

الباب الرابع

القياس لامتناس شدء الضوء النسبية

Absorption Spectrophotometry

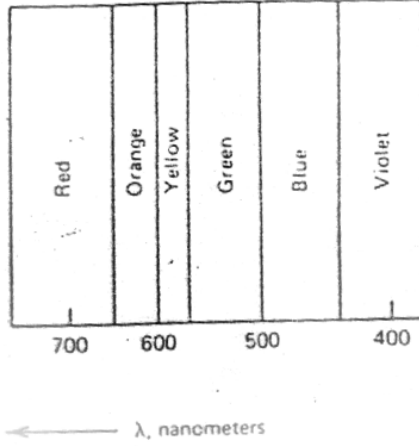
العلاقات الأساسية والأدوات المستخدمة:

منذ فترة والضوء الممتص يستخدم في الكيمياء التحليلية، بالرغم من الأجهزة المستخدمة كانت بسيطة عن تلك الأجهزة الموجودة اليوم. والأمثلة الآن هي في أساس قياس شدة الضوء النسبية والتي يمكن لنا رؤيتها في المثال التالي.

يلاحظ أن نترات الكوبلت أضيفت إلى ماء لون أحمر Pink والتركيز العالي منه يعطي لوناً أشد احمراراً، وهذا يمكن أن نراه في مدى التركيز من: 0.15M وحتى 0.037SM، 0.037SM فدرجات الاحمرار تختلف مع اختلاف التركيز في الماء النقي، وحتى بالعين المجردة.

ولنتبر لون الماء، فاللون المرئي للعين المجردة يتراوح من الاحمرار خلال البرتقالي: أصفر، أخضر، أزرق، بنفسجي في هذا السبيل. وتدرج الطول الموجي عبر تلك الألوان والتي تبدأ من 700 وحتى حوالي 400 نانوميتر. والشكل (1) يعطي بعض الفكرة للطيف المرئي، والجدول (1) يسجل بعض الوحدات لوصف الطول الموجي .

جدول (1): الطول الموجي



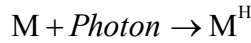
شكل (1) الطيف المرئي - الطول الموجي بالنانوميتر

WAVELENGTH UNITS

Preferred: 1 nm = 1 mμ = 10 ⁻⁹ m = 10 ⁻⁷ cm = 10 Å (nanometer)		
Still used: 1 mμ = 1 nm = 10 ⁻⁹ m = 10 ⁻⁷ cm = 10 Å (millimicron)		
Often used in emission work: 1 Å = 10 ⁻¹ nm = 10 ⁻¹ mμ = 10 ⁻¹ m = 10 ⁻⁸ cm (Angstrom)		
λ-Values in Various Units		
In nm (nanometers)	In mμ (millimicrons)	In Å (Angstroms)
700	700	7000
600	600	6000
500	500	5000
400	400	4000

1- اشتقاق قانون بيير:

لنفترض أن شعاعاً أحادي الإشعاع ساقط على محلول به ملح، وهذا المحلول يمتص الضوء الطولي الموجي المار خلال المحلول، وتكون عمليات الامتصاص إذاً:



M^+ العنصر الحامل لكمية الطاقة الإشعاعية، وفي حالة نشطة (إثارة). معظم الجزيئات النشطة أو الأيون، يحدث لها مرة أخرى فقد لتلك الطاقة والتي تخرج على هيئة فوتونات، وهذه الطاقة مخرج على هيئة حرارة.

ولكن معظم تلك الفوتونات الممتصة لا تعود مرة أخرى إلى فوتونات.

وعملية الاشتقاق تتبع التالي: (انظر الشكل (2)) عن العدد بالنسبة لـ $[P, PT]$ والمتعلقة بتركيز عناصر الامتصاص $[c]$ وسمك السطح الفاصل Δb .

وهنا نفترض أن $(-\Delta n)$ الجزيئات الخاصة، ونفترض أن السطح $\Delta V cm^3$ وأن المساحة لذلك السطح المعرض للضوء $w cm^2$ إذاً:

$$\Delta V cm^3 = (w cm^2)(\Delta b cm)$$

وتذكر أن الفوتونات المحجوزة خلال المقطع السطحي لكل جزء هي (a) .

إذاً عدد الجزيئات الحاجزة الكلية خلال السطح هي $a \Delta n$. كما أن الجزء المعرض لمساحة السطح الكلي w ، والمحتمل بواسطة المقطع السطحي لكل الجزيئات $a \Delta n$ هو $a \Delta n / w$.

وحيث إن P_0 - شدة الشعاع الابتدائية، $a \Delta n / w$ الجزء لمساحة السطح الكلي (w) المحجوز بواسطة المقطع العرضي لكل الجزيئات.

$$P_0 \frac{a \Delta n}{w} = \text{عدد الفوتونات الممتصة} \therefore$$

وكثافة الشعاع المار P_{TI} هي.

$$(1 - \frac{a \Delta n}{w}) P_0 = P_0 \frac{\Delta n a}{w} - P_0 = P_T$$

والآن المعادلة السابقة يمكن لنا تعديلها لأجزاء معلومة لدينا.

c- تركيز العناصر الممتصة بالمول / لتر.

b- مجموع سماكة شرائح الأسطح.

$$\frac{\Delta n}{6.023 \times 10^{23}} = \Delta m = \text{عدد المولات في السطح الفاصل}$$

ولتذكر أن:

$$\Delta V = w (\Delta b)$$

$$w = \frac{\Delta V}{\Delta b}$$

$$P_o \left(1 - \frac{a(\Delta b)(\Delta n)}{\Delta V}\right) = P_T$$

$$6.023 \times 10^{23} = \Delta n \text{ مليمول}$$

$$P_o \left(1 - [a]\right) (6.023 \times 10^{23}) \frac{(\Delta m)}{\Delta V} = P_T$$

ΔV - الموجودة في المكعب بالسنتيمتر (Cm^3) أو مليلتر $\Delta m / \Delta V$ بالمول / مليلتر.

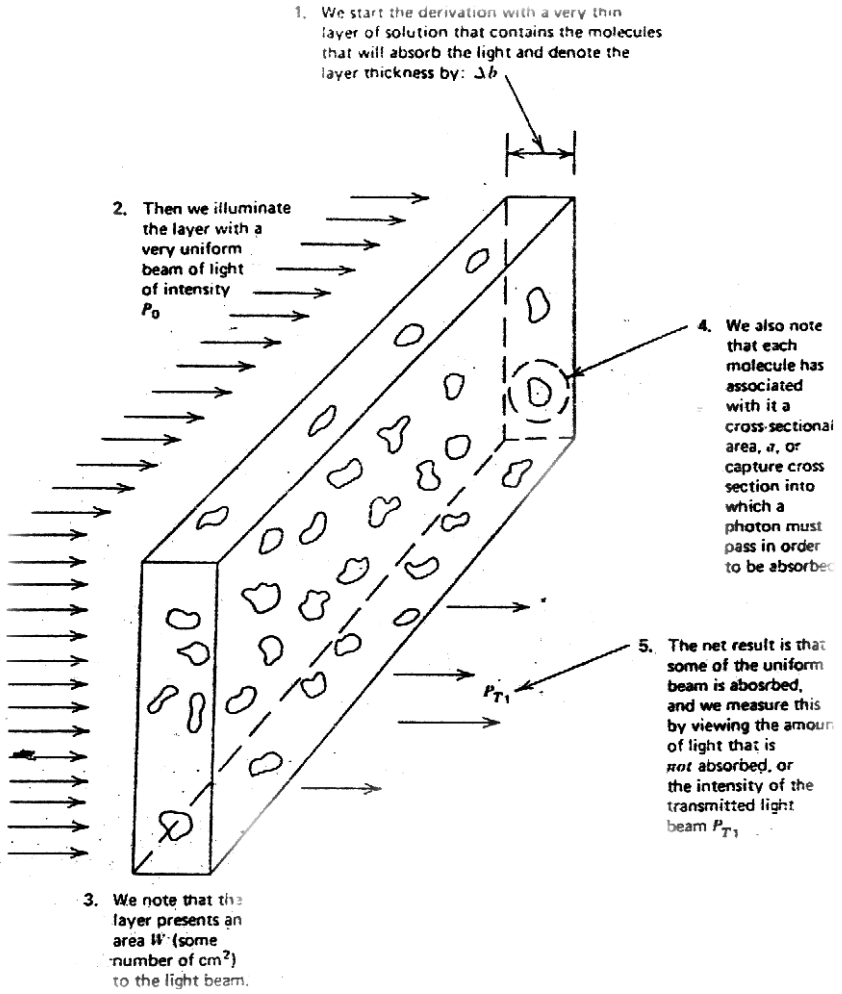
$$\Delta m / \Delta V (1000) = C \frac{mol}{liter}$$

إذاً:

$$(\Delta b)(b)(a) \left(\frac{6.023 \times 10^{23}}{1000} - 1\right) P_o = P_T$$

إذاً الكمية هي:

$$\left[\frac{6.023 \times 10^{23}}{1000} \times a\right]$$

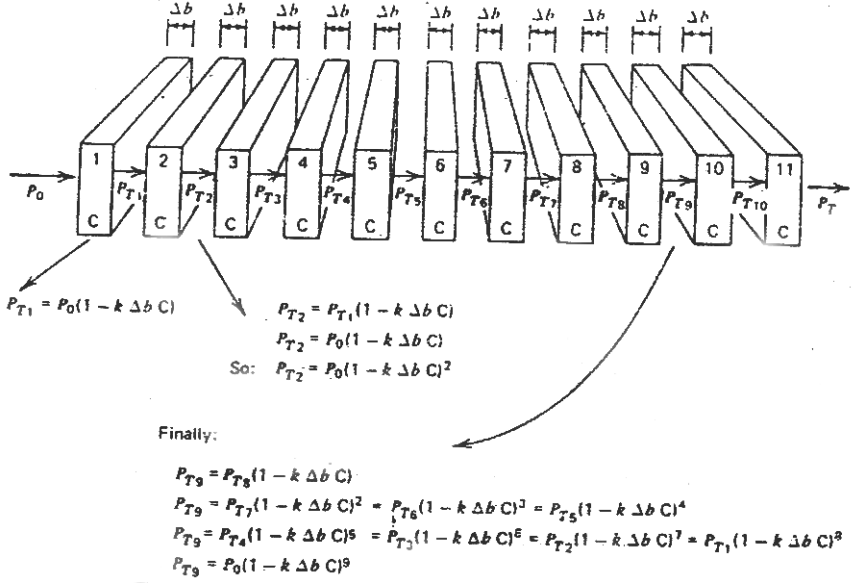


شكل (2) بدء عملية الاشتقاق

معمدًا على العناصر الممتصة وعلى الطول الموجي للشعاع، وهو ثابت للعناصر عند طول

$$k = \frac{6.023}{1000} \times 10^{23} = \text{const} \tan t = \text{ثابت موجي}$$

$$P_T = P_0 [1 - k(\Delta b)]$$



شكل (3) يبين مرور التيار خلال الشرائح المتعددة (المحلول).

هل نستطيع إجراء العلاقة بين $P_0, k, c, \Delta b$ وعدد الشرائح الماصة للضوء خلال المحلول، وليست لسطح واحد أو شريحة واحدة؟ وللإجابة انظر الشكل (3) وانظر إلى الاشتقاق بالرسم.

P_{T1} - شدة الضوء المار خلال الشريحة الأولى (1).

P_{T2} - شدة الضوء المار خلال الشريحة الثانية (2).

P_{T3} - شدة الضوء المار خلال الشريحة الثالثة (3).

P_{Tn} - شدة الضوء المار خلال الشريحة (N) للمحلول.

N - عدد الشرائح الكلية، ولكل شريحة مدى سمك (Δb) وأن $b = N \Delta b$ - المساهمة

الكلية للمحلول خلال مرور الضوء، كما أن:

$$P_{T1} = P_0(1 - k \Delta b c), P_{T2} = P_{T1}(1 - k \Delta b c)$$

$$P_{T2} = P_0(1 - k \Delta b c)(1 - k \Delta b c)$$

$$P_{T2} = P_0(1 - k \Delta b c)^2 \quad \text{بواسطة الاستبدال:}$$

$$P_{T3} = P_{T2}(1 - k \Delta b c)$$

أي أن:

$$P_{T3} = P_0(1 - k \Delta bc)^2(1 - k \Delta bc)$$

$$P_{T3} = P_0(1 - k \Delta bc)_3$$

$$P_{T3} = P_0(1 - k \Delta bc)_3$$

$$P_{T3} = P_0(1 - k \Delta bc)_3$$

وأخير نحصل على:

$$P_{TN} = P_0(1 - k \Delta bc)^N = P$$

$$\therefore \log \frac{P}{P_0} = \log(1 - k \Delta bc)^N = N \log(1 - k \Delta bc)$$

وفي الحقيقة نلاحظ من الناحية الرياضية عند أي متغير $X \ll 1$

نجد أن:

$$\log(-X) = \frac{-x}{2.303}$$

فلو رمزنا: $x = k \Delta bc \ll 1$ ، فهذا يعني شريحة رقيقة جدًا إذا:

$$\log(1 - k \Delta bc) = \frac{-k \Delta bc}{2.303}$$

أو:

$$\log \frac{P}{P_0} = N \frac{-k \Delta bc}{2.303} = \frac{-k}{2.303} (N \Delta b) C$$

ولكن:

$$N \Delta b = b$$

إذاً:

$$\log \frac{P}{P_0} = \frac{-k}{2.303} bc$$

والقيمة $k / 2.303$ ثابتة، وتعتمد على عنصر الامتصاص وطول الموجه للضوء الممتص،

ولذلك يمكن أن نلخص.

$$\frac{k}{2.303} = e = \text{الامتصاصية المولارية}$$

حيث (b) بال (سم) CM، C- بالمول لكل لتر، e الامتصاصية المولارية، وتأخذ
الوحدات لتر / مول.

وتعرف هذه المعادلة بقانون بيير

$$\log \frac{P}{P_0} = -Ebc$$

إذاً هذه المعادلة هي معدل شدة الضوء المار إلى معدل الضوء الساقط من المنبع.

ويمكن لإيجاد بعض الموحدات الأخرى عمل معادلة محسنة وبسيطة وهي:

$$\frac{P}{P_0} = T = \text{النفاذية}، \log \frac{P}{P_0} = \log T$$

أو:

$$\log T = -ebc \text{ or } -\log T = ebc$$

وإذا كانت A- الامتصاصية (النفاذية إذا أخذت مجازاً) وهي:

$$A = \log \frac{1}{T}$$

$$T\% = T \times 100 \quad \text{أو:}$$

أو:

$$\begin{aligned} A &= -\log T = 2 - \log T - 2 = -\log T - \log 100 \\ &= 2 - \log[(T)(100)] = 2 - \log T\% \end{aligned}$$

هذه المعادلة تعرف بقانون بيير، والتي يمكن أن تكتب غالباً على النحو التالي:

$$A = 2 - \log T\% = ebc$$

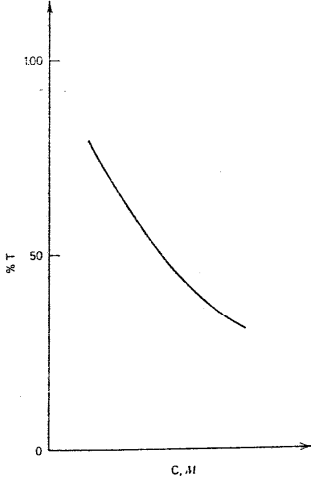
والامتصاصية A- تتغير خطياً مع التركيز للعناصر تحت الاختبار (E- ثابت) كما أن
عرض الخلية وطولها ثابت أو b- ثابت. لاحظ كيف ترسم الامتصاصية مقابل التركيز شكل
(4) - والشكل (5) ممثل النفاذية % T مقابل التركيز.

ومن الأفضل ملاحظة أنه يوجد عدة تعاريف مطيافية والتي تستخدم في المعادلة (2).

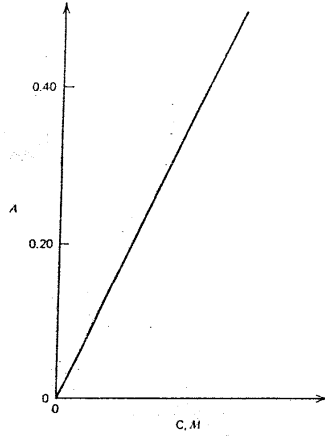
جدول (2) يبين الرموز المستخدمة في القياسات الطيفية.

SPECTROPHOTOMETRIC TERMS

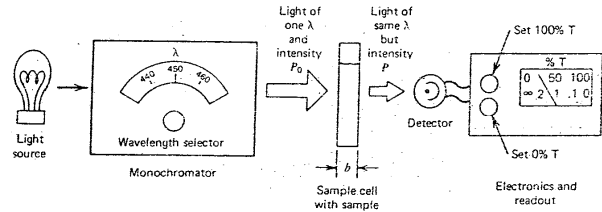
Accepted Terms		
Absorbance, A	Transmittance, T	Molar absorptivity, ϵ
Old Terms:		
Absorbancy	Transmittancy	Molar absorbancy index
Extinction	Transmission	Molar extinction coefficient
Optical density		Molar absorption coefficient



(د) النفاذية % مقابل التركيز



شكل (4) علاقة الخط المستقيم



شكل (6) وحدة جهاز الطيف وحيد الإشعاع في مقياس الضوء

وتستخدم وسيلة مطافية بسيطة للمنطقة المرئية، ومن السهل تركيبها لأي قيم ثابتة تمتلك قدرة ميكانيكية ضوئية. والمكونات الكهربائية لا تحتاج لأشياء قيمة [شكل (6)]. شعاع لضوء يمر ليذهب خلال الجهاز، وتعرف بالمطافية وحيدة الشعاع. منبع الضوء ما هي إلا لمبة

مثل أي عادية (أداة ذاتية الحركة). وهذا المنبع مزود بمنظم بحيث تعطي ضوءاً ثابت الشدة (ضوءاً أبيض)، الذي يعتبر مخلط لكل الألوان أو لكل أطوال الموجة المرئية.

لنفترض أن ضوءاً وحيد الإشعاع له شدة قدرها P_0 على عينة مثبتة في خلية لاتساع b والخلية مستوية الجوانب (زجاج عال نوعية خاصة).

وهي على شكل أنبوب اختبار، وأن P - شدة الضوء الخارج بعد المرور من الخلية. والمكشاف هو وسيلة ضوئية كهربية، التي تشع تياراً يتناسب على شدة الضوء الساقط عليها.

$$T = \frac{P}{P_0} = 0 \text{ فإن } p = 0$$

$$\text{وأن نهائية } P = 0, \%T = 0$$

وعليه فإن:

$$A = -\log \frac{P}{P_0} = \infty$$

فمع مذيب فقط بدون أي ملح وحيث لا يوجد امتصاص خلال الخلية، وبالتالي يكون الانتقال حينئذ:

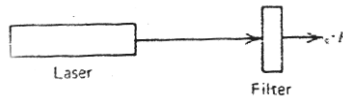
$$P = P_0 \text{ أي أن } \frac{P_0}{P_0} = 1$$

وتكون A مساوية للصفر.

$$A = -\log \frac{P}{P_0} = 0$$

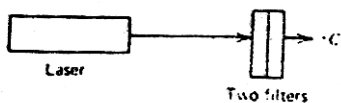
مسائل:

1- حضر شعاع ليزر (شعاع لتضخيم ترددات الإشعاع) ذو مخرج ضوئي 2.0 مليوات وحيد الإشعاع، مزود بمرشح (له نفاذية $T\%$ عند أطول الموجة كلية) ويسمح فقط بـ 70% من مصدر الضوء للنفاذ. فكم عدد المليوات التي تخزن عند النقطة B في المجموعة المركبة؟ انظر الشكل (7).



شكل (7) امتصاص بمرشح واحد

2- لو وضع اثنين من المرشحات في المسألة (1) خلف بعضها، فكم يكون عدد المليلوات المخزونة عند النقطة (C) انظر الشكل (8).



شكل (8) امتصاص مع مرشحين

3- نفترض أن محلولاً من نترات الكلوبلت له امتصاصية مولارية. (5.1 مولار سم) عند 505 نانوميتر. شكل A مقابل C (مول/ لتر) للتركيز المدرجة التالية: 0.04، 0.02، 0.06، 0.08، 0.1، 0.1 M خلية 10 M.

4- أ- ارسم الامتصاص لتركيز 0.04 مولار من محلول نترات الكلوبلت في 2.8، 2.5 سم خلية عند طول موجي 505 نانوميتر مقابل طول الخلية.

ب- على نفس الشكل ارسم %T مقابل طول الخلية b.

الحل:

1 - P_1 - قوة شدة الضوء بعد المرور من الخلية.

إذا:

$$T = \frac{P_1}{P_0}, \%T = \frac{P_T}{P_0} (1000)$$

P_1 - قوة شدة الضوء الساقط.

$$T(100) = 70\% = T\%$$

إذا:

$$70 = \frac{P_T}{P_0} (100), P_0 = 2.0 \text{ milliwatts}$$

$$70 = \frac{P_T}{2.0} \times (100)$$

إذًا:

$$P_T = 2 \times \frac{70}{100} = 1.4 \text{ milliwatts}$$

2- هذه المسألة تحل باستخدام دالة الامتصاصية وهي:

$$A = Ebc = 2 - \log T_b$$

الامتصاصية المولارية E لأي مرشح لا يعتمد على عدد المرشحات المستخدمة في الأداة، والتركيز $[C]$. وكذلك لا يعتمد على عدد المرشحات المستخدمة.

$$T = T\% \text{ بعد مرور الضوء خلال مرشح واحد وهي } 70\%$$

$A_1 =$ الامتصاص بعد مرور الضوء خلال مرشح واحد $\log T\% = 2 -$ وأيضًا لنأخذ طول المسار خلال مرشح واحد، أي أن:

$$b_1 = \text{وحدة} = 1.0$$

إذًا:

$$A_1 = 2 - \log T\% = E b_1 c$$

$T = T\%$ خلال مرشح آخر مجهول.

$$b_2 = \text{طول المرور خلال مرشحين} = 2 \text{ وحدة.}$$

إذًا:

$$A_2 = 2 - \log T_2\% = e b_2 c$$

لنضع بعض الأعداد:

$$A_1 = 2 - \log T\% = E b_1 c$$

$$b_1 = 1.0, b_2 = 2, A_1 = E b_1 c, A_2 = E b_2 c$$

إذاً:

$$\frac{A_2}{A_1} = \frac{Eb_2C}{Eb_1C} = \frac{b_2}{b_1}$$

$$A_2 = \frac{b_2}{b_1} A_1, A_2 = \left(\frac{2.0}{1.0}\right)(0.15) = 0.3$$

$$0.3 = 2 - \log T_2$$

$$\therefore \log T_2 = 1.70, T_2\% \approx 50\%$$

ولنأخذ:

P_1 = القوة بعد المرور خلال المرشح الثاني، إذاً:

$$\frac{P}{P_0}(100) = \%T_2 = 50, P_0 = 2 \text{ milliwatts}$$

$$P_2 = \frac{2.0 \times 50}{1000} = 1.0 \text{ milliwatts}$$

فيما بعد يمكن حل المسألة على النحو التالي:

P_0 = الشدة الابتدائية = 2.0 مليوات.

P_1 = الشدة بعد المرشح الأول.

P_2 = الشدة بعد المرشح الثاني.

P_3 = الشدة بعد المرشح الثالث.

$$1.4 = \%70 \times 2 = \%70 \times P_0 = P_1$$

$$1.0 \approx \%70 \times 1.4 = \%70 \times P_1 = P_2$$

وهذه الطريقة تعتبر أسهل وأفضل من الطريقة الأولى المطولة. وتستخدم لأكثر من

مرشح.

3- بتطبيق قانون بيير: Beer Law

$$A = 2 - \log T\% = Ebc$$

$$E = 5.1 \text{ liter}, b = 1 \text{ cm}$$

ومن قانون بيير:

$$A = 2.0 \cdot \log T\%$$

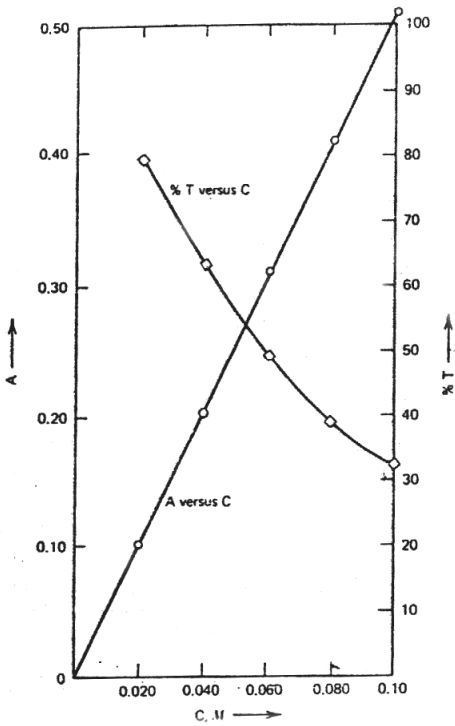
$$\log T\% = 1.90$$

$$\therefore T\% = 79.5$$

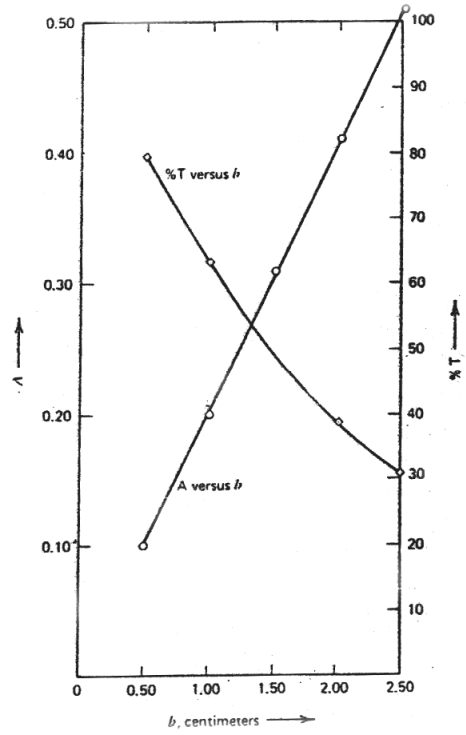
ويمكن إيجاد نفاذيات أخرى بعد ذلك باستخدام تلك المعطيات الموجود بالأسفل:

<i>b, cm</i>	<i>A</i>	% <i>T</i>
0.50	0.10	79.
1.00	0.20	63.
2.00	0.41	39.
2.50	0.51	31.

4- والآن برسم المعطيات بالشكل (9)، لاحظ ازدياد الامتصاصية خطيا مع التركيز، بينما تقل مع زيادة التركيز من البيانات السالفة الذكر في المسألة (3) شكل (10).



شكل (4) مسألة رقم (3)



شكل (10) مسألة رقم (4)

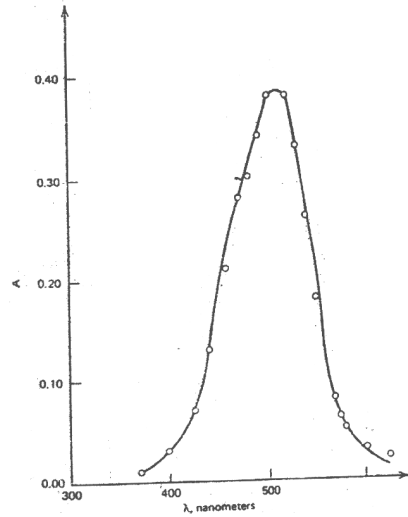
تطبيقات بسيطة للامتصاص (لقياس الطيف):

التطبيقات البسيطة لقانون بير هي البحث عن تركيز لمكون أحادي اللون، وعموما فالخطوات بسيطة: 1- إيجاد الطول الموجي للامتصاص الأعلى (λ_{max}) -2 عمل رسم منحني عياري لقانون بير، 3- معايرة أو محاولة لتبيين التركيز للعناصر الملونة في محلول العينة المجهولة . 4- محاولة تقليل الأخطاء.

إيجاد وتعيين أقصى طول موجي للامتصاص: يحضر المحلول للعناصر المهمة وبعد ذلك قياس الامتصاص كدالة للطول الموجي، وفي الأبحاث، الامتصاصية المولارية ϵ أو بواسطة لوغاريتمية $\log \epsilon$ مقابل الطول الموجي. أو برسم A مقابل λ انظر الشكل (11) الذي يبين قياس عينة من الكوبلت - نترات لتركيز 0.075M والطول الموجي يتراوح ما بين 500، 520 نانوميتر، وكذلك الجدول الذي يحتوي تلك القرارات.

ABSORBANCE DATA FOR
A 0.075M Co(NO₃)₂ SOLUTION*

λ , nm	A
375	0.01
400	0.03
425	0.07
440	0.13
455	0.21
470	0.28
480	0.30
490	0.34
500	0.38
520	0.38
530	0.33
540	0.26
550	0.18
570	0.08
575	0.06
580	0.05
600	0.03
625	0.02



جدول (3) قيم A - الامتصاص والطول
الموجي λ لمحلول نترات الكوبلت

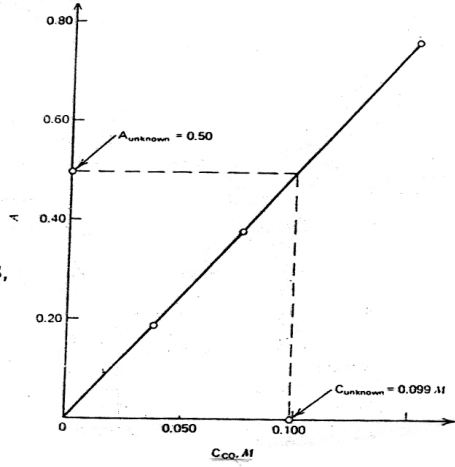
شكل (11) طيف امتصاص لمحلول نترات
الكوبلت 0.075 مولار

الرسم البياني لقانون بير:

لمعايرة أو معادلة الرسم البياني لمحلول مجهول مقابل محلول معلوم التركيز - نأخذ محاليل ذات تراكيز متغيرة، ويرسم الامتصاص مقابل التراكيز المحددة المعلومة، وهو غير منحنى المعايرة (Calibration) انظر الجدول (4) والشكل (12) لنترات الكوبلت. وبسبب أن $A = \epsilon cb$ ، فأى نظام آخر يتبع قانون بير، يأخذ خطأً مستقيماً يمر بنقطة الأصل.

ABSORBANCE DATA FOR $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ SOLUTIONS, TAKEN AT 505 NANOMETERS

C_{Co}, M	A
0.0375	0.19
0.0750	0.38
0.1500	0.76



جدول (4) معطيات الامتصاص القياسي

شكل (12) رسم بياني لنترات الكوبلت
(معاير) - مقياس

ثم بعد ذلك تقاس العينة المجهولة عند نفس الشروط للمادة المعلومة التركيز السابقة لنفس الجهاز المستخدم لنفس الخلية، وبأخذ نفس الطول الموجي، والمجاور بنفس المقاسات والتدريج، حتى نصل إلى قياسات كاملة.

مثال:

ما هو تركيز محلول أخذ نفس طريقة المحلول القياسي عند قياس قدره للامتصاص 0.05؟ انظر الشكل (12) نجد أن التركيز المجهول هو: 0.099M أو 0.1 مولار تقريباً.

مثال:

عينة من الكوبلت ذات تركيز 0.075 مولار، أعطت امتصاصاً قدره 0.38 عند 505 نانومتر لخلية اسم. فما هو تركيز الكوبلت لمحلول أعطى 0.26 لنفس الخلية والجهاز؟

للتصور أن:

العينة الأولى القياسية: $A_1 = \epsilon b C_1$, $A_1 = 0.38$, $C_1 = 0.075$

العينة الثانية المجهولة: $A_2 = \epsilon b C_2$, $A_2 = 0.38$, $C_2 = ?$

إذاً:

$$\frac{A_2}{A_1} = \frac{\epsilon b C_2}{\epsilon b C_1} =$$
$$\frac{0.26}{0.38} = \frac{C_2}{0.075}$$
$$C_2 = 0.051M$$

الأخطاء الكيميائية:

يمكن أن تأتي الأخطاء الكيميائية من عدة عناصر. فكل الامتصاص معلوم عند طول موجي معين، ولكن مع اختلاف المولارية الامتصاصية التي عندها القياس. مثال يصبح اكتشافه سهلاً وليس صعباً، فمثلاً مركب مثل تعيين الكروميوم على الشكل $Cr(VI)$ بوسائل مطيافية، يكون من الوارد الاعتماد على الرقم الهيدروجيني للوسط. فلربما يكون على هيئة $Cr_2O_7^{2-}$ أو على هيئة CrO_4^{2-} ، فالأول لونه برتقالي والثاني لونه أصفر.

وكلاهما مختلفا الامتصاصية والمولارية الامتصاصية عند أطوال موجية مختلفة، أو بناءً على تغير التركيز. ربما يحدث الاختلاف ويكون معتمداً على منظم الوسط للعينة. انظر الأشكال (13، 14) فقط للمعلومية.

أخطاء عن المنشور الأحادي الشعاع: وهنا ربما يحدث انحراف عن قانون بيير ناتج عن ضعف المرآة، ولكن الآن تستخدم أحادية الشعاع عالية الكفاءة. وعموماً يستخدم هذا القانون لكشف الخطأ. يجب الاهتمام بالصيانة المستمرة للجهاز، وتغيير ما هو تالف أو غير

مؤدٍ للغرض المطلوب وهذه علاقة تويهان لوثيران Twyman -Lothian relationship

$$\frac{\Delta C}{C} = \frac{0.434}{T \log T} = \Delta T$$

ΔC = الخطأ المطلق في التركيز.

C = التركيز

$\frac{\Delta C}{C}$ = تناسب الخطأ في التركيز.

T = قيمة النفاذية الملحوظة.

ΔT = قيمة النفاذية غير المؤكدة (وتقريباً توجد بنسبة 0.005 \neq وهذه العلاقة تؤخذ عند عدة قراءات مختلفة ، انظر شكل (15).

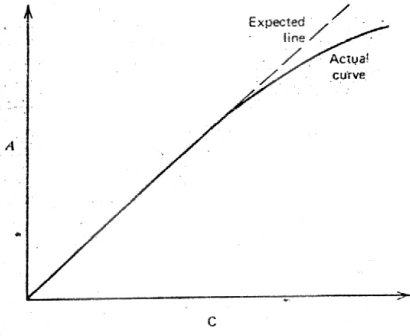
التحليل المستمر لمكون اثنين أو أكثر:

لنفترض أن محلولاً حضر من نترات كل من الكروم والكوبلت، وهما في المنطقة المرئية. والمجموع الكلي للامتصاص عن أي طول موجي هو مجموع للمحلولين معا عند هذا الطول الموجي.

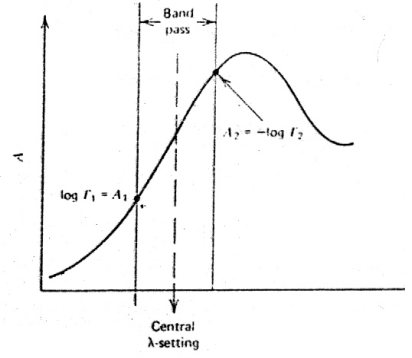
$$AT_{\lambda} = ACo_{\lambda} + ACr_{\lambda}$$

والمجموع هو λ

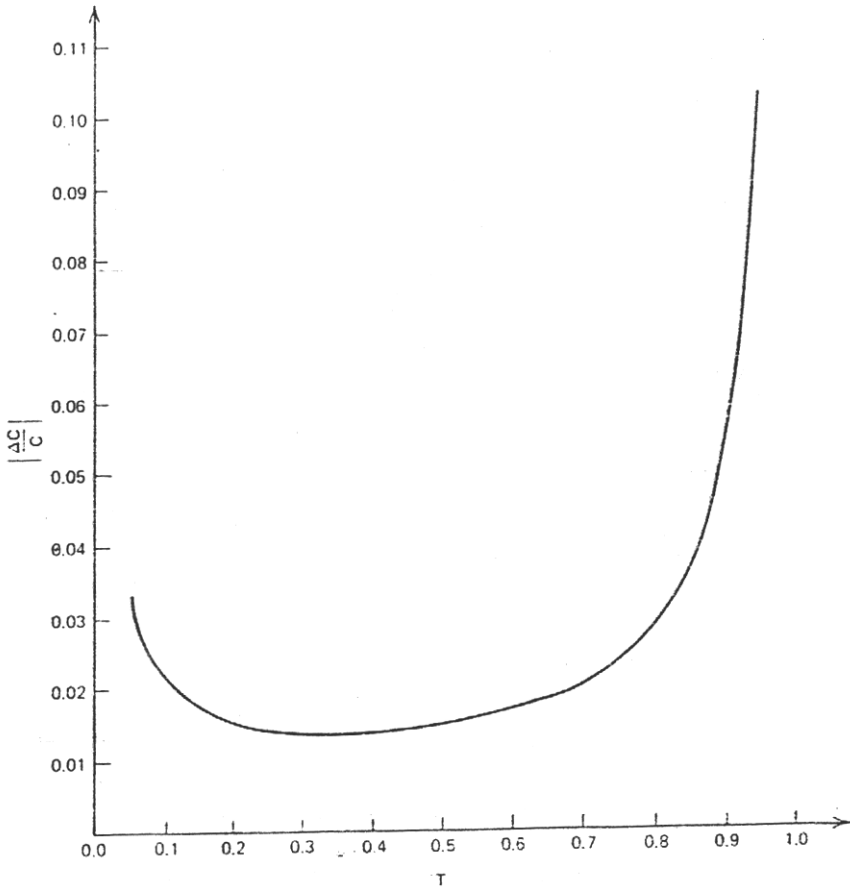
انظر الجدول (5) الذي يضم بيانات امتصاص لتركيز الكروم 0.025 مولار على هيئة نترات، والكوبلت 0.075 على نفس الهيئة من الأنيون.



شكل (14) نتائج خاطئة في الشكل



شكل (13) يبين الربط لمرور حزمة،
و λ - غير صحيحة



شكل (15) : علاقة تويان - لو ثيان

وعموماً، كل أيون لحالة تأخذ أو تمتلك الطيف الامتصاصي. والطيف الامتصاصي هو مجموع لكل الأيونات مستقلة عن بعضها. وبرهن على تلك الظروف ماكجوفين 19.4. جمع البيانات في (5) ثم رسمها في (16) والتي أعطت ثلاث منحنيات 1- طيف الامتصاص للكلوبلت عند 0.075M، 2- طيف الامتصاص للكروم 0.025 M، 3- طيف الامتصاص وهما معاً وهو مجموع للثنتين معاً.. ومن الممكن تعيين تركيز كل من الكروميوم والكوبلت في المحلول مع التوالي. بالفصل لإجراء أحد منهما مستخدماً العلاقات التالية:

$$A_{400} = A_{Co400} + A_{Cr400} = 0.400$$

$$= \text{الامتصاص للمكون عند 400 نانوميتر} =$$

$$A_{Co400} = \text{الامتصاص للكوبلت عند 400 نانوميتر.}$$

$$A_{Cr400} = \text{الامتصاص للكروم عند 400 نانوميتر.}$$

$$A_{Co400} = \epsilon_{Co400} \cdot b \cdot C_{Co}$$

$$A_{Cr400} = \epsilon_{Cr400} \cdot b \cdot C_{Cr}$$

$$\epsilon_{Co400} = \text{الامتصاصية المولارية للكلوريلت عند 400 نانوميتر}$$

$$\epsilon_{Cr400} = \text{الامتصاصية المولارية للكروم عند 400 نانوميتر.}$$

$$b = \text{طول الخلية بالسـم.}$$

$$C_{Co} = \text{تركيز الكلوبلت بالمول لكل لتر.}$$

$$C_{Cr} = \text{تركيز الكروم بالمول لكل لتر.}$$

إذاً:

$$A_{Cr400} + A_{Co400} = A_{400}$$

$$0.40 = A_{400}$$

وبالاستبدال في المعادلة:

$$A_{400} = A_{Co400} + A_{Cr400}$$

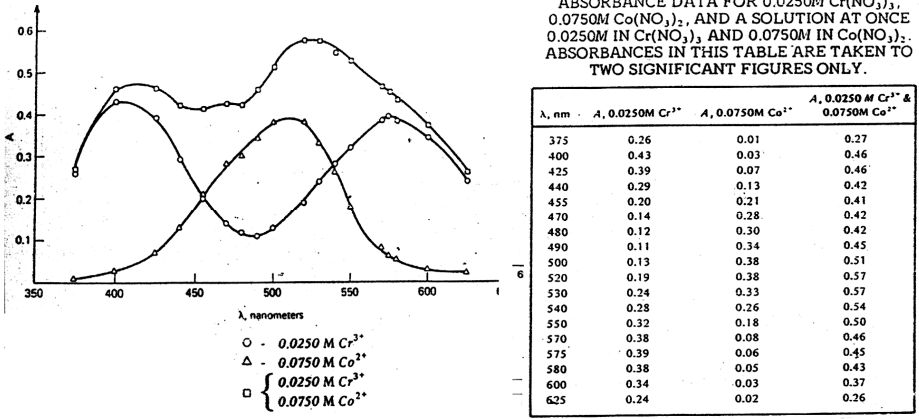
$$0.400 = \epsilon_{Co400} \cdot b \cdot C_{Co} + \epsilon_{Cr400} \cdot b \cdot C_{Cr}$$

وعند 505 وبالتطبيق مباشرة:

$$0.530 = \epsilon_{Co505} \cdot b \cdot C_{Co505} + \epsilon_{Cr505} \cdot b \cdot C_{Cr505}$$

والآن توجد معادلتان يمكن استخدامها عند 400، 505، نانومتر لمجهولين على النحو

التالي:



شكل (16) طبق الامتصاص للعنصرين معا

جدول (2): بيانات ماكيفين

والمعادلتان هما:

$$0.0400 = \epsilon_{Co400} \cdot b \cdot C_{Co400} + \epsilon_{Cr400} \cdot b \cdot C_{Cr400}$$

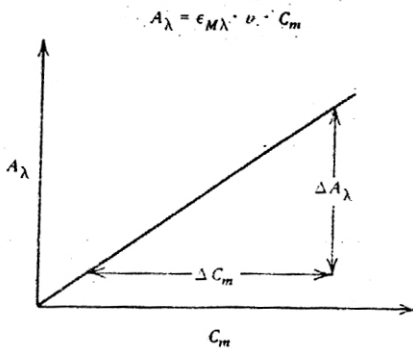
$$0.530 = \epsilon_{Cr530} \cdot b \cdot C_{Cr530} + \epsilon_{Co530} \cdot b \cdot C_{Co530}$$

توجد هنا مشكلة واحدة وهي معرفة الامتصاصية المولارية للعناصر عند الأطوال الموجية المختلفة. وبالتالي يمكن تعيينها باتباع المثال التالي:

للحصول بالنسبة لتركيز الكروم عند 0.025 مولار عند الأطوال الموجية 400، 505 نانومتر للحصول على:

$$\epsilon_{Cr400} \cdot b, \epsilon_{Cr530} \cdot b \text{ فهذا التقريب نكون قد تعرفنا على إحدى المشكلات.}$$

وكذلك بالنسبة للكوبلن، ومن الرسم يمكن إيجاد حاصل $\epsilon \cdot b$ لكل عنصر. انظر الشكل (17).

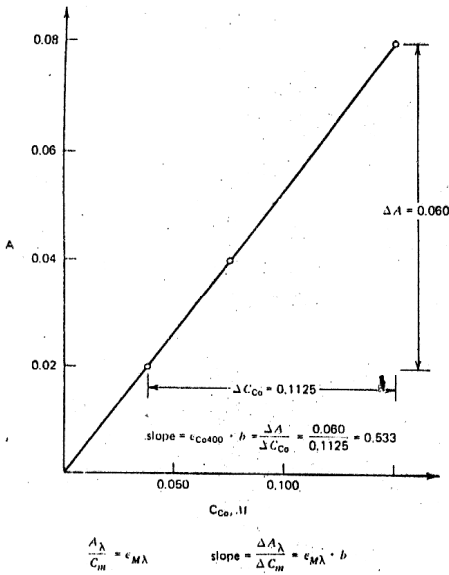


$$\frac{A_\lambda}{C_m} = \epsilon_{M\lambda}$$

$$\text{Slope} = \frac{\Delta A_\lambda}{\Delta C_m} = \epsilon_{M\lambda} \cdot b$$

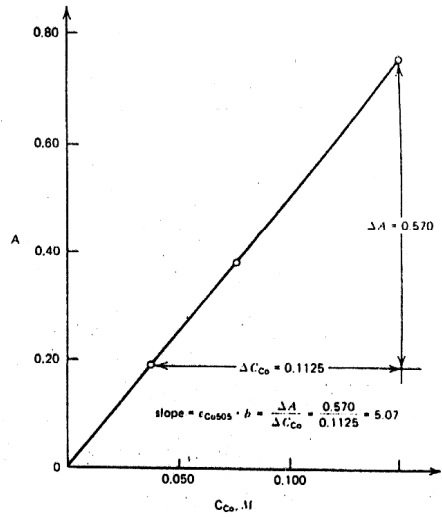
شكل (17) لإيجاد Emy.b

جدول (6) يضم بعض البيانات لكل من الكروميوم والكوبلت. شكل (18) وحتى (21) يمثل الامتصاص مقابل التركيز.



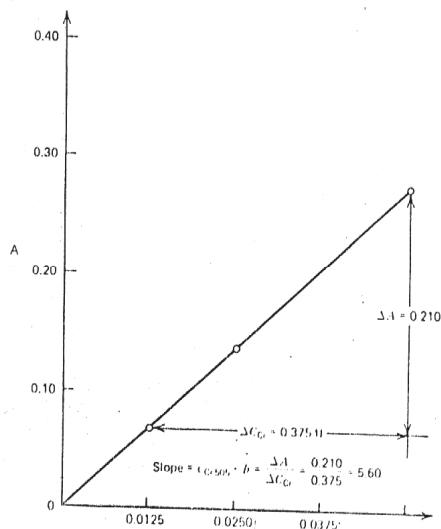
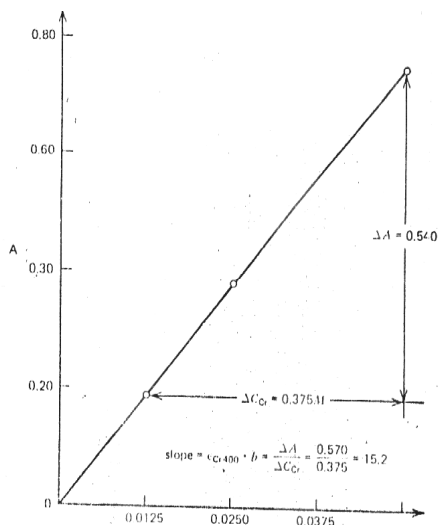
شكل (18) رسم A مقابل تركيز الكوبلت

عند 400



شكل (19) : A - مقابل تركيز الكوبلت

عند 505



شكل (21) A مقابل تركيز الكروم 505 شكل (20) A مقابل تركيز الكروم 400

جدول (6) لرسم (A) مقابل بيانات (C) للكوبلت والكروم عند 505، 400 نانومتر

A VERSUS C DATA FOR Cr AND Co AT 400 AND 505 nm

C_{Co}, M	A at 400 nm	A at 505 nm	C_{Cr}, M	A at 400 nm	A at 505 nm
0.0375	0.020	0.190	0.0125	0.190	0.070
0.0750	0.040	0.380	0.0250	0.380	0.140
0.1500	0.080	0.760	0.0500	0.760	0.280

جدول (7) قيم ϵb لمنظومة الكوبلت والكروم (الوحدات لتر / مول).

ϵb -VALUES FOR Co-Cr SYSTEMS (UNITS OF LITERS/MOLE)

$\epsilon_{Co400} \cdot b = 0.533$	$\epsilon_{Cr400} \cdot b = 15.2$
$\epsilon_{Co505} \cdot b = 5.07$	$\epsilon_{Cr505} \cdot b = 5.60$

تم تتبع الخطوات التالية لتعيين كل من الكوبلت والكروم معاً في الوسط. لتأخذ أولاً

المعادلتين السابقتين عن الأطوال الموجية 400، 505 نانومتر كما يلي:

$$0.400 = \epsilon_{Co400} \cdot b \cdot C_{Co} + \epsilon_{Cr400} \cdot b \cdot C_{Cr}$$

$$0.530 = \epsilon_{Co505} \cdot b \cdot C_{Co} + \epsilon_{Cr505} \cdot b \cdot C_{Cr}$$

ثم تستبدل الأعداد عن كل جزء على النحو التالي:

$$0.400 = 0.533C_{Co} + 15.2C_{Cr}$$

$$0.530 = 5.07C_{Co} + 5.60C_{Cr}$$

$$C_{Cr} = \frac{0.400 - 0.533C_{Co}}{15.2}$$

$$0.530 = 5.07C_{Co} + 5.60 \frac{0.400 - 0.533C_{Co}}{15.2}$$

$$0.530 = 5.07C_{Co} + \frac{(5.60)(0.400)}{15.2} - \frac{(5.60)(0.533)}{15.2} C_{Co}$$

$$0.383 = 4.87C_{Co}$$

Ans:

$$\Rightarrow C_{Co} = 0.0780M$$

$$C_{Cr} = \frac{0.400 - (0.533)(0.0786)}{15.2}$$

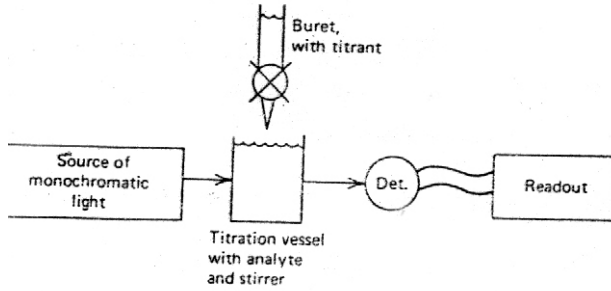
Ans:

$$= 0.0236M$$

ومن تك الطريقة يمكن لنا تعيين أكثر من عنصر.

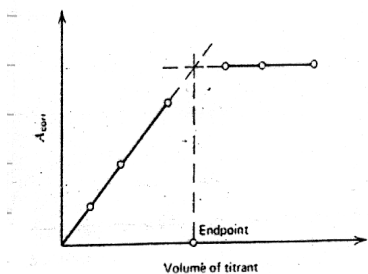
العيارية بواسطة أجهزة شدة الضوء النسبية:

تنبيه: جهاز قياس شدة الضوء النسبي يمكن أيضا تطبيقه لتعيين نقطة العيارية أو نقطة التعادل بالعيارية. وهذه الطريقة دقيقة معتمدة على تغير شدة اللون. والتي ربما يمكن ملاحظتها بالعين المجردة، كما يمكن لنقاط أخرى يكون التغير فيها تدريجيا عندما لا يلاحظ التدرج أو التغير في اللون. لذا نلجأ إلى استخدام الجهاز الطيفي لقياس شدة الضوء Spectrophotometer، وهي طريقة بسيطة. انظر الشكل (22).



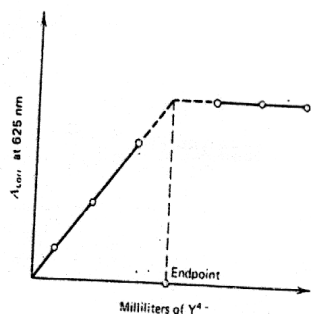
شكل (22): شكل مبسط لجهاز الإسبكتروفوتوميتر

والوسائل في المتناول : ففي عيارية محلول معين بالوسائل الضوئية نرسم مقدار الامتصاص مقابل الحجم العياري المضاف، وغالبا ما نرى في منحنى العيارية نقطة انكسار واضحة.



شكل (23) منحنى عيارية

الإسبكتروفوتوميتر



شكل (24) عيارية النحاس مع الإديتا

الرمز $ACorr$ يمثّل الامتصاص التصحيح للتخفيف على النحو التالي:

$$A_{obs} = \text{الامتصاص الملاحظ.}$$

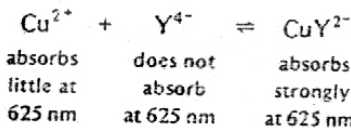
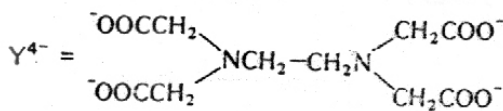
$$v = \text{الحجم الأصلي الخاضع للتحليل.}$$

$$x = \text{الحجم المضاف.}$$

$$ACorr\left(\frac{x+v}{v}\right) = \text{الامتصاص الصحيح} = A_{Corr}$$

مثال لعيارية الإسبكتروفوتوميتر للنحاس بواسطة الإديتا (EDTA) عند $\text{PH} = 4.5$ ،

وعند 625 نانوميتر.



$$K_f' = \frac{[\text{CuY}^{2-}]}{[\text{Cu}^{2+}]C_y} = \text{enormous number at pH 4.5 (reaction complete)}$$

تعيين الثوابت الفيزيائية بواسطة أجهزة قياس شدة الضوء Spectrophotometer determination of physical constants) :

مناقشة العيارية باستخدام تلك الأجهزة يمكن أن يقودنا لمناقشة طرق الإسبكتروفوتوميتر لإيجاد ثوابت فيزيائية.

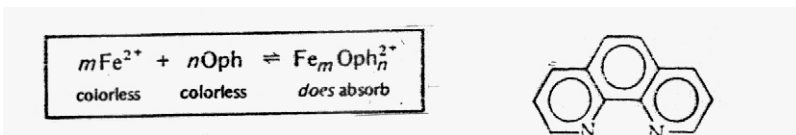
أولاً: طريقة تعيين ثوابت قياس الاتحاد العنصري والتكوين مترابطات المعدن - المخلب. وبعد ذلك ka - لعيارية الحمض - القاعدة، ومن هنا يوجد ثلاث طرق تستخدم لإيجاد الاتحاد العنصري للمترابطات.

1- طريقة النسبة المولارية ، والتي تعرف بطريقة $yoe - jones$.

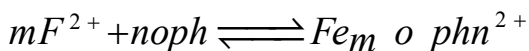
2- التغير المستمر، وتعرف بطريقة $joes$.

3- طريقة الميل النسبي. فطريقة المولارية النسبية وطريقة التغير المستمر ربما يستخدمان لإيجاد ثوابت التكوين، وأيضا الاتحاد العنصري لمترابط المعدن - المخلب، والطريقة الأولى هي الأكثر استخدامًا.

طريقة المولارية - النسبية: فمترابطات أيون الحديدوز - جدير بالذكر - للدراسة بهذه الطريقة فعندما يتفاعل أيون الحديدوز مع التحضير - المخلب أدتوفينا نترولين (له لون) يعطي لوناً أحمر زاهياً بنسبة مولارية حوالي 1.100 لتر / مول عند 510 نانوميتر وتركيب المخلب هو:



ولهذا السبب نسبة المخلب إلى المعدن $[n / m]$ والذي يعرف بنسبة الاتحاد العنصري.



ولكن كيف يمكن تعيينها؟

مثال:

أضيف 5.00 مليلتر لمحلول 100.0 مليجرام / لتر من Fe^{2+} إلى سلسلة من عدة دوارق قياسية 100 مليلتر، وبكميات مختلفة من 5.05×10^{-3} مولار إلى كل قارورة من الأورتوفينانترولين، ثم يكمل الماء حتى العلامة، بجدول (8) بين النسبة المولارية من n/m لكل متراب.

جدول (8) بيانات المول - نسبة الحديدوز مع المخلب.

MOLE-RATIO DATA FOR THE
 Fe^{2+} -Oph. COMPLEX

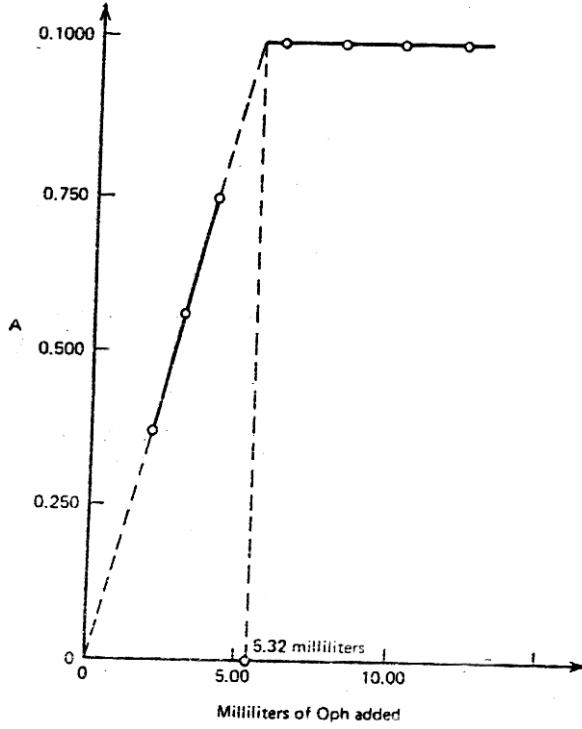
Flask Number	milliliters of $5.05 \times 10^{-3}M$ *Oph added	A at 510 nm
1	2.00	0.374
2	3.00	0.560
3	4.00	0.747
4	6.00	0.993
5	8.00	0.993
6	10.00	0.993
7	12.00	0.993

يرسم الامتصاص مقابل حجم الفينانترولين المضاف شكل (25). ثم بعد ذلك يمدد المنحنى ليقابل الخط الثاني للامتصاص، ومن الكميات المعلومة n/m يمكن حسابها.

$$\frac{\text{عدد مولات أورتوفينانترولين}}{\text{عدد مولات الحديدوز}} = \frac{n}{m}$$

$$\text{عدد مولات الحديدوز} = \left(\frac{10^{-3} \times 100 \text{ جرام للحديدوز}}{\text{لتر}} \right) \left(\frac{5 \times 10^{-3} \text{ لتر}}{55.83 \text{ جرام/مول الحديدوز}} \right)$$

$$= 8.95 \times 10^{-6} \text{ مول للحديدوز.}$$



شكل (25) تعيين الحديدوز - أورتوفيتانترولين
المتراكب بطريقة المول - النسبي

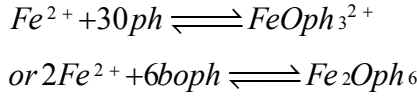
$$\frac{n}{m} = \left(\frac{\text{number of moles of Oph}}{\text{number of moles of Fe}^{2+}} \right) = \left(\frac{\text{number of moles of Fe}^{2+}}{\text{liters}} \right) \left(\frac{5.00 \times 10^{-3} \text{ liters}}{55.85 \frac{\text{grams of Fe}}{\text{moles of Fe}}} \right) = 8.95 \times 10^{-6} \text{ moles}$$

ومن الشكل (25) يمكن إيجاد النسبة والتي كانت $\frac{3}{1}$ ، وإيجاد عدد مولات الفينانترولين. ويكون التفاعل بعد ذلك على النحو التالي:

$$\text{عدد مولات الفينانترولين} = (10^{-3} \times 5.32 \text{ لتر}) (10^{-3} \times 5.05 \frac{\text{مول}}{\text{لتر}}) = 10^{-3} \times 2.69 \text{ مول. أورثر} -$$

$$\frac{3}{1} = \frac{10^{-5} \times 2.69 \text{ مول للفينانترولين}}{10^{-6} \times 8.95 \text{ مول للحديدوز}} = n/m \text{ تكون}$$

وتكون المعادلة:



مثال:

سلسلة محاليل في 50 مليلتر في دورق قياسي، أضيفت كمية من الحديدوز 2.0 مليلتر تركيز 1×10^{-5} مول وبكميات مختلفة. وأضيف ماء مقطر حتى العلامة، وتم القياس عند 5.6 نانوميتر، وسجلت النتائج في الجدول 9. فما هي النسبة المولارية (n/m)؟ وما هي k_f ؟

أولاً: عدد المولات للحديدوز $= (1 \times 10^{-3}) (2 \times 10^{-6} \text{ lit}) = 2 \times 10^{-6}$ مول.

عدد المولات عند نقطة الانكسار $= (10^{-3} \times 1) (6 \times 10^{-3} \text{ لتر}) = 6 \times 10^{-6}$ مول.

ومن الشكل (26).

$$\frac{\text{عدد المولات عند نقطة الانكسار}}{\text{عدد مولات الحديدوز}} = \frac{n}{m}$$

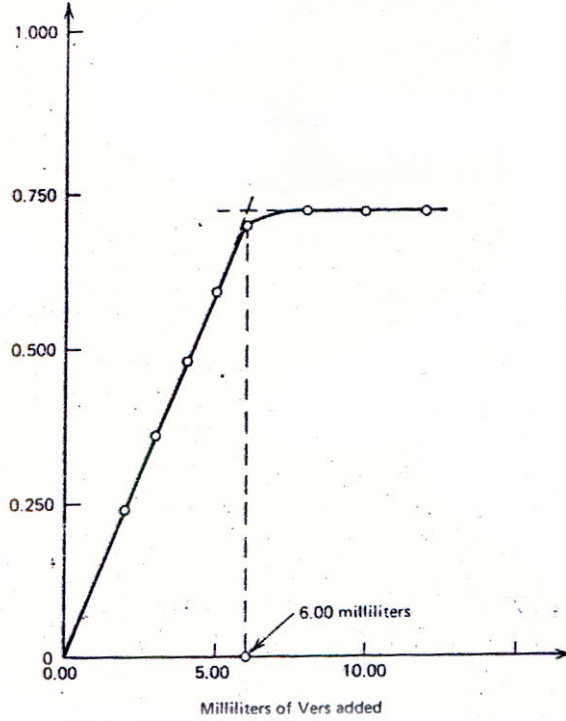
$$\frac{3}{1} = \frac{\text{عدد المولات عند نقطة الانكسار} (6 \times 10^{-6} \text{ مول})}{\text{عدد مولات الحديدوز} (2 \times 10^{-6} \text{ مول})} = \frac{n}{m}$$

**RATIO DETER-
MINATION OF
 n/m AND K_f FOR
 Fe^{2+} -Vers
COMPLEX**

Added Milliliters of Vers	A
2.00	0.240
3.00	0.360
4.00	0.480
5.00	0.593
6.00	0.700
8.00	0.720
10.00	0.720
12.00	0.720

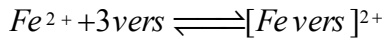
جدول (9)

بيانات مولارية النسبة المعينة للمقدار $\frac{n}{m}$ و kf للمترابك.



شكل (26) تعيين الحديدوز- المترابك، و kf بواسطة طريقة المولارية - النسبية.

والتفاعل ربما يكون:



فما هي القيمة العددية kf الموجودة؟ والمطلوب هنا ثلاث كميات:

$[Fe^{2+}]$ ، $[Fe vers]^{2+}$ ، و $(vers)$ والنقطة على الشكل المختار حيث $A = 0.70$ والحساب هو:

$$[Fe vers]^{2+} = \frac{A}{\epsilon b} \quad \text{حيث:}$$

$$A = \epsilon b [(Fe vers)]^{2+}$$

$$C_{vers} = [Fe^{2+}] + 3[(Fe vers)]^{2+} = C_{vers} - \frac{3A}{\epsilon b}$$

إذا:

$$k_f = \frac{A / \epsilon b}{(C_{Fe} - A / \epsilon b) : (C_{vers} - 3A / \epsilon b)^3}$$

ويتبقى فقط الحصول على القيم العددية لكل الكميات في المعادلة الأخيرة، ونختار قيم الامتصاص والتي يقابلها 6.0 مليلتر من المحلول المضاف (Vers)، $A = 0.7$. وبسبب أنها على جزء من المنحنى للشكل، والقيمة المولارية الامتصاصية ϵ ، لذلك من السهل إيجادها. بعد نقطة الانكسار).

$$A = 0.720$$

$$C_{Fe} = [FeVers_3]_3 = \frac{2.0 \text{ milliliter}}{50. \text{ millitirer}} (1 \times 10^{-3} \text{ mole / liter})$$

$$= 4 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\epsilon = \frac{A}{b[Fevers_3]^{2+}} = \frac{0.72}{(1)(4 \times 10^{-5})} = 1.8 \times 10^{-4} \text{ lit / mole}$$

وعند نقطة الانكسار $A = 0.70$.

$$= \frac{0.7}{1.8 \times 10^4 \times 0.1} = 3.89 \times 10^{-5}$$

$$C_{Fe} = 4 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$C_{vers} = 4 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$C_{vers} = \frac{6.0 \text{ milliliter}}{50. \text{ milliliter}} \times 1 \times 10^{-5} \frac{\text{mole}}{\text{lit}} = 12 \times 10^{-5} \text{ mole}$$

ولإيجاد قيمة k_F نأخذ المعادلة الأخيرة:

$$K_F = \frac{A / \epsilon b}{(C_{Fe} - A / \epsilon b)(C_{vers} - 3A / \epsilon b)^3}$$
$$= \frac{3.89 \times 10^{-5}}{(4 \times 10^{-5} - 3.89 \times 10^{-5})(12 \times 10^{-5} - 3 \times 3.89 \times 10^{-5})^3}$$
$$= 9.84 \times 10^{17}$$

وهنا يكون المترابك أكبر ما يمكن وهو ثابت، ويمكن استخدام طريقة المولارية النسبية وهي طريقة متقدمة لإيجاد كل من الاتحاد العنصري وثابت التكوين للمترابك.

طريقة التغيرات المستمرة : توجد طريقة أخرى لإيجاد ثابت التكوين والاتحاد العنصري، وهذه الطريقة المستمرة تعرف بطريقة job's (أيوب). نفترض أن التفاعل آخذ في السريان بين المعدن الملون M، والمخلب عديم اللون (L) فإن يعطي مركبًا ملونًا براقًا (ML).

$$mM + nL = M_mL_n ; kf = \frac{[M]^m[L]^n}{[M]^m[L]^n}$$

عند تكوين مترابك واحد، وإذا كانت K_F عالية، فيمكن استخدام طريقة أيوب.

والشكل العملي لهذه الطريقة هو: تحضير سلسلة من الدوارق من مجموع عدد مولات المخلب، إضافة لمجموع عدد المولات من المعدن ثابتة، أي أن:
عدد مولات (M) + عدد مولات (L) = ثابتة.

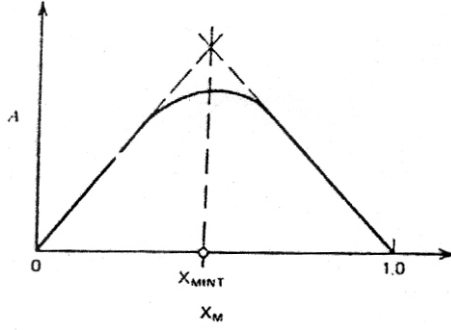
وبأخذ سلسلة المحاليل للأجزاء المولية المختلفة لمعدن، ويرسم الامتصاصية مقابل الكسر المولي أو الكسر المولي للمخلب تعطي الشكل (27).

والكسر المولي للمركب M أو الكسر المخولي للمخلب هو على النحو التالي:

$$\begin{aligned} \text{mole fraction of M} &= X_M \\ &= \frac{(\text{number of moles of M})}{(\text{number of moles of M}) + (\text{number of moles of L})} \\ \text{mole fraction of L} &= X_L \\ &= \frac{(\text{number of moles of L})}{(\text{number of moles of M}) + (\text{number of moles of L})} \\ X_M + X_L &= 1 \end{aligned}$$

وبرسم النتائج تعطي الشكل (27). فالجزر الصحيح المستقيم، حتى يلاقي الخط الآخر، ويتقاطعا في منطقة تعرف بـ: X_{MINT} حيث الكسر المولي للمعدن [M] عند أقصى كمية لمترابك المتكون وعند أقصى امتصاص - يلاحظ حسابات التفكك للمنحنى.

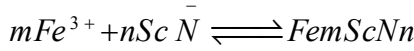
$$\begin{aligned} \frac{n}{m} &= \frac{X_{LINT}}{X_{MINT}} \\ X_{LINT} &= 1 - X_{MINT} \\ \frac{n}{m} &= \frac{1 - X_{MINT}}{X_{MINT}} \end{aligned}$$



شكل (27) منحنى جوب

ولإيجاد K_f يمكن لنا توضيحها بالأمثلة الآتية:

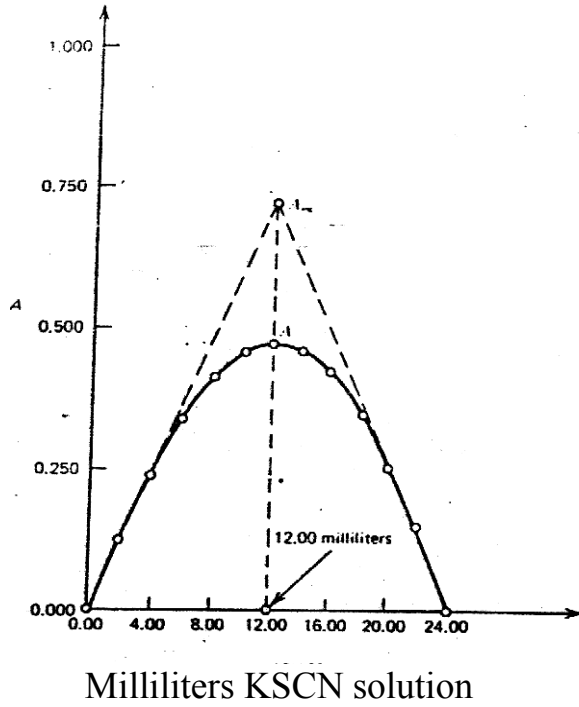
والمثال الجيد في التطبيق لطريقة جوب المعطى بواسطة كارمودي [Carmody] عند 500 نانوميتر - لا الحديد- في حمض النتريك، ولا أيون التيونات لا يمتص بشدة عندما يكون كلاهما مرتبطين عند ظروف معينة، ويتفاعلا ليكونا مترابكًا لونه أحمر لامع ولهما امتصاص عند 500 نانوميتر.



وتكون K_f :

$$K_f = \frac{[FemScNn]}{[Fe^{3+}]^m [ScN^-]^n}$$

والجدول (10) يبين نتائج التحضير وامتصاصها عند 500 نانوميتر، ومن هذه البيانات يمكن رسم الامتصاص مقابل المليتر لمحلول الحديدك أو الثيوسيانات، والشكل (28) يوضح ذلك.



شكل (28) يعين متراكب Fe^{3+}SCN بطريقة جوب

حيث تقع نقطة التلاقي أو التقاطع عند 12 مليلتر لمحلول الثيوسيانات

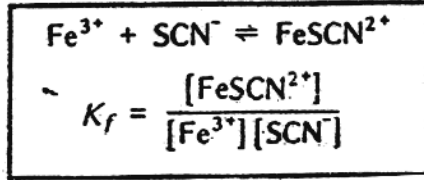
$$1 = \frac{(10^{-3} \times 1) (10^{-3} \times 12)}{(10^{-3} \times 1) (10^{-3} \times 12)} = \frac{\text{عدد مولات الثيوسيانات}}{\text{عدد مولات الحديدك}} = n / m$$

جدول (10) بيانات مترابك $Fe^{3+}SCN^-$ بطريقة جوب.

DATA ON $Fe^{3+} - SCN^-$ COMPLEX FOR
JOB'S METHOD.^a

Solution Number	Milliliters of $1.00 \times 10^{-3}M$ $Fe(NO_3)_3$	Milliliters of $1.00 \times 10^{-3}M$ $KSCN$	A
1	24.00	0.00	0.000
2	22.00	2.00	0.125
3	20.00	4.00	0.237
4	18.00	6.00	0.339
5	16.00	8.00	0.415
6	14.00	10.00	0.460
7	12.00	12.00	0.473
8	10.00	14.00	0.460
9	8.00	16.00	0.424
10	6.00	18.00	0.344
11	4.00	20.00	0.254
12	2.00	22.00	0.152
13	0.00	24.00	0.000

انظر المعادلة الآتية : لحساب قيمة k_f - ثابت التكوين



ولكي يتم تعيين k_f ، يوجد ثلاث مكونات في المحلول والمطلوب معرفة تلك المكونات. وحسابها يمكن عند أقصى امتصاص يلاحظ لرسم جوب - (أيوب). فعند $A = 0.471$ لنأخذ تلك المعلومات:

$$A = 0.473$$

$$\text{milliliters of } Fe^{3+} = 12.00 \text{ milliliters}$$

$$\text{milliliters of } SCN^- = 12.00 \text{ milliliters}$$

$$CFe = [Fe^{3+}] + [FeSCN^{2+}]$$

$$[Fe^{3+}] = CFe - [FeSCN^{2+}]$$

$$CSCN = [SCN^-] + [FeSCN^{2+}]$$

$$[SCN^-] = CSCN - [FeSCN^{2+}]$$

$$CFe = \frac{(12.00 \text{ milliliters})(1.00 \times 10^{-3} M)}{(24.00 \text{ Milliliters})} = 5.00 \times 10^{-4} M$$

وبالنسبة لأيون SCN^- :

$$C_{SCN} = \frac{(12.00 \text{ milliliters})(1.00 \times 10^{-3} \text{ M})}{(24.00 \text{ milliliters})} = 5.00 \times 10^{-4} \text{ M}$$

وماذا عن المتراكب $[FeSCN^{2+}]$ ؟ لإيجاد قيمة المتراكب علينا إيجاد الجزء الجديد $A_{ex} = \text{extrapolated}$. فلو أن المتراكب لم يتفكك بالمرّة يكون تركيز الاتزان للمتراكب $[FeSCN]$ مساوياً لتركيز أيون الحديد C_{Fe} .

$$[FeSCN^{2+}]_{ex} = C_{Fe}$$

$$A_{ex} = \epsilon b [FeSCN^{2+}]_{ex} = \epsilon b C_{Fe}$$

$A = \text{observed absorbance}$

$$A = \epsilon b [FeSCN^{2+}]$$

$$\frac{A}{A_{ex}} = \frac{\epsilon b [FeSCN^{2+}]}{\epsilon b C_{Fe}}$$

$$[FeSCN^{2+}] = \frac{A}{A_{ex}} C_{Fe}$$

From Figure 4.29

$$A = 0.473$$

$$A_{ex} = 0.718$$

$$K_f = \frac{[FeSCN^{2+}]}{[Fe^{3+}][SCN^-]} = \frac{[FeSCN^{2+}]}{(C_{Fe} - [FeSCN^{2+}])(C_{SCN} - [FeSCN^{2+}])}$$

$$= \frac{\frac{A}{A_{ex}} C_{Fe}}{(C_{Fe} \frac{A}{A_{ex}} C_{Fe})(C_{SCN} - \frac{A}{A_{ex}} C_{Fe})}$$

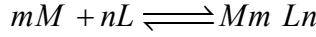
$$= \frac{\frac{A}{A_{ex}} C_{Fe}}{C_{Fe}(1 - \frac{A}{A_{ex}})(C_{SCN} - \frac{A}{A_{ex}} C_{Fe})}$$

$$= \frac{\frac{0.473}{0.718}}{(1 - \frac{0.473}{0.718}) \left[5.00 \times 10^{-4} - (\frac{0.473}{0.718})(5.00 \times 10^{-4}) \right]}$$

$$= 1.13 \times 10^{-4}$$

3- طريقة المنحنى النسبي:

اقترحها هارفي ومانتج 1950 ، وعملا تجارب بهذه الطريقة. وقد أجريا الكثير من المناقشة ووضعوا على معالجتها بعض التعديلات. لنفترض أن المعدن (M)، المخلب (L) تفاعلا ليعطيا المترابك $Mm Ln$ على النحو التالي:



نفترض أن M, L وهما غير منفصلين، وكلاهما عديم اللون، ولكن المترابك $Mm Ln$ قد أحدث امتصاصًا. وتعيين n/m يكون على مرحلتين.

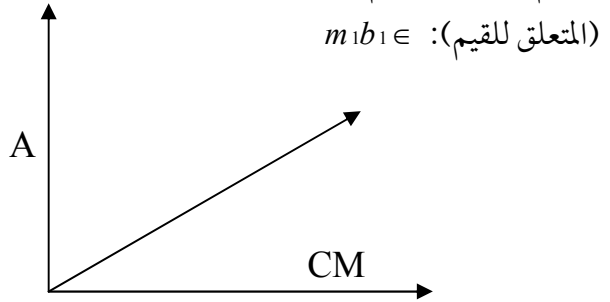
أولاً: نطلب بواسطة بعض الوسائل سلسلة من الدوارق القياسية ثم نضع في كل واحد كمية من L كافية، نجد أن التركيز ثابت من قارورة لأخرى. وتضاف كمية من M لتركيز التراكب في كل قارورة، وبالتالي يتم تركيز الاتزان للمترابك $MmLn$ في كل قارورة، وبالتالي كل قيم التركيز للعنصر m, Cm لكل قارورة هي:

$$MmLn = CM / m$$

وبقياس الامتصاص لكل محلول عند $\lambda \max$ المترابك

$$A = \epsilon b [MmLn], = \epsilon b CM / m$$

ثم عين ذلك رسم الامتصاص مقابل CM . انظر الشكل (30) وميل المنحنى يتم قياسه



شكل (29) رسم لطريقة الميل النسبي

$$A = \frac{\epsilon b}{m} \cdot C_M$$

$$A/C_M = \frac{\epsilon b}{m}$$

$$\text{Slop} \frac{\Delta A}{\Delta C_M} = \frac{\epsilon b}{m}$$

نعتبر هذه النقطة هي نصف المسألة أو التجربة.

بعد ذلك نحاول إجراء التجربة من ناحية أخرى ثم نضع في كل دورق كمية من M . والتركيز من M سيكون ثابتاً، ثم نضع كمية من المخلب L ، ثم بعد ذلك نعين المترابك في كل دورق. للتركيز في كل دورق CL .

$$[MmLn] = CL / n$$

ثم نفس الامتصاص لكل محلول عند $\max x$ للمترابك

$$A = \epsilon b [MmLn] = CL / n \epsilon b$$

ثم نرسم الامتصاص مقابل CL . انظر الشكل (30)، وميل المنحنى يتم تقديره، ويكون

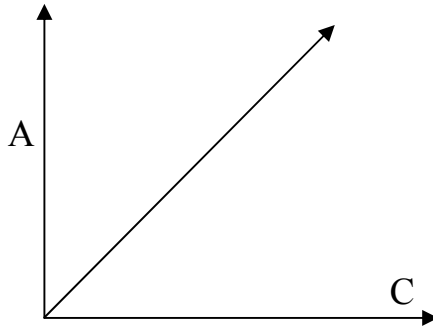
متعلقاً بالقيم ϵ, b, n

$$A = \frac{\epsilon b}{n} C_L$$

$$A/C_L = \frac{\epsilon b}{n}$$

$$\text{Slope} = \frac{\Delta A}{\Delta C_L} = \frac{\epsilon b}{n}$$

هذه هو النصف الآخر من التجربة ثم بعد ذلك يقسم أحدهما على الآخر



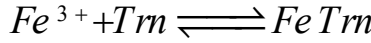
شكل (30) طريقة أخرى لقياس الميل النسبي

$$\frac{n}{m} = \frac{Cb/m}{Cb/n} = \frac{\text{الميل 1}}{\text{الميل 2}}$$

كما أعطى كل من هارفي ومانتج عدة أمثلة لتعيين الاتحاد العنصري، ألا وهو الأزرق $\lambda_{\max} = 620$ ناتوميتر لمتراب الحديدك. 1، 2، ثنائي هيدروكس بنزين. 3، 5 ثنائي سلفون. وبياناته في الجدول (11) انظر الشكل (31-32).

$$CT_m$$

وتفاعل التيرون ليكون مترابكاً أزرق. ربما يكون قانون الاتحاد العنصري واحد - لواحد.



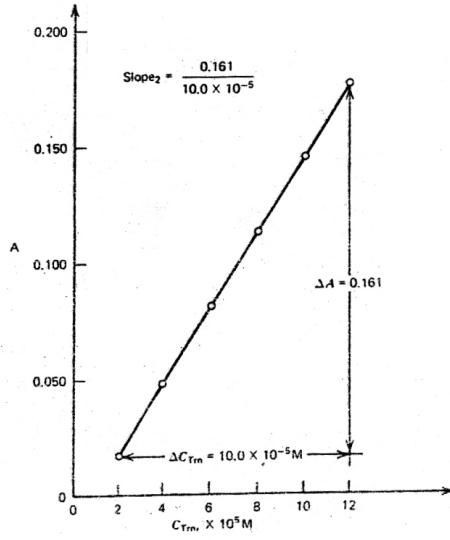
ويمكن تعيين ثابت الاتزان بواسطة وسائل أخرى:

بيانات

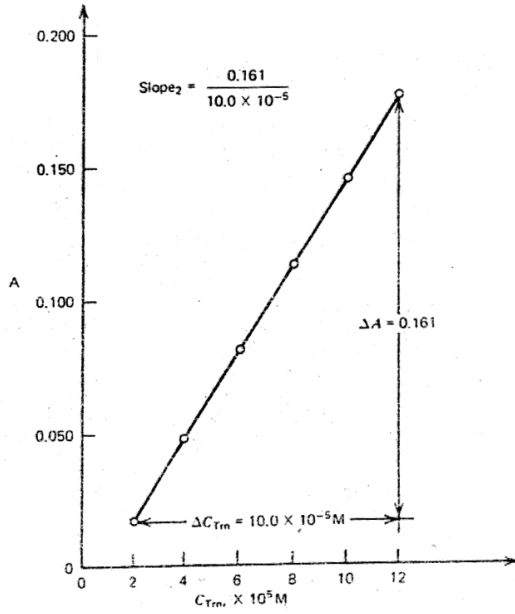
جدول (5) منحني - النسبي

DATA FOR SLOPE
RATIO DETERMINA-
TION FROM HARVEY
AND MANNING²
FOR SLOPE₁:
 $C_{Tm} = \text{CONSTANT}$
 $= 30.0 \times 10^{-5} M$

C_{Fe}, M	A
2.00×10^{-5}	0.038
4.00×10^{-5}	0.072
6.00×10^{-5}	0.109
8.00×10^{-5}	0.133
10.00×10^{-5}	0.166
12.00×10^{-5}	0.195
2.00×10^{-5}	0.017
4.00×10^{-5}	0.048
6.00×10^{-5}	0.082
8.00×10^{-5}	0.114
10.00×10^{-5}	0.147
12.00×10^{-5}	0.179



شكل (31) منحنى ، النسبي A مقابل ΔC_{Fe}



شكل (32) رسم A مقابل C_{Tm} مع ثبات C_{Fe}

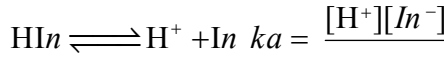
ومن الشكل منحنى (1) ومنحنى (2) لإيجاد الميلين كما أوجدناه سابقاً يمكن إيجادها:

$$\frac{n}{m} = \frac{\text{slope}(1)}{\text{slope}(2)}$$

$$\frac{n}{m} = \frac{0.156}{\frac{10 \times 10^{-5}}{0.161}} = 0.989 = 1$$

ثابت Ka لأدلة الصبغة

يعتبر عدد من الصبغات أحماضًا ضعيفة، ويمكن أن تؤخذ بهذا الشكل الرمزي HIn حمض مانح بروتون، In^- بعض الأيون العنصري ويعرف بالقاعدة أو اللامانح بروتون.



شكل آخر لون قاعدي أحد الأحماض له لون وشكل

$$\frac{ka}{[H^+]} = \frac{[In^-]}{[HIn]}$$

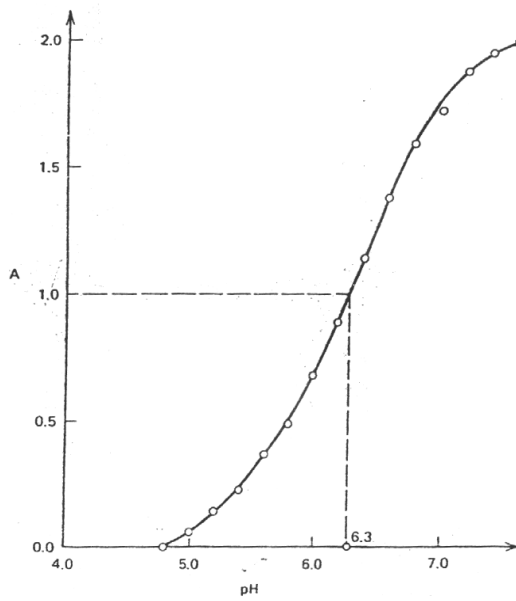
وهذه القيمة النسبية $\frac{[In^-]}{[HIn]}$ يمكن إيجادها من القيمة H^+ .

عند قيمة منخفضة $[H^+]$ ، $In^- > HIn$ يكون السائد هو القاعدة. (أو الشكل القاعدي). وعند قيمة عالية من $[H^+]$ يكون الشكل الحامضي هو السائد، وهذا ما يدل صراحة على قاعدة ليشاتيلية. وهنا يوجد شكلان للدليل In^- , HIn وكلاهما مختلفا اللون، ولكن توجد منطقة يكون كل منهما متساوين، وبالتالي تلك المنطقة المتساوية القاعدية (*isabasic*). ومع تغير PH وملاحظة القيمة للامتصاص كدالة للرقم PH. انظر الجدول (12) والشكل (33)، والذي يبين المنحنى وتغير PH مع الامتصاص.

BRODE'S DATA FOR
BROMCRESOL
PURPLE^a

pH	A
4.8	0.000
5.0	0.057
5.2	0.143
5.4	0.229
5.6	0.363
5.8	0.486
6.0	0.672
6.2	0.887
6.4	1.144
6.6	1.373
6.8	1.587
7.0	1.716
7.2	1.873
7.4	1.945
7.6	1.973

جدول (12) بيانات بروود



شكل (33) رسم بيانات بروود. لمركب برومو كريسول.

ومن الشكل (33) قيمة ثابت Pka وجدت 6.3 للمركب

فعند $A = 1.0$. نجد أن: $Pka = PH, ka = H^+, HIn = In^-$

مسائل:

1- يتراكم النحاس مع مركبات الهكسان الحلقي ، الهيدرازون والتي تعرف بمركبي كوبريتزن (Cuprizone) فويوجد الامتصاص عند $\lambda_{max} = 606$ نانوميتر، والتي أنتجت هذه النتائج العملية.

<i>a</i> - دراسة أخرى في نفس اليوم لنفس الجهاز والطول الموجب. ووجد أن الامتصاص لهذا المحلول: 0.75 . فما هو تركيز النحاس؟	MgCa / 25mL	A
	44.0	0.553
	56.0	0.699
	68.0	0.860
	85.0	0.998
<i>b</i> - ماهي الامتصاصية المولارية عند 606 نانوميتر مفترضاً 1 مول للنحاس لكل واحد مول مترابك.	95.0	1.160

2- يعين المنجنيز عند 525 نانوميتر، وقد أعطى امتصاصا للقيمة 0.585 للتركيز 10^{-4} مولار لخلية اسم. ثم وضع 0.5 جرام من عينة لسبيكة من المنجنيز (Mn)، وحولت العينة إلى MnO_4^- بالأكسدة. ولكنها أخذت نفس الظروف السابقة وكان الامتصاص 0.4، احسب النسبة الوزنية للمنجنيز في العينة المجهولة.

3- ربما يعين النحاس بواسطة الإديتا، والبيانات كما يلي:

Mieleter	Corrected A At625nm
Y ⁴ soln	
2.00	0.080
4.00	0.160
6.00	0.240
8.00	0.320
10.00	0.400
12.00	0.420
14.00	0.420
16.00	0.420

فكم عدد المليجرامات الموجودة في 200 مليلتر.

4- عين pka للدليل بالرسم البسيط A مقابل PH

PH	A	PH	A
1.60	0.80	6.90	0.48
4.20	0.77	7.20	0.37
5.95	0.74	7.50	0.28
6.40	0.70	8.50	0.16
6.353	0.58	11.20	0.15

5- بروكريسول الأخضر يعين عند 615 نانوميتر $Abasic = 0.481$. وكانت

قيم PH والامتصاص على النحو التالي:

PH = 4.18, 4.48, 4.62, 5.10, $A. absnbances$: 0.115, 0.187, 0.234, 0.287, 360.

الحل:

1- أ- أولاً تعيين تركيز النحاس مثال:

$$\frac{1000 \text{ مليلتر}}{\text{واحد لتر}} \times \frac{10^{-6} \times 44.0 \text{ جرام}}{25 \text{ مليلتر}} = \frac{\text{جرام النحاس}}{\text{التر}}$$

$$\frac{10^{-3} \times 1.76}{63.53} = 10^{-3} \times 1.76 \text{ جرام / لتر} =$$

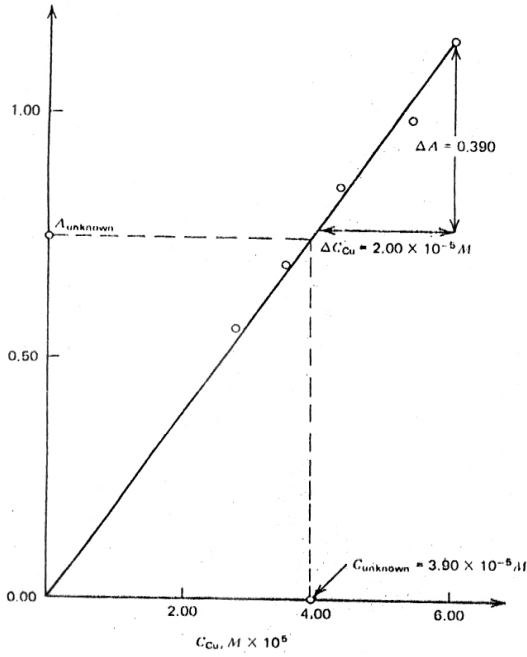
$$10^{-3} \times 2.77 = \text{مول / لتر}$$

ومنها كان تركيز النحاس:

$2.77, 3.52, 4.28, 5.35, 5.98 \times 10^{-5} \text{ Versus } A - 0.553, 0.699, 0.860, 0.998, 1.160.$

وبرسم A مقابل Cu.

وجد أن التركيز هو $3.9 \times 10^{-5} M$



انظر الشكل (34) رسم A مقابل التركيز للنحاس

2- من قانون بير

$A = \epsilon bC$	$A_u = 0.400$
$A_u = \epsilon bC_u$	$C_u = ?$
$A_k = \epsilon bC_k$	$A_k = 0.585$
	$C_k = 1.0 \times 10^{-4}$

$$\frac{A_u}{A_k} = \frac{\epsilon bC_u}{\epsilon bC_k}, C_u = \frac{A_u}{A_k} C_k$$

$$C_u = \frac{0.4}{0.585} (1.0 \times 10^{-4}) = 6.84 \times 10^{-5} M$$

إذاً: لإيجاد النسبة الوزنية للمنجنيز في السبيكة:

$$= 100 \times \frac{\text{عدد جرامات المنجنيز}}{\text{عدد جرامات السبيكة}} = \text{نسبة المنجنيز}$$

عدد مولات المنجنيز = عدد جرامات (المولات) في السبيكة.

عدد المولات في البرمنجنات = $(10^{-1} \times 5) \text{ Cu}$ لتر

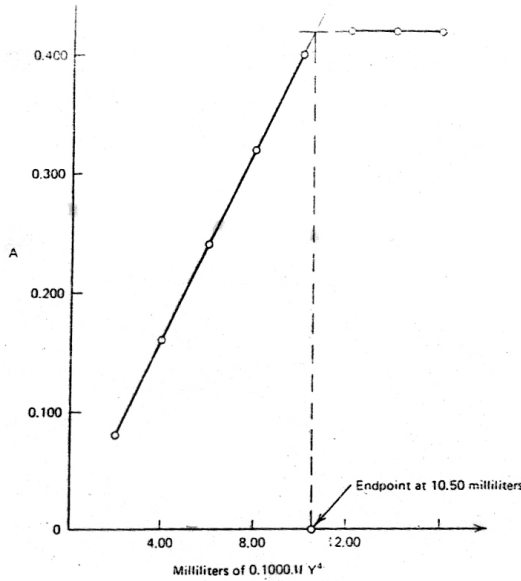
$$10^{-5} \times 6.84 = (10^{-1} \times 5) \times 3.42 = 10^{-5} \times 3.42 \text{ مول}$$

$$10^{-5} \times 3.42 = \text{مول للمنجنيز}$$

عدد جرامات المنجنيز = $54.94 \times 10^{-5} \times 3.42 = 10^{-3} \times 1.88$ جرام

$$37\% = 100 \times \frac{10^{-3} \times 1.88}{10^{-1} \times 5} = \text{نسبة المنجنيز في العينة}$$

انظر الشكل (35)



شكل (35) عيارية النحاس Cu^{2+}

من الشكل نلاحظ أن نقطة التعادل 10.50 مليلتر من الإديتا Y^{4-} . عند تلك النقطة:

مول النحاس في 50 مليلتر = مول الإديتا.

$$= (10^{-3} \times 10.5 \text{ لتر}) \left(\frac{\text{مول}}{\text{لتر}} 10^{-1} \times 1 \right) = 10^{-3} \times 10.5 \text{ مول}$$

إذًا: مول النحاس في 250 مليلتر = $10^{-3} \times 10.5 \times 5 = 10^{-3} \times 5.250$ مول

مليجرام للنحاس = $(1000)(63.54)(10^{-3} \times 5.25) = 333.6$ مليجرام للنحاس.

4- بالرجوع للشكل (36) يلاحظ أن $\text{PH} = 0.8$ (A)، وأن الوسط القاعدي $\text{PH} = 11.2$ (A = 0.15)، وفي المنطقة الوسطية (A = 0.15، 0.8) والنقطة الوسطية (A = 0.47، 7.0 إلى $\text{PH} = 6.9$) وعند هذه النقطة

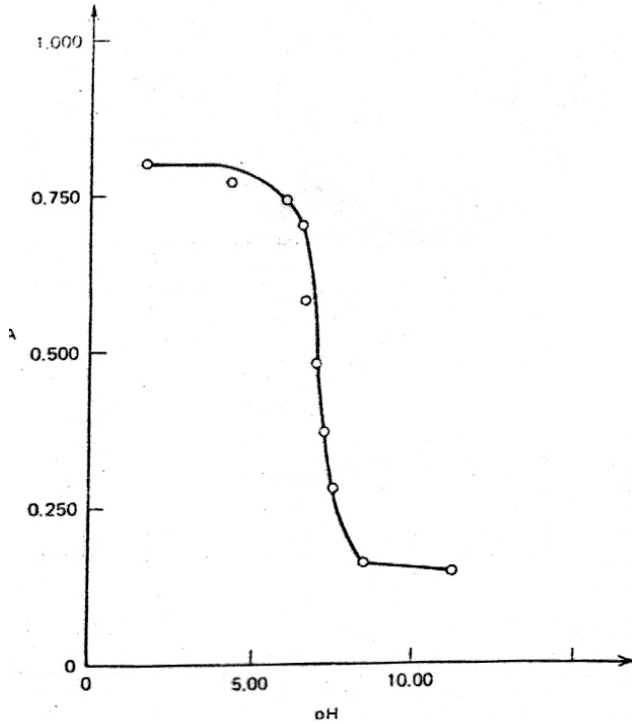
$$\text{PH} = \text{Pka}$$

$$ka = \frac{[\text{H}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$$

$$[\text{In}^-] = [\text{HIn}]$$

$$ka = [\text{H}^+]$$

$$pka = \text{PH}$$



شكل (36) رسم A مقابل 4.32 نانوميتر لأزرق ثايمول

5- من السهل أن يتراكم الكوبلت مع الثيوسيانات ليعطي لوناً أزرق براقاً ، وكانت الامتصاصات للتركيز المختلفة على النحو التالي:

وقيست عند 630 نانوميتر. احسب:	C_{Co}, ppm	A
أ- ما هو تركيز كلويت في 100 مل المجهول؟	3.0	0.10
ب- ما هو تركيز الكوبلت في العينة 4.0 مل؟	6.0	0.21
ج- ما هو تركيز الكوبلت مليجرام في العينة 4.0 مل؟	9.0	0.32
	12.0	0.42

أ- أولاً: برسم A مقابل C_{Co} في الشكل (37).
 الامتصاصية A المجهولة = 0.25 ، التركيز C_{Co} المجهول = 71 بالجزء في المليون
 ب- ولتذكر قانون التخفيف

$$C_1 V_1 = C_2 V_2$$

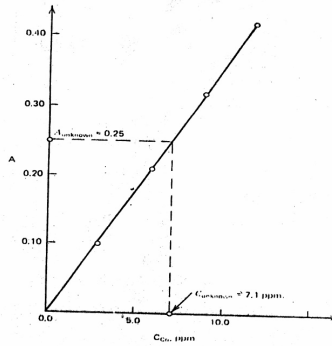
$$C_1 = \frac{C_2 V_2}{V_1}, C_1 = ?$$

$$C_2 = 7.1 \quad V_2 = 4ml$$

إذاً:

$$C_2 = \frac{7.1 \times 100}{4.0} = 1.8 \times 10^2 PPm$$

PPm = جزء في المليون

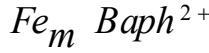
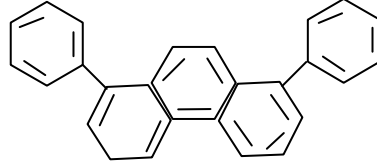


شكل (37) A مقابل C_{Co}

ج- عدد المليجرام للكوبلت =

$$10^2 \times 1.8 \times 4 \times 10^{-3} \text{ لتر} = 7.2 \text{ مليجرام كوبلت.}$$

6- أيون الحديدوز يعطي متراكبًا لونه براق مع باثوفينانثرولين (Daph)



عند طول موجي 543 نانوميتر، وطريقة المول النسبي هي المستخدمة لتعيين الاتحاد العنصري للمتراب لكل 100 مل، يضاف 4.6×10^{-6} مول من الحديد (u)، وكميات مختلفة من المخلب *Baph* بتركيز 2.5×10^{-3} مول المضافة إلى كل دورق، وقيم القياس عند 543 نانوميتر. وكانت النتائج التي تم الحصول عليها على النحو التالي:

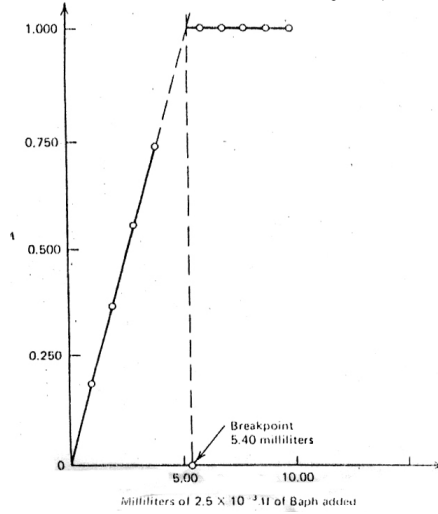
A	مل لتر	A	مل لتر
1.00	7.0	0.00	0.00
1.00	8.0	0.185	1.00
1.00	9.0	0.375	2.00
1.00	10.0	0.555	3.00
		0.74	4.0
		--	5.0
		1.00	6.0

فما هي النسبة المولية للمتراب المتكون؟

الحل:

برسم A مقابل ميلتر شكل (38). أولاً: وحيث إن

$$\frac{\text{مولات المخلب عند نقطة الاختراق}}{\text{مول الحديد وز}} = n/m$$

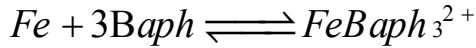


شكل (38) المول النسبي لتعيين n/m لتراكب الحديدوز مع BaPh

$$10^{-5} \times 1.35 \frac{(10^{-3} \times 5.4) \text{ لتر} (10^{-3} \times 2.5) \text{ مول / لتر}}{10^{-5} \times 1.35} =$$

$$3 = \frac{10^{-5} \times 1.35}{10^{-6} \times 4.5} = n/m \quad \text{إذا}$$

ويكون التفاعل على النحو التالي:



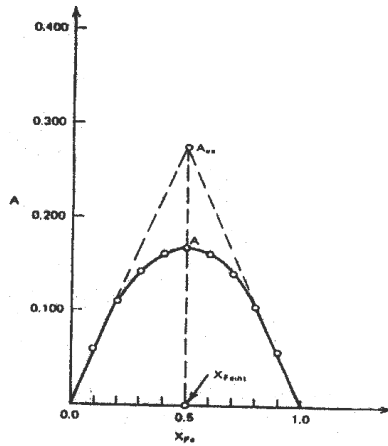
7- أيو الحديدك + [8- hydroxy quinoline]-BQ. ومن إذابة المتراب، يمتص

عند 645 نانومتر. وكانت النتائج كالتالي:

وبرسم A

A	x_{Fe}	A	x_{Fe}
0.163	0.6	0.058	0.1
0.141	0.7	0.111	0.2
0.106	0.8	0.143	0.3
0.058	0.9	0.163	0.4
--	--	0.169	0.5

برسم A مقابل x_{Fe} ، ومن نقطة التقاطع، انظر الشكل (39)

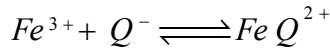
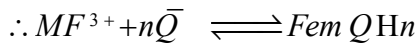


شكل (39) تعيين Kf للحديد والهيدروكسولين

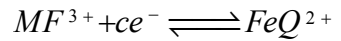
$$H_{Fe} = 0.500$$

$$X_{Hce} = 1 - X_{fe} = 1.0 - 0.3 = 0.5$$

$$\frac{n}{m} = \frac{0.5}{0.5} = 1.0$$



ب- لماذا تم تعيين ظروف ثابت التكوين؟ انظر إلى ثابت التكوين الحقيقي للمعادلة:



[Q] مطلوبة عند $PH = 1.92$ ، ولا يوجد سبيل لفرض أن كل الذي لم يتراكم من المخلوب HQ يعتبر موجوداً على الشكل Q^- وليكن:
 $CQ = [H_2Q^+] + [HQ] + [Q^-] + [FeQ^{2+}]$ ويكون المجموع الكلي لغير المتفاعل من Q هو [y] إذاً:

$$y = [H_2Q^+] + [HQ] + [Q^-]$$

$$CHQ = y + [FeQ^{2+}]$$

وإيجاد Kf :

$$Kf = \frac{[FeQ^{2+}]}{[y][Fe^{3+}]}$$

وهنا Kf' - ظروف ثابت التكوين هو عند $PH = 1.92$ والمشار عليها بالسهم في الشكل

للقيمة A, Aex

$$A = 0.169 ; Cfe = [Fe^{3+}] + [FeQ^{2+}]$$

$$[Fe^{3+}] = CFe - [FeQ^{2+}]$$

$$CQ = Y + [FeQ^{2+}]$$

$$Y = CQ - [FeQ^{2+}]$$

إذاً:

$$CF = (0.05)(1.19 \times 10^{-3}) \times 5.95 \times 10^{-4} \text{ مول}$$

$$CQ = (0.05)(1.19 \times 10^{-3}) \times 5.95 \times 10^{-4} \text{ مول}$$

* * *