

جامعة تكريت

كلية التربية للبنات

قسم الكيمياء

المرحلة الاولى

الكيمياء العامة

اساسيات عامة

لطلبة المرحلة الاولى - علوم الحياة

الاستاذ المساعد الدكتور

فوزي حميد جمعة

التحليل الوزني Gravimetric analysis

يتم عن طريق ترسيب المادة المراد تقديرها كميًا على صورة عنصر منفرد أو مشتق معين ذات تركيب كيميائي معروف يفصل عن المحلول بالترسيب ثم يغسل ويجفف ويوزن ويتطلب التحليل الكمي الوزني استخدام مرسبات عضوية أو لا عضوية.

العامل الوزني Gravimetric factor

يعتمد التحليل الكمي الوزني على شيئين هما النموذج الاصيلي والمادة المراد تقديرها. في بعض الاحيان لا يمكن وزن المادة المراد تقديرها بشكل مباشرة بل ان التحليل ينتج مادة اخرى توزن ثم يربط وزنها مع وزن المادة المحللة ويتم ذلك بواسطة العامل الوزني. العامل الوزني = الوزن الجزيئي للمادة المراد تقديرها (المجهولة) / الوزن الجزيئي للمادة الموزونة.

صفات الراسب في طرق التحليل الوزني

Properties of precipitates for gravimetric methods

الصفات الاساسية Essential properties

- 1- يجب ان لا تختلف النسبة التركيبية للراسب على الشكل الجزيئي الممثل بكمية اكبر مما تطلب دقة التحليل.
- 2- ان تكون قابله ذوبان الراسب قليلة جدا.
- 3- ان تكون بلورات الراسب ذات حجم مناسب (كبيرة) بحيث يمكن ترشيحها.
- 4- ان يكون الراسب خاليا من المواد الملوثة التي لا يمكن غسلها او ازالتها خلال عمليات تخفيف الراسب.
- 5- ان يكون الراسب مستقرا عن درجة حرارة التجفيف.

السيطرة على حجم البلورة Control of crystal size

ان الراسب الاقل ذوبان يشكل بلورات صغيرة الحجم خلال عملية الترسيب بينما من الافضل زيادة حجم البلورات الراسب ولأجل ذلك: .

1- يفضل اجراء الترسيب من محاليل ساخنة لان معظم الاملاح تكون قابلة ذوبانها في المحاليل الساخنة اكثر من المحاليل الباردة مما يجعل الراسب اكثر ذوبانا مما يساعد على نمو البلورات الراسب الى احجام كبيرة.

2- ضبط PH المحلول.

تبدأ عملية الترسيب عادة باقل PH ممكنة بحيث يجعل معظم الرواسب والملوثات اكثر ذوبانا ثم يسمح لجسيمات الراسب بالنمو ببطئ اذ ان النمو البطئ للبلورات يسمح لها بالوصول الى اكبر حجم.

3- اضافة العامل المرسب ببطئ.

الترسيب من المحلول متجانس

Precipitation from homogeneous solution

ان الاضافة البطيئة لمحلول كاشف الترسيب الى محلول النموذج المخفف الساخن تؤدي الى حصول ظاهرة فوق الاشباع. وعندما تسقط اول قطرة من المحلول المرسب الى سطح النموذج يكون التركيز عالي قبل رج المحلول وتكون بلورات اولية ذات حجوم صغيرة ويسمى الترسيب في مثل هذه الحالة بالترسيب المتجانس.

ويستخدم الترسيب من محلول متجانس:

1- رفع تركيز الهيدروكسيد او خفض تركيز ايون الهيدروجين مثل التحلل المائي لليوريا



يطرد CO_2 عند درجات غليان عالية وتبلغ اعلى PH هي 9.2 ولكن بفعل المحلول المنظم

تمنع زيادة PH اعلى من (8 - 7.5) ويستخدم هذا التفاعل ترسيب Al^{3+} , Fe^{3+} .

2- رفع تركيز ايون الهيدروجين او خفض تركيز ايون الهيدروكسيد يستخدم التحلل المائي للأسترات مثال على ذلك.



3- زيادة تركيز الكبريتيد يستخدم التحلل المائي للثايواسيتاميد.



محاسن الترسيب المتجانس Homogenous precipitation efficiencies

- 1- تكون البلورات كبيرة الحجم بسبب نموها البطئ اثناء الترسيب ومنتظمة الشكل.
- 2- تكون البلورات سهلة الترشيح والغسل والتجفيف بسبب كبر حجمها .
- 3- الراسب المتكون يكون خاليا من الشوائب (الملوثات) ويمكن حرقه الى وزن ثابت عند درجات حرارية اقل مقارنة بالطرق الاخرى.

الترسيب المشترك: Co-precipitation

يقصد به جميع الملوثات التي تحدث خلال تكوين الراسب وفيما يلي بعض الميكانيكيات لتفسير تكون الترسيب المشترك:.

1- الترسيب الحقيقي True precipitation

ان الترسيب الحقيقي هو ميكانيكية تكون يزداد فيها ثابت حاصل الذوبان للملوث تقريبا في وقت تكوين الراسب الرئيسي ويكون حجم بلورات الملوث يختلف من حيث التركيب الهندسي عن البلورات الرئيسية وهذا ما يعرف بالبلورات المختلطة . وتعالج هذه المشكلة باستخدام طريقه فصل ملائمه قبل البدء بالترسيب.

2- الاحتباس Occlusion

هو ميكانيكية تلوث الراسب عند تكونه حيث ينمو قسم من البلورات حول قسم من المحلول الاصلي وبذلك يؤدي الى احتباس الشوائب الدائبة داخل البلورة ويعالج هذا التلوث من خلال :-

- 1- عملية هضم الراسب.
- 2- عملية الترسيب البطيئ .

3- الامدصاص (الامتزاز) Adsorption

هو احدى ميكانيكيات تلوث الراسب وهو عملية التصاق او تعلق ذرات او جزيئات او ايونات على السطح الخارجي للراسب بفعل الايونات الزائدة المشتركة (القادمة من الايون المشترك) وعندما تلتصق على سطح الراسب تحمل شحنة معاكسة لاحد ايونات الراسب وبذلك تتكون طبقة تسمى بالطبقة الممدصة الاولى اما الايونات الاخرى الحاملة الشحنة المعاكسة فتجذب نحو الطبقة الممدصة الاولى مكونة طبقة ممدصة ثانوية حول البلورات .

سطح الراسب						
+	-	+	-	+	-	طبقة ممدصة اولى +
-	+	-	+	-	+	طبقة ممدصة ثانية -

العوامل المؤثرة على التلوث بالامدصاص

Factors affecting pollution by absorption

يمكن ان يؤثر على التلوث بالامدصاص عدة عوامل هي:

1- المساحة السطحية للراسب البلوري : Surface area of crystalline deposition
فكما زادت المساحة السطحية للراسب كثرت مواقع الايونات الممدصة في كل من الطبقات الممدصة الاولى والثانوية ويمكن تقليل المساحة السطحية للراسب بزيادة حجوم البلورات واختزال عدم انتظام البلورات.

2- تركيز الايونات الممدصة Concentration of adsorption ions

كلما زاد تركيز الايونات الملوثة الملامسة للبلورات زادت فرصة تلوث الراسب ويمكن تقليل هذا التلوث باستخدام محاليل مخففة او بإذابة الراسب واحادة ترسيبه ثانية.

3- الشحنة الايون الممدص Ion adsorption charge

كلما زادت الشحنة او تكافؤ الايون زاد ميل هذا الايون للأمدصاص سواء كان في الطبقة الممدصة الاولى او الثانوية.

اختزال الاخطاء الناجمة نتيجة الامدصاص .

يمكن اختزال الاخطاء الناجمة عن الامدصاص بعدة طرق اهمها:

1- الترسيب من محاليل ساخنة Precipitation of hot solutions

ان ارتفاع درجة الحرارة يؤثر على سرعة حركة الايونات وبضمنها الايونات الممدصة ولهذا فأنها تقاوم سرعة البقاء على سطح البلورة بدرجة عالية في المحاليل الساخنة عما هي في المحاليل الباردة.

2- الترسيب من محاليل مخففة Precipitation of dilut solutions:

في المحاليل المركزة تمسك الايونات بسرعة بسبب امدصاصها على سطوح البلورات ولهذا من الافضل استخدام محاليل مخففة لغرض تقليل امدصاص الايونات على سطح البلورات.

3- هضم الراسب Digestion of precipitation

ان عملية هضم الراسب تسبب ترتيب الايونات فيه ويجعل البلورات كاملة مما يؤدي الى اندماج او نمو البلورات معا ولهذا فان عملية الهضم تؤدي في معظم الاحيان على تقليل كمية السطح الممدص ويزيد نقاوة الراسب.

4- غسل الراسب Wash the precipitate

ان عملية غسل الراسب تؤدي الى ازالة قسما ممن الايونات الممدصة من على سطح الراسب مثلا غسل البلورات ذات الحجم الفردية - مثل التراكبات الغروية بمحلول يحتوي على ايونات تساعد على استبدال الايونات الممدصة بايونات محلول الغسيل كما في استخدام محلول HNO_3 المخفف لغسل راسب $AgCl$ اذ تقوم ايونات H^+ المائية باستبدال ايونات Ag^+ الممدصة بينما الايونات NO_3^- تقوم باستبدال الايونات السالبة من على سطح $AgCl$ البلورات.



5- اعادة الترسيب Re-precipitation

ان عملية اعادة الترسيب ثانية من خلال الترشيح والغسل يزيل جزء من الملوثات المختلفة فعند اذابة الراسب وترسيبه ثانية تخفض كمية الملوثات كثيرا وينتج على ذلك راسب نقي.

الترسيب اللاحق Post precipitation

هو ترسيب المواد والمركبات ضئيلة الذوبان بعد الترسيب التحليلي للمادة الرئيسية المراد تقديرها وانه يحصل عند محاولة فصل ايونين اثنين على اساس سرعة الترسيب كل منها فمثلا يفصل الزئبق والنحاس عن الخارصين عن طريق ترسيب الزئبق والنحاس على شكل كبريتيدات من محاليل مخففة ولا يترسب الخارصين لان ترسيبه يكون بطيئا جدا في المحاليل فوق المشبعة. وقد اثبت العالمان كولتوف - بيرسون انه يمكن فصل كبريتيد النحاس بصورة كمية عن الخارصين بالترشيح السريع بعد الترسيب مباشرة.

مميزات الترسيب اللاحق Advantage post precipitation :

يمتاز الترسيب اللاحق بالمميزات الاتية:

- 1- يحدث الترسيب اللاحق بعد تكوين الراسب من معظم المادة الرغوية
- 2- يزداد التلوث كميًا في الترسيب اللاحق مع الزمن
- 3- تزداد سرعة الترسيب اللاحق بزيادة درجات الحرارة
- 4- من المحتمل ان يبلغ الترسيب اللاحق 50% من وزن الراسب الرئيسي
- 5- ان الهضم يزيد من التلوث الترسيب اللاحق.

العامل الوزني

هو نسبة العدد الذري للعنصر الى الوزن الجزيئي للراسب ويعبر عنه رياضيا

بالصيغة الاتية:

العامل الوزني = الوزن الذري للعنصر / الوزن الجزيئي للراسب

النسبة المئوية للمادة في النموذج = وزن الراسب X العامل الوزني X 100 / الوزن النموذج

مثال / نموذج من الحديد يزن 0.201 غرام وبعد تاكسد الحديد الثنائي الى الحديد الثلاثي رسب على شكل حديد ثلاثي على هيئة هيدروكسيد الحديد ورشح الراسب وحرق في حرارة 1000 سعرة الى Fe_2O_3 وكان وزنه 0.1106 غرام جد النسبة المئوية للحديد في النموذج ؟

الحل



العامل الوزني = الوزن الذري Fe X 2 / الوزن الجزيئي Fe_2O_3

$$\text{العامل الوزني} = 55.847 \times 2 / 159.694$$

$$\text{العامل الوزني} = 0.699 = 159.694 / 111.694$$

$$\text{العامل الوزني} = 0.699$$

النسبة المئوية للحديد = وزن اوكسيد الحديد X العامل الوزني X 100 / وزن النموذج

$$\text{النسبة المئوية للحديد} = 0.1106 \times 0.699 \times 100 / 0.201$$

$$\text{النسبة المئوية للحديد} = 38\%$$

مثال / اذيب نموذج من خامات الخارصين يزن 1.0 غرام ورسب الخارصين على شكل فوسفات الخارصين $Zn_2P_2O_7$ وكان وزن 0.6611 غرام جد النسبة المئوية للخارصين في النموذج.

الحل



العامل الوزني = الوزن الذري $Zn \times 2$ / الوزن الجزيئي $Zn_2P_2O_7$

العامل الوزني = $304.76 / 2 \times 65.76$

العامل الوزني = 0.429

النسبة المئوية للخارصين = وزن فوسفات الخارصين \times العامل الوزني $\times 100$ / وزن النموذج

النسبة المئوية للخارصين = $1 / 100 \times 0.429 \times 0.6611$

النسبة المئوية للخارصين = 28.3 %

Fe = 55.847

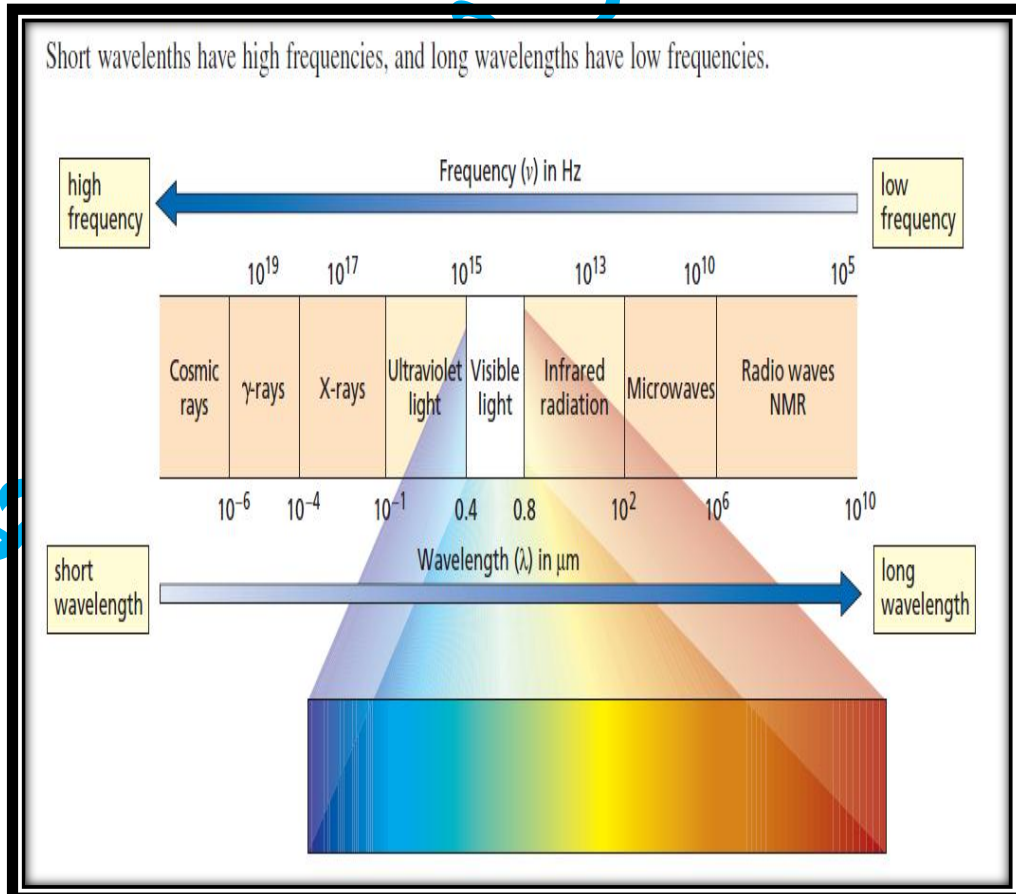
O = 16

Zn = 65.76

P = 30.9738 = 31.0

Spectrophotometric analysis التحليل الطيفي الفوتومتري

يمكن استخدام مواقع خطوط أو حزم الامتصاص والانبعث التي تحدث على الطيف الكهرومغناطيسي **Electromagnetic spectrum** دليلا على وجود مادة خاصة اما من الناحية الكمية فيمكن تقدير تركيز المحلول من شدة **Intensity** خطوط امتصاص وانبعث المحلول المجهول والمحلل القياسي.



وفيما يلي مناطق الاشعاع الكهرومغناطيسي مرتبة حسب الطول الموجي:

ت	المنطقة الاشعة	الحدود	العملية الذرية او الجزيئية
1	اشعه كاما Gamma ray	$10^{-4} - 10^{-2}$ nm	تحويل نووي Nuclear transformation
2	الأشعة السينية X - ray	$10^{-2} - 2$ nm	انتقال الكتروني في المدار الداخلي Inner electron shell transition
3	الأشعة فوق البنفسجية Ultraviolet U.V	2 - 400 nm	انتقال الكتروني في المدار الخارجي Outer electron shell transition
4	المنطقة المرئية Visible	400-750 nm	انتقال الكتروني في المدار الخارجي Outer electron shell transition
5	الأشعة تحت الحمراء infrared I.R	$750 - 25 \times 10^3$ nm	اهتزازات جزيئية Molecular vibrations
6	موجة مايكرونية Microwave	$25 \times 10^3 - 1$ mm	دورانات جزيئية Molecular rotation
7	موجات راديوية Radio wave	1mm - 30 cm	انتقال الاتجاه المغزلي النووي Nuclear spin orientation transition

وحدات القياس Units of measurement

يمكن التعبير عن موقع الامتصاص والانبعث بثلاث وحدات هي :-
1- وحدات طول الموجة (A^0) هي السنتيمتر والملي مايكرون.

$$1 \text{ cm} = 10^{+7} \text{ m}\mu$$

$$1 \text{ cm} = 10^{+7} \text{ nm}$$

$$1 \text{ cm} = 10^{+4} \mu\text{m}$$

$$1 \text{ cm} = 10^8 A^0$$

2- وحدة الذبذبة او التردد Frequency هي دورة لكل ثانية

Cycle per second وهي ما تعرف بالهيرتز Hertz Hz

- 3- وحدة الطاقة وهي الكترون - فولت (ev , Kev , Mev) .

او السعة (Kcal , cal)

والاعداد الموجية wave number (cm⁻¹)

القوانين الفوتومترية Laws of photometry

توجد ثلاث قوانين طيفية مهمة لدراسة الامتصاصات وهي على النحو الاتي:

1- قانون لامبرت Lambert law

يسمى هذا القانون بقانون بوكارس Bouguers law وينص على (عند مرور ضوء احادي الموجة خلال محلول ذي تركيز ثابت فان امتصاص المحلول يتناسب طرديا" مع عرض الخلية التي تحتوي على النموذج).

A & b at C = Constant

A = a b at C = Constant

A = Absorbance

b = Thickness of cell

a = Constant

C = Concentration

2- قانون بير Beers law

وينص على مايلي: (عند مرور ضوء احادي الموجة خلال محلول في خلية ذات عرض ثابت فان الامتصاص يتناسب طرديا مع تركيز المحلول).

A & C at b = Constant

A = a C at b = Constant

C = Concentration

Lambert Beers law

3 - قانون لامبرت - بير

وينص على مايلي: (عند مرور ضوء احادي الموجة خلال محلول فان الامتصاص يتناسب طرديا مع سمك الخلية وتركيز المحلول) .

$$A \propto b C$$

$$A = a b C$$

$$A = \epsilon b C$$

$$\epsilon = \text{Molarity absorptivity (L. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \text{)}$$

مثال/ جد الامتصاصية لكل مما ياتي:

1- $b = 1.0 \text{ cm}$	$\epsilon = 720$	$C = 1.03 \times 10^{-3} \text{ M}$
2- $b = 0.1 \text{ cm}$	$\epsilon = 2.00$	$C = 160 \text{ M}$
3- $b = 1.0 \text{ cm}$	$\epsilon = 30.0$	$C = 3.2 \times 10^{-5} \text{ M}$

المسألة

$$1- A = \epsilon b C$$

$$A = 720 \times 1.0 \times 1.03 \times 10^{-3}$$

$$A = 0.74$$

$$2- A = \epsilon b C$$

$$A = 0.1 \times 2.0 \times 16$$

$$A = 3.2$$

$$3- A = \epsilon b C$$

$$A = 30.0 \times 1.0 \times 3.2 \times 10^{-5}$$

$$A = 9.6 \times 10^{-4}$$

مثال/ جد معامل الامتصاص المولاري لكل من المحاليل الاتية:

$$1- A = 0.71$$

$$b = 1.00 \text{ cm}$$

$$C = 1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$2- A = 0.53$$

$$b = 10.0 \text{ cm}$$

$$C = 4.5 \times 10^{-1} \text{ M}$$

$$3- A = 1.20$$

$$b = 1.00 \text{ cm}$$

$$C = 4.7 \text{ g /L At.nu.} = 120$$

$$4- A = 0.45$$

$$b = 2.00 \text{ cm}$$

$$C = 3.1 \text{ mg /L At.nu.} = 73$$

الحل

1- $A = \epsilon b C$

$\epsilon = A / b C$

$0.71 / 1.0 \times 1.0 \times 10^{-4}$

$\epsilon = 7100 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

2- $A = \epsilon b C$

$\epsilon = A / b C$

$\epsilon = 0.53 / 10.0 \times 4.5 \times 10^{-1}$

$\epsilon = 0.1177 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

3- $A = \epsilon b C$

$\epsilon = A / b C$

$\epsilon = 1.21 / 1.0 \times 4.7 / 120$

$\epsilon = 30.63 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

4- $A = \epsilon b C$

$\epsilon = A / b C$

$\epsilon = 0.45 / 2.0 \times 3.1 / 73 \times 1000$

$\epsilon = 5298.38 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

محاسن التسحيحات الفوتومترية Advantage of photometric titrations

ان محاسن التسحيحات الفوتومترية يمكن ايجازها وكما يلي:

- 1- يمكن تمييز التغير الضئيل في اللون بواسطة الطيف .
- 2- يمكن تطبيقها على المحاليل ذات الالوان الشديدة والتي يتداخل لونها مع لون الدليل البصري.
- 3- تستخدم عدة نقاط لايجاد نقطة النهاية .
- 4- يمكن تمييز تغير اللون بسهولة.
- 5- يمكن استخدام طريقة امتداد الخطوط المستقيمة للوصول الى نقطة نهاية التفاعل.