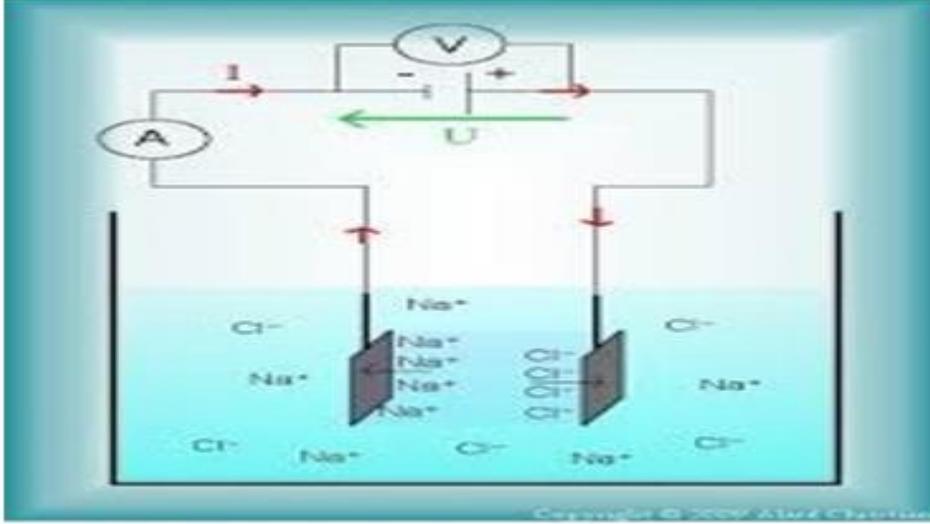
تستخدم هذه الطريقة لتحديد تركيز الكتر ولت ب قياس الناقلية الكهربائية له عن طريق دراسة المنحني العياري (بدراسة العلاقة بين الناقلية الكهربائية W وتراكيز C سلسلة عيارية من المادة المدروسة) أو تحديد تركيز الكتر ولت مجهول بإجراء معايرة له (بدراسة العلاقة بين قيمة الناقلية الكهربائية W وحجم الكاشف القياسي المضاف V_{stand} ، حيث يمكن تحديد نقطة التكافؤ لعدد كبير جدا من المعايير) .

ويمكن استخدام طريقة الناقلية عندما تفشل طرائق الأدلة البصرية أو الطرائق الكمونية في إعطاء نتائج صحيحة نظرا لكثرة ذوبان الملح أو حلمية المادة الناتجة عند نقطة التكافؤ، ومن أمثلة ذلك في كثير من تفاعلات الترسيب تنتج مواد متوسطة الذوبان، وفي المعايرة المباشرة لأملاح الحموض أو الأسس المتوسطة القوة بالحموض القوية أو الأسس القوية على التوالي.

كما تمتاز هذه الطريقة بدقتها حتى في:

- ١- المحاليل الممددة.
- ٢- والمحاليل الأكثر تركيزا،
- ٣- كما أنه يمكن استخدامها في المحاليل الملونة.

وتتوقف الناقلية الكهربائية لمحلل على كل من طبيعة وتركيز كل نوع من الأيونات الموجودة في المحلول، ومثال على ذلك: محلول تركيزه (1M) لكلوريد الصوديوم له ناقلية أعلى من محلول تركيزه (0.1M) لكلوريد الصوديوم (علل ذلك)، ويرجع ذلك إلى أن المحلول الأعلى تركيزا يحتوي عدد أكبر من الأيونات في واحدة الحجم. وإذا استخدم فرق الجهد بين قطبين مغمورين في أحد هذين المحلولين، فإن الأيونات المذبابة ستنتج إلى الأقطاب المتعاكسة لها بالإشارة، وتنتج أيونات الصوديوم إلى المهبط وأيونات الكلور إلى المصعد وينتج عن هجرة الشوارد خلال المحلول سريان التيار الكهربائي ، ولسوف يكون هذا التيار أكبر في المحاليل الأعلى تركيزا نظرا لتحرك عدد أكبر من الأيونات في المحلول .



وبالرغم من ذلك لا يعتمد التيار الجاري في المحلول على عدد الأيونات التي يمكن تحريكها ولكن على معدل تحرك هذه الأيونات أيضا (وضح ذلك بمثال).

لهذا السبب نجد أن ناقلية محلول تركيزه واحد مولاري لحمض الهيدروكلوريك HCl أعلى من ناقلية محلول واحد مولاري لكوريد الصوديوم NaCl (علل ذلك).

وذلك لأن سرعة تحرك أيونات الهيدروجين تبلغ سبعة أمثال سرعة تحرك شوارد الصوديوم .

ب-1-العلاقات التي تربط بين الناقلية والتركيز وشكل الخلية:

اعتبر عمودا من الكتر وليت طوله l Cm ومساحة مقطعه المنتظمة S Cm² محصور بين قطبين من البلاتين . عند أي تركيز للالكتروليت وعند درجة حرارة ثابتة تتناسب مقاومة الالكتروليت R تناسباً طردياً مع الطول l وعكسياً مع مساحة المقطع s ، وفق العلاقة :

$$R = \rho \ell / s$$

ويسمى ثابت التناسب ρ بالمقاومة النوعية وتعرف الناقلية بمقلوب المقاومة ، وتسمى وحداتها : Ohm⁻¹

$$w = 1/R = s / \rho \ell = K_s / \ell$$

حيث K مقلوب المقاومة النوعية وهي الناقلية النوعية ووحدة الناقلية ، هي : Ohm^{-1} ووحدة الناقلية النوعية:

$$\text{، هي : } \text{Ohm}^{-1} / \text{Cm}$$

إذا كان سلوك الكتر وليت مثاليا، تكون الناقلية النوعية دالة خطية لتركيز الالكتروليت C ويستخدم اعتماد الناقلية على التركيز لقياس تركيز الالكتروليت مباشرة، بشرط أن تقاس ناقلية الكتروليت واحد فقط. أما في المعايير بالناقلية فإننا نقوم بقياس ناقلية الكتروليتين، لذلك يكون هذا الوضع أكثر تعقيدا ، كما يجب وضع تعريفات جديدة واستنتاج علاقات كثيرة .

ب-٢- الناقلية الجزيئية μ : إنها ناقلية خلية قطباها على بعد 1 Cm ومساحة القطبين كبيرة بحيث يشتمل المحلول الواقع بينهما على واحد مولاري من المذاب :

$$V = \ell \times s = s \text{ حيث } \mu = 1/R = Ks = KV$$

وإذا كان c هو تركيز المحلول أي عدد الغرامات الجزيئية المذابة في لتر من المحلول فان حجم المحلول بالمليترات المكعبة الذي يحتوي على جزيء غرامي واحد هو :

$$V = 1000 / c$$

$$\mu = 1000 K / C$$

ب-٣- الناقلية المكافئة λ :

إذا عبر عن تركيز المحلول بعدد المكافئات الغرامية في لتر من المحلول فان الناقلية المكافئة :

$$\lambda = 1000 K / C$$

يحسب ثابت الخلية من العلاقة :

$$\theta = \lambda C R / 1000$$

ب-٤- الناقلية المكافئة للأيونات :

$$1/R = 1/1000\theta \sum c_i \lambda_i$$

ب-5- الناقلية الجزيئية للأيونات :

$$\mu = Z^+ u^+ \lambda^+ + Z^- u^- \lambda^-$$

حيث u عدد الأيونات .

ب-6- قياس الناقلية الكهربائية:

عند اجراء معايرة بطريقة الناقلية، يتم رسم العلاقة بين مقلوب المقاومة المقاسة (التي تناسب مع الناقلية) وحجم الكاشف المضاف.

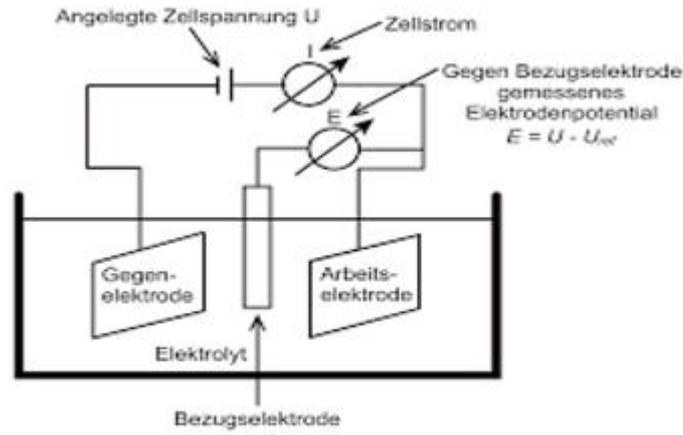
حيث يؤدي مرور التيار الكهربائي خلال المحلول الالكتروليتي إلى إحداث تغيرات في تركيب المحلول بالقرب من المساري، فقد تنشأ الجهود عند المساري ويؤدي ذلك إلى إحداث أخطاء كبيرة في قياسات الناقلية الكهربائية. ولكي نمنع تغير التركيز الناتج عن التفاعل عند المساري، تقاس مقاومة المحاليل عادة باستخدام تيار متغير (علل ذلك)، حتى يعكس استقطاب المساري باستمرار ويتراوح تردد التيار المتغير من ٦٠ وحتى ١٠٠٠٠٠ ذبذبة في الثانية.

عند استخدام مساري غير قابلة للاستقطاب، مثل: $Ag / AgCl$ أو $Hg / Hg_2 SO_4$ يمكن قياس ناقلية الكتر وليت باستخدام تيار مستمر.

هذه الطريقة قادرة على إعطاء نتائج تصل إلى 0.01 % مقارنة مع النتائج التي نحصل عليها باستخدام التيار المتغير.

ب-7-المساري والخلايا المستخدمة:

يوصى باستخدام الخلايا التي تكون فيها المسافة بين أسلاك توصيل المساري كبيرة. ويفضل استخدام الخلية التي تتكون من زجاجة بثلاثة أعناق ومسرى في كأس له حجم مناسب وخالط ميكانيكي ويجب أن تكون الأقطاب متوازية وأن تكون على بعد مناسب، وفي تفاعلات الترسيب تثبت المساري رأسياً (علل ذلك) لمنع تجمع الراسب على سطوح الأقطاب .



يمكن تغيير ثابت الخلية بسهولة بتغيير المسافة بين المساري، غير أن اقتراب أسلاك التوصيل ينتج تأثيرات السعة بينها، لذلك لا يوصى باستخدام هذا النوع من الخلايا.

ب-8-ضبط درجة الحرارة: يستخدم ترموستات مائي لضبط درجة الحرارة ويفضل استخدام ترموستات زيتي (علل ذلك)، لمنع الأخطاء الناتجة عن التسرب الكهربائي إلى الأرض.

ب-9- تطبيقات المعايير بالناقلية الكهربائية:

١. معايرة حمض قوي HCl بأساس ضعيف NH₄OH: ينجم عن التفاعل الجاري إحلال بعض أيونات الهيدروجين H⁺ بعدد مساو لها من أيونات الأمونيوم NH₄⁺ وحيث أن الناقلية الكهربائية لأيون الهيدروجين أعلى بكثير من ناقلية أيون الأمونيوم، تهبط ناقلية المحلول حتى تصل إلى نقطة التكافؤ، وبما أن تأين NH₄OH ضعيف فإن الناقلية تبقى ثابتة بعد نقطة التكافؤ ويكون شكل منحنى المعايرة على شكل حرف

L

منحنى معايرة حمض قوي بأساس ضعيف

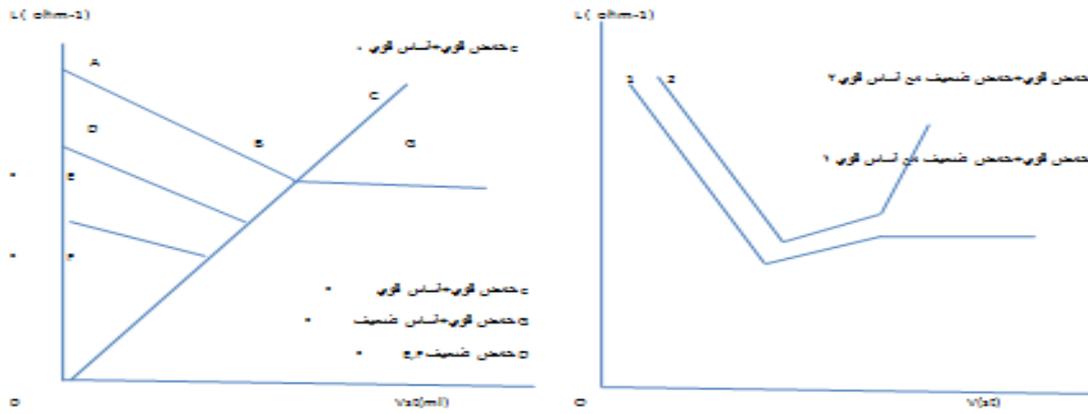


وبما أن الناقلية تستخدم القياسات البعيدة عن نقطة التكافؤ فقد أمكن استخدامها للتفاعلات غير التامة، وهذا يميزها عن الطرائق الكمونية.

٢. معايرة مزيج من الحموض أو الأسس بالناقلية الكهربائية: يمكن معايرة هذه المزائج بالناقلية بدقة أكبر منها باستخدام طرائق قياس ال pH.

فمثلا: عند معايرة مزيج من $HCl+CH_3COOH$ بأساس قوي $NaOH$ فان الناقلية تنخفض إلى نقطة التكافؤ الأولى (HCl)، ثم ترتفع إلى نقطة التكافؤ الثاني (CH_3COOH) ثم ترتفع إلى الأعلى. أما عند المعايرة بأساس ضعيف فان منحنى المعايرة الناتج يكون مشابهاً للأول ولكن بعد نقطة التكافؤ الثانية تبقى الناقلية ثابتة على شكل خط مستقيم أفقي. وذلك كما هو موضح في الأشكال التالية:

معايرات الناقلية الكهربائية



3. معايرة أيونات الكبريتات بأيون الباريوم: يتم في هذه المعايرة استبدال أيون الكلوريد الموجود كلوريد الباريوم بأيونات الكبريتات، وبما أن أيون الكبريتات أكثر سرعة من الأولى فان الناقلية الكهربائية ستخفض ببطء وذلك حتى نقطة نهاية المعايرة أما بعد هذه النقطة يكون هناك فائض من أيونات الباريوم والكلوريد، مما يؤدي إلى ازدياد الناقلية.

وبشكل مشابه يمكن إجراء معايرة لأيونات الكلوريد بأيونات الفضة.

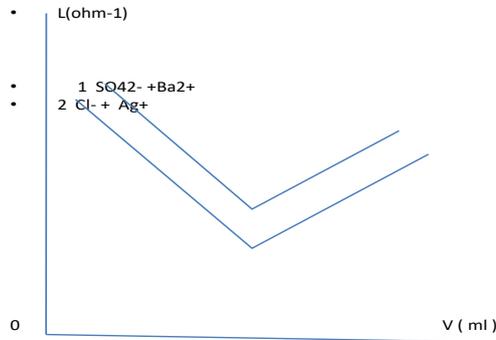
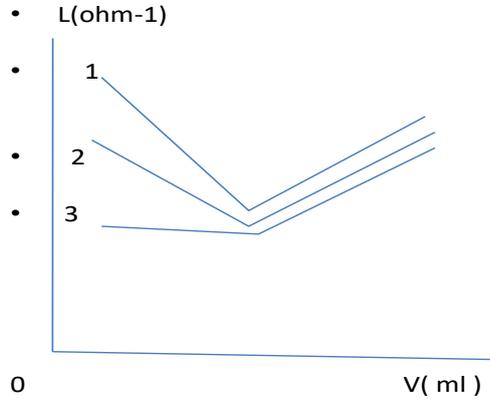
4. معايرة أيونات الكلوريد بأيونات الفضة: حيث تستبدل أيونات النترات الموجودة في نترات الفضة بأيونات الكلوريد حيث تتناقص الناقلية لأن سرعة أيونات النترات أقل من أيونات الكلوريد حتى نقطة نهاية المعايرة. أما بعد نقطة التكافؤ يحصل فائض من أيونات الفضة والنترات، مما يؤدي إلى ازدياد واضح في الناقلية.

وذلك كما هو موضح في الأشكال التالية:

منحنيات الناقلية الكهربائية

حمض قوي + أساس قوي ١ ملح لحمض قوي أساس ضعيف ٢
 حمض ضعيف أساس قوي ٣

١ منحنى معايرة SO_4^{2-} بـ Ba^{2+} ، ٢ منحنى معايرة أيون Cl^- مع أيون Ag^+



تمتاز المعايرة بالناقلية :

- ١ . بسهولة استخدامها .
- ٢ . دقتها العالية .
- ٣ . وحساسيتها العالية .

الأنها لا تصلح لمعايرة المواد المتقاربة في ناقليتها، فمثلا: لا يمكن معايرة مزائج من الهالوجينات والتي يمكن معايرتها بالطريقة الكمونية.

مزايا المعايرة بالناقلية الكهربائية :

Advantages of calibration of electric mobility:

- ١- تمكن إجراء قياسات عالية الدقة حتى في المحاليل منخفضة التركيز جدا حيث لا يتجاوز الخطأ فيها % 2 و التركيز 10^{-4} M وذلك خلافا للمعايرة الحجمية .
- ٢- ملائمة من أجل تحليل المحاليل الملونة أو العكرة
- ٣- تسمح بإيجاد نقطة نهاية المعايرة بدون صعوبات
- ٤- يمكن إجراء تحديد متتالي لمكونات المزيج بالاعتماد على ، المعايرة بقياس الناقلية .

الأسئلة أسئلة

- ١- ان مرور تيار كهربائي خلال المحلول الالكتروليتي يؤدي إلى إحداث تغيرات في تركيب المحلول ويؤدي ذلك إلى إحداث أخطاء كبيرة في قياسات الناقلية الكهربائية ، وضح ذلك ، وكيف يمكن منع حدوث ذلك ؟
- ٢- من المعروف أن قيمة الناقلية الكهربائية لمحلول ما، تتعلق بعدد الأيونات الموجودة في المحلول وبمعدل سرعة تحرك هذه الأيونات، وضح ذلك بالأمثلة اللازمة .
- ٣- وضح مفهوم الناقلية الكهربائية، الناقلية الكهربائية الجزيئية، الناقلية الكهربائية المكافئة، معبرا عن ذلك بعلاقات رياضية.
- ٤- مما تتكون خلية الناقلية الكهربائية ؟ ثم اذكر أهم الميزات التي يجب أن تتمتع بها هذه الخلية .
- ٥- عند قياس الناقلية الكهربائية يجب ضبط درجة الحرارة باستخدام حمام زيتي بدلا من حمام مائي ، علل ذلك
- ٦- اذكر أهم تطبيقات معايرات الناقلية الكهربائية ، ثم ارسم شكل منحنى معايرة حمض قوي بأساس قوي و حمض قوي + حمض ضعيف بأساس ضعيف ، مع الشرح .
- ٧- اذكر ثلاث مزايا للمعايرة بالناقلية الكهربائية؟

الباب الثالث : المعايرة الأمبيرومترية Amperometric titrations

ت-المعايرة الأمبيرومترية:

تستخدم المعايرة الأمبيرومترية لتحديد المواد الفعالة الكروكيميائيا (أي القابلة للأكسدة والارجاع) ويشترط فيها وجود مادة فعالة على الأقل ، أي إما :

١. المادة المراد تحديدها .
٢. أو نواتجها بعد المعايرة .
٣. أو المادة الكاشفة أو نواتجها بعد المعايرة .

حيث يطبق كمون على المسرى E_H يوافق تيار النفوذ الاشعاعي i .

عند اجراء المعايرة الأمبيرومترية على المسرى الكاشف يحدد الكمون الذي يوافق منطقة التيار الانتشاري الحدي E_H (كمون بداية الاشعاع) حيث يضاف الكاشف القياسي إلى جهاز التحليل الكهربائي الذي تتواجد فيه المادة الفعالة كهربائيا ، والذي يتفاعل معها ويؤدي إلى انخفاض تركيزها ، وتقاس شدة التيار الكهربائي i بعد إضافة دفعات متتالية من هذا الكاشف .

فإذا تغيرت قيمة شدة التيار مع تغير حجم الكاشف فإننا نحصل على منحنى المعايرة الأمبيرومترية $i = f(v_{stan})$

مثال: عند معايرة أيونات الرصاص الثنائي Pb^{2+} مع محلول حمض الكبريت H_2SO_4 نقوم بمراقبة تغير تركيز أيونات الرصاص بوساطة تيار الإرجاع على مسرى الزئبق القطار من أجل تحديد نقطة نهاية المعايرة .

ملاحظة: إن المعايرة الأمبيرومترية ممكنة حتى في حالة كون المادة المراد تحليلها والكاشف المضاف لا يمثلان مواد فعالة كهربائيا لكن ناتج التفاعل فعال كهر كيميائيا.

تطبيقات المعايرة الأمبيرومترية:

تستخدم لإجراء العديد من المعايرات:

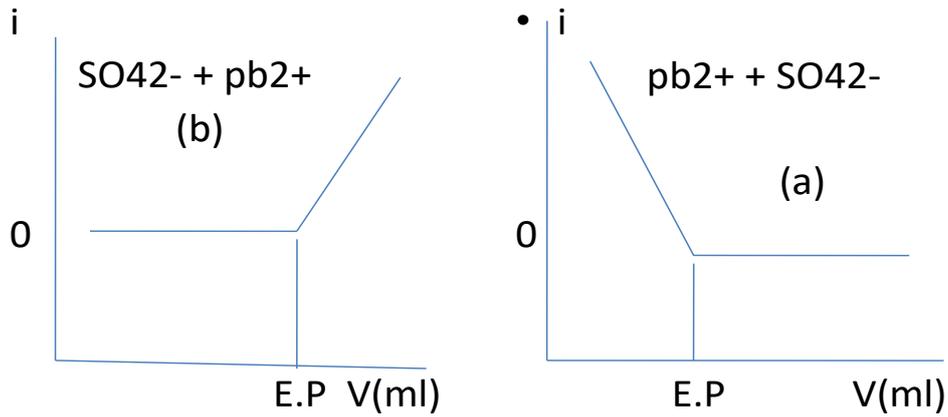
١. معايرة أيونات الرصاص Pb^{2+} بمحلول حمض الكبريت H_2SO_4
٢. معايرة أيونات الزنك Zn^{2+} بمحلول فر وسيانيد البوتاسيوم $K_4[Fe(CN)_6]$
٣. معايرة مادة غير فعالة SO_4^{2-} بكاشف غير فعال Ca^{2+} .

وفي الأشكال التالية: جمعت أنواع عديدة من المنحنيات الشائعة في المعايرات الأمبير ومترية مع المنحنيات البولاروغرافية لكل من المذاب S والكاشف R وفي كل معايرة يضبط الجهد المستخدم عند قيمة تقع بين X و Y كما في الأشكال a → d والحالات التالية:

وفي الحالة a: تعطي المادة المعايرة فقط تيار انتشار ، ونعني بذلك أن المادة الالكتروكيميائية تترسب من المحلول بترسيبها مع مادة غير فعالة ، ومن أمثلة ذلك معايرة أيونات Pb^{2+} (فعالة الكتر وكيميائيا) مع أيونات $C_2O_4^{2-}$ و SO_4^{2-} (غير فعاليتين) ، انظر الشكل a .

وفي الحالة b: لا يعطي المذاب تيار انتشار أما الكاشف فيعطي تيار انتشار ، أي يضاف كاشف مرسب الكتر وكيميائي إلى مادة فعالة ، ومن أمثلة ذلك معايرة SO_4^{2-} مع أيونات Pb^{2+} أو Ba^{2+} ، انظر الشكل b. وذلك كما هو موضح في الأشكال التالية :

المنحنيات البولاروغرافية

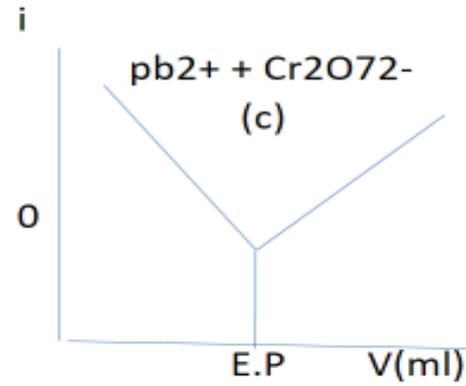
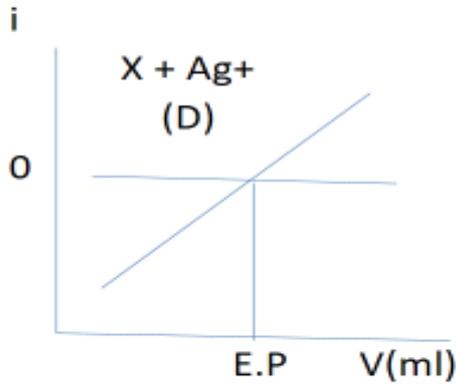


وفي الحالة C: يعطي كل من المذاب والكاشف تيار انتشار ولذلك نحصل على منحنى على شكل V ومن أمثلة ذلك معايرة أيونات Pb^{2+} (مادة فعالة) بأيونات $Cr_2O_7^{2-}$ (مادة فعالة)، انظر الشكل C، وأيونات Ni^{2+} بثنائي ميثيل جليو كسيم (كاشف تشوغايف).

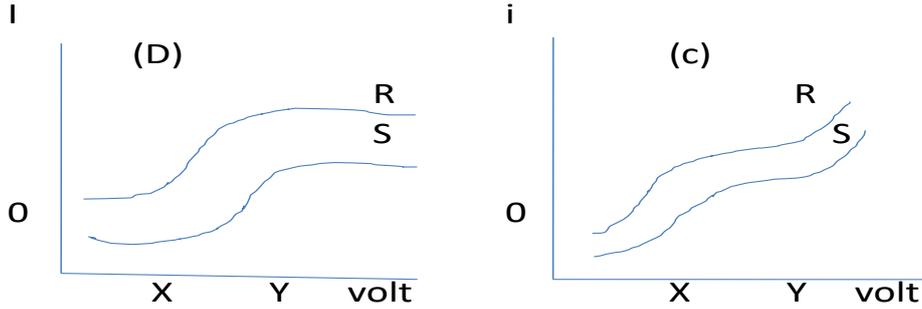
وفي الحالة d: يعطي المذاب تيار انتشار مصعدي (أي يتأكسد المذاب عند قطب الزئبق المتساقط) وعند نفس الجهد يعطي الكاشف تيار انتشار مهبطي، وفي هذه الحالة يتغير التيار من تيار مصعدي إلى تيار مهبطي أو بالعكس وتقع نقطة التكافؤ عند النقطة التي يكون فيها التيار مساويا صفرا انظر الشكل D.

ومن أمثلة ذلك معايرة أيونات الهالوجينات X مع أيونات Hg_2^{2+} أو أيونات Ag^+ و أيونات التيتانيوم Ti^{4+} في وسط حمضي من حمض الطرطريك $C_4H_6O_6$. وذلك كما هو موضح في الأشكال التالية:

المنحنيات الأمبيرومترية



المنحنيات البولاروغرافية



خلية المعايرة:

تتكون من دورق مسطح القاع سعته 100ml ومجهز بأربع فتحات تمر خلالها: سحاحة ميكروية - مهبط الزئبق المتساقط - أنبوبة لها مدخلين للغاز تسمح بإمرار الغاز في المحلول أو فوقه - جسر ملحي-وتوصل مع وعاء يحوي على محلول لكلوريد البوتاسيوم KCl إلى مسرى الكالوميل المشبع Hg/Hg_2Cl_2 .

شروط المعايرة:

- (١) اختيار المسرى المناسب لكي تتفاعل المواد المشاركة مع بعضها البعض .
- (٢) أن تكون المواد المشاركة أو أحدهما أو ناتج التفاعل فعالة كهر كيميائياً .
- (٣) تحديد كمون المسرى ودرجة الحرارة.
- (٤) اختيار قيمة الـ pH المناسبة .

تمتاز هذه الطريقة قبل كل شيء:

١. بسرعتها العالية.
٢. سهولة استخدامها.
٣. كلفتها المنخفضة، أجهزتها رخيصة الثمن مقارنة أجهزة التحليل الأخرى.
٤. تجري المعايرة بسرعة لأن نقطة التكافؤ تعين بطريقة الرسم البياني بقياس التيار عند كمون ثابت.
٥. يمكن إجراء المعايرة في الحالات التي تكون فيها علاقات الذوبان لا تسمح باستخدام الطرائق الكمونية والأدلة البصرية (عندما يكون ناتج التفاعل كثير الذوبان كما في / معاليرات الترسيب / أو يتحلله كثيرا كما في / معاليرات حمض وأساس / لأن القراءات قرب نقطة التكافؤ ليس لها معنى حقيقي في المعاليرات الأمبير ومترية.
٦. يمكن إجراء المعايرة عند وجود أملاح غريبة، حيث تضاف هذه الأملاح عادة كالكلتر وليت مساعد لإزالة تيار الهجرة.

الأسئلة

- ١- ضع إشارة صح أمام العبارة الصحيحة وإشارة خطأ أمام العبارة الخاطئة ، لكل مما يلي :
 - (a) عند تطبيق طريقة المعايرة الأمبير ومترية يجب أن تكون إحدى المواد المشاركة في التفاعل أو الناتجة عنه فعالة الكتر وكيميائيا
 - (b) يتم الحصول على المنحنيات الأمبير ومترية من خلال دراسة العلاقة بين شدة التيار I وحجم الكاشف القياسي V عند كمون E ثابت .
 - (c) يمكن إجراء المعايرة الأمبير ومترية في وجود أملاح غريبة والتي تستخدم كالكلتر وليت مساعد لإزالة تيار الهجرة .
 - (d) عند معايرة مادة فعالة Pb^{2+} مع مادة غير فعالة SO_4^{2-} فان شكل منحنى المعايرة يكون على شكل حرف V .
- ٢- مما يتكون وعاء المعايرة الأمبير ومترية ؟
- ٣- اذكر ثلاثة تطبيقات للمعايرة الأمبير ومترية؟

الباب الرابع: الطريقة الكمونية
potentiometric Method

يعتمد التحليل الكموني على قياس كمون المسرى الكاشف المغموس في المحلول المدروس الذي بدوره يعتمد على تركيز الأيونات الموجودة في هذا المحلول، وهذا هو مبدأ هذه الطريقة.

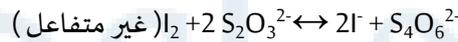
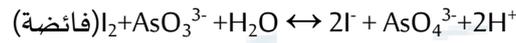
١- الطريقة الكمونية:

هي طريقة تحليلية كهر كيميائية كيفية وكمية تقوم على أساس قياس قيمة كمون المسرى الكاشف للجمل العكوسة OX/Red تر وديناميكيا وإيجاد العلاقة بين الكمون والتركيز وذلك من خلال دراسة المنحني العياري:

$$E_i = f (C_i)$$

وتطبق هذه الطريقة بشكل مباشر أو غير مباشر ، في التطبيق غير المباشر تضاف كمية زائدة من الكاشف وتعابير الكمية الزائدة بكاشف آخر ويحدد تركيز المادة المدروسة من حساب الفرق بين حجم الكاشف المضاف وحجم الكاشف المتبقي.

مثال: معايرة أيونات الزرنيخ الثلاثية As^{3+} بإضافة كمية فائضة من اليود I_2 الحر حيث تعابير الكمية الزائدة (غير المتفاعلة) من اليود بمحلول قياسي من $Na_2S_2O_3$ وذلك كما هو موضح في المعادلات التالية:



٢- ظهرت هذه الطريقة بعد أن صاغ العالم نير نست معادلته الشهيرة التي تربط بين كمون المسرى وفعالية (أوتركيز) الجملة الريد وكسية (مؤكسد-مرجع) العكوسة وبما أن معامل فعالية الأيونات في المحاليل الممددة يساوي الواحد فان الفعالية تساوي التركيز وتكتب المعادلة بالشكل التالي :

$$E = E^0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{[OX]}{[RED]}$$

$$E = E^0 + \frac{0.059}{n} \log a_M^{n+}$$

أو تكتب بالشكل

٣- وتتكون خلية الكمون:

من مسرى كاشف ومسرى مقارن بالإضافة إلى مقياس الكمون وتعتبر المساري المعدنية والمساري الانتقائية من أهم المساري الكاشفة المستخدمة في الطرائق الكمونية

أما المساري المقارنة فيمكن استخدامها، مثل: مسرى الفضة - كلوريد الفضة أو مسرى الكالوميل. ويمكن تحديد تركيز مادة مجهولة بهذه الطريقة بمعايرتها بكاشف قياسي معروف التركيز وتسمى الطريقة بالمعايرة الكمونية (E = f(V_{Stand.})).

٤- أنواع المعايرة الكمونية:

تطبق المعايرة الكمونية على جميع أنواع التفاعلات:

(a) معايرات الترسيب: مثال، معايرة أيونات الفضة Ag⁺ بمحلول قياسي من أيونات الكلوريد Cl⁻ حيث نقوم بقياس الكمون بعد كل إضافة، ثم نرسم منحنى المعايرة الناتج (E = f(V_{Cl⁻})). يستخدم هنا مسرى الفضة كمسرى كاشف يتعلق بفعالية الأيون الذي يحقق المعادلة التالية:



نلاحظ أنه عند إضافة أيونات الكلوريد فإن تركيز أيونات الفضة ينخفض بسبب ترسب كلوريد الفضة AgCl وبالتالي ينخفض الكمون تبعاً للمعادلة التالية:

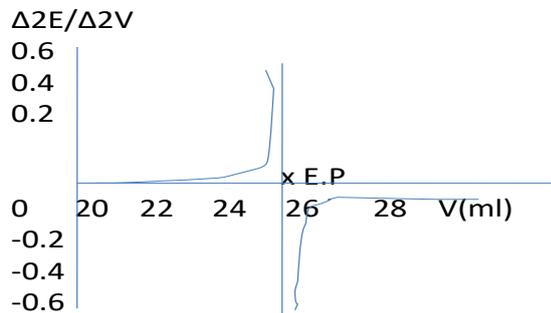
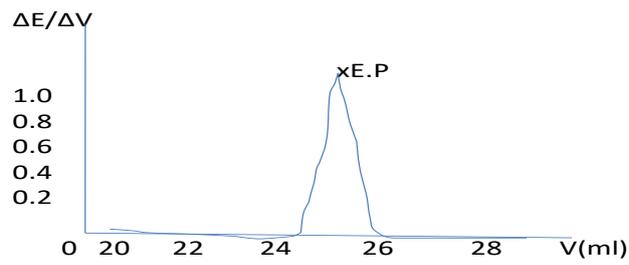
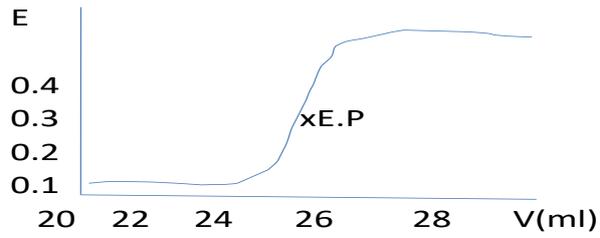
$$E = E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0.059 \log a_{\text{Ag}^+}$$

وبالعكس عند معايرة محلول يحوي أيونات Cl⁻ بمحلول قياسي من أيونات Ag⁺ فإن تركيز أيونات Cl⁻ ينخفض وقيمة الكمون سوف تزداد حسب العلاقة:

$$E = E^0_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} - 0.059 \log a_{\text{Cl}^-}$$

يكون تغير الكمون عند نقطة التكافؤ حاداً وإذا لم يكن كذلك يتم أخذ الاشتقاق الأول $\Delta E/\Delta V$ بدلالة حجم الكاشف القياسي V أو يتم أخذ الاشتقاق الثاني $\Delta^2 E/\Delta V^2$ وذلك من أجل تحديد نقطة التكافؤ بدقة عالية وهذا ما تظهره الأشكال التالية:

منحنيات المعايرة الكمونية



(b) معايير التعديل : تستخدم المعايير الكمونية لتحديد الحموض القوية والضعيفة وأملاحها وذلك عندما يتعذر استخدام المشعرات الملونة .

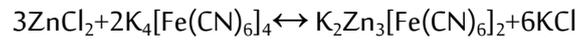
يستخدم المسرى الزجاجي الذي شرح سابقا كمسرى كاشف حيث يتعلق كمون مسرى الهيدروجين بفعاليات أيونات الهيدروجين وذلك في مجال ال pH الواقع بين الصفر و ١٤ ويكتب كمون المسرى بالشكل:

$$E = K + 0.059 \text{ pH}$$

(c) معايير الترسيب وتشكل المعقدات : يمكن تحديد الأيونات و مزائجها التي تعطي مع أيونات الفضة Ag^+ مركبات ضعيفة الانحلال باستخدام مسرى من الفضة، مثل أيونات :



وبالعكس يمكن معايرة أيونات الفضة Ag^+ واليزموث Bi^{3+} بمحلول كلوريد الصوديوم NaCl ويمكن تحديد أيونات النحاس Cu^{2+} والزنك Zn^{2+} والكاديوم Cd^{2+} والرصاص Pb^{2+} والفضة Ag^+ بمحلول قياسي من هكساسيانات الحديد (II) البوتاسيوم $[\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6]$ لأنه يشكل معها أملاح ضعيفة الذوبان حيث يمكن استخدامه لتحديد هذه الكاتيونات (الأيونات الموجبة) ، مثال :

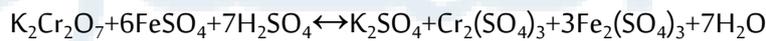


ويمكن معايرة أيونات الألمنيوم Al^{3+} بمحلول قياسي من فلوريد الصوديوم NaF وفق التفاعل التالي :

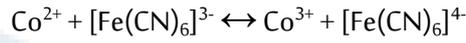


(d) معايير الأكسدة والإرجاع :

يستخدم في تفاعلات الأكسدة والإرجاع مسرى من البلاتين . تحدد قيمة القفزة بالفرق بين الكمونات لأنصاف التفاعلات . يستخدم العديد من المؤكسدات والمرجعات وغالبا ما يستخدم محلول كبريتات الحديد FeSO_4 ، مثال :



توجد طريقة لتحديد الكوبالت Co^{2+} بأكسدته إلى الكوبالت الثلاثي Co^{3+} في وسط من محلول هيدروكسيد الأمونيوم NH_4OH وذلك باستخدام هكساسيانوحديد (III) البوتاسيوم كمؤكسد وفق التفاعل التالي :

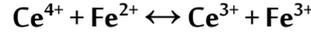


٥-أهمية المعايرة الكمونية:

١. إمكانية معايرة المحاليل الملونة و العكرة .
٢. إمكانية معايرة مزيج من المواد دون إجراء عملية فصل.
٣. إمكانية تطبيق جميع أنواع التفاعلات (ترسيب - تعديل - تشكل معقدات - أكسدة وإرجاع.
٤. يمكن أن تصل حساسية التحليل في المعايرات الكمونية إلى $10^{-6}M$.

-الأسئلة-

١- اكتب عبارة كمون الخلية عند نقطة التكافؤ لتفاعل المعايرة الآتي:



٢- يبلغ كمون خلية تحليل تتألف من مسرى كاشف زجاجي ومسرى من الكالومييل المشبع في محلول

حمضي pH=7 مقدار 0.395V احسب الدليل الهيدروجيني pH لمحلول يعطي كمونا 0.467V

٣- عند إجراء معايرة كمونيه ما كان الكمون الأعظمي عند كل نقطة إضافة كالاتي:

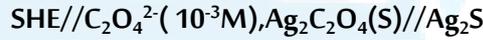
الكمون mV	372	384	401	512	732	748	756
حجم الكاشف ml	47.5	47.7	47.8	47.9	48	48.1	48.2

والمطلوب: أ- حدد نقطة التكافؤ وحدودها وما هو مجالها.

ب- اذكر العوامل التي تتأثر بها نقطة التكافؤ هذه.

ج- ارسم منحنى الاشتقاق الأول والثاني وقارن بين نقطتي التكافؤ في الحالتين.

٤- احسب جدائية ذوبان المركب $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ عند وجوده في خلية تتألف من:



علما أن كمونها يساوي 0.44V

٥- احسب تركيز الفضة في محلول مغموس فيه مسرى الفضة كمسرى كاشف ومسرى الكالومييل

المشبع كمقارن وكان كمون الخلية القياسي يساوي 0.44V

٦- أخذنا عينة تحوي HCl , KI , CH_3COOH , NaCl أجرينا عليها ما يلي:

(a) عايرنا ٥٠ مل من هذه العينة بمحلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه 0.2N بالطريقة

الكمونية فلزم من أجل الحصول على القفزة الأولى ٢,٥ مل وعلى الثانية ٧,٥ مل من

محلول هيدروكسيد الصوديوم.

(b) عايرنا ٥٠ مل أخرى بمحلول 0.1N من نترات الفضة بالطريقة الكمونية فلزم حتى القفزة

الأولى ١٠ مل والثانية ١٧,٥ مل والمطلوب:

١. اكتب معادلات المعايرة في كل مرحلة.

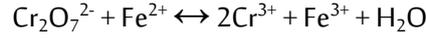
٢. احسب تركيز المواد المكونة للعينة بالجزيئي M والنظامي N.

٣. ارسم منحنى المعايرة في كل مرحلة.

٤. هل يمكن إجراء هذه المعايرات بطريقة أخرى؟ وكيف؟ ولماذا؟

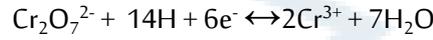
تمرينات محلولة (الوحدة الأولى)

السؤال الأول: احسب كمون الخلية عند نقطة التكافؤ لتفاعل المعايرة الآتي :



$$E^0_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}} = 1.34\text{V}, E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0.77\text{V}$$

الحل: التفاعلات النصفية



كمون الخلية عند نقطة التكافؤ

$$E_{\text{eq}} = a E^0_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}} + b E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} / a + b$$

$$E_{\text{eq}} = 6 (1.34) + 1 (0.77) / 6 + 1 = 1.26 \text{ V}$$

السؤال الثاني: يبلغ كمون خلية تحليل تتألف من مسرى كاشف زجاجي ومسرى من الكالوميل المشبع في

محلول حمضي pH=7 مقدار 0.395V احسب الدليل الهيدروجيني pH لمحلول يعطي كمونا 0.467V

$$\text{pH} = 0.467 \times 7 / 0.395 = 8.27$$

السؤال الثاني: عند إجراء معايرة كمونية ما كان الكمون الأعظمي عند كل نقطة إضافة كالآتي :

7.62	756	748	732	512	401	384	372	الكمون mV
48.3	48.2	48.1	48	47.9	47.8	47.7	47.5	حجم الكاشف ml

والمطلوب:

أ- حدد نقطة التكافؤ وحدودها وما هو مجالها .

ب- ارسم منحنى الاشتقاق الأول والثاني وقارن بين نقطتي التكافؤ في الحالتين .

الحل :

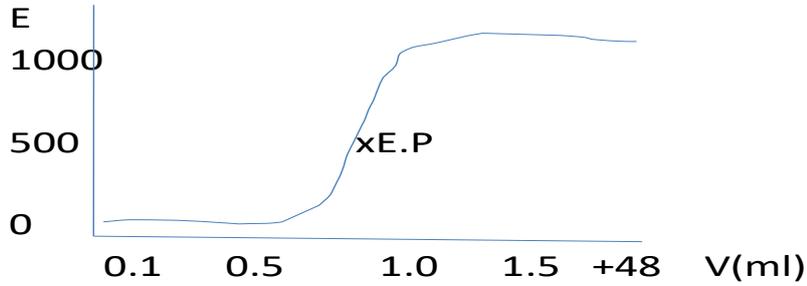
V(ml)	E(mV)	ΔE	ΔV	ΔE/ΔV	Δ ² E	ΔV ²	Δ ² E/ ΔV ²
47.5	372	12	0.2	60			
47.7	384	17	0.1	170	5	0.04	125
47.8	401	111	0.1	1110	94	0.01	9400
47.9	512	220	0.1	2200	9	0.01	900
48.0	732	16	0.1	160	-204	0.01	-20400
48.1	748	8	0.1	80	-8	0.01	-800

48.2	756	6	0.1	60	-2	0.01	-200
48.3	762						

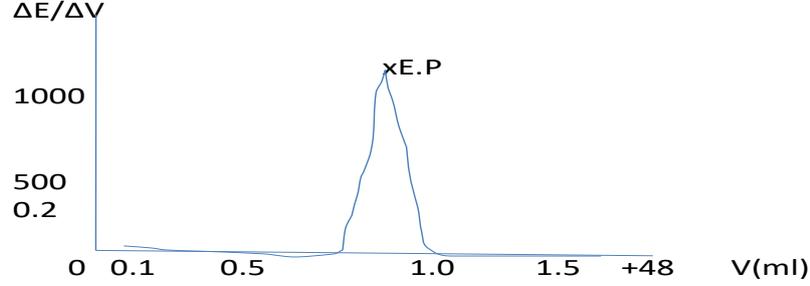
أ- $V_{eq} = 47.9 \text{ ml}$ و $E_{eq} = 512 \text{ V}$ ومجالها من 401 V وحتى 732

ب- نرسم منحنى المعايرة بين E و V فنحصل على منحنى يحوي قفزة للكيمون ومنتصف هذه القفزة يمثل نقطة التكافؤ عند $V_{eq} = 47.8 \text{ ml}$ من الكاشف

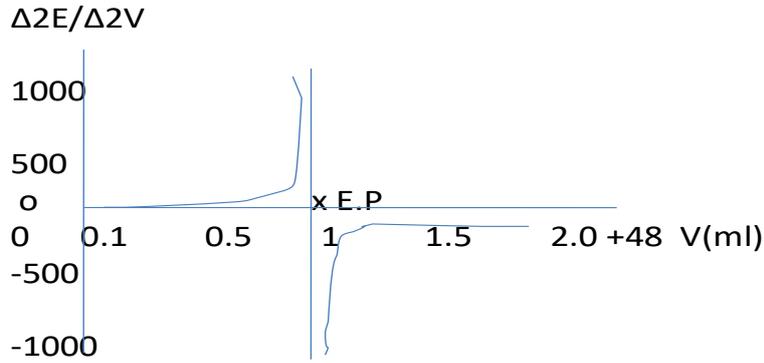
منحنيات المعايرة الكيمونية



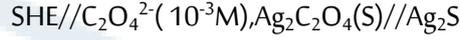
ونرسم منحنى الاشتقاق الأول بدراسة العلاقة بين $\Delta E / \Delta V$ و V فنحصل على منحنى يمر بنهاية عظمى تمثل نقطة التكافؤ ويكون عندها $V_{eq} = 47.9 \text{ ml}$



ونرسم منحنى الاشتقاق الثاني بدراسة العلاقة بين $\Delta^2 E/\Delta V^2$ و V حجم الكاشف فنحصل على قطعتين لقطع زائد إحداها في الجهة العليا الموجبة والأخرى في الجهة السفلى السالبة ونقطة تقاطع مماس هاتين القطعتين مع محور السينات يمثل الحجم المستهلك عند نقطة التكافؤ $V_{eq} = 48$ ml والتي تكون الأدق في تحديد هذه النقطة .



السؤال الثالث: احسب جدائية ذوبان المركب $Ag_2C_2O_4$ عند وجوده في خلية تتألف من :



علما أن كمونها يساوي 0.44V و $E^0_{Ag^+/Ag} = 0.80 V$

الحل:

$$E = E^0_{Ag^+/Ag} + 0.059/n \log [Ag^+]^2 = 0.80 + 0.059/2 \log K_{sp} / [C_2O_4^{2-}]$$

$$0.44 = 0.80 - 0.059/2 \log [10^{-3}] + 0.059/2 \log K_{sp}$$

$$K_{sp} = 10^{-1.32}$$

السؤال الرابع : احسب تركيز الفضة في محلول مغموس فيه مسرى الفضة كمسرى كاشف ومسرى

الكالوميل المشبع كمقارن وكان كمون الخلية يساوي 0.44V و $E^0_{Ag^+/Ag} = 0.80 V$

$$E = E^0_{Ag^+/Ag} + 0.059 \log [Ag^+] \quad \text{الحل:}$$

$$0.44 = 0.80 + 0.059 \log [Ag^+] \quad \text{نعوض}$$

$$[Ag^+] = 10^{-6} M$$

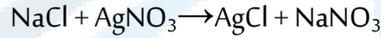
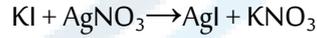
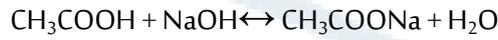
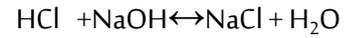
السؤال الخامس: أخذنا عينة تحوي $HCl, KI, CH_3COOH, NaCl$ أجرينا عليها ما يلي :

- أ- عايرنا ٥٠ مل من هذه العينة بمحلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه 0.2N بالطريقة الكمونية فلزم من أجل الحصول على القفزة الأولى ٢,٥ مل وعلى الثانية ٧,٥ مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم .
ب- عايرنا ٥٠ مل أخرى بمحلول 0.1N من نترات الفضة بالطريقة الكمونية فلزم حتى القفزة الأولى ١٠ مل والثانية ١٧,٥ مل والمطلوب :

١. اكتب معادلات المعايرة في كل مرحلة .
٢. احسب تركيز المواد المكونة للعينة بالجزيئي والنظامي .
٣. ارسم منحني المعايرة في كل مرحلة .
٤. هل يمكن إجراء هذه المعايرات بطريقة أخرى؟ كيف؟ ولماذا؟

الحل :

١- معادلات المعايرة :



٢- حساب تركيز مكونات العينة

أولاً: حساب تركيز حمض كلور الماء

$$N \cdot V (\text{HCl}) = N \cdot V (\text{NaOH})$$

$$50 \times N_{\text{HCl}} = 0.2 \times 2.5$$

ومنه

$$N_{\text{HCl}} = 0.01 \text{ eq/l}, M_{\text{HCl}} = 0.01 \text{ mol/l}$$

ثانياً: حساب تركيز حمض الخل:

$$N \cdot V (\text{CH}_3\text{COOH}) = N \cdot V (\text{NaOH})$$

$$50 \times N_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0.2 \times 7.5$$

$$N_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0.03 \text{ eq/l}, M_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0.03 \text{ mol/l}$$

ثالثاً: حساب تركيز يوديد البوتاسيوم

$$N \cdot V (\text{KI}) = N \cdot V (\text{AgNO}_3)$$

$$50 \times N_{\text{KI}} = 0.1 \times 10$$

$$N_{\text{KI}} = 0.02 \text{ eq/l}, M_{\text{KI}} = 0.02 \text{ mol/l}$$

رابعاً: حساب تركيز كلوريد الصوديوم

$$N \cdot V (\text{NaCl}) = N \cdot V (\text{AgNO}_3)$$

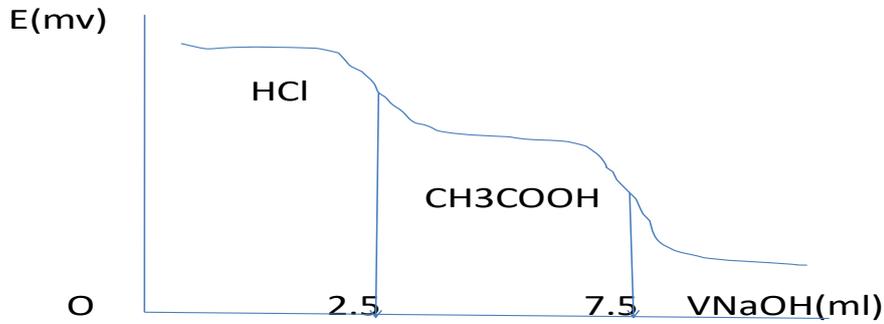
$$50 \times N_{\text{NaCl}} = 0.1 \times 17.5$$

ومنه

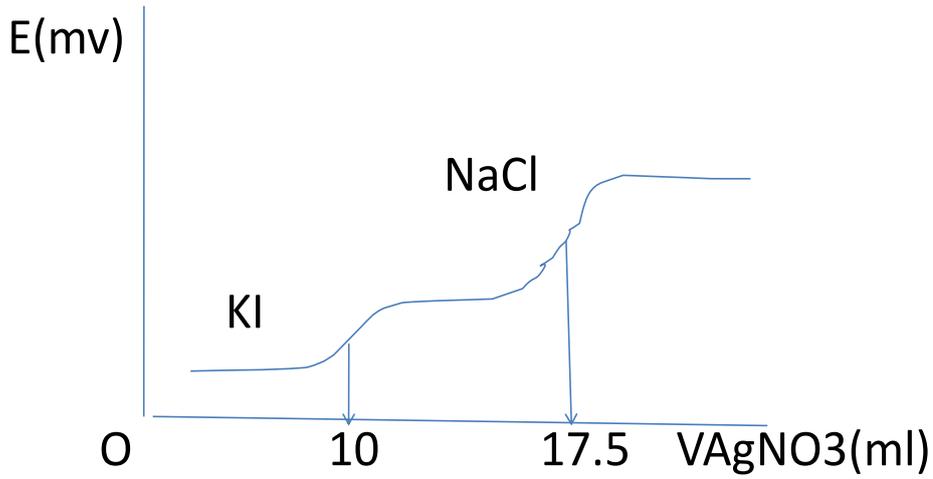
$$N_{\text{NaCl}} = 0.035 \text{ eq/l}, M_{\text{NaCl}} = 0.035 \text{ mol/l}$$

٣. منحنيات المعايرة

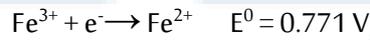
منحني معايرة حمض كلور وحمض الخل بكاشف قياسي من ماءات الصوديوم



منحني معايرة يوديد البوتاسيوم وكلوريد الصوديوم بكاشف قياسي نترات الفضة



السؤال السادس: احسب كمون الخلية لأنصاف التفاعلات التالي:



الحل: بما أن كمون الثنائية $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ هو الأكثر إيجابية بين الكمونيين، فإن عامل مؤكسد أفضل من I_3^{-} ، لذلك سيقوم Fe^{3+} بأكسدة I^{-} ويكون

$$E^0_{\text{cell}} = E^0_{\text{ox}} - E^0_{\text{Red}} = E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} - E^0_{\text{I}_3^{-}/\text{I}^{-}} = 0.771 - 0.5355 = 0.235 \text{ V}$$

السؤال السابع: يساوي تركيز محلول من $Cr_2O_7^{2-}$ ($10^{-3}M$) ومن Cr^{3+} ($10^{-2}M$) ، فإذا كانت pH هذا المحلول 2.0 فما هو كمون نصف التفاعل ؟

الحل :



$$E = E^0_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}} + \frac{0.059}{6} \log \frac{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2}$$

$$E = 1.33 + \frac{0.059}{6} \log \frac{(10^{-3})[(10)^{-2}]^{14}}{(10^{-2})^2} = 1.06 V$$

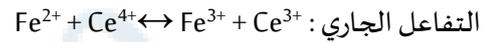
السؤال الثامن: يضاف 5 مل من محلول Ce^{4+} تركيزه 0.10 M إلى 5 مل من محلول Fe^{2+} تركيزه 0.3 M ، احسب كمون مسرى البلاتين المغموس في المحلول (بالنسبة للمحلول المقارن NHE)

الحل :

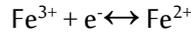
$$عدد مولات Fe^{2+} يساوي: $0.30 \times 5 = 1.5 \text{ m mol}$$$

$$عدد مولات Ce^{4+} يساوي: $0.1 \times 5 = 0.50 \text{ m mol}$$$

وهكذا يتشكل مقدار 0.50 ميلي مول من كل من Fe^{3+} و Ce^{3+} ويبقى مقدار 1 ميلي مول من Fe^{2+}



يمكن استخدام أي من نصفي التفاعل لحساب الكمون ، فنستخدم العلاقة التالية :



$$E = 0.771 + \frac{0.059}{1} \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

الحجم النهائي 10 مل ، اذن :

$$E = 0.771 + \frac{0.059}{1} \log \frac{(0.50 \text{ mmol}/10 \text{ ml})}{(1.0 \text{ mmol}/10 \text{ ml})} = 0.753 V$$

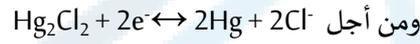
السؤال التاسع: إذا علمت أن كمون مسرى الكالوميل المقارن يساوي 0.268 V وأن كمون المسرى Hg_2^{2+} يساوي 0.789 V فما هو K_{sp} الكالوميل Hg_2Cl_2

الحل:



لدينا

$$E = 0.789 + \frac{0.059}{2} \log \frac{a_{Hg_2^{2+}}}{1}$$



لدينا

$$E = 0.268 + \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{(a_{Cl^-})^2} \quad \text{وبما أن:}$$

$$E = 0.268 + \frac{0.059}{2} \log \frac{a_{Hg_2^{2+}}}{K_{sp}} \quad \text{يكون } K_{sp} = a_{Hg_2^{2+}} \cdot (a_{Cl^-})^2$$

$$0.789 = 0.268 + \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{K_{sp}} \quad \text{نعوض}$$

السؤال العاشر: احسب pH محلول ، قيس كمونه في الدرجة ٢٥ درجة مئوية بواسطة مسرى هيدروجين تحت ضغط جوي يساوي ١,٠١٢ جو (مصحح من أجل ضغط بخار الماء في هذه الدرجة) فبلغ -0.324 V بالنسبة ل NHE)

الحل : التفاعل النصفى لمسرى الهيدروجين :



وبالتالي فان كمون المسرى:

$$E = E^0_{\text{H}^+/\text{H}_2} + \frac{0.059}{n} \log \frac{a_{\text{H}^+}}{(a_{\text{H}_2})^{1/2}}$$

نعوض :

$$-0.324 = 0 + \frac{0.059}{1} \log \frac{a_{\text{H}^+}}{(1.012)^{1/2}}$$

ومنه : $\text{pH} = 5.48$

السؤال الحادي عشر: احسب كمون المسرى $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}$ المغموس في محلول KBr تركيزه 1 M ، علما أن : $E^0_{\text{AgBr}/\text{Ag}} = 0.799 \text{ V}$ و إذا كان جداء انحلالية بروميد الفضة تساوي 7.7×10^{-13}

الحل :



نطبق علاقة نيرنست :

$$E_{\text{AgBr}/\text{Ag}} = E^0_{\text{AgBr}/\text{Ag}} + \frac{0.059}{n} \log[\text{Ag}^+]$$

نحسب $[\text{Ag}^+]$ من جداء انحلال AgBr : $K_{\text{AgBr}} = [\text{Ag}^+][\text{Br}^-]$

ومنه :

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{\text{sp}}}{[\text{Br}^-]} = \frac{7.7 \times 10^{-13}}{1} = 7.7 \times 10^{-13}$$

نعوض :

$$E = 0.799 + \frac{0.059}{1} \log (7.7 \times 10^{-13}) = 0.085 \text{ V}$$

السؤال الثاني عشر: عند إضافة سيانيد البوتاسيوم KCN إلى محلول نترات الفضة $AgNO_3$ ، فإن تركيز شوارد الفضة Ag^+ يتناقص نتيجة تشكل 1 mol من المعقد $Ag(CN)_2^-$ وتبقى كمية زائدة من شوارد CN^- قدرها 1 mol ، والمطلوب: احسب كمون المسرى E للجملة Ag^+/Ag ، علما أن ثابت تفكك المعقد

$$E^0_{Ag^+/Ag} = 0.80 \text{ V} \text{ و } K_{d, Ag(CN)_2^-} = 1.4 \times 10^{-20}$$

الحل: التفاعل النصفى للمسرى $Ag^+ + e^- \leftrightarrow Ag$

$$E = E^0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{[Ag]^+}{[Ag]} \quad \text{نطبق علاقة نير نست عليه:}$$

نحسب تركيز $[Ag^+]$ من علاقة ثابت تفكك المعقد:



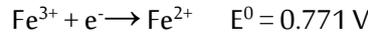
$$K_d = \frac{[Ag^+][CN^-]^2}{[Ag(CN)_2^-]} \quad \text{علاقة ثابت التفكك: ومنه}$$

$$[Ag^+] = (1) (1.4 \times 10^{-20}) / (1)^2 = 1.4 \times 10^{-20} \text{ M}$$

$$E = 0.80 + \frac{0.059}{1} \log [1.4 \times 10^{-20}] / 1 = -0.39 \text{ V} \quad \text{نعوض في علاقة نير نست:}$$

ملاحظة: بما أن مادة صلبة فإن تركيزها يساوي الواحد، أي أن: $[Ag] = 1$

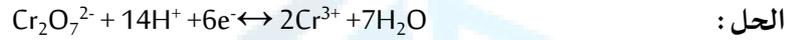
السؤال الثاني عشر: احسب كمون الخلية لأنصاف التفاعلات التالية:



الحل : بما أن كمون الثنائية Fe^{3+}/Fe^{2+} هو الأكثر إيجابية بين الكمونيين ، فإن عامل مؤكسد أفضل من I_3^- ، لذلك سيقوم Fe^{3+} بأكسدة I_3^-

$$E^0_{cell} = E^0_{ox} - E^0_{Red} = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - E^0_{I_3^-/I^-} = 0.771 - 0.5355 = 0.235 V$$

السؤال الثالث عشر: يساوي تركيز محلول من $Cr_2O_7^{2-}$ ($10^{-3}M$) ومن Cr^{3+} ($10^{-2}M$) ، فإذا كانت pH هذا المحلول 2.0 فما هو كمون نصف التفاعل ؟



$$E = E^0_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}} + \frac{0.059}{6} \log \frac{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2}$$

$$E = 1.33 - \frac{0.059}{6} \log \frac{(10^{-3})(10^{-2})^{14}}{(10^{-2})^{14}} = 1.06 V$$

السؤال الرابع عشر: يضاف 5 مل من محلول Ce^{4+} تركيزه 0.10 M الى 5 مل من محلول Fe^{2+} تركيزه 0.3 M ، احسب كمون مسرى البلاتين المغموس في المحلول (بالنسبة للمحلول المقارن NHE)

الحل :

$$\text{عدد مولات } Fe^{2+} \text{ يساوي: } 0.30 \times 5 = 1.5 \text{ m mol}$$

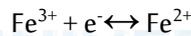
$$\text{عدد مولات } Ce^{4+} \text{ يساوي: } 0.1 \times 5 = 0.50 \text{ m mol}$$

وهكذا يتشكل مقدار 0.50 ميلي مول من كل من Fe^{3+} و Ce^{3+} ويبقى مقدار 1 ميلي مول من Fe^{2+}

التفاعل الجاري :



يمكن استخدام أي من نصفي التفاعل لحساب الكمون ، فنستخدم العلاقة التالية :



$$E = 0.771 + \frac{0.059}{1} \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

، E الحجم النهائي 10 مل ،

اذن :

$$E = 0.771 + \frac{0.059}{1} \log \frac{(0.50 \text{ mmol}/10 \text{ ml})}{(1.0 \text{ mmol}/10 \text{ ml})} = 0.753 \text{ V}$$

السؤال الخامس عشر: إذا علمت أن كمون مسرى الكالوميل المقارن يساوي 0.268 V وأن كمون المسرى

Hg_2Cl_2 الكالوميل K_{sp} فما هو Hg_2^{2+} يساوي 0.789 V

الحل : من أجل $\text{Hg}_2^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Hg}$ لدينا

$$\frac{a\text{Hg}_2^{+2}}{1} \log E = 0.789 + \frac{0.059}{2}$$

ومن أجل $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e^- \leftrightarrow 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$ لدينا

$$\log \frac{1}{(a\text{Cl}^-)^2} E = 0.268 + \frac{0.059}{2}$$

$$\log \frac{a\text{Hg}_2^{+2}}{K_{sp}} E = 0.268 + \frac{0.059}{2}$$

$K_{sp} = a_{\text{Hg}_2^{2+}} \cdot (a_{\text{Cl}^-})^2$ يكون

$$\log \frac{1}{K_{sp}} 0.789 = 0.268 + \frac{0.059}{2} \quad \text{نعوض}$$

السؤال السادس عشر: احسب pH محلول ، قيس كمونه في الدرجة ٢٥ درجة مئوية بواسطة مسرى

هيدروجين تحت ضغط جوي يساوي ١,٠١٢ جو (مصحح من أجل ضغط بخار الماء في هذه الدرجة) فبلغ -

0.324 V (بالنسبة ل NHE)

الحل : التفاعل النصفى لمسرى الهيدروجين $\text{H}^+ + e^- \leftrightarrow 1/2\text{H}_2$

$$\frac{a_{\text{H}^+}}{(p_{\text{H}_2})^{1/2}} \log E = E^0_{\text{H}^+/\text{H}_2} + \frac{0.059}{n}$$

وبالتالي فان كمون المسرى:

$$\log \frac{a_{\text{H}^+}}{(1.012)^{1/2}} - 0.324 = 0 + \frac{0.059}{1}$$

ومنه: pH = 5.48

الباب الخامس: طرائق التحليل الفولط أمبيرومتري والاستقطابية

Method s Analysis of Volta metric and Polar graphic

يعتمد التحليل الفولط أمبيرومتري والتحليل الاستقطابي على تحديد المواد الفعالة الكتر وكيميائيا (سؤال).
ويختلفان من حيث المسرى المستخدم فعندما يكون المسرى من الزئبق يسمى تحليل استقطابي وعندما
يكون المسرى صلبا من الغرافيت أو البلاتين يسمى تحليل فولط أمبيرومتري (سؤال).

١- التحليل الفولط أمبيرومتري الكلاسيكي Volta metric Analysis

يستخدم هذا التحليل لتحديد المواد الفعالة الكتر وكيميائيا وذلك برسم المنحنيات ($i=f(E)$)
الفولط أمبيرومتري.

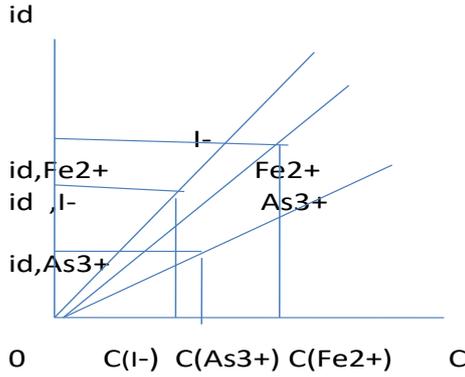
حيث تحدد الكمية اعتمادا على قيمة تيار النفوذ الإشعاعي i_d وتحديد النوعية اعتمادا على كمون نصف
الموجة ($E_{1/2}$) (سؤال) والذي يوافق كمون نقطة الانعطاف لموجة الأكسدة أو الإرجاع
مثال: ليكن لدينا محلول يحتوي على أيونات التالية: AS^{3+} , Fe^{2+} , I^- ونريد تحديد هذه أيونات كما ونوعا
باستخدام التحليل الفولط أمبيرومتري.

إن هذه الأيونات قابلة للأكسدة على المصعد ولذا نرسم المنحنيات الفولط أمبيرومتري ($i=f(E)$) المصعدية لها
ونحدد $E_{1/2}$ لكل موجة ثم نقارن قيم $E_{1/2}$ مع القيم العيارية لكمون نصف الموجة لكل من الشوارد المذكورة
ضمن الشروط المستخدمة ونتأكد من هذه المواد نوعيا .

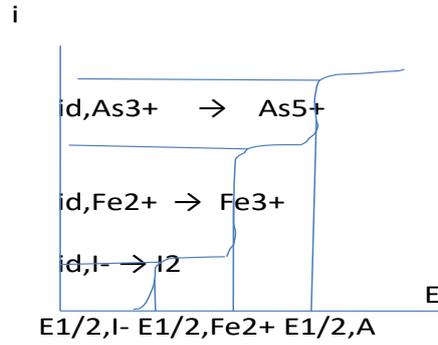
بعد ذلك نقيس قيم تيارات النفوذ الإشعاعي i_d لكل أيون لسلسلة من المحاليل العيارية تحوي تراكيز متتالية من
المادة المدروسة.

ثم نرسم المنحنيات العيارية (بين i_d والتركيز) لكل شاردة ونحدد التركيز لكل شاردة اعتمادا على هذه
المنحنيات العيارية .

المنحنيات الفولط أمبيرومتريّة المصعدية والمهبطية



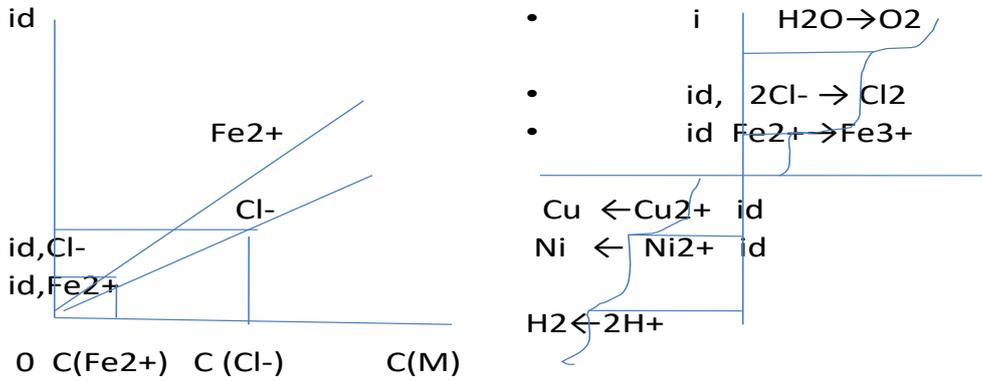
المنحني العياري



المنحني الفولط أمبيرومتري المصعدي

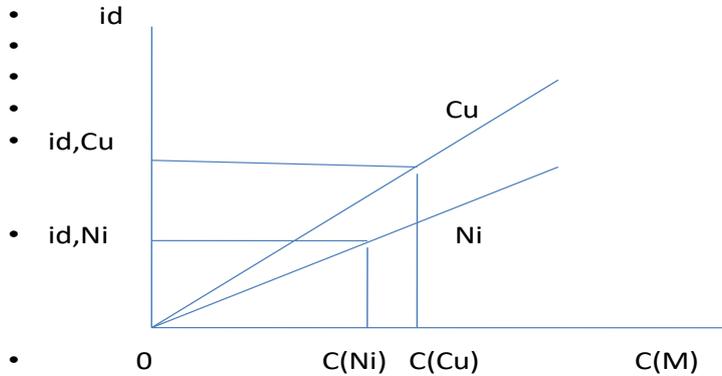
وإذا كان لدينا مواد قابلة للإرجاع على المهبط فإننا نرسم المنحنيات الفولط أمبيرومتريّة المهبطية لها. ويتم تحديد النوعية اعتماداً على قيم $E_{1/2}$ ونحدد الكمية اعتماداً على قيم تيار النفوذ الإشعاعي i_d بعد رسم المنحنيات العياريّة لكل مادة. ولكن إذا كان المحلول يحوي على أيونات قابلة للأكسدة وأيونات قابلة للإرجاع مثل أيونات Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cl^- , Fe^{2+} فنرسم المنحنيات الفولط أمبيرومتريّة المصعدية والمهبطية لها.

المنحنيات لأيونات تتأكسد على المصعد وأيونات ترجع على المهبط والمنحنيات العيارية للنحاس والكلور



ثم نحدد النوعية اعتمادا على قيم $E_{1/2}$ ونحدد الكمية اعتمادا على قيم تيار النفوذ الإشعاعي بعد رسم المنحنيات العيارية لها.

المنحني العياري لارجاع شوارد النيكل والنحاس



من النيكل m_1 وكمية أخرى من الكوبالت ستترسب على المسرى.

إن التيار المساهم في عمليات الترسيب هو تيار نفوذ إشباعي في كلا الحالتين ولذلك فإن كمية النيكل وكمية الكوبالت متناسبة طردا مع التركيز.

فإذا رسمنا المنحنيات الفولط أمبير ومترية المصعدية للراسب حصلنا على قمتين الأولى تدلنا على النيكل والثانية تدلنا على الكوبالت.

وبرسم المنحنيات العيارية لكل من النيكل والكوبالت في الشروط نفسها نستطيع تحديد كل من النيكل والكوبالت وذلك كما هو مبين في الشكل أعلاه.

إن هذه الطريقة أسهل بكثير من التحليل الفولط أمبير ومترية التراكبي عند كمون ثابت لأن تطبيق تيار أكبر من تيار النفوذ الإشباعي أسهل بكثير من تطبيق كمون يوافق عتبة تيار النفوذ الإشباعي مما يضطرنا لمعرفة مواقع تيار النفوذ الإشباعي واختيار كمون الترسيب الأمثل.

*إلا أن هذه الطريقة تمتاز أيضا بسليبتين رئيسيتين:

السلبية الأولى: إن استخدام تيار ترسيب أكبر من تيار النفوذ الإشباعي بالقيمة المطلقة يؤدي إلى صرف جزء من التيار على إرجاع المحل أو البروتون مما يسبب نقصان في كمية المعدن المترسب نتيجة لانطلاق الفقاعات الغازية من على سطح المسرى وإن استخدام تيار ترسيب أقل من تيار النفوذ الإشباعي بالقيمة المطلقة يجعل الكمية المترسبة على المسرى لا تتناسب مع التركيز مما يفقد الطريقة جوهريها.

سؤال: إن استخدام تيار ترسيب أكبر أو أقل من تيار النفوذ الإشباعي، يعتبر احدي سلبيات هذه الطريقة، علل ذلك.

ولذا فإن هذه الطريقة أقل دقة وحساسية إذا ما قورنت بالتحليل الفولط أمبير ومترية التراكبي عند كمون ثابت.

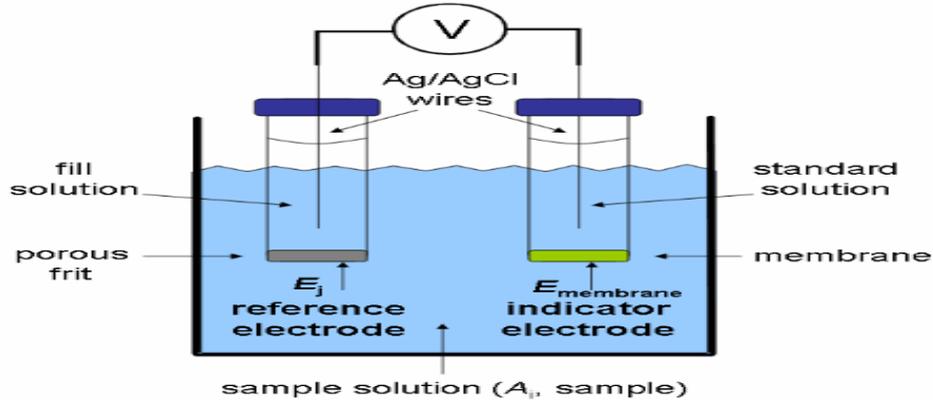
السلبية الثانية: لنفرض أن كمون أكسدة الكوبالت وكمون أكسدة النيكل متقاربان جدا، فهذا سيؤدي إلى ظهور قمة واحدة تدل على أكسدة مجموع النيكل والكوبالت. بينما يمكن تحديد كل من النيكل والكوبالت بالتحليل الفولط أمبير ومترية التراكبي عند كمون ثابت حيث نطبق كمون يوافق ترسيب النيكل خلال الزمن الثابت في المرة الأولى ولا يوافق ترسيب الكوبالت.

١. ما هو مبدأ طريقة التحليل الكمونية؟ وكيف يتم تحديد تركيز مادة مجهولة فيها؟
٢. مما تتكون خلية الطريقة الكمونية؟ وما هي أنواع المساري المستخدمة فيها؟ وكيف يتم استخدام طريقة المعايرة الكمونية لتحديد تركيز مادة مجهولة؟
٣. اذكر ثلاث ميزات تتمتع بها المعايرة الكمونية.
٤. ضع كلمة صح أمام العبارة الصحيحة وكلمة خطأ أمام العبارة الخاطئة، ثم صحح العبارة الخاطئة، لكل مما يلي:
 - (a) تستخدم طريقة التحليل الفولط أمبير ومترية والاستقطابية لتحديد المواد الفعالة الكتر وكيميائيا من خلال دراسة العلاقة بين شدة التيار I والكمون E .
 - (b) يسمى التحليل استقطابي عندما يكون المسرى من البلاتين ويسمى التحليل فولط أمبير ومترية عندما يكون المسرى من الزئبق.
 - (c) يمكن إجراء تحليل كمي لمادة ما من خلال معرفة شدة تيار النفوذ الاشعاعي i_d ويمكن إجراء تحليل كيمي من معرفة كمون نصف الموجة $E_{1/2}$.
 - (d) إذا كانت المواد المدروسة، مثل: As^{3+} , Fe^{2+} , I^- قابلة للأكسدة على المصعد فان المنحنيات الناتجة تسمى منحنيات فولط أمبير ومترية مهبطية وإذا كانت قابلة للإرجاع على المهبط (Fe^{3+} , I_2 , Cu^{2+}) فإنها تسمى منحنيات فولط أمبير ومترية مصعدية.
٥. ارسم شكل المنحنيات الفولط أمبير ومترية لمواد قابلة للأكسدة على المصعد وقابلة للإرجاع على المهبط، وماذا يستفاد منها؟
٦. وضح بشكل بياني، كيف يتم تحديد تركيز مادة مجهولة بطريقة التحليل الفولط أمبير ومترية والاستقطابية؟
٧. ان استخدام تيار ترسيب أكبر أو أقل من تيار النفوذ الاشعاعي، يعتبر احدي سلبيات هذه الطريقة، علل ذلك.

الباب السادس: المساري الانتقائية
Ions Selective Electrodes

١- **المسري المنتقي للأيونات** : هو عبارة عن حساس كهربائي كيميائي ، يعتمد على غشاء رقيق انتقائي من أجل تمييز عنصر وهو يكافئ نصف خلية كهربائية مقابل نصف خلية من مختلف أصناف المساري .
 وبمساعدة مساري المقارنة الموضوعه خارج (لقياس كمون الغشاء الذي يعبر عن تركيز المحلول المدروس) وداخل المحلول (لتأمين اتصال المسري بالدارة الكهربائية) ، يمكن قياس الفرق بين E_1, E_2 الأمر الذي يسمى الكمون الغشائي E_M .

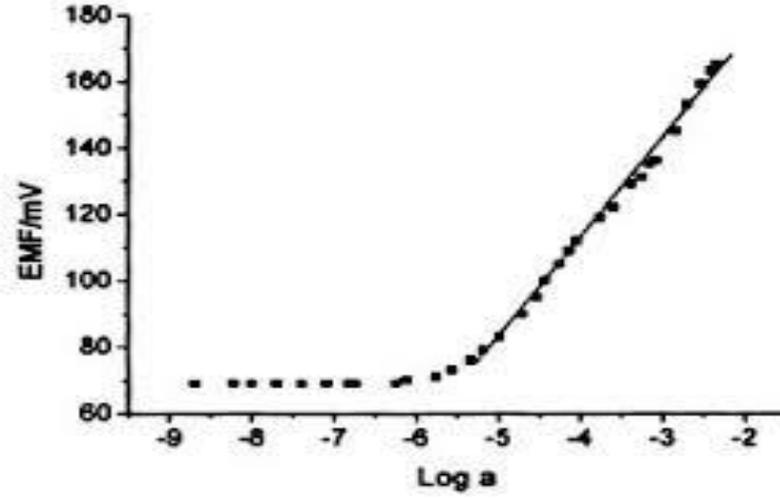
$E_M = E_1 - E_2 = 0.059 \log a_1 / a_2$ تكون فعالية الأيونات A^+ داخل المحلول ثابتة لذلك



تصبح :

$$E_M = \text{Const} + 0.059 \log a_1$$

وبذلك يتعلق كمن المسرى الغشائي خطيا مع لوغاريتم فعالية الأيون A^+ في المحلول المراد تحليله .



تمتاز هذه المساري بأهميتها في قياس الأيونات بتراكيز ضئيلة . كما أنها لا تتعرض عموماً للتسمم (تفقد فعاليتها) بوجود البروتينات كما هو الحال في بعض المساري الأخرى لذلك فهي أداة قياس مثالية في الأوساط الحيوية ولا سيما مساري الغشاء الزجاجي لانتقاء الأيون .

أنواع المساري الانتقائية:

١) مساري الغشاء الزجاجي: حيث تستخدم لقياس الأيونات الموجبة الأحادية (Na^+, K^+, Ag^+, \dots) والذي تصنف

حسب:

١. نوع الـ pH.
٢. النوع الحساس للصوديوم.
٣. النوع الحساس للأيونات الموجبة الأحادية عامة.

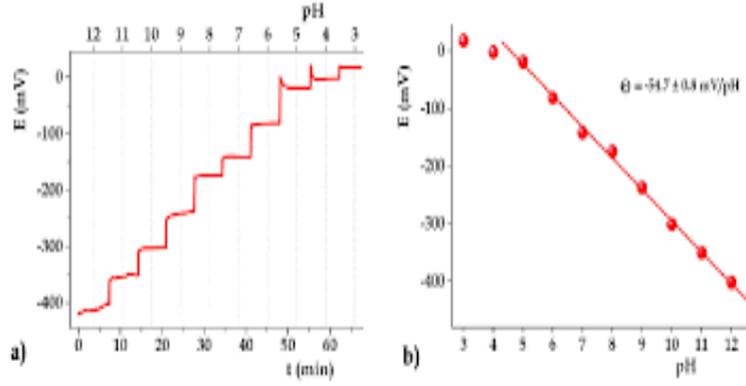


Fig. 2. Potentiometric titration (a) calibration curve of cell solution after equilibrium microelectrode based on Ag₂S.

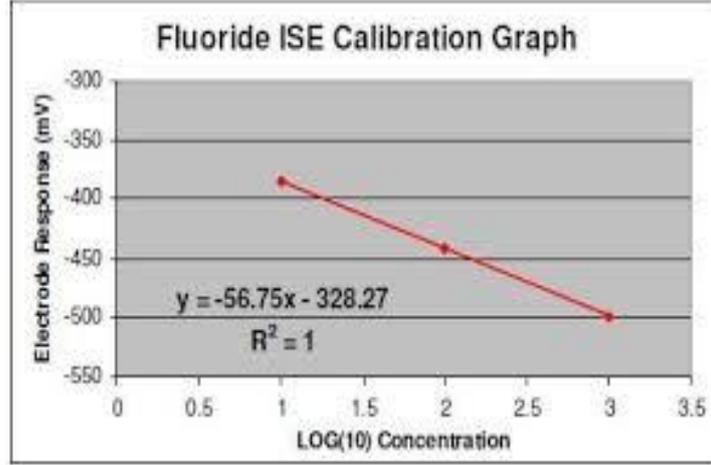
(٢) مساري الرواسب: ويستخدم هذا النوع من المساري في قياس الأيونات السالبة، مثل: Cl^- , Br^- , S^{2-} حيث تستخدم رواسب لهذه الأيونات $AgCl$, $AgBr$, Ag_2S ومن الجدير بالذكر أن مسرى Ag_2S يستجيب لكل من Ag^+ و S^{2-} وتكتب معادلته بالشكل:

$$E_{cell} = K + 0.059 \log [Ag^+]$$

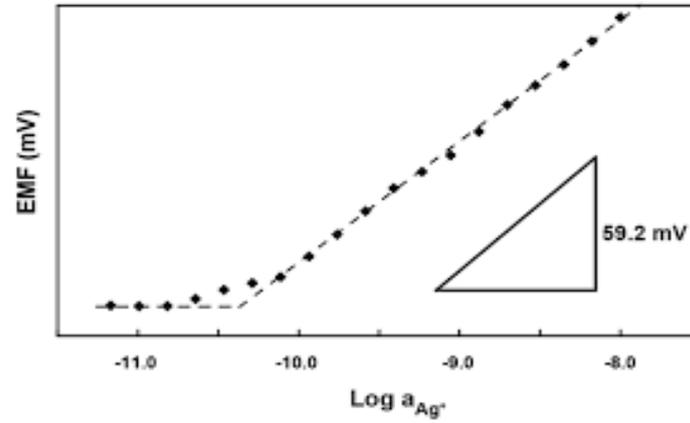
ومن أهم ميزات هذه المساري أنها لا تتأثر بالمواد المؤكسدة والمواد المرجعة مقارنة مع مساري الفضة العادية.

(٣) مساري الحالة الصلبة: وأهم الأمثلة على هذا النوع من المساري هو مسرى الفلوريد الانتقائي الذي يتكون من بلورة فلوريد اللانثانيوم LaF_3 الذي يكون حساساً للفلوريد تبعاً للمعادلة:

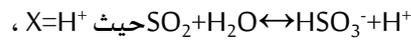
$$E_{cell} = K - 0.059 \log [F^-]$$



ومسرى الكبريتيد الانتقائي الذي يتكون من بلورة Ag_2S الذي يستجيب لكل من Ag^+ , S^{2-} في المحلول .



٤) مساري الغازات: يتكون هذا المسرى من غشاء رقيق ينفذ الغاز من خلالها إلى المحلول الداخلي وينتج عن ذلك مثلاً الأيون X ، يوجد العديد من أقطاب الغازات من الأمونياك وثاني أكسيد الكبريت وثاني أكسيد الكربون ويحدث الاتزان التالي:

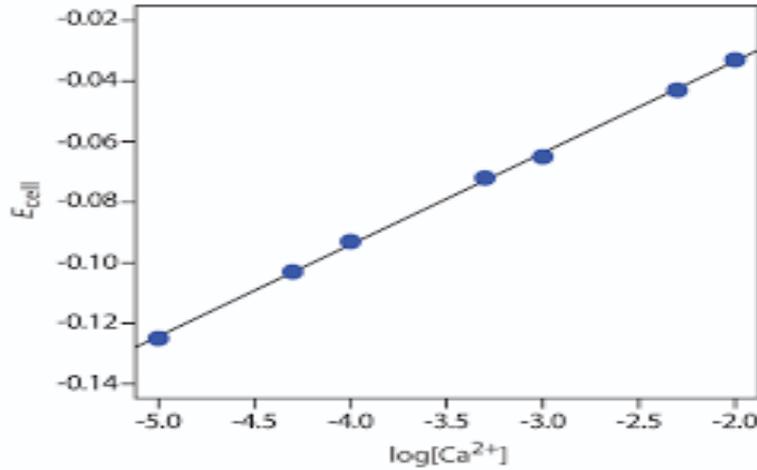


٥) **مساري الأنزيمات:** يتكون من مسرى انتقائي للأيون X مغطى بطبقة رقيقة من الهلام يحتوي على أنزيم خاص حيث تقوم الأنزيمات بعوامل مساعدة لكثير من التفاعلات الحيوية.

وتتلخص فكرة المساري الأنزيمية بإجراء تفاعل يكون الأنزيم مساعداً له شرط أن يكون الـ X أيوناً إحدى نواتجه، أمثلة على ذلك مسرى اليوريا الذي يتكون من مسرى الأمونيا الانتقائي مطلي غشاؤه بالهلام الحاوي على أنزيم اليوريا الذي يساعد على حدوث التفاعل التالي:



وتتم متابعة التفاعل عن طريق قياس الأمونيا الناتجة بواسطة مسرى الأمونيا وتجدر الإشارة إلى أن هذا المسرى يستخدم لتحليل الدم والبول.



الميزات الأساسية التي تتمتع بها المساري الانتقائية:

- ١) تتمتع بمقاومة عالية لهذا لا بد من استخدام مقياس الـ pH.
- ٢) تكون العلاقة بين التركيز أو لوغاريتم التركيز والكمون خطية عبر مجال واسع نسبياً.
- ٣) يجب استخدام التركيز الفعال بدلا من التركيز المولاري الذي يؤدي إلى خطأ بسيط.
- ٤) ينصح بنقع الغشاء في محلول يحتوي الأيون الذي يتحسس له المسرى.

(٥) يمكن استخدام المساري الانتقائية في المحاليل العكرة والملونة وهي صفة تمتاز بها عن الطرائق الطيفية.

(٦) تتراوح حساسية المساري الانتقائية بين

$$10^{-7} M - 10^{-4} \text{ تبعاً لنوع المسرى.}$$

(٧) تتطلب المساري الانتقائية معايرة من وقت لآخر.

(٨) تستجيب المساري الانتقائية لأيونات الحرة فقط.

F-صعوبات التحليل باستخدام المساري الانتقائية:

(a) تأثير إعاقه الأيونات الأخرى بتركيز منخفض.

(b) التراكيز المرتفعة تخفض القوة الأيونية الكبيرة للمحلول وبالتالي قيمة الفعالية.

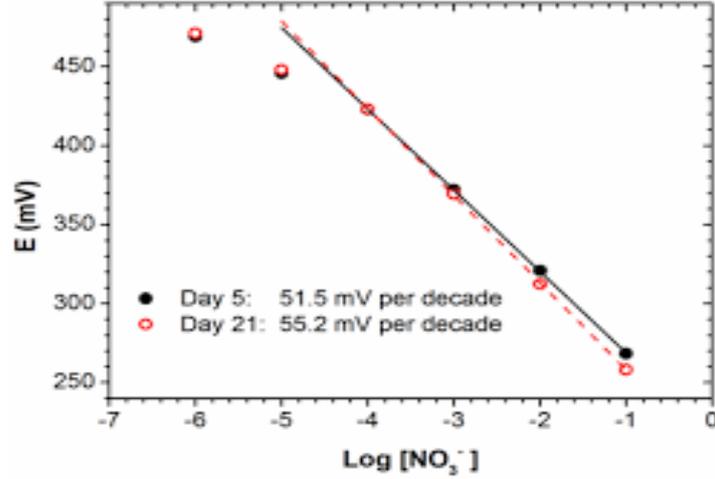
(c) انحراف كمون المسرى أثناء القياسات المتكررة عند استخدامه لفترة طويلة.

إمكانية انسداد أغشية كل من المسرى الانتقائي والمسرى المقارن.

-تطبيقات المساري الانتقائية:

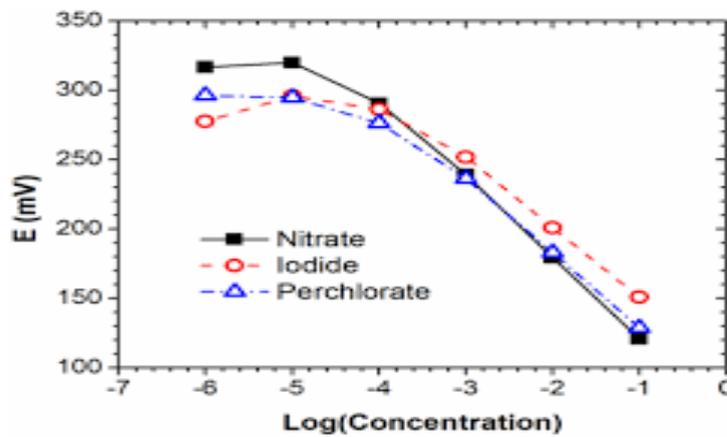
يستخدم هذا النوع من المساري في المجالات التالية:

1- في الصناعات الغذائية: حيث يتم تحديد المواد الحافظة في اللحوم (النترات - النتريت) وقياس البوتاسيوم في العصائر والنبيد وصناعة الألبان وتحديد الأملاح في اللحوم والأسماك وتقدير نسبة الفلوريد في مياه الشرب والمياه المعدنية وقياس الكالسيوم والنترات في الحليب ومنتجات الألبان والبيرة.



٢-المجال الصناعي: دراسة تأثير صناعة المنظفات على نوعية المياه عبر دراسة تغيرات تركيز أيونات Ca^{2+} , Ba^{2+} , F^{-} في المياه المستخدمة أثناء التصنيع . مراقبة تركيز أيونات Cl^{-} , S^{2-} عند صناعة الورق. تحديد تركيز أيونات F^{-} , NO_3^{-} , Cl^{-} الموجودة في المواد المتفجرة. تحديد تركيز أيونات: F^{-} , Cl^{-} , S^{2-} أثناء الطلي الكهربائي .

٣-المجال الزراعي: استعملت المساري الانتقائية في تعيين النترات والكالسيوم في المياه وقياس المواد المضافة في أغذية الحيوانات وتحليل العناصر في المواد النباتية، مثل: اليود والبوتاسيوم والفلور.



٤- في المجال الحيوي والسريري: تعد المساري الانتقائية في المجال الطبي والتحليل السريرية من أهم المجالات، أمثلة على ذلك:

- a. تحليل الليثيوم في مصل الدم للمصابين بأمراض الكآبة .
- b. قياس pH الدم والبلازما .
- c. قياس هيموغلوبين الدم .
- d. قياس مضادات الأجسام .
- e. قياس أيونات الصوديوم والبوتاسيوم والكلوريد في مصل الدم باستخدام الطريقة الكمونية المباشرة.
- f. تصنيع مسرى الهبارين الانتقائي لتقدير الهبارين في الدم.
- g. تحديد أيونات الفلوريد في الدراسات العظمية والسنية.

٥- المجالات الدوائية:

- a. تحديد أيونات الأمونيوم في مرهم اليوريا كمونيا باستخدام مسرى منتقي لهذا الأيون.
- b. تحديد أيونات الرصاص في كبريتات البوتاسيوم وكذلك في ملين الأمعاء كبريتات الصوديوم بالمعايرة الكمونية باستخدام مسرى منتقي لأيون الرصاص كمسرى كاشف.
- c. تحديد الفلوريد في أسكوبات الكالسيوم وفي غسول الفم والقطرات الفموية ومضغوطات فلوريد الصوديوم كمونيا باستخدام مسرى منتقي لأيونات الفلوريد كمسرى كاشف.
- d. تحديد أيونات اليوديد في مضادات الرعاف ديو زمين كمونيا باستخدام مسرى منتقي لأيونات اليوديد.
- e. تحديد أيونات النترات كمونيا في هيدروكسي ميثيل سيللوز باستخدام مسرى منتقي لأيونات النترات كمسرى كاشف.

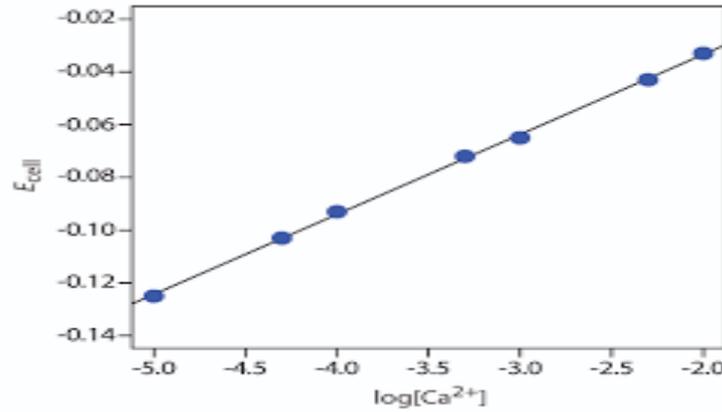
٦_ مراقبة التلوث:

تستخدم المساري الانتقائية في مراقبة التلوث للمياه الطبيعية بمختلف أنواع وجودها (أنهار، آبار، بحيرات). وذلك بتحديد عدد من الأيونات، مثل: Cl^- , F^- , NO_3^- , S^{2-} , CN^- .

K- استخدام المساري الانتقائية في التحليل الكمي:

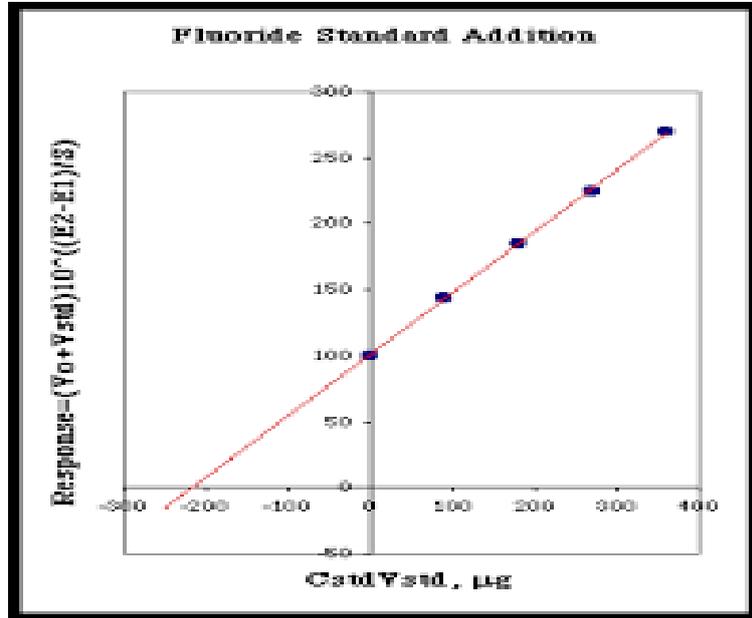
كما أنه يمكن تحديد تركيز مادة مجهولة باستخدام المساري الانتقائية، إما:

١- بطريقة المنحني العياري: حيث يتم تحضير سلسلة من المحاليل العياري للمادة المدروسة، ثم يقاس كمون E كل منها وتمثل القيم الناتجة بيانياً، وذلك كما هو موضح في الشكل التالي:



المنحني العياري لتحديد الكالسيوم

٢- أو بطريقة الإضافات القياسية: حيث تضاف تراكيز عياريه متتالية (ثلاثة على الأقل) من المادة المدروسة إلى المحلول المجهول التركيز ويقاس كمون E كل منها وتمثل القيم الناتجة بيانياً فنحصل على خط مستقيم يقطع محور العينات وامتداده يقطع محور السينات في نقطة تمثل تركيز المادة المجهولة بالقيمة المطلقة وذلك كما هو موضح في الشكل التالي:



طريقة الإضافات القياسية لتحديد الفلوريد

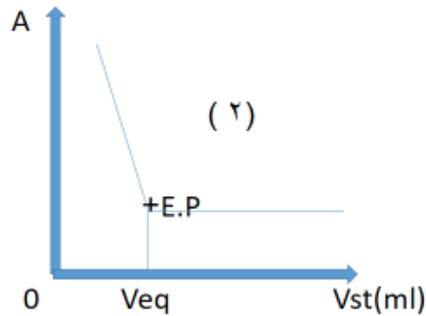
جامعة
المنارة
MANARA UNIVERSITY

الفصل الثاني : المعايير الطيفية Spectrophotometric Titration

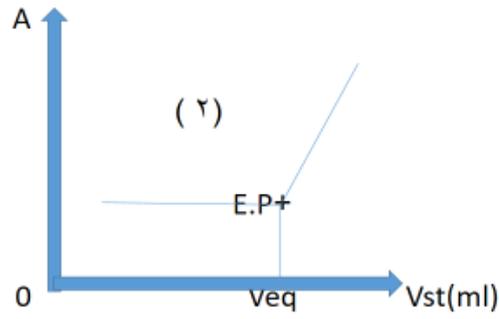
يمكن استخدام التغير في الامتصاص أثناء المعايرة لتعيين نقطة النهاية في المعايرات التي تكون فيها احدى المواد المتفاعلة أو احدى المواد الناتجة من التفاعل لها المقدرة على الامتصاص في المجال المرئي (400 – 800 nm) أو فوق البنفسجي (10 – 400 nm) .

رسم العلاقة بين الامتصاص المقاس أثناء المعايرة وحجم المحلول القياسي المضاف يعطي خطان مستقيمان ذا ميلين مختلفين يتقابلان عند نقطة النهاية ، انظر الأشكال التالية :

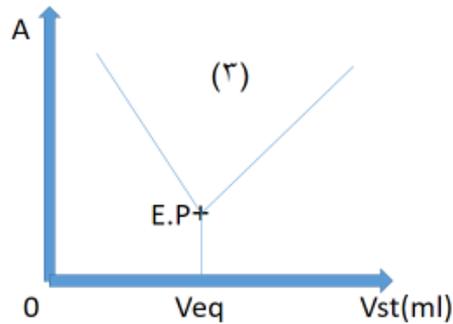
الشكل (١) : معايرة محلول مادة ماصة بمحلول قياسي لمادة غير ماصة
(نواتج التفاعل غير ماصة)



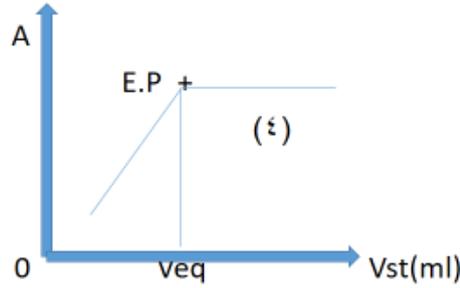
الشكل (٢): معايرة محلول مادة غير ماصة بمحلول قياسي لمادة ماصة
(نواتج التفاعل غير ماصة)



الشكل (٣): معايرة محلول مادة ماصة بمحلول قياسي لمادة ماصة
(نواتج التفاعل غير ماصة)



الشكل (٤): معايرة محلول مادة غير ماصة بمحلول قياسي لمادة غير ماصة
(نواتج التفاعل ماصة)



ملاحظة: شرح رموز الأشكال

A : الامتصاصية

V_{eq} : حجم الكاشف القياسي المستهلك عند نقطة التكافؤ

$V_{st}(ml)$: حجم الكاشف القياسي المضاف مقدرا بالميلي لتر

E.P : نقطة التكافؤ

ومن أهم مزايا المعايير الطيفية :

١. وجود مواد أخرى قابلة للامتصاص لا يؤثر على النتيجة وذلك لأننا نقيس تغير الامتصاص النسبي للمحلول عند إضافة المحلول القياسي .
٢. لا يشترط أن يكون التفاعل تاما كما هو الحال في المعايير التي تعتمد على ملاحظة التغيرات الحاصلة عند نقطة النهاية وذلك لأن القياسات تؤخذ في المناطق البعيدة عن نقطة النهاية (حيث يستفاد من تأثير الأيون المشترك على تمام التفاعل) ويتمديد الخطان المستقيمان نحصل على نقطة النهاية .

٣. لهذا السبب أيضا يمكن استخدام محاليل مخففة جدا حيث التغير البطيء عند نقطة التكافؤ لم يعد عائقا
٤. لا يشترط أن تمتص المادة المراد معايرتها طالما أن احدى المواد الداخلة في التفاعل قادرة على الامتصاص .
٥. ان دقة المعايرات الطيفية أفضل من طرائق الامتصاص المباشرة حيث قد تصل الى % 0.5 وذلك لأن منحني المعايرة يعطي المعدل average result .
٦. تستخدم بشكل جيد في حالة المحاليل المعتمدة وذلك لأن الخلية الضوئية أكثر حساسية في تمييز التغيرات الحاصلة في هذه المحاليل من العين المجردة .
٧. يمكن تطبيق المعايرات الطيفية على جميع أنواع التفاعلات المستخدمة في المعايرات التقليدية وذلك لأن معظم الكواشف المستخدمة في معايرات الأوكسدة والارجاع و المعايرات التي تتضمن تكوين مركبات معقدة وكذلك الأدلة (المشعرات) المستعملة في معايرات التعديل لها المقدرة على الامتصاص في المجال المرئي أو فوق البنفسجي لذا يمكن استخدام ذلك في تعيين نقطة النهاية طيفيا

قد يحدث انحناء في الخطين المتقابلين بالقرب من نقطة التكافؤ ويرجع ذلك الى عدم تمام التفاعل . أما الانحناء الذي قد يحدث في الأجزاء الأخرى من هذين الخطين فيرجع سببه اما للحيود عن قانون بيري $A = \epsilon \cdot C \cdot l$ حيث A الامتصاصية و ϵ المعامل المولي للامتصاص و C تركيز المادة الماصة للضوء (المدروسة) أو بسبب التخفيف .

ويمكن تلافي السبب الأخير عن طريق أخذ التخفيف في عين الاعتبار وعمل التصحيح اللازم وذلك بضرب الامتصاص المقاس عند أي نقطة من المعايرة في العامل $\frac{V+V'}{V}$ حيث أن:

V : هو حجم المحلول المعاير

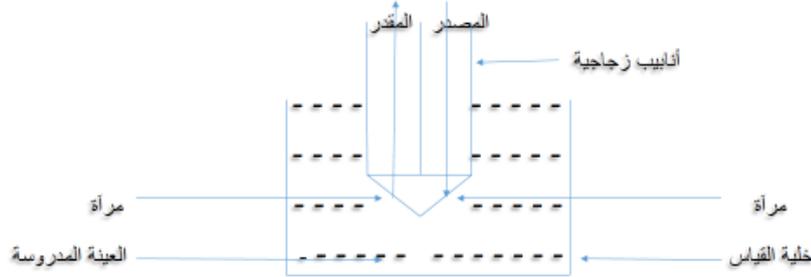
V'' : حجم الكاشف المضاف عند تلك النقطة .

الا أنه يفضل بدلا من التصحيح استخدام محلول كاشف مركز حيث يعتبر التغير في الحجم نتيجة لإضافة محلول الكاشف في هذه الحالة صغير جدا .

وهناك العديد من أجهزة الطيف المستخدمة خصوصا للمعايرات الطيفية **spectrophotometric titrators** ويختلف تصميمها حسب الشركة المصنعة ، **فمثلا** :

يمكن أن يقاس الامتصاص أثناء المعايرة عن طريق استخدام أنابيب زجاجية تمر عبرها حزمة الأشعة المطلوبة (انظر الشكل ٥) وبعد مرور تلك الحزمة عبر محلول المعايرة توجه خلال أنبوب آخر بواسطة مرآة عاكسة الى المقدر .

الشكل(٥): احدى نماذج المعايرات الطيفية .



يوضع محلول العينة مع الدليل ان وجد في خلية خاصة كما يوضع محلول الكاشف في دورق آخر . ويسمح لمحلول الكاشف بالنزول الى خلية العينة وببطء وفي نفس الوقت يتم قياس الامتصاص مع كل إضافة من محلول الكاشف ويقوم مسجل الجهاز برسم العلاقة بين حجم الكاشف المضاف V والامتصاص A .

كما أنه من الممكن تحويل هذه الأجهزة للمعايرة الأتوماتيكية حيث يمكن معايرة 20 عينة أو أكثر بشكل أوتوماتيكي باستعمال حامل العينة الدوار حيث يقوم المسجل في هذه الحالة بتسجيل حجم محلول الكاشف المكافئ لكل عينة مباشرة .

تطبيقات هذه الطريقة:

- A. معايرة عينة دوائية تحوي الحديد بإضافة كاشف قياسي من ثيوسيانات الأمونيوم NH_4SCN بالطريقة الطيفية الضوئية .
- B. معايرة عينة دوائية تحوي النحاس بإضافة كاشف قياسي من الأمونيا NH_3 بالطريقة الطيفية الضوئية
- C. معايرة عينة دوائية تحوي اليود بإضافة كاشف قياسي من تيوسلفات الصوديوم $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ بالطريقة الطيفية الضوئية .

الفصل الثالث: طرائق الفصل والحجب والترسيب

Separation, blocking and sedimentation methods

١- مقدمة نظرية:

يندر إن لم ينعدم وجود طريقة تحليل خاصة لمادة معينة (الطريقة الخاصة هي الطريقة التي بوساطتها يمكن تقدير مادة واحدة فقط دون تداخل أي مادة أخرى تحت جميع الظروف) كما أن كثيرا من طرائق التحليل غير انتقائية (الطريقة الانتقائية هي الطريقة التي يمكن استخدامها لتقدير عدد محدود من المواد ولكن يمكن جعلها تحت ظروف معينة طريقة خاصة لمادة واحدة) .

يتضح من ذلك أن التداخلات شائعة مع الأسف في معظم طرائق التحليل ولا بد من إيجاد وسائل لتلافها . وقد سبق وأشرنا إلى أنه يمكن التخلص من بعض التداخلات عن طريق:

١- التحكم في درجة الـ pH: مثال: وجود أيون Mg^{2+} يعيق معايرة أيون Ca^{2+} بمعايرات تشكل المعقدات ، يتم ترسيب Mg^{2+} بإضافة NaOH حتى قيمة للـ pH تساوي 12

٢- إضافة عوامل حجب: مثال ، وجود أيون Fe^{3+} يعيق الكشف عن أيون Co^{2+} الكوبالت بإضافة كاشف NH_4OH يتم حجب تأثير Fe^{3+} بإضافة أيون الفلوريد F^- الذي يشكل معه معقدا ثابتا صيغته $[FeF_6]^{3-}$

٣- تغيير الحالة التأكسدية للمتداخل: مثال يتم أكسدة أيون Cr^{3+} إلى أيون Cr^{6+} من أجل إبعاد تأثيره أثناء معايرة أيونات Fe^{3+} و Al^{3+} بتشكيل المعقدات .

إلا أن هذه الوسائل محدودة ولهذا لا بد في كثير من الحالات من اللجوء إلى طرائق فصل معينة لفصل المواد المتداخلة عن المادة المراد تقديرها أو لفصل المواد المراد تقديرها عن بعضها البعض .

تعتبر طرائق الفصل مهمة في الكيمياء التحليلية حيث يمكن بوساطتها حل كثير من المشاكل التي تعترض المحلل الكيميائي .

فمثلا:

A. عند تحليل مكونات عينة ما كيميا أو كيميا نلجأ إلى فصل بعض أوكل المكونات عن بعضها قبل عملية القياس ، نظرا لحدوث التداخل في تلك العملية .

b. كذلك نلاحظ أنه عند دراسة التركيب الكيميائي والخواص الفيزيائية لمادة ما يجب أن يحصل على تلك المادة نقية وخالية من الشوائب

وتطبق طرائق الفصل والتركيز في الحالات التالية :

- (a) احتواء العينة على مكونات معرقله للتحديد .
- (b) تركيز المكون المراد تحديده أقل من حد الكشف عنه .
- (c) التوزيع غير المتساوي للمكون المراد تحديده داخل العينة المدروسة .
- (d) عدم توافر العينات القياسية اللازمة لتعير الأجهزة المستخدمة .

تعتمد طرائق الفصل على: وجود اختلاف في خاصية واحدة أو أكثر من الخواص الفيزيائية الكيميائية للمواد المراد فصلها مثل:

- ١- الذوبان
 - ٢- الذوبان التجزيئي
 - ٣- والامتزاز على سطح نشط
 - ٤- ودرجات الغليان والانصهار
 - ٥- والتبادل الأيوني وحجم الجزيئات ... الخ
- وكلما زاد الاختلاف في خاصية من هذه الخواص لمادتين كلما سهل فصل هاتين المادتين كما سنرى فيما بعد.

٢- طرائق الفصل:

هناك العديد من طرائق الفصل التي تختلف عن بعضها في نوع الخاصية الفيزيائية الكيميائية التي تعتمد عليها الطريقة في فصل المواد ومن هذه الطرائق:

- ١- التقطير
- ٢- الترسيب الكيميائي
- ٣- التبادل الأيوني
- ٤- الترسيب الكهربائي
- ٥- الطرائق الكروماتوغرافية
- ٦- الاستخلاص بالمذيبات

سوف نقوم بدراسة طرائق الفصل التالية:

1- طرائق الفصل الكروماتوغرافية: Chromatographic Methods

هناك العديد من الوسائل التي تستخدم لتصنيف الطرائق الكروماتوغرافية إلا أن أغلبها يعتمد على نوع الطور المتحرك ونوع الطور الثابت، فمثلا مسمى الكروماتوغرافيا السائلة – الصلبة يعني أن الطور المتحرك هو السائل وهو الذي يسمى أولا ثم يليه الطور الثابت وهكذا.

درجة الفصل: ان أهم وظيفة للطرائق الكروماتوغرافية تتضمن فصل مكونات العينة عن بعضها ولذا فان درجة الفصل تلعب دورا مهما جدا ، ويمكن تحسين درجة الفصل بواسطة :

(a) تغيير درجة الحرارة أو طبيعة الطورين الثابت والمتحرك أو احدهما وذلك لتحسين معامل الفصل .

(b) تضيق عرض الأسنان بواسطة تحسين كفاءة العمود (تقليل ارتفاع الصفيحة H وزيادة عدد الصفائح النظرية n .

(c) استخدام كل من (a) و (b) .

ويعبر عن درجة فصل R مكونين زمن استبقائهما t_1 و t_2 وعرض سنهما (القمة) w_1 و w_2 بالعلاقة التالية :

$$R = 2 (t_2 - t_1) / w_1 + w_2$$

كما يمكن تقسيم الكروماتوغرافيا بناء على ميكانيكية أو كيفية توزيع المواد المراد فصلها بين الطورين ، فمثلا: هناك الكروماتوغرافيا الامتزازية والتجزئية والتبادلية والمنخلية ، وفيما يلي سوف نعرف كل نوع من هذه الأنواع:

1.1. الكروماتوغرافيا السائلة – الصلبة: Liquid-Solid Chromatography :

لقد تم اكتشاف هذا النوع من قبل العالم تسويتTswett ويستخدم على نطاق واسع في تحليل المركبات العضوية والحيوية حيث يتكون الطور الصلب من مادة صلبة مثل هلام السليكا أو الألومينا والتي تكون نسبة مساحة سطحها إلى حجمها كبيرة جدا كما أن سطحها ذو نشاط كيميائي. وتعبأ المادة الصلبة في عمود يمر من خلاله الطور المتحرك الذي هو عبارة عن سائل وتسمى هذه الطريقة بـ كروماتوغرافيا العمود.

يتم الفصل في هذه الطريقة وفق الآلية التالية:

تتنافس جزيئات العينة أو الحلال (Solute) وجزيئات المذيب أي الطور المتحرك (Solvent) على مواقع المادة الدامصة (Adsorbent) أي الطور الثابت ، وبالتالي على جزيئة العينة أو الحلال أن تزيح جزيئة المذيب وتحل محلها.

فاذا كانت طبيعة الطور الثابت قطبية (سيليكيا أو ألومينا) أي تحوي مجموعات هيدروكسيل (-OH) فان الجزيئات غير القطبية في العينة لن تدمص أو تمتز على سطح الطور الثابت ولن تحتجز وتخرج من العمود بزمن قصير .

أما الجزيئات من العينة التي تملك قطبية أو زمرا فعالة ذات قطبية أو القادرة على تشكيل روابط هيدروجينية فسوف تدمص بقوة على سطح الطور الثابت وسوف تحتجز وتتأخر بالخروج من العمود وبالتالي تحتاج لزمن أكبر .

إن ميكانيكية توزيع المواد بين الطور المتحرك والثابت تعتمد على مدى قوة امتزاز المادة على سطح الطور الثابت الصلب(سؤال) حيث أن المادة التي تمتز بقوة تتأخر أي تمكث فترة أطول في العمود .

جامعة

الإستخلاص بالطور الصلب SPE:



تقنية سهلة الاستخدام، أمته بينيا، سريعة، توفر الجهد والوقت والتكلفة ذات إنتقالية عالية يتم من خلالها تنقية وزيادة تركيز مركب يراد تحليله Analyte، والذي يكون ذائب أو عالق في مزيج سائل و قصصه عن المتداخلات الأخرى Interferences في مزيج النموذج اعتماداً على خواصه الفيزيائية والكيميائية.

بينما المادة ذات الامتزاز الأقل تخرج من العمود بشكل مبكر ، وهكذا يتم فصل المواد عن بعضها البعض.
مثال: فصل مزيج من البرمنغنات MnO_4^- لونها بنفسجي والثنائي كرومات $Cr_2O_7^{2-}$ لونها برتقالي في عمود فصل معبأ بالألومينا حيث تخرج البرمنغنات من العمود أولاً (امتزازها أقل) بإضافة HNO_3 وتخرج الثنائي كرومات ثانياً (أكثر امتزازاً) بواسطة H_2SO_4 .

لهذا يمكننا القول أن جميع الطرائق الكروماتوغرافية التي يكون فيها الطور الثابت عبارة عن مادة صلبة تعتمد على الامتزاز ولهذا تسمى أحيانا الطرائق الكروماتوغرافية الامتزازية adsorption chromatography. (سؤال)

ومن عيوب هذه الطريقة:

- ١- أن عدد المواد الصلبة التي يمكن استخدامها كطور ثابت محدود
- ٢- كما أن معامل التوزيع يعتمد على التركيز الكلي ولذا فان عملية الفصل عادة تكون غير تامة .

2.1 الكروماتوغرافيا السائلة – السائلة Liquid-Liquid Chromatography:

تم اكتشاف هذه الطريقة من قبل العالمين Martin و Syngé سنة 1941 ونالا على أثرها جائزة نوبل .
يتكون الطور الثابت هنا من طبقة رقيقة من سائل أو خليط من السوائل مثبتة على سطح مادة صلبة نفاذة وخاملة أما الطور المتحرك فعبارة عن سائل آخر .

المشاكل المرافقة للاستخلاص سائل-سائل LLE

عملية معلة ومستهلكة للوقت: رج، تركيد، زمن فصل، تخفيف من الماء العالق، ثم تبخير المذيب.



كلفة مرتفعة: يد عاملة فنية، استهلاك مذيب، استهلاك طاقة، خطورة، مشكلة التخلص من المذيب المُستَقْد.

نتائج سيئة: تكون المستحلبات، انتقائية واملنة، استرداد واملن recovery

ومعامل التوزيع في هذه الطريقة غالبا لا يعتمد على التركيز ولهذا فان الفصل يكون تاما(سؤال).

حيث أن فصل المواد بهذه الطريقة يعتمد على مقدار ذوبان المادة في الطور الثابت(سؤال) حيث أن المادة التي تذوب بشكل أكبر تتأخر أكثر في الخروج وعلى العكس من ذلك المادة التي لا تحبذ الذوبان في الطور الثابت تخرج من العمود في وقت مبكر وبسرعة ولهذا تسمى الطرائق التي يكون فيها الطور الثابت عبارة عن سائل بالطرائق الكروماتوغرافية الذوبانية التجزيئية (سؤال) partition chromatography

٣-١ الكروماتوغرافيا الغازية – السائلة : Gas-Liquid Chromatography

تعتبر هذه الطريقة أكثر الطرائق الكروماتوغرافية استخداما ولقد أدى اكتشافها إلى قفزة سريعة في تطور الكيمياء العضوية حيث يمكن بواسطتها فصل واكتشاف كميات صغيرة جدا تصل في بعض الحالات إلى 10^{-15} g.



جامعة
المنارة
MANARA UNIVERSITY



ومن اسمها نستطيع أن نستدل على أن الطور المتحرك غازيا والطور الثابت عبارة عن طبقة رقيقة من سائل مثبت على دعامة صلبة ولهذا يمكن اعتبارها نوع من الطرائق الكروماتوغرافية التجزيئية .

٤-١ الكروماتوغرافيا التبادلية : Ion-Exchange Chromatography

تعتبر هذه الطريقة نوع من الكروماتوغرافيا السائلة-الصلبة حيث الطور المتحرك سائل والطور الثابت صلب إلا أن ميكانيكية التوزيع لا تعتمد على الامتزاز وإنما تعتمد على التبادل الأيوني ، ولهذا تستخدم هذه الطريقة لفصل الأيونات (سؤال).

جامعة
المنارة
MANARA UNIVERSITY

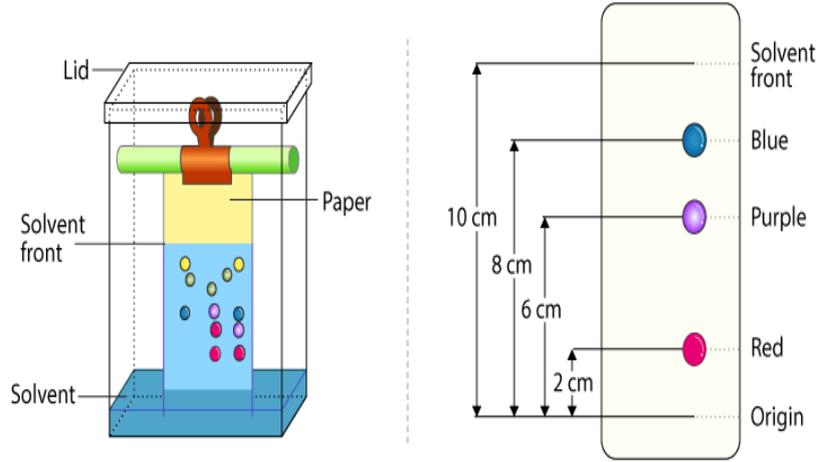
الباب الأول: الكروماتوغرافيا: Chromatography

1- الكروماتوغرافيا افيا المستوية: plane Chromatography

هذا النوع من الطرائق يختلف عن الطرائق السابقة حيث أننا لا نستخدم عموداً وإنما يفرد الطور الثابت على لوح من الزجاج أو على قطعة من الورق ومن هنا جاءت تسمية هذه الطرائق حيث تسمى الطرائق التي يستخدم فيها قطعة الورق بالكروماتوغرافيا الورقية (paper chromatography).

PAPER CHROMATOGRAPHY

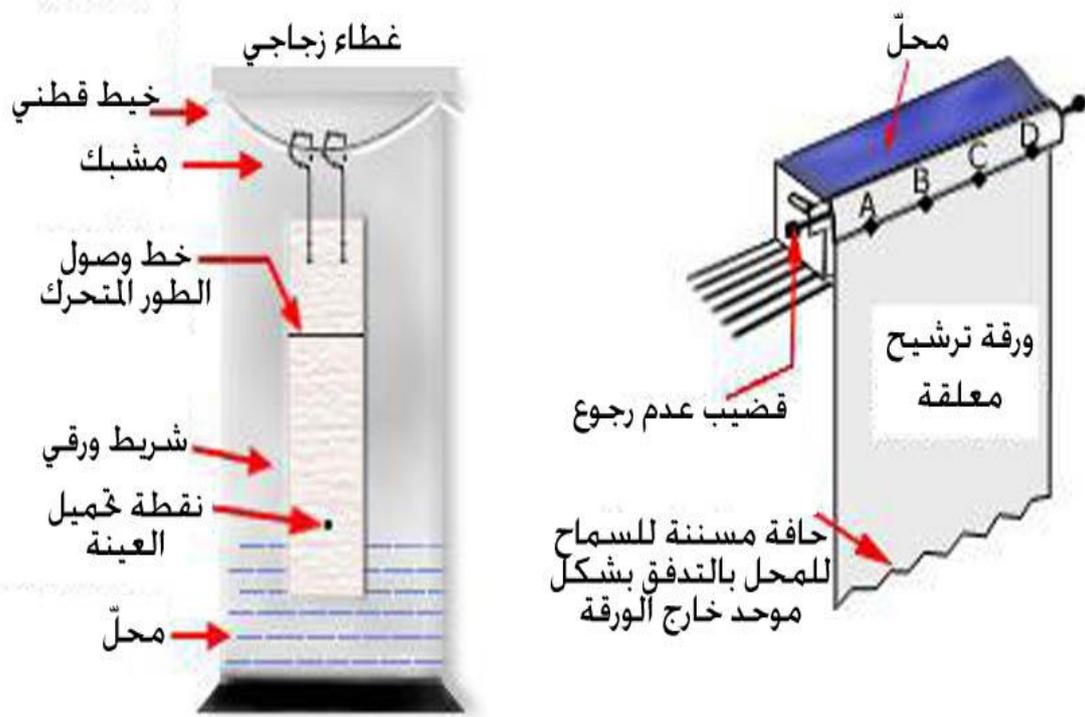
BYJU'S
The Learning App



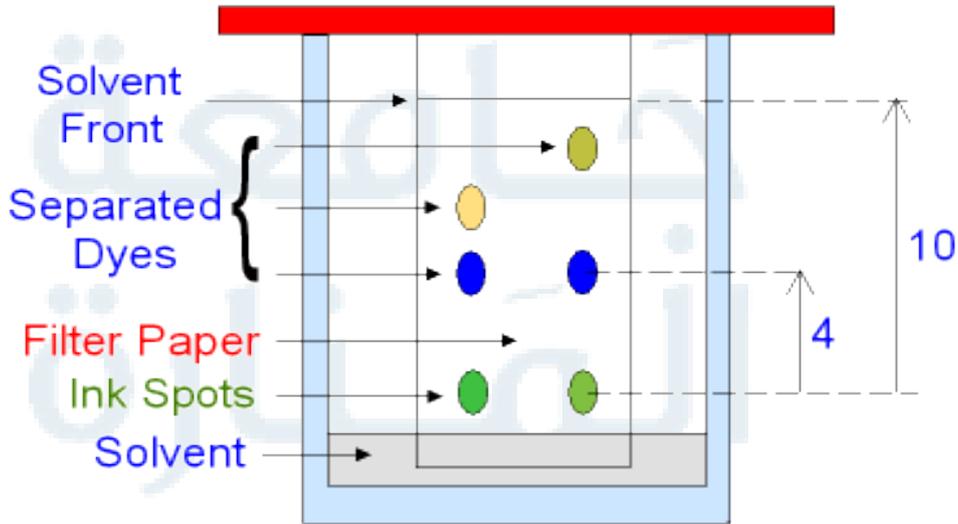
وهي نوع خاص من الكروماتوغرافيا السائلة - السائلة حيث أن الطور الثابت عبارة عن طبقة رقيقة من الماء أو أي سائل آخر ممتزج على سطح الورقة الداخل في تركيبها السيليلوز ، أما الطور المتحرك فهو عبارة عن سائل آخر كما سنرى ، وتمتاز هذه الطريقة ببساطتها .

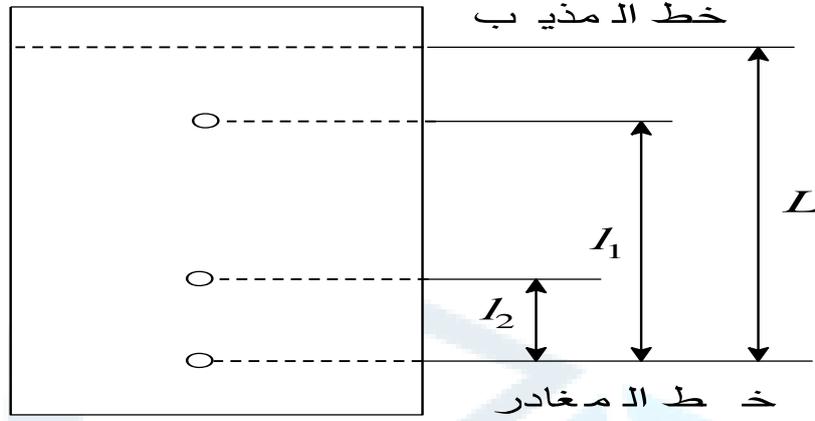
و الكروماتوغرافيا الورقية ثلاثة أنواع: صاعدة وهابطة وقطرية.

A - يتم وضع العينة المدروسة في الكروماتوغرافيا الورقية الصاعدة على خط المغادرة الذي يتم رسمه على بعد 5 - 10 سم من بداية الورقة (التي تسمى الماز) التي يبلغ طولها 20 سم وعرضها 10 سم وتعلق الورقة في حجرة مغلقة ، وتوضع في المذيب (الطور المتحرك) بحيث لا يصل المذيب إلى خط المغادرة (علل ذلك) وتغطي الحجرة بناقوس زجاجي (علل ذلك) .

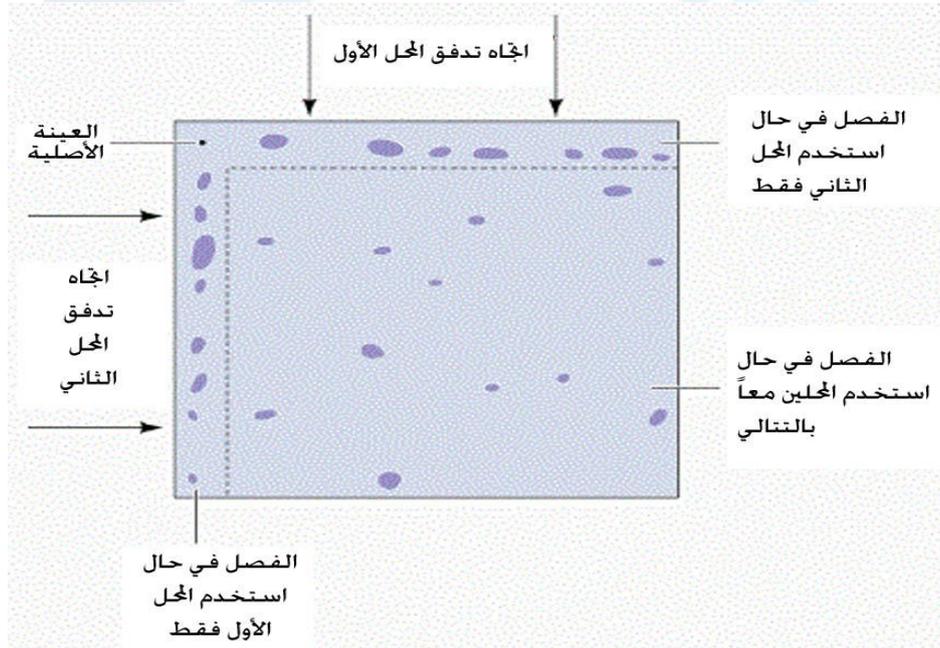


بعد حدوث عملية الفصل وتوزع بقعة العينة المدروسة يتم الكشف عن مكونات العينة بإضافة كواشف خاصة تشكل مركبات ملونة مع مكونات هذه العينة .





وإذا لم يتم الفصل باستخدام مذيب واحد بشكل جيد ، يتم استخدام مذيب ثاني للحصول على فصل جيد ،
مثلاً: إذا لم يتم فصل مزيج من الأيونات Al^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} بشكل جيد باستخدام مذيب من HSCN و
 البوتانول C_4H_9OH ، فإن الورقة تدار بزاوية ٩٠ م° وتوضع في مذيب آخر ، مثل : البريديين C_6H_5N الذي يؤمن
 فصل جيد لها وتسمى هذه الطريقة بالكروماتوغرافيا الورقية ثنائية البعد (سؤال).



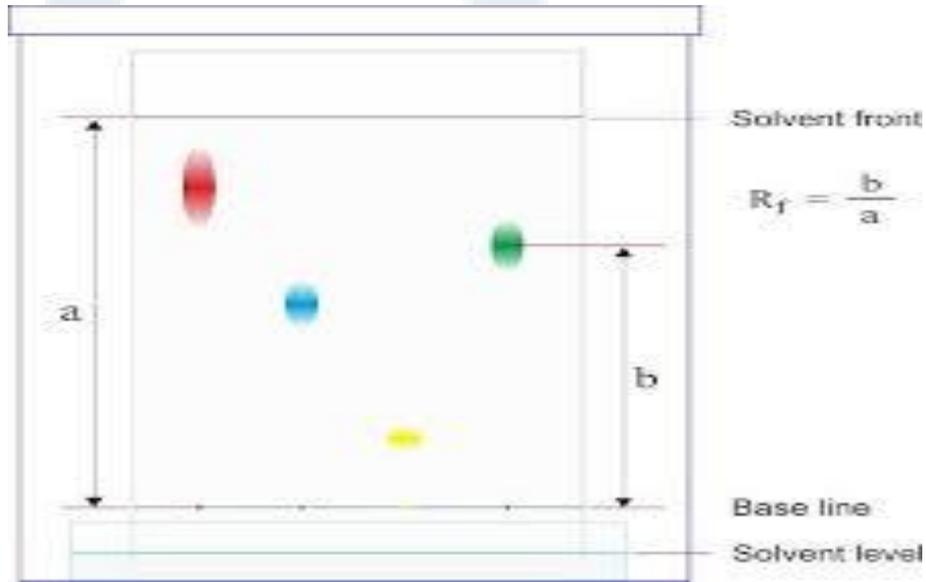
إن توزيع الأيونات المدروسة يتم وفقا لمعامل التوزع

$$R_f = \frac{L_x}{L_a} \quad \text{(أو الانتشار):}$$

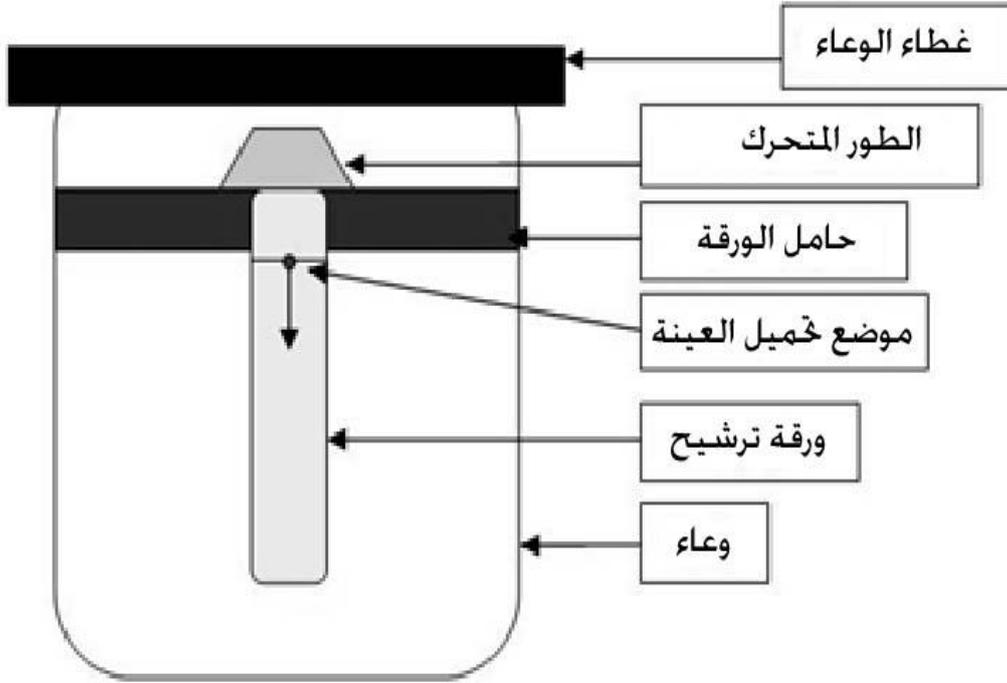
حيث L_x : يبعد بقعة إحدى الأيونات المفصولة عن خط المغادرة .

L_a بعد المذيب عن خط المغادرة .

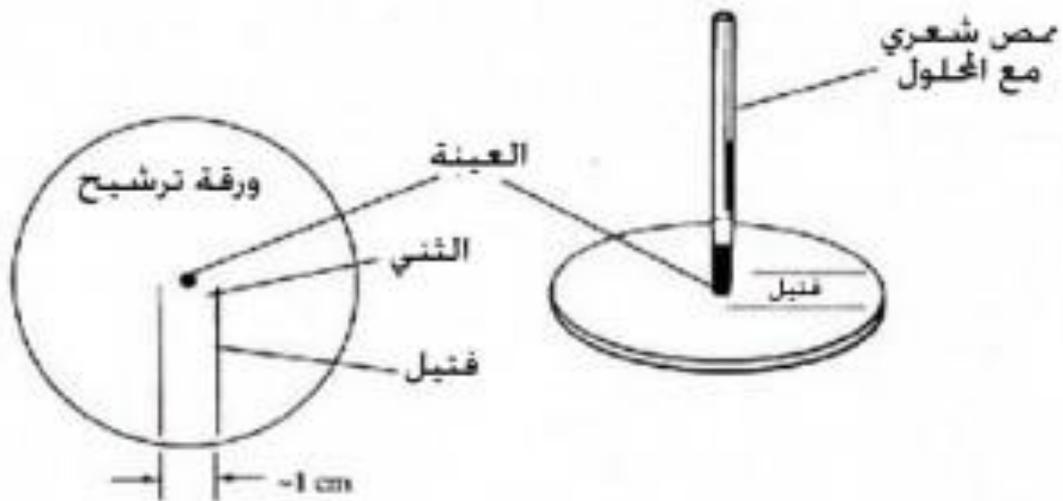
وتتعلق قيمة R_f بنوع المذيب والورقة المستخدمان .



B- يوضع المذيب في الكروماتوغرافيا الورقية الهابطة في وعاء مثبت على حامل وتثبت الورقة على قضيب زجاجي وتتدلى حيث تغمر بدايتها في الوعاء الذي يحوي المذيب ، وتوضع ضمن حجرة مغلقة وتغطى بناقوس زجاجي ، تكون هذه الطريقة فعالة أكثر من الطريقة الأولى (علل ذلك) .



C- وتوضع العينة المراد فصلها في الكروماتوغرافيا الورقية القطرية في مركز ورقة ترشيح دائرية الشكل ، وينقط المذيب قطرة قطرة حيث يتم جرف العينة وتوزعها إلى مسافات متباعدة حيث يتم فصلها والكشف عنها بإضافة الكواشف اللازمة .



يمكن استخدام طريقة الفصل بالكروماتوغرافيا الورقية في التحديد الكمي للأيونات المفصولة (سؤال)، وذلك باستخدام:

١- طريقة التحليل الطيفي في المجال المرئي وتقارن شدة لون البقع الناتجة .

٢- طريقة الانبعاث الجزيئي بالفلورة .

٣- يتم حل البقع الناتجة في مذيب مناسب وبعد ذلك يتم التحديد الكمي باستخدام طرائق التحليل اللونية والطيفية الضوئية .



ملاحظة: من عيوب الكروماتوغرافيا الورقية أن ورقة الترشيح غير متجانسة التركيب ، لهذا يفضل استخدام الكروماتوغرافيا ذات الطبقات الرقيقة .

أما النوع الثاني من هذه الطرائق فتسمى بالكروماتوغرافيا ذات الطبقة الرقيقة thin-layer chromatography وهي: تشبه الكروماتوغرافيا الورقية باستثناء استبدال الورقة بلوح من الزجاج أو البلاستيك المغلى بطبقة رقيقة من الألومينا Al_2O_3 أو هلام السليكا أو أي مواد صلبة أخرى مناسبة .



ان ميكانيكية التوزيع في الطبقات الرقيقة قد تعتمد على الامتزاز أو الذوبان التجزيئي أو التبادل الأيوني أو اختلاف حجم جزيئات المكونات المراد فصلها ، وأي اختلاف في سمك الطبقة يؤدي الى اختلاف في قيمة R_f . يتم الفصل في جو مغلق حتى يتشبع الجو ببخار المذيب المتحرك وذلك للحصول على تكرارية جيدة لقيم R_f ، لأن الجو المفتوح سيؤدي الى زيادة L_x و L_a أي أن قيمة R_f سوف تزيد .

من أجل الحصول على معامل فصل جيد بهذه الطريقة ، فإنه يجب الأخذ بعين الاعتبار الملاحظات التالية:

- ١- تتراوح كمية العينة المراد فصلها بهذه الطريقة من 0.01 وحتى 50 μg وذلك من أجل التقليل من عمليات انتشار البقع وبذلك يتم الحصول على فصل جيد .
- ٢- كما أن قيمة R_f تعتمد على كمية العينة وغالبا تذاب العينة في 10 μl من مذيب متطاير وذلك لمنع انتشار البقعة .
- ٣- يمكن تحسين عملية الفصل باستخدام الطريقة ثنائية البعد وباستخدام حبيبات صغير جدا من الطور الثابت وتفرد على اللوح بشكل محكم وهذا يجعل سمك الطبقة النظرية الواحدة صغير جدا .

- ٤- ان إضافة حمض الى الماء كمذيب متحرك يؤدي الى زيادة ذوبان المواد القلوية في الماء وبالتالي يزيد من سرعة تحركها ، كما أن إضافة قاعدة يزيد من ذوبان الحموض في الماء .
- ٥- اذا كان الطور الثابت عبارة عن مادة قطبية فانه يفضل أن يكون المذيب المتحرك غير قطبي حتى لا يمتاز على سطح تلك المادة .

ويعود ذلك للأسباب التالية :

- (a) بساطة الطريقة وعدم الحاجة إلى الأجهزة المعقدة الغالية الثمن
- (b) إمكانية الوصول إلى جودة الفصل نفسها التي تعطيها الطرائق الكروماتوغرافية الأخرى .
- (c) إمكانية الوصول إلى فصل انتقائي باستخدام كواشف خاصة .
- (d) إمكانية تطبيقها في مجال واسع من العينات (الزراعية ، الصيدلانية ، الطبية ، الصناعية)
- (e) سرعة عملية التحليل وسهولة الاستخدام .
- (f) تستخدم هذه الطرائق لفصل الحموض الأمينية والسكريات البسيطة في البول والزيوت الهيدروكربونية وبعض الفيتامينات وبعض المعادن .
- (g) تستخدم في عمليات الفصل السريع وفي تحليل الكميات القليلة من المواد .

خطوات العمل بكروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة :

- (a) تحضير الطبقة .
- (b) اختيار الطور المتحرك المناسب .
- (c) وضع العينة على الطبقة الرقيقة وإجراء عملية الفصل .
- (d) تظهير البقع المفصولة والتعرف على مكوناتها .
- (e) حساب معامل التأخير (الانتشار) .
- وتستخدم في عمليات الفصل السريع وفي تحليل الكميات القليلة من المواد

الكشف عن المواد المفصولة :

اذا كانت المواد المفصولة ملونة يمكن ملاحظتها ، واذا كانت غير ملونة يتم الكشف عنها بإضافة كواشف تشكل مركبات ملونة مع البقع المفصولة .

ومن أمثلة الكواشف :

- اليود الذي يشكل مركبات ملونة مع المركبات العضوية غير المشبعة .

- النهدرين للحموض الأمينية .
 - حمض الكبريت الذي يحرق المواد العضوية ويحولها الى بقع سوداء .
- وكثير من المركبات العضوية تتألق عند اثارها بالأشعة فوق البنفسجية عند 254 nm أو 370 nm .
- لا بد من الإشارة الى أن دقة ومصداقية الطرائق الكروماتوغرافية ليست كما ينبغي حيث يتراوح الخطأ ما بين 5 – 10% والاستخدام المناسب لهذه الطرائق يتضمن متابعة التفاعلات المعقدة وفحص جودة ونقاوة المواد وفي التشخيص الكلينيكي وفي التحليل الجنائي .
- ونظرا لأن الكروماتوغرافيا ذات الطبقة الرقيقة أفضل تكرارية ودقة من الكروماتوغرافيا الورقية لذا فقد حلت الأولى مكان الثانية في المختبرات الكيميائية (سؤال).

٢-الكروماتوغرافيا المنخلية : Gel Chromatography

في هذه الطريقة يعبأ عمود بمادة هلامية gel يحتوي جزيئها الكبير جدا على تركيب يشبه المنخل وخاصة بعد تنقيعها في الماء . وعند إمرار المواد المراد فصلها خلال المادة الهلامية فانه يتم فصلها بناء على حجم جزيئاتها بطريقة تشبه المنخل تماما .

٣-الالكتروفوريسيس ذات النظام المستمر(الرحلان الكهربائي) :

Continuous-Zone Electrophoresis

يُعرف الرحلان الكهربائي بأنه ارتحال (هجرة) الشوارد في المحلول تحت تأثير الحقل الكهربائي . تعتبر هذه الطريقة تطوير للكروماتوغرافيا الورقية حيث يطبق حقل كهربائي بشكل عمود على اتجاه سريان المذيب المتحرك مما يؤدي إلى انحراف الأيونات عن مسار سريان المذيب بزوايا مختلفة (تجاه المهبط أو المصعد) تعتمد على كل مقدار ونوع شحنة الأيون وعلى حجمه .

هذه الطريقة عموما غير حساسة وبطيئة إلا أنها كانت تستعمل على نطاق واسع في تحليل البروتينات وعديدة السكريات .

تعتمد هذه الطريقة على الاختلاف في سرعة حركة الجسيمات ، التي تكون مختلفة في كل من شحنتها، وشكلها، وحجمها. فإذا كانت السرعة v ، متعلقة بكل من شحنة الجسيم وشدة الحقل الكهربائي، وكذلك نصف قطر الجسيم، فإن:

$$v = \frac{ZH}{6\pi r\eta}$$

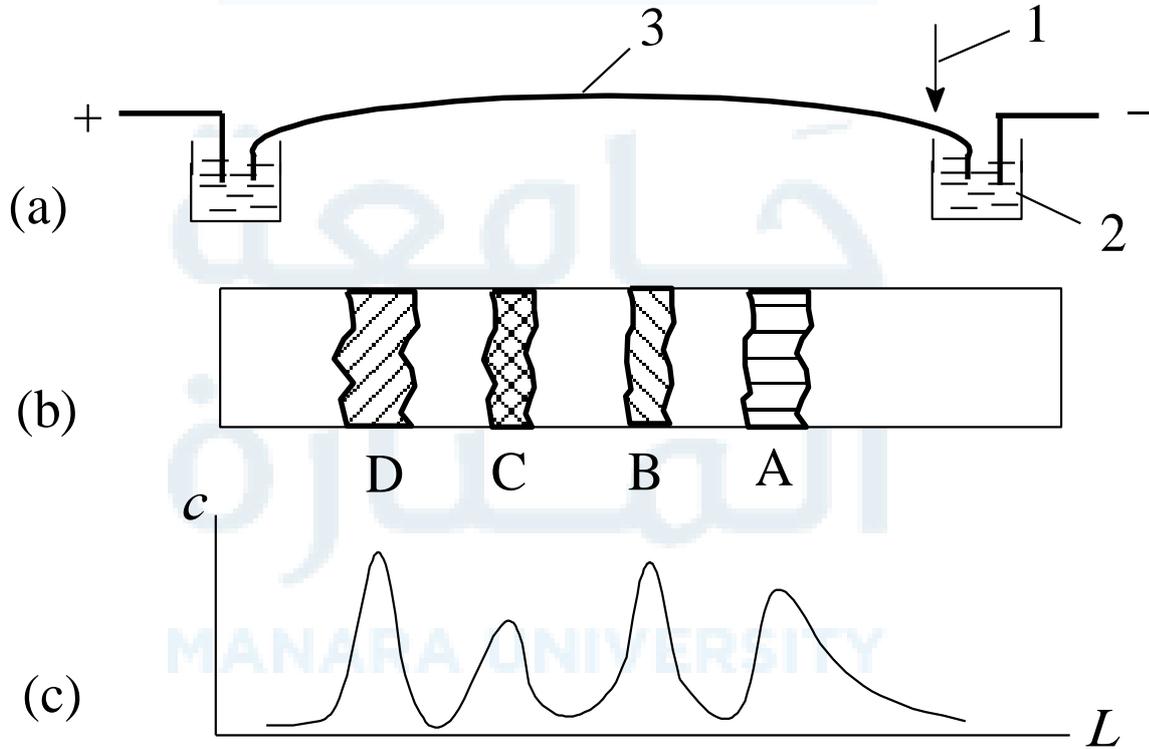
حيث η - لزوجة الوسط، H - شدة الحقل، Z - الشحنة،

r - نصف قطر الجسيم.

يجب استخدام نصف القطر الفعال a_i من أجل المحاليل، وهو يساوي $(r + L)$ حيث L سماكة الطبقة المائية)، وكذلك يجب استخدام مفهوم الشحنة الفعالة Z' التي هي أقل من شحنة الشاردة بوجود الجو الشاردي. وتعرف سرعة حركة الجسيم بأنها المسافة التي يقطعها الجسم المتحرك، تحت تأثير الحقل الكهربائي الذي شدته

1 فولت/سم خلال ثانية واحدة.

الشكل: الفصل الكروماتوغرافي على الورقة. (a) جهاز الرحلان الكهربائي: ١- نقطة البداية، ٢- محلول واطي، ٣- ورقة مستوية (b) قطاعات الحوامل (A,B,C,D)، (c) منحنى التقدير الكمي.

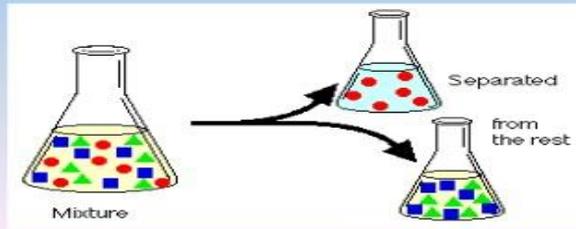


الباب الثاني: الاستخلاص بالمذيبات
Extraction by Solvent

3- الاستخلاص بالمذيبات: Extraction by Solvents

What is Solvent Extraction ?

Solvent Extraction, also known as liquid-liquid extraction, is a method to separate compounds based on their relative solubilities in two different immiscible liquids, usually water and an organic solvent.



مبدأ هذه الطريقة: هو توزيع المادة A المراد فصلها بين طورين (طور مائي w و طور عضوي O) غير قابلين للامتزاج ، ويعبر عن ذلك بمعامل التوزيع D الذي يعطى بالعلاقة التالية :

$$D = C_A(o) / C_A(w)$$

حيث: $C_A(o)$ تركيز المادة في الطور العضوي

و $C_A(w)$ تركيز المادة في الطور المائي

ويكون فصل المادة A تاما عند انتقالها من الطور المائي إلى الطور العضوي O بشكل تام (سؤال).

ويعبر عن ذلك بفعالية الفصل (%) E فكلما كانت قيمة E قريبة من المائة كلما كان معامل فصل المادة A كبيرا .

مبادئ الاستخلاص بالمذيبات:

عند إضافة مذيب إلى مذيب آخر لا يمتزج معه فان المذيب ذو الكثافة الأعلى سيشكل الطبقة السفلى كما هو معروف، لنفترض الآن أنه لدينا محلولاً مائياً يحتوي على مذابين A و B وأضفنا له كمية من مذيب عضوي لا يمتزج مع الماء وبعد الرج الكافي وترك الخليط ليستقر حتى تنفصل الطبقتين تماماً سنجد أنه إذا كان أحد المذابين يذوب في المذيب العضوي بشكل أكبر من الماء فان معظم أو كل كمية المذاب سوف تنتقل من الطبقة المائية إلى طبقة المذيب العضوي ونقول بان هذا المذاب قد استخلص.

أما إذا كان هذا المذاب يذوب في الماء بشكل أكبر من المذيب العضوي فانه لن يستخلص وهذه الطريقة يمكن فصل المذابين فيزيائياً حيث يوضع الخليط في قمع فصل ويتم صرف الطبقة السفلى بعناية.

تجربة / استخلاص سريع لصبغة طبيعية من عصير تجاري:



- يُهَيء أنبوب SPE مناسب بإضافة 3مل من الميثانول ثم 5مل ماء مقطر.
- يُخفف 3مل من نموذج العصير بقليل من الماء المقطر، ثم يمرر المزيج من خلال أنبوب SPE.
- يغسل الأنبوب بـ 5مل من الماء المقطر وذلك للتخلص من السكر والألوان المضافة والحوامض العضوية والمواد الحافظة وأي مضافات أخرى في العصير.
- تُسترد الصبغة الطبيعية بواسطة 1,5مل من الميثانول لتحليلها.

Dr. Khalid Al-Janabi/ Baghdad University/



يتضح مما سبق أنه يشترط في المذيب العضوي المستعمل في الاستخلاص أن يكون:

- ١- مذيبا جيدا للمذاب المراد استخلاصه .
- ٢- يجب أن ينفصل عن الماء بسرعة وبشكل كامل إذا ترك المخلوط ليستقر .

ويعتمد الشرط الأخير على:

الوزن النوعي للمذيب العضوي والذي يساوي حاصل قسمة كثافة المذيب العضوي على كثافة الماء وكلما كان الوزن النوعي للمذيب العضوي أكبر بكثير من واحد أو أصغر بكثير من واحد كلما كان انفصال الطبقتين المائية والعضوية عن بعضهما سريعا وكاملا .

ويعتبر الكلوروفورم $CHCl_3$ (الوزن النوعي = 1.49) مذيب ثقيل نسبيا ويستعمل على نطاق واسع لاستخلاص المركبات العضوية ومركبات المعقدات المعدنية من محاليلها المائية ، ويعتبر بشكل عام أفضل من مذيب رابع كلوريد الكربون CCl_4 (الوزن النوعي = 1.59) .

ويعتبر البنزين (الوزن النوعي = 0.88) واثيل الايثر $C_2H_5OC_2H_5$ (الوزن النوعي = 0.71) كأتمثلة نموذجية على مذيبات الاستخلاص الأخف من الماء .

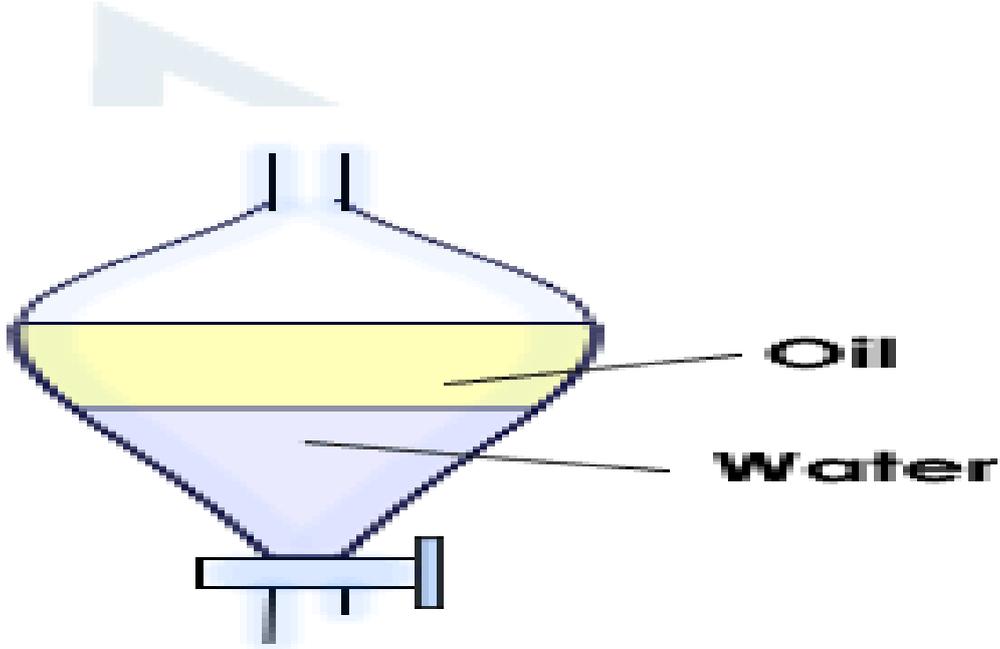
ويستخدم مثيل أيزوبوتيل الكيتون $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (الوزن النوعي = 0.80) والذي يعرف اختصاراً بـ MIBK على نطاق واسع لكثير من أنواع الاستخلاص .



لماذا تفضل بعض المواد المذيب العضوي عن الماء وبعضها بالعكس يبقى في الطبقة المائية ؟
لا يوجد في الواقع جواب مرض وكامل لهذا السؤال ولكن يمكن القول أن المادة المذابة تفضل المذيب التي تكون فيه أكثر استقراراً وثباتاً كما أن هناك قاعدة تقول أن المذيبات تذيب المواد المشابهة لها في التركيب،
فمثلاً:

A. المركبات القطبية ، مثل الأملاح غير العضوية والأيونات العضوية تذوب في المذيبات القطبية ، مثل الماء
بشكل أكبر من المذيبات غير القطبية ، مثل البنزين

B. أما المركبات العضوية غير القطبية أو ذات القطبية الضعيفة فإنها لا تذوب في الماء ولكنها تذوب في البنزين وفي المذيبات غير القطبية الأخرى .



لهذا نجد في بعض الحالات أنه يمكن التحكم في عملية الاستخلاص عن طريق التحكم في درجة pH للمحلول المائي، فمثلاً في حالة استخلاص الفينول بواسطة البنزين نجد أنه إذا كان المحلول المائي حمضي أو متعادل فإن الفينول يوجد بشكل رئيسي على هيئته الجزيئية وتحت هذه الظروف سوف يفضل طبقة البنزين أما إذا كان المحلول المائي قاعدي قوي فإن الفينول سوف يتحول إلى أنيونه ويعود نتيجة لذلك إلى الطبقة المائية ولذلك لا يمكن استخلاصه في الوسط القاعدي طبقاً للمعادلة التالية :



كثير من المواد تتأين في الماء كحموض ضعيفة ولذلك فإن استخلاصها يعتمد على الرقم الهيدروجيني وعلى ثوابت تفككها في الماء (سؤال).

٢. ائزان الاستخلاص:

يشترط في التحليل الكيميائي أن يكون الاستخلاص تاما ولتوضيح ذلك نفترض أننا بدأنا بمحلول مائي للمذاب A وأضفنا إليه مذيب عضوي لا يمتزج بالماء وبعد الرج والوصول إلى حالة

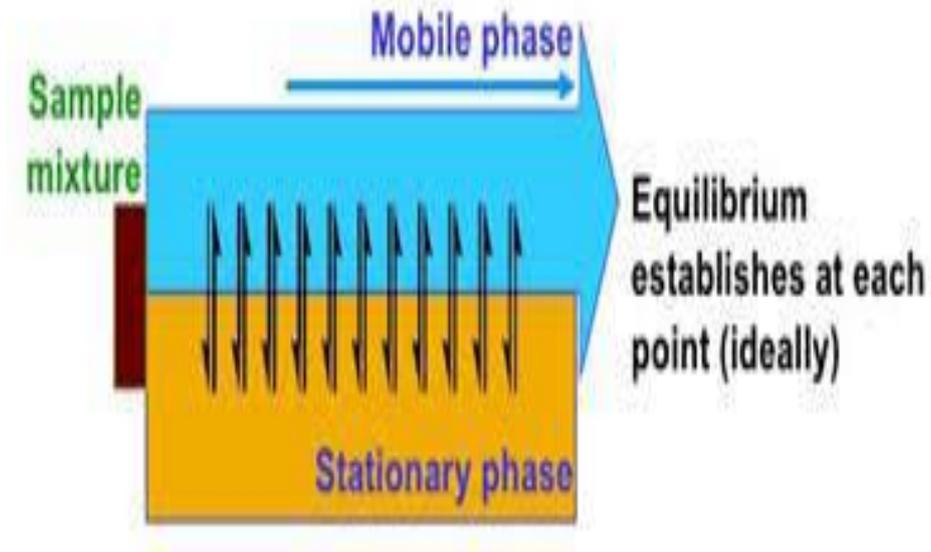
الائزان نجد أن التراكيز النسبية للمذاب في كل من الطبقة العضوية والطبقة المائية ثابتة وتوصف بما يسمى نسبة التوزيع التكريري ويرمز له بالرمز D_c :

$$D_c = [A]_o / [A]_w$$

حيث $[A]_o$ التركيز المولاري للمذاب في الطبقة العضوية .

$[A]_w$ التركيز المولاري للمذاب في الطبقة المائية.

وتجدر الإشارة إلى أنه في بعض المراجع يستعمل بدلا من نسبة التوزيع التكريري مصطلحات أخرى مثل معامل التوزيع أو ثابت التوزيع أو معامل التجزئة إلا أن هذه المصطلحات تتعلق بتوزيع هيئة واحدة من المذاب A بينما نسبة التوزيع التكريري تعني بتوزيع كل الهيئات للمذاب، مثل: A^- , HA_2^- , HA , A ... الخ أي أن التركيز المستخدم في المعادلة أعلاه $[A]$ يساوي مجموع تراكيز جميع هيئات المذاب A المختلفة .



وحيث أن التركيز المولاري يساوي عدد الميلي مولات من المذاب في ميلي لتر واحد من المذيب، لذلك يمكن كتابة المعادلة بالشكل التالي:

$$D_c = \frac{\frac{(m \text{ moles } A)_o}{V_o}}{\frac{(m \text{ moles } A)_w}{V_w}} = \frac{(m \text{ moles } A)_o \times V_w}{(m \text{ moles } A)_w \times V_o}$$

يتضح من المعادلة السابقة أنه كلما كانت قيمة D_c كبيرة كلما كان الاستخلاص أقرب إلى التمام لأنه في الغالب يحدث استخلاص المذاب من الطبقة المائية إلى الطبقة العضوية ولأن D_c ثابت فإنه كلما كان حجم المذيب العضوي V_o كبيراً كلما زادت كمية المذاب المستخلص.

إذا عرفنا نسبة التوزيع الكتلي D_m بأنها نسبة كمية المذاب في الطبقة العضوية إلى كميته في الطبقة المائية:

$$D_m = (m \text{ moles } A)_o / (m \text{ moles } A)_w$$

فإنه يمكننا كتابة المعادلة بالشكل التالي:

$$D_c = D_m \frac{V_w}{V_o}$$

على الرغم من أنه كلما زادت النسبة V_o/V_w كلما زادت الكمية المستخلصة من المذاب إلا أنه في أغلب الحالات يكون $V_o = V_w$ وفي هذه الحالة نجد أن:

$D_c = D_m$ ومن المعادلة السابقة يمكن حساب جزء المذاب الذي لم يستخلص أي المتبقي في الطبقة المائية F من المعادلة:

$$F = \frac{(m \text{ moles A})_w}{(m \text{ moles A})_o + (m \text{ moles A})_w} = \frac{1}{D_m + 1}$$

وفي معظم عمليات الاستخلاص نجد أن قيمة D_c ليست كبيرة ولهذا فإن الاستخلاص المذاب لمرة واحدة ليس كيميا وللتغلب على هذه المشكلة لا بد من استعمال

الاستخلاص التكراري والذي فيه تفصل الطبقة العضوية في الاستخلاص الأول ثم تضاف كمية جديدة من المذيب العضوي إلى الطبقة المائية وتجرى عملية الاستخلاص مرة ثانية وهكذا تكرر العملية عدة مرات وفي النهاية تضاف كميات المذيب العضوي المستعملة إلى بعضها (سؤال).

إذا فرضنا أن عملية الاستخلاص تستلزم تكرار الاستخلاص بعدد n من المرات بحيث يستخدم كمية جديدة من المذيب العضوي في كل مرة، فإنه يمكن حساب جزء المذاب المتبقي في الطبقة المائية من المعادلة التالية:

$$F = \frac{1}{(D_m + 1)^n}$$

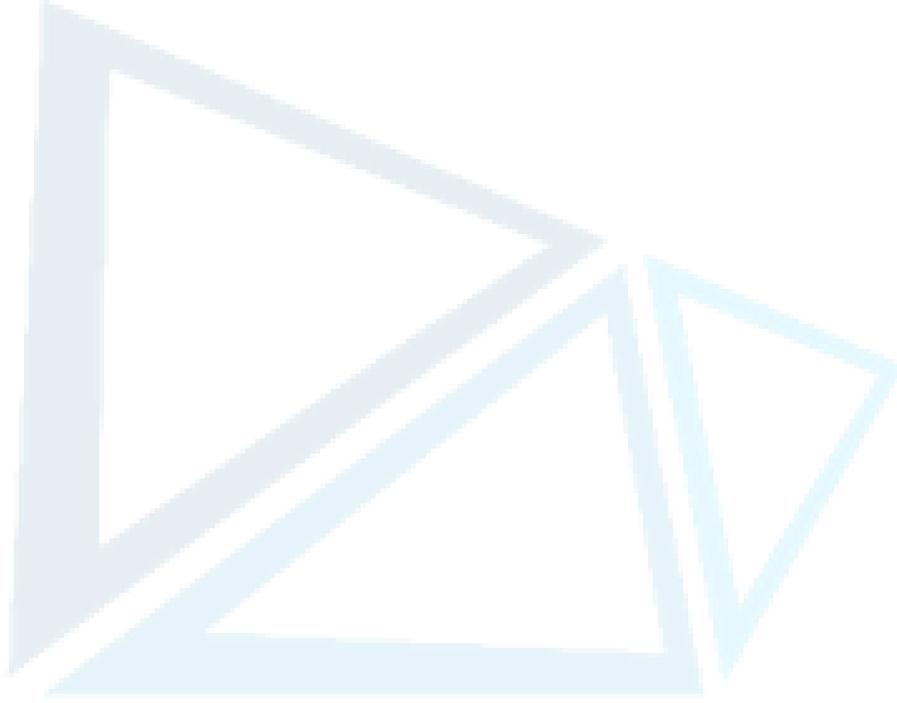
وتحسب النسبة المئوية للمذاب المستخلص %E (كفاءة الاستخلاص) في حالة تكرار الاستخلاص بعدد n من المرات عن طريق طرح الجزء المتبقي من المذاب في الطبقة المائية من واحد وضرب الناتج في 100 طبقا للمعادلة التالية:

$$\%E = 100 \times \left[1 - \frac{1}{(D_m + 1)^n} \right]$$

ويعتبر الاستخلاص كيميا وتاما عندما تكون قيمة %E على الأقل 99.9%.

نستنتج: أن كلما صغرت قيمة D_c وبالتالي D_m كلما زاد عدد المرات n اللازمة لتكرار الاستخلاص للوصول إلى حالة التمام، وعندما تكون قيمة D_c صغيرة جدا فإن n تصبح كبيرة جدا وفي هذه الحالة يصعب تكرار الاستخلاص يدويا ولا بد من استعمال جهاز الاستخلاص المستمر (سؤال).

إن كفاءة الاستخلاص لا تعتمد على التركيز الأصلي للمذاب وهذا يعتبر من أهم مزايا الاستخلاص حيث يمكن استخدامه لفصل تراكيز مخففة أو عالية طالما لم يتجاوز حاصل الإذابة للمذاب في أي من المذيبين وطالما لم يؤد التركيز العالي إلى حدوث تفاعلات جانبية.



الإستخلاص التقليدي LLE مقابل SPE:



SPE	LLE
إستخدام حجم صغير من المذيب ١ الى ٣ مل فقط.	إستخدام حجم كبير من المذيب ٢٠٠-٥٠٠ مل.
عملية فلتره (تصفية بسيطة).	عملية تحتاج الى رج مستمر.
لا يُكون مستحلبات.	يتكون مستحلب صعب الفصل.
إنتقانية عالية جداً باختيار الطور الصلب المناسب	إنتقانية واطنة Selectivity
لا يستغرق النموذج الواحد أكثر من ٢ الى ١٠ دقيقة	يستهلك وقت طويل بمعدل ساعة أو أكثر للنموذج.
لا يحتاج الى تجفيف مطلقاً	يحتاج الى إستخدام مادة مجففة
يعتبر من العمليات الكيمائية الخضراء	عملية كيميائية تقليدية ملوثة ومستهلكة للموارد
لا تستهلك طاقة	مستهلكة للطاقة

Dr. Khalid Al-Janabi/ Baghdad University/

مثال 1: إذا أخذ 20 ml من محلول مائي لحمض البيوتريك ذو التركيز 0.1 M وخلط مع 10 ml من الإيثر وبعد الرج وترك المخلوط ليستقر فصلت الطبقتين ، ووجد عن طريق المعايرة أن جزء الحمض المتبقي في الطبقة المائية بعد ذلك يساوي 0.5 m mole . احسب نسبة التوزيع التكريري D_c وكذلك النسبة المئوية للحمض المستخلص ؟

الحل : لرمز للحمض بالرمز A ، ونحسب أولاً عدد ملي مولات الحمض الموجودة في 20 ml من الماء قبل الاستخلاص والتي تساوي : التركيز المولاري x الحجم بـ ml .

$$m \text{ moles } A = 0.1 \times 20 = 2 \text{ m moles}$$

ولأن الجزء المتبقي يساوي :

$$(m \text{ moles } A)_w = 0.5 \text{ m mole}$$

لذا فان الجزء المستخلص لا بد وأن يساوي :

$$(m \text{ moles } A)_o = 2 - 0.5 = 1.5 \text{ m moles}$$

وبتطبيق المعادلة السابقة نجد أن :

$$D_c = 1.5 \times 20 / 0.5 \times 10 = 6$$

ويمكن حساب قيمة D_m من العلاقة السابقة :

$$D_m = D_c \times V_o / V_w = 6 \times 10 / 20 = 3$$

والآن يمكننا حساب النسبة المئوية المستخلصة على اعتبار أن $n = 1$:

$$\%E = 100 [1 - 1 / (D_m + 1)^n]$$

$$= 100 [1 - 1 / (3 + 1)]$$

$$= 75 \%$$



مثال 2: لديك 100 ml من محلول مائي يحتوي على غرام واحد من مذاب ما . احسب الجزء المتبقي من المذاب في الطبقة المائية وكذلك النسبة المئوية للاستخلاص في الحالات التالية :

- أ- بعد عملية استخلاص واحدة باستخدام 90 ml من مذيب عضوي مناسب .
- ب- بعد عملية استخلاص واحدة باستخدام 30 ml من المذيب العضوي .
- ت- بعد ثلاث عمليات استخلاص متتالية باستخدام 30 ml من المذيب العضوي في كل مرة . علما أن

نسبة التوزيع التركيبي $D_c = 10$

الحل :

$$D_m = D_c \times V_o / V_w \quad - \text{أ}$$

$$= 10 \times 90 / 100 = 9$$

$$F = 1 / (D_m + 1)^n = 1 / 9 + 1 = 0.1 \text{ g}$$

$$\%E = 100 [1 - 1 / (D_m + 1)^n]$$

$$= 100 [1 - 1 / (9 + 1)] = 90 \%$$

ب -

$$D_m = 10 \times 30 / 100 = 3$$

$$F = 1 / (3 + 1) = 0.25 \text{ g}$$

$$\%E = 100 [1 - 1 / (3 + 1)] = 75 \%$$

ت -

$$D_m = 10 \times 30 / 100 = 3$$

$$F = 1 / (3 + 1)^3 = 0.0156 \text{ g}$$

$$\%E = 100 [1 - 1 / (3 + 1)^3] = 98.4$$

يتضح من المثال أنه من الأفضل استخدام حجم صغير من المذيب العضوي وتكرار الاستخلاص عدة مرات (الحالة ج) بدلا من استخدام حجم كبير من المذيب العضوي لمرة واحدة (الحالة أ) ، كما يوضح لنا أن النسبة المئوية للاستخلاص تزداد بزيادة حجم المذيب العضوي (قارن أ و ب) .

٤. ٣ انتقائية الاستخلاص:

يصعب في الغالب استخلاص مذاب ما A بدون استخلاص جزئي للمذاب الآخر B. ويعتمد مدى فصل المذابين عن بعضهما على نسبة توزيعهما D_A / D_B حيث أن

$D_A > D_B$ وتسمى هذه النسبة بمعامل الفصل :

$$\beta = D_A / D_B$$

للحصول على فصل تام لا بد أن تكون قيمة β تساوي على الأقل 10^5 ويمكن تحسين عملية الفصل عن طريق التحكم في حجم المحلول المائي وحجم المذيب العضوي ويمكن الحصول على أفضل نسبة لهذين الحجمين من العلاقة:

$$V_o / V_w = (1 / D_A D_B)^{1/2}$$

5.3- تطبيقات الاستخلاص :

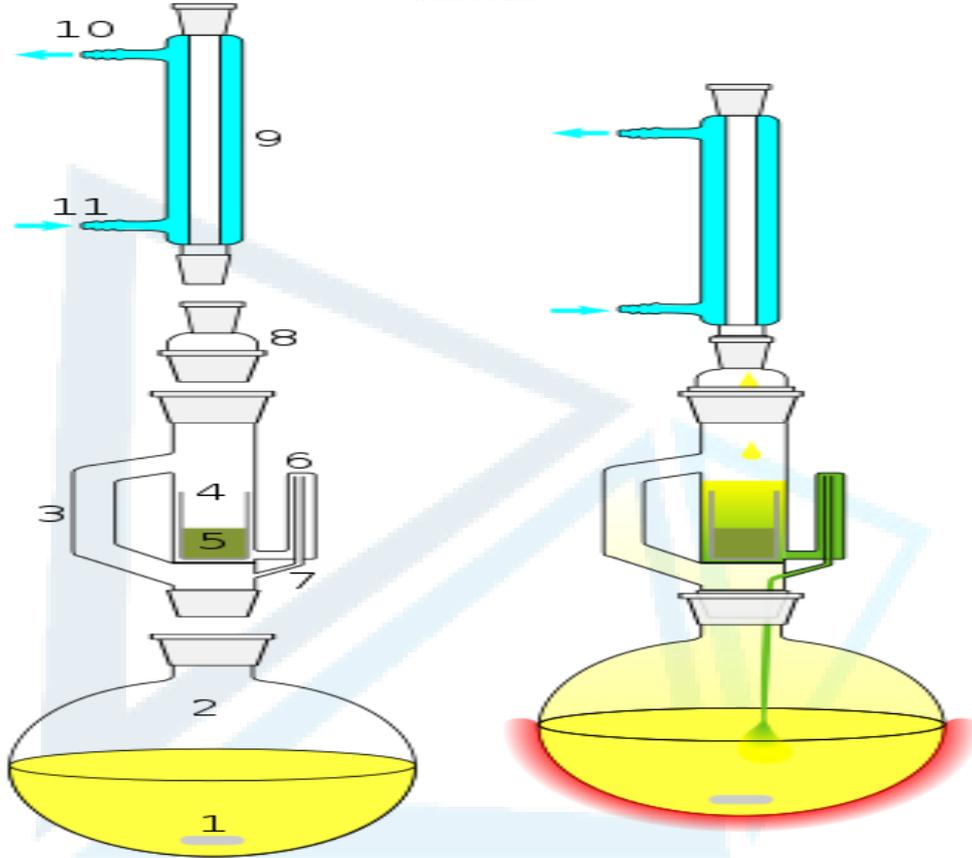
يستخدم الاستخلاص لفصل المادة المراد تحديدها عن الشوائب المحتمل تداخلها وذلك قبل التحليل .

يمكن تقدير المعادن في المواد الغذائية والبترولية والخامات والمعادن والنباتات والمواد الطبية والصيدلانية....الخ ومن الأغراض الأخرى للاستخلاص تركيز المعدن في حجم صغير وهذا مفيد خاصة إذا كانت حساسية طريقة التحليل المستخدمة ليست جيدة ، ويعتبر الاستخلاص باستخدام جهاز سو كسلت إحدى تطبيقات هذه الطريقة .



جهاز سو كسلت Sox let extractor :

هو جهاز مخبري اخترعه العالم فرانز فون سو كسلت عام ١٨٢٩ صمم الجهاز أصلاً لاستخلاص الليبيدات من المواد الصلبة ، ولكن سو كسلت ليس محدوداً باستخلاص الليبيدات .



رسم تخطيطي يوضح جهاز سولكسوليت: **1**: ضئيبت حوك **2**: وعاء غسلت بي جب أن اليم لألوعاء الثلبت شك ليمالغ
 فيه، في جب أن يكون حجم لم فيب فيه حوالي 3 أو 4 أضعاف حجم حجرة جهاز سولكسوليت (**3**: مسار
 التقطير **4**: ألبوة **5**: لم المقص لبة **6**: لعل العلفيون **7**: مخرج لليفون **8**: صرل قوسيع **9**: مكثف **10**: دخول مياه
 القبيد **11**: خروج مياه القبيد

عادة ما يكون سو كسلت مطلوباً عندما يكون المركب المدروس محدود الذوبان في المذيب والشوائب غير ذائبة
 في هذا المذيب إذا كان المركب المدروس له ذوبانية عالية في المذيب اذن يمكن استعمال الترشيح البسيط
 لفصل المركب من المواد غير الذائبة .

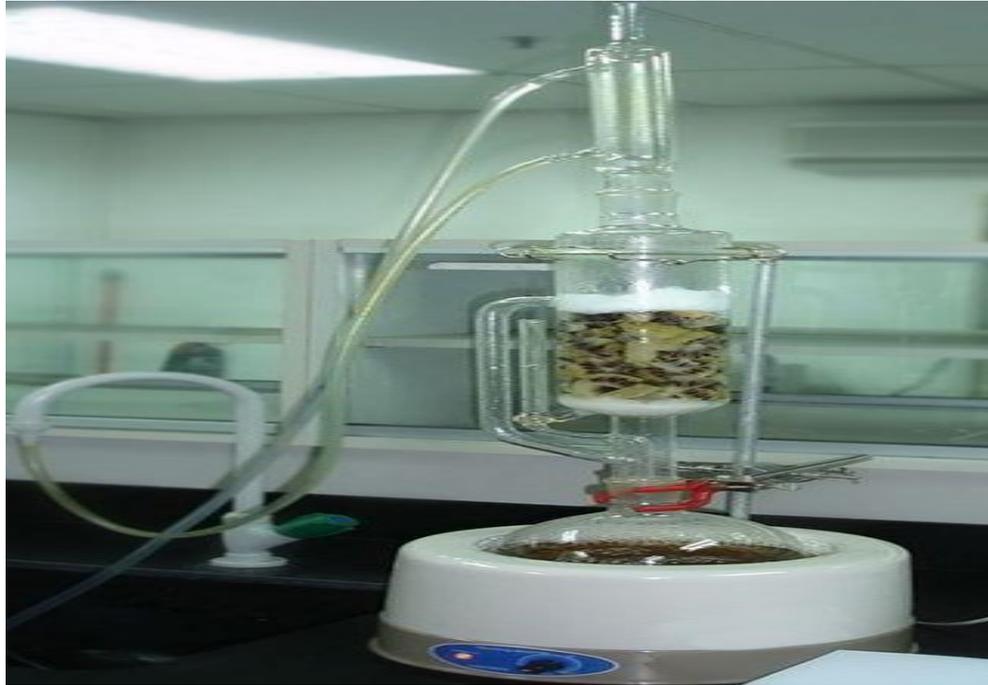
توضع المادة الصلبة الحاوية على المركب المدروس داخل أنبوبة مصنوعة من ورق الترشيح سميك والذي
 يوضع في الغرفة الرئيسية لجهاز سو كسلت . يركب جهاز سو كسلت في دورق يحتوي على مذيب الاستخلاص ،
 ثم يركب المكثف .

يسخن المذيب لإعادة الاذابة ، يسري بخار المذيب في ذراع التقطير ، ثم يصل الى الغرفة المحتوية على المادة
 الصلبة المراد الاستخلاص منها . يضمن المكثف تبريد أي بخار للمذيب حيث يقطر على الغرفة المحتوية على
 المادة الصلبة .

تمتلئ الغرفة المحتوية على المادة الصلبة ببطء بالمذيب الدافئ. وذلك سوف يجعل بعض المادة المرغوبة تذوب في المذيب الدافئ. عندما تكاد أن تمتلئ غرفة سو كسلت، فأن الغرفة تفرغ تلقائيا بواسطة ذراع سيفون جانبية والمذيب يرجع مرة أخرى لدورق التقطير. ربما تترك هذه الدورة لتتكرر عدة مرات، تترك ساعات أو أيام.

خلال كل دورة فأن جزء من المركب غير الطيار يذوب في المذيب. بعد عدة دورات فأن المركب يكون تركيز في دورق التقطير. ميزة هذا النظام أنه بدلا من إمرار عدة أجزاء من المذيب الدافئ خلال العينة فإنه يتم استعمال كمية ثابتة من المذيب يعاد تدويرها.

يزال المذيب بعد الاستخلاص، عادة يكون باستعمال المixer الدوراني حيث يعطي المركب المستخلص. يتبقى الجزء غير الذائب من المادة الصلبة في الأنبوبة وعادة ما يتخلص منه.



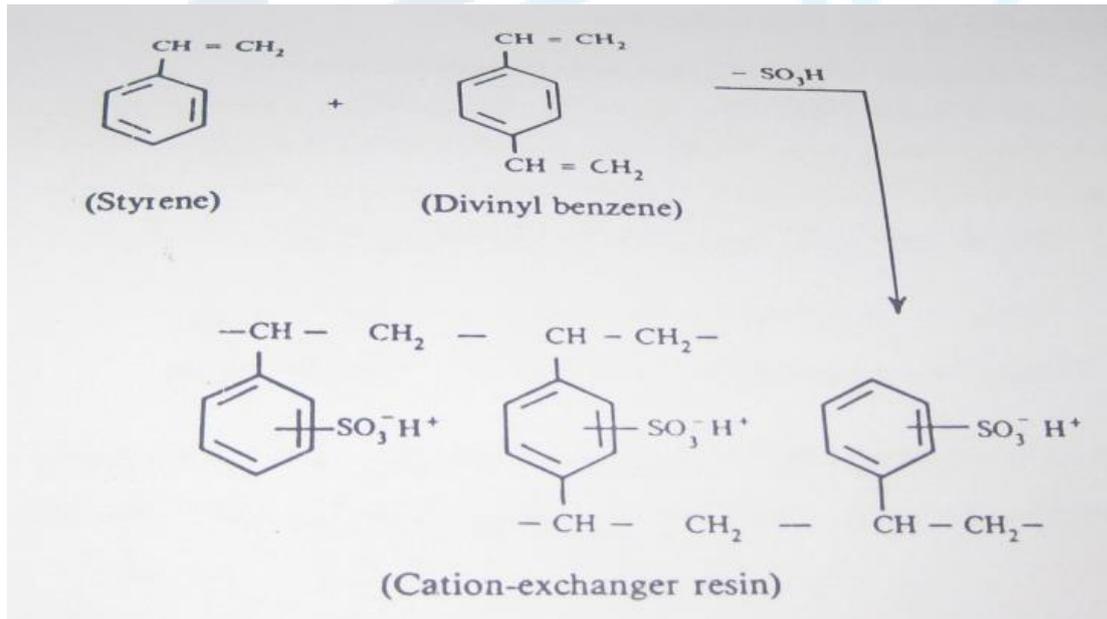
استخلاص الثمار، العينة موضوعة داخل الأنبوبة

ملاحظة: ان عملية استخلاص المركبات العضوية أقل انتقائية من عملية استخلاص الفلزات وذلك لأن الأولى لا تتضمن تكوين مركبات معقدة أو تفاعلات حجب .

الباب الثالث : التبادل الأيوني Ion Exchange

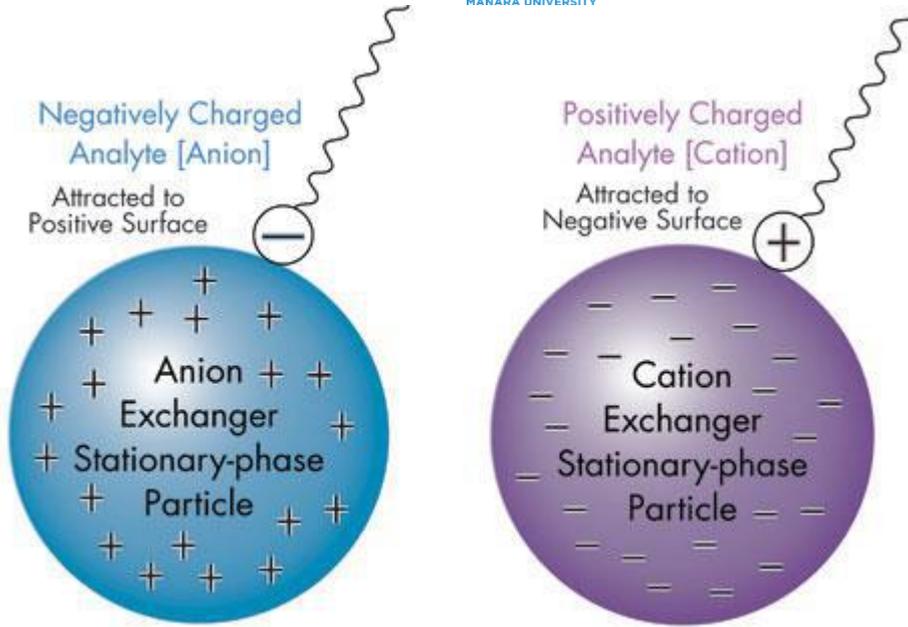
مبدأ التبادل الأيوني : يعتمد مبدأ هذه الطريقة على نفس المبدأ السابق حيث يعبأ عمود أو أنبوب مصنوع من الزجاج أو المعدن أو النايلون بالمبادل الأيوني الصمغي ، ويمرر الطور المتحرك بفعل الجاذبية أو تحت تأثير ضغط مناسب كما في حالة الكروماتوغرافيا ذات الضغط العالي .

وتعرف المبادلات الأيونية العضوية الصناعية بأنها نواتج بلمرة والتكاثف المتعددة لمركبات عضوية غير مشبعة ، تحتوي على مجموعات حمضية ، مثل : $-OH$, $-SO_3H$, $-COOH$ أو أساسية ، مثل : $-NH_2^+$, NH_3^+ , $-N^+(CH_3)_3$



والمبادلات الأيونية نوعان :

١. مبادلات كاتيونية تحوي على مجموعات حمضية وتستخدم لمبادلة الأيونات الموجبة
٢. مبادلات أنيونية تحوي على مجموعات أساسية تستخدم لمبادلة الأيونات السالبة



ويمكن تحضيرها على هيئة مسحوق ناعم ، مثل: الحبيبات ، ألياف ، أنسجة ، ورق ، وحبيبات كبيرة المسام

والسعة التبادلية للمبادل الكاتيوني: هي عدد الأوزان المكافئة من أيونات الهيدروجين الموجودة في المبادل والقابلة للتبادل لكل وحدة حجم أو وزن من المبادل الكاتيوني (غالباً في حدود 1-5meq/ml

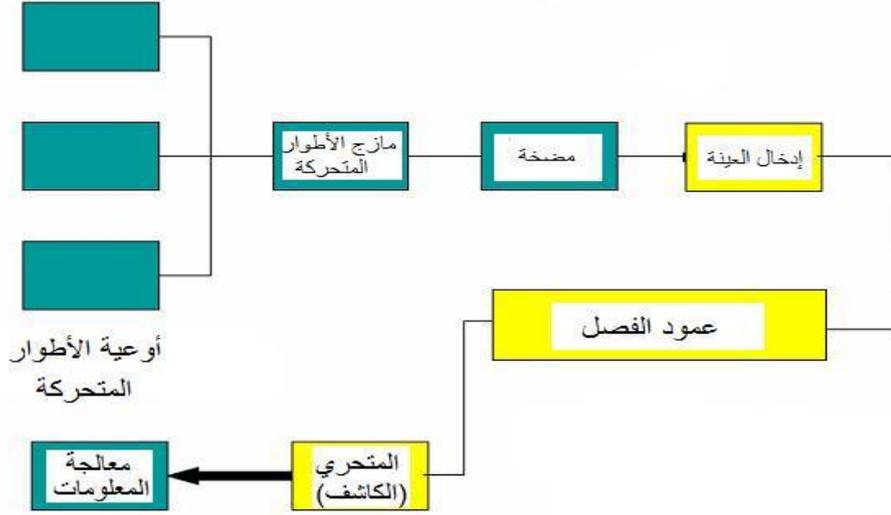
وفي **بعض الحالات** يمكن وضع مقياس في نهاية الأنبوب يعتمد على قياس الامتصاص أو معامل الانكسار أو قياس الرقم الهيدروجيني أو تيار الانتشار.. الخ . إلا أن الحالة الغالبة تتضمن جمع أجزاء ذات أحجام متساوية من المحلول الخارج من العمود وتحليل كل جزء على حده .

ملاحظة: ويعتبر تخفيف محلول العينة بالطور المتحرك من أهم عيوب هذه الطريقة .

وهناك نوعين من التبادل الأيوني :

a. تبادل أيوني تقليدي : تتلخص وظيفته في التخلص من الأيونات غير المرغوب فيها عن طريق استبقاءها في العمود .

b. الكروماتوغرافيا ذات التبادل الأيوني: فان مهمتها تتعلق بفصل الأيونات المختلفة عن بعضها البعض ويتم ذلك عن طريق استبقاء جميع الأيونات في العمود ثم يتغير تركيب مذيب الطور المتحرك إما تدريجياً وبشكل مستمر أو عند مرحلة معينة يتم تغيير تركيب الطور المتحرك أو عن طريق إضافة عامل تعقيد إلى الطور المتحرك لتكوين مركبات معقدة مختلفة الشباتية مع الأيونات المختلفة .



وتستخدم بعض الأحماض والقواعد أو المحاليل المنظمة كطور متحرك :

١- تأثير الرقم الهيدروجيني للطور المتحرك:

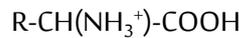
يعتمد مدى تأين الحموض الضعيفة والقواعد الضعيفة والتحلل المائي لأملحها و لأيونات الفلزات على الرقم الهيدروجيني للوسط .

وهذا يعني أنه يمكن زيادة شحنة الأيون أو تقليلها أو تغيير شحنته من السالب إلى الموجب أو بالعكس أو جعله متعادلا وذلك بتغيير الرقم الهيدروجيني للمحلول .

ولهذا يمكن التحكم في معامل التوزع للأيون عن طريق التحكم في الرقم الهيدروجيني، حيث نجد أن الحمض الضعيف لا يتأين في الوسط الحمضي القوي ولهذا يكون متعادلا ويمر من خلال العمود بدون أن يستبقي. ونفس الشيء يقال عن القواعد الضعيفة في الوسط القاعدي القوي.

إن التحكم في الرقم الهيدروجيني مهم في حالة فصل الحموض الأمينية والتي يمكنها أن تتفاعل كحموض أو كقواعد عند رقم هيدروجيني معين نجد أن الهيئة المتعادلة للحمض الأميني هي السائدة

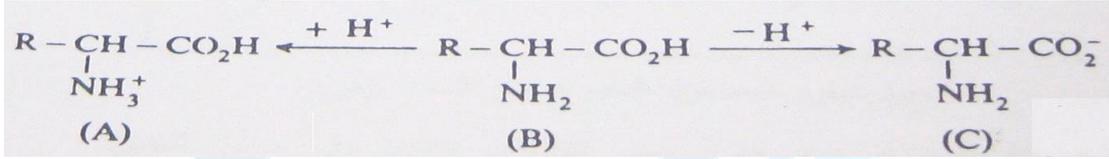
R-CH(NH₂)-COOH وعند الرقم الهيدروجيني الأقل من ذلك (وسط حمضي أقوى) نجد أن الحمض يتقبل البروتون ويصبح مشحون بشحنة موجبة



أما عند الرقم الهيدروجيني الأكبر (وسط قاعدي) فإن الحمض الأميني يتأين ويتحول إلى أيون سالب

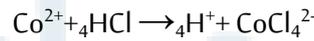
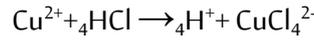


وذلك كما هو موضح في المخطط التالي :



٢- فصل الفلزات بالمبادل الأنيوني:

أغلب الفلزات يمكن فصلها عن بعضها باستخدام مبادل أنيوني وذلك بعد تحويلها أولاً إلى معقدات أنيونية بواسطة مفاعلتها بعوامل تعقيد سالبة الشحنة، مثل: Cl^- أو Br^- أو F^- .
في البداية يضاف إلى مخلوط الفلزات تركيز عالي من الحمض المعقد ليكون معقدات سالبة الشحنة مع جميع الفلزات، مثل إضافة حمض الهيدروكلوريك المركز
10-12 M ليكون معقدات كلوريدية سالبة الشحنة مع جميع الفلزات الشائعة باستثناء الفلزات القلوية والقلوية الترابية و Al^{3+} و Ni^{2+} و Cr^{3+} ، ولهذا يمكن استبقاء الفلزات على مبادل أنيوني .



ونظراً لأن معامل التوزيع للفلز يعتمد على تركيز حمض الهيدروكلوريك في مثل هذه الحالة لذا يمكن تقليل تركيز الحمض بالتدرج حيث نجد أن الفلزات تخرج من العمود الواحد تلو الآخر.

وكمثال: نأخذ مخلوط يحتوي على الأيونات التالية: Fe^{3+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} حيث نجد أن النيكل يخرج أولاً لأنه لا يكون معقدات كلوريدية أي أنه يخرج عند التركيز العالي لحمض الهيدروكلوريك بينما تستبقى بقية الأيونات على المبادل الأنيوني الذي يوجد في الشكل الكلور يدي ،

وعندما يقل تركيز الحمض إلى 6M يخرج المنغنيز من العمود وعند 4M يخرج الكوبالت وعند 0.5M يخرج الحديد. ويمكن فصل Fe^{2+} عن Fe^{3+} بواسطة تخريج الأول من العمود باستخدام 7M HCl والثاني باستخدام 0.5M HCl .

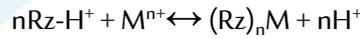
٣- فصل الفلزات على المبادلات الكاتيوني:

يمكن فصل بعض أيونات الفلزات مثل Bi^{3+} و Cd^{2+} و Cu^{2+} باستخدام مبادل كاتيوني ومحلول حمض الهيدروبروميك HBr كطور متحرك.

في البداية يكون تركيز الحمض مخففا جدا لذا تستبقى جميع الفلزات على المبادل بمعنى أنها تمتاز على المبادل الكاتيوني وذلك باستبدالها لأيونات الهيدروجين .

وبزيادة تركيز الحمض الهيدروبروميك نجد أن تلك الأيونات تخرج الواحد تلو الآخر نتيجة لتكون معقدات متعادلة مثل $CdBr_2$ أو سالبة مثل $CdBr_4^{2-}$.

كما أن زيادة تركيز الأيونات الهيدروجين سوف يزيح التفاعل إلى اليسار ويخرج البزموت عند التركيز 0.2M HBr ، أما الكاديوم فيخرج عند 0.5MHBr ويبقى النحاس الذي يخرج باستخدام HNO_3 2.5M وتفاعل الاستبدال يتم وفق المعادلة التالية :



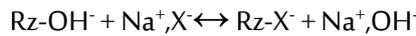
ويمكن فصل الفلزات التي تكون معقدات سالبة مع أيون الفلوريد عن تلك التي لا تكون معقدات فلوريدية باستخدام مبادل كاتيوني أو أنيوني .

عوامل التعقيد المتعادلة لا تؤثر على شحنة أيون الفلز وإنما تغير معامل توزيع الفلز نتيجة لكبر حجم المعقد الناتج ولهذا يمكن استخدامها لفصل أيونات الفلزات بالتبادل الأيوني .

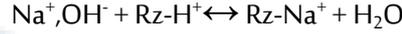
٤- فصل الأنيونات:

يوجد جهاز كروماتوغرافي خاص لفصل الأنيونات عن بعضها في دقائق وقياس الناقلية الكهربائية للطور المتحرك الخارج من العمود نستطيع تقدير تركيز تلك الأنيونات المفصولة.

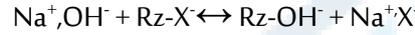
ويتكون الجهاز من مبادل يحوي على مبادل أنيوني يليه عمود يحتوي على مبادل كاتيوني ثم كاشف لقياس الناقلية الكهربائية، في البداية يمرر المحلول الذي يحتوي على مخلوط من الأنيونات مثل Cl^- , F^- , SO_4^{2-} والذي سنرمز لها بالرمز X^- حيث تمتاز تلك الأنيونات من قبل المبادل الأنيوني هكذا :



حيث أن X^- و Na^+ تمثل ملح الأنيون . وحتى لا يؤثر أيون OH^- المتحرر على التوصيل الكهربائي يمرر الطور المتحرك الذي يحوي OH^- على مبادل كاتيوني حيث يتحول OH^- إلى ماء هكذا :



بعد ذلك يمرر محلول هيدروكسيد الصوديوم 0.002-0.01 M على المبادل الأنيوني حيث يحدث تفاعل الاستبدال التالي :



وعندما يمر Na^+, X^- على المبادل الكاتيوني يحدث التفاعل التالي :



ولا بد أنك لاحظت أن الغرض من المبادل الكاتيوني هو التخلص من OH^- و Na^+ حتى لا تؤثر على قياس الناقلية الكهربائية ، كما أن HX الذي يمثل H_2SO_4 أو HF أو HCl يعتبر موصل جيد للكهرباء ولهذا نجد أن F^- يخرج أولاً ثم يليه Cl^- وأخيراً SO_4^{2-} حيث يقاس ناقلية كل أنيون عند خروجه من المبادل الكاتيوني .

ه-تستخدم كروماتوغرافيا التبادل الأيوني بشكل واسع في تحليل:

- البروتينات
- البروتينات السكرية
- البيبتيدات
- مركبات أخرى ذات وزن جزيئي مرتفع

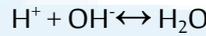
٦-استخدامات التبادل الأيوني في الكيمياء التحليلية:

إن أهم استخدامات التبادل الأيوني:

أ- تتعلق بفصل أيونات الفلزات عن بعضها: وهذا يكون موضوع كروماتوغرافيا التبادل الأيوني.

ب - تقدير الأملاح: حيث يمرر محلول الملح MA_2 عبر مبادل كاتيوني في الشكل الهيدروجيني ، وعن طريق معايرة الهيدروجين المتحرر نستطيع معرفة تركيز الملح . أو عن طريق تمرير محلول الملح عبر مبادل أنيوني وفي هذه الحالة تعابير أيونات OH^- المتحررة والتي تكافئ الملح ويشترط في هذه الحالة أن لا يترسب فلز الملح في الوسط القاعدي .

ت - تنقية الماء من الشوائب الكاتيونية أو الأنيونية: وذلك عن طريق تمريره على عامود يحتوي على مخلوط من مبادل كاتيوني في الشكل الهيدروجيني ومبادل أنيوني في الشكل الهيدروكسيدي حيث تستبقى الشوائب في العمود وتستبدل بالماء :



ث- التخلص من الأيونات التي تتداخل في طريقة التحليل: عن طريق فصلها باستخدام التبادل الأيوني .

فمثلا : عند تقدير الكالسيوم بالامتصاص الذري لاحظنا مدى تداخل أيون الفوسفات ولهذا يمكن فصل الأخيرة قبل قياس الامتصاص عن طريق تمرير محلول الكالسيوم على عمود مبادل أنيوني في الشكل الكلوريني حيث تستبقى الفوسفات في العمود وتستبدل بالكلوريد الذي لا يتداخل في عملية التحليل .

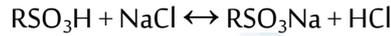
-تمارين محلولة-

١- إعادة تركيز المحاليل المخففة قبل التحليل : يعتبر ٠,١ جزء من المليون من النحاس مخففا ويعتبر تحليله بطرائق التحليل المختلفة صعبا ، لذا يمرر ١٠٠ مل من هذا المحلول خلال عمود يحتوي على مبادل كاتيوني في الشكل الهيدروجيني RSO_3H (لجمع النحاس في العمود) ثم يزاح النحاس من العمود بواسطة ٢٥ مل من HCl تركيزه 1M وعليه يكون تركيز النحاس المزاح في ٢٥ مل من المحلول ٠,٤ جزء من المليون ppm أي زاد تركيز النحاس إلى أربعة أضعافه لذا يسهل قياسه بواسطة الأجهزة المختلفة .

٢- تنقية الماء من الشوائب الكاتيونية و الأنيونية : يمرر الماء غير النقي خلال مخلوط يحوي على مبادل كاتيوني في الشكل الهيدروجيني H^+ ومبادل أنيوني بالشكل الهيدروكسيلي OH^- ، يتم حجز الأيونات الموجبة الموجودة في الماء على المبادل الكاتيوني والأيونات السالبة على المبادل الأنوني وبذلك يتم تنقية الماء من الشوائب الأيونية .

٣- تقدير تركيز محلول $NaCl$ بطريقة التبادل الأيوني :

يمرر محلول $NaCl$ على مبادل كاتيوني بالشكل الهيدروجيني ، يتم التبادل الأيونات وفق التفاعل التالي :



الكمية المزاحة على هيئة حمض كلور الماء تعادل كمية الصوديوم المأخوذة بواسطة المبادل وبمعايرة HCl بمحلول قياسي من $NaOH$ نجد أن عدد مولات HCl تعادل عدد مولات كلوريد الصوديوم.

٤- تم رج 0.5g من مبادل كاتيوني بالشكل الهيدروجيني مع ١٠٠ مل من الصوديوم تركيزه 0.1M وبعد ازاحة الصوديوم من المبادل بواسطة 2M من HCl وجد أن 100ml من الصوديوم المزاح تركيزه 0.075M ، ؟ احسب السعة التبادلية للمبادل
الحل : السعة التبادلية لمبادل كاتيوني هي عدد ملي مولات الكاتيون المستبدلة بواسطة واحد غرام من المبادل المجفف .

عدد ملي مولات الصوديوم قبل الاستبدال $0.1 \times 100 = 10 \text{ m mole}$

عدد ملي مولات الصوديوم بعد الاستبدال $0.075 \times 100 = 7.5 \text{ m mole}$

كمية الصوديوم المأخوذة بواسطة الراتنج (المبادل) $10 - 7.5 = 2.5 \text{ m mole}$



جامعة
المنارة
MANARA UNIVERSITY

السعة الاستبدالية C . $2.5 / 0.5 = 5 \text{ m mole / g} = T$

- أسئلة غير محلولة -

- س١- اذكر ثلاث تطبيقات للاستخلاص في التحليل الكيميائي .
- س٢- من المعروف أنه بطريقة التبادل الأيوني يمكن التحكم في معامل التوزع للأيون عن طريق التحكم في الرقم الهيدروجيني ، وضح ذلك بمثال .
- س٣- من المعروف أن أغلب الفلزات يمكن فصلها عن بعضها باستخدام مبادل أنيوني وذلك بعد تحويلها أولاً إلى معقدات أنيونية بواسطة مفاعلتها بعوامل تعقيد سالبة الشحنة ، مثل: Cl^- أو Br^- أو F^- ، وضح ذلك بمثال .
- س٤- من المعروف أنه يمكن فصل بعض أيونات الفلزات باستخدام مبادل كاتيوني R_2ZH^+ وفصل الأنيونات باستخدام مبادل أنيوني R_2OH^- ، وضح ذلك بمثال .
- س٥- اذكر ثلاث استخدامات للتبادل الأيوني في الكيمياء التحليلية .
- س٦- إذا أخذنا 3g من عينة تحتوي على سكر و نترات البوتاسيوم وأذيت في 100ml من الماء وبعد ذلك مرر المحلول على مبادل كاتيوني في الشكل الهيدروجيني . فإذا علمت أن أيون الهيدروجين المتحرر والموجود في الطور المتحرك الخارج من العمود يحتاج إلى 5.30ml من محلول NaOH تركيزه 0.01N لمعادلته، والمطلوب: احسب نسبة KNO_3 في العينة.

جامعة
المنارة
MANARA UNIVERSITY

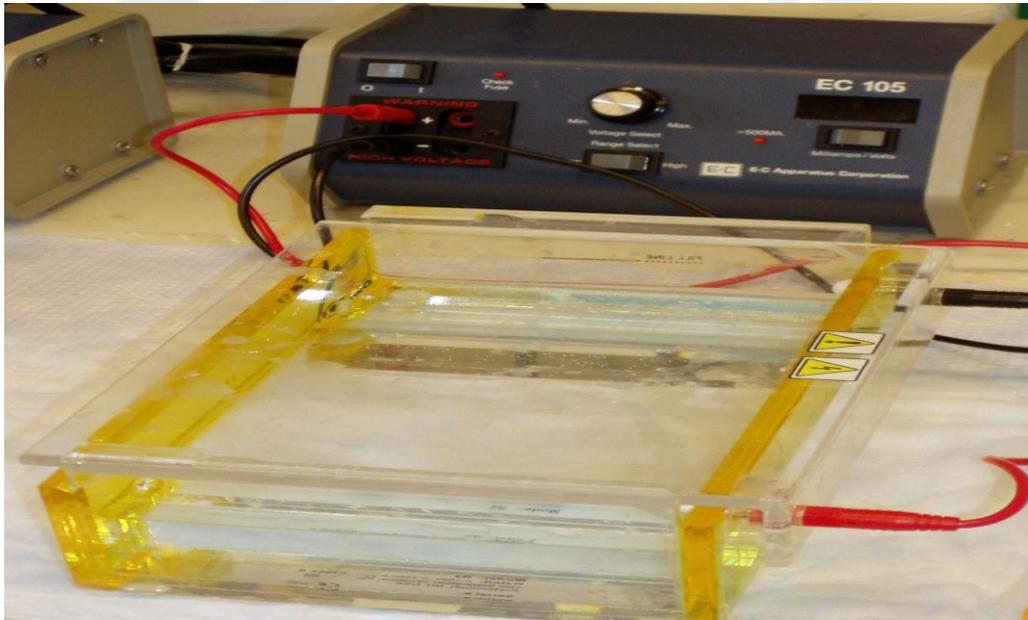
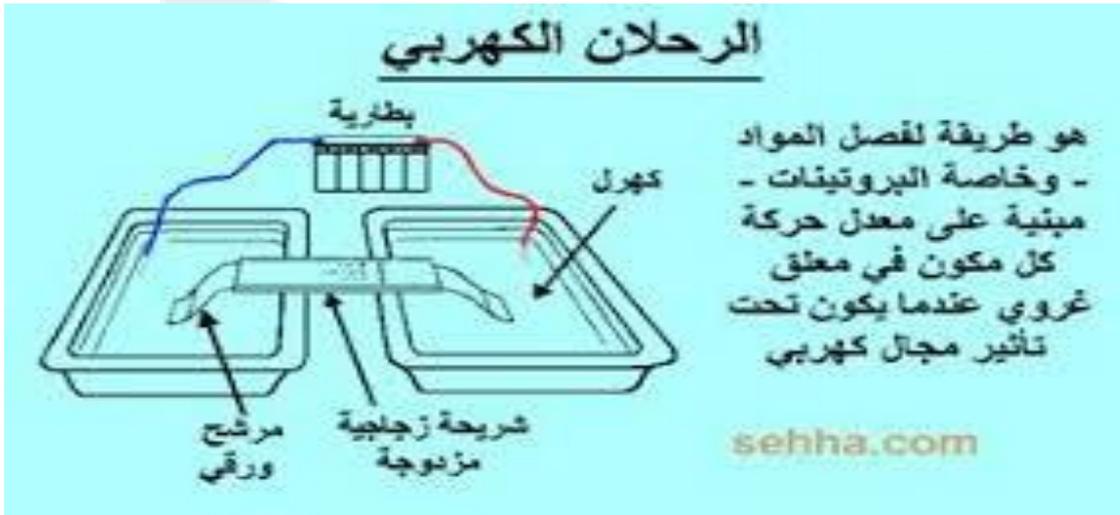
الباب الرابع: طرائق الفصل الكهركيميائي
Electrochemical Separation Methods

١-٤ الفصل الكهربي: Electrolytic Separation

تُعدّ طريقة الفصل الكهربي من أكثر الطرائق انتشاراً، وهي الطرائق التي يتم من خلالها فصل، أو تركيز، المواد على الكترودات صلبة وهي في حالة حرة (عناصر)، أو على شكل مركب ما. يعتمد الفصل الكهربي على ترسيب المادة بتيار كهربي عند كمون محدد. حيث يتم ترسيب المعادن على المهبط (الترسيب المهبطي)، وترسب بعض المركبات، مثل PbO_2 ، على المصعد (الترسيب المصعدي). ويعد الأخير أقل استخداماً في التحليل الكهربي. يمكن استخدام الفحم (إما غرافيت، أو الكربون الزجاجي) في صناعة المسرى الخاص بعملية الترسيب، وكذلك البلاتين، والفضة، والنحاس، والتنجستين، وكذلك مصهورة البلاتين مع الايريديوم. وفي كثير من الأحيان يُستخدم مهبط ميكروي من الزئبق. يتعلق نوع المادة المفصولة) عنصر كانت أم مركب) بشروط الفصل الكهربي، وبخصائص المساري، وبالمواد التي صنعت منها.

تفصل مجموعة من العناصر الحرة على مسرى من الغرافيت، وعند تطبيق فرق في الكمون مساو $40 - 50 \text{ mV}$ ، نذكر من هذه العناصر كلا من: Pb, Fe, Cr, Co, Bi, Ag . ومنها ما يفصل على شكل أكسيد (Mn, Fe, Cr, Co)، أو على شكل هيدروكسيد، أو سبائك (Nb, Ti, Mo, Mg, Ca, Ba).

Electrophoresis : ٢-٤ الرحلان الكهربائي :



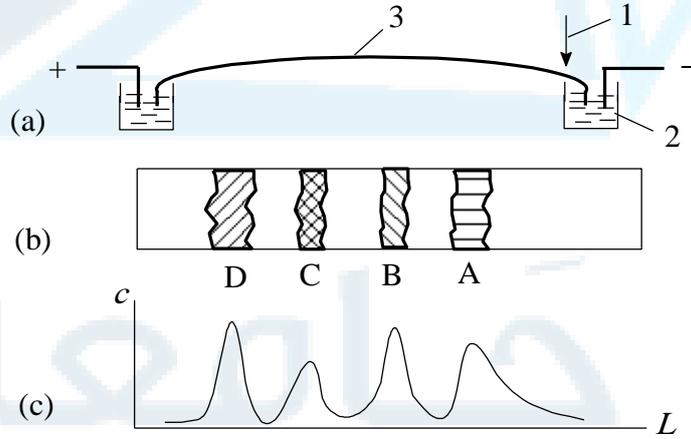
الشكل (٤-١) : رحلان كهربائي

يُعرف الرحلان الكهربائي بأنه ارتحال (هجرة) الشوارد في المحلول تحت تأثير الحقل الكهربائي.

تعتمد هذه الطريقة على الاختلاف في سرعة حركة الجسيمات، التي تكون مختلفة في كل من شحناتها، وشكلها، وحجمها. فإذا كانت السرعة v ، متعلقة بكل من شحنة الجسيم وشدة الحقل الكهربائي، وكذلك نصف قطر الجسيم، فإن:

$$v = \frac{ZH}{6\pi r\eta}$$

حيث η - لزوجة الوسط، H - شدة الحقل، Z - الشحنة، r - نصف قطر الجسيم. يجب استخدام نصف القطر الفعال a_i من أجل المحاليل، وهو يساوي $r+L$ (حيث L سماكة الطبقة المائية)، وكذلك يجب استخدام مفهوم الشحنة الفعالة Z' التي هي أقل من شحنة الشاردة بوجود الجو الشاردي. وتعرف سرعة حركة الجسيم بأنها المسافة التي يقطعها الجسم المتحرك، تحت تأثير الحقل الكهربائي الذي شدته 1 فولت/سم خلال ثانية واحدة.

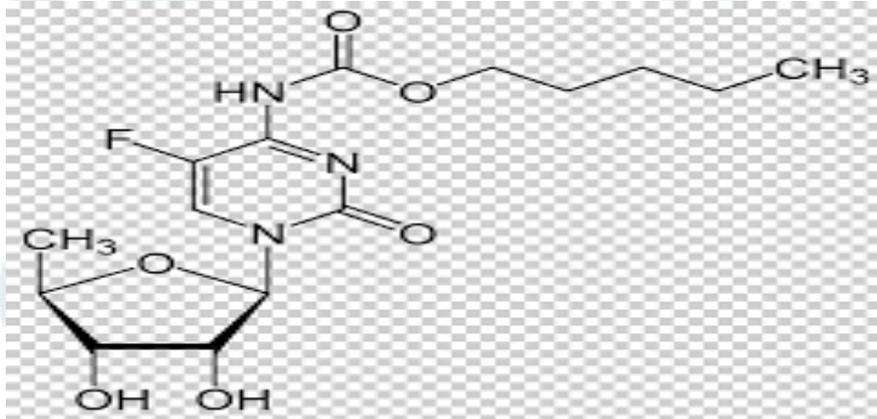


الشكل (٤-٢) : الفصل الكروماتوغرافي على الورقة. (a) جهاز الرحلان الكهربائي: ١- نقطة البداية، ٢ - محلول واقٍ، ٣ - ورقة مستوية (b) مقاطعات الحوامل (A,B,C,D)، (c) منحنى التقدير الكمي.

يمكن التمييز بين ثلاثة أنواع من الرحلان الكهربائي:

١. الرحلان الكهربائي للحدود المتحركة Moving boundary electrophoresis:
تُستخدم هذه الطريقة، بصورة خاصة، من أجل دراسة المركبات ذات الأوزان الجزيئية الضخمة كالبروتينات.

حيث يوضع حجم قليل من محلول المادة المراد فصلها، في أنبوب بشكل حرف U مع محلول الكهرليت KCl، وبوجود محلول واطي للبروتينات. يُغمس في كل طرف من الأنبوب مسرى، ويتصل المسريان بمنبع للتيار الكهربائي.

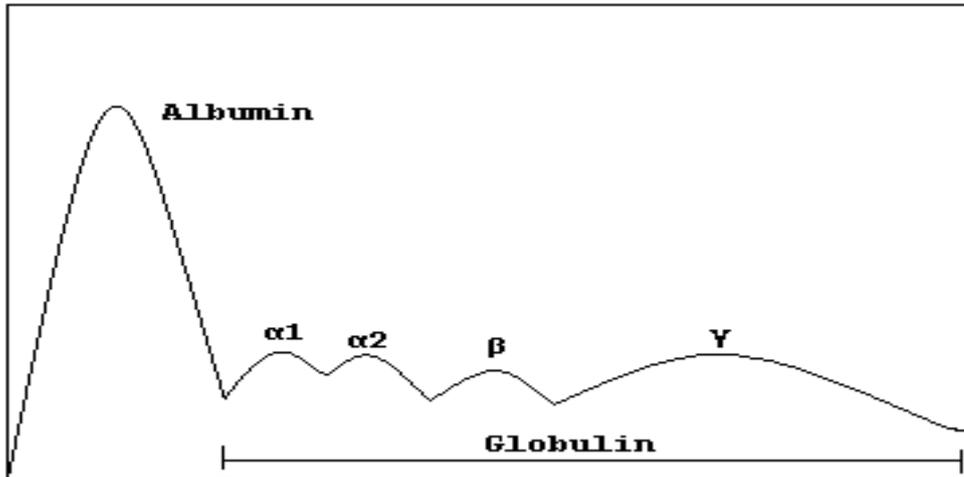


الشكل (٣-٤): هلام كهربائي للبروتينات البيولوجية الجزيئية

يؤدي التيار الكهربائي المار داخل المحلول إلى هجرة البروتينات بسرعة تتوقف على طبيعتها، ومن ثم يتم الحصول على مجموعة من المناطق المنفصلة بعضها عن بعض بحدود واضحة بين كل بروتين وآخر. تمتاز هذه الطريقة بدراسة البروتينات، من حيث تحديد نقاوتها، وسرعة هجرتها.



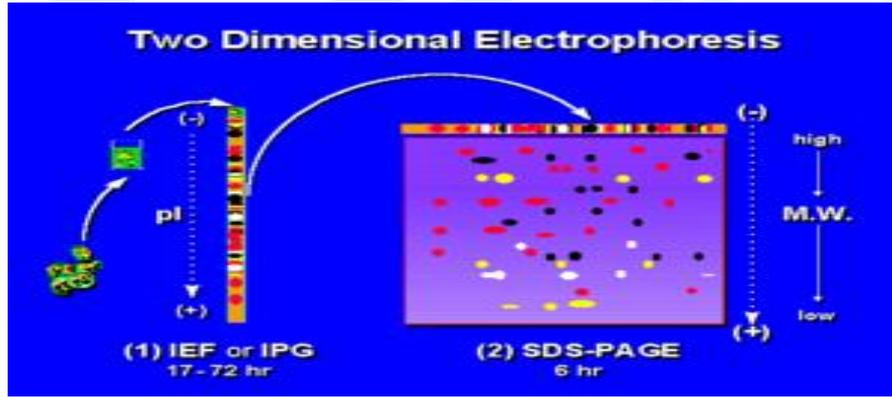
الشكل (٤-٤) : رحلان بروتينات لمريض بالورم النقوي .



الشكل (٤-٥) : الرحلان الكهربائي للبروتينات .

٢. الرحلان الكهربائي المناطقي Zone electrophoresis:

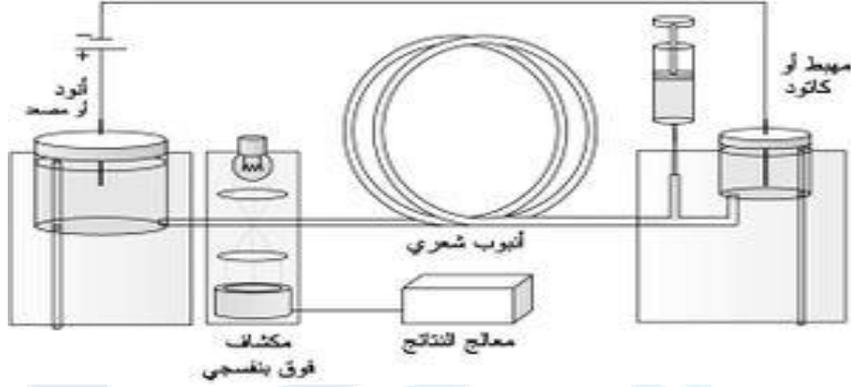
تنتقل الجزيئات المتشردة في هذه الطريقة ضمن محلول ناقل للتيار الكهربائي، ومحمول على حامل، حيث يُغطس في المحلول قبل بدء العمل. يتم إدخال العينة على شكل بقعة، أو طبقة رقيقة داخل عمود مملوء بالهلام المشرب بالمحلول الناقل، أو لوح ورقي مشرب بالمحلول الواقي. تنفصل المواد وفق ذلك إلى مناطق، يعتمد عليها في عملية تحديد هذه المكونات، وتبقى هذه المناطق مثبتة على أماكنها بعد قطع التيار الكهربائي الشكل (٤-٢) يؤثر تركيب المحلول في سرعة حركة الجسيم بقوة (خاصة pH المحلول).



الشكل (٤-٦) : رحلان كهربائي هلامي ثلاثي الأبعاد .

٣. الرحلان الكهربائي الشعري:

وهي الطريقة الأكثر حساسية من الطريقتين السابقتين، والتي تعتمد على استخدام أعمدة شعرية (جسور شعرية) تقوم بعملية فصل، ضمن كفاءة عالية تتفوق بها على غيرها من الطرائق الأخرى. ولذلك سوف نخصص لهذه الطريقة الفقرة الآتية.

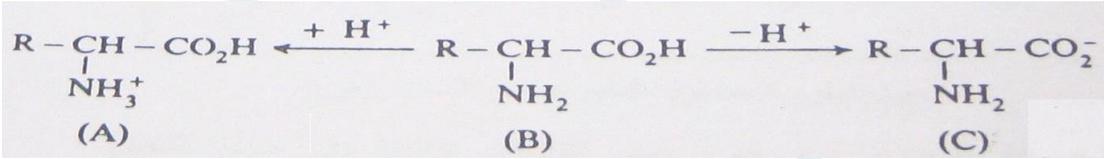


الشكل (٧-٤) : رحلان كهربائي شعري .

٤. تطبيق: فصل بعض الحوامض الأمينية باستخدام تقنية الرحلان الكهربائي (Electrophoresis) .

المقدمة النظرية :

تستخدم هذه الطريقة غالباً لفصل البروتينات و الأحماض الأمينية و تعتمد درجة الفصل على الصفات الأمفوتيرية لهذه الحوامض كما هي مبينة أدناه بالنسبة للحامض الأميني كلايسين Glycine :



في الوسط الحامضي

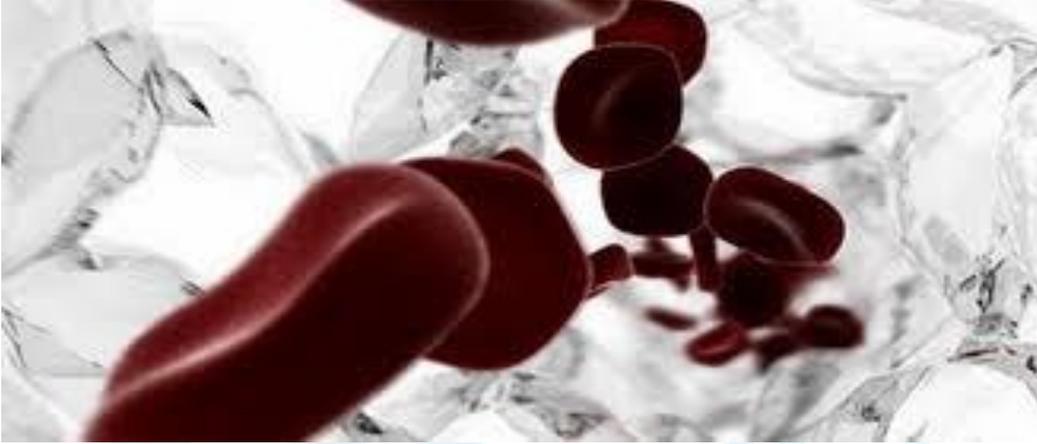
في الوسط المتعادل

في الوسط القاعدي

و عند وضع هذه المواد في وسط مناسب ،مثل: ورقة ترشيح أو شرائح من خلات السليلوز و غمسها في المحلول المنظم ثم وضعها في جهاز النقل الكهربائي و تطبيق فرق جهد عال عليها فإنه بالإمكان فصل هذه المواد عن بعضها .

و يعتمد الفصل على الفرق في معدل انتقال هذه الجزيئات المشحونة نحو الأقطاب وعلى قيمة PH للمحلول المنظم المستعمل في عملية الفصل .

كان أول استعمال لهذه الطريقة في فصل مكونات مصل الدم وفصل بعض البروتينات ولها تطبيقات واسعة في مجال الكيمياء الحيوية .



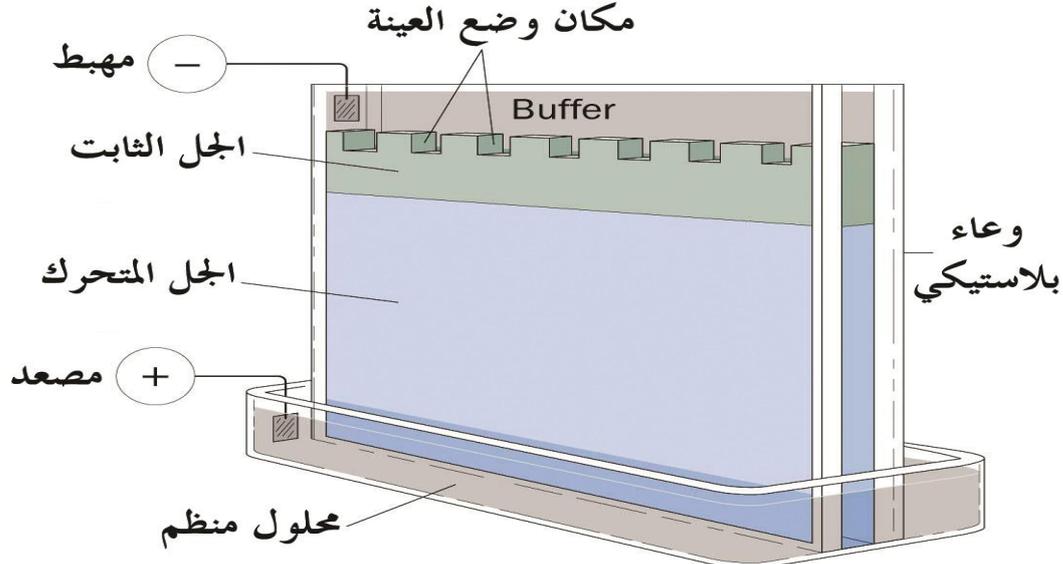
الشكل (٩-٤): فصل لبروتينات الدم بالرحلان الكهربائي .



قيم رحلان الخضاب الطبيعية

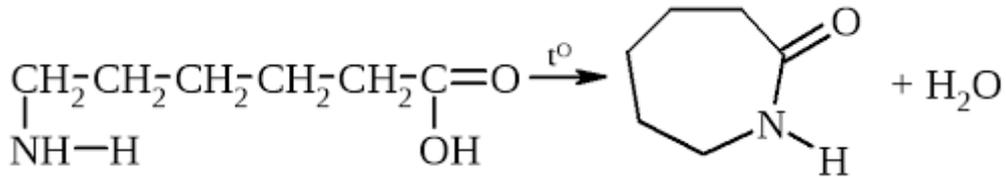
أكثر من 96%	$\alpha_2\beta_2$	Hb A
أقل من 3.5%	$\alpha_2\delta_2$	Hb A ₂
أقل من 0.5%	$\alpha_2\gamma_2$	Hb F

ويتألف جهاز الفصل بالانتقال الكهربائي من قطبين من البلاتين مغمورين في محلول منظم مناسب لعملية الفصل وذو pH معين ويغمس في كلا الوعائين الحاويين على المحلول المنظم المستعمل في عملية الفصل طرفا شريط ورقي محمول على منضدة حاملة ويربط القطبان بمصدر للتيار الكهربائي ويستعمل جهد عال بين القطبين (انظر الشكل ٤-١٠).



الشكل (٤-١٠) : خطوات العمل على الرحلان الكهربائي .

يوضع نموذج المحلول المراد فصل مكوناته في منتصف الشريط الورقي ويشغل الجهاز كهربائياً فتتجه الجزيئات الحاملة للأيونات السالبة نحو القطب الموجب والتي تحمل الأيونات الموجبة نحو القطب السالب. وتعتمد سرعة الانتقال على حجم الأيون وحجم الشحنة والمذيب المستعمل. وسيتم في هذه التجربة فصل خمسة حوامض أمينية وذلك بوضع النماذج على شرائح من خلات السليلوز وغمسها في محلول منظم ذي $\text{PH}=2$ ، وحيث أن هذه الحوامض تحمل شحنات كهربائية تعتمد على قيم PK_a لهذه الحوامض وعلى PH المحلول المنظم فإن معدل انتقالها نحو الأقطاب تكون متباينة وبالتالي يمكن فصلها بتطبيق جهد كهربائي مناسب عليها.



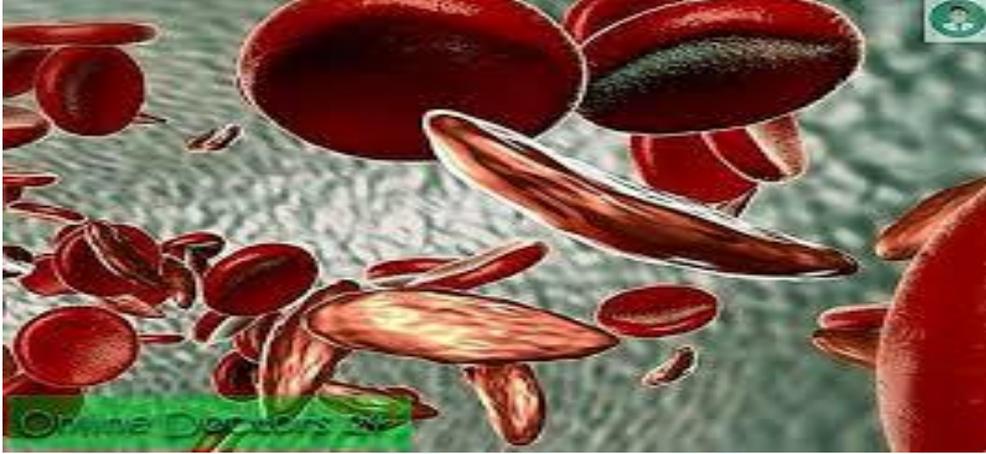
الخواص الكيميائية للأحماض الأمينية

تحضير المحاليل:

- ١- يحضر المحلول المنظم المكون من حامض الخليك وحامض الفورميك ليعطي قيمة لل PH تساوي ٢ تقريباً وذلك بإضافة حامض الخليك إلى محلول تركيزه مولاري واحد من حامض الفورميك حتى يصبح PH المحلول = ٢ بالاستعانة بمقياس الرقم الهيدروجيني.
- ٢- تحضر محاليل قياسية لكل من الكلايسين والفنيل الانين وحامض الجلوتاميك والسايرين والألانين تركيز كل واحد منها يساوي ٠,٠١ مول / لتر .
- ٣- كاشف نهها يدرين (Ninhydrin)

خطوات العمل:

- ١- تؤخذ ست شرائح من خلات السليلوز وتوضع على قطعة من الورق السميك ويرسم على كل منها خط بقلم الرصاص على مسافة ٢ سم من منتصف الورقة . ويراعى عند وضع هذه الشرائح في الجهاز أن يكون هذا الخط أبعد عن القطب السالب لتكون المسافة كافية لفصل الحوامض الأمينية المتجهة نحو القطب السالب.
- ٢- ينقل المحلول المنظم إلى الوعائين الموجودين في الجهاز وتملأ إلى المستوى المطلوب وتجعل الشرائح طافية على هذا المحلول وتغمس فيه لمدة دقيقتين بعد أن تكون قد تشبعت تماماً بالمحلول وتخرج بوساطة ملقط وتوضع على ورقة ترشيح مزدوجة وتنشف بلطف.
- ٣- توضع جميع هذه الشرائح في قنطرة الجهاز على الحامل الذي يربط بين الوعائين المملوئين بالمحلول المنظم.
- ٤- تنقل إلى كل شريحة بمحقنة (Syringe) مايكرو لتر واحد من أحد المحاليل القياسية وتنقل إلى الشريحة السادسة مايكرو لتر واحد من النموذج المجهول مع مراعاة وضع المحاليل على الخط المستقيم المرسوم بقلم الرصاص.
- ٥- يغلق الجهاز ويطبق عليه جهد مقداره ٣٠٠ فولت لمدة ١٥ دقيقة ثم يفصل التيار عن الجهاز وتنزع الشرائح بحذر ويحدد طرف الشريحة الذي باتجاه المهبط و الطرف الذي باتجاه المصعد. توضع هذه الشرائح على ورق ترشيح لتجفيفها مرتين ثم تجفف بمجفف حراري.
- ٦- ترش هذه الشرائح بعد جفافها بكاشف نهها يدرين ويتابع التجفيف الحراري وتظهر ألوان الصبغة بعد وضع الشرائح في فرن التجفيف لعدة دقائق في ١٢٥° م .
- ٧- تقارن ألوان الصبغات على الأماكن التي تم الحصول عليه للمحاليل القياسية ولمحلول النموذج وكذلك المسافة التي قطعها كل حامض أميني ومن ذلك نستنتج الحوامض الأمينية الموجودة في النموذج المجهول.



الرحلان الكهربائي لبروتينات الدم

جَامِعَة
الْمَنَارَة
MANARA UNIVERSITY