

الفصل السادس

مبادئ التحليل الكيمياءى بالاجهزة

Elements of Instrumental Chemical Analysis

العرض من التحليل الكيمياءى كما نعلم هو معرفة مكونات المادة المطلوب تحليلها سواء كانت العناصر المكونة لها او المركبات الكيمياءية الداخلة في تركيبها ويكون التحليل اولا كيمياء *qualitative* ثم بعد ذلك كيمياء *quantitative*. والطرق المختلفة المستخدمة في المعامل الكيمياءية تعتمد أساسا على تفاعلات كيمياءية تعطى نتائج يمكن تمييزها إما باللون أو الرائحة أو تكوین راسب كما هي الحال في الكشف عن الشقوق القاعدية والحامضية للأملاح. كما أن التحليل الكمي يعتمد إما على قياس حجوم المحاليل المتفاعلة كما في التحليل بالحجم *volumetric analysis* أو على تعيين اوزان راسب متكونة ذات تركيب ثابت معروف كما في التحليل بالوزن *gravimetric analysis*.

الا أن هذه الطرق جميعها رغم دقتها الكبيرة تحتاج إلى وقت وجهد كبيرين وفي الصناعة الحديثة نجد أن الكيمياء التحليلية مكان الصدارة مها كان نوع هذه الصناعة. فالمواد الاولية الداخلة في الانتاج يجب الا تقل نقاوتها عن درجة معينة لضمان حسن سير عملية الانتاج وكذلك لتحديد السعر المناسب لها على أساس درجة نقاوتها. وأثناء عملية الانتاج يتابع المختصون العملية بارسال عينات متتالية للتحليل لضمان ثبوت ظروف الانتاج عند الحدود المطلوبة وتسمى هذه العملية التحكم في الانتاج *process control*. كما ان المادة المنتجة نفسها يجب

أن تحقق مواصفات خاصة لا تخرج عنها وإلا قات قيمتها في الأسواق العالمية أو
انعدمت تماما ، وهذا يحتم تحليل عينات من المنتج باستمرار وتسمي هذه العملية
التحكم في المواصفات quality control .

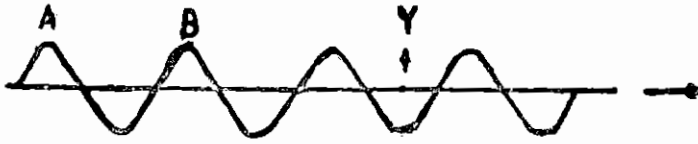
عمليات التحليل المتتالية في جميع مراحل الإنتاج تجعل من الضروري إيجاد
طرق أقل إرهاقا وأسرع في التنفيذ مع الاحتفاظ بالدقة اللازمة بقدر الإمكان
وفي بعض الأحيان تكون الكميات المتاحة للتحليل من القليلة بما لا يسمح
باستخدام الطرق الكيميائية في تحليلها مما يدعو إلى استخدام الأجهزة
المناسبة لتحليلها .

وطرق التحليل بالأجهزة ، ولو أنها أسرع من الطرق الكيميائية في كثير من
الأحوال ، إلا أنها تحتاج لمجهود كبير من ناحية فهم و « تحليل » النتائج التي
تعطيها الأجهزة فهي ليست عملية « الضغط على المفتاح ويقوم الجهاز بالباقي » بل
يحتاج القائم على التحليل بالأجهزة إلى أن يكون على دراية كبيرة بفروع مختلفة
من العلم وكذلك يحتاج إلى خبرة كبيرة في استخدام الأجهزة .

ويمكن تقسيم طرق التحليل بالأجهزة ، إلى أنواع مختلفة أساسية أهمها الطرق
البصرية للتحليل والطرق الكهربائية للتحليل ثم الطرق الكروماتوجرافية .

طرق التحليل البصرية : Optical Methods of Analysis

يعتبر الضوء light في نظرياته الحديثة مكونا من وحدات من الطاقة تنتشر
في شكل موجات waves . والمسافة بين النقطتين A ، B في شكل (٥٣) تمثل
طول الموجه wave length . وعدد الموجات الكاملة في وحدة المسافات تسمى
عدد الموجات wave number . ولو كانت Y نقطة ثابتة يمر عليها الشعاع



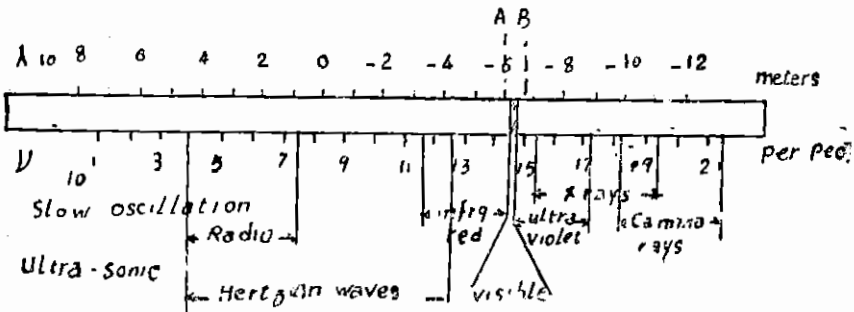
شكل (٥٣)

الضوئي فان عدد الموجات الكاملة التي تمر بهذه النقطة في وحدة الزمن هي التردد frequency of light . وحيث أن الضوء إشعاعات كهرومغناطيسية electro-magnetic نجد أن :

$$c = v \lambda$$

حيث c هي سرعة الضوء ، v هي التردد ، λ هي طول الموجة .
والضوء الأبيض white light يتكون من إشعاعات لها معاملات انكسار مختلفة refractive indices ويمكن تحليل الضوء الأبيض إلى ألوان الطيف المرئي visible spectrum باستخدام تركيب مناسب من المنشورات .
وتختلف الإشعاعات المختلفة من حيث طول الموجه λ وبالتالي التردد v حيث أن سرعة الضوء c ثابتة .

واللون النقي pure colour or monochromatic light له معامل



شكل (٥٤)

انكسار ثابت ولا يمكن تحليله إلى إشعاعات لها معاملات انكسار مختلفة .
والطيف المرئي visible spectrum ما هو إلا جزء يسير من طيف كامل
(شكل ٥٤) ترى فيه ألوان الطيف ويمكن أن يؤثر على الواح التصوير الحساسة
وعلى جانب الطيف المرئي حيث التردد منخفض (A) توجد الأشعاعات تحت
الحمراء infra-red ولها تأثير حراري وعلى الجانب الآخر (B) توجد الأشعاعات
فوق البنفسجية ultra-violet ولها تأثير كيميائي على الواح التصوير .

والأطياف كلها إما أن تكون طيف إشعاع emission spectrum أو
طيف امتصاص absorption spectrum . والنوع الأول من الطيف هو الناتج
مباشرة من مصدر مشع مثل ضوء الشمس . أما النوع الثاني فناتج عن امتصاص
بعض الضوء في وسط اعترض طريقه .

امتصاص الطاقة المشعة :

عند ما يمر شعاع من الضوء أو أي طاقة مشعة خلال وسط مائل يحاول ملون
فإن بعض الطاقة يمتص بواسطة جزيئات الوسط وعلى ذلك فإن الأشعة
الخارجة من الوسط تصبح لها طاقة أقل من الأشعة الساقطة على الوسط ومعنى
ذلك أن بعض الضوء قد امتص في الوسط .

وقد عرفنا أن الضوء المرئي هو جزء بسيط من الطيف الكهرومغناطيسي
الكامل . وكل الإشعاعات الكهرومغناطيسية عبارة عن وحدات تسمى وحدات
ضوئية photons or quanta طاقتها تتناسب مع تردد الإشعاع حسب المعادلة

$$E = h \nu$$

حيث E هي الطاقة ، ν هو التردد ، h هي ثابت بلانك

Planck's constant

وتتفاعل جزيئات المادة مع الطاقة المشعة بطرق مختلفة منها :

١ - تستخدم طاقة الوحدات الضوئية Photons في زيادة طاقة الدوران

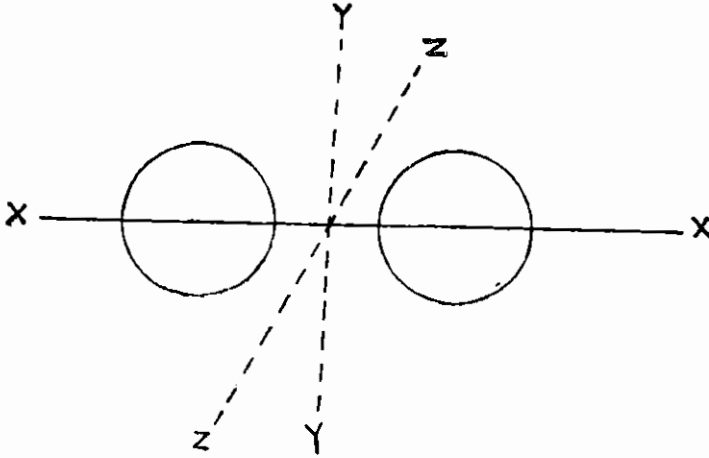
• للجزيئات rotational energy

٢ - قد تستخدم هذه الطاقة في زيادة كل من طاقة الدوران وطاقة التذبذب

• للجزيئات vibrational energy

٣ - قد تستخدم الطاقة في تنشيط إلكترون أو أكثر في الجزيء، فينتقل إلى

مدارات أعلى وقد تزيد طاقتي الدوران والتذبذب للجزيء في نفس الوقت .



شكل (٥٥)

ولكن تفهم هذه الأنواع من الطاقة في الجزيء نفرض جزيئاً مكوناً من ذرتين كما في شكل (٥٥) . للجزيء طاقة حركة kinetic energy وهي موزعة على أشكال ثلاثة من الطاقة : طاقة انتقال translational energy وهي التي تحد سرعة انتقال الجزيء كوحدة من مكان إلى آخر في الوسط الموجود به . ثم طاقة دوران وهي المتسببة في دوران الجزيء حول المحور y أو المحور z أما

الدوران حول المحور x في الجزيء ذى الذرتين فلا يتسبب عنه طاقة الدوران أما إذا كان في الجزيء أكثر من ذرتين ، ثلاث ذرات مثلاً على شكل مثلث فيكون دوران الجزيء ممكناً حول المحاور الثلاثة x ، y ، z . فالدوران في هذه الحالة يسبب انتقال كل ذرة في داخل الجزيء من مكانها إلى مكان الذرة الأخرى . أما النوع الثالث وهي طاقة التذبذب فتسبب اقتراب مراكز الذرتين من بعضهما أو بعدها . وللجزيء مسافة معينة بين الذرتين تكون فيه هذه الطاقة عند أقل قيمة لها ولو زادت عنها المسافة أو قلت عنها ارتفعت طاقة التذبذب .

ونعلم من دراستنا السابقة أن بالذرة الكترولونات خارج النواة عددها مساو للعدد الذري أى مقدار الشحنة الموجبة الموجودة على النواة . والالكترون عدة مدارات orbitals يمكن أن يدور فيها حول النواة بدون أن يفقد شيئاً من طاقته وحسب النظرية الكمية quantum theory يمكن الالكترون أن يفقد وحدات كاملة من الطاقة quanta وعندئذ ينتقل إلى مدارات أقرب للنواة . وقد يكتسب الالكترون وحدات كاملة من الطاقة الخارجية فينتقل إلى مدارات أبعد من النواة حسب الطاقة التي اكتسبها .

وبالرجوع مرة أخرى إلى الطرق التي تتأثر بها جزيئات الوسط نتيجة اكتسابها لطاقة شععة نجد أن الحالة الأولى تحتاج لطاقة أقل من الحالة الثانية أما الحالة الثالثة فتحتاج لأكبر كمية من الطاقة . وتختلف كمية الطاقة اللازمة لكل من هذه العمليات باختلاف نوع الجزيئات . وعلى ذلك نجد أن جزيئات المواد المختلفة تمتص إشعاعات طول موجاتها أو تردداتها مختلفة . وبذلك ينشأ ما يسمى طيف الامتصاص Absorption spectrum . وطيف الامتصاص مميز لجزيئات المواد المختلفة وهو أساس استخدام المطياف الضوئية ومترى

• Spectro • photometer

طرق التحليل اللونية : Colourimetric methods of analysis

عند مرور شعاع من الضوء ، سواء كان وحيد اللون نقيا او خليطا ، في وسط متجانس ، فان جزءا من الطاقة الساقطة يضيع بالانعكاس reflection ويمتص جزء آخر بالوسط وينقل الجزء الثالث transmitted والنسب بين هذه الأجزاء الثلاثة لا تتوقف على شدة الضوء الساقط intensity of incident light نجد أن :

$$I_0 = I_R + I_A + I$$

حيث I_0 شدة الضوء الساقط ، I_R للضوء المنعكس ، I_A الضوء الممتص ، I للضوء الخارج .

فلو صححنا للانعكاس فيمكن عندئذ قياس النقص في شدة الضوء بسبب الامتصاص أو قياس شدة الضوء الخارج ، والنسبة بين النقص في شدة الضوء وشدة الضوء الساقط تسمى درجة الامتصاص absorbance كما أن النسبة بين شدة الضوء الخارج وشدة الضوء الساقط تسمى درجة النفاذ transmittance في الحالة الثانية .

قوانين التحليل اللوني .

للتحليل اللوني قانونين أساسيين :

قانون لامبرت : Lambert's law

« عند مرور شعاع من ضوء نقي monochromatic خلال وسط يمتص الضوء فان شدة الضوء تقل بزيادة سمك الوسط حسب العلاقة الرياضية :

$$\text{Log} \frac{I_0}{I} = Kl$$

حيث l سمك الوسط ، K مقدار ثابت يتوقف على طول موجة الضوء الساقط وطبيعة الوسط وكذلك تركيزه إذا كان محلولاً .

قانون بير : Beer's law

« عند مرور شعاع من ضوء نقي خلال وسط يمتص الضوء فإن شدة الضوء تقل بزيادة تركيز الوسط حسب العلاقة الرياضية :

$$\text{Log} \frac{I_0}{I} = K/c$$

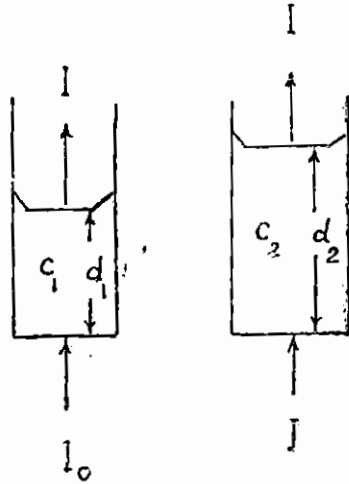
حيث c تركيز الوسط ، k مقدار ثابت يتوقف على طول موجة الضوء الساقط وطبيعة الوسط وسمكه .
وبتوحيد القانونين نجد أن :

$$\text{Log} \frac{I_0}{I} = kc$$

حيث k مقدار ثابت جديد يتوقف هذه المرة على طول موجة الضوء الساقط وطبيعة المحلول ، وتسمى هذه قانون بير- لامبرت Beer-Lan Bert law

المقياس اللونى : The colourimeter

والطريقة البسيطة لتحليل اللونى يستخدم فيها مقياس لوني colourimeter أو مقارن لوني colour-comperator وتتخلص الطريقة في أن ضوءاً شدته I_0 يسقط على محلولين في خليتين زجاجيتين أبعادهما واحدة كما في (شكل ٥٦). فإذا كان تركيز المحلولين I_1 ، I_2 فإذا عدل عمق المحلولين حتى تكون شدة الضوء



(شكل ٥٦)

المخرج I واحدة في الحالتين ، ونجد أن c في المحلولين هو c_1, d_1, c_2, d_2 . فبتطبيق القانون السابق نجد أن :

$$\log \frac{I_0}{I} = K c_1 d_1 = K c_2 d_2$$

$$\therefore c_1 d_1 = c_2 d_2$$

$$\text{or} \quad \frac{c_1}{c_2} = \frac{d_2}{d_1}$$

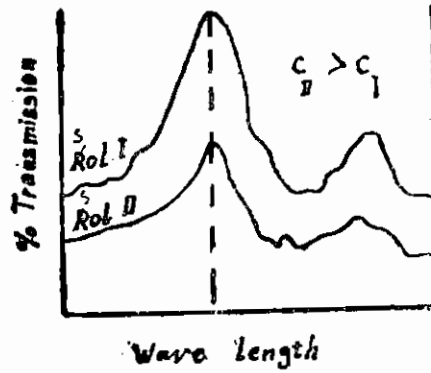
فلو كان تركيز أحد المحلولين معروفا ، أى نستخدم محلولاً قياسياً من نفس المادة المذابة في نفس المذيب فإن تركيز المحلول الآخر يمكن حسابه مباشرة . من الواضح أنه يجب استخدام نفس وحدات التركيز والمسافات . وفي الأجهزة الحديثة تستخدم الخلايا الكهروضوئية photo-electric cells بدلا من العين الإنسانية في قياس شدة الضوء .

المقياس الضوئي : The Photometer

في هذه الطريقة بدلا من مقارنة المحلول المطلوب تحليله بمحلول قياسي ، يمكن قياس كمية الضوء التي امتصها المحلول أو شدة الضوء الخارج من المحلول ومقارنته بنحط بياني قياسي standardization curve . ومن الواجب استخدام مرشحات مناسبة للضوء بحيث يستخدم إشعاع يحدث عنده أكبر امتصاص ممكن للضوء المرار . وهذه الطريقة في الواقع هي مقارنة غير مباشرة . ومثال لأجهزة من هذا النوع مقياس بلفر يتش الضوئي Pulfrich Photometer .

المطياف الفوتومتري The spectrophotometer

في المقياس اللوني يستخدم اللون الأبيض حيث يسقط على السائل الملون الموجود في خليتي الجهاز وحيث أن المحلول هو لنفس المادة وكذلك الضوء الساقط واحد فلا ينتج خطأ يذكر عن بعد الضوء الساقط عن النقاء الضوئي . وفي المقياس الضوئي نظرا لأن التحليل يعتمد على خطياني قياسي فإن الضوء المستخدم يقرب الى الضوء النقي باستخدام مرشحات ضوء مناسبة . أما في المطياف الفوتومتري فيستخدم ضوء نقي تماما monochromatic . ويسمح الجهاز باستخدام ضوء ذو موجة محددة كما يسمح بتغيير طول الموجة حسب الحاجة ويمتص المحلول المطلوب تحليله جزءا من الضوء الساقط . ويكون للامتصاص نهايات عظمى عند موجات معينة للاشعة الساقطة . وتكون هذه النهايات العظمى للامتصاص مميزة للمواد المختلفة فيمكن بواسطتها تحليل العينات تحليلا كينيا . كما أن هذه النهايات العظمى للامتصاص تتناسب مع تركيز المواد التي تحلل مما يسمح بالتحليل الكمي كذلك (شكل ٥٧) .



شكل (٥٧)

التحليل الطيفي : Spectrography

طرق التحليل السابقة تعتمد على امتصاص ضوء ذي تردد معين أو طول موجة معينة ، أى يتكون طيف إمتصاص . أما في التحليل الطيفي فإن طيف الإشعاع هو أساس طريقة التحليل . ويمكن تقسيم طيف الاشعاع الى ثلاثة أنواع :

١ - الطيف المستمر : continuous Spectrum ويتميز بعدم وجود أى خطوط مميزة فيه ويكون نتيجة اشعاع صادر من مواد صلبة متوهجة سخنت الى درجات حرارة عالية .

٢ - الطيف الحزمي : band spectrum ويتكون من مجموعات من الخطوط تقترب من بعضها من ناحية أحد طرفي الحزمة ويسمى هذا الطرف الرأس . ويكون هذا الطيف ناشئا عن اشعاع صادر من جزئيات منشطة excited molecules .

٣ - الطيف الخطي : line spectrum ويتكون من خطوط مميزة على مسافات كبيرة وغير منتظمة عادة . ويكون هذا الطيف مميزا للذرات أو أيونات منشطة .

وهن الواضح أن عملية التنشيط هذه سواء كانت للجزيئات او الذرات او الأيونات تكون ناشئة عن اكتساب هذه الجزيئات او الذرات كميات وافية من الطاقة بأى صورة سواء كانت حرارية او كهربائية او غيرها . فمن المعروف حسب النظرية الكمية quantum theory أن لكل ذرة مستويات للطاقة تكون فيها الإلكترونات خارج النواة في دورات معينة تستطيع أن تدور فيها حول النواة بدون أى تفقد اى طاقة . ففي الحالة العادية أى عند ماتحتوى الذرة على أقل طاقة لازمة لها تكون هذه الإلكترونات في أضعف حالات الطاقة أى تدور في مداراتها القريبة جدا من النواة . وعندما تنكسب الذرة كمية كافية من الطاقة فان الككترونا او اكثر من الككتروناتها قد ينتقل إلى مدارات أخرى ابعدهن النواة تمثل مستويات أعلى من الطاقة وتصبح الذرة عندئذ ذرة منشطة . إلا أن هذه الإلكترونات تميل دائما إلى ان تفقد الزيادة من الطاقة التى اكتسبتها لتعود ثانية لمداراتها السابقة بمجرد زوال وسيلة التنشيط ، وعندئذ تخرج هذه الطاقة الزائدة على هيئة ضوء وبما أن هناك مستويات طاقة محددة وان تغيرات معينة فقط يمكن حدوثها فان عددا محدودا فقط من اطوال الموجات يمكن وجوده في طيف الاشعاع الصادر عن الذرة . وكلما زادت الطاقة المعطاة للذرة عند تنشيطها كلما ارتفع الالككترون إلى مستويات طاقة أعلى وعلى ذلك يتكون عدد اكبر من الخطوط في طيف الاشعاع الصادر عن الذرة المنشطة ، إلا أن اطوال الموجات تكون ثابتة ومميزة للذرة .

من ذلك يتضح أن تعيين اطوال الموجات في طيف الاشعاع الصادر عن عينة منشطة يمكن أن يكون وسيلة تمييز انواع الذرات الموجودة بالعينة أى يمكن تحليلها تحليلًا كيميا . وهذا هو اساس عملية التحليل الطيفي .

طرق التنشيط :

يمكن تنشيط العينات المطلوب تحليلها عن طريق اللهب أو عن طريق قوس كهربائي أو بإحداث شرارة كهربائية .

ومن الواضح أن لهب البنزن Bunsen flame يعطى طاقة قليلة وعلى ذلك لا يصلح إلا في الكشف عن قليل من المعادن مثل القلويات كالصوديوم في ملح الطعام (الكشف الجاف عن بعض الشقوق القاعدية مثل الصوديوم والبوتاسيوم من القلويات والكالسيوم والباريوم من القلويات الأرضية) . ويمكن كذلك استخدام لهب الأوكسي أسيتيلين oxy - acetylene flame وعندئذ يمكن الكشف عددًا كبير من العناصر .

ويمكن استخدام القوس الكهربائي ذو الفولت العالي فيكون قطبي القوس من المادة المراد الكشف عن مكوّناتها . أما إذا كانت كمية المادة أو خواصها تسمح بتشكيلها على هيئة أقطاب كأن تكون محلولًا مثلًا فيستخدم قطبين من الجرافيت وتكون فجوة صغيرة في القطب الأسفل توضع بها المادة عندئذ لا يحدث تداخل بين الطيف الناتج عن مادة القطبين وبين طيف المادة التي يجري تحليلها ، كما أن الجرافيت موصل جيد للتيار الكهربائي .

والشرارة الكهربائية ذات الفولت العالي تعطى تنشيطًا أكبر من القوس الكهربائي ولو أن التأثير الحراري أقل . وعن طريق الشرارة الكهربائية يمكن الوصول إلى أطيف ناتجة عن أيونات منشطة . كما أن التأثير الحراري المنخفض يسمح باستخدام هذه الطريقة لتنشيط المواد ذات درجات الانصهار المنخفضة

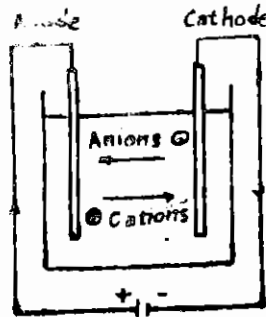
الطيف Spectrograph

والطيف جهاز يسمح باستقبال الطيف الناتج من العينة المنشطة ثم بقياس

أطوال الموجات لخطوط الطيف الناتجة . وقد يكون ذلك بطريقة يدوية أو بطريقة استقبال الطيف بداخل آلة تصوير تعطى فيلماً يمكن عن طريقه قياس طول موجات خطوط الطيف فيما بعد ، أو أن يكون المطياف من النوع الذى له القدرة على التسجيل أوتوماتيكياً .

استخدام المطياف للتحليل الكمي :

علمنا الآن الأسس للتحليل الكيفي للعناصر خصوصاً الفلزات الموجودة في السبائك المختلفة . ومن الممكن كذلك استخدام المطياف للتحليل الكمي ويتم التحليل الكمي عن طريق استخدام أقطاب للقوس الكهربائي معروف تركيبها الكمي بدقة وتسمى أقطاب قياسية *standard electrodes* ، ثم تسجل خطوط الطيف لهذه الأقطاب وكذلك للعينة المراد تحليلها . ويقارن بعد ذلك مقدار اسوداد *blackening* خطوط الطيف القياسية والناتجة عن العينة التي يجري تحليلها وبذلك يمكن تعيين التركيب الكمي للعينة .



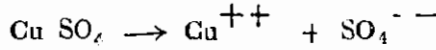
شكل (٥٨)

الطرق الكهربية للتحليل

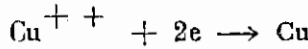
Electrical Methods of Analysis

التحليل الكهروكيميائي : Electrolytic analysis

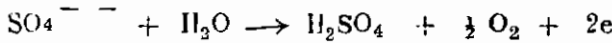
سبق أن عرفنا أن مرور تيار كهربائي بين قطبين من بلاطين في محلول مادة الكهروكيميائية ينتج عنه تحلل للمادة الكهروكيميائية . فمرور التيار الكهربائي يوجه الأيونات الموجبة إلى القطب السالب أو المهبط cathode وتتجه الأيونات السالبة إلى القطب الموجب أو المصعد anode (شكل ٥٨) . وبفرض أن الإلكتروليت هو ملح نحاسي مثل كبريتات النحاس فبمجرد إذابة الملح في الماء يتأين تأينا يكاد يكون تاما إلى أيوناته :



ويفقد أيون النحاس عند القطب السالب بأن يتحد مع الكترولين و يترسب فلز النحاس على المهبط :



كما أن أيون الكبريتات يفقد الكترولين عند القطب الموجب مع إتخاذه بالماء وتكوين حامض الكبريتيك ويتصاعد غاز الأوكسيجين .



فلو مرر التيار الكهربائي لمدة كافية فان كل النحاس الموجود في المحلول يترسب على المهبط والفرق بين وزن المهبط قبل وبعد التحليل يعطى كمية النحاس الموجودة في حجم المحلول المستخدم في التحليل .

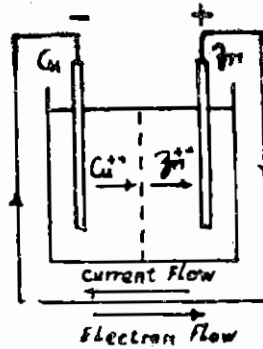
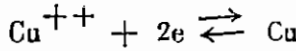
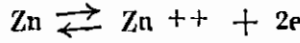
والواقع ان هذا التحليل يحتاج إلى خبرة حتى يعطى النتيجة الصحيحة ، فمثلا يجب ضبط جهد التيار الكهربائي وشدته في حدود معينة حتى يترسب النحاس في طبقة ثابتة على سطح المهبط ولا ينفصل أى جزء منه حتى لا يحدث خطأ في التحليل كما أنه يجب التأكد من ان الترسيب قد تم ، ففي هذه الحالة يزول لون المحلول الأزرق تماما عند الترسيب الكامل . وعادة يستخدم مصعد دوار حتى يقلب المحلول طول مدة التحليل وهذا يؤدى كذلك إلى نتيجة دقيقة .

وهذه الطريقة الإلكتروليتية تستخدم في التحليل الكمي لكثير من أملاح الفلزات مثل النحاس والرصاص والكاديوم والنيكل وغيرها كثير . كما يمكن استخدام هذه الطريقة للتحليل الكمي لبعض السبائك وذلك بمعالجة وزن معين من السبيكة بحامض النيتريك لإذابتها وتحويل الفلزات التي بها إلى نترات وتخفيف المحلول . ويمكن بعد ذلك عن طريق التحكم في جهد وشدة التيار الكهربائي المار في المحلول ترسيب الفلزات المكونة للسبيكة واحدا بعد الآخر .

الخاتمة الختامية : Galvanic cell

إذا مررنا التيار الكهربائي في الخلية الإلكتروليتية بين قطبين من المعدن في محلول مادة الكتروليتية ينتج عن ذلك تغيير كيميائي . ففي المثال السابق تحللت كبريتات النحاس وترسب النحاس عند المهبط وتصاعد غاز الأكسجين عند المصعد . ولو غمسنا الوحين من النحاس والخارصين في محلول كبريتات النحاس ووصلنا الوحين بسلك معدني فإن انحراف إبرة مغناطيسية موضوعة بجوار السلك يدل على مرور تيار كهربائي . ونلاحظ أن لوح الخارصين يتناقص في السلك أى ان الخارصين يذوب في المحلول في حين يترسب النحاس من المحلول على لوح النحاس ويمكن كذلك اثبات أن التيار الكهربائي الموجب يسرى في السلك المعدني من لوح النحاس الى لوح الخارصين أى ان الأول يكون هو القطب الموجب في حين يكون

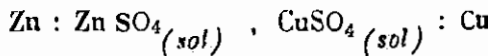
الثاني القطب السالب . يعتبر هذا المثال خلية جلفانية يتم فيها تفاعل كيميائي ينتج عنه سريان تيار كهربائي . ويمثل التفاعل عند القطبين بالتفاعلات العكسية الآتية :



شكل (٥٩)

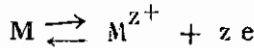
يمكن كذلك تكوين نفس الخلية الجلفانية لو غمس لوح النحاس في محلول كبريتات النحاس ، وغمس لوح الخارصين في محلول كبريتات الخارصين وفصل بين المحلولين بحاجز مسامي كأنه فخاري مثلا (عمود دانيال Danial cell شكل ٥٩). فعند توصيل اللوحين بالسلك المعدني يسرى التيار الكهربائي كما ذكر سابقا .

ويمكن التعبير عن الخلية الجلفانية في هذه الحالة بالطريقة الآتية :



وقد اتفق على كتابة القطب السالب للخلية على اليسار والقطب الموجب على اليمين .

وبصفة عامة عند ما يغمر لوح فلز ما في محلول إلكتروليت الفلز تحدث حالة اتزان بين أيونات الفلز في المحلول وبين سطح الفلز وتتكون طبقة كهربائية مزدوجة electric double layer ويصبح لوح الفلز ذو جهد كهربائي معين يتوقف على طبيعة الفلز وتركيز أيوناته في المحلول . ويسمى عندئذ قطب عكسي reversible electrode وذلك لأن يمكن أن يذوب فلز القطب بأن يفقد إلكترونات على القطب وتخرج أيونات الفلز إلى المحلول ويصبح القطب عندئذ سالبا ، أو تكتسب أيونات الفلز إلكترونات من القطب وترسب عليه ويصبح القطب عندئذ موجبا حسب المعادلة :



حيث M هي ذرة الفلز ، z تكافؤ الفلز أى عدد الشحنات الموجودة على أيونه وبديهي أن z إلكترونات تنفصل عند تكوين أيون واحد من الفلز .

ويمكن رياضيا التعبير عن جهد القطب electrode potential «E» بالمعادلة :

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{ZF} \ln [M^{z+}]$$

حيث R هو ثابت الغاز بالجول (٨٥٣١٣) ، T درجة الحرارة المطلقة و F عدد الكولومات (أمبير ثانية) اللازمة لتفاعل جرام / مكافئ واحد من المادة وهى ٩٦٥٠٠ كولوم ، $[M^{z+}]$ الكتلة الفعالة activity للأيون الموجود فى حالة اتزان مع القطب ونستخدم التركيز بالجرام أيون فى اللتر بدلا من الكتلة الفعالة للسهولة ، E° الجهد القياسى للقطب ، standard electrode potential وواضح أنه يساوى E إذا كان تركيز الأيونات هو واحد جرام أيون فى اللتر . وعلى ذلك يمكن تعريف الجهد القياسى للقطب بأنه

جهد القطب إذا كان في حالة اتزان مع محلول تركيز الأيونات به واحد جرام أيون في اللتر .

وإذا كانت درجة الحرارة ٢٥° م أي ٢٩٨° مطلقة فإن المعادلة السابقة تصبح :

$$E = E^{\circ} - \frac{0.059}{Z} \log [M^{Z+}]$$

وبتطبيق هذه المعادلة على الخلية الجلفانية السابقة نجد أن جهد القطب التحاسي هو :

$$E_{Cu} = E^{\circ}_{Cu, Cu^{++}} - \frac{0.059}{2} \log [Cu^{++}]$$

وبالنسبة لقطب الخارصين :

$$E_{Zn} = E^{\circ}_{Zn, Zn^{++}} - \frac{0.059}{2} \log [Zn^{++}]$$

والقوة الدافعة الكهربائية electromotive force للخلية الجلفانية شكل (٥٩) يتكون في الواقع نتيجة الفروق بين جهدي القطبين وكذلك الفرق في الجهد عند التقاء سطحى المحلولين في داخل الخلية وكذلك الفرق في الجهد عند التقاء فلزي القطبين خارج الخلية . وباعتبار فرق الجهد الاخيرين مقدارين ثابتين صغيرين يمكن إهمالهما فإن القوة الدافعة الكهربائية للخلية E.M.F. تصبح :

$$E.M.F. = E_{Zn} - E_{Cu}$$

$$E = E^{\circ}_{Zn, Zn^{++}} - \frac{0.059}{2} \log [Zn^{++}] - E^{\circ}_{Cu, Cu^{++}}$$

$$+ \frac{0.059}{2} \log [Cu^{++}]$$

$$= \left(E^{\circ}_{Zn, Zn^{++}} - E^{\circ}_{Cu, Cu^{++}} \right) - \frac{0.059}{2} \log \left(\frac{Zn^{++}}{Cu^{++}} \right)$$

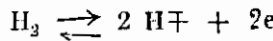
$$= E^{\circ}_{cell} - \frac{0.059}{2} \log \left(\frac{Zn^{++}}{Cu^{++}} \right)$$

ويراعى أن القوة الدافعة الكهربية تساوى دائماً جهد القطب السالب مطروحاً منه جهد القطب الموجب .

القطب الهيدروجيني Hydrogen electrode

يمكن كذلك عمل قطب عكسى من غاز في حالة إيزان مع أيوناته فمثلاً ولو مرر غاز الإيدروجين في محلول به أيونات الإيدروجين تتكون حالة إيزان بين الغاز وأيوناته ويصبح قطب عكسى . وحيث أن الغاز لا يوصل التيار الكهربي لذا لزم استخدام فلز نقيس noble metal (لا يعطى أيوناته بسهولة) مثل البلاتين platinum فيغمس البلاتين في المحلول ويمرر عليه غاز الإيدروجين تحت الضغط الجوي .

ويمكن تمثيل التفاعل العكسى عند القطب الإيدروجيني كالآتى :



ويتوقف جهد القطب على تركيز أيونات الأيدروجين :

$$E_{H_2, H^+} = E^{\circ}_{H_2, H^+} - \frac{RT}{2F} \log (H^+)$$

ولكن انتق على أن يكون الجهد القياسى للقطب الإيدروجيني $E^{\circ}_{H_2, M^+}$ يساوى صفر وعلى ذلك أمكن تحديد الجهد القياسى لاقطاب العكسية لكثير من العناصر ووضعت في جدول شبيه بالسلسلة الكهرو كيميائية electro-chemical

series . وعند تكوين خلية كهربائية من فلزين أحدهما يسبق الآخر في هذه السلسلة فإن السابق يذوب في محلوله أى يعطى أيونات وتنفصل الكترولونات تسرى في السلك الخارجى للدائرة الكهربائية إلى القطب الآخر ثم تتحد مع أيونات الفلز الآخر الموجودة في محلوله ويتسرب الفلز على القطب الثانى، وعندئذ يكون الفلز الأول القطب السالب للخلية الجلفانية ويكون الفلز الثانى القطب الموجب. وفي حالة عمود دانيال يمكن حساب القوة الدافعة الكهربائية القياسية للخلية E°_{cell} بمعرفة قيمة كل من الجهد القياسى للخارصين :

$$E^{\circ}_{Zn, Zn^{++}} = + 0,763 \text{ volts}$$

والجهد القياسى للنحاس :

$$E^{\circ}_{Cu, Cu^{++}} = - 0,337$$

من جداول جهود الأقطاب القياسية ، ويصبح

$$E^{\circ}_{cell} = + 0,763 - (- 0,337) = 1,10 \text{ volt}$$

وعلى ذلك فإن تركيز أيونات الخارصين والنحاس هى التى تعدد القوة الدافعة الكهربائية للخلية الكهربية E_{cell} . ويمكن كذلك ملاحظة أنه باستخدام الخلية، أى سحب تيار كهربائى منها فإن تركيز أيونات الخارصين يزيد بالتدريج فى حين يقل تركيز أيونات النحاس وبذلك تقل القوة الدافعة الكهربية للخلية .

خلية التركيز : Concentration cell

حيث ان جهد القطب العكسى عند درجة ٢٥ م° هو :

$$E = E^{\circ} - \frac{0,0591}{Z} \log [M^{Z+}]$$

أى تتوقف على تركيز الأيون ، فإذا استخدمنا تطين لنفس الفلز في محلولين مختلفي التركيز فإنه يمكن تكوين خلية جلفانية. إذا وصلنا المحلولين بطريقة لا تسمح

بالانتشار المباشر لأيونات من المحلول الأكثر تركيزا إلى المحلول الأقل تركيزا وتوصل القطبين بموصل خارجي مثل سلك معدني . وتكون القوة الدافعة الكهربائية للخلية هي :

$$E_{\text{cell}} = - \frac{0.059}{Z} \log \frac{[M_1^{z+}]}{[M_2^{z+}]} = \frac{0.059}{Z} \log \frac{[M_2^{z+}]}{[M_1^{z+}]}$$

حيث $[M_1^{z+}]$ هو تركيز المحلول الذي يذوب فيه القطب أى تنفصل الإلكترونات وتتكون أيونات الفلزات ويصبح القطب عندئذ هو القطب السالب ، وعلى ذلك فإن $[M_2^{z+}]$ يكون تركيز المحلول الآخر . وعلى ذلك إذا استخدمنا أحد المحلولين كمحلول قياسي معروف تركيزه وعينت القوة الدافعة الكهربائية للخلية عمليا أمكن حساب التركيز المجهول للمحلول الآخر .

تعيين الرقم الهيدروجيني : Determination of the pH of a solution

يمكن تكوين خلية تركيز لها قطبين إيدروجينيين فيها ضغط غاز الإيدروجين هو الضغط الجوي ولكن يختلف تركيز أيونات الإيدروجين في المحلولين فلو كان تركيز الإيدروجين في أحد المحلولين معلوما وليكن هو الوحدة أى واحد جرام أيون في اللتر من المحلول فإنه بهين القوة الدافعة الكهربائية يمكن حساب تركيز أيون الإيدروجين للمحلول الآخر المجهول التركيز حيث أن جهد القطب الأول يكون هو الجهد القياسي .

وحيث أن استخدام الأقطاب الإيدروجينية ليس سهلا ضرورة وجود مصدر ثابت لغاز الإيدروجين النقي لذلك يستخدم بدل قطب الإيدروجين ذو

المحلول القياسي قطب آخر معلوم جهده بالنسبة لقطب الايدروجين القياسى وهو عادة قطب كالوميل $\text{Ca}|\text{O}|\text{Cl}$ electrode وهو عبارة عن زئبق منموس فيه قطب من البلاتين ومغطى بمحلول مشبع من كلوريد الزئبقوز Hg_2Cl_2 (الكالوميل). ويستعاض عن القطب الايدروجينى الآخر المغموس في المحلول بمحلول التركيزز بالقطب الزجاجى glass electrode وبذلك يستغنى عن استخدام غاز الايدروجين .

وبمعرفة تركيز أيون الايدروجين للمحلول يمكن حساب رقمه الايدروجينى كما سبق .

ومقياس الرقم الايدروجينى pH meter جهاز مزود بقطب الكالوميل وكذلك القطب الزجاجى ويمكنه قياس القوة الدافعة الكهربائية للخلية المتكونة ويجولها مباشرة إلى الرقم الايدروجينى .

طرق التحليل الكروماتوجرافية

Chromatographic Analysis

درسنا طرقاً مختلفة يمكن استخدامها لفصل المواد من بعضها منها على سبيل المثال عمليات التقطير والتقطير التجزيئى وكذلك التقطير البخارى والتقطير تحت الضغط المنخفض أو فى الفراغ $\text{Vacuum distillation}$. كما أن طرق التسامي sublimation المختلفة يمكن أن تؤدى هذا الغرض فى أحوال مختلفة وجميع هذه الطرق تعتمد على تغير ضغط البخار للمادة بتغير درجة الحرارة . ويمكن كذلك استخدام ظاهرة الادمصاص adsorption لفصل بعض المواد عن بعضها . فمن المعروف أن الفحم الحيوانى يحدث عليه إدمصاص للمواد الملونة لذلك يستخدم فى إزالة الألوان كما فى صناعة السكر مثلاً .

والإدمصاص كما نعلم في حالة الغازات هو تركيز الغاز المدمص adsorbate على الطبقة السطحية من المادة الصلبة التي يحدث عليها الإدمصاص adsorbent . وهو نفس ما يحدث في حالة الإدمصاص من المحاليل . وعملية الإدمصاص عملية عكسية عادة أى أن المادة المدمصة adsorbed على سطح وسط الإدمصاص يمكن فصلها بغسيل المادة الصلبة بمذيب المحلول . وقد ذكرنا سابقا العوامل التي تؤثر على ادمصاص الغازات وكان منها ضغط الغاز الذي يقابله التركيز في المحاليل ، فكلما زاد التركيز كلما زاد تبعا لذلك الإدمصاص ولكن العلاقة لا تمثل بخط مستقيم .

وقد قام عالم النبات الروسي تسويت Tswett باستخلاص المادة الملونة لأوراق النبات الخضراء بواسطة الإثير البترولى petroleum ether ثم برج المحلول مع مسحوق كربونات الكالسيوم لاحظ حدوث إدمصاص لجزء كبير من المادة الملونة على سطح المسحوق . وعندما وضع المسحوق في أنبوبة زجاجية رأسية وصب عليه محلول المادة الملونة لاحظ إدمصاص المادة الملونة على سطح الطبقة العليا وبإعادة مرور المحلول في الأنبوبة إزداد عمق الطبقة الموجودة عليها المادة الملونة . ولكنه لاحظ عدم إنتظام اللون . فالتبقة العليا كانت أميل إلى الاصفرار عن الطبقة أسفلها التي كانت تميل أكثر إلى اللون الأخضر . وقد زاد عالم النبات الفصل بين الطبقتين بأن مرر المذيب فقط (الإثير البترولى) خلال عمود الإدمصاص . من الواضح إذن أن المادة الملونة لا تتكون من نفس المكونات بل هناك اختلاف في قدرة كربونات الكالسيوم على إدمصاص مكوناتها : وهذه التجربة تبين بوضوح أسس عملية الفصل الكروماتوجرافي .

وقد سميت هذه الطريقة بالفصل الكروماتوجرافي Chromatographic separation لأن المواد التي استخدمت هذه الطريقة لفصلها في المبدأ كانت دائما

ملونة. ويسمى العامود ذر الألوان المختلفة الناتج بعد الفصل بالعمود الكروماتوجرافى chromatogram إلا أن هذه الطريقة يمكن كذلك استخدامها لفصل مكونات خليط من مواد عديمة اللون مادامت قدرة مادة صلبة مناسبة لادمصاص هذه المكونات تختلف باختلاف المكونات نفسها . إلا أن الاسم القديم أصبح دليلاً على الطريقة وليس على وجود الألوان المختلفة . والصعوبة فى حالة المواد غير الملونة هى إظهار الطبقات المختلفة فى العمود الكروماتوجرافى وقد تم ذلك بتعريض العمود لاشعة ساقطة مثل الأشعة فوق البنفسجية وبذلك نحصل على أطياف ادمصاص مختلفة للطبقات المختلفة . وقد يتم ذلك عن طريق إتحد المكونات الموجودة فى طبقات العامود الكروماتوجرافى .

ويمكن تشبيه هذه الطريقة للتجليل الكيمى بتجليل الضوء بواسطة المنشور فالطيف الضوئى ينتج عن تجليل خليط من إشاعات ضوئية وكذلك العامود الكروماتوجرافى ينتج عن تجليل خليط من مواد تختلف فى التركيب وبالتالى فى قدرة وسط ادمصاص على ادمصاصها مواد كيميائية مظهرة .

وكما أن طريقة التجليل الكروماتوجرافى تسمح بالتجليل الكيفى للمادة ، فهى كذلك تسمح بالتجليل الكمى . فبعد مرور محلول المادة المراد تجليلها عدة مرات فى العمود الكروماتوجرافى حتى يتم ادمصاص ، يمرر المذيب فى العمود عدة مرات وهذه العملية تزيد من الفصل بين المكونات ، حيث أن ادمصاص عكسى فيقوم المذيب بزيادة عمق كل طبقة من طبقات العامود الكروماتوجرافى وبذلك يزيد الفصل . وتسمى هذه العملية بالإظهار development بعد ذلك يخرج العامود الكروماتوجرافى من الأنبوبة الزجاجية ويقسم إلى أجزاء كل منها عبارة عن طبقة من الطبقات التى تكونت . وتغسل بعدئذ كل طبقة على حدة

تحتى يمكن الحصول على المركب المدمص عليها الذى يمكن تعيين كميته
وبذلك يتم التحليل الكمي للعينة.

وكما يمكن زيادة القدرة على تحليل الضوء بتغير مادة المنشور المستخدم فى
التحليل كذلك يمكن زيادة القدرة على التحليل الكروماتوجرافى باختيار وسط
الادمصاص المناسب . ويمكن كذلك زيادة تحليل الضوء بامرار الأشعاعات
المختلفة الناتجة من المنشور الأول خلال منشور ثانى ، كذلك يمكن فى التحليل
الكروماتوجرافى زيادة الفصل بامرار المادة الموجودة فى كل طبقة من
العامود الكروماتوجرافى بعد استخلاصها خلال عمود كروماتوجرافى جديد
إستخدمت طريقة التحليل الكروماتوجرافى لفصل المركبات العضوية من
بعضها ، ثم استخدمت بعد ذلك فى فصل المركبات غير العضوية كذلك . كما
أن هناك طرقا كروماتوجرافية لتحليل الغازات chromatographic gas analysis