جامعة المثنى **بسم الله الرحمن الرحيم** **المادة : تحليلية وزنية**

كلية التربية الأساسية **الفصل الدراسي: الثاني**

قسم العلوم **المرحلة: الثانية / كيمياء**

نوع الدراسة: الصباحية والمسائية

تدريسي المادة: ا.م.د احمد عبد الرزاق هادي

مادة الكيمياء التحليلية الوزنية

تُعد مادة Analytical Chemistry الكيمياء التحليلية الوزنية من المواد الأساسية التي تُعنى بتطوير مهارات الطلبة في التحليل الكمي وتقدير المواد الكيميائية بدقة عالية اعتماداً على القياسات الوزنية. وتهدف المادة إلى تنمية القدرة على التفكير التحليلي والتعامل مع البيانات المختبرية وتفسير النتائج العلمية بصورة دقيقة، فضلاً عن تعزيز المهارات العملية المرتبطة بالتحليل الكيميائي في المختبرات التعليمية والبحثية والصناعية. كما تسهم المادة في بناء أساس علمي متين يساعد الطلبة على فهم التطبيقات المختلفة للكيمياء التحليلية في مجالات البيئة والصناعة والبحث العلمي.

مفردات المادة:

- طرائق الترسيب.
- الصفات الواجب توفرها بالراسب، التركيب الكيميائي للراسب والحسابات في التحليل الكمي الوزني.
- التركيز المولاري للحالة الصلبة، ذوبانية الراسب، حاصل الاذابة.
- العوامل المؤثرة على ذوبانية الرواسب.
- الفعالية ومعامل الفعالية، تأثير الايون المشترك.
- تأثير الدالة الحامضية على ذوبان الرواسب.
- تلوث الرواسب، التكوين البلوري للرواسب.
- مراحل تكوين الرواسب.
- المرسبات العضوية واللاعضوية.
- محاليل الغسل، اصنافها، الشروط الواجب توفرها في محاليل الغسل.
- المحاليل الغروية، درجة الترسيب ومعامل الترسيب.
- طرائق الفصل، الاستخلاص بالمذيب، شروط اختيار المذيب في عملية الاستخلاص.
- الكروماتوغرافيا وانواعها.
- تطبيقات الكروماتوغرافيا.
- معامل الانتقائية

جامعة المثنى **بسم الله الرحمن الرحيم** **المادة : تحليلية وزنية**

كلية التربية الأساسية **الفصل الدراسي: الثاني**

قسم العلوم **المرحلة: الثانية / كيمياء**

نوع الدراسة: الصباحية والمسائية

تدريسي المادة: ا.م.د احمد عبد الرزاق هادي

مصادر المادة:

- الكيمياء - التحليلية / الجزء الاول (الاسس العامة للتحليل الكمي الوزني) تأليف د. صفاء رزوقي المرعب.
- الكيمياء - التحليلية / الجزء الثاني (المدخل الى طرائق الفصل) تأليف د. صفاء رزوقي المرعب.
- المختصر في حل مسائل الكيمياء التحليلية ا.د منذر سليم عبد اللطيف.
- أسس الكيمياء التحليلية ـ التحليل الوصفي والكمي والآلي، تأليف ا.د محمد مجدي عبد الله
- Analytical chemistry the fundamentals Chemical separation methods by John A. Dean.
- Daniel C. Harris, "Quantitative Chemical Analysis" Eighth Ed. Freeman and Company New York. 2010.
- Hage D.; Carr J. "analytical Chemistry and quantitative analysis" international Ed. Person, USA, 2011.

اهداف المادة:

- التعرف على المبادئ الأساسية للتحليل الوزني وطرائق الترسيب المختلفة.
- فهم العوامل المؤثرة في تكوين الرواسب ودرجة نقاوتها وحجم بلوراتها.
- تفسير العلاقة بين الذوبانية وحاصل الإذابة وتأثير الأيون المشترك والدالة الحامضية على الرواسب.
- اكتساب القدرة على إجراء الحسابات الوزنية المتعلقة بالتحليل الكمي.
- التمييز بين المرسبات العضوية واللاعضوية واختيار المرسب المناسب للتحليل.
- التعرف على أنواع تلوث الرواسب وطرائق الحد منها عملياً.
- فهم مراحل تكوين الرواسب وآليات النمو البلوري.
- دراسة خصائص محاليل الغسل وشروط استخدامها للحصول على رواسب نقية.
- التعرف على المحاليل الغروية ودرجة ومعامل الترسيب.
- فهم مبادئ طرائق الفصل المختلفة وخصوصاً الاستخلاص بالمذيب.
- التعرف على أسس اختيار المذيب المناسب في عمليات الاستخلاص والفصل.
- دراسة مبادئ الكروماتوغرافيا وأنواعها المختلفة وتطبيقاتها التحليلية.
- فهم مفهوم معامل الانتقائية وأهميته في عمليات الفصل والتحليل الكيميائي.
- تنمية مهارات التحليل والتفسير العلمي للنتائج المختبرية في الكيمياء التحليلية.
- ربط المفاهيم النظرية بالتطبيقات العملية المستخدمة في المختبرات والصناعات الكيميائية.

التحليل الكيميائي الكمي الوزني Gravimetric analysis

يقصد بالتحليل الكمي الوزني هو تعيين المادة سواء كانت عنصر أو مركب أو ايونا من مزيج معين بطريقة كمية أما عن طريق ترسيب أو عن طريق التطاير. واذا كان المطلوب لإيجاد تركيز عنصر معين يتم استخراج تركيز العنصر من تركيز المركب المترسب بطريقة تناسبية أو باستخدام العامل الوزني.

ومع إن نتائج التحليل الوزني أكثر دقة من طرق التحليل الحجمي إلا إن الأخيرة هي المفضلة بسبب بطئ التحليل الوزني. ومن بين أفضل الطرق الوزنية في التحليل هي طريقة الترسيب حيث يتم تحويل العينة للمادة المهيأ للتحليل إلى محلول بطريقة ملائمة ثم يتم ترسيب العنصر المراد تقديره كمركب غير ذائب. وبعدها يرشح الراسب ويغسل جيدا ثم يحرق أو يجفف. ثم تحسب كمية العنصر من تحديد وزن الراسب ومعرفة صيغته التركيبية ويعبر عن العنصر بالنسبة المئوية.

طرق التحليل الوزني

هناك عدة طرق تستخدم في التحليل الوزني

1. طرائق التطايراو التحرر
2. طرائق العزل
3. طرائق الترسيب

وسنتطرق فقط لطرائق الترسيب:

طرائق الترسيب

وتتضمن تكوين الراسب فمثلا لتعيين ايون الكبريتات لمادة ما. يذاب وزن معين من تلك المادة في الماء وتحمض بحامض HNO_3 ويضاف اليها نترات الباريوم حيث يتكون راسب من كبريتات الباريوم.

يفصل الراسب بالترشيح ثم يغسل بالماء المقطر ومن ثم يجفف ويحرق ويوزن ثم تحسب منه النسبة المئوية للكبريتات في النموذج المحلل, هذه الطرق تحتاج الى وقت لذلك اصبحت من الطرق الاخيرة التي يلجئ اليها المحللون ولكن يجب ان يتعلمها الكيميائي بسبب ان الاسس النظرية لها مهمة كالفصل والتبلور والتجفيف.

وهناك نوعان من طرائق الترسيب:

اولاً- طرائق الترسيب التي تعتمد على التفاعلات الكهروكيميائية

حيث يتم فيها ترسيب الفلزات في الخلية الكهربائية على قطب الكاثود والطريقة تمتاز بعدم حاجتها الى عمليات ترشيح ولا يوجد فيها تلوث وللحصول على راسب متماسك يجب ان تجري عملية الترسيب بصورة بطيئة ومنتظمة.

ثانياً- طرائق الترسيب التي تعتمد على التفاعلات الكيميائية

وهي اكثر الطرائق شيوعاً في التحليل الكمي الوزني وتعتمد بالأساس على الذوبانية وحاصل الاذابة Ksp وامكانية تكوين املاح شحيحة الذوبان (رواسب) نتيجة حدوث تفاعلات كيميائية عادة. والواقع فالكثير من الرواسب معروفة في التحليل الكمي النوعي ولكن ليست كلها يمكن استخدامها في التحليل الكمي الوزني. فمثلاً من الممكن تقدير الفضة ووزنها عن طريق ترسيب ايوناتها من احد محاليل املاحها بإضافة زيادة من حامض الهيدروكلوريك، وراسب كلوريد الفضة الشحيح الذوبان والذي ينتج من التفاعل الكيميائي بين ايونات الكلوريد وايونات الفضة، يرشح ويغسل بمحلول غسيل مناسب، لغرض ازالة الشوائب ثم يجفف في درجة 150 - 120 درجة مئوية ويوزن على شكل كلوريد الفضة، وبعملية حسابية بسيطة وبالاستعانة بالأوزان الذرية للعناصر الداخلة في تركيب الراسب يمكن حساب كمية الفضة في المحلول الاصلي. في كثير من الاحيان يرسب المكون المطلوب تقديره على شكل او هيئة تركيبية غير مطابق لما يشار له بالصيغة الوضعية، لذا فالراسب الناتج يحول الى شكل اخر لغرض وزنه، فمثلاً يرسب الحديد على شكل هيدروكسيد $Fe(OH)_3$ ان تركيب الراسب غير مطابق لهذه الصيغة والواقع فهو اوكسيد مائي $Fe_2O_3.XH_2O$ لذا فالراسب يحرق ويوزن على شكل اوكسيد Fe_2O_3 فتسمى الصيغة الاولى بالصيغة الترسيبية والثانية بالصيغة الوزنية.

صفات الراسب الجيد المستعمل في التحليل الوزني:

مما سبق يتضح ان الخطوة الاولى هي عملية الترسيب او عملية تكوين الراسب، وليست كل الرواسب تصلح للتحليل الكيميائي الكمي الوزني فهناك صفات اساسية واخرى غير مرغوب فيها يجب ان تتصف بها الرواسب المستخدمة في التحليل الكيميائي الكمي وهذه الصفات هي:

1- تركيبه البلوري معروف.

2- ان يكون قليل الذوبانية.

3- يجب ان تكون بلوراته كبيرة بحيث يمكن ترسيبها.

4- نقي (خالي من الشوائب).

5- يكون ذات ثباتية عالية بدرجات الحرارة.

6- ان يكون ذو وزن جزيئي كبير.

7- ان يكون غير متميع.

انواع الرواسب

1- رواسب متخثرة Curdy Precipitate: هذه الرواسب تكون على شكل عالق غروي لا يمكنها تكوين بلورات كبيرة ومثالها AgCl

2- رواسب جيلاتينية Gelatinous Precipitate: أثناء تكوين هذه الرواسب يتم حجر كمية من الماء والعديد من الملوثات وتكون ذات مساحة سطحية كبيرة مقارنة بكتلتها.

3- رواسب بلورية Crystalline Precipitate: تكون هذه الرواسب منتظمة الشكل وذات بلورات مميزة منفصلة سهلة الترشيح واكثر نقاوة من الرواسب الأخرى.

خطوات الترسيب:

1- عملية وزن النموذج واذابته

تتم عملية اذابة النموذج باختيار مذيب مناسب تتوقف عملية اختياره على نوع الارتباطات لمكونات النموذج مثلاً للارتباطات الايونية يستخدم الماء كمذيب وللارتباطات الذرية او الفلزية تستخدم الحوامض اما للارتباطات الجزيئية تستخدم المذيبات الهيدروكاربونية.

وقد تستخدم عادة طريقة الصهر لغرض الاذابة اذا لم يكن بالإمكان اذابة النماذج ذات الارتباطات الذرية او الفلزية بواسطة الحوامض والمذيبات وتستخدم مواد عديدة لهذا الغرض (NaOH او Na_2CO_3 أو خليط من Na_2CO_3+ $NaNO_3$).

2- عملية الترسيب

وهي عملية تكوين او انشاء طور جديد صلب عادة نتيجة لتفاعل كيميائي والعملية تتم بإضافة زيادة من العامل المرسب الذي يتفاعل مع المكون المراد ترسيبه، وينتج عن هذا التفاعل مركب شحيح الذوبان هو الراسب ويكون عادة متعادلا كهربائيا والجزء الذائب منه فقط يكون ايوني ويتم اختيار العامل المرسب حسب طبيعة الراسب المطلوب والمرسبات قد تكون ايونات لاعضوية او كواشف عضوية وتمتاز الكواشف العضوية بتكوين رواسب شحيحة الذوبان كبيرة الحجم ذات وزن

جزيئي عال وتفضل طبعا المرسبات الانتقائية التي تختص بترسيب مكون واحد دون المكونات الاخرى، لكن مثل هذه المرسبات تكون نادرة عادة.

3- هضم الراسب

بصورة عامة تكون ذوبا نية الدقائق الصغيرة للراسب اكبر من ذوبا نية الدقائق الكبيرة وهذه الدقائق الصغيرة تعود وتترسب على الدقائق الكبيرة إذا أعطيت الوقت الكافي لذلك. وعملية الهضم تساعد على

نمو البلورات كما تساعد على تكتل الرواسب الغروية. والعملية هي تسخين الراسب والمحلول الأم وتركه لفترة زمنية.

4- ترشيح الراسب وغسله

الغرض من عملية الترشيح هو فصل الراسب عن المحلول الأم. وعملية الترشيح تكون أسهل وأسرع إذا كانت البلورات كبيرة. وتزداد العملية صعوبة كلما كانت البلورات كبيرة. وتزداد العملية صعوبة كلما كانت البلورات صغيرة. لذا فان ترشيح الرواسب الغروية أصعب من ترشيح الرواسب البلورية عادة.

5- غسل الراسب

تجري عملية الترسيب عادة من محاليل تحتوي على ايونات غريبة عدى الايونات المطلوب ترسيبها ولهذا فان الرواسب المتكونة على الأغلب ملوثة. وعملية الغسل تصبح ضرورية لإزالة بقايا هذه الملوثات على سطح الراسب. كما تكون ضرورية(عملية الغسل) لتقليل نسبة أو كمية الايونات الملوثة على سطح الراسب.

6- تجفيف الراسب وحرقه

تجري عمليات التجفيف على الأغلب بين (110-150) م° باستخدام افران التجفيف (Oven) أما عملية الحرق فتجري بدرجة حرارة أعلى من 250 م° وحتى 1200 م° وهنا يستعمل مصباح غازي أو فرن تصل درجة حرارته إلى 1200 م°.

7- عملية وزن الراسب

بعد انتهاء من عملية حرق الراسب (أو تجفيفه) ينقل الراسب إلى مجفف Desiccator وتترك في داخل المجفف حتى تبرد وتأخذ درجة حرارة المختبر ثم توزن.

8- الحسابات

يعتمد التحليل الكمي الوزني على وزن شيئين اثنين هما النموذج الأصلي والمادة المراد تقديرها ومن ثم الربط بين الاثنين لإيجاد النسبة المؤية أو تركيز المادة المطلوبة. في كثير من الأحيان لايمكن وزن المادة المراد تقديرها بشكل مباشر أثناء التحليل. بل إن التحليل ينتج مادة أخرى توزن ثم تربط بوزن المادة المحللة وهذا الربط يتم بواسطة العامل الوزني Gravimetric Factor أو يسمى العامل الكيمياوي او عامل التحويل.

المرسبات (عوامل الترسيب)

هي المادة التي تضاف الى المحلول لترسيب المادة المطلوبة والمرسبات على نوعين:

1- **المرسبات اللاعضوية Inorganic Precipitant:** هي اما ان تكون املاحا لحوامض ضعيفة مثل الكبريتيدات والكاربونات والكرومات والكبريتات او هيدروكسيدات الفلزات وينشا عنها تكوين املاحا شحيحة الذوبان او اكاسيد مائية مع المجاميع المراد تحليلها اوتعيينها. ومن اهم المرسبات اللاعضوية محلول الامونيا الذي يستعمل لترسيب Fe , Al وكبريتيد الهيدروجين H_2S لترسيب Cu , Zn , Ge , Sn , As وكبريتيد الامونيوم لترسيب ايونات Hg , Co .

عيوبها: تكون غير متخصصة أي يرسب اكثر من عنصر حيث يرسب المرسب اللاعضوي في ان واحد عدد من ايونات الفلزات مما يسبب تداخل عند تحليل احدهما بوجود الاخر.

2- **مرسبات عضوية Organic Precipitant:** وهي مركبات عضوية تستعمل لترسيب بعض الايونات الفلزية حيث تكون بعض المركبات الحلقية معقدة ضئيلة الذوبان جدا مثل مركب ثنائي مثيل كلايوكسيم الذي يستعمل لترسيب النيكل في وسط قاعدي.

الصفات الواجب توفرها في المرسب

1- ان يكون متخصص
2- ان يكون راسب ذو وزن جزيئي كبير
3- ان يكون راسب قليل الذوبانية
4- ان يكون راسب سهل الغسل والترشيح
5- ان يكون راسب ذو نقاوة عالية
6- ان يعطي ناتج شديد اللون

جامعة المثنى **بسم الله الرحمن الرحيم** **المادة : تحليلية وزنية**

كلية التربية الأساسية **الفصل الدراسي: الثاني**

قسم العلوم **المرحلة: الثانية / كيمياء**

نوع الدراسة: الصباحية والمسائية

تدريسي المادة: ا.م.د احمد عبد الرزاق هادي

الواجب اليومي والاسبوعي للمحاضرة الاولى

أولاً: الواجب اليومي (بعد المحاضرة مباشرة)

- اكتب تعريفاً علمياً دقيقاً لطرائق الترسيب في التحليل الوزني .
- اذكر الفرق بين الترسيب الكمي والترسيب التحليلي مع مثال لكل منهما .
- وضّح خطوات عملية الترسيب بشكل تسلسلي مختصر .
- ما أهمية التحكم في ظروف الترسيب (الحرارة، التركيز، سرعة الإضافة)؟
- علّل: لماذا يُفضل إضافة كاشف الترسيب ببطء مع التحريك المستمر؟

ثانياً: الواجب الأسبوعي

- إعداد ملخص لا يتجاوز صفحتين يوضح فيه :
  - مفهوم الترسيب في التحليل الوزني
  - أنواع طرائق الترسيب
  - العوامل المؤثرة في تكوين الراسب

الحسابات في التحليل الكمي الوزني

إن التحليل الكيميائي الوزني يعتمد على وزن شيئين أثنين وهما: النموذج الأصلي المادة المراد تعيينها ومن ثم الربط بين الاثنين لإيجاد النسبة المئوية أو التركيز للمادة التي نحن بصدد تعيينها. في كثير من الأحيان لا يمكن وزن المادة المراد تعيينها مباشرة أثناء التحليل، بل أن التحليل ينتج مادة اخرى توزن ومن ثم يربط وزنها بوزن المادة المراد تعيينها. إن هذا الربط يتم بواسطة معامل القياس الوزني أو يسمى أحياناً العامل الكيميائي أو العامل الوزني.

قواعد عامة لإيجاد العامل الوزني

1- إن العامل الوزني يجب أن يحتوي على الصيغة الكيميائية للمادة المراد تقديرها في البسط والصيغة الكيميائية للمادة المعلومة في المقام.
2- إذا كان هناك ذرة مشتركة (غير الأوكسجين) بين الطبقتين في البسط والمقام فعلينا بضرب البسط أو المقام أو كليهما برقم ما أو رقمين مختلفين بحيث يكون عدد هذه الذرات المشتركة متساوياً في البسط والمقام.

يمكن تعريف **العامل الوزني Gravimetric Factor**:- هو النسبة بين وزن الصيغة للمادة المراد تقديرها Analyte الى وزن الصيغة للمادة المترسبة (الراسب او المادة المعلومة) بأخذ النظر لعدد المولات في البسط و المقام ويرمز له بالرمز G.F .

$$\text{العامل الوزني} = \frac{\text{وزن الصيغة للمادة المراد تقديرها}}{\text{وزن الصيغة للمادة المترسبة}}$$

$$G.F = \frac{\text{F.wt of analyte}}{\text{F.wt of weighted}} \quad \frac{a}{b}$$

حيث ان (a,b) عبارة عن اعداد صحيحة لجعل وزن الصيغة F.wt في البسط والمقام متكافئة كيميائيا.

حيث ان وزن المادة المحللة (المراد تقديرها) يمكن ايجادها من القانون التالي:

$$\text{وزن المادة المراد تقديرها} = \text{وزن الراسب} \times \frac{\text{وزن الصيغة للمادة المراد تقديرها}}{\text{وزن الصيغة للراسب}}$$

وزن المادة المراد تقديرها = وزن الراسب × العامل الوزني

$$X = a \,.\, G.F$$

حيث ان:

X: يمثل وزن المادة المراد تقديرها.

a: يمثل وزن الراسب.

G.F: يمثل العامل الوزني.

مثال:

ما عدد غرامات الكلوريد الموجودة في 0.204 g من راسب كلوريد الفضة؟

وزن الكلوريد = وزن الراسب × العامل الوزني

$$= \text{وزن الراسب} \times \frac{\text{الوزن الذري Cl}}{\text{الوزن الجزيئي AgCl}}$$

$$0.0505 \ g = \frac{35.46}{143.34} \times 0.204 =$$

مثال:

ما هي معاملات القياس الوزنية التي تستعمل لتحويل الحديد إلى كل من

Fe_2O_3 ، Fe_3O_4 ، Fe_7S_8

الحل: يلاحظ أن ذرة الحديد هي الذرة المشتركة بين المادة المعلومة والمادة المجهولة. عليه من الممكن وضع صيغة العامل الوزني كالآتي:

العامل الوزني لتحويل الحديد إلى

$$1.43 = \frac{159.7}{55.85 \times 2} = \frac{Fe_2O_3}{2Fe} = Fe_2O_3$$

العامل الوزني لتحويل الحديد إلى

$$1.382 = \frac{231.5}{55.85 \times 3} = \frac{Fe_3O_4}{3Fe} = Fe_3O_4$$

العامل الوزني لتحويل الحديد إلى

$$1.503 = \frac{587.6}{55.85 \times 7} = \frac{Fe_7O_8}{7Fe} = Fe_7O_8$$

ايجاد المعامل الوزني لبعض المواد:

المادة المراد تحليلها	المادة الموزونة	العامل الوزني
$BiCl_3$	Bi_2O_3	$\frac{2 \times \text{الوزن الجزيئي لـ } BiCl_3}{\text{الوزن الجزيئي لـ } Bi_2O_3}$
KNO_3	$K_2P_tCl_6$	$\frac{2 \times \text{الوزن الجزيئي لـ } KNO_3}{\text{الوزن الجزيئي لـ } K_2P_tCl_6}$
K_3PO_4	$K_2P_tCl_6$	$\frac{2 \times \text{الوزن الجزيئي لـ } K_3PO_4}{x3 \text{ الوزن الجزيئي لـ } K_2P_tCl_6}$
P_2O_5	$Mg_2P_2O_7$	$\frac{\text{الوزن الجزيئي لـ } P_2O_5}{\text{الوزن الجزيئي لـ } Mg_2P_2O_7}$

اما النسبة المئوية:

$$A\ \% = \frac{\text{Wt of analyte}}{\text{Wt of sample}} \times 100$$

$$\%\ A = \frac{\text{وزن المادة المراد تحللها}}{\text{وزن العينة}} \times 100$$

مثال :

اذيب نموذج من الحديد يزن 0.2 غم وبعد تاكسد الحديد الثنائي في النموذج الى الحديد الثلاثي على شكل هيدروكسيد الحديديك ورشح الراسب وجفف الراسب واحرق في درجة 1000 م الى Fe_2O_3 ووزن فكان وزنه 0.11 غم احسب النسبة الوزنية للحديد في النموذج ؟

الحل: $M.W.\ of\ Fe_2O_3 = 160$

$$\text{Wt. of Fe} = \frac{2 \times 56}{160} \times 0.11 = 0.077$$

$$\%\ \text{Fe} = \frac{100 \times 0.077}{0.2} = \%\ 38.5$$

مثال:

ما كتلة CaO الناتج من حرق 3.164 g من اوكزالات الكالسيوم (CaC_2O_4) بشكل تام؟

$$G.F = \frac{F.wt\ of\ CaO}{F.wt\ of\ CaC_2O_4}$$

$$G.F = \frac{56}{128} = 0.4375$$

$$X_{(CaO)} = a_{(CaC2O4)} \times G.F$$

$$= 0.4375 \times 3.164 = 1.384\ g$$

مثال:

ما هو وزن راسب يوديد الفضة الذي يمكن الحصول عليه من 0.073 غم يوديد المغنيسيوم؟

الحل/ $X = a \times G.F$

أي أن: وزن AgI = وزن MgI_2 $\times$ $\frac{2\ (\text{و.ص يوديد الفضة})}{\text{و.ص يوديد المغنيسيوم}}$

$$X = 0.073 \times \frac{2\ (\text{و.ص يوديد الفضة})}{\text{و.ص يوديد المغنيسيوم}}$$

مثال:

احسب النسبة المئوية للفضة في احد املاحها اذا علمت ان الترسيب من محلول يحتوي0.5 غم من هذا الملح يعطي 0.4216 غم من راسب كلوريد الفضة.

الحل:

نجد وزن المادة المجهولة وهي الفضة وثم نحسب نسبتها المئوية في النموذج

$$X = a \times G.F$$

$$\text{وزن Ag} = \frac{107.87}{143.32} \times 0.4216$$

$$\text{اذن النسبة المئوية للفضة في النموذج} = \frac{107.87/143.32 \times 0.4216}{0.5} \times 100 = 63.5$$

وبصورة عامة فان:

$$\text{النسبة المئوية للمادة المجهولة} = \frac{\text{وزن المادة المعلومة} \times \text{العامل الوزني}}{\text{وزن النموذج}} \times 100$$

جامعة المثنى **بسم الله الرحمن الرحيم** **المادة : تحليلية وزنية**

كلية التربية الأساسية **الفصل الدراسي: الثاني**

قسم العلوم **المرحلة: الثانية / كيمياء**

نوع الدراسة: الصباحية والمسائية

تدريسي المادة: ا.م.د احمد عبد الرزاق هادي

الواجب اليومي والاسبوعي للمحاضرة الثانية

أولاً: الواجب اليومي (بعد المحاضرة مباشرة)

أولاً: الواجب اليومي (بعد المحاضرة)

- عرّف الراسب المثالي في التحليل الوزني من الناحية التحليلية .
- عدد الصفات الواجب توفرها في الراسب الجيد مع شرح مختصر لكل صفة .
- ما المقصود بالتركيب الكيميائي للراسب؟ ولماذا يجب أن يكون ثابتاً ومحدداً؟
- علّل: أهمية انخفاض الذوبانية في دقة النتائج الوزنية .
- اشرح باختصار فكرة عامل التحويل (Gravimetric Factor) في الحسابات الوزنية .
- حل مثال بسيط: كيف يتم تحويل كتلة الراسب إلى كمية المادة الأصلية؟

ثانياً: الواجب الأسبوعي

- إعداد ملخص علمي (صفحة إلى صفحتين) يتضمن :
  - الصفات المثالية للراسب في التحليل الوزني
  - العلاقة بين التركيب الكيميائي ودقة النتائج
  - أهمية الثبات الكيميائي للراسب أثناء التجفيف والوزن

تلوث الراسب:

يتلوث الراسب أثناء التحليل الوزني بسبب ترسيب مواد غريبة مع الراسب المطلوب تحليله وذلك عندما يكون ثابت حاصل ذوبان رواسب المواد الغريبة مساوياً تقريباً لثابت حاصل ذوبان الراسب المطلوب تحليله. يحدث تلوث للرواسب المطلوب تحليلها بسبب وجود شوائب معها نتيجة للترسيب المشارك أو للترسيب اللاحق.

الترسيب المشارك:

يعد الترسيب المشارك مشكلة معقدة في التحليل الوزني حيث يتضمن جميع التلوثات التي تحدث خلال تكوين الراسب المطلوب تحليله.

يمكن توضيح بعض ميكانيكيات تلوث الراسب الناتج من الترسيب المشارك بالشكل التالي:

1- الترسيب الحقيقي:

ترتفع ذوبانية المادة الملوثة عند تكوين الراسب الرئيسي المطلوب تحليله وبذلك تختلف بلورات الراسب الرئيسي عن بلورات المادة الملوثة بتركيبها الهندسي ولهذا يتكون خليط ذو نوعين من البلورات. لا يمكن تقليل التلوث الحاصل من الترسيب الحقيقي بواسطة الهضم أو الغسل ولا يمكن الاستعانة بعملية إعادة الترسيب لتقليل هذا النوع من التلوث اذ لا يمكن إذابة المواد الملوثة بشكل كامل. ولمنع حدوث هذا التلوث يمكن استعمال طرق فصل ملائمة قبل البدء بالترسيب.

2- الاحتواء:

عندما يتكون الراسب بطريقة ما تنمو بلوراته حول جزء من المحلول الاصلي يؤدي ذلك لاحتواء الراسب على شوائب ذائبة داخل البلورات. يمكن ان تعمل عملية التعمير على تقليل حدوث هذا النوع من التلوث حيث يؤدي التعمير إلى تكوين بلورات متكاملة الشكل.

3- الامتزاز:

أن ظاهرة الامتزاز هي أحد المشاكل التي تسبب حدوث تلوث على سطح بلورات الراسب. ويحدث ذلك في الغالب عند إضافة وفرة من ايونات مشتركة في المحلول خلال وبعد الترسيب لتحسين ذوبانية الراسب بحيث تكون ملائمة في البناء البلوري له. وبذلك تتكون طبقتين ممتزتين وهي التي تسبب حدوث تلوث للراسب. يمكن إتباع وسائل عديدة لغرض تقليل حدوث تلوث الرواسب نتيجة للامتزاز منها: الترسيب من محاليل ساخنة، الترسيب من محاليل مخففة، هضم الراسب وغسل الراسب وإعادة الترسيب.

الترسيب اللاحق:

يحدث التلوث بالترسيب اللاحق إذ تترسب المواد الملوثة بعد إكمال الترسيب الرئيسي (أي بعد تكون الراسب الرئيسي المطلوب تحليله). يزداد التلوث بالترسيب اللاحق كمياً مع الزمن وتزداد سرعة التلوث بالترسيب اللاحق في درجات حرارية عالية.

لغرض تقليل حدوث التلوث بالترسيب اللاحق يمكن إجراء ما يلي:

ترشيح الراسب بسرعة بعد اكمال الترسيب أو فصل الملوثات المحتملة قبل إجراء عملية الترسيب أو حجب الملوثات وهي في المحلول. ويمكن استخدام الترسيب اللاحق في حالة المحاولة لفصل ايونين بعضهما عن بعض اعتمادا على الاختلاف في سرعة تكوين راسبيهما. على سبيل المثال يمكن فصل ايون النحاس من ايون الخارصين على هيئة كبريتيدات إذ يترسب كبريتيد النحاس مباشرة وبذلك يمكن فصله بسرعة بالترشيح ويترسب بعدئذ كبريتيد الخارصين ببطء كما يمكن فصل ايون الكالسيوم عند ايون المغنسيوم إذ يترسب اوكزالات الكالسيوم قبل اوكزالات المغنيسيوم ويفصل بالترشيح أولا ثم تترسب اوكزالات المغنيسيوم الموجودة في الراشح بعد فترة زمنية معينة.

ان من اهم الفروقات بين الترسيب اللاحق والترسيب المشارك:

1. يحدث التلوث بالترسيب اللاحق بعد تكوين الراسب.
2. يزداد التلوث بالترسيب اللاحق مع الزمن.
3. تزداد سرعة الترسيب اللاحق عند درجات الحرارة العالية.
4. من المحتمل ان يبلغ التلوث في الترسيب اللاحق % 50 من وزن الراسب المطلوب تحليله ويعتمد ذلك على كمية الشوائب الموجودة.

الترسيب من محلول متجانس:

يضاف عادة محلول العامل المرسب ببطء إلى محلول مخفف وساخن من المادة المطلوب ترسيبها وتحليلها فعندما تتلامس أول قطرة من محلول العامل المرسب مع سطح النموذج يؤدي ذلك إلى حدوث تركيز عال نسبياً في مكان ما في المحلول ويحصل بذلك ما يسمى بدرجة فوق الاشباع الموضعية ويؤدي ذلك إلى تكوين عدد كبير من البلورات الأولية ذات الحجم الصغير ينتج عنه تكوين راسب بلوري ناعم أو راسب غير متبلور ما لم يرج الخليط بالتحريك.

يستخدم الترسيب من محلول متجانس للتغلب على هذه المشكلة ففي هذا النوع من الترسيب ينتج العامل المرسب ببطء وبانتظام وبشكل متجانس في المحلول من تفاعل كيميائي معين يحدث في المحلول إما عن طريق تحلل مائي لمادة ما أو من تفاعل مادتين.

محاسن ومساوئ الترسيب المتجانس:

أ - محاسن الترسيب المتجانس

1- تترسب البلورات ببطء وبذلك تكون كبيرة الحجم ومنتظمة الشكل.

2- إن كبر حجم البلورات يجعلها سهلة الترشيح والغسل.

3- إن الراسب المتكونة يسهل تجفيفه الى الوزن الثابت.

4- الراسب المتكون يكون خاليا من الشوائب السطحية والداخلية.

5- إن نقاوة الراسب وكبر حجم بلوراته جعلت بالإمكان حرقه بدرجات حرارة اقل مقارنة بالراسب المتكون بالطرق الاعتيادية.

ب - مساوئ الترسيب المتجانس

1. يبدأ الترسيب عادة على جدران الإناء أو أعلى قضيب التحريك وهذا يسبب صعوبة إزالة الراسب.
2. الترسيب في المحاليل المتجانسة يتطلب وقتا أطول مما في الطرق الاعتيادية.
3. إن استعمال المذيبات العضوية او المرسبات تجعل هذه الطريقة عالية الكلفة مقارنة بالطرق الاعتيادية.

ظروف الترسيب والتحليل:

يمكن توضيح القواعد العامة للظروف المثالية اللازمة للترسيب المستخدم في التحليل الوزني بالشكل التالي:

1- يجب أن يجري الترسيب في محاليل مخففة مما يؤدي إلى تقليل الخطأ الناتج من الترسيب المشارك.

2- يجب مزج المحلول عن طريق الرج الثابت مما يساعد على نمو البلورات الكبيرة المنتظمة. وللتأكد من اكتمال الترسيب يجب إضافة كمية فائضة من العامل المرسب.

3- يجب أن يجري الترسيب في محاليل ساخنة حيث يتكون راسب مستقر من درجة حرارة عالية علما أن هذا لا يكون صحيحا في حالة العديد من العوامل المرسب العضوية.

4- يجب أن يتم هضم الراسب البلوري لفترة طويلة في حمام بخاري لتجنب مشكلة الترسيب المشارك.

5- يجب أن يغسل الراسب بمحاليل مخففة علما أن الماء لوحده يسبب تبعثرا للراسب.

6- لتجنب مشاكل الترسيب المشارك والترسيب اللاحق ينصح بإجراء عملية إعادة الترسيب.

ذوبانية الرواسب:

ان عملية الذوبان او الاذابة هي عملية اختفاء ذرات او جزيئات او ايونات المادة المذابة solute بين ذرات او جزيئات المادة المذيبة solvent

اما قابلية الذوبان فتعرف على انها كمية المادة المذابة التي تذوب في حجم او وزن معين من المذيب بدرجة حرارة معينة.

ان ذوبانية الرواسب المستخدمة في التحليل الكمي الوزني يجب ان تكون على اقل ما يمكن، كي لا تؤدي الى حصول خسارة ملموسة في كمية الراسب.

ومن المعلوم ان العملية النهائية في التحليل الكمي الوزني هي عملية الوزن، وحساسية الموازين التحليلية الاعتيادية هي عادة في حدود 0.1 ملغم وعلى هذا فالخطأ الناتج بسبب الذوبانية ينبغي ان لا يتجاوز 0.05 ملغم.

وبما ان الترسيب يجري عادة في حدود 500 مل (بضمنها محلول الغسيل) فالخطأ الناجم عن الذوبانية ينبغي ان لا يتجاوز 0.05 ملغم لكل 500 مل أو 0.1 ملغم/لتر او ما يساوي 10^{-4} غم/لتر فلو فرضنا ان الوزن الجزيئي للراسب 100 فالذوبانية يجب ان لا تتجاوز $10^{-4}/100 = 10^{-6}$ M

والحقيقة فان ذوبانية مقدارها 10^{-5} مول/لتر للراسب تكون مقبولة، خاصة وان حجم محلول الترسيب والغسل قلما يصل الى 500 مل.

وعلى اي حال فأننا نستخدم في التحليل الكمي الوزني رواسب لها ذوبانية اعلى من هذا الرقم، مثل اوكزالات الكالسيوم 4.5×10^{-5} مول/لتر او كبريتات الرصاص حوالي 10^{-4} مول/لتر كذلك كلوريد الفضة 10^{-5} مول/لتر ولكن من الممكن خفض هذه الذوبانية باستخدام الايون المشترك او الترسيب في محيط غير مائي (مثل ترسيب كبريتات الرصاص في كحول- ماء).

حاصل الاذابة Solubility product (K_{sp})

ان حاصل ضرب التراكيز المولارية لأيونات الجزء الذائب من ملح شحيح الذوبان (ذوبانيته اقل من 0.01مول/لتر) هي كمية ثابتة في درجة حرارة معينة.

هذه الكمية الثابتة تسمى حاصل الاذابة (K_{sp}) ويمكن ايجاد قيمة هذه الكمية بالاستعانة بقانون فعل الكتلة ففي محلول يحتوي على المركب شحيح الذوبان MA تنشأ حالة توازن بين الجزء الصلب من هذا المركب وايوناته كما في المعادلة:

$$MA \rightleftharpoons M^+ + A^-$$

الجزء الصلب الجزء الذائب

وحالة التوازن تخضع لقانون فعل الكتلة

$$K^M = \frac{aM^+ . aA^-}{aMA}$$

اي ان حاصل ضرب فعاليات (a = فعالية) المواد الناتجة مقسومة على حاصل ضرب فعاليات المواد الداخلة تساوي كمية ثابتة (الثابت الثرموديناميكي K^M) وبما ان فعالية الجزء الصلب (aMA) تساوي 1، لذا يمكن كتابة المعادلة بالشكل التالي:

$$K^M = aM^+ . aA^-$$

ويستخدم حاصل الاذابة K_{sp} بدلا عن الثابت K^M عند استبدال الفعاليات بالتراكيز حيث تصبح المعادل:

$K_{sp} = [M^+] [A^-]$

حيث ان الاقواس تعني التراكيز المولارية

ومن الجدير بالذكر ان حاصل الاذابة لايكون كمية ثابتة الا في المحاليل المخففة وبصورة عامة فان حاصل الاذابة للمركب Mm An ينشأ التوازن التالي:

$Mm\ An \rightleftharpoons mM^{n+} + nA^{m-}$

$K_{sp} = [M^{n+}]^m [A^{m-}]^n$

مثال: ماهو حاصل الاذابة لـ Ag_2CrO_4 ؟

$K_{sp} = [Ag^+]^2 [CrO4^{-2}]^1$

الذوبانية أو قابلية الاذابة Solubility:

يجب التمييز بين حاصل الاذابة وهو حاصل ضرب التراكيز المولارية لنواتج تفكك ملح شحيح الذوبان مرفوع كل منها الى عدد مولات ذلك الايون في المركب، وبين الذوبانية او قابلية الاذابة اي مقدار ما يذوب من الملح مقدراً بالغرامات او المولات في حجم معين من المذيب (او في وزن معين من المذيب).

حساب مقدار الذوبانية من حاصل الاذابة:

ان مقدار ما يذوب من كلوريد الفضة مثلا(او اي ملح اخر) يتفكك الى ايوناته الاولية في داخل المحلول اي الى ايونات الفضة وايونات الكلوريد، فلو كان مقدار ذوبانية كلوريد الفضة هو Xمول/لتر فان هذا المقدار الذائب من الملح سيتفكك الى X مول من ايونات الفضة و X مول من ايونات الكلوريد وعلى هذا فان الذوبانية X = مول/لتر=$[Ag^+]$ = $[Cl^-]$، اذ يمكن اعادة كتابة معادلة حاصل الاذابة كما يلي:

$K_{sp} = X^2 = [Ag^+]^2 = [Cl^-]^2$

$10^{-10} = [Cl^-]^2 = [Ag^+]^2 = X^2$

$X = (10^{-10})^{1/2}$, $X = 10^{-5}$ M

واذا اريد حسابها بـ غم/لتر فيضرب هذا الرقم بوزن الصيغة, فذوبانية كلوريد الفضة $10^{-5} \times 143.5$ غم /لتر.

مثال:

احسب ذوبانية يودات الباريوم $Ba(IO_3)_2$ في لتر من الماء اذا علمت ان حاصل اذابتها 1.57×10^{-9}

الحل:

M=1 , n=2

$K_{sp} = [Ba^{+2}] [IO_3]^2$

$Ba(IO_3)_2 \rightleftharpoons Ba^{+2} + 2IO_3^-$

X مول X مول 2X مول

حيث X = الذوبانية

وعند التعويض

$K_{sp} = 1.57 \times 10^{-9} = (X) (2X)^2$

$4X^3 = 1.57 \times 10^{-9}$

$X^3 = 1.57 \times 10^{-9} / 4$

$X = 7.3 \times 10^{-4}$ M

وبما ان الوزن الجزيئي ليودات الباريوم 487 غم/ مول

$= 7.3 \times 10^{-4} \times 487 = 0.3555$ g/L $= 355.5$ mg/L

مثال: كم ملغم من يودات الباريوم تذوب في 150 مل من الماء؟

الحل:

وزن الصيغة ليودات الباريوم = 487 غم/مول والذوبانية له من المثال السابق 7.3×10^{-4} مول/ لتر

اذن مايذوب منها في 150 مل من الماء = $7.3 \times 10^{-4} \times 487 \times 150 / 1000$

= 0.0444 غم او 44.4 ملغم

جامعة المثنى **بسم الله الرحمن الرحيم** **المادة : تحليلية وزنية**

كلية التربية الأساسية **الفصل الدراسي: الثاني**

قسم العلوم **المرحلة: الثانية / كيمياء**

نوع الدراسة: الصباحية والمسائية

تدريسي المادة: ا.م.د احمد عبد الرزاق هادي

الواجب اليومي والاسبوعي للمحاضرة الثالثة

أولاً: الواجب اليومي (بعد المحاضرة مباشرة)

أولاً: الواجب اليومي (بعد المحاضرة)

- عرّف كل من: الذوبانية، حاصل الإذابة، والتركيز المولاري في الأنظمة غير المتجانسة .
- اكتب المعادلة العامة لحاصل الإذابة لمركب أيوني بسيط من النوع AB و A_2B.
- وضّح العلاقة بين الذوبانية (S) وحاصل الإذابة .(Ksp)
- علّل: لماذا تعتبر بعض الرواسب غير قابلة للذوبان عملياً رغم وجود ذوبانية لها؟
- ما المقصود بحالة الاتزان بين الطور الصلب والمحلول المشبع؟
- اذكر مثالاً على راسب قليل الذوبان مستخدم في التحليل الوزني .

ثانياً: الواجب الأسبوعي

- إعداد ملخص علمي (صفحة إلى صفحتين) يوضح :
  - مفهوم الذوبانية وحاصل الإذابة
  - العلاقة الرياضية بين S و Ksp
  - أهمية هذه المفاهيم في التحليل الوزني

التكوين البلوري للراسب

من الصفات الاساسية للرواسب المستخدمة في التحليل الوزني هو تكوينها البلوري وحجم دقائقه فكلما كانت بلورات الراسب كبيرة كلما كانت عملية ترشيحه سهلة وسريعة وفقدان الوزن اثناء الترشيح الى اقل ما يمكن. كذلك الذوبانية تكون اقل في حالة الدقائق الاكبر وايضا ان الرواسب البلورية اقل عرضة للتلوث من الرواسب الفردية.

هناك عدة عوامل تؤثر على حجم دقائق الراسب المتكون منها:

1- درجة الحرارة
2- سرعة المزج للكواشف المستخدمة في عملية الترسيب.
3- تركيز الكواشف
4- ذوبانية او مقدار ذوبانية الراسب في محيط التفاعل

يتكون الراسب نتيجة تكون جسيمات صغيرة جدا (1- 100) نانومتر تسمى النوى. ثم تنمو هذه النوى الى جسيمات كبيرة. وان هذه النوى لا تظهر مباشرة بعد إضافة العامل المرسب الى محلول النموذج بل يلاحظ في معظم الاحيان أن هنالك فترة زمنية تسمى **بفترة التخليق Induction period** (وهي الفترة الزمنية الواقعة بين بداية مزج او إضافة الكاشف المرسب وحتى ظهور الراسب بشكل مرئي وهذه الفترة يمتد بين بضع ثواني الى عدة دقائق) ويعتمد طول هذه الفترة على عدة عوامل:

1- طبيعة الراسب المتكون: (فمثلا يظهر الراسب كلوريد الفضة في ثواني اما راسب كبرتيات الباريوم فيحتاج الى عدة دقائق تحت نفس الظروف الترسيب)
2- ظاهرة فوق الاشباع: تسمى حالة او درجة فوق الاشباع النسبي (Relative super saturation)

$$R = Rss$$

S = قابلية الذوبان (الذوبانية).

Q = التركيز المولاري للمذاب المطلوب ترسيبه

$$R = (Q-S)\backslash S$$

إن عملية نمو البلورات لتكوين الراسب يعتمد على:

1- قابلية ذوبان الراسب
2- ظروف الترسيب

فعندما تكون قابلية الذوبان غير قليلة جدا يتكون عدد قليل من النوى الجديدة ويستهلك معظم العامل المرسب في نمو هذه النوى الموجودة وعليه يتكون راسب بلوري يحتوي على بلورات كبيرة وتكون نسبيا نقية.

وعندما تكون قابلية ذوبان الراسب قليلة جدا يتكون عدد كبير من النوى خلال العملية وان الراسب المتكون يكون راسبا بلوريا ناعما أو حتى راسبا غير متبلور.

ظروف الترسيب Conditions for Precipitation

حتى يكون الراسب مفضلا يجب ان تكون بلوراته كبيرة الحجم حتى يسهل غسله وترشيحه. وتعتبر درجة فوق الاشباع النسبي للمحلول مهمة جدا ويمكن أن تمثل بهذه العلاقة:

معادلة فون فايمرن Von weimern $\mathbf{R = (Q-S)\backslash S}$

فهنا عندما يكون حاصل ذوبان الراسب قليل ستكون S قليلة ايضا عندها سيتكون الراسب من محاليل مركزه نسبيا أي انه Q عالية ولهذا ستكون درجة فوق الاشباع النسبي عالية وفي هذه الحالة يتكون عدد كبير من النوى تتجمع بسرعة مكونة راسب بلوري ناعم او راسب غير بلوري, ولكن عندما تكون قيمة Q قليلة وقيمة S عالية عندها يتكون راسب ذو عدد قليل من النوى وتكون بلوراته كبيرة الحجم.

من العوامل الأخرى التي تعطي حجم دقائق كبير هو سرعة الترسيب التي لها علاقة بدرجة فوق الإشباع أيضا فكلما كانت الإضافة بطيئة بالنسبة للمحلول المرسب كلما كانت قيمة (Q-S) واطئة وهذا يعطي درجة فوق إشباع قليلة. أما عندما تكون الإضافة سريعة تكون قيمة (Q-S) ودرجة فوق الإشباع عالية وهذا بسبب تكوينه راسب بلوري ناعم , وللحفاظ على قيمة (Q-S) قليلة يجب استخدام محاليل مخففة, وكذلك فان التسخين يزيد من الذوبانية وكذلك المزج الجيد وتحميض محاليل الترسيب يعمل على تجنب تكوين درجة فوق الإشباع الموضعية.

مراحل تكوين الراسب

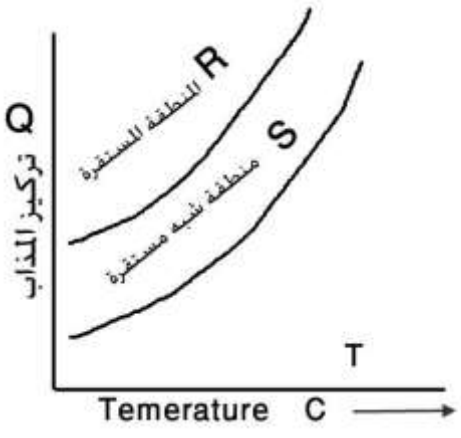
بشكل عام ان الترسيب يحصل على مرحلتين رئيستين هما:

[1] مرحلة تكوين النوى:-

في هذه المرحلة تجتمع الايونات وتحدث عملية تسمى " التنوي " وهي العملية التي تجتمع فيها الحد الادنى من الايونات والجزيئات لتكوين طور جديد(صلب) وهذه العملية اما ان تكون غير متجانسة حيث تحصل تجمعات على الدقيقة الشائبة صغيرة من مادة غريبة متواجدة في المحلول " دقيقة غبار مثلا " او تنوي متجانس تلقائي حيث تتكون النوى عن طريق ترتيب عدد من الايونات او الجزيئات بطريقة هندسية مناسبة.

س/ ماهو الفرق بين التنوي المتجانس Homogeneous التنوي غير المتجانس Hetrogeneuos وحالة فوق الاشباع النسبي؟

1. ان معدل تكوين النوية يزداد اسيا مع حالة فوق الاشباع النسبي
2. ان سرعة تكوين النوى المتجانس يعتمد على حالة فوق الاشباع النسبي ويحصل في المنطقة شبه المستقرة.
3. ان سرعة تكوين النوى غير المتجانس لا يعتمد كثيرا على حالة فوق الاشباع النسبي ويحصل في المنطقة المستقرة.



(هذا الشكل للاطلاع)

س/ احسب قيمة Rss حسب معادلة (فايمرن) بشكل تقريبي بين ايهما اكبر حجما بالنسبة لبورات الراسب على اعتبار بقية العوامل ثابتة

الرواسب	Q	ksp
1-$pbso_4$	1×10^{-2}	2×10^{-8}
2- $pbso_4$	1×10^{-3}	2×10^{-8}
3- $pbso_4$	1×10^{-5}	2×10^{-8}

$$Rss = \frac{Q - S}{S}$$

$$1 - Ksp = [\overset{2+}{pb}][\overset{=}{So_4}] \Longrightarrow 2\times10^{-8} = S^2 \Longrightarrow S = 1.4\times10^{-4}$$

$$Rss = \frac{1\times10^{-2} - 1.4\times10^{-4}}{1.4\times10^{-4}} = 70.4$$

$$2 - Rss = \frac{1\times10^{-3} - 1.4\times10^{-4}}{1\times4\times10^{-4}} = 61.4$$

$$3 - Rss = \frac{1\times10^{-5} - 1.4\times10^{-4}}{1\times4\times10^{-4}} = -0.928$$

[2] عملية نمو الدقائق او البلورات:-

ان العملية الثانية التي تحصل عند الترسيب هو النمو فوق النواة المتكونة لغرض تكوين دقائق اكبر في هذه الحالة فان شبكة من الايونات الموجبة والسالبة سوف يتجمع على النواة. ان سرعة النمو هذه تعتمد على المساحة السطحية لتجمع هذه الايونات (الموجبة والسالبة) على درجة فوق الاشباع النسبي

$$\text{Rate of growth} = k_1\left(\frac{Q-S}{S}\right)$$

س/ متى يكون الراسب ذو دقائق كبيرة وبلورية ومتى يكون الراسب ذو دقائق صغيرة وكيف يمكن الحصول على راسب بلوري ذي دقائق كبيرة وما علاقة ذلك بدرجة فوق الاشباع النسبي؟

1. عندما تكون قيمة S قليلة R عالية تؤدي الى تكون عدد كبير من النوى وتتجمع بسرعة لتكوين راسب ناعم (ذو دقائق صغيرة).
2. اذا بقيت قيمة R منخفضة فالنمو على النوى الموجود سيكون اسرع وبما ان عدد النوى في هذه الحالة قليلا فسيكون راسب ذو دقائق كبيرة.

لغرض الحفاظ على (Q-S)\S على اصغر ما يمكن فيجب جعل Q صغيرة عند طريق استخدام محاليل مخففة, كذلك يمكن جعل R على اقل مايمكن عند زيادة الذوبانية S ويمكن زيادة الذوبانية عن طريق التسخين او تغير حامضية المحلول مع التحريك المستمر.

س :-احسب قيمة $\frac{Q-S}{S}$ عند ترسيب كلوريد الفضة

أ - من تفاعل 0.05 ml مل من محلول 0.1 M نترات الفضة مع 100 ml من محلول 0.1 M NaCl ؟

ب- 0.05 مل من محلول 0.1 M كلوريد الباريوم مع 100 ml من 0.1 M Na2So4 علما ان اذابة كلوريد الفضة تساوي حاصل اذابة كبرتات الباريوم 10^{-10}

الحل:- لغرض ايجاد Q التركيز الاني لكل من ايونات الفضة وايونات الباريوم عند بدء عملية الترسيب فإن :

$$\leftarrow 100 \times Q = 0.05 \times 0.1$$

$$Q = \frac{0.05 \times 0.1}{100} = 5 \times 10^{-5} M$$

و ان ذوبانية كلوريد الفضة = S حيث

$$S = [Ag^+] = \frac{1 \times 10^{-10}}{[Cl^-]} = \frac{1 \times 10^{-10}}{0.1} = 1 \times 10^{-9} M$$

وهذه هي ذوبانية الدقائق الصغيرة و الكبيرة لكلوريد الفضة

$$\therefore \frac{Q-S}{S} = \frac{5\times10^{-5} - 10^{-9}}{10^{-9}}$$

$$= (5\times10^{+4} - 1) \rightarrow \cong 49.9\times10^{+3}$$

ب- ذوبانية الدقائق الكبيرة لكبريتات الباريوم هي 10^{-9} M ولكن ذوبانية الدقائق الصغيرة هي اكبر بألف مرة أي ان

S للدقائق الصغيرة $= 10^{-9}\times1000 = 10^{-6}$

$$\frac{Q-S}{S} = \frac{5\times10^{-5} - 10^{-6}}{10^{-6}} = \frac{(5\times10-1)10^{-6}}{10^{-6}} = \frac{Q-S}{S} = 49$$

ان هذه الاختلاف في قيمة $\frac{Q-S}{S}$ يعني ان عدد النوى المتوقع حصولها عند ترسيب كلوريد الفضة هو اكبر بكثير من النوى المتوقع حصولها عند ترسبب كبريتات الباريوم لان من المعتقد ان عدد النوى تتناسب اسياً مع حالة فوق الاشباع النسبية أي ان:

$Rate\ of\ nucleation =$ $k_1 (\frac{Q-S}{S})^n$ $n = 4$

والنتيجة هو ان بلورات كبريتات الباريوم ستكون اكبر من دقائق كلوريد الفضة حيث ان معدل النمو البلوري

$$Rate\ of\ growth = k_2 \frac{Q-S}{S}$$

وk_2 تكون عادة اكبر من K_1 وعليه فعند تكون حالة فوق الاشباع النسبي قليلة يكون الراسب هو السائد.

جامعة المثنى **بسم الله الرحمن الرحيم** **المادة : تحليلية وزنية**

كلية التربية الأساسية **الفصل الدراسي: الثاني**

قسم العلوم **المرحلة: الثانية / كيمياء**

نوع الدراسة: الصباحية والمسائية

تدريسي المادة: ا.م.د احمد عبد الرزاق هادي

الواجب اليومي والاسبوعي للمحاضرة الرابعة

أولاً: الواجب اليومي (بعد المحاضرة)

- عرّف الذوبانية واذكر أهم العوامل التي تؤثر عليها .
- كيف تؤثر درجة الحرارة على ذوبانية الرواسب؟ مع توضيح السبب العلمي .
- ما المقصود بتأثير الأيون المشترك؟ وكيف يقلل من الذوبانية؟
- علّل: تقل ذوبانية بعض الرواسب عند إضافة كاشف الترسيب بزيادة التركيز .
- اذكر مثالاً يوضح تأثير pH على ذوبانية راسب معين .
- ما العلاقة بين قوة الإلكتروليت في المحلول وذوبانية الراسب؟

ثانياً: الواجب الأسبوعي

- **إعداد ملخص علمي (صفحة إلى صفحتين) يوضح :**
  - العوامل الفيزيائية والكيميائية المؤثرة في الذوبانية
  - دور الأيون المشترك في تقليل الذوبانية
  - تأثير درجة الحرارة و pHعلى الاتزان الذوباني

السيطرة على حجم البلورة Control of crystal size

من الضروري جدا ان يتمكن المحلل من السيطرة الجزيئة على حجم بلورة الراسب عند التحليل حيث ان الراسب الاقل ذوبانا بشكل عام تكون بلوراته صغيرة الحجم عند عملية الترسيب الاعتيادية ولكن المفضل هو زيادة حجم البلورات اثناء عملية التحليل وان هذه الزيادة في حجم البلورات تكون نتيجة العوامل التالية:

1- اضافة العامل المرسب ببطء مع التحريك المستمر: حيث يعمل على تقليل عدد جسيمات الراسب الاولية الى اقل ما يمكن حيث تكون قيمة RSS قليلة وكلما كان عدد البلورات الاولية قليلا كما ازداد ميل هذه البلورات الى النمو الى أكبر ما يمكن.
2- ضبط الاس الهيدروجيني للمحلول: من اجل جعل معظم الرواسب والملوثات اكثر ذوبانا لابد من ان تبدا عملية الترسيب باقل ما يمكن من الـ pHعندها يمكن رفع الـ pH للمحلول ببطء والسماح لجسيمات الراسب بالنمو البطيء وبذلك تصل البلورات الى اكبر حجم من خلال هذا النمو البطيء للبلورات.
3- الترسيب من محاليل ساخنة: ان الترسيب من محاليل ساخنة يجعل ذوبانية معظم الاملاح أكبر من ذوبانيتها في المحاليل الباردة وهذا يجعل الراسب أكثر ذوبانا وبذلك تميل بلوراته للنمو الى احجام كبيرة. اما في المحاليل الباردة فان البلورات تميل عند التبريد الى النمو عن طريق تكثيف الايونات على سطوحها وكذلك عن طريق اندماج البلورات الصغيرة معا الى كتل كبيرة وهذا يسبب تلويث الراسب.

الحالة الغروية Colloidal suspension

في كثير من الرواسب وخصوصا عند عدم اتباع الطرق الصحيحة في الترسيب او لطبيعة الراسب نفسه، تبقى دقائق الراسب معلقة في المحلول، ولا تتكتل بفعل الجاذبية الارضية بحيث ان دقائق الراسب لا تظهر للعين المجردة ولكن عند امرار حزمة ضوئية الى داخل المحلول والنظر اليه بصورة عمودية على اتجاه سير الاشعة فمن الممكن مشاهدة تبعثر خطوط الاشعة الضوئية بسبب انعكاسها على سطح الدقائق المعلقة في المحلول.

ظاهرة تيندال Tyndall effect:- عملية تبعثر خطوط الاشعة الضوئية المارة خلال محلول يحتوي على دقائق مترسبة لا ترى بالعين المجردة. وهي خاصة بالمحاليل الغروية دون المحاليل الحقيقية حيث ان دقائق المحلول الحقيقي صغيرة لا تسمح بحصول هذه الظاهرة. ان حجم الدقيقة الغروية يتراوح بين 10^{-7} و 10^{-4} سم اما دقائق المحلول الحقيقي (10^{-8} سم) لذلك فان الدقائق الغروية تنفذ من خلال ورقة الترشيح وتسلك سلوكا مشابها للمحاليل الحقيقية وتختلف عن المحاليل الحقيقية بالنقاط التالية:

1. تتصف بتأثير تيندال
2. حجم دقائقها 10^{-4} – 10^{-7} سم.
3. تنفذ من بعض انواع اوراق الترشيح (ان ورقة الترشيح تعيق الدقائق بحدود 10^{-3} الى 10^{-2} سم).
4. لها مساحة سطحية كبيرة مقارنة مع كتلتها.
5. تتصف بالحركة البراونية بسبب الاصطدامات السريعة والمستمرة بين هذه الدقائق ودقائق المذيب.
6. تكون دقائق العالق الغروي مشحونة بشحنة كهربائية ثابتة او متغيرة.

ان الكثير من الصفات الخاصة بالمحاليل الغروية او شبه الغروية سببه المساحة السطحية الكبيرة التي تزداد بنقصان حجم او قطر الدقيقة وان ابرز خاصية للسطوح الكبيرة هو قابليتها العالية على الامتزاز والتي تسبب التصاق او ارتباط الايونات او الجزيئات على سطح المادة الصلبة.

تكتل (تخثر) العالق الغروي

يتخثر العالق الغروي عند تقليل قوى التنافر الموجودة بين جسيماته وعندها تقترب هذه الجسيمات من بعضها الى مسافة تسمح لها بالالتصاق ويتم ذلك بتسخين المحلول الغروي والعالق وإضافة الكتروليتات خاملة كما في حالة راسب كلوريد الفضة حيث يستقر الراسب بسهولة ولكن تكون عملية تخثرها (المحاليل الغروية) صعبة جدا في بعض هيدروكسيدات الفلزات لذلك تترسب هذه المحاليل (هيدروكسيد الفلزات) من محاليل مركزة حيث يمكن الحصول على رواسب أكثر تجمعا. ويمكن أن نبين تأثير بعض العوامل على التخثر

أ- زيادة درجة حرارة المحلول

إن نقص عدد الايونات الكلية الممتزة وكذلك شحنة الطبقة المزدوجة سببه زيادة درجة حرارة المحلول وقد أثبتت التجارب العملية ان التسخين لفترة قصيرة مع الرج المستمر للمحلول يكون كافيا لتخثر أنواع عديدة من جسيمات العالق الغروي.

ب- إضافة مادة غروية

إن الالكتروليتات المختلفة لها تأثيرات مختلفة على عملية تخثر جسيمات العالق الغروي حيث أن إضافة الالكتروليتات وامتزاز ايوناتها تجعل الطبقة المعاكسة تضغط بقوة باتجاه الأيونات الممتزة الابتدائية وتسبب تقليل الشحنة الفعالة في الطبقة المزدوجة مما يساعد على التصاق الجسيمات ببعضها. وان عملية إزالة أو تقليل الشحنة من جسيمات الراسب الغروي ونموها الى حجم أكثر تدعى بعملية التخثر أو التجميع والراسب المتكون بهذه الطريقة يكون على نوعين:

1- المستحلبات Emulsions:

وهي رواسب تحوي كميات كبيرة نسبيا من الماء في الفجوات التي تكونت اثناء عملية التكتل. ويتميز الراسب بانه ذو طبيعة جيلاتينية لزجة يطلق عليها اسم الهلام (الجل Gel). وأفضل الامثلة هو ترسب الالمنيوم والحديد على شكل هيدروكسيدات وتمتاز هذه الرواسب بميلها الشديد للماءHydrophilic , لذا تسمى في بعض الاحيان بالأكاسيد المائية, لذا لا تصلح للوزن مباشرة وانما تحرق الى الاوكسيد اللامائي.

2- الصولات Sols:

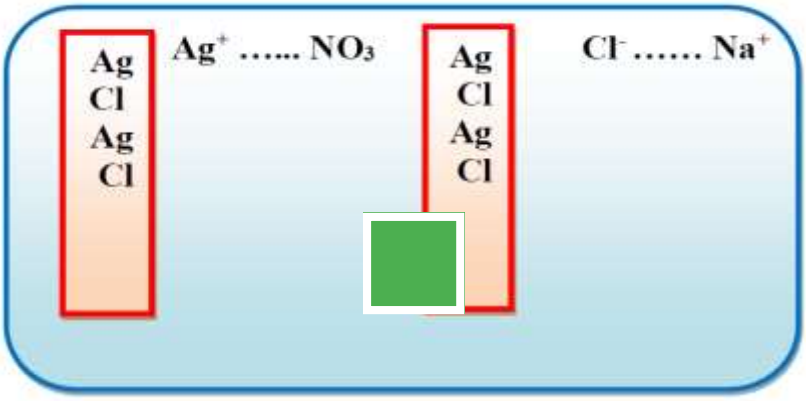
تحتوي هذه الرواسب كميات قليلة من الماء مثل راسب كلوريد الفضة AgCl وراسب كبريتيد النحاس CuS ويكفي تسخين راسب AgCl الى 110 درجة مئوية ليفقد هذا الماء. والرواسب الناتجة تكون غير متميئة, وهذه الرواسب غير ميالة للماء Hydrophobic.

عملية التخثر Coagulation

هي عملية تسخين المحاليل الغروية وإضافة مادة الكتروليتية خاملة لها وذلك لغرض تجميع الدقائق الصغيرة للراسب مع بعضها والحصول على دقائق أكبر

التبعثر Peptization

إن عملية التبعثر هي عكس عملية تخثر الراسب وهي العملية التي يتم فيها تكسر الجسيمات الكبيرة والتي تكون سهلة الترشيح الى جسيمات صغيرة صعبة الترشيح وتحدث عملية التبعثر عادة في الرواسب الغروية عند استعمال ظروف معاكسة لعميلة تخثر الراسب او عند غسل الراسب بماء أو محلول الكتروليتي غير مناسب مثلا ان راسب كلوريد الفضة يتبعثر عند غسله بالماء وذلك لان سطح جسيمات كلوريد الفضة يحاط بطبقتين من ايونات ممتزة الطبقة الاولى الايون الخارجي لها هو ايون النترات NO_3^- والطبقة الثانية الايون الخارجي لها هو ايون الصوديوم Na^+



فعند غسل الراسب بماء مقطر فان الايونات السالبة والتي هي الكلورايد والنترات سوف تزال من فوق سطح الراسب اكثر من الايون الموجب (الفضة) وتحمل جسيمات كلوريد الفضة شحنة موجبة وهذه الشحنات تتنافر مع بعضها وتتبعثر او تتفرق ولهذا السبب يغسل راسب AgCl بمحلول مخفف من حامض النتريك الذي يقوم بتجهيز عدد كافٍ من الايونات الموجبة والسالبة ويصبح بذلك عدد الايونات السالبة مساويا لعدد الايونات الموجبة على سطح الجسيمات للراسب وهذا يمنع حدوث عملية التبعثر وعلى اية حال هنالك بعض الخطوات لمنع عملية التبعثر:

1- غسل الراسب بمحلول الكتروليتي مناسب.
2- غسل الراسب بحامض مخفف.
3- غسل الراسب بمحلول ملح الامونيوم.
4- إضافة مادة جيلاتينية.

جامعة المثنى **بسم الله الرحمن الرحيم** **المادة : تحليلية وزنية**

كلية التربية الأساسية **الفصل الدراسي: الثاني**

قسم العلوم **المرحلة: الثانية / كيمياء**

نوع الدراسة: الصباحية والمسائية

تدريسي المادة: ا.م.د احمد عبد الرزاق هادي

الواجب اليومي والاسبوعي للمحاضرة الخامسة

أولاً: الواجب اليومي (بعد المحاضرة)

- عرّف كل من: الفعالية (Activity) ومعامل الفعالية .(Activity Coefficient)
- ما الفرق بين التركيز الفعلي والفعالية في المحاليل الحقيقية؟
- اشرح سبب عدم مثالية المحاليل في التحليل الكيميائي .
- ما المقصود بتأثير الأيون المشترك؟ وكيف يؤثر على الذوبانية؟
- علّل: استخدام الفعالية بدل التركيز في حسابات الاتزان الكيميائي .
- اذكر مثالاً يوضح تأثير زيادة تركيز أيون مشترك على ذوبانية راسب قليل الذوبان .

ثانياً: الواجب الأسبوعي

- إعداد ملخص علمي (صفحة إلى صفحتين) يوضح :
  - مفهوم الفعالية ومعامل الفعالية
  - الفرق بين المحاليل المثالية وغير المثالية
  - علاقة الفعالية بثوابت الاتزان وذوبانية الرواسب

محاليل الغسل

تعتبر عملية غسل الراسب عملية ضرورية للتخلص من الملوثات الكائنة مع المحلول الأم او المرافقة للعامل المرسب. وان غسل الراسب يقلل من كمية الأيونات الممتزة على سطح الراسب لان اضافة دفعات من محلول الغسيل تؤدي الى نشوء توازنات جديدة على حساب توازنات الايونات الملوثة مع الراسب اعتمادا على التوازن الحاصل ما بين الايونات الملوثة مع الراسب والايونات الموجودة في المحلول.

- ان كمية محلول الغسيل يجب ان تكون محددة وزيادتها قد تؤدي الى فقدان كمية من الراسب بسبب الذوبانية بدل من ازالة الايونات الملوثة.
- ان عملية الغسيل تكون مؤثرة في ازالة وتقليل التلوث بالامتزاز السطحي, ولا تأثير له على بقية انواع الملوثات الاخرى.
- يفضل ان لا تملأ ورقة الترشيح بمحلول الغسيل بل يصل الى منتصف ورقة الترشيح كي يتركز الراسب في قاع الورقة.
- الغسل عدة مرات بنفس الكمية من محلول الغسل تكون اكفأ من الغسل لمرة واحدة.
- ولا يستخدم الماء بصورة عامة لغسل الرواسب لأنه يساعد على تبدد الراسب وحصول الحالة الغروية, كما انه يزيد من ذوبانية الراسب, اذا لم يكن هناك ايون مشترك يقلل من ذوبانية الراسب.

هناك عدة انواع من محاليل الغسيل لتنظيف الراسب من الملوثات حسب الدور الذي تقوم فيه:

أ- محاليل تمنع عودة الحالة الغروية للراسب.

ب- محاليل تقلل ذوبانية الراسب.

ج- محاليل تمنع التحلل المائي لأملاح الحوامض والقواعد الضعيفة.

وفيما يلي خلاصة للشروط الواجب توفرها في محاليل الغسيل:

1. لا يعيد الراسب الى الحالة الغروية او شبه الغروية ولا يشتت دقائق الراسب او يقلل حجم الدقائق بل على العكس يساعد على انتظام هذه الدقائق وتبادل الايونات الغريبة التي يصعب ازالتها من الرواسب اثناء الحرق.
2. لا تأثير لها على ذوبانية الراسب وتساعد على ذوبانية المواد الغريبة.
3. لا يكون مركبات متطايرة مع الراسب او سهلة الانحلال او مركبات ذائبة.
4. يجب ان لا يكون لتفاعله مع الشوائب نواتج تؤدي الى تلوث الراسب مرة اخرى.
5. ينبغي ان يكون سهل التطاير في درجات حرارة التجفيف.

العوامل المؤثرة على الذوبانية:

1- تأثير حجم دقائق الراسب
2- تأثير درجة الحرارة
3- طبيعة المادة المذابة
4- طبيعة المادة المذيبة
5- تأثير الأيون المشترك
6- تأثير الملح الغريب (تأثير القوة الايونية)
7- تأثير الدالة الحامضية (pH)
8- تأثير التحلل المائي
9- تأثير تكوين المعقدات
10- تأثير العوامل المؤكسدة والمختزلة

تأثير الأيون المشترك Common ion effect

تنخفض قابلية ذوبان الرواسب شحيحة الذوبان بوجود الأيون المشترك تبعا لقاعدة لي- شاتليه. فعند ترسيب الفضة بأيون الكلوريد تضاف زيادة من ايون الكلوريد وعند ترسيب الكلوريد بإضافة الفضة تضاف زيادة من محلول نترات الفضة. فوجود زيادة من ايون الكلوريد يدفع التوازن للانحراف نحو اليسار حتى تحصل حالة توازن جديدة ويبقى ثابت حاصل الذوبان ثابتا. ويجب ان تكون هذه الزيادة من الايون طفيفة لان الزيادة الكبيرة منه تعمل على اذابة الراسب بتأثير الملح.

مثال/ احسب قابلية ذوبان كلوريد الفضة في لتر من الماء المقطر وفي لتر من محلول 0.01 مولاري من ايون كلوريد علما ان ثابت حاصل الذوبان لكلوريد الفضة 1.1×10^{-10}؟

الحل/

$$AgCl \rightleftharpoons Ag^{+} + Cl^{-}$$

$$X \quad X$$

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

$$1.1\times 10^{-10} = (X)\,(X) \Longrightarrow 1.1\times 10^{-10} = X^2$$

$$X = \sqrt[2]{1.1 \times 10^{-10}} \Longrightarrow X = 10^{-5}\ mol/l$$

اما في محلول 0.01 مولاري من ايون الكلوريد

فان تركيز $[Ag^+] = X$ و تركيز $[Cl^-] = X+0.01$

$1.1\times 10^{-10} = (X)\ (X+0.01)$

تهمل X في القوس لصغرها مقارنة بالتركيز 0.01 مولاري

$1.1\times 10^{-10} = (X)\ (0.01) \Longrightarrow X = 1.1\times 10^{-10} / 0.01 = 1.1\times 10^{-8}$ mol/l

حيث قلت الذوبانية من 1.1×10^{-5} الى 1.1×10^{-8} أي بحدود الف مرة.

مثال / احسب عدد ملغرامات يوديد الفضة التي يمكن اذابتها في 100مل من الماء المقطر. ثم احسب عدد ملغرامات يوديد الفضة الممكن اذابتها في 100مل من محلول 0.1 مولاري من NaI. علما ان ثابت حاصل الذوبان ليوديد الفضة هو 10^{-16}؟

الحل /

$AgI \rightleftharpoons Ag^+ + I^-$

$NaI \longrightarrow Na^+ + I^-$

ايون مشترك

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

$10^{-16} = (X)\ (X) \Longrightarrow 10^{-16} = X^2$

$X = \sqrt[2]{1.1\times 10^{-16}} \Longrightarrow X = 10^{-8}$ mol/l $\times$ 235 gm/mol $= 235\times 10^{-8}$gm/l

الحجم	الوزن
1000	235×10^{-8}
100	X

$X = 100 \times 235\times 10^{-8} / 1000 = 235 \times 10^{-9}$ gm in 100 ml

$235 \times 10^{-9} \times 1000 = 235 \times 10^{-6}$ mg in 100 ml

اما في محلول 0.1 مولاري من NaI

فان تركيز $[Ag^+] = X$ و تركيز $[I^-] = X+0.1$

$10^{-16} = (X)\ (X + 0.1)$

تهمل X في القوس لصغرها مقارنة بالتركيز 0. 1 مولاري

$10^{-16} = (X)\ (0.1)$

$X = 10^{-16} / 0.1 = 10^{-15}$ mol/l × 235 gm/mol = 235×10^{-15}gm/l

الحجم	الوزن
1000	235×10^{-15}
100	X

$X = 100 \times 235\times10^{-15} / 1000 = 235 \times 10^{-16}$ gm in 100 ml

$235 \times 10^{-16} \times 1000 = 235 \times 10^{-13}$ mg in 100 ml

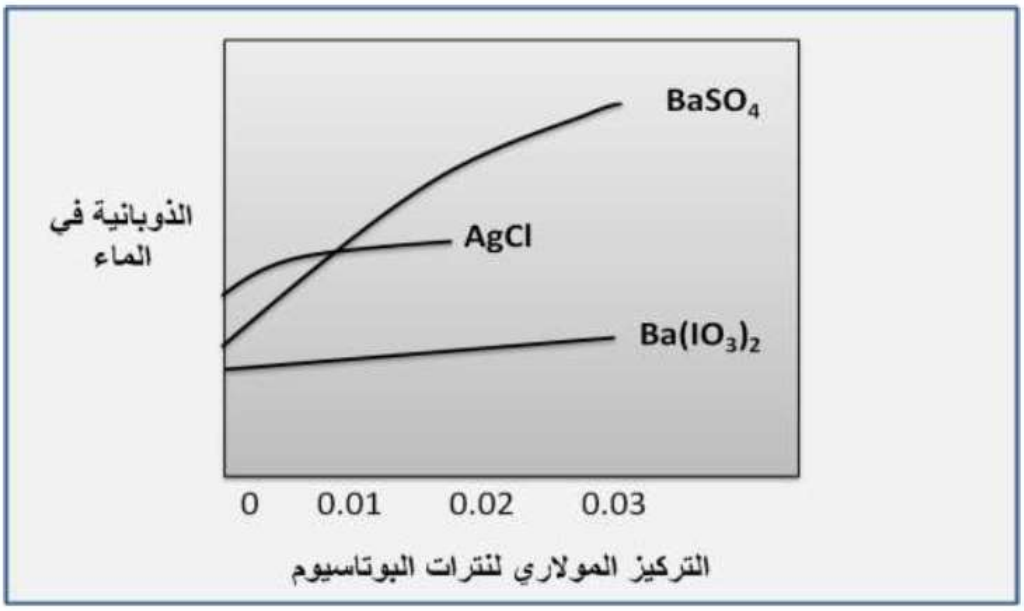
وعندئذ تكون الذوبانية قد انخفضت باكثر من مليون مرة بوجود 0.1 مولاري من يوديد الصوديوم.

س واجب/ احسب ذوبانية $Ba(IO_3)_2$ في محلول 0.02مولاري من KIO_3 علما ان ثابت حاصل الذوبان ل$Ba(IO_3)_2 = 1.57\times10^{-9}$؟

تأثير الملح الغريب Salt Effect

ويقصد به تأثير الالكتروليت الذي لا علاقة لأيوناته بأيونات الراسب او الملح شحيح الذوبان. حيث وجد ان ذوبانية الرواسب تزداد بصورة عامة في المحاليل الالكتروليتية (تحوي ايونات غريبة عما في الماء النقي) والشكل التالي يوضح تأثير ملح نترات البوتاسيوم على ذوبانية كبريتات الباريوم وكلوريد الفضة ويودات الباريوم. حيث نلاحظ ان ذوبانية كبريتات الباريوم تزداد الى الضعف عند زيادة تركيز نترات البوتاسيوم من الصفر الى 0.02 مولاري. بينما يكون التأثير اقل فيما يخص راسب يودات الباريوم وراسب كلوريد

الفضة حيث الزيادة في ذوبانية الراسب حوالي 1.25 مرة بالنسبة ليودات الباريوم و 1.2 مرة بالنسبة لذوبانية كلوريد الفضة.



يظهر تأثير الملح الغريب او الاليكتروليت الغريب على الذوبانية بزيادة جذب ايونات المذاب من قبل ايونات الاليكتروليت المذاب في المحلول. وهذا الجذب يؤدي الى ازاحة او انحراف التوازن الكيميائي نحو تكوين الايونات أي زيادة التأين أي زيادة الذوبانية تعتمد قوة تأثير ايونات الاليكتروليت على شحنات الايونات المساهمة في المحلول. حيث يزداد هذا التأثير بزيادة الشحنات التي تحملها الايونات. كما ان تأثير هذه الايونات يعتمد على تركيزها في المحلول. وتتمثل شحنات الايونات وتراكيزها **بالقوة الايونية Ionic strength** التي يعبر عنها بالقانون التالي:

$$I = 0.5 \sum CiZi^2$$

حيث Ci = تركيز كل ايون في المحلول. Zi= شحنة كل ايون. I = القوة الايونية .

كما يحسب معامل الفعالية من علاقة ديباي – هيكل التالية

$$Log\ f = \frac{-0.5\ Zi^2\ \sqrt[2]{I}}{1 + \sqrt[2]{I}}$$

$$a = f \times c$$

- معامل الفعالية (f) في المحاليل المخففة يقترب من الواحد لذلك الفعالية تكون مساوية للتركيز المولاري.
- معامل الفعالية (f) رقم مجرد من الوحدات.

مثال / احسب ذوبانية يودات الباريوم $Ba(IO_3)_2$ في محلول يحوي (0.033 مولاري) من $MgCl_2$ آخذا بنظر الاعتبار حسابات الفعاليات وقارن النتيجة اذا استعمل التركيز بدل الفعاليات. علما ان ثابت حاصل الذوبان ليودات الباريوم يساوي 1.57×10^{-9}؟

الحل/

١- عند اخذ الفعاليات بنظر الاعتبار

$$a = f \times c$$

a = الفعالية ، c = التركيز ، f = معامل الفعالية

$$Ksp_{Ba(IO3)2} = [Ba^{2+}].\ f_{Ba2+} \times [IO_3^-]^2 .\ (f_{IO3-})^2$$

لذا يجب حساب معمل الفعالية لكل من Ba^{2+} و IO_3^- ويتم كما يلي:

$$MgCl_2 \longrightarrow Mg^{2+} + 2Cl^-$$

0.033 M 0.033 M 2×0.033 M

$$I = 0.5 \sum C_i Z_i^2 \Rightarrow I = 0.5[\ (0.003\times 2^2) + (2\times0.033\times(-1)^2)] = 0.099 = 0.1$$

ان معاملات الفعالية لكل من Ba^{2+} و IO_3^- المقابلة لهذه القوة الايونية والتي تحسب من الجداول فهي:

$f_{Ba2+} = 0.33$, $f_{IO3-} = 0.78$

$$Ba(IO_3)_2 \rightleftharpoons Ba^{2+} + 2\ IO_3^-$$

X X 2X

$$Ksp_{Ba(IO3)2} = [Ba^{2+}].\ f_{Ba2+} \times [IO_3^-]^2 .\ (f_{IO3-})^2$$

$$1.57\times10^{-9} = (X) .\ 0.33 \times (2X)^2 .\ (0.78)^2$$

$$1.57\times10^{-9} = 4X^3 \times 0.2 \Rightarrow 4X^3 = 7.85 \times 10^{-9} \Rightarrow X^3 = 1.955 \times 10^{-9}$$

$X=1.2\times 10^{-3}$ mol/l

٢- عند عدم اخذ الفعالية بنظر الاعتبار

$Ksp\ Ba(IO3)2 = [Ba^{2+}]\ [IO_3^-]^2$

$1.57\times10^{-9} = (X)\ .\ (2X)^2 \Rightarrow 4X^3 = 1.57\times10^{-9} \Rightarrow X^3 = 0.3925\times10^{-9}$

$X = 7.322 \times 10^{-4}$ mol/l

فذوبانية الملح ازدادت عند اخذ الفعالية بنظر الاعتبار بمقدار:

$$\frac{1.2\times 10^{-3}}{7.322 \times 10^{-4}} = 1.7 \text{ مرة}$$

س واجب / رسبت كبريتات الباريوم من محلول يحتوي على 0.012 M NaCl و $BaCl_2$ 0.002 M فما هو تركيز ايون الكبريتات اللازم لتشبع المحلول بمادة كبريتات الباريوم، علما ان ثابت حاصل الذوبان لكبريتات الباريوم = 10^{-10} ؟

جامعة المثنى **بسم الله الرحمن الرحيم** **المادة : تحليلية وزنية**

كلية التربية الأساسية **الفصل الدراسي: الثاني**

قسم العلوم **المرحلة: الثانية / كيمياء**

نوع الدراسة: الصباحية والمسائية

تدريسي المادة: ا.م.د احمد عبد الرزاق هادي

الواجب اليومي والاسبوعي للمحاضرة السادسة

أولاً: الواجب اليومي (بعد المحاضرة)

- عرّف الدالة الحامضية (pH) وبيّن أهميتها في الاتزان الكيميائي .
- كيف يؤثر الوسط الحامضي أو القاعدي على ذوبانية الرواسب؟
- علّل: زيادة الحموضة قد تزيد من ذوبان بعض الرواسب .
- اذكر مثالاً على راسب يتأثر ذوبانه بتغير قيمة pH.
- ما العلاقة بين تركيز أيون H^+ وذوبانية الأملاح قليلة الذوبان؟
- وضّح دور التحكم بـ pH في تحسين دقة التحليل الوزني .

ثانياً: الواجب الأسبوعي

- إعداد ملخص علمي (صفحة إلى صفحتين) يوضح :
  - مفهوم pH وعلاقته بالاتزان الكيميائي
  - تأثير الوسط الحامضي والقاعدي على الذوبانية
  - التطبيقات العملية للتحكم في pH في التحليل الوزني

تأثير الدالة الحامضية pH على قابلية ذوبان الرواسب:

ان عملية ترسيب الراسب تحصل بعد تنظيم الـ pH المناسب لترسيبه فهناك رواسب تقع في وسط حامضي قوي واخرى في وسط حامضي معتدل واخرى في وسط متعادل واخرى في وسط قاعدي معتدل واخرى في وسط قاعدي قوي وهكذا لابد من دراسة الدالة الحامضية المناسبة لترسيب الراسب تحت الاختبار. فذوبانية الهيدروكسيدات تقل بزيادة تركيز الهيدروكسيد في المحلول(اذا لم يتكون الأيون المعقد). وذلك بسبب تأثير الايون المشترك. فمثلا يبدا ترسيب هيدروكسيد المغنيسيوم في pH= 9 ولا يتم ترسيبه الا في pH = 11.

اما رواسب املاح الحوامض الضعيفة مثل الكاربونات والاوكزالات والفوسفات والكرومات والفلوريدات وحتى الكبريتات فتزداد ذوبانيتها بزيادة تركيز ايونات الهيدروجين في المحلول .ويعزى ذلك الى ارتباط ايون الهيدروجين مع الايون السالب الناتج من تأين الملح مؤديا الى تكوين حامض ضعيف التأين فيختل التوازن الكيميائي بين الجزء الصلب والجزء المتأين مؤديا الى اذابة كمية جديدة من المادة الصلبة لتعويض الايونات السالبة التي ارتبطت بأيون الهيدروجين عندئذ نحصل على زيادة في ذوبانية الراسب.

مثال ذلك ذوبانية اوكزالات الكالسيوم في حامض الهيدروكلوريك:

$$CaC_2O_4 \quad \leftrightharpoons \quad Ca^{2+} + C_2O_4^{=}$$

$$HCl \quad \rightarrow \quad Cl^- + H^+$$

$$C_2O_4^{=} + H^+ \quad \rightarrow \quad HC_2O_4^- \qquad \text{قليل التأين}$$

وتختلف الزيادة في الذوبانية باختلاف الرواسب عند اضافة نفس الكمية من الحامض.

ذوبانية $BaCO_3$ > ذوبانية BaC_2O_4 > ذوبانية $BaSO_4$

ان سبب هذا الترتيب يعود الى ثابت التأين للحامض الضعيف المتكون حيث كلما كان ثابت التأين للحامض قليل(حامض ضعيف التأين) كلما زادت الذوبانية.

مثال /احسب ذوبانية $Zn(OH)_2$ في محلول ذي دالة حامضية:

6 = pH -1 9 = pH -2

الحل/

١- في الماء المقطر

$$Zn(OH)_2 \longrightarrow Zn^{2+} + 2\,OH$$

X X 2X

$$Ksp_{Zn(OH)2} = (X) \cdot (2X)^2 \Rightarrow 4X^3 = 2 \times 10^{-17} \Rightarrow X = 1.7 \times 10^{-6}\ M$$

٢- pH =6

$$pH + pOH = 14 \Rightarrow pOH = 14-6 = 8 \Rightarrow [OH] = 10^{-8}$$

$$2 \times 10^{-17} = (X) \cdot (2X + 10^{-8})^2 \Rightarrow$$

X= 3.56 * 10 ^ -10

٣- pH=9

$$pH + pOH = 14 \Rightarrow pOH = 14-9 = 5 \Rightarrow [OH] = 10^{-5}$$

$$2 \times 10^{-17} = (X) \cdot (2X + 10^{-5})^2 \Rightarrow$$ **X= 3.7 * 10 ^ -3**

حيث نلاحظ زيادة الذوبانية في الوسط الحامضي مقارنةً مع الذوبانية في الماء المقطر, كما نلاحظ ان الذوبانية اقل في الوسط القاعدي.

مثال:-

احسب ذوبانية الاملاح التالية في محلول ٠.١ مولاري من حامض الهيدروكلوريك

أ- اوكزالات الباريوم حاصل اذابته ٢.٣ × 10^{-8} وثابت التفكك الثاني لحامض الاوكزاليك هو ٦.١×١٠^-٥.

ب- كاربونات الباريوم حاصل اذابته ٤.٩ ×١٠^-٩ وثابت التفكك الثاني لحامض الكاربونيك هو ٦ × ١٠^-١١

الحل:-

أ- **BaC_2O_4 يحصل التوازن التالي عند اضافة HCl الى اوكزالات الباريوم :-**

$$BaC_2O_4 + H^+ \rightleftharpoons Ba^{+2} + HC_2O_4^-$$

$$HC_2O_4^- \rightleftharpoons H^+ + C_2O_4^{-2}$$

$$K_2 = 6.1 \times 10^{-5} = \frac{[H^+][C_2O_4^{-2}]}{[HC_2O_4^-]} \quad ------(1)$$

ومن معادلة حاصل الاذابة

$$K_{SP} = 2.3 \times 10^{-8} = [Ba^{+2}][C_2O_4^{-2}] \quad ------(2)$$

وبقسمة معادلة رقم ٢ على رقم ١ ينتج

$$\frac{K_{SP}}{K_2} = \frac{2.3 \times 10^{-8}}{6.1 \times 10^{-5}} = \frac{[Ba^{+2}][C_2O_4^{-2}][HC_2O_4^-]}{[H^+][C_2O_4^{-2}]}$$

وبما ان $[H^+]$= ٠.١

$$\therefore \quad 3.77 \times {}^{4-}10 \times 0.1 = [Ba^{+2}][HC_2O_4^-]$$

ولغرض التقريب وتسهيل الحل يمكن اعتبار $[Ba^{+2}] = [HC_2O_4^-]$

$$\therefore \quad [Ba^{+2}]^2 = 10^{-5} \times 3.77 \rightarrow [Ba^{+2}] = 10^{-3} \times 6.14 \ \frac{\text{مول}}{\text{لتر}}$$

اما ذوبانية $Ba\ C_2O_4$ في الماء فقط فهي

$$[\ Ba^{+2}] = (2.3 \times ١٠^{-٨})^{1/2} = 1.5 \times 10^{4-}$$

ب- كاربونات الباريوم $BaCO_3$:-

$$BaCO_3 + H^+ \rightleftharpoons Ba^{+2} + HCO_3^-$$

$$HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{-2}$$

$$K_2 = 6.1 \times 10^{-11} = \frac{[H^+][CO_3^{-2}]}{[HCO_3^-]} \quad -----(1)$$

$$K_{SP} = 4.9 \times 10^{-9} = [CO_3^{-2}][Ba^{+2}] \quad -----(2)$$

وبقسمة المعادلة ٢ على المعادلة ١ فينتج

$$\frac{k_{sp}}{k_2} = \frac{4.9 \times 10^{-9}}{6.1 \times 10^{-11}} = \frac{[HCO_3^-][Ba^{+2}][CO_3^{-2}}{[H^+][CO_3^{-2}]}$$

وبما ان $[H^+]$ = ٠.١ مولاري وبأتباع التقريب $[HCO_3^{-2}] = [Ba^{+2}]$

فإن$[Ba^{+2}]^2$ = $\frac{0.1\times10^{-9}\times4.9}{10^{-11}X6.1}$ → $[Ba^{+2}] = 2.83 \frac{\text{مول}}{\text{لتر}}$

جامعة المثنى **بسم الله الرحمن الرحيم** **المادة : تحليلية وزنية**

كلية التربية الأساسية **الفصل الدراسي: الثاني**

قسم العلوم **المرحلة: الثانية / كيمياء**

نوع الدراسة: الصباحية والمسائية

تدريسي المادة: ا.م.د احمد عبد الرزاق هادي

الواجب اليومي والاسبوعي للمحاضرة السابعة

أولاً: الواجب اليومي (بعد المحاضرة)

- عرّف تلوث الرواسب واذكر أنواعه الرئيسية .
- ما المقصود بعملية التكوين البلوري للراسب؟
- علّل: لماذا تؤدي سرعة الترسيب العالية إلى زيادة تلوث الراسب؟
- اذكر الفرق بين التلوث بالامتزاز والتلوث بالاحتجاز .(Occlusion)
- كيف يؤثر حجم البلورات على نقاوة الراسب؟
- ما أهمية الترسيب البطيء في الحصول على راسب بلوري نقي؟

ثانياً: الواجب الأسبوعي

- إعداد ملخص علمي (صفحة إلى صفحتين) يوضح :
  - أنواع تلوث الرواسب وآليات حدوثها
  - مراحل التكوين البلوري للرواسب
  - العلاقة بين ظروف الترسيب ونقاوة البلورات

طرائق الفصل Separation Methods:-

هي التقنيات والوسائل التي تستخدم خاصية معينة للمادة المراد فصلها عن بقية أجزاء العينة, وتسمى عملية الفصل هذه بعملية التنقية(طرائق التنقية). فعندما يراد فصل مكونتين او اكثر موجودة في مزيج يجب أن نبحث عن الخواص الفيزيائية او الكيميائية في ايجاد اسلوب مقبول بفصلها عن بعضها وغالبا ما يكون التقارب أو التطابق في هذه الصفات سببا في حدوث التدخلات بين المواد المحللة والمواد المتداخلة وهناك طريقتان للتغلب على تداخل الايونات مع الأيون المحلل هما:

1- تغير النظام: مثلا عند تعيين النحاس Cu بطريقة ايودومترية فان الحديد Fe يمكن ان يتداخل ولكن عند تكوينه معقد مع الفلوريد او أيون الفوسفات يصبح غير فعال بينما لا يتأثر النحاس بهذه الأيونات السالبة.
2- إجراء فصل فيزيائي اعتمادا على صفة فيزيائية للمادة المتداخلة عن المادة المحللة: أن جميع طرائق الفصل تعتمد على توزيع المكونات في المزيج بين طورين بحيث يمكن فصلها بطريقة ميكانيكية فعندما تكون نسبة احد المكونات تختلف في الطورين أي ان نسبة التوزيع اختلفت فان عملية الفصل تكون ممكنة.

الأخطاء الناتجة عن عملية الفصل:-

أن عملية الفصل تعتمد على التوازنات بين الصور للمكونة المحللة ولهذا لا نتوقع أن تكون عملية الفصل تامة وإنما هناك أخطاء ناتجة عن عاملين هما:

1. اكتمال أو عدم اكتمال استرداد المكونة المفصولة.
2. اكتمال أو عدم اكتمال عملية الفصل بين المكونات المتداخلة.

النموذج المهيأ للتحليل

يكون ذو طور واحد (صلب ، سائل ، غاز) والمطلوب معرفة هذا النموذج وتأثير المتداخلات عليه، حيث توجد طريقتين لفحص النموذج:

1. **كواشف الحجب:** بهذه الطريقة نتخلص من المتداخلات الموجودة مع النموذج بشرط لا تؤثر على فاعلية طريقة التحليل في المكون المطلوب، مثلا استخدام الكواشف التي تكون معقدات مع المواد المتفاعلة. مثل التسحيح باليود حيث يتم تسحيح النحاس مع اليود ووجود ايون الحديد عامل مؤثر يمكن حجب ايونات الحديد الثلاثية قبل التسحيح فنجعلها غير فعالة تجاه اليود.

2. **طرائق الفصل**: حيث يحول الطور الواحد الى طور جديد (او الى نظام ذو عدة اطوار) وتقسم الطرائق الى قسمين بصوره عامة.

أولاً: طرائق الفصل التي تعتمد على التأثيرات الحركية.

ثانياً: طرائق الفصل التي تعتمد على التأثيرات الثرموديناميكية. وهي نوعين:

1- طرائق مباشرة: ينتج فيها طور جديد نتيجة تفاعل كيميائي.

2- طرائق غير مباشرة: تعتمد على إضافة طور مساعد من قبل المحلل الكيميائي يكون على تماس مع الطور الأصلي ويكون قليل الامتزاج والتأثر والتأثير مع هذا الطور ولكنه يؤدي عند حصول الاتزان الى انتقال اكبر كمية من المكون A الى الطور الثاني وبقاء المكونات الأخرى المشوشة في الطور الأول ويكون لها ثابت توازن (K_D). كما موضح بالمخطط ادناه.

ثابت التوازن (K_D) :

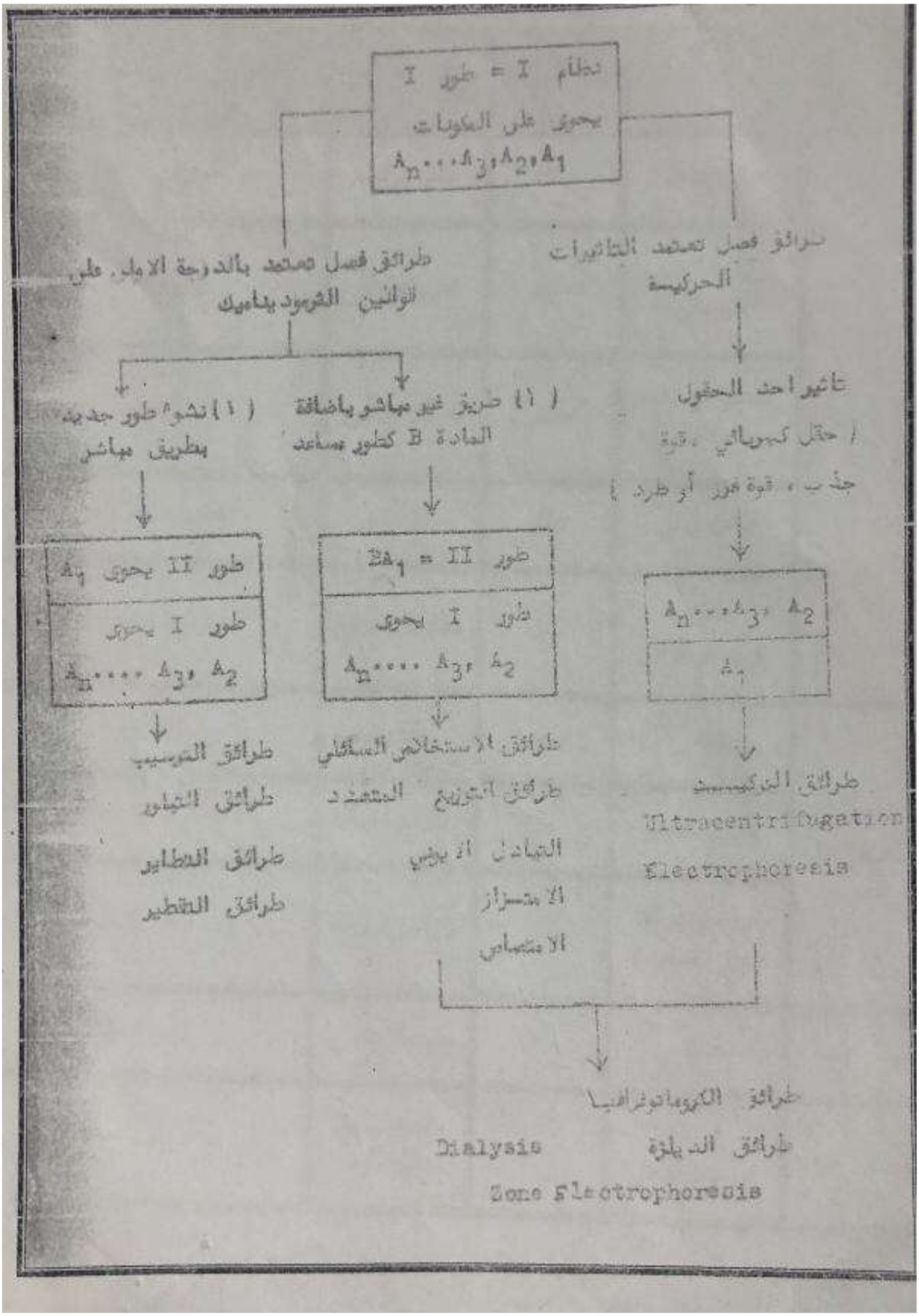
في حالة ان نسبة التركيز (الفعاليات) كل مكون (مذاب) في الطورين ثابتة ويعبر عنها بثابت التوازن (K_D) ويسمى معامل التجزئة او التوزيع.

$$(K_D)_A = \frac{(C_A)_1}{(C_A)_2}$$

حيث ان $(CA)_1$ و $(CA)_2$ تركيز المادة A في الطور الاول والثاني على التوالي

هذا بالنسبة للمكون A اما للمكون B

$$(K_D)_B = \frac{(C_B)_1}{(C_B)_2}$$


نظام I = طور I
يحوي على المكونات
$A_n \cdots A_3, A_2, A_1$
طرائق فصل تعتمد التأثيرات الحركية
طرائق فصل تعتمد بالدرجة الاولى على قوانين الثرموديناميك
تأثير احد الحقول
(حقل كهربائي ، قوة جذب ، قوة فوق أو طرد)
(١) تكوين طور جديد بطريق مباشر
(١) طريق غير مباشر باضافة المادة B كطور مساعد
$A_n \cdots A_3, A_2$
A_1
طور II = $2A_1$
طور I يحوي
$A_n \cdots A_3, A_2$
طور II يحوي A_1
طور I يحوي
$A_n \cdots A_3, A_2$
طرائق الترسيب
طرائق التبلور
طرائق التطاير
طرائق التقطير
طرائق الاستخلاص المذيبي
طرائق التوزيع المتعدد
التبادل الايوني
الامتزاز
الاستصاص
طرائق الترشيح
Ultracentrifugation
Electrophoresis
طرائق الكروماتوغرافيا
طرائق الديلزة
Dialysis
Zone Electrophoresis

التقطير Distillation: وهي عملية كيميائية تعتمد على فصل السوائل والتي تختلف كل منها في درجات غليانها ومن الأمثلة على ذلك طريقة فصل الكحول عن الماء وكذلك فإن استخراج النفط وتحويل الى صناعات نفطية تعتمد على هذا المبدأ أيضا.

الترشيح Filtration: وهي عملية كيميائية مهمة أيضا تعتمد على مبدأ فصل المواد والتي تختلف في جزيئاتها وأحجامها سواء كانت حبيبات صغيرة, أو مواد صلبة وغيرها.

الاستخلاص Extraction: هذه العملية تعتمد أساسا على فصل مواد مختلفة في طريقة انحلالها وحلها في محاليل عضوية يصعب أن تمتز, كما تعتمد أيضا على درجات الحموضة, والتي تؤثر بشكل كبير في تشرد المواد مما يؤثر في انحلالها وانتقالها.

الكروماتوغرافيا Chromatography أو ما يسمى أيضا بالتفريق اللوني: وهو يعتمد في طريقة فصله على فصل سوائل تختلف في خصائصها الفيزيائية القطبية مثلاً, وعلى اختلاف حجم المكوّنات, وعلى التآلف بين المركبات ذات نفسها, ولها انواع مختلفة منها كروماتوغرافيا TLC وكروماتوغرافيا الغاز وغيرها.

الترسيب Precipitation: هي من أقدم تقنيات الفصل التحليلي الكيميائي التي استخدمت لتقدير العناصر حيث يتم ترسيب المادة المراد فصلها ثم ترشح عن بقية اجزاء العينة, ومن ثم حساب وزنها عن طريق الميزان كما ذكرنا في طريقة التحليل الترسيبي الوزني الكمي.

طرائق الديلزة: أساس الطريقة دراسة التنافذ خلال المحاليل وان هناك نوعين من المحاليل غروية وحقيقية حيث ان الغرويات او العوالق لا يمكنها النفوذ خلال الأغشية على عكس المحاليل الحقيقية التي تنفذ خلال الأغشية المسامية يمكن ان تسمى بظاهرة النضوح ودقائق المذاب تنفذ خلال الغشاء من المناطق ذات التركيز العالي الى المناطق الأوطأ بالتركيز.

طرائق الفصل التي تعتمد على التأثيرات الحركية

وتعتمد على استغلال الخصائص الحركية للدقائق وتستخدم على الأغلب في فصل الغرويات أو المركبات ذات الجزيئات الكبيرة، حيث يمكن الاستفادة من الاختلاف في الجاذبية او القوة الطاردة عندما يكون الفرق في كتلة دقائق المكون المراد فصله تختلف عن دقائق المكونات الأخرى الموجودة في النظام. أن سرعة ترسيب الجزيئات تعتمد على قوة الجاذبية من جهة وعلى قوة احتكاك الدقائق والجزيئات المتحركة خلال الوسط العالق من جهة أخرى وتصل سرعة الترسيب الى حالة الاستقرار عند تساوي هاتين القوتين ومن الأمثلة على هذا النوع من الفصل هو طرائق الكروماتوغرافيا.

طرائق الفصل التي تعتمد التوازنات الثرموداينميكية

يتم هذا النوع اما بطرائق مباشرة او غير المباشرة فلغرض فصل المكون (A_1) ستتوزع كميته الاصلية (m_0) اثناء عملية الفصل بين الطورين وعملية التوزع هذه هي عملية ديناميكية حيث يستمر انتقال دقائق المكون (A_1) من الطور الأول الى الطور الثاني وبالعكس حتى نشوء حالة التوازن وبعد نشوء حالة التوازن هذه ستكون كمية (A_1) الطور الأول مساوية للمقدار (m_1) وفي الطور الثاني مساوية للمقدار (m_2) ويمكن تمثيل هذه العلاقة كالاتي:

$$M_2/M_2+M_1= M_2/M_0 \ldots\ldots\ldots(1)$$

هذا التوزع بين الطورين يعد مقياس لمدى او فاعلية عملية الفصل المطلوبة كما أن هذا التوزيع يبين احتمالية بقاء او انتقال المكون (A_1) في الطور رقم 2 عند ثبوت درجة الحرارة فان هذه الاحتمالية تتوقف على عدة متغيرات هي حجم الاطوار والقوى المؤثرة بين الدقائق في كل طور من الأطوار وعدد مرات التوزيع بين الأطوار ويمكن تمثيلها بالمعادلة التالية:-

$$M_2/M_2+M_1=F(W_1,W_2,V_1,V_2,n)=6 \ldots\ldots\ldots(2)$$

حيث W_1,W_2 هي القوى المؤثرة بين الدقائق بين الطورين رقم 1 و 2 على التوالي

V_1,V_2 حجم الصور الأول والثاني على التوالي

أما n فهي عدد مرات التوزيع حيث تتوقف قيمتها (وكذلك حجم الأطوار) على اختيار طريقة العمل.

أما القوى المؤثرة في الطور الأول (w_1) فتقررها على الأغلب طبيعة النموذج وعلى هذه القوى والقوى المؤثرة بين الدقائق في الطور الثاني تتوقف مقدار احتمالية انتقال الدقائق أو توزعها بين الطورين عند ثبوت المتغيرات الأخرى أي (V_1 و V_2 و n) ومن القوى المؤثرة والمهمة في عملية الفصل هي (Ksp) **وقانون التوزيع والتبادل الأيوني وايزوثرمات الامتزاز** وغيرها. ويمكن أن تؤثر اكثر من قوى واحدة على فاعلية طريقة الفصل المختارة.

جامعة المثنى **بسم الله الرحمن الرحيم** **المادة : تحليلية وزنية**

كلية التربية الأساسية **الفصل الدراسي: الثاني**

قسم العلوم **المرحلة: الثانية / كيمياء**

نوع الدراسة: الصباحية والمسائية

تدريسي المادة: ا.م.د احمد عبد الرزاق هادي

الواجب اليومي والاسبوعي للمحاضرة الثامنة

أولاً: الواجب اليومي (بعد المحاضرة)

- عرّف عملية تكوين الراسب في التحليل الوزني .
- اذكر المراحل الأساسية لتكوين الرواسب بشكل تسلسلي .
- ما المقصود بمرحلة التشبع الفائق(Supersaturation) ؟
- علّل: أهمية نواة الترسيب (Nucleation) في بداية تكوين الراسب .
- كيف يؤثر معدل إضافة كاشف الترسيب على مراحل تكوين الراسب؟
- اذكر الفرق بين تكوين النوى الأولية والثانوية .

ثانياً: الواجب الأسبوعي

- إعداد ملخص علمي (صفحة إلى صفحتين) يوضح :
  - مراحل تكوين الرواسب بالتفصيل
  - مفهوم التشبع الفائق ودوره في بدء الترسيب
  - العلاقة بين ظروف الترسيب وحجم البلورات

الاستخلاص Extraction:

يعتبر الاستخلاص من احد التقنيات القديمة ويعتبر ذو فعالية قوية لسهولته وبساطته واتساع مدى التطبيقات وسرعة انجازه. وكلمة الاستخلاص تعني عمليات استخلاص (سائل – صلب) وعمليات استخلاص(سائل – سائل). ولكن عادة يطلق على عمليات استخلاص (سائل– صلب) اسم الاذابة الانتقائية حيث يعامل الانموذج الصلب بسائل معين (مذيب انتقائي) يذيب احد المكونات دون المكونات الاخرى للأنموذج. اما تقنية استخلاص(سائل – سائل) فتعتمد على توزيع المذاب بين طورين سائلين لا يمتزجان ولا يتأثران مع بعضهما البعض وهذا النوع يخضع لعملية اتزان.

معامل التوزيع Distribution Coefficient:

ان عملية توزيع المكون A بين الطور رقم I والطور II هي عملية ديناميكية حيث هنالك انتقال مستمر لجزيئات المكون A من الطور I الى الطور II وبالعكس. وتنشأ حالة اتزان اذا تساوت الطاقة الحرة في كل من الطورين أي اذا تساوى الجهد الكيميائي للمكون في الطور الاول والجهد الكيميائي في الطور الثاني. ويمكن ايجاد الجهد الكيميائي للمكون A المذاب في الطور الاول وجهده الكيميائي عند ذوبانه في الطور الثاني من الصيغة الخاصة بمعادلة نيرنست:

$$\mu_1 = \mu_1^o + \mathrm{RT}\ln X_1$$

$$\mu_2 = \mu_2^o + \mathrm{RT}\ln X_2$$

حيث X_1 و X_2 هي التراكيز المولارية في الطور I والطور II ، و μ^0_1 و μ^0_2 هي الجهد الكيميائي القياسي في كل طور.

وعند التوازن

$\mu_1 = \mu_1$

$$\mu_1^o + \mathrm{RT}\ln X_1 = \mu_2^o + \mathrm{RT}\ln X_2$$

وباعادة ترتيب المعادلة:

$$ln\frac{X_1}{X_2} = \frac{\mu_2^o - \mu_1^o}{RT}$$

$$\frac{X_1}{X_2} = \exp(\frac{-\Delta\mu^o}{RT}) = K_d$$

حيث Kd هو معامل التوزيع. وتصح هذه المعادلة عندما تكون دقائق المكون على نفس الحالة الجزيئية في الطورين .ولكن وجود المذاب على نفس الحالة الجزيئية في الطورين هو صعب ونادر عند اجراء عمليات الفصل بالاستخلاص وذلك بسبب حصول عمليات اتحاد وتفكك او تكوين معقدات... الخ.

وبسبب ذلك يستعاض عادة عن معامل التوزيع Kd بما يسمى نسبة التوزيع D حيث تساوي

$$D = \frac{(C_A)_I}{(C_A)_{II}}$$

$$D = \frac{\text{كتلة المذاب(وبكل اشكال تواجده) في الطور الاول}}{\text{كتلة المذاب(وبكل اشكال تواجده) في الطور الثاني}}$$

بينما معامل التوزيع

$$K_d = \frac{A_I}{A_{II}}$$

و Kd يكون مساوياً لـ D عندما تكون دقائق المكون A على نفس الحالة الجزيئية في الطورين.

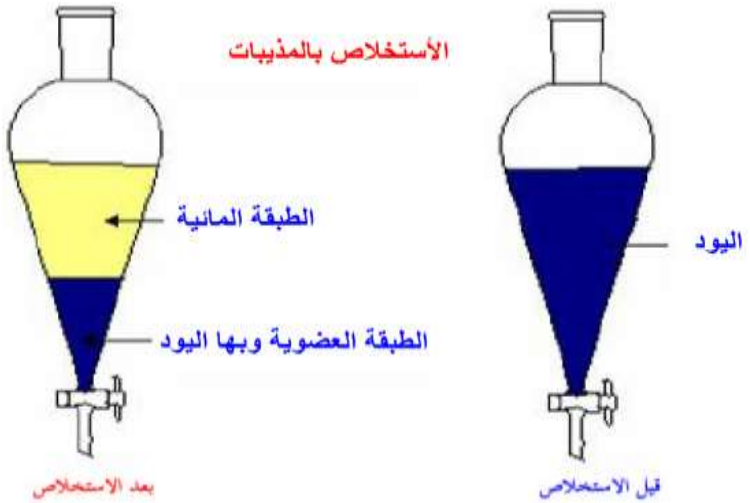
اي ان

$$K_d = \frac{\text{التركيز المولاري للمكون } A \text{ في الطور الاول}}{\text{التركيز المولاري لنفس الصنف في الطور الثاني}}$$

وهو مساوي عادة للطاقة الحرة اللازمة لنقل مول واحد من A من طور الى آخر(من الطور المائي مثلا الى الطور العضوي.)

ويمكن التعبير عن نسبة التوزيع:

$$D = \frac{\text{تركيز المذاب في الطور العضوي}}{\text{تركيزه في الطور المائي}}$$



اشتقاق معادلة الاستخلاص:

$$D = \frac{(C_1)_I}{(C_2)_{II}}$$

ونفرض ان المادة مذابة اصلا في الطور الخفيف:

$$C_1 = \frac{m_1}{V_1}$$

$$C_2 = \frac{m_2}{V_2}$$

$$D = \frac{\frac{m_1}{V_1}}{\frac{m_2}{V_2}}$$

فاذا كانت كتلة المذاب الاصلية قبل الاستخلاص هي (m_0) فان:

أ- اذا كان الطور المائي هو الثقيل والعضوي خفيف:

$m_1 = m_0 - m_2$

$$D = \frac{\frac{(m_0 - m_2)}{V_1}}{\frac{m_2}{V_2}}$$

$$D = \frac{V_2(m_0 - m_2)}{m_2 \times V_1}$$

$$D = \frac{V_2 m_0 - V_2 m_2}{m_2 \times V_1}$$

$$V_2 m_0 - V_2 m_2 = D \times m_2 \times V_1$$

$$V_2 m_0 = (D \times m_2 \times V_1) + V_2 m_2$$

$$m_0 = \frac{m_2(DV_1 + V_2)}{V_2}$$

$$\frac{m_2}{m_0} = (\frac{V_2}{DV_1 + V_2})$$

هذا اذا كانت عملية استخلاص واحدة. اما لو اعيدت عملية الاستخلاص بنفس الشروط الى (n) من المرات تصبح المعادلة:

$$\frac{m_2}{m_0} = (\frac{V_2}{DV_1 + V_2})^n$$

ب- اذا كان الطور المائي خفيف والعضوي ثقيل:

$m_2 = m_0 - m_1$

$$D = \frac{\frac{m_1}{V_1}}{\frac{m_0 - m_1}{V_2}}$$

$$D = \frac{m_1 V_2}{V_1 (m_0 - m_1)}$$

$$D = \frac{m_1 V_2}{(V_1 m_0) - (V_1 m_1)}$$

$$m_1 V_2 = (DV_1 m_0) - (DV_1 m_1)$$

$$(DV_1 m_0) = (m_1 V_2) + (DV_1 m_1)$$

$$(DV_1 m_0) = m_1(V_2 + DV_1)$$

$$\frac{m_1}{m_0} = \frac{DV_1}{V_2 + DV_1} \qquad \frac{m_1}{m_0} = (\frac{DV_1}{V_2 + DV_1})^n$$

مثال/ كم هي النسبة المئوية لكلوريد الحديديك (مذاب في الطور المائي يحوي HCl) الذي يمكن ان يستخلص ب ستخدام الداي اثل ايثر (طور خفيف) لمرتين؟ علما ان في كل مرة استخلاص يستخدم حجم مساوي لحجم الماء. نسبة التوزيع تساوي 9؟

$$\frac{m_n}{m_0} = (\frac{V_2}{DV_1 + V_2})^n$$

$$\frac{m_n}{m_0} = (\frac{1}{9+1})^2$$

$$\frac{m_n}{m_0} = (\frac{1}{100})$$

$$\frac{m_n}{m_0} = 1\%$$

1% هي نسبة الماده المتبقيه في الطور المائي بعد عمليتي استخلاص.

اذن نسبة المادة المستخلصة = 100 – 1 = 99%

مثال/ 20 ml من الماء تحوي على حامض البيوتريك بتركيز (0.02 M) استخلص الحامض باستخدام 10 ml من الداي اثل اثير (طور خفيف). بعد عملية استخلاص واحدة بقيت في الطور المائي (0.0005) من حامض البيوتريك احسبي:

١- نسبة التوزيع؟ ٢- النسبة المئوية للاستخلاص؟

$$\frac{m_n}{m_0} = (\frac{V_2}{DV_1 + V_2})^n$$

$$\frac{0.0005}{0.002} = (\frac{20}{10D + 20})$$

D = 6

٢- يحل بطريقتين **اما**

نسبة المتبقي = $m_n/m_0 \times 100$

$= 100 \times 0.0005/0.002$

$= 25\%$

اذن نسبة الاستخلاص = $100 - 25 = 75\%$

او

$$\frac{m_n}{m_0} = \left(\frac{20}{(10 \times 6) + 20}\right)$$

$$\frac{m_n}{m_0} = \left(\frac{1}{40}\right) = 0.25$$

25% هي نسبة الماده المتبقيه في الطور المائي بعد عملية استخلاص

اذن نسبة المادة المستخلصة = $100 - 25 = 75\%$

مثال/ اذا كانت نسبة التوزيع للمادة A هي 10 وان نسبة التوزيع للمادة B هي 0.1 في نظام استخلاص يكون فيه ($V_1=V_2$) والمادتين مذابتين في الطور المائي (الثقيل) فكم ستكون نسبة استخلاص المادتين بعد عملية استخلاص واحدة وبعد عمليتي استخلاص؟

الحل/

١- بالنسبة للمادة A

أ- عملية استخلاص واحدة

$$\frac{m_n}{m_0} = \left(\frac{1}{D + 1}\right) = \frac{1}{10 + 1} = \frac{1}{11} = 0.091$$

9.1%هي نسبة المتبقي من الماده A في الطور المائي بعد عملية استخلاص واحدة.

اذن نسبة المادة المستخلصة = 100 – 9.1 = 90.9%

ب- عمليتي استخلاص

$$\frac{m_n}{m_0} = \left(\frac{1}{D+1}\right)^2 = \left(\frac{1}{10+1}\right)^2 = \frac{1}{121} = 0.0826$$

8.26%هي نسبة المتبقي من الماده A في الطور المائي بعد عمليتي استخلاص .

اذن نسبة المادة المستخلصة = 100 – 8.26% = 91.74%

القوى المؤثرة بين الدقائق في الطورين:

تم معرفة تاثير حجم الاطوار وعدد مرات الاستخلاص على كفاءة الفصل .اما القوى المؤثرة بين الدقائق في كل طور من الاطوار فتتوقف على عوامل عديدة ,كالذوبانية وحاصل الاذابة والتوزيع.

وبصورة عامة يمكن اجمال هذه القوى بمايلي:

1- امتلاك المذاب او المذيب او كلاهما دايبول ثابت.
2- امكانية خلق دايبول في دقائق مكون عن طريق الحث بسبب امتلاك المكون الآخر على دايبول ثابت.
3- كما ان هنالك قوى غير قوى الاستقطاب تؤثر على الذوبانية مثل قوى التشتت.
4- يضاف الى كل ذلك قوى كيميائية ,كالمقدره على بناء شبكة ايونية ,او تكوين اواصر هيدروجينية , او تكوين معقدات ,او حصول تفاعلات اكسدة واختزال.

وتبعا لهذ القوى يمكن تصنيف انظمة الاستخلاص الى:

أ- استخلاص جزيئات بسيطة بمذيب عضوي
ب- النظام الذي يعتمد التفاعلات الكيميائية

جامعة المثنى **بسم الله الرحمن الرحيم** **المادة : تحليلية وزنية**

كلية التربية الأساسية **الفصل الدراسي: الثاني**

قسم العلوم **المرحلة: الثانية / كيمياء**

نوع الدراسة: الصباحية والمسائية

تدريسي المادة: ا.م.د احمد عبد الرزاق هادي

الواجب اليومي والاسبوعي للمحاضرة التاسعة

أولاً: الواجب اليومي (بعد المحاضرة)

- عرّف المرسبات العضوية والمرسبات اللاعضوية .
- ما الفرق الأساسي بين المرسب العضوي واللاعضوي من حيث الانتقائية؟
- اذكر مثالاً على مرسب عضوي مستخدم في التحليل الوزني .
- علّل: لماذا تُعد بعض المرسبات العضوية أكثر انتقائية من اللاعضوية؟
- ما الخصائص الواجب توفرها في المرسب الجيد؟
- كيف يؤثر تركيب المرسب على دقة التحليل الوزني؟

ثانياً: الواجب الأسبوعي

- إعداد ملخص علمي (صفحة إلى صفحتين) يوضح :
  - الفرق بين المرسبات العضوية واللاعضوية
  - مميزات وعيوب كل نوع
  - تطبيقات كل نوع في التحليل الوزني

الكروماتوغرافيا Chromatography

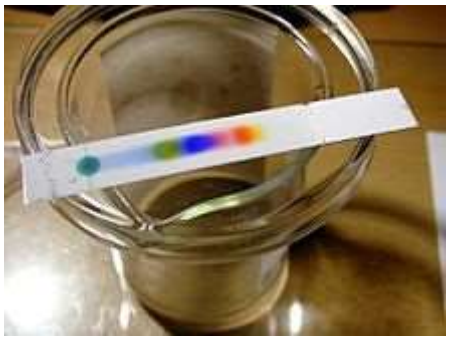
هي طريقة لفصل وتنقية المواد الكيميائية من مزائجها .نشأت فكرة الكروماتوغرافيا على يد العالم الروسي تسويت سنة1901 م عندما حاول فصل الصبغات النباتية الملونة، ولهذا أعطاها اسم الكروماتوغرافي (كلمة chromaباللغة اللاتينية معناها لون) والآن تُتبع هذه الطريقة بنجاح في فصل جميع المواد غير الملونة من مزائجها سواء الصلبة أو السائلة أو الغازية .وتعتمد على توزع المواد في مزائجها بين طورين:

1- الطور المتحرك (Mobile phase): وهو يمارس فعل الطرد والتحريك, إما أن يكون سائل (الكروماتوغرافيا السائلة) أو غاز (الكرماتوغرافيا الغازية).

2- الطور الساكن (Stationary phase): وهو يمارس فعل الاحتجاز والتأخير,إما أن يكون مادة صلبة عارية أو مغطاة بطبقة من مادة بوليميرية تعطيها صفة ساكنة كالسيليكا او الألومينا (اوكسيد الألمنيوم) او تكون مادة سائلة مستندة على مادة صلبة (ساندة). ومن أدوات الفصل نستخدم الورقة والطبقة الرقيقة والعمود, وتؤدي إلى نشوء فئات من طرق الكروموتوغرافيا:

الكروماتوغرافيا المستوية Plane:-

كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة TLC سميت بTLC اختصار ل Thin Layer Chromatograph وتستخدم بهدف فصل مواد المزيج لمعرفة ألوانه لكن لا نحصل على مادة اللون بشكل محسوس. يوجد على الطرف الخلفي لصفيحة ال TLC معدن ألومنيوم أو حديد أومغطاة بالسيليكا وهو الطور الساكن. وتعتمد في عملها على مبدأ التوزيع (partition) او الامتزاز.



خطوات العمل:

1- تجهيز ألواح الطبقة الرقيقة (الطور الساكن) :إن المواد المدمصة (المازة) في TLC هي نفسها المواد في كروماتوغرافيا الأعمدة .هذه الألواح تكون مصنوعة ومجهزة للاستخدام مباشرة.

2- اختيار المذيب المناسب (الطور المتحرك): يعتمد اختيار المذيب على نوع المادة المراد فصلها وقد يكون ضروريا اختيار عدد من المذيبات لإجراء عملية الفصل ويكون الاختيار التقريبي سهلا. فالمذيب الذي له قطبية عالية يؤدي إلى تحريك البقع مع حركة المذيب، في حين إن المذيب غير القطبي لا يؤدي إلى تحريك البقع مع المذيب، ويعتبر الكلوروفورم والبنزين من المذيبات المتوسطة

القطبية التي تستخدم بصورة واسعة لفصل العديد من المركبات وكما يمكن إضافة ماء أو ميثانول أو حسب الحاجة.

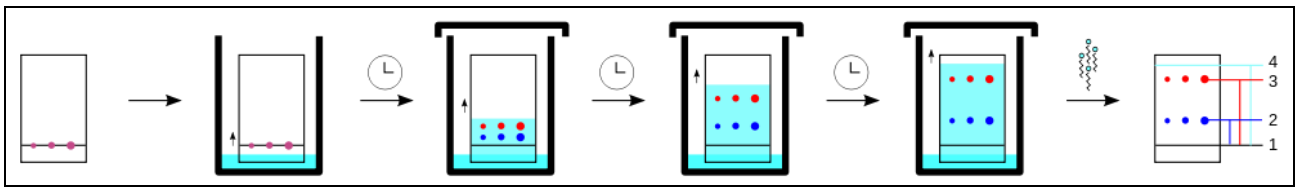
3- وضع العينة: يتم وضع حجم معين في حدود 5-20 ميكرولتر بواسطة ماصة دقيقة أو أنبوب شعري دقيق على خط البدء (خط الهجرة) الذي يبعد 2 سم من أحد أضلاع اللوح .وينبغي ألا يزيد قطر البقعة عن 1سم , وللمحافظة على بقاء البقعة صغيرة توضع العينة بأحجام صغيرة عدة مرات مع التجفيف بعد كل اضافة.

4- تقنية الفصل: يتم الفصل بهذه الطريقة بوضع قطرة من المحلول الذي يحتوي على المزيج المراد فصل مكوناته على بعد 2سم من أحد أضلاع اللوح. ثم يوضع اللوح في وعاء مغطى (تجنبا لتبخر المذيب لأننا نريد جو مشبع) يحتوي على كمية من المذيب المستخدم بحيث لا يزيد ارتفاع المذيب في الوعاء عن 1سم (أي لا يصل إلى خط البدء) وبعد وقت قصير يبدأ المذيب في التحرك إلى أعلى مارا بالبقعة التي تحتوي على المزيج و يبدأ فصل مكوناته حسب قوة ادمصاص كل منها على سطح الطور الساكن ، و ينتج عن ذلك فصل بقعة المزيج إلى عدة بقع و عندما تقترب جبهة المذيب من نهاية اللوح نخرج اللوح من الوعاء و نقوم بتحديد المكان الذي وصلت اليه جبهة المذيب لمعرفة المسافة التي قطعها المذيب. ثم نحدد مواقع البقع المفصولة وتقاس المسافة التي قطعتها البقع مباشرة إذا كانت هذه المواد المفصولة ملونة أما إذا كانت غير ملونة فلابد من إتباع طرق معينة لإظهار البقع.

5- طرق تظهير البقع المفصولة (Visualization Method) طرق الفصل سهلة في حالة المواد المفصولة ملونة، إلا انه في اغلب الحالات تكون المواد المفصولة عديمة اللون ويجب جعلها في هذه الحالة ملونة باستعمال بعض الكواشف، و تسمى هذه بكواشف التظهير. أيضا يمكن استخدام مصباح الأشعة فوق البنفسجية UV وهي غالبا ما تُظهر المركبات المفصولة على شكل بقع براقة ساطعة على الطبقة الرقيقة وبعضها يظهر عليه فقط خاصية التألق (Flourescence) وهناك أيضا إضافة مادة متألقة إلى الوسط الثابت في الطبقة الرقيقة مثل خليط من كبريتات الزنك و الكادميوم, و إذا كانت المركبات المفصولة تسبب إخماد التألق (quenching flourescence) فإنها ستظهر على هيئة بقع سوداء على الصفيحة عند تعرضها للأشعة فوق البنفسجية.

معامل التأخير Retardation Factor: عند تثبيت كل الظروف على الطبقة الرقيقة فإن أي مركب سيقطع مسافة ثابتة بالنسبة إلى المسافة التي سيقطعها المذيب (جبهة المذيب) وتعرف النسبة بين المسافة التي تقطعها المادة المفصولةXA والمسافة التي يقطعها المذيب بمعامل التأخر و يرمز لها بالرمز Rf و معامل التأخر (Rf) = المسافة التي تقطعها المادة \ المسافة التي تقطعها جبهة المذيب

حيث Rf < 1 (أصغر من 1) دائمًا. ويكون معامل التأخير ثابتا للمركب المعطى عندما تكون كل ظروف التجربة هي نفسها وهو يمثل أحد الصفات الفيزيائية لهذا المركب .ويمكن التعرف إلى المادة المجهولة عن طريق حساب تلك المسافات من نقطة البداية الى مركز المادة. فإن اي مركب سيقطع مسافة ثابتة بالنسبة الى المسافة التي يقطعها المذيب.



كروماتوغرافيا الورق Paper Chromatography (PC):- يتألف الطور الساكن من صفيحة من الورق، حيث يمكن أستخدام ورق الترشيح العادي في عمليات الفصل الكروماتوغرافي يمكن أن تكون بنية الورق من السيللوز أو الورق المعالج كيميائيًا, يتدفق الطور المتحرك السائل في شعريات الورقة مسببةً الفصل الكروماتوغرافي. ومن فوائد هذه الطريقة بقاء المناطق المفصولة على الورقة ذاتها، حيث يمكن التعرف عليها أو استخلاصها .يمكن اختيار شكل النسيج المكون للورقة وسماكتها حسب طبيعة المواد المراد فصلها، أما أبعاد الورقة المستخدمة فهي عادة (2.5-1.5) سم عرضًا و (30-25) سم طولاً وطريقة الفصل مشابهة للـ TLC لكنها تحتاج لوقت أطول نوعا ما.

الكروماتوغرافيا السائلة Liquid Chromatography

أ: كروماتوغرافيا سائل- سائل LLC

ب: كروماتوغرافيا سائل- صلب LSC

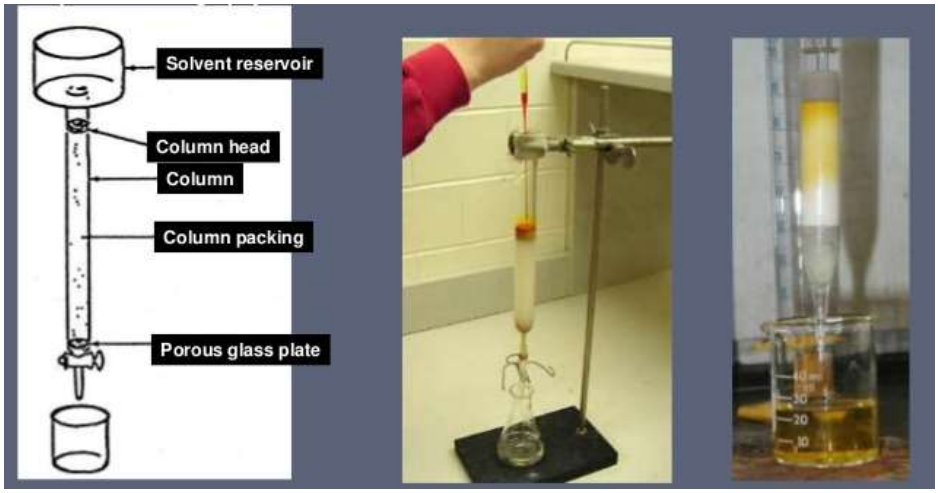
كروماتوغرافيا العمود Column Chromatography (CC):

تختلف كروماتوغرافيا العمود عن الطرق الأخرى بأن الطور الساكن مؤلف من مادة خاملة مثل السيليكا أو البولي ستايرين المحتوي على مكونات أيونية مثل مجموعات الكربوكسيل أو مجموعات الأمونيوم , حيث يمكن أن تتبادل المكونات الأولية في العينة المارة في العمود مع المكونات الأيونية في الطور الساكن مؤدية إلى فصلها عن مكونات العينة الأخرى, يستعمل في كروموتوغرافيا العمود عادة الزجاج لدعم الطور الصلب.

خطوات العمل:

إذا أخذنا مزيج وليكن مكون من مادتين وأردنا إجراء عملية الفصل بواسطة كروماتوغرافيا العمود، فإن تسلسل عملية الفصل ستكون على الشكل التالي:

- نقوم بحقن المزيج على سطح العامود المملوء بالطور الساكن.
- نغسل بكمية قليلة من المحلول الطارد (الطور المتحرك) فتنفصل المواد، ولكنها تبقى قريبة من بعضها.
- نجعل تدفق المحلول الطارد (الطور المتحرك) مستمرًا فنحصل على تباين في فصل المواد (نحصل على عدة طبقات متباعدة) حيث يتم فصل المواد تباعًا (أولى ثم ثانية) تبعًا لألفتها مع الطور الصلب (تبعا لمقدار بقائها في الطور الصلب)، وبذلك يصبح العمود خالي من المواد وجاهز لعملية فصل أخرى، ونقوم بتسجيل الزمن تباعًا: لحظة خروج أول قطرة وآخر قطرة للمادة الأولى من العمود، ثم نحسب الزمن الوسطي لخروج المادة الأولى، حيث يعبر الزمن الوسطي لخروج المادة عن أعلى تركيز لها، ونفس الأمر بالنسبة للمادة الثانية وهكذا.



الكروموتوغرافيا الغازية Gas Chromatography (GC): تعد هذه التقنية وسيلة تحليلية مهمة لتحليل المواد الغذائية في جهاز ذو حساسية عالية جدا, وتكتسب أهميتها في دراسة تركيب الحموض الدهنية في الدهون والزيوت ومعرفة نوع وكمية المكونات في أي نموذج قابل للتطاير او التبخر بدرجة حرارة العمود. يتكون الطور الغازي (المتحرك) غالبا من غاز خامل يمكن أن يكون الهيدروجين (غير محبذ لأنه قابل للانفجار) أو الهيليوم أو الآزوت ويسمى الغاز الحامل وينساب الغاز عبر عمود في درجة حرارة معينة تتراوح بين 60 م إلى أكثر من 200م لكي يتحول إلى أبخرة ويتم فصلها.

الصفات التي يجب توفرها في المادة المراد فصلها بالكروماتوغرافيا الغازية:

1. أن تكون قابلة للتطاير في درجة حرارة العمود.
2. أن تكون المادة ثابتة حراريًا لا تتفكك في درجة حرارة العمود.

أقسام جهاز الـ GC:

1) اسطوانة الغاز: الحاوية على الطور المتحرك
2) حجرة الحقن .
3) العمود: مزود بفرن للتحكم بدرجة حرارته
4) الكاشف: متصل مع راسم خطي يعطي الكروماتوغرام الموافق (Chromatogram).

أنواع التحليل الكروماتوغرافي (حسب نوع القوى المسؤولة عن الفصل):

ويمكن تقسيم التحليل الكروماتوغرافي حسب نوع القوى المسؤولة عن الفصل التي تتوقف بدورها على الطور الساكن المستخدم إلى ثلاثة أنواع:

أ- كروماتوغرافيا الإدمصاص (الإمتزاز Adsorption): ويقصد به التحليل الكروماتوغرافي عن طريق الإدمصاص على السطح, والطور الساكن هنا مادة صلبة عارية.

ب- كروماتوغرافيا التوزيع Partition: ويقصد به التحليل الكروماتوغرافي عن طريق الاختلاف في انحلالية المادة المراد فصلها مابين الطورين الساكن والمتحرك، ويشترط في الطور الساكن أن يكون سائل مشرّب أو مطعم على مادة صلبة (ساندة للطور الساكن).

ت- كروماتوغرافيا التبادل الأيونيIon-exchange Chromatography (IEC):ويقصد به التحليل الكروماتوغرافي عن طريق تبادل الأيونات بين المادة المراد فصلها وبين أيونات السطح الذي يُحدث عملية التبادل وهي مادة كيميائية راتنجية ويمثل الطور الساكن.

جامعة المثنى **بسم الله الرحمن الرحيم** **المادة : تحليلية وزنية**

كلية التربية الأساسية **الفصل الدراسي: الثاني**

قسم العلوم **المرحلة: الثانية / كيمياء**

نوع الدراسة: الصباحية والمسائية

تدريسي المادة: ا.م.د احمد عبد الرزاق هادي

الواجب اليومي والاسبوعي للمحاضرة العاشرة

ولاً: الواجب اليومي (بعد المحاضرة)

- عرّف محاليل الغسل في التحليل الوزني واذكر وظيفتها الأساسية .
- ما أهمية عملية الغسل في الحصول على راسب نقي؟
- اذكر أصناف محاليل الغسل المستخدمة في التحليل الوزني .
- علّل: لماذا يجب أن يكون محلول الغسل منخفض الذوبانية للراسب؟
- ما الشروط الواجب توفرها في محلول الغسل الجيد؟
- كيف يمكن أن يؤدي الغسل غير الصحيح إلى خطأ في النتائج النهائية؟

ثانياً: الواجب الأسبوعي

- إعداد ملخص علمي (صفحة إلى صفحتين) يوضح :
  - مفهوم محاليل الغسل وأهميتها
  - أنواع محاليل الغسل واستخداماتها
  - الشروط المثالية لاختيار محلول الغسل

المحاضرة الحادية عشرة

المحاليل الغروية، درجة الترسيب ومعامل الترسيب

مقدمة

تُعد المحاليل الغروية من المواضيع المهمة في الكيمياء التحليلية الوزنية، وذلك لما لها من تأثير مباشر على عمليات الترسيب والترشيح والغسل. إذ أن العديد من الرواسب المتكونة أثناء التحليل الوزني تكون ذات طبيعة غروية أو شبه غروية، الأمر الذي يؤثر في حجم دقائق الراسب ونقاوته وإمكانية فصله عن المحلول الأم. كما أن فهم درجة الترسيب ومعامل الترسيب يساعد في اختيار الظروف المثالية للحصول على رواسب كبيرة الحجم وسهلة الترشيح وأكثر دقة في التحليل الكمي.

أولاً: المحاليل الغروية

تعريف المحاليل الغروية

المحلول الغروي هو نظام غير متجانس تتوزع فيه دقائق مادة ما داخل وسط مستمر بحيث تكون أبعاد هذه الدقائق أكبر من دقائق المحلول الحقيقي وأصغر من دقائق المعلقات .ويتراوح قطر الدقائق الغروية تقريباً بين $10^{-4} - 10^{-7}$سم

خصائص المحاليل الغروية

1- لا يمكن رؤية دقائقها بالعين المجردة.

2- تبقى معلقة لفترات طويلة دون أن تترسب بفعل الجاذبية.

3- تمتلك مساحة سطحية كبيرة مقارنة بكتلتها.

4- تظهر ظاهرة تيندال.

5- تتميز بالحركة البراونية.

6- تحمل شحنات كهربائية على أسطح دقائقها.

ظاهرة تيندال (Tyndall Effect)

هي ظاهرة تشتت أو تبعثر الضوء عند مروره خلال وسط غروي نتيجة اصطدامه بالدقائق الغروية. وتُعد من أهم الطرق المستخدمة للتمييز بين:

- المحاليل الحقيقية.
- المحاليل الغروية.

الحركة البراونية

هي الحركة العشوائية المستمرة لدقائق الغرويات الناتجة عن اصطدام جزيئات الوسط المحيط بها. وتساعد هذه الحركة على بقاء الدقائق الغروية معلقة وعدم ترسبها بسرعة.

ثانياً: شحنة الدقائق الغروية

تحمل معظم الدقائق الغروية شحنة كهربائية موجبة أو سالبة نتيجة امتزاز الأيونات على سطحها. وينتج عن ذلك:

1- تنافر الدقائق عن بعضها البعض.

2- منع تجمعها وترسبها.

3- زيادة ثبات النظام الغروي.

فعلى سبيل المثال قد يحمل راسب كلوريد الفضة شحنة موجبة أو سالبة تبعاً للأيونات الممتزة على سطحه.

ثالثاً: تخثر الغرويات (Coagulation)

تعريف التخثر: هو عملية تجميع الدقائق الغروية الصغيرة لتكوين دقائق أكبر حجماً يمكن ترشيحها وفصلها بسهولة.

طرق التخثر:

1- التسخين.

2- إضافة إلكتروليتات مناسبة.

3- زيادة تركيز الأيونات في الوسط.

4- إضافة مواد مساعدة على التكتل.

أهمية التخثر

1- زيادة حجم دقائق الراسب.

2- تسهيل عملية الترشيح.

3- تقليل فقدان الراسب.

4- الحصول على نتائج أكثر دقة.

أنواع الرواسب الناتجة من التخثر

أ- المستحلبات(Emulsions)

تحتوي كميات كبيرة من الماء وتتميز بطبيعتها الجيلاتينية.

ب- الصولات(Sols)

تحتوي كميات قليلة من الماء وتكون أكثر ثباتاً وأقل ميلاً للتميع.

رابعاً: التبعثر(Peptization)

تعريف التبعثر: هو العملية العكسية للتخثر حيث تتحول الجسيمات الكبيرة إلى دقائق صغيرة غروية.

أسباب حدوث التبعثر

1- غسل الراسب بالماء المقطر فقط.

2- إزالة الأيونات الممتزة من سطح الراسب.

3- استخدام محلول غسل غير مناسب.

مساوئ التبعثر

1- فقدان جزء من الراسب.

2- صعوبة الترشيح.

3- انخفاض دقة النتائج.

طرق منع التبعثر

1- استخدام محاليل غسل مناسبة.

2- إضافة إلكتروليتات مخففة.

3- غسل الراسب بحمض مخفف عند الحاجة.

4- المحافظة على الطبقة الأيونية المحيطة بالراسب.

خامساً: درجة الترسيب

تعريف درجة الترسيب : هي مقياس يعبر عن مدى تحول المادة الذائبة إلى راسب صلب أثناء عملية الترسيب. وتعتمد درجة الترسيب على:

1- تركيز الأيونات.

2- قيمة حاصل الإذابة.Ksp

3- درجة الحرارة.

4- قيمة pH للمحلول.

كلما انخفضت ذوبانية الراسب ازدادت درجة الترسيب.

العوامل المؤثرة في درجة الترسيب

1- تركيز المادة المراد ترسيبها.

2- كمية العامل المرسب.

3- درجة الحرارة.

4- وجود الأيون المشترك.

5- طبيعة المذيب.

سادساً: معامل الترسيب

تعريف معامل الترسيب

هو معامل يستخدم للتعبير عن كفاءة عملية الترسيب ومدى اكتمال انتقال المادة من الطور الذائب إلى الطور الصلب. ويعتمد على نسبة المادة المترسبة فعلياً إلى الكمية الكلية للمادة الموجودة في المحلول.

معادلة معامل الترسيب

$$\text{معامل الترسيب} = \frac{\text{كمية المادة المترسبة فعلياً}}{\text{الكمية الكلية للمادة}}$$

إذا كانت قيمة المعامل قريبة من الواحد الصحيح فإن عملية الترسيب تكون شبه كاملة.

مثال : إذا كانت كمية المادة الأصلية 1.00 g وتم الحصول على 0.98 g على شكل راسب فإن:

معامل الترسيب = 0.98 / 1.00 = 0.98

وهذا يدل على أن عملية الترسيب كانت ذات كفاءة عالية.

تطبيقات المحاليل الغروية في التحليل الوزني

1- دراسة نقاوة الرواسب.

2- تحسين عمليات الترشيح.

3- اختيار محاليل الغسل المناسبة.

4- تقليل أخطاء التحليل الوزني.

5- التحكم بحجم البلورات.

جامعة المثنى
كلية التربية الأساسية
قسم العلوم

المادة: التحليلية الوزنية
الفصل الدراسي: الاول
المرحلة: الثانية
نوع الدراسة: فصلي
تدريسي المادة: ا.م.د احمد عبد الرزاق هادي

الواجب اليومي والاسبوعي للمحاضرة الحادية عشر

أولاً: الواجب اليومي (بعد المحاضرة مباشرة)

س1/ عرف المحلول الغروي.

س2/ ما المقصود بظاهرة تيندال؟

س3/ ما الفرق بين التخثر والتبعثر؟

س4/ اذكر أربعة من خصائص المحاليل الغروية.

س5/ كيف يمكن منع حدوث التبعثر أثناء غسل الراسب؟

س6/ ما المقصود بمعامل الترسيب؟

ثانيا الواجب الأسبوعي

س1/ اشرح بالتفصيل خصائص المحاليل الغروية مع بيان أهميتها في التحليل الوزني.

س2/ قارن بين:

أ- التخثرCoagulation

ب- التبعثرPeptization

من حيث:

- التعريف.
- الأسباب.
- التأثير على الراسب.
- أهمية كل منهما.

س3/ وضح دور الشحنة السطحية في استقرار الغرويات.

س4/ احسب معامل الترسيب إذا كانت كمية المادة الموجودة في المحلول 2.50 g وتم الحصول على 2.40 g كرواسب.

س5/ اشرح العوامل المؤثرة في درجة الترسيب مع ذكر أمثلة تطبيقية.

المحاضرة الثانية عشرة

طرائق الفصل والاستخلاص بالمذيب
وشروط اختيار المذيب في عملية الاستخلاص

مقدمة

تُعد عمليات الفصل من العمليات الأساسية في الكيمياء التحليلية، إذ نادراً ما توجد المواد الكيميائية بصورة نقية في طبيعتها أو في العينات المختبرية. لذلك يلجأ الكيميائي إلى استخدام طرائق مختلفة لفصل المكونات المراد تحليلها عن المواد المتداخلة للحصول على نتائج دقيقة وموثوقة.ومن أهم هذه الطرائق الاستخلاص بالمذيب(Solvent Extraction) ، والذي يعتمد على انتقال المادة المذابة من طور إلى طور آخر نتيجة اختلاف ذوبانيتها بين المذيبين.

أولاً: مفهوم الفصل الكيميائي

تعريف الفصل

الفصل هو عملية عزل مكون أو أكثر من مكونات الخليط اعتماداً على اختلاف خواصها الفيزيائية أو الكيميائية.

أهمية عمليات الفصل

1- تنقية المواد الكيميائية.

2- إزالة المواد المتداخلة.

3- زيادة دقة التحليل الكيميائي.

4- تحضير العينات للتحليل الآلي.

5- استرجاع المواد القيمة من المخاليط.

طرائق الفصل في الكيمياء التحليلية

توجد عدة طرائق للفصل منها:

1- الترسيب.

2- التقطير.

3- التبلور.

4- التبادل الأيوني.

5- الكروماتوغرافيا.

6- الاستخلاص بالمذيب.

7- الفصل الغشائي.

ومن أكثرها استخداماً في الكيمياء التحليلية الاستخلاص بالمذيب.

ثانياً: الاستخلاص بالمذيب

تعريف الاستخلاص بالمذيب

هو انتقال مادة مذابة من محلول إلى مذيب آخر غير ممتزج معه اعتماداً على اختلاف قابلية ذوبان المادة بين الطورين. ويطلق على الطورين:

1- الطور المائي.(Aqueous Phase)

2- الطور العضوي.(Organic Phase)

أساس عملية الاستخلاص : عندما توضع مادة مذابة بين مذيبين غير ممتزجين فإنها تتوزع بينهما بنسبة تعتمد على ذوبانيتها في كل منهما.

مثال : عند رج محلول مائي يحتوي على اليود مع رباعي كلوريد الكربون (CCl_4) ينتقل معظم اليود إلى الطبقة العضوية بسبب ارتفاع ذوبانيته فيها.

مميزات الاستخلاص بالمذيب

1- سرعة الفصل.

2- سهولة التنفيذ.

3- دقة عالية.

4- إمكانية فصل كميات ضئيلة جداً من المواد.

5- إمكانية فصل المواد المتشابهة كيميائياً.

ثالثاً: قانون التوزيع

ينص قانون نرنست للتوزيع على أن: عند ثبوت درجة الحرارة تتوزع المادة المذابة بين مذيبين غير ممتزجين بنسبة ثابتة.

ويعرف ثابت التوزيع بالعلاقة: $K = Corg / Caq$

حيث:

معامل التوزيع = K

تركيز المادة في الطور العضوي= Corg

تركيز المادة في الطور المائي = Caq

أهمية معامل التوزيع

1- تحديد كفاءة عملية الاستخلاص.

2- اختيار المذيب المناسب.

3- حساب عدد مرات الاستخلاص اللازمة.

4- مقارنة المذيبات المختلفة.

رابعاً: أنواع الاستخلاص بالمذيب

1- الاستخلاص البسيط : يتم باستعمال كمية واحدة من المذيب.

2- الاستخلاص المتكرر : يتم باستعمال عدة دفعات صغيرة من المذيب ويمتاز بكفاءة أعلى من الاستخلاص البسيط.

3- الاستخلاص المستمر: يستخدم عند الحاجة إلى استخلاص كميات كبيرة أو عند انخفاض معامل التوزيع.

خامساً: العوامل المؤثرة في كفاءة الاستخلاص

1- طبيعة المادة المذابة.

2- طبيعة المذيب المستخدم.

3- درجة الحرارة.

4- قيمة pH للمحلول.

5- حجم المذيب المستعمل.

6- عدد مرات الاستخلاص.

7- زمن التلامس بين الطورين.

سادساً: شروط اختيار المذيب

لكي يكون المذيب مناسباً للاستخلاص يجب أن تتوفر فيه الشروط الآتية:

1- أن يكون غير ممتزج بالماء.

2- أن يذيب المادة المراد فصلها بصورة جيدة.

3- أن لا يتفاعل كيميائياً مع المادة المستخلصة.

4- أن يكون سهل التطاير ليسهل التخلص منه بعد الاستخلاص.

5- أن يكون مستقراً كيميائياً.

6- أن يكون قليل السمية قدر الإمكان.

7- أن يمتلك فرقاً واضحاً في الكثافة عن الطور الآخر.

9- أن يكون منخفض الكلفة ومتوافراً.

أمثلة على المذيبات المستخدمة

1- الكلوروفورم $CHCl_3$

2- رباعي كلوريد الكربون CCl_4

3- البنزين C_6H_6

4- ثنائي إيثيل الإيثر

5- التولوين

6- الهكسان

سابعاً: تطبيقات الاستخلاص بالمذيب

1- فصل الفلزات الانتقالية.

2- استخلاص العناصر النادرة.

3- الصناعات الدوائية.

4- تنقية المنتجات النفطية.

5- التحليل البيئي.

6- معالجة المياه.

7- فصل المركبات العضوية.

مثال(1) : تم رج محلول يحتوي على مادة مذابة بين الماء ومذيب عضوي. إذا كان تركيز المادة في الطور العضوي 0.80 M وفي الطور المائي M0.20 ، احسب معامل التوزيع.

الحل

$K = Corg / Caq$

$K = 0.80 / 0.20$

$K = 4$

وهذا يدل على أن المادة تفضل الذوبان في الطور العضوي.

مثال(2) : ما أفضل طريقة لزيادة كفاءة الاستخلاص؟

الحل

بدلاً من استعمال 100 mL من المذيب دفعة واحدة يمكن استعمال:

50 mL + 50 mL

أو

4 × 25 mLمرات

حيث يكون الاستخلاص المتكرر أكثر كفاءة من الاستخلاص المفرد.

مزايا الاستخلاص بالمذيب

1- سرعة الإنجاز.

2- كفاءة عالية.

3- سهولة التطبيق.

4- إمكانية فصل تراكيز منخفضة جداً.

5- ملاءمته للتحليل الكمي والنوعي.

محددات الاستخلاص بالمذيب

1- الحاجة إلى مذيبات عضوية.

2- بعض المذيبات سامة أو قابلة للاشتعال.

3- احتمال تكوين مستحلبات.

4- الحاجة إلى التحكم بدرجة الحموضة.

جامعة المثنى
كلية التربية الأساسية
قسم العلوم

المادة: التحليلية الوزنية
الفصل الدراسي: الاول
المرحلة: الثانية
نوع الدراسة: فصلي
تدريسي المادة: ا.م.د احمد عبد الرزاق هادي

الواجب اليومي والاسبوعي للمحاضرة الثانية عشر

أولاً: الواجب اليومي (بعد المحاضرة مباشرة)

س1/ عرف عملية الاستخلاص بالمذيب.

س2/ ما المقصود بمعامل التوزيع؟

س3/ اذكر أربعة شروط يجب توفرها في المذيب المستخدم للاستخلاص.

س4/ ما الفرق بين الاستخلاص البسيط والاستخلاص المتكرر؟

س5/ لماذا يُفضل استخدام عدة دفعات صغيرة من المذيب بدلاً من دفعة واحدة كبيرة؟

ثانيا الواجب الأسبوعي

س1/ اشرح بالتفصيل قانون نرنست للتوزيع مبيناً أهميته في عمليات الاستخلاص.

س2/ قارن بين:

أ- الاستخلاص البسيط.

ب- الاستخلاص المتكرر.

ج- الاستخلاص المستمر.

من حيث المبدأ والكفاءة والاستخدامات.

س3/ ما العوامل المؤثرة في كفاءة عملية الاستخلاص بالمذيب؟

س4/ احسب معامل التوزيع لمادة كان تركيزها:

في الطور العضوي = M1.20

في الطور المائي = M0.30

س5/ ناقش شروط اختيار المذيب المثالي للاستخلاص مع إعطاء أمثلة للمذيبات الشائعة.

المحاضرة الثالثة عشرة

الكروماتوغرافيا وأنواعها
(Chromatography and Its Types)

مقدمة

تُعد الكروماتوغرافيا من أهم طرائق الفصل والتحليل المستخدمة في الكيمياء الحديثة، إذ تعتمد على فصل مكونات الخليط اعتماداً على اختلاف سرعة انتقالها بين طورين مختلفين. وقد أصبحت هذه التقنية من أكثر الوسائل استخداماً في المختبرات الكيميائية والدوائية والبيئية لما تمتاز به من دقة وسرعة وقدرة على فصل المواد المتشابهة.

يرجع أصل كلمة كروماتوغرافيا إلى كلمتين يونانيتين:

لون = Chroma

كتابة أو تسجيل = Graphy

وقد استُخدمت هذه الطريقة لأول مرة لفصل أصباغ النباتات الملونة.

أولاً: تعريف الكروماتوغرافيا

الكروماتوغرافيا هي تقنية فصل تعتمد على توزيع مكونات الخليط بين:

1- الطور الثابت.(Stationary Phase)

2- الطور المتحرك.(Mobile Phase)

فتتحرك مكونات الخليط بسرعات مختلفة نتيجة اختلاف درجة انجذابها للطور الثابت أو ذوبانها في الطور المتحرك مما يؤدي إلى فصلها.

أهمية الكروماتوغرافيا

1- فصل المواد الكيميائية المعقدة.

2- تنقية المركبات الكيميائية.

3- التعرف على مكونات المخاليط.

4- التحليل الكمي والنوعي.

5- دراسة نقاوة المواد.

6- الكشف عن الملوثات.

مبدأ عمل الكروماتوغرافيا

عند مرور الطور المتحرك خلال الطور الثابت فإن كل مكون من مكونات الخليط يتوزع بين الطورين بصورة مختلفة .المواد الأكثر انجذاباً للطور الثابت تتحرك ببطء. أما المواد الأكثر ذوباناً في الطور المتحرك فتتحرك بسرعة أكبر. ونتيجة لذلك يحدث الفصل.

ثانياً: مكونات النظام الكروماتوغرافي

1- الطور الثابت : هو المادة التي تبقى ثابتة أثناء عملية الفصل.

أمثلة:

- ورق الترشيح.
- السليكا جل.
- الألومينا.
- الراتنجات التبادلية.

2- الطور المتحرك : هو الوسط الذي يحمل مكونات الخليط.

وقد يكون:

- غازاً.
- سائلاً.
- مزيجاً من المذيبات.

ثالثاً: تصنيف الكروماتوغرافيا

يمكن تصنيف الكروماتوغرافيا اعتماداً على طبيعة الطور المتحرك أو آلية الفصل.

أولاً: كروماتوغرافيا الورق (Paper Chromatography)

تعتمد على استعمال ورق خاص يعمل كطور ثابت. أما الطور المتحرك فهو مذيب أو خليط من المذيبات.

خطوات العمل

1- توضع نقطة من العينة على الورقة.

2- توضع الورقة في وعاء يحتوي المذيب.

3- يتحرك المذيب إلى الأعلى بالخاصية الشعرية.

4- تنفصل المكونات إلى بقع مختلفة.

مميزات الطريقة

1- بسيطة ورخيصة.

2- سهلة التطبيق.

3- مناسبة لفصل الأصباغ والأحماض الأمينية.

ثانياً: كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة Thin Layer Chromatography (TLC)

تعتمد على طبقة رقيقة من السليكا جل أو الألومينا مثبتة على لوح زجاجي أو بلاستيكي.

مميزات TLC

1- أسرع من كروماتوغرافيا الورق.

2- أكثر حساسية.

3- تحتاج كمية قليلة من العينة.

4- تعطي فصلاً أفضل.

استخداماتها

1- فحص نقاوة المواد.

2- متابعة سير التفاعلات الكيميائية.

3- التعرف على المركبات العضوية.

ثالثاً: كروماتوغرافيا العمود (Column Chromatography)

تُملأ أنبوبة زجاجية بمادة ممتزة مثل:

- السليكا جل.
- الألومينا.

ويمرر المذيب خلال العمود فتفصل المكونات اعتماداً على اختلاف امتزازها.

مميزاتها

1- فصل كميات كبيرة نسبياً.

2- الحصول على مواد نقية.

3- تستخدم في المختبرات التحضيرية.

رابعاً: الكروماتوغرافيا الغازية GC (Gas Chromatography)

يكون الطور المتحرك غازاً خاملاً مثل:

- الهيليوم.
- النيتروجين.

أما الطور الثابت فيكون سائلاً مثبتاً على دعامة صلبة أو مادة صلبة ممتزة.

مميزاتها

1- سرعة عالية.

2- حساسية كبيرة.

3- دقة ممتازة.

استخداماتها

1- تحليل المشتقات النفطية.

2- تحليل المذيبات العضوية.

3- التحليل البيئي.

خامساً: الكروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء High Performance Liquid Chromatography (HPLC)

تُعد من أكثر التقنيات الحديثة تطوراً. تعتمد على ضخ الطور المتحرك تحت ضغط عالٍ خلال عمود يحتوي الطور الثابت.

مميزاتها

1- دقة عالية جداً.

2- حساسية ممتازة.

3- إمكانية تحليل مركبات معقدة.

4- إمكانية التحليل الكمي والنوعي.

استخداماتها

1- الصناعات الدوائية.

2- الصناعات الغذائية.

3- التحاليل البيئية.

4- الكيمياء الحيوية.

رابعاً: معامل الانتقال(Rf)

في كروماتوغرافيا الورق والطبقة الرقيقة يستخدم معامل الانتقال للتعرف على المركبات.

ويُحسب من العلاقة:

$$\text{معامل الانتقال} = \frac{\text{مسافة حركة المادة}}{\text{مسافة حركة جبهة المذيب}}$$

قيمة Rf تكون دائماً: $0 < Rf < 1$

مثال : إذا تحركت المادة مسافة 4 cm بينما تحركت جبهة المذيب 8cm

فإن:

$Rf = 4 \div 8$

$Rf = 0.50$

العوامل المؤثرة في قيمة Rf

1- نوع المذيب.

2- نوع الطور الثابت.

3- درجة الحرارة.

4- طبيعة المادة المفصولة.

5- سمك الطبقة الممتزة.

مقارنة بين أهم أنواع الكروماتوغرافيا

الطور المتحرك	الطور الثابت	النوع
مذيب سائل	ورق السليلوز	الورقية
مذيب سائل	سليكا جل	الطبقة الرقيقة
مذيب سائل	سليكا أو ألومينا	العمود
غاز	مادة صلبة أو سائل مثبت	الغازية
سائل تحت ضغط	حشوة العمود	HPLC

تطبيقات الكروماتوغرافيا

1- تحليل الأدوية.

2- تحليل الأغذية.

3- تحليل مياه الشرب.

4- الكشف عن السموم.

5- التحاليل الجنائية.

6- الصناعات النفطية.

7- التحاليل البيئية.

جامعة المثنى
كلية التربية الأساسية
قسم العلوم

المادة: التحليلية الوزنية
الفصل الدراسي: الاول
المرحلة: الثانية
نوع الدراسة: فصلي
تدريسي المادة: ا.م.د احمد عبد الرزاق هادي

الواجب اليومي والاسبوعي للمحاضرة الثالثة عشر

أولاً: الواجب اليومي (بعد المحاضرة مباشرة)

س1/ عرف الكروماتوغرافيا.

س2/ ما المقصود بالطور الثابت والطور المتحرك؟

س3/ اذكر ثلاثة أنواع من الكروماتوغرافيا.

س4/ ما الفرق بين كروماتوغرافيا الورق وكروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة؟

س5/ ما المقصود بمعامل الانتقال(Rf) ؟

ثانيا الواجب الأسبوعي

س1/ اشرح مبدأ عمل الكروماتوغرافيا مبيناً دور الطور الثابت والطور المتحرك في عملية الفصل.

س2/ قارن بين:

أ- كروماتوغرافيا الورق.

ب- كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة.(TLC)

ج- كروماتوغرافيا العمود.

من حيث:

- المبدأ.
- الطور الثابت.
- الطور المتحرك.
- الاستخدامات.

س3/ احسب قيمة Rf لمادة تحركت مسافة 6 cm بينما تحركت جبهة المذيب مسافة 12.cm

س4/ ما العوامل المؤثرة في قيمةRf ؟

س5/ اشرح الكروماتوغرافيا الغازية والكروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء (HPLC) مع ذكر أهم تطبيقاتهما.

المحاضرة الرابعة عشرة

تطبيقات الكروماتوغرافيا
(Applications of Chromatography)

مقدمة

تُعد الكروماتوغرافيا من أهم التقنيات التحليلية الحديثة التي أحدثت تطوراً كبيراً في مجالات الكيمياء، والطب، والصناعة، والبيئة. وقد ازدادت أهمية هذه التقنية بسبب قدرتها العالية على فصل وتحليل المركبات المعقدة والكشف عن المواد الموجودة بتراكيز ضئيلة جداً. وتتميز الكروماتوغرافيا بأنها تجمع بين الدقة العالية والحساسية وسرعة الإنجاز، مما جعلها أداة أساسية في المختبرات البحثية والصناعية والطبية.

أهمية تطبيقات الكروماتوغرافيا

تستخدم تقنيات الكروماتوغرافيا في:

1- التحليل النوعي للمركبات.

2- التحليل الكمي للمواد.

3- فصل المخاليط المعقدة.

4- تنقية المواد الكيميائية.

5- الكشف عن الملوثات.

6- مراقبة جودة المنتجات الصناعية.

7- البحوث العلمية والطبية.

أولاً: تطبيقات الكروماتوغرافيا في الصناعات الدوائية

تُعد الصناعات الدوائية من أكثر المجالات اعتماداً على تقنيات الكروماتوغرافيا.

أهم الاستخدامات

1- تحليل المواد الفعالة في الأدوية.

2- تحديد نقاوة المستحضرات الصيدلانية.

3- الكشف عن الشوائب الدوائية.

4- مراقبة مراحل تصنيع الأدوية.

5- دراسة ثباتية الدواء أثناء الخزن.

6- تقدير تراكيز المواد الفعالة في المستحضرات الصيدلانية.

استخدام تقنية HPLC

تُعد تقنية الكروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء (HPLC) الأكثر استخداماً في الصناعات الدوائية بسبب:

- الدقة العالية.
- الحساسية الكبيرة.
- سرعة التحليل.

ثانياً: تطبيقات الكروماتوغرافيا في الصناعات الغذائية

تلعب الكروماتوغرافيا دوراً مهماً في ضمان سلامة الأغذية وجودتها.

أهم التطبيقات

1- تحليل المضافات الغذائية.

2- الكشف عن الأصباغ الصناعية.

3- تحديد المواد الحافظة.

4- تحليل الفيتامينات.

5- قياس تركيز السكريات.

6- الكشف عن بقايا المبيدات الزراعية.

7- مراقبة جودة الزيوت والدهون.

مثال : يتم استخدام HPLC لتقدير كمية الكافيين في المشروبات الغازية والقهوة والشاي.

ثالثاً: تطبيقات الكروماتوغرافيا في التحليل البيئي

تستخدم الكروماتوغرافيا بصورة واسعة في مراقبة البيئة.

أهم التطبيقات

1- تحليل مياه الشرب.

2- الكشف عن الملوثات العضوية.

3- تقدير المبيدات الزراعية.

4- تحليل عينات التربة.

5- دراسة تلوث الهواء.

6- الكشف عن المركبات السامة.

أهمية الكروماتوغرافيا في العمل البيئي

تساعد على:

- حماية البيئة.
- مراقبة مصادر التلوث.
- تقييم جودة المياه والهواء.

رابعاً: تطبيقات الكروماتوغرافيا في الطب والتحاليل السريرية

تستخدم الكروماتوغرافيا في المختبرات الطبية لتشخيص الأمراض ومتابعة العلاج.

أهم التطبيقات

1- تحليل مكونات الدم.

2- تحليل البول.

3- قياس مستويات الأدوية في الجسم.

4- تشخيص الأمراض الوراثية.

5- الكشف عن السموم.

6- متابعة العلاج الدوائي.

مثال : تستخدم تقنية HPLC لتقدير مستويات بعض المضادات الحيوية في الدم.

خامساً: تطبيقات الكروماتوغرافيا في الطب العدلي

تُعد الكروماتوغرافيا من أهم أدوات الطب العدلي والتحقيقات الجنائية.

أهم الاستخدامات

1- الكشف عن المخدرات.

2- تحليل السموم.

3- التعرف على بقايا المواد الكيميائية.

4- فحص عينات الدم والبول.

5- تحديد أسباب التسمم.

6- تحليل الأدلة الجنائية.

مثال تستخدم تقنية GC-MS للكشف عن المواد المخدرة في العينات الحيوية.

سادساً: تطبيقات الكروماتوغرافيا في الصناعات النفطية

تلعب الكروماتوغرافيا دوراً أساسياً في تحليل المنتجات النفطية.

أهم التطبيقات

1- تحليل الغاز الطبيعي.

2- تحليل المشتقات النفطية.

3- تحديد مكونات الوقود.

4- مراقبة جودة البنزين والديزل.

5- الكشف عن الشوائب النفطية.

وتعد الكروماتوغرافيا الغازية (GC) الأكثر استخداماً في هذا المجال.

سابعاً: تطبيقات الكروماتوغرافيا في الكيمياء الحيوية

تستخدم الكروماتوغرافيا لفصل وتنقية المركبات الحيوية.

أهم التطبيقات

1- فصل البروتينات.

2- فصل الأحماض الأمينية.

3- تنقية الإنزيمات.

4- دراسة الأحماض النووية DNA و RNA.

5- تحليل المركبات الحيوية المعقدة.

ثامناً: تطبيقات الكروماتوغرافيا في البحث العلمي

تُعد الكروماتوغرافيا أداة أساسية في مراكز الأبحاث العلمية.

أهم التطبيقات

1- اكتشاف مركبات جديدة.

2- دراسة التفاعلات الكيميائية.

3- تحديد نقاوة المركبات المحضرة.

4- تحليل النواتج الوسيطة للتفاعلات.

5- تطوير طرائق تحليل جديدة.

مقارنة بين أهم تقنيات الكروماتوغرافيا وتطبيقاتها

التقنية	أهم التطبيقات
كروماتوغرافيا الورق	فصل الأصباغ والأحماض الأمينية
TLC	فحص النقاوة ومتابعة التفاعلات
كروماتوغرافيا العمود	تنقية المركبات الكيميائية
GC	تحليل الغازات والمركبات المتطايرة
HPLC	الصناعات الدوائية والغذائية والطبية

مزايا الكروماتوغرافيا

1- حساسية عالية.

2- دقة ممتازة.

3- سرعة التحليل.

4- إمكانية تحليل عينات معقدة.

5- الحاجة إلى كميات صغيرة من العينة.

6- إمكانية التحليل الكمي والنوعي معاً.

محددات الكروماتوغرافيا

1- ارتفاع كلفة بعض الأجهزة.

2- الحاجة إلى كوادر متخصصة.

3- الحاجة إلى صيانة دورية للأجهزة.

4- استهلاك بعض المذيبات العضوية.

جامعة المثنى
كلية التربية الأساسية
قسم العلوم

المادة: التحليلية الوزنية
الفصل الدراسي: الاول
المرحلة: الثانية
نوع الدراسة: فصلي
تدريسي المادة: ا.م.د احمد عبد الرزاق هادي

الواجب اليومي والاسبوعي للمحاضرة الرابعة عشر

أولاً: الواجب اليومي (بعد المحاضرة مباشرة)

س1/ اذكر ثلاث تطبيقات للكروماتوغرافيا في الصناعات الدوائية.

س2/ ما أهمية الكروماتوغرافيا في التحليل البيئي؟

س3/ أي تقنية كروماتوغرافية تستخدم بصورة واسعة في الصناعات النفطية؟

س4/ كيف تساهم الكروماتوغرافيا في الطب العدلي؟

س5/ ما الفرق بين تطبيقات GC وHPLC؟

س6/ اذكر أربعة من مزايا الكروماتوغرافيا.

ثانيا الواجب الأسبوعي

س1/ اشرح دور الكروماتوغرافيا في الصناعات الدوائية والغذائية مع ذكر أمثلة تطبيقية.

س2/ ناقش أهمية الكروماتوغرافيا في حماية البيئة ومراقبة الملوثات.

س3/ قارن بين استخدامات:

أ- كروماتوغرافيا الغاز.(GC)

ب- الكروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء.(HPLC)

س4/ وضح دور الكروماتوغرافيا في الطب العدلي والكشف عن السموم والمخدرات.

س5/ اذكر أهم التحديات التي تواجه استخدام تقنيات الكروماتوغرافيا الحديثة وكيف يمكن التغلب عليها.