كيمياء تحليلية

الفصل الأول

مفاهيم أساسية في التحليل الكمي

1-1- ماهية الكيمياء التحليلية :

الكيمياء التحليلية هي تخصص علمي يستخدم كافة النظريات والطرائق في الزمان والمكان والوسائل التي تؤدي إلى تحديد طبيعة المادة وتركيبها الكمي والكيفي ، ولا يقتصر دور الكيمياء التحليلية على كونها العلم بوساطة طرائق تحليل المواد فحسب ، بل يتعدى ذلك إلى ابتكار طرائق تحليلية جديدة بالإضافة إلى تطوير الطرائق القديمة لتتماشى مع وتيرة التطور العلمي والتقني . كما تهتم الكيمياء التحليلية أحياناً بالطبيعة الفراغية للمادة أي تهتم بالطريقة التي توجد فيها عناصر هذه المادة في الفراغ .

تشكل الكيمياء التحليلية جزءاً لا يتجزأ من علم الكيمياء إلى جانب فروع الكيمياء الأخرى كالكيمياء العضوية واللاعضوية والفيزيائية والغروية والعامة والبنيوية .

1-2- الفرق بين الكيمياء التحليلية والتحليل الكيميائي :

يجب التمييز بين الكيمياء التحليلية والتحليل الكيميائي ، فالتحليل الكيميائي هو عبارة عن تطبيق حرفي لطرائق تحليلية معروفة بدقة وإتقان ، لأن هذه الطرائق تكون موضوعة ومختبرة من قبل اختصاصيين في الكيمياء التحليلية ، وما على المحلل إلا إجراء روتيني يتوقف على مهارته وقدرته على استيعاب هذه الطرائق وتنفيذها . ويهتم المحلل الكيميائي في الدرجة الأولى بالنتيجة النهائية .

يتضمن القياس البسيط في الكيمياء التحليلية تحديد خاصة ما من مثل الكتلة والتيار والكمون والحجم والزمن . أما قياس خواص أخرى كامتصاص الطاقة أو إصدارها أو الدوران الضوئي أو قرنية الانكسار أو ثابت التوازن أو

حرارة التفاعل فتعد قياسات أكثر تعقيداً . وسواء أكان القياس بسيطاً أم معقداً فإن مسؤولية المحلل الكيميائي تكمن في قدرته على إجراء القياس بدقة .

1-3- ارتباط الكيمياء التحليلية بالمجالات المختلفة للعلوم :

لقد رافقت الكيمياء التحليلية كافة فروع الكيمياء منذ انطلاقتها الأولى ايان صياغة قوانين الكيمياء الأساسية كقوانين الاتحادات الكيميائية وقانون فعل الكتلة والنسب المضاعفة والقانون الدوري . وتداخلت معها بصورة محكمة بحيث يتعذر علينا تصور فروع الكيمياء من دون الكيمياء التحليلية التي ظهرت كفرع مستقل في علم الكيمياء منذ أن اكتشف العالم الروسي مندليبيف القانون الدوري. وكانت أعماله هي الأساس المتين الذي استندت إليها نظرية الكيمياء التحليلية .

وتبعاً لدخول عدد كبير من الكواشف العضوية في التحليل الكيميائي للمركبات اللاعضوية ونتيجة للتطور الحديث لنظرية الرابطة الكيميائية وآلية التفاعلات الكيميائية يزداد ارتباط الكيمياء التحليلية بالكيمياء العضوية واللاعضوية والفيزيائية .

كما تعمقت علاقة الكيمياء التحليلية مع الرياضيات . فبعض الحسابات النظرية التحليلية كثابت تشكل المعقد وثوابت تشرد الحموض والأسس في الحالات المعقدة والمعالجة الإحصائية للنتائج التحليلية لا يمكن أن تتم بدون الطريقة الرياضية والآلات الحاسبة والإلكترونية .

كما توصلت جهود الكيميائيين والفيزيائيين إلى نجاحات باهرة . حيث سمحت الأجهزة التي صنعوها بإجراء قياسات تحليلية ذات حساسية عالية اعتماداً على طرائق تحليل فيزيائية – كيميائية وفيزيائية صرفة .

ترتبط الكيمياء التحليلية ارتباطاً وثيقاً بالصناعة فهي تشرف إشرافاً كاملاً على كل مرحلة من مراحل الإنتاج . حيث يتم تحليل عينات باستمرار في كل مرحلة منذ البداية وحتى النهاية .

كما يتم التحقق من جودة المواد الأولية للتصنيع . وهذه الرقابة التي أصبحت آلية في الصناعة تمكننا من الحكم على جودة المنتجات .

المحلول جملة متجانسة صلبة أو سائلة أو غازية متشكلة من مادتين نقيتين على الأقل. ويقصد بالمادة النقية جملة مؤلفة من جزيئات متماثلة النوع، أو جملة مؤلفة من جزيئات مختلفة النوع تشكل عند انحلالها طورا واحدا تقع فيه الجزيئات المختلفة النوع في توازن فيما بينهما كما هي الحال في الهواء مثلا وفي مياه البحار والخلائط المعدنية. فالمحلول جملة ترموديناميكية تشكلت من مواد مختلفة يأخذ كل جزء منها التركيب نفسه الذي هو للأجزاء الأخرى وأيضا الخواص الفيزيائية نفسها.

من وجهة النظر الترموديناميكية ، يقسم المحلول إلى مادة محلة solvent أو مذيبة وأخرى منحلة solute أو مذابة. تسمى المواد المشكلة للمحلول بمكوناته، أما المادة الأكبر كمية في المحلول فتدعى مادة محلة أو محل فقط في حين أن المكونات الأخرى للمحلول فتدعى مواد منحلة. إذا كان أحد مكونات المحلول سائلا في الشروط المطبقة على الجملة ، بينما المكونات الأخرى صلبة ، سمي هذا المكون السائل محلا حتى لو وجدت المكونات الأخرى بكميات أكبر كثيرا من كميته.

١١-١ - الكسر المولي Molar Fraction

الكسر المولي أو النسبة المولية لمكون من مكونات محلول هو عدد مولات هذا المكون في المحلول إلى عدد المولات الكلي للمحلول أي إلى مجموع أعداد مولات جميع مكونات المحلول. ليكن n_1 عدد مولات المكون الأول (أي المحل) في المحلول و n_2 عدد مولات المكون الثاني (مادة منحلة) في المحلول و n_3 عدد مولات المكون الثالث (مادة منحلة) في المحلول ... ... و n_i عدد مولات المكون (i) في المحلول . فالكسر المولي لأي من مكونات المحلول (مثلا المكون i)يعطى بالعلاقة :

$$X_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + n_3 + \ldots + n_i}$$

ولما كان مجموع النسب يساوي الواحد فإن $\Sigma X_i = 1$ ويعبر عن هذه النسبة أحيانا بنسبة مئوية أيضا . وليس لهذه النسبة وحدة لأنها عدد مطلق.

١١-٢ - النسبة المئوية الوزنية Weighing Percentage

هي عدد الغرامات من المادة المذابة أو المنحلة في 100 g من المحلول، فمحلول كلور البوتاسيوم 17% KCl يعني أن كل 100g من المحلول تحوي 17gمن كلور البوتاسيوم، وقد تكون هذه النسبة حجمية أحيانا ، فمحلول مائي من ملح الطعام NaCl تركيزه 10 g/dm^3 يحضر بأضافة كفاية من الماء النقي إلى 10g من الملح حتى يصبح حجم المحلول واحد لتر أي ($1dm^3$) .

١١-٣ - التركيز الجزيئي الحجمي أو المولارية Molar Concentration

هو عدد الجزيئات الغرامية (المولات) من المادة المنحلة الموجودة في واحد لتر من المحلول. فمحلول حمض الكبريت نصف جزيئي هو ما أحتوى اللتر من المحلول 49g = 98/2 من الحمض أي عند تحضير محلول حمض الكبريت 1M واحد مولاري يعني أن نضيف كمية من الماء النقي إلى 49g حمض نقي ليصبح الحجم لتر واحد. من مساوئ التركيز الحجمي أنه يتعلق بدرجة الحرارة ، إذ أن حجم المحلول يزداد بارتفاع درجة الحرارة لهذا لا بد من ذكر درجة حرارة المحلول إذا ما أعطي تركيزه الحجمي.

١١-٤ - التركيز الجزيئي الوزني أ و المولالية Molaly Concentration

هو عدد الجزيئات الغرامية من المادة المنحلة في 1000g من المحل (المذيب). لا علاقة لهذا التركيز بدرجة الحرارة ، إذ لا يزيد الوزن إذا ارتفعت درجة الحرارة كما هو الحال بالنسبة للحجم.

١١-٥ - النظامية أو العيارية Normality

هو عدد المكافئات الغرامية من المادة المنحلة الموجودة في واحد لتر من المحلول. فمحلول مائي يحوي 98g من حمض الكبريت في اللتر هو اثنان نظامي أي 2N. وتستعمل هذه الطريقة عادة في التعبير عن تركيز المحاليل الحمضية والقلوية.

ويعرف المكافئ الغرامي للمادة بأنه حاصل قسمة الوزن الجزيئي الغرامي للمادة على تكافؤ جزيئة المادة ، ففي حالة الحموض يستبدل التكافؤ بعدد شوارد الهيدروجين وفي الأسس يستبدل بشوارد الهيدروكسيل. مثلا الوزن المكافئ لحمض كلور الماء هو 36.5g = 36.5/1 أما الوزن المكافئ لحمض الكبريت فهو 49g = 98/2 . بالنسبة للأملاح يعبر عن المكافئ

الغرامي بقسمة الوزن الجزيئي الغرامي على عدد الشوارد الموجبة أو السالبة المشكلة للملح مضروب في شحنة الشاردة نفسها. مثلا يحسب الوزن المكافئ لملح $Al_2(SO_4)_3$ بالشكل:

$$\frac{\text{الوزن الجزيئي لملح كبريتات الألمنيوم}}{\text{عدد شوارد الألمنيوم X شحنة شاردة الألمنيوم}} = \frac{348}{2X3} = 57g$$

ويعرف الوزن المكافئ في تفاعلات الأكسدة والإرجاع بأنه حاصل قسمة الوزن الجزيئي الغرامي على عدد الإلكترونات التي اكتسبت أو فقدت في التفاعل . فالوزن المكافئ لبرمنغنات البوتاسيوم الموجودة في وسط حمضي والتي تتحول من رقم الأكسدة 7+ إلى رقم الأكسدة 2+ أي أن شاردة المنغنيز أخذت خمسة إلكترونات ولذلك يكون الوزن المكافئ للبرمنغنات بقسمة الوزن الجزيئي (158.03) على عدد الإلكترونات التي أكتسبها (5) أي = 5 / 158.03 31.6g وبالتالي محلول 1N من $KMnO_4$ المستعمل كعامل مؤكسد في وسط حمضي هو المحلول الحاوي على 31.6g من البرمنغنات (المذاب) في لتر من المحلول.

مثال

محلول يحضر من مزيج 1g من الكحول الايتيلي C_2H_5OH مع 100g ماء ليعطي حجم 101ml احسب المولارية، النسبة المئوية الوزنية، الكسر المولي ، والمولالية للكحول في المحلول؟

الحل

المولارية C = (n عدد مولات الكحول) / (V حجم المحلول)

$$n = 1/46 = 2.17x10^{-2}$$

$$V = 101x10^{-3}\ dm^3$$

$$\text{المولارية } C = 2.17x10^{-2} / 101x10^{-3} = 0.215mol/dm^3$$

النسبة المئوية الوزنية= 100 x(كتلة المادة / كتلة المحلول)

$$=100\ x\ \frac{1g}{100g\ H_2O + 1g\ C_2H_5OH} =$$

$$\text{المولالية} = \frac{\text{عدد مولات الكحول}}{\text{كتلة المذيب مقدرة بـ Kg}} = \frac{2.17\times10^{-2}}{100\times10^{-3}} = 0.217 mol/Kg$$

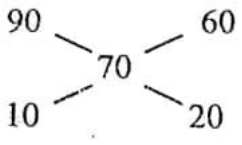
$$X_{C_2H_5OH} = \frac{n_{C_2H_5OH}}{n_{C_2H_5OH} + n_{H_2O}} = \frac{2.17\times10^{-2}}{2.17\times10^{-2} + (100/18)}$$

حيث عدد مولات الماء = 100/18

هذا يعني أنه يجب أن نأخذ 600 gr من المحلول ذي التركيز % 90 و 1000 gr من المحلول ذي التركيز % 10 .

مثال (12) : كم غراماً من محلول حمض الكبريت ذي التركيز % 90 يجب أن يضاف إلى 500 gr من محلول له تركيزه % 10 وذلك للحصول على محلول تركيزه % 70 .

الحل : من قاعدة التصالب نجد أن :



$70 - 10 = 60$

$90 - 70 = 20$

إذاً يجب أن يضاف إلى 20 gr من المحلول ذي التركيز % 10 ، 60 gr من المحلول ذي التركيز % 90 . ولكن التمرين ينص على أنه لدينا 500 gr وليس 20 gr من المحلول ذي التركيز % 10 ، لذا نكتب التناسب التالي :

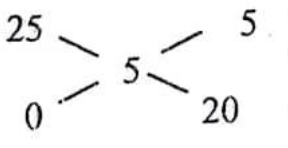
20	60
500	x

$$X = \frac{500 \times 60}{20} = 1500 \ gr$$

عندما تعطى التراكيز في تمارين من هذا النوع مقدرة بالنسب المئوية وتكون كميات المحاليل مقدرة بالحجم يجب تحويل هذه الحجوم إلى وحدات وزنية وذلك بضربها بكثافة المحلول التي تؤخذ من الجداول .

مثال (13) : كم غراماً من الماء يجب أن يضاف إلى 100 gr من محلول النشادر ذي التركيز % 25 وذلك للحصول على محلول له تركيزه % 5 .

الحل : نحسب النسبة بين كميتي المحلول الأصلي والماء :



$$\frac{m_{25\%(NH3)}}{m_{H2O}} = \frac{5}{20}$$

ثم نحسب كمية الماء اللازمة لتحضير المحلول :

$$\begin{array}{cc} 5 & 20 \\ & \\ 100 & X \end{array} \quad \Big| \quad X = \frac{100 \times 20}{5} = 400 \ gr$$

يستعان بقانون المزج أيضاً في حل المسائل التي يكون فيها تراكيز المحاليل مقدرة بالمول / ليتر أو بالمكافئ الغرامي / ليتر ولكن كميات المحاليل تقدر عندئذ بالليتر أو أجزائه .

مثال (14) : كم ميلي ليتر من محللين تركيزهما الجزيئي الحجمي 0.5 و 0.1 يلزم لتحضير 1000 ml من محلول تركيزه الجزيئي الحجمي 0.2 ؟

الحل :

$$\begin{array}{ccc} 0.5 & & 0.1 \\ & 0.2 & \\ 0.1 & & 0.3 \end{array} \quad \Big| \quad \frac{V_{0.5}}{V_{0.1}} = \frac{1}{3}$$

$$V_{0.5} = \frac{1000 \times 0.1}{0.1 + 0.3} \Rightarrow V_{0.5} = \frac{1000 \times 1}{4} = 250 ml$$

$$V_{0.1} = \frac{1000 \times 0.3}{0.3 + 0.1} \Rightarrow V_{0.1} = \frac{1000 \times 3}{4} = 750 ml$$