# الكيمياء التحليلية

# Analytical Chemistry

**الكيمياء التحليلية**

هي أحد فروع علم الكيمياء وتعرف بأنها الوسيلة الكيميائية التي يتم بها الكشف عن العناصر والمواد وطرق فصلها ومعرفة مكونات تلك المواد في خليط منها إضافة إلى تقدير هذه المكونات تقديراً كمياً.

تشتمل الكيمياء التحليلية على:-

1. التحليل النوعي الذي يختص بمعرفة نوع العناصر الموجودة في المركب.
2. التحليل الكمي ويختص بإيجاد كمية كل عنصر من العناصر في المركب.

**يمكن ان تصنف الكيمياء التحليلية الى ثلاثة أصناف بحسب مايلي:**

1. **حسب وزن النموذج:-**

أ. الطرق الماكروية Macro للنماذج التي تتراوح أوزانها بحدود (100) ملغم.

ب. الطرق شبه المايكروية Semi Micro للنماذج التي تتراوح أوزانها بحدود (10) ملغم.

ج. الطرق المايكروية Micro للنماذج التي تتراوح أوزانها بحدود (1) ملغم.

د. الطرق فوق المايكروية Ultra Micro للنماذج التي تتراوح أوزانها بحدود (0.001) ملغم.

هـ. طرق أجزاء المايكروغرام Submicrogram Sample. للنماذج بحدود (0.01) مايكروغرام.

## 2.حسب الغرض من التحليل:-

**أ. الكيمياء التحليلية الوصفية (النوعية) أو التحليل الكيميائي النوعي. Qualitative Analytical Chemistry**

**وهي فرع من فروع الكيمياء وتبحث في كيفية فصل العناصر أو المواد من المخاليط والتعرف عليها (تشخيصها) من خلال طرق الفصل Separation Methods وكذلك التعرف على حامضية Acidity وقاعدية Basicity المركبات أو المخاليط ويتم ذلك من خلال:-**

أولاً:- **أستخدام الحواس**:- المذاق للسكريات و الأملاح وتمييز اللون والشكل البلوري (كما في حالة الفحم والكبريت).

ثانياً:- **أستخدام المواد الكيميائية**:- عندما تعجز عن التمييز والتشخيص بالطريقة الاولى كما في حالة نترات الفضة $AgNO_3$ ونترات الصوديوم $NaNO_3$ كونهما متشابهان في اللون والصفات الطبيعية الأخرى لذلك يمكن اللجوء إجراء تفاعل كيميائي لهذه المواد مع حامض الهيدروكلوريك HCl على سبيل المثال حيث تعطي المادة الأولى $AgNO_3$ راسب أبيض هو كلوريد الفضة AgCl بينما لايتكون راسب مع المادة الثانية $NaNO_3$ .

$$AgNO_3 + HCl \longrightarrow AgCl\downarrow + HNO_3$$

$$NaNO_3 + HCl \longrightarrow NaCl + HNO_3$$

ويمكن إجراء عمليات كيميائية (تحليلات كيميائية) أخرى مثل الذوبان Solubility ، الترسيب Precipitationأو الترشيح Titration للتعرف على وجود العنصر أو المركب.

ب- **الكيمياء التحليلية الكمية:- Quantitative Analytical Chemistry**

**وهو ذلك الفرع من فروع الكيمياء المختص بالتقدير الكمي للعناصر أو الجذور الحامضية أو القاعدية أو المركبات الموجودة في عينة ما Sample تقديراً كمياً.**

## 3. التصنيف حسب وسيلة التحليل:-

**يمكن أن يكون هذا التصنيف على عدة أقسام وهو تصنيف خاص بالكيمياء التحليلية الكمية وكما يأتي :-**

### أ. التحليل الكمي الحجمي:- Volumetric Analysis

في هذه الطريقة يمكن تسحيح جميع أو جزء معلوم من محلول النموذج مع المحلول القياسي الى أن نحصل على نقطة النهاية End Point والتي عندها تكون كمية المحلول القياسي تكافئ تماماً المادة المراد تحليلها.

ويمكن تعيين نقطة نهاية التفاعل من خلال :-

أولاً:- أستخدام دلائل ذات طبيعة كيميائية ملونة Color Indicator

ثانياً:- قياس صفات المحلول الفيزيوكيميائية مثل قياس فرق جهد المحلول.

### ب. التحليل الكمي الوزني:- Gravimetric Analysis

حيث يتم تقدير كمية العنصر أو المركب بعملية وزنية بعد عملية ترسيب المادة ومن ثم فصلها ووزنها وهذه العملية تتطلب استخدام :-

أولاً:- مرسبات عضوية Organic Precipitant

ثانياً:- مرسبات لاعضوية Inorganic Precipitant

ثالثاً:- عملية الترسيب الكهربائي Electro deposition

### ج. امتصاص الطاقة الضوئية:- Absorption of photo Energy

وتتضمن هذه الطريقة قياس كمية الطاقة الضوئية الممتصة من قبل المادة المراد تحليلها (عند طول موجي معين). ويمكن استخدام الطرق التالية لهذا الغرض:-

أولاً:- الطرق الطيفية المرئية (اللونية) Colorimetrical Methods

ثانياً:-الطرق الطيفية في المنطقة فوق البنفسجية Ultra-Violet Spectroscopy

ثالثاً:- الطرق الطيفية في المنطقة تحت الحمراء Infra Red Spectroscopy

رابعاً:- طريقة الأشعة السينية X-ray Method

خامساً:-الرنين النووي المغناطيسي Nuclear Magnetic Resonance(NMR)

وتتضمن هذه الطريقة التفاعل بين موجات الراديو ونوى الذرات التي تكون في مجال مغناطيسي.

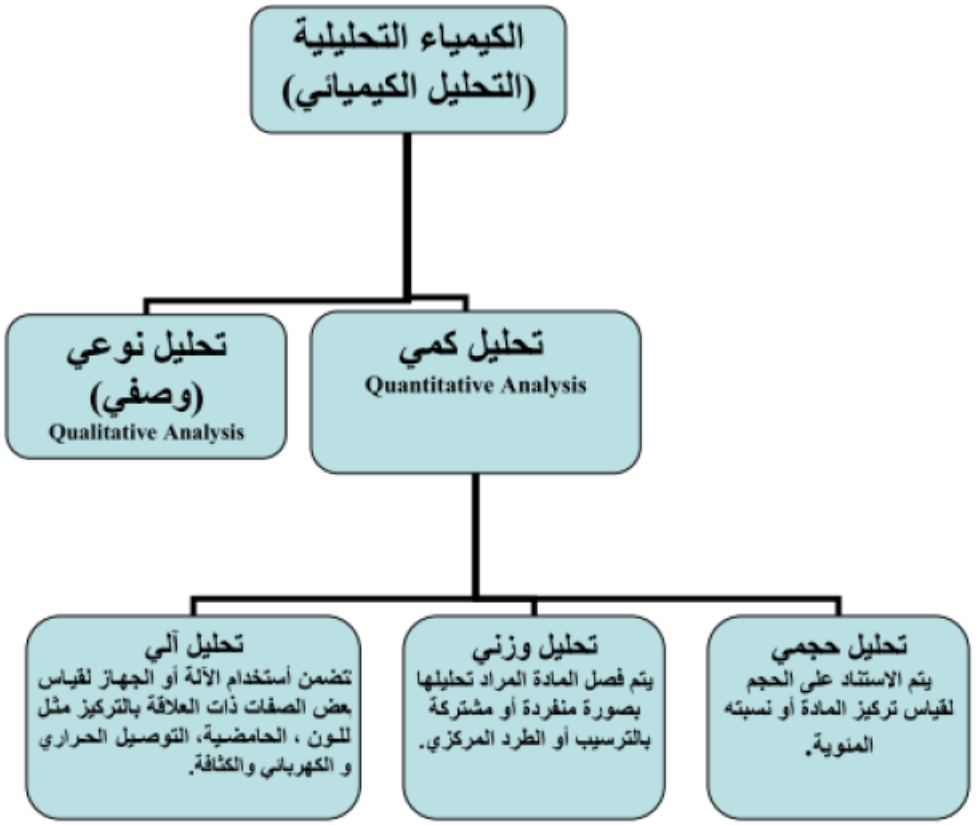
### د. انبعاث الطاقة الضوئية:- Emission of Photo Energy

وتتضمن هذه الطريقة استثارة المادة الى مستويات عالية من الطاقة بواسطة الطاقة الضوئية أو الكهربائية وعند رجوع المادة الى مستوى طاقة منخفض ينبعث منها كمية من الطاقة الممتصة حيث تكون هذه الكمية مقياس لكمية المادة.

## استنتاج

بناءاً على ماورد فأنه يمكن تصنيف طرق التحليل الى:-

1. طرق كيميائية:- تتضمن عمليات كيميائية واستخدام أجهزة وزجاجيات بسيطة.
2. طرق آلية:- تتضمن استخدام الآت وأجهزة معقدة تعتمد على الكهربائية، البصريات والحرارة حيث يتطلب التحليل قياس الطاقة التي لها علاقة بتركيز النموذج.




**ملاحظة:** هناك طرق أخرى مختلفة تقع تحت تصنيف حسب وسيلة التحليل منها الكهروكيميائية والكرموتوغرافية وغيرها, وقد تركناها للاختصار وبامكان الطالب الرجوع لها في المصادر.

**محاسن الطرق الآلية:-**

1. يكون التشخيص أو التعيين سريعاً.
2. يمكن استخدام نموذج صغير.
3. يمكن تحليل النماذج المعقدة.
4. الحصول على حساسية عالية.
5. الحصول على قياسات موثوق بها.

**عيوب وتحديدات الطرق الآلية:-**

1. نحتاج الى عملية معايرة Calibration أولية.
2. تعتمد الحساسية والدقة على مرجع الجهاز أو الآلة أو الطريقة الكيميائية المستخدمة في المعايرة.
3. غالباً ماتكون الدقة النهائية بحدود 5% ± .
4. تكاليف الأجهزة وإدامتها عالية.
5. تحتاج الى مكان واسع في المختبر.
6. تتطلب تدريب خاص.

**محاسن الطرق الكيميائية التقليدية:-**

1. تكون الطريقة بسيطة.
2. تكون الطريقة مضبوطة.
3. بشكل عام تعتمد على قياسات مطلقة.
4. تكون الأجهزة المستخدمة رخيصة الثمن.

**عيوب وتحديدات الطرق الكيميائية التقليدية :-**

1. فقدان في الخصوصية .
2. تكون الطريقة نوعا"ما مملة وتستغرق وقتا" طويلا" .
3. تنخفض الدقة بانخفاض الكمية المحللة .
4. تكون الظروف الكيميائية المحيطة حرجة .

## التحليل الحجمي Volumetric Analysis

ويتضمن طريقتين رئيسيتين وهما:-

1.التحليل الغازي Gas Analysis

حيث يتم قياس كمية الغازات الناتجة أو المستهلكة ومن حجم هذه الغازات يتم تقدير المواد المراد تحليلها بصورة مباشرة أو غير مباشرة.

2. التسحيح:- Titration

تتضمن عملية التسحيح تفاعل حجم معين من المادة المراد تحليلها Analyte مع المحلول القياسي Standard Solution الذي يضاف من السحاحة Burette ويكون عادة معروف التركيز، لذا يجب قياس حجم المحلول القياسي Titrant الذي يتفاعل بصورة تامة مع المادة المراد تحليلها (المسَحَح Analyte) .

وباستخدام معادلة التكافؤ الكيميائية :

$$C_1 \times V_1 \text{ ( eq.}_1\text{)} = C_2 \times V_2 \text{ (Eq.}_2\text{)}$$

**حيث إن $C_1$= تركيز المحلول القياسي (في السحاحة)**

**$V_1$ =حجم المحلول القياسي (النازل من السحاحة) اللازم لبلوغ نقطة التكافؤ**

**$C_2$= تركيز ا لمادة المراد تحليلها**

**$V_2$ =حجم ا لمادة المراد تحليلها**

**$eq._1$ = عدد مكافئات المحلول الأول .**

**$eq._2$ = عدد مكافئات المحلول الثاني المراد تحليله .**

**وهنالك متطلبات لعملية التسحيح يمكن إجمالها بما يلي:-**

أ. أن يكون التفاعل بين المادة المراد تحليلها والمحلول القياسي متوازناً Stoichiometric أي يمكن تمثيله بمعادلة كيميائية متوازنة ومعلومة، مثال على ذلك تفاعل حامض الخليك مع هيدروكسيد الصوديوم:-

$$CH_3COOH + NaOH \longrightarrow CH_3COO^- Na^+ + H_2O$$

ب. يجب أن يكون التفاعل سريعاً وهذا مايحدث فعلاً في التفاعلات الأيونية التي تكون سريع جداً.

ج. عدم وجود تفاعلات جانبية أي أن يكون التفاعل خاصاً Specific .

د. يجب أن يكون التفاعل كمياً ويسير باتجاه اليمين.

هـ. يجب أن يظهر المحلول تغيراً واضحاً في صفاته عند اكتمال التفاعل مثلاً تغير (اللون، أو بعض الصفات الكهربائية أو الفيزيائية الأخرى) بحيث يمكن إضافة دليل أو كاشف مناسب لإظهار هذا التغير.

و. إن النقطة التي يكون عندها كمية المحلول القياسي مكافئة تماماً لكمية المادة المراد تحليلها تدعى نقطة التكافؤ Equivalence Point (نظرياً) وعملياً تدعى نقطة النهاية End Point وهي نقطة إنتهاء التفاعل حيث يجب أن تتطابق كلا النقطتين أو أن يكون الفرق ضئيل جداً بينهما وهو ما يدعى بالخطأ التسحيحي.

**الخطأ التسحيحي** : هو الفرق بين نقطة التكافوء النظرية ونقطة انتهاء المعايرة (التسحيح) ويجب أن تكون اصغر مايمكن .

# المحاليل:- Solutions

المحلول:-

عبارة عن خليط متجانس من مادتين أو أكثر لا يحدث بينهما تفاعل كيميائي ، (والمحلول عبارة عن نظام ذي طور أو صنف واحد )..

ينتج المحلول من خلال إذابة Solvation أو اختفاء ذرات أو جزيئات أو أيونات المادة المذابة Solute( المادة الموجودة بنسبة أقل في المحلول ) بين ذرات أو جزيئات أو أيونات المادة المذيبة Solvent ( المادة الموجودة بوفرة في المحلول ) .

تعتمد ذوبانية مادة في أخرى لتكوين محلول متجانس على طبيعة المواد الداخلة في عملية الذوبان ، وتتأثر الذوبانية بالتغيرات في درجة الحرارة وبطبيعة المواد المكونة للمحلول والضغط ، بالرغم من أن المؤثر الأخير ذو أهمية بالنسبة للغازات فقط

## تصنيف المحاليل:-

1. حسب حجم ذرات أو جزيئات المذاب:-

أ. محاليل حقيقية True Solution

وهي المحاليل التي تمر من خلال ورقة الترشيح بسهولة وبصورة تامة مثل محلول السكر أو ملح الطعام في الماء ولا يمكن رؤية دقائق المذاب بالعين المجردة ولا تترسب بعد فترة من الزمن.

ب. محاليل غروية Colloidal Solution

وهي محاليل لا يمكن أن تمر دقائق المذاب فيها من ورقة الترشيح ولا تترسب إذا ترك المحلول راكداً مالم يضاف اليها مواد كيميائية تتسبب في ترسيبها ولا يمكن رؤية دقائق المذاب فيها مثل الحليب.

جـ. المحاليل العالقة Suspended Solutions

وهي المحاليل التي لا تمر دقائق المذاب فيها من ورقة الترشيح ويسهل رؤية دقائق المذاب العالقة فيها وتترسب إذا ما تركت فترة من الزمن مثل محلول التراب والماء.

2. حسب كمية أو تركيز المذاب في المحلول:-

أ. المحاليل المشبعة:- Saturated Solutions

وهي المحاليل التي يكون فيها المذاب في حالة توازن حركي مع المحلول بدرجة حرارة معينة، أي ما يذوب من المذاب يساوي ما يترسب منه في ذلك الحجم في تلك الدرجة الحرارية.

ب. المحاليل غير المشبعة:- Unsaturated Solutions

وهي محاليل تكون فيها كمية المذاب أقل مما يجب أن تكون في حالة المحلول المشبع بنفس الدرجة الحرارية أي إن للمذيب القابلية على إذابة كمية أخرى من المذاب.

جـ. المحاليل فوق المشبعة:- Super Saturated Solutions

وهي محاليل تحوي كمية من المذاب أكثر مما تحويه المحاليل المشبعة في توازنها الحركي ويحدث هذا نتيجة لإمكانية المذيب في إذابة كميات إضافية من المذاب بعد رفع درجة حرارته.

وباختصار :

عدد الجزيئات الذائبة = عدد الجزيئات المترسبة ← (محلول مشبع ) .

عدد الجزيئات الذائبة > عدد الجزيئات المترسبة ← ( محلول فوق مشبع )

عدد الجزيئات الذائبة < عدد الجزيئات المترسبة ← ( محلول غير مشبع )

## المحلول القياسي Standard solution

يعرف المحلول القياسي على أنه المحلول الذي يحوي حجم معين منه على وزن معلوم من المادة المذابة ,وبمعنى آخر هو محلول معلوم التركيزمحضر بإذابة وزن معلوم من المادة المراد قياسها في حجم معلوم من الماء المقطر.

## المادة القياسية الأولية Primary standard substance

هي مادة ذات نقاوة واستقرارية عاليتين اضافة الى خصائص أخرى وتستخدم لتعيين التراكيز غير المعروفة في المعايرة ولتحضير المحاليل .

**شروط المادة القياسية الأولية:-**

1. **نقاوتها عالية لا تقل عن 99.8% .**
2. **استقرارها عالي (لا تتأثر بالمحيط الخارجي) وغير متميعة Non Hygroscopic وغير متزهرة .**
3. **عالية الذوبان في الماء.**
4. **وزن مكافئ عالي نسبياً لتلافي الأخطاء الحاصلة أثناء الوزن.**
5. **محلولها غير ملون للتعرف على نقطة التكافؤ بسهولة.**

## مواصفات المحلول القياسي

1. أن يبقى تركيزه ثابت لبضعة أشهر.
2. أن يكون التفاعل بين مادة المحلول القياسي والمادة المراد تقديرها تفاعلا سريعا.
3. أن يكون التفاعل تام وغير عكسي وذلك ضروري للحصول على نقطة تكافؤ واضحة.
4. إمكانية التعبير عن التفاعلات بالمعادلات الكيميائية المتوازنة.
5. أن يعطي كاشف المحلول القياسي نقطة تكافؤ واضحة يعول عليها حسابيا في تقدير المادة المجهولة.

## تحضير المحاليل القياسية

المحلول القياسي كما ذكرنا مسبقاً هو محلول معلوم التركيز بدقة متناهية، ولهذا يجب العمل بدقة أثناء تحضير المحاليل القياسية؛ لأنها ستُستخدَم لاحقا لتحديد تراكيز المواد المجهولة أو العينات.

وهناك طريقتان لتحضير المحاليل القياسية، وذلك وفقا لطبيعة المركب الكيميائي المستخدم في التحضير.

### A– الطريقة المباشرة

وتتلخص بما يلي:

- تجفف المادة الثابتة لطرد آثار الرطوبة التي تحتويها وهو الأفضل، أو تؤخذ الرطوبة والشوائب الأخرى بعين الاعتبار عند حساب وزن الكمية اللازمة للتحضير.
- وعملية الوزن تتم بواسطة ميزان تحليلي حساس، مع الانتباه إلى دقة الوزن.
- بعدها تذاب المادة حتى الحجم المطلوب في دورق عياري خاص.

ويمكننا تحضير العديد من المواد بالطريقة المباشرة مثل بيكاربونات الصوديوم أو البوتاسيوم، وكلوريد الصوديوم أو البوتاسيوم، وكربونات الصوديوم أو البوتاسيوم، ونترات الفضة، وغيرها.

## B– الطريقة غير المباشرة

تُستخدَم لتحضير المحاليل القياسية للمركبات الكيميائية التي لا تتوفر فيها إحدى الشروط السابقة الذكر، ويمكننا تحضير المحاليل القياسية للمركبات النقية الصلبة، مثل القلويات التي تعتبر محبة للماء كهيدروكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم أو المركبات السائلة الموجودة في محاليل مائية، مثل حامض الهيدروكلوريك، وحامض الكبريتيك، وحامض النيتريك، وهيدروكسيد الأمونيوم...إلخ أو المواد القابلة للتفكك مثل بيروكسيد الهيدروجين وكذلك المواد السهلة التطاير مثل اليود. ولتحضير المحاليل القياسية بالطريقة غير المباشرة نتبع الخطوات التالية:

1. تحضير محلول يزيد تركيزه عن التركيز المطلوب بنسبة 10–20٪ بالطريقة المباشرة.
2. يعاير المحلول المحضر باستخدام محلول قياسي محضر بدقة.
3. يحسب تركيز المحلول المحضر و من ثَم يُخفف إلى التركيز المطلوب بدقة.
4. يتم التحقق من تركيز المحلول القياسي الناتج عن التخفيف بمحلول قياسي آخر محضر بدقة و بشكل مسبق.