

الكيمياء التحليلية

هي احد فروع علم الكيمياء, وصف عينة كيميائية وصفاً كاملاً من خلال تعين نوع العناصر والمواد الموجودة فيها وطرق فصلها وهذا يعرف بالتحليل الوصفي Qualitative analysis فضلاً عن تحديد مكونات العينة كميّاً وهذا يعرف بالتحليل الكمي Quantitative analysis . تصنيف الكيمياء التحليلية

1. الكيمياء التحليلية الوصفية Qualitative analytical chemistry

تعتبر الكيمياء الوصفية فرعاً من فروع الكيمياء وتبحث في كيفية فصل العناصر او المواد من المخلوطات والتعرف عليها عن طريق الفصل وكذلك التعرف على الاسس الحامضية والقاعدية الموجودة في مركب واحد .

ويتم ذلك من خلال :-

(1) استخدام الحواس

(2) استخدام المواد الكيميائية

2. الكيمياء التحليلية الكمية

يقصد بالكيمياء التحليلية الكمية ذلك الفرع من فروع الكيمياء الذي يهتم بالتقدير الكمي للعناصر او الجذور الحامضية والقاعدية او المركبات الموجودة في عينه ما . ويصف التحليل الكمية

1- طرق التحليل الوزني / يتم ترسيب المادة المراد تقديرها كميّاً على صورة عنصر

منفرد او مشتق ذات تركيب كيميائي معروف .

2- طرق التحليل الحجمي/ يتم تقدير كمية المادة بقياس حجم محلولها الذي يكافئ

حجماً معيناً من محلول قياسي Standard solution يحتوي على عدد معين من

الغرامات المكافئة من المادة القياسية في لتر من محلولها .

اهمية الكيمياء التحليلية:-

تستطيع معالجة الكثير من المشكلات التي تتصل بفروع الكيمياء والعلوم الاخرى ونظم الكيمياء التحليلية كوسيلة هامة بالمجالات العلمية الاخرى .

مثل:-

المجالات الزراعية والهندسية والطبيعية وغيرها، امثلة على حل المشاكل الكيميائية التحليلية في الحياة اليومية .

1- في مجال الطب:- عندما يحتوي احد العقاقير الطبية على عنصر

ما نسبة معينة عندما يؤدي دوره بشكل صحيح واهمية الكيمياء

التحليلية في تحديد النسب الموجودة فيه والتأكد من النسب المسموح بها .

2- في المجال الصناعي:- يستلزم الامر ان تكون السلع التي تدخل فيها المواد الكيميائية ذات تراكيز ثابتة وبمقدار معين .كي تاخذ الشكل النهائي المرغوب .

3- في المجال الزراعي:- كما هو الحال في المبيدات والافات الزراعية بنسب تراكيز المواد العضوية يجب ان لا تزيد .

4- في مجال الانتاج النباتي:- تقوم الكيمياء التحليلية بدورها في تقدير بنسبة المواد الغذائية اللازمة لنمو النبات وبالتالي يمكن تقدير الاعراض الناجحة من زيادة او نقص هذه العناصر بالنسبة لنمو النبات.

5- في المجال الكيميائي:- يتصف المحلل الكيميائي بصفات نذكرها:-

1. يجب ان يكون ملماً بالاجهزة العلمية وطرق استخدام الاجهزة بالتحليل .
2. يجب ان يكون متفهم بالاسس النظرية التي تنبئ عليها الطرق المختلفة وان لا يكون قادراً على تصنيفها فحسب وانما على تكوينها .
3. ان يكون قادراً على البحث العلمي .

4. ان يكون قادر على استحداث الاجهزة للتحليل وتقييم وتفسير النتائج المستعملة في عملية التحليل .

تصنيف الكيمياء التحليلية:-

هناك تصانيف عديدة للكيمياء التحليلية منها ما يعتمد على وزن النموذج وحجم النموذج والغرض من التحليل ووسيلة التحليل .

(1) حسب وزن النموذج:-

ماكرونية Macro يحدد 100 ملغم

مايكرونية Micro ا ملغم الى 15 ملغم

(2) حسب الغرض من التحليل تقسم الى:-

- 1- وضعية:- وهي احد فروع علم الكيمياء تبحث عن كيفية فصل العناصر او المواد من المخاليط والتعرف على طرق الفصل بالاضافة الى الاسس الحامضية والقاعدية في المركب الواحد ويتم بواسطة:-

أ- استخدام الحواس:- يمكن التمييز بين السكر والملح عن طريق التذوق او يمكن التمييز بين الفحم والكبريت عن طريق اللون .

ب- استخدام المواد الكهربائية:- يمكن التمييز بين جذر NaNO_3 وجذر AgNO_3 بواسطة التفاعل الكيميائي مع HCl حيث ان مادة نترات الفضة AgNO_3 تكون راسب ابيض من كلوريد الفضة بينما المادة الثانية لا تكون راسب.

تقسم الكيمياء التحليلية الكمية الى -

2- كمية:- هي احد فروع علم الكيمياء تهتم بالتقدير الكمي للعناصر والجذور والمركبات الموجودة في عينة الماء وذلك عن طريق تقدير هذه العناصر كميًا .

التسحيحات (حامضية وقاعدية):-

نظرية القواعد والحوامض:-

1. الارينوس

2. برونشتد

3. لويس

1. الارينوس:- يعرف الحامض استناداً الى ارينوس المادة التي تتأين في الماء لتعطي ايونات الهيدروجين



- القاعدة تتأين بالماء لتعطي ايون الهيدروكسيل



2. برونشتد:- يعرف الحامض المادة التي يمكن ان تعطي بروتون .

والقاعدة:- هي المادة التي تكتسب بروتون .

ويتحول $\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{OH}^- + \text{H}^+$ وهذا التعريف لا يشمل الحوامض والقواعد التي لا

تعطي بروتون .

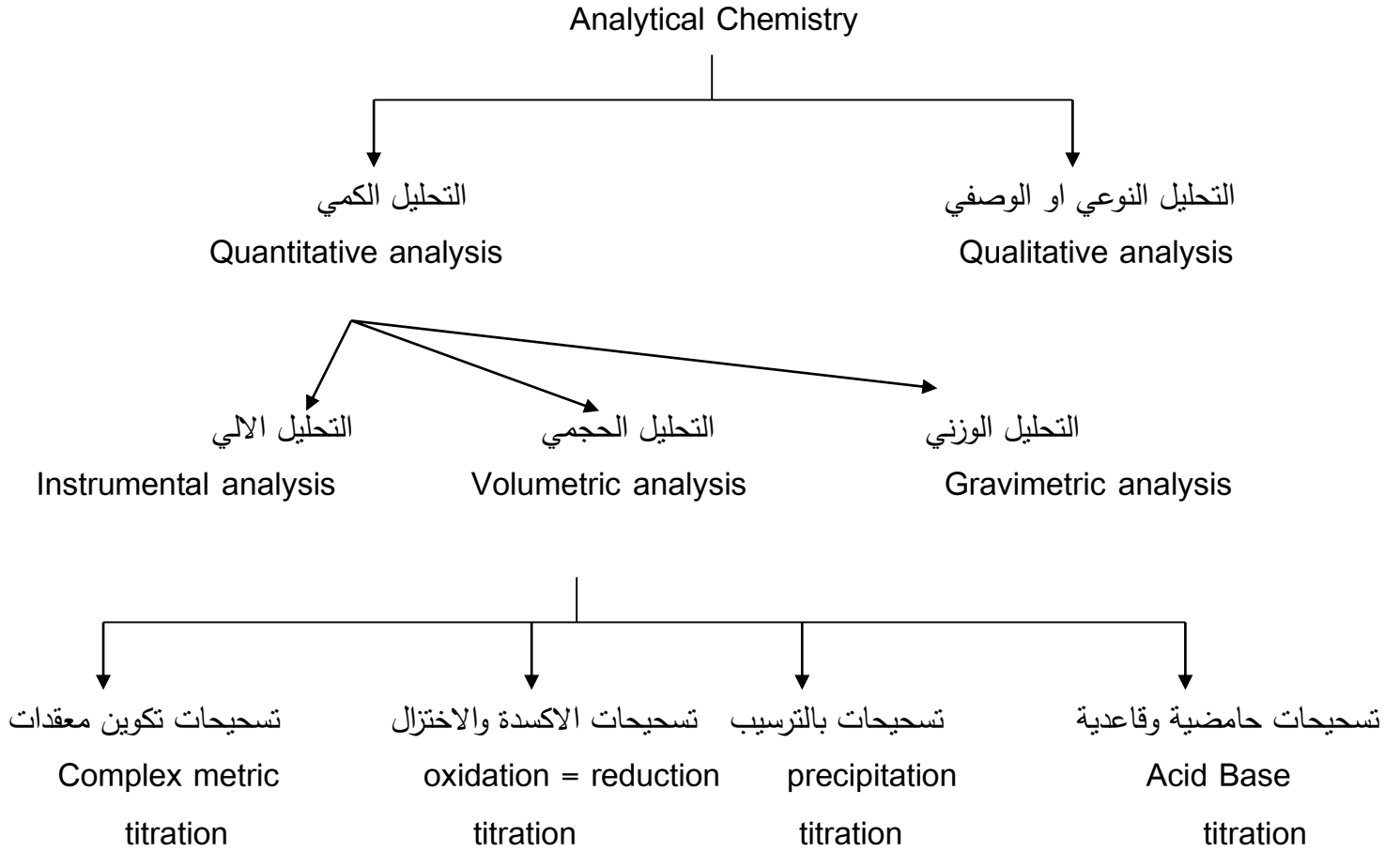
ولهذه وضعت نظرية اخرى هي نظرية لويس

حامض:- المادة التي يمكن ان تكتسب زوجاً من الالكترونات .

قاعدة:- المادة التي يمكن ان تعطي (تهب) زوجاً من الالكترونات .

الحوامض والقواعد

3. لويس



نظرية القواعد والحوامض:-

4. الارينوس

5. برونشتد

6. لويس

4. الارينوس:- يعرف الحامض استناداً الى ارينوس المادة التي تتأين في الماء لتعطي ايونات

الهيدروجين H \rightarrow H + Cl

القاعدة تتأين بالماء لتعطي ايون

OH⁻ \rightarrow NaOH \rightarrow Na + OH⁻

5. برونشتد:- يعرف الحامض المادة التي يمكن ان تعطي بروتون .

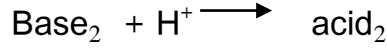
والقاعدة:- هي المادة التي تكتسب بروتون .

ويتحول $H_2O = OH + H$ وهذا التعريف لا يشمل الحوامض والقواعد التي لا تعطي

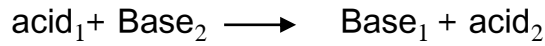
بروتون

ولهذه وضعت نظرية اخرى

الحوامض والقواعد (المرافقة أو القرنية):- لكل حامض له قاعدة قرنية ولكل حامض قرين له قاعدة قرينة وبالعكس .



المرافق يكون اضعف

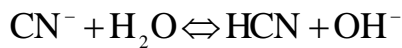
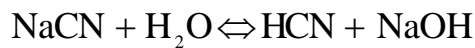


قوي ضعيف

" القواعد المرافقة "	" الحوامض "
CN	HCN
CH	CH ₃ COOH
NH ₃	NH ₄ ⁺
H ₂ CO ₃	H ₂ CO ₂

ثابت لزوج الحامض والقاعدة:-

لايوجد ثابت توازن لحوامض القواعد الضعيفة من الممكن حساب هذه القيم مثل CN هو زوج القاعدة HCN القاعدة المرافقة عند اذابة سيانيد الصوديوم CN⁻Na في الماء ينتج محلول قاعدي



مثال:- يمكن تقدير احد مركبات الفسفور مثل فوسفات البوتاسيوم اما على شكل فسفور KPO₄ أو على شكل نحاس أو أكسيد الفسفور أو على شكل المادة الاساسية .

(3) حسب وسيلة التحليل:-

1. التحليل الكمي الحجمي (Volymitivic & analysis):-

اضافة جزء من المحلول القياسي للوصول إلى نقطة الانتهاء التي عندها تكون كمية المادة الاساسية تكافئ المادة المراد تحليلها .

يتم تعيين نقطة الانتهاء بواسطة:-

a. استخدام الدلائل

b. عن طريق الصفات الفيزيوكيميائية وفرق الجهد للمحور .

2. عن طريق التحليل الكمي الوزني (Gravimetric):-

يمكن تقدير كمية العنصر أو المركب لكمية وزنية بعد ترسيب وفصل ووزن المادة عن طريق استخدام:-

أ- مرسبات لاعضوية

ب- مرسبات عضوية

ج- ترسيب كهربائي

3. امتصاص الطاقة الضوئية:- يتضمن قياس الطاقة الضوئية عند طول موجة معينة تمتصها المادة المراد تحليلها .

ويطلب ذلك باستخدام:-

أ- الطرق الطيفية المرئية

ب- الطرق الطيفية فوق البنفسجية

ج- الطرق الطيفية تحت الحمراء

د- الاشعة السينية

هـ- الرنين النووي المغناطيسي

4. انبعاث الطاقة الضوئية:- يتضمن انتشار المادة إلى مستويات عالية من الطاقة بواسطة

الطاقة الضوئية أو الكهربائية ثم رجوعها إلى مستويات طاقة فينبعث شيئاً من الطاقة

المتتصة وتكون مقياساً لكمية المواد المراد تحليلها يتم ذلك بواسطة:-

أ- طريقة تسجيل الطيف الانبعاثي

ب- طريقة الفوتو فترب بالذهب

ج- وميض الاشعة السينية

5. الطرق الكهربائية:-

أ- البالوغرافية:- يعني كمية التيار الكهربائي مع تركيز المادة المختزلة أو المؤكسدة من

التفاعل الكهروكيميائية .

ب- التحليل لقياس كمية الكهربائية بالكولوم

- ج- التحليل بقياس فرق الجهد بالفولط
د- التحليل بواسطة التوصيل الكهربائي
6. تحليل الغاز:- يعتمد على شيئين:-
أ- الحجم بطريقة حجمية
ب- تقاس بطريقة المانومتر وتقاس بالضغط
7. التحليل الكروماتوغرافية:- تشغل فيه اختلاف المواد عن بعضها البعض في ميلها
للامتزاز (الامتصاص) ويتم بواسطة:-
أ- كروماتوغرافية (الامتصاص) .
ب- كروماتوغرافية (الطبقة الرقيقة)
ج- كروماتوغرافية (التجزئ)
د- كروماتوغرافية (تبادل ايوني)
هـ- كروماتوغرافية (الورقة) .
و- كروماتوغرافية (الغاز)
8. طرق مختلفة:-
أ- التحليل بواسطة البولارومتر
ب- التحليل بقياس انكسار الضوء (مطياف الميل)
ج- التحليل بقياس المواد المشعة
د- التوصيل الحراري

استناداً على ماورد يمكن تصنيف طرق كيميائية وطرق اليه:-

- 1- الطرق الكيميائية:- تتضمن عمليات كيميائية واستخدام اجهزة وزجاجيات بسيطة واهم شيء هو قياس الكتلة والحجم .
2- الطرق الالية:- تتضمن استخدام اجهزة معقدة وتعتمد على الكهرياء والبصريات والحرارة
المزايا والعيوب :-

أ- محاسن الطرق الالية:-

- 1- يكون التعيين سريع
- 2- يمكن استخدام نموذج صغير
- 3- يمكن تحليل نماذج معقدة
- 4- يمكن الحصول على حساسية عالية
- 5- يمكن الحصول على نتائج موثوق بها

ب- محاسن الكيمائية:-

- 1- تكون الطريقة بسيطة
- 2- تكون الطريقة مضبوطة
- 3- تكون الاجهزة المستخدمة رخيصة الثمن تعتمد على القياسات المطلقة

ب/ عيوب الالية:-

1. تحتاج إلى تغيير اولي
2. تعتمد الحساسية والدقة على مرجع الالية
3. تكون الدقة النهائية بحدود -5 أو +5
4. تحتاج إلى مكان واسع في المختبر
5. تحتاج إلى تدريس خاص .
6. عملية وتكاليف ادامة هذه الاجهزة عالية الثمن .

ب/ عيوب الكيمائية:-

1. فقدان في الخصوصية
2. تكون مملة وتستغرق وقتاً طويلاً
3. تخفض الدقة بانخفاض الكمية المحللة
4. تتأثر الطرق الكيمائية بالظروف الحرجة المحيطة

التحليل الحجمي:- Titrimetric analyses

تعتبر طريقة التحليل الحجمي بالتسحيح من الطرق المستخدمة في التحليل الكمي فالتسحيح:-
عملية سريعة تعتمد اساساً على قياس أو تحديد حجم المحلول القياسي المستخدم اللازم لاتمام التفاعل مع حجم معين من محلول المادة المراد تحليلها ومن معرفة أو تحديد هذا الحجم وحجم المحلول القياسي المستعمل بالضبط وتركيزه يصبح بالامكان حساب وزن المادة أو النموذج باستعمال القوانين الكيمائية .

ومن الشروط اللازم توفرها في تفاعلات كالاتي:-

- 1- يجب أن تمثل العملية تفاعلاً بسيطاً تعبرها بمعادلات كيمائية متكافئة .
- 2- يجب أن يحدث التفاعل بسرعة كبيرة وبعكسه فان عملية التسحيح تستهلك وقتاً طويلاً
- 3- يجب أن يكون للتفاعل نقطة انتهاء واضحة .

4- أن يستمر التفاعل إلى نهايته

هناك بعض الاساسيات التي تستند اليها عمليات التسحيح منها:-

1. يجب توفر الادوات القياسية مثل الدورق المخروطي، السحاحة، الموازين، اقماع، افران تجفيف .
2. دلائل لمعرفة نقطة انتهاء التفاعل
3. مواد نقيه لتحضير المحاليل القياسية .

جدول :- اهم الأدلة المستخدمة في معايرت التعادل

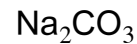
اللون في وسط قاعدي	اللون في وسط حامض	مدى الدليل	الدليل
اصفر	احمر	2.9-4.0	المثيل الأحمر methyl yellow
اصفر برتقالي	احمر	3.1- 4.4	المثيل البرتقالي methyl orange
احمر	اصفر	6.8-8.4	الفينول الأحمر phenol red
احمر وردي	عديم اللون	8.3-10.0	الفينولفتالين phenolphthalein
احمر	اصفر	7.2-8.8	كريسول احمر cresol red

يشترط في المادة القياسية الاولية:-

1. ذات تركيب معروف ونقاوة 100% واذا كانت غير نقيه من السهل تنقيتها بعد الكشف أو معرفة الشوائب التي تحتويها كما يسهل تجفيفها وحفظها في حالة نقيه .
2. أن تكون مادة غير متميعة لكي لا تكون قابلة لاي تغيير خلال عملية الوزن .
3. يجب أن يكون وزنها المكافئ كبير حتى تصبح اخطاء الوزن في حدود الاهمال .
4. يجب أن تكون مادة سهلة الذوبان في الماء تحت ظروف العمل
5. أن يكون التفاعل مع المادة القياسية من التفاعلات التي تظهر تماماً عند نقطة التكافؤ
6. يجب أن تكون المادة القياسية الاولية غير ملونة
7. يجب أن لا تتأثر بالضوء ودرجات الحرارة والغبار والمواد العضوية الاخرى

مثال على بعض المواد القياسية:-

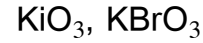
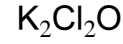
1. تفاعلات القاعدية الحامضية مثل:-



2. تفاعلات الترسيب



3. تفاعلات التأكسد والاختزال:-



Solutions

المحاليل:-

1- المحاليل الحقيقية:- هي المحاليل التي تمر من خلال ورقة الترشيح بسهولة .

2- المحاليل العالقة:-

3- المحاليل الغروية:- هي المواد التي لا تمر دقائق المذاب من خلال ورقة الترشيح ولا

تترسب اذا ترك المحلول مالم تضاف مادة كيميائية تسبب ترسيبها .

وتقسم المحاليل بالنسبة لتركيز المذاب في المحلول كالآتي:-

1- المحاليل المشبعة (Saturated Solution):-

هي المحاليل التي يكون فيها المذاب في حالة توازن حركي مع المحلول في درجة حرارية معينة .

2- المحاليل غير المشبعة (Unsaturated Solution):-

محاليل يكون فيها كمية المذاب اقل مما يجب ان تكون في حالة المحلول المشبع في الدرجة الحرارية المعينة .

3- محاليل فوق الاشباع (Super Saturated Solution):-

هي محاليل تحوي كمية من المذاب اكثر مما تحويه المحاليل في توازنها الحركي .

الوزن الجزيئي الغرامي (المول Mole):-

هي وزن الصيغة الجزيئية للمركب او الوزن الجزيئي للعنصر مقداراً بالغرام .

الوزن الجزيئي الغرامي:-

$$16 = O, H= 1, C = 12 .$$



$$\text{الوزن الجزيئي الغرامي} = 12 + 3 + 12 * 2 + 1 = 60 \text{ غم}$$

المكافئ الغرامي:- هو الوزن المكافئ للعنصر او المركب بالغرامات .

$$\text{وزن المكافئ لحمض } H_2SO_4 = 32$$

$$\frac{1 * 2 + 32 + 4 * 16}{2} = \frac{\text{مجموع الاوزان الذرية}}{\text{عدد التكافؤ}} =$$

$$49 \text{ gram} = \frac{98}{2} =$$

$$\text{وزن المكافئ للعنصر} = \frac{\text{و.ذ.}}{\text{عدد تأكسده}}$$

$$35.5 = \frac{35.5}{1} = \text{CL}$$

وزن المكافئ لـ Fe كبريتات الحديدوز $\text{Fe}^{+2} \text{SO}_4^{-2}$

$$\text{الوزن المكافئ لـ Fe} = \frac{55.5}{2} = 27.75 \text{ g}$$

وفي كبريتات الحديدك $\text{Fe}^{+2} (\text{SO})_3^{-2}$

$$18.59 \text{ m} = \frac{55.5}{3} = \text{Fe}$$

الوزن المكافئ للمركب:- بانه وزن المركب الذي يتحد او يحل محل وزن من الهيدروجين او ثمانية اوزان من الاوكسجين او وزن ما يكافئها من عنصر يحتوي على الوزن المذكور من أي من هذه العناصر بحيث يكون هذا الوزن قابلاً للحلال او فعالاً .

1- المكافئ الغرامي للحامض:- هو وزن الحامض بالغرامات الذي يحتوي على وزن مكافئ من الهيدروجين او 1.008 من الهيدروجين قابل للحلال او التاين .

$$\frac{\text{وزن صيغته الجزيئية}}{\text{عدد ذرات H القابلة للحلال}} = \text{الوزن المكافئ للحامض}$$

الحوامض الاحادية القاعدية:-

$$\text{وزن الجزيئي} = \begin{cases} \text{CH}_3\text{COOH} \\ \text{HCl} \\ \text{HNO}_3 \end{cases}$$

الثنائية القاعدية:-

$$\frac{\text{وزنه الجزيئي}}{2} = \begin{cases} \text{H}_2\text{SO}_4 \\ \text{H}_2\text{S} \end{cases}$$

الثلاثية القاعدية:-

$$\frac{\text{وزنه الجزيئي}}{3} = \text{H}_3\text{PO}_4$$

ج- يمكن التعبير عن التركيز عن طريق وزن المذاب الموجود في حجم معين من المحلول ppm (جزء من المليون) ملي غرام

المحاليل التي كثافتها تساوي ملي غرام لكل لتر او تساوي مايكروغرام

$$\text{Ppm} = \text{mg} / \text{ml}$$

$$\text{Ppm} = \text{mg} / \text{L} \quad \text{او} \quad \text{Ppm} = 1 \text{ mg} / \text{L}$$

س/ كيف يمكن تحضير محلول ذو تركيز 0.1 N من حامض الكبريتيك في 250 ml وكذلك 0.1 M في 250 ml علماً ان كثافة الحامض في القنينة 1.09 غم/لتر وان النسبة المئوية له تساوي 98% ؟

$$M = \frac{\text{SP. gr} \% * 1000}{\text{M.wt}}$$

$$N_2 = \frac{\text{Sp. gr} \% * 1000}{\text{M.wt}}$$

$$N_2 = \frac{1.09 * \frac{98}{1000} * 1000}{49} = 21.8$$

$$M = \frac{1.09 * \frac{98}{1000} * 1000}{98} = 10.9$$

0.1 M

تحضير 0.1 N

250 ml من الحامض H₂SO₄

250 ml

عدد ملي مكافئات الغرامية بعد التخفيف = عدد ملي مكافئات الغرامية قبل التخفيف (محلول مركز)

$$N_1 * V_{1(\text{ml})} = N_2 * V_{2(\text{ml})}$$

$$21.8 * (x) = 0.1 * 250$$

$$X = \frac{0.1 * 250}{21.8} = 1.14 \text{ ml}$$

عدد ملي مولات من الحامض بعد التخفيف = عدد ملي مولات من الحامض قبل التخفيف

$$M_1 * V_{1(\text{ml})} = M_2 * V_{2(\text{ml})}$$

$$10.9 * (x) = 0.1 * 250$$

$$X = \frac{0.1 * 250}{10.9} = 2.294 \text{ ml}$$

س/ ما عدد الغرامات اللازمة من NaCl لتحضير محلول يحتوي على ايون Na^+ 100PPm في حجم 250 ml وكذلك 100 Ppm من كلوريد الصوديوم ؟

مايكرغرام = ملي غرام

$$\text{PPm} = \text{mg/l} = \text{mg/ml}$$

على شكل ملح (NaCl) 100PPm = 100 mg/l

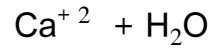
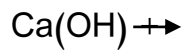
2- **المكافئ الغرامي للقاعدة:-** هو وزن القاعدة بالغمات الذي يحتوي على وزن مكافئ واحد من مجموعة الهيدروكسيل القابلة للتحلل او التاين .

$$\text{الوزن المكافئ} = \frac{\text{وزن صيغته الجزيئية}}{\text{عدد ايونات الهيدروكسيل OH}}$$

المكافئ الغرامي للمادة التي تستهلك سلوك القاعدة في تفاعلاتها فهو وزنها بالغمات اللازم لتفاعلها مع وزن غرام ايون الهيدروجين او غرام ايون اولها قدره على معادلة 17.0089 من ايون OH^- مثلاً:-

$$\text{Ca} = 40$$

$$\text{O} = 16$$



$$28 \text{ g} = \frac{56}{2} = \frac{\text{الوزن الذري لـ CaO}}{2} = \text{الوزن المكافئ}$$

الوزن المكافئ للاملاح:-

المكافئ الغرامي للاملاح:- هو وزن الملح بالغرامات الذي يحتوي على وزن من الفلز يمكن ان يتحد او يحل محل وزن مكافئ للهيدروجين او مايكافئ هذا الوزن من غير الهيدروجين .

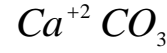
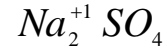
احادي التكافؤ:- Ag = 107



$$\frac{16 * 3 + 14 + 107}{1} = \frac{\text{وزنه الجزيئي}}{\text{عدد تأكسد موجب}} = \text{الوزن المكافئ}$$

$$169 =$$

ثنائي التكافؤ:-



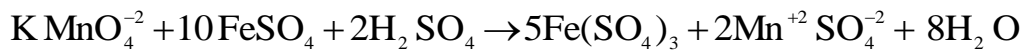
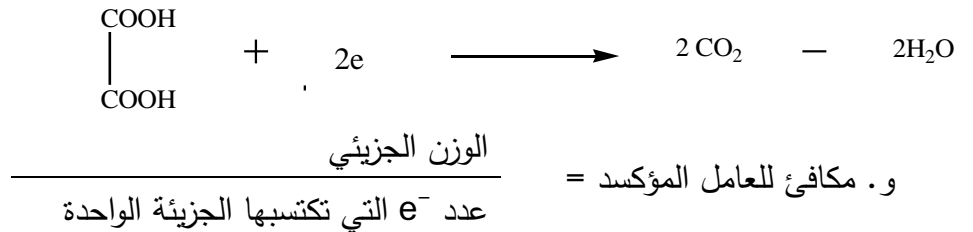
$$\frac{23 * 2 + 32 + 4 * 16}{2} = \frac{\text{الوزن الجزيئي}}{2} = \text{الوزن المكافئ}$$

$$63 =$$

الوزن المكافئ للعامل المختزل:-

$$\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{\text{عدد } e^- \text{ المختزلة في الجزيئة الواحدة}} = \text{الوزن المكافئ للعامل المختزل}$$

الوزن المكافئ للعامل المؤكسد:-



$$(+7) - (+2) = +5e$$

$$K = 39$$

$$Mn = 54.9$$

$$39 + 54.9 + 4 * 16$$

$$5$$

و. مكافئ للعامل المؤكسد =

$$31.6 =$$