

## مفردات المنهج الدراسي النظري

## أولاً: الكيمياء التحليلية ومفهوم التحليل الكيميائي الآلي

الكيمياء التحليلية

مميزات طرائق التحليل الكيميائي الآلي

أهم الخواص الفيزيائية المعتمدة لأغراض التحليل بالطرائق الآلية  
العوامل التي تحدد اختيار طريقة التحليل الآلي

## ثانياً: الإشعاع الكهرومغناطيسي وتأثره مع المادة

طبيعة الإشعاع الكهرومغناطيسي

الخصائص الموجية

1- الطول الموجي ( $\lambda$ )2- التردد ( $\nu$ )3- العدد الموجي ( $\nu^{-}$ )4- قوة الأشعة ( $P$ )

الخصائص الجسيمية (الدقائقية)

طاقة الإشعاع الكهرومغناطيسي

التأثير الكهروضوئي

الطيف الكهرومغناطيسي

تأثر الإشعاع الكهرومغناطيسي مع المادة (تفاعل الإشعاع مع المادة)

انكسار الأشعة (ظاهرة الانكسار) - معامل الانكسار

قانون سنيل للانكسار

الانكسار النوعي

الانكسار المولي

استخدامات معامل الانكسار

التشتت

مناطق التشتت

عدد ابي

انعكاس الأشعة

أجهزة قياس معامل الانكسار - مقياس ابي للانكسار

استقطاب الضوء والفعالية البصرية

تصنيف المواد والمحاليل اعتماداً على سلوكها اتجاه الضوء المستقطب

الدوران النوعي

الدوران الجزيئي

المقطاب

أجزاء المقطاب اليدوي

تطبيقات أو استخدامات قياس الاستقطاب

أولاً: التحليل النوعي أو الوصفي

ثانياً: التحليل الكمي

امتصاص الأشعاع

طيف الامتصاص

1- الامتصاص الذري

2- الامتصاص الجزيئي

مستويات الطاقة في الجزيئة

انبعاث الإشعاع

كيف تحدث عملية الانبعاث

التفلور والتفسفر

استرخاء الدقائق المثارة

الاسترخاء الغير مشع

استرخاء المشع

مخطط جابلونسكي

العلاجات الرياضية الخاصة بالتفلور

**ثالثاً: التحليل الكمي بامتصاص الأشعاع الكهرومغناطيسي**

اهمية المحاليل الملونة

القياس الامتصاصي

القياس اللوني

القياس الطيفي

القياس الضوئي

القوانين الكمية للامتصاص

بقانون بيير- لمبرت

الامتصاصية المولية

الامتصاصية النوعية

الامتصاص (A)

النفاذية (T)

تطبيقات قانون بيير- لامبرت

تطبيق قانون بيير- لمبرت علانظمة ذات المكون الواحد:

تطبيق قانون بيير-لمبرت على الانظمة ذوات المكونات المتعددة

التحديات في تطبيق قانون بيير والانحراف عنه

العوامل المسببة للانحراف في قانون بيير

اولاً: عوامل كيميائية

ثانياً: عوامل آلية

تأثير الاشعة المتعددة الطول الموجي

طيف المادة

منحني المعايرة (المنحني التدريجي)

محلل البلائك (الخب)

**رابعاً: اجهزة القياس الطيفي ومكوناتها**

اولاً: اجهزة المقارنة المرئية

ثانياً: اجهزة القياس اللوني او اجهزة القياس الضوئي ذات المرشحات

ثالثاً: اجهزة القياس الطيفي

مصادر الطاقة الاشعاعية

شكل يوضح شدة مصدر الاشعاع مقابل الطول الموجي عند درجة حرارة معينة

المصادر المولدة لاشعاع مافوق البنفسجية

1- مصباح الهيدروجين

2- مصباح الديتريوم

المصادر المولدة لاشعاع المرئية

1- مصباح خويط التنكستن

2- مصباح الزينون

مصدر قوس الكاربون

المصادر المولدة لاشعاع ماتحت الحمراء

1- متوهج نيرنست

2- مصدر كلوبر

3- المصادر السلكية المتوهجة

مسيطرات الطول الموجي

1- المرشحات

2- موحداث اللون

مرشحات الامتصاص

مرشحات التداخل

موحداث اللون

الموشور

1- موشور كورنو

2- موشور ليترو

المحزز

المحزز النفاذ

المحزز الانعكاسيالتعبير عن قدرة المحزز على الفصل

حاويات (خلايا) النموذج

اولاً: مكشافات مافوق البنفسجية والمرئية

(1) الانابيب الضوئية

(2) الانابيب المضاعفة الضوئية

(3) الخلية الضوئية الفولتائية أو خلية الطبقة الحاجزة

مكشافات ماتحت الحمراء

اولاً: المكشافات المستخدمة في منطقة ماتحت الحمراء القريبة

(1) مكشافات المرئية وما فوق البنفسجية

(2) خلايا الموصلات- الضوئية

(3) خلية كبريتيد الرصاص للتوصيل الضوئي

مكشافات ماتحت الحمراء الوسطية والبعيدة (المكشافات الحرارية)

(1) مكشاف المزدوج الحراري

(2) البولوميتر (مقياس الطاقة الحرارية الاشعاعية)

(3) مكشاف كولي (مكشاف الحرارة الغازي)

(4) المكشاف الكهربائي الحراري

قاري ع (أو مسجل) اشارة المكشاف

انواع اجهزة القياس اللوني والطيفي النموذجية

1- بنظام الحزمة المنفردة

2- بنظام الحزمة المزدوجة

اجهزة القياس اللوني الضوئية

(1) اجهزة القياس اللوني ذات الحزمة المنفردة

(2) اجهزة القياس اللوني الضوئية ذات الحزمة المزدوجة

اجهزة القياس الطيفي

1- اجهزة القياس الطيفي ذات الحزمة المنفردة

2- اجهزة القياس الطيفي ذات الحزمة المزدوجة.

(1) اجهزة القياس الطيفي للمناطق المرئية وما فوق البنفسجية ذات الحزمة المنفردة

(2) اجهزة القياس الطيفية ذات الحزمة المزدوجة لمناطق المرئية وما فوق البنفسجية

وماتحت الحمراء

**خامساً: تطبيقات قياسات الامتصاص في مطيافية مافوق البنفسجية والمرئية**

1- المنطقة المرئية

2- مناطق مافوق بنفسجية

الفصائل الماصة للإشعاع

أنواع من الانتقالات الالكترونية

أولاً: الفصائل الحاوية على الكترونات  $\sigma$ ,  $\pi$ ,  $n$ 1- انتقالات  $\sigma^* - \sigma$ 2- انتقالات  $\sigma^* - n$ 3- انتقالات  $\pi - \pi^*$ ,  $n - \pi^*$ 

أ. تأثيرات المذيب

ب - تأثير وجود مجاميع كروموفورية متقارنة

تأثير وجود مجاميع الأوكزكروم

ثانياً: الفصائل الحاوية على الكترونات  $d, f$ 

(1) الامتصاص بواسطة أيونات الفلزات لسلسلة العناصر الانتقالية الأولى والثانية

(2) الامتصاص بواسطة أيونات عناصر اللانثانيد والاكثنايد

ثالثاً: امتصاص فصائل انتقال الشحنة

أهم النواحي التقنية

- الاستخدامات التحليلية لقياسات الامتصاص في المنطقة مافوق البنفسجية والمرئية:  
 التشخيص الوصفي للمجاميع الفعالة في المركبات العضوية:  
 أهم تطبيقات الامتصاص لمناطق مافوق البنفسجية والمرئية لأغراض التحليل الكمي:  
 (1) إيجاد تركيز مادة معينة أو مادتين في آن واحد باستخدام قانون الامتصاص العام:  
 (2) دراسة الأيونات المعقدة طيفياً:  
 أ. طريقة النسبة المولية:  
 ب. طريقة التغيرات المستمرة:  
 (3) تعيين ثوابت التفكك للدلائل  
 (4) التسحيحات الفوتومترية (تسحيحات القياسات الضوئية)  
 منحني التسحيح الفوتومتري  
 تكون أنواع التسحيحات الفوتومترية  
 1- تسحيحات فوتومترية بوجود دليل  
 2- تسحيحات ذاتية الدليل

### سادساً: التحليل بقياس الاستطارة وقياس التعكير

- الأسس النظرية:  
 معادلة قياس التعكيرية  
 معادلة قياس الاستطارة  
 القياسات التعكيرية  
 معامل التعكيرية  
 النواحي العملية  
 أ- سرعة وطريقة المزج  
 مزيج مشبغر  
 اجهزة القياس  
 (1) مقياس التعكير  
 (2) مقياس الاستطارة تطبيقات طرائق الاستطارة والتعكير:  
 1- معرفة نقاوة الماء بتعيين كمية الكلوريد (على هيئة كلوريد الفضة) والكبريتات (على هيئة كبريتات الباريوم).  
 2- تعيين تراكيز عدد كبير من الايونات الاخرى في المحاليل باستخدام كاشف مرسب مناسب  
 3- استخدمت قياسات التعكيرية لغرض تعيين نقطة النهاية في بعض تسحيحات الترسيب بطريقة مشابهة للتسحيح الضوئي  
 4- استخدمت طرائق الاستطارة بشكل عام لقياس نقاوة الهواء  
 5- تستخدم طرائق الاستطارة لتقدير معدل الاوزان الجزيئية للبوليمرات  
 6- تقدير قطر دقائق العوالق خاصة باستخدام مقياس الاستطارة  
 بعض الفصائل المحللة بقياسات الاستطارة (N) التعكير (T) باستخدام كاشف معين اللون المفضل كمصدر للاشعاع في اجهزة قياس الاستطارة

### سابعاً: مطيفية امتصاص ماتحت الحمراء

- مميزاتها  
 رسم طيف ماتحت الحمراء

اقسام مناطق الاشعة ماتحت الحمراء الى ثلاث مناطق وهي:

- 1- المنطقة القريبة
- 2- المنطقة الوسطية
- 3- المنطقة البعيدة

نظرية امتصاص اشعاعات ما تحت الحمراء

الجزيئات المتناظرة مثل (  $N_2$   $Cl_2$   $H_2$   $O_2$  ) ذات الكثافة الالكترونية المتماثلة

عزم ثنائي القطب

حساب طاقة الاهتزاز الامتطاطي

التعبير عن مواقع الامتصاص في طيف IR بدلالة العدد الموجي  $\nu$

العلاقة بين طاقة اهتزاز الاصرة تزداد بزيادة قوة الاصرة

امثلة رياضية

الانتقالات الدورانية والانتقالات الاهتزازية- الدورانية

الطاقة الازمة لحدوث الانتقالات الدورانية والاهتزازية

1- للغازات:

2- للسوائل والمواد الصلبة

انواع الاهتزازات الجزيئية

1- الاهتزازات الامتطاطية

أ- اهتزازات امتطاطية منفصلة مثل اصرة (C=O)

ب- اهتزازات امتطاطية مزدوجة مثل ( $-CH_2$ )

• متماثلة

• غير متماثلة

2- الاهتزازات الانحنائية او التشويهية

1- تقع ضمن مستوى التوازن : وتكون على نوعين

أ- الاهتزازات الانحنائية المقصية

ب- الاهتزازات الانحنائية التارجحية

2- تقع خارج مستوى التوازن

أ- الاهتزازات الانحنائية الالتوائية

ب- الاهتزازات الانحنائية الارتجاجية

اجهزة القياس الطيفي في المنطقة ما تحت الحمراء

تقنيات التعامل مع النموذج

1- النماذج الغازية

2- المحاليل والسوائل النقية

3- المواد الصلبة: وتوجد ثلاث طرائق لفحصه

أ- طريقة عمل المسحوق او العجينة

ب- طريقة قرص بروميد البوتاسيوم KBr

ج- طريقة الافلام الصلبة:

الاستخدامات التحليلية لمطيافية ماتحت الحمراء

التحليل النوعي

1- منطقة المجاميع الفعالة

## 2- منطقة طبع الأصابع

## التحليل الكمي

## 1- طريقة خط الأساس

## 2- طريقة خلية حاضرة - خلية غائبة

**ثامناً: المطيافية الذرية**

## الإمتصاص الذري

## مميزات طريقة الامتصاص الذري

## العيوب

## امتصاص الذرات للطاقة الإشعاعية

## حساب تردد كل امتصاص في طيف الامتصاص الذري

## معادلة بولتزمان

## ثابت بولتزمان

## تأثير درجة الحرارة على عدد الذرات المثارة

## تقدير كميات العناصر اللافلزية بطريقة الامتصاص الذري

## درجة الامتصاص في مطيافية الامتصاص الذري

## حساب كمية الإشعاع الممتص من قبل الذرات

## مطياف الامتصاص الذري

## مصدر الإشعاع

## 1- مصادر الإشعاع المستعملة في مطياف الامتصاص الذري

## أ- مصباح متوهج التفريغ الكهربائي ذو المهبط المجوف

## ب - مصابيح التفريغ الغازية

## 2- المواقف والمرذات

## أ- المرذاذ اللهبى ذو الاستهلاك الكلي

## ب- المرذاذ اللهبى ذو الخلط الجاهز

## 1- المرذات عديمة اللهب

## أ. المرذاذ اللهبى ذو الاستهلاك الكلي

## ب. المرذاذ اللهبى ذو الخلط الجاهز

## 2- المذريات عديمة اللهب

## 1. موحداث اللون

## 2. المكشافات

## • الأنابيب الضوئية المضاعفة

## • الأفلام

## • غازات الوقود والغازات المؤكسدة

## التطبيقات التحليلية الكمية

## أ. تحضير منحنيات معايرة

## ب. طريقة إضافات القياسي

**تاسعاً: مطيافية الانبعاث**

الانبعاث

إثارة العينات

1- الإثارة بالتفريغ الكهربائي في الغازات

2- الإثارة باللهب

3- الإثارة باستعمال القوس الكهربائي للتيار المستمر

4- الإثارة بالقوس الكهربائي للتيار المتناوب

5- الإثارة بالشرارة للتيار المتناوب

6- الإثارة بواسطة الليزر

تحضير الأقطاب وعينات الإثارة

مميزات الخطوط الطيفية

التحليل الكمي بواسطة طيف الانبعاث

راسم طيف الانبعاث

تحضير الوح التصوير الفوتوغرافي

المقياس الضوئي للانبعاث باللهب

أهم العوامل المؤثرة على طيف الانبعاث

أ. تأثير المذيب على شدة الانبعاث

ت. تأثير الامتصاص الذاتي

ث. تأثير التأين

ج. تداخل الأيونات السالبة

**عاشراً: طرق التحليل الحرارية**

التحولات التي ترافق عمليات التسخين ومعدل التسخين

تصنيف التحولات التي ترافق عملية تسخين المادة

1- تحولات فيزيائية

2- تحولات كيميائية

1- التسخين المتحارر

2- التسخين غير المتحارر

معدل التسخين أو التبريد

القياس الوزني الحراري (TG)

تطبيقات القياسات الحرارية الوزنية في الكيمياء التحليلية

أولاً: تجفيف الرواسب الوزنية

1- اوكزالات الكالسيوم

2- كرومات الفضة

3- كرومات الزنبيقوز

4- خليط من اوكزالات الكالسيوم والمغنيسيوم

ثانياً: التحليل الكمي لخليط من أيونات بدون فصلها

ثالثاً: دراسة البوليمرات

جهاز التحليل الحراري الوزني (الميزان الحراري)

الأجزاء الأساسية التي يتضمنها الميزان الحراري هي الميزان

الفرن ومسيطر درجة الحرارة

ميزان أمينكو الحراري الوزني

جهاز باولييك المسمى الدريفاتوغراف

القياس الوزني الحراري الاشتقاقي (DTG)

فوائد نظرية وتطبيقية للقياس الوزني الحراري الاشتقاقي

العلاقة بين منحنيات DTG و TGA (TG) لمزيج من كربونات المغنيسيوم والكالسيوم.

التحليل الحراري التفاضلي DTA

التغيرات التي تطرأ على درجة حرارة النموذج

1- التغيرات الإنثالبية الماصة للحرارة

2- التغيرات الباعثة للحرارة

منحنى التحليل الحراري التفاضلي (DTA Curve)

جهاز التحليل الحراري التفاضلي

التطبيقات التحليلية

استخدام التحليل الحراري التفاضلي DTA في التحليل النوعي

1. المركبات العضوية

2. المركبات اللاعضوية

3. البوليمرات

القياس المسعري المسحي التفاضلي (DSC)

التسخين الحراري (TT)

منحنى التسخين الحراري

جهاز التسخين الحراري

المكونات الأساسية لجهاز التسخين الحراري

1- نظام إضافة الساحوح

2- خلية التسخين الأديباتية (عازلة الحرارة)

3- وسيلة قياس درجة الحرارة

4 - نظام التسجيل

الأسس النظرية للتسخين الحراري

الفرق بين بين التسخين الجهدى والتسخين الحراري

تطبيقات التسخينات الحرارية

امثلة على التسخينات الحرارية

1- تسخين حامض قاعدة

2- التسخينات التعقيدية (تكوين المعقدات)

**احد عشر: التحليل بالطرائق الكهروتحليلية (مدخل إلى الكيمياء الكهروتحليلية)**

الخلية الكهروكيميائية

انواع الخلايا الكهروكيميائية

1- الخلايا الكلفانية

## 2- الخلايا الالكتروليتية

ملتقيات السوائل

الجسر الملحي

الغشاء المسامي

بعض انصاف الخلايا النموذجية

1- فلز- أيون الفلز

2- قطب خامل في اتصال مع أيونات عنصر آخر في حالات تأكسد مختلفة

3- غاز- أيون

4- فلز مغطى بطبقة صلبة من ملحه غير الذائب في أيوناته السالبة

5- ملغم- أيون

6- فلز- أيون معقد

قياس الجهود النسبية لأنصاف الخلايا (قياس جهود الأقطاب)

اصطلاحات الإشارات والتمثيل التقليدي للخلايا

الأمثلة

معادلة نيرنست

اشتقاق معادلة نيرنست

التركيز والفعالية والشدة الايونية

جهد القطب القياسي ( $E^{\circ}$ ) وسلسلة الفعالية

ميكانيكية عمل الخلية

الخلايا العكوس

الخلايا غير العكوس

أنصاف الخلايا

الأقطاب المرجعية

(1) قطب الكالوميل

(2) قطب الفضة- كلوريد الفضة

(3) قطب الهيدروجين القياسي (SHE)

خلية ويستون القياسية

حساب ثابت التوازن

طرائق التحليل الكهربائية

1. القياسات الجهدية (المجهدية)

2. الترسيب الكهربائي والقياس الكولومي

3. القياسات الفولتية والبولاركرافيا ومعايرات القياس الأمبيري

4. قياسات التوصيل (التوصيلية)

أمثلة محلولة

## اثنا عشر: القياسات الجهدية

القطب المرجعي

القطب الدليل

المجهاد

الاستخدامات التحليلية الشائعة للقياسات الجهدية

1. القياسات المباشر لتركيز الأصناف

2. التسحيحات الجهدية

استخدامات التسحيحات الجهدية

أ. التسحيحات الحامضية- القاعدية

ب. التسحيحات الترسيبية

ت. تسحيحات تكوين المعقدات

ث. تسحيحات التأكسد- الاختزال

3- قياسات أل PH (الدالة الحامضية)

مقياس الدالة الحامضية او الاس الهيدروجيني

معايرة جهاز الدالة الحامضية pH

أقطاب الانتقاء الأيوني

اصناف أقطاب الانتقاء الأيوني

1- الأقطاب الزجاجية

2- الأقطاب ذات الأغشية السائلة

3- أقطاب غشاء مطاط السيلكون- أقطاب الترسيب

1- أقطاب الحالة الصلبة

### ثلاثة عشر: الفولتامترية- البولاروغرافيا والمعايرات الأمبيرومترية

الفولتامترية والبولاروغرافيا

الفولتامترية

البولاروغرافيا

الاستقطاب وتيار الانتشار

تيار الهجرة

الموجة الولاكرافية

تيار الفضالة أو التيار المتخلف

ذروة التيار

الأهمية التحليلية للموجة البولاروغرافية

1. التحليل الوصفي (النوعي)

2. التحليل الكمي ومعادلة الكوفيتش

معادلة الكوفيتش

حساب قيمة تيار الانتشار ( $I_{dif}$ )

طرائق التعيين البولاروغرافية

أ. المقارنة المباشرة

ب. طريقة منحنى المعايرة

ت. طريقة إضافة القياس

قطب الزئبق المتقاطر (مادة القطب الدقيق)

مميزات قطب الزئبق المتقاطر

عيوب على قطب الزئبق المتقاطر

## البولاروكراف

أهم النواحي العملية الخاصة بالتحليل البولاروكرافي

المعايير الأمبيرومترية

جهاز المعايرة الأمبيرومترية

بعض النواحي العملية في عملية المعايرة

تطبيقات المعاير الأمبيرومترية

منحنيات المعاير الأمبيرومترية

أ. منحنى معايرة لمادة مجهولة التركيز تتفاعل عند القطب الدقيق مع كاشف معاير لا يتفاعل

ب. منحنى معايرة لمادة مجهولة التركيز لا تتفاعل عند القطب الدقيق مع كاشف معاير يتفاعل

ت. منحنى معايرة يعطي فيه المجهول والكاشف المعاير تيار انتشار

د. منحنى معايرة من مزيج أيونين مع كاشف معاير مشترك

## اربعة عشر: قياسات التوصيل الكهربائي

استخدمت قياسات التوصيل الكهربائي

التوصيل الألكتروليتي

التوصيل المكافيء

علاقة التوصيل المكافيء بالتركيز

علاقة التوصيل المكافيء بالجذر التربيعي للتركيز

لحامض الهيدروكلوريك

أمثلة

أجهزة قياس التوصيل الكهربائي

1- قنطرة المقاومة ( قنطرة ويتستون)

2- خلية التوصيل

أوساط قياس التوصيل

ماء قياس التوصيلية

تطبيقات قياسات التوصيل

1- منحنى التوصيل- تركيز الألكتروليت

2- معاير التوصيل

3- معاير التعادل

أ- معايرة الحوامض القوية

معايرة محلول لحامض الهيدروكلوريك مع محلول لهيدروكسيد الصوديوم

ب- معايرة الحوامض الضعيفة

معايرة محلول حامض ضعيف جداً مثل حامض البوريك ( $Pk_a \approx 10$ ) مع قاعدة قوية مثل

هيدروكسيد الصوديوم

معايرة حامض ضعيف مثل حامض الخليك ( $Pk_a \approx 5$ ) مقابل قاعدة قوية مثل هيدروكسيد

الصوديوم

معايرة حامض ضعيف مثل حامض الخليك ( $Pk_a \approx 5$ ) مقابل قاعدة ضعيفة مثل هيدروكسيد

الأمونيوم

- ج - معايرة أملاح الحوامض أو القواعد الضعيفة  
معايرة أيون الخلات مع محلول لحمض الهيدروكلوريك  
د - معايرة مزيج حامضين مختلفين في درجة التفكك  
2- معايرات الترسيب  
معايرة محلول كلوريد الصوديوم بنترات الفضة  
امثلة

### مفردات المنهج الدراسي العملي

- 1- التحليل الآلي مقدمة تعريفية عن مختبر التحليل الآلي والاجهزة المستخدمة في المختبر
- 2- طرائق التعبير عن التراكيز
- 3- تحضير المحاليل القياسية
- 4- معامل الانكسار ايجاد تركيز محلول الايثانول باستخدام قياسات معامل الانكسار
- 5- الانكسار النوعي والمولي ايجاد الانكسار النوعي والمولي لمحلول البيوتانول
- 6- الاستقطاب ايجاد تركيز محلول سكري بواسطة الاستقطاب
- 7- الدوران النوعي ايجاد ثابت الدوران النوعي للسكروز
- 8- القياس الطيفي و ايضاح قانون لامبرت بير
- 9- التحليل الكمي لبرمكانات البوتاسيوم في المنطقة المرئية
- 10- التحليل النوعي ورسم طيف محلول برمكانات البوتاسيوم في المنطقة المرئية
- 11- تقدير تركيز ايونات الحديدك طيفياً
- 12- دراسة الايونات المعقدة طيفياً
- 13- ايجاد نسبة العنصر الى الليكاند او الكاشف بطريقة النسب المولية
- 14- دراسة الايونات المعقدة طيفياً
- 15- ايجاد نسبة العنصر الى الليكاند او الكاشف بطريقة التغيرات المستمرة
- 16- ايجاد تركيز مزيج من حامضي الهايدروكلوريك والفسفوريك بواسطة التسحيح الجهدى
- 17- ايجاد تركيز حامض الهايدروكلوريك باستخدام القياسات التوصيلية
- 18- ايجاد تركيز محلول مزيج من حامضي الهايدروكلوريك والخليك باستخدام التسحيح التوصيلي
- 19- ايجاد تركيز ايوني النحاس والرصاص في مزيج لهما بالترسيب الكهربائي
- 20- تقدير سعة البفر
- 21- تقدير تركيز محلول كبريتات البوتاسيوم باستخدام قياسات التعكيرية
- 22- تعين تركيز ايوني الكوبلت والكروم في مزيج لهما كميأ
- 23- تقدير تركيز محلول كبريتات البوتاسيوم باستخدام طريقة الاستطارة

### الكيمياء التحليلية ومفهوم التحليل الكيميائي الآلي

#### الكيمياء التحليلية:

ان التعريف الأكثر شمولاً للكيمياء التحليلية هو: التشخيص النوعي والكمي للمادة وبما يتضمنه التشخيص من مفهوم واسع. ولقد اعتمد العاملين في مجال الكيمياء التحليلية سابقاً على الصفات الكيميائية للمواد المحللة وتفاعلاتها لحساب تركيز العنصر أو المركب المطلوب من خلال:

**التحليل بالطرائق التقليدية ( Classical Methods of Analysis )** والتي تضمنت تقنيتي:

**التحليل الحجمي ( Volumetric Analysis )** و**التحليل الوزني (Gravimetric Analysis)**.

إلا أن التطور السريع في علم الإلكترونيات قاد إلى ابتكار أنواع كثيرة من الأجهزة الخاصة بالقياسات الفيزيائية واختراع المنظار الطيفي ( Spectroscope ) قد ساهما في بروز وتطور الطرائق التحليلية المعتمدة على الخواص الفيزيائية للمواد.

اصطلح على هذه الطرائق التحليلية الغير تقليدية تسميتها **بطرائق التحليل الفيزيوكيميائية** أو **طرائق التحليل الآلية** وتسمى أيضاً **طرائق التحليل الكيميائي الآلي**.

**( Instrumental Methods of Analysis )**

**مميزات طرائق التحليل الكيميائي الآلي:**

- 1- أكثر حساسية من الطرائق التقليدية غالباً وليس دائماً. إذ يمكن الوصول إلى تراكيز بحساسية تصل إلى جزء في البليون ( ppb ).
- 2- أكثر انتقائية ونوعية (أي تستخدم في تعيين تركيز العنصر المعني بوجود عناصر أخرى وتستخدم في تعيين العديد من العناصر في وقت واحد).
- 3- بعضها طرائق غير تحطيمية تستخدم في الحالات التي تتطلب عدم اتلاف أو تشويه النموذج كما في حالات فحص الأعمال الفنية الحقيقية عن المزورة وفحص الآثار والتحف القديمة.
- 4- غالباً نحصل على عدد أكثر من النتائج بوقت أقصر وجهد بشري أقل.

في الحقيقة ذلك لا يقلل من أهمية الطرائق التقليدية بسبب عدم اعتماد نتائج بعض طرائق التحليل الآلية ما لم تجري معايرتها لمواد معينة بالطرائق التقليدية. إضافة إلى أن استخدام طرائق التحليل الآلية يسبقه عمليات وزن أو تسحيح أو فصل للمكونات بطرائق تقليدية. لهذا فإن الطرائق التقليدية والطرائق الآلية يكمل أحدهما الآخر وتستخدمان معاً في عمليات التحليل تبعاً لمتطلباته.

**أهم الخواص الفيزيائية المعتمدة لأغراض التحليل بالطرائق الآلية:**

1- الخواص البصرية للمواد وفعل الإشعاع على المادة

## 2- الخواص الكهربائية

## 3- خواص فيزيائية اخرى متنوعة

ويمكن تحديد الطرائق التحليلية المستندة لكل خاصية فيزيائية حسب الجدول كالاتي

الخواص البصرية للمواد وفعل الاشعاع على المادة		1
الخواص البصرية للمواد وفعل الاشعاع على المادة	الخاصية الفيزيائية المقاسة	
مطيافية امتصاص الاشعة السينية وما فوق البنفسجية والمرئية و ماتحت الحمراء والقياس اللوني ومطيافية الامتصاص الذري ومطيافية الرنين النووي المغناطيسي والرنين البرمي الالكتروني	امتصاص الاشعاع	أ
مطيافية انبعاث الاشعة السينية وما فوق البنفسجية والمرئية والالكترن والاوكر والقياس الضوئي اللهي و وتألّق الاشعة السينية وما فوق البنفسجية والطرائق الكيميائية الاشعاعية	انبعاث الاشعاع	ب
قياس التعكيرية وقياس الاسنطارة ومطيافية رامان	تبعثر او تشتت الاشعاع	ت
قياس الانكسار وقياس التداخل	انكسار الاشعاع	ث
طريقة الاشعة السينية وطريقة الحيود الالكتروني	حيود الاشعاع	ج
قياس الاستقطابية وتشتت الدوران البصري	دوران الاشعاع	ح
الخواص الكهربائية		2
الخواص الكهربائية	الخاصية الفيزيائية المقاسة	
القياسات الجهدية والترسيب الكهربائي	الجهد الكهربائي	أ
القياسات التوصيلية	التوصيل الكهربائي	ب
تسحيحات القياسات الامبيرية والبولاروگرافي	التيار الكهربائي	ت

ث	كمية الكهربائية	الكولومترية
3	خواص فيزيائية اخرى متنوعة	
الخاصية الفيزيائية المقاسة		الطرائق التحليلية المستندة على قياس الخاصية الفيزيائية
أ	الخواص الحرارية	طريقة التوصيل الحراري و طريقة التحليل الوزني الحراري و طريقة الانثاليبي.
ب	نسبة الكتلة الى الشحنة	مطيافية الكتلة
ت	الوزن	التحليل الوزني
ث	الحجم	التحليل الحجمي

**ملاحظة:** ان استخدام طرائق التحليل الآلي قد يتطلب استخدام واحدة او اكثر من التقنيات الخاصة بالفصل وتنقية المركب او المجموعة المعنية بالتحليل من المتداخلات التي تؤثر في عملية القياس ومن هذه التقنيات: الترسيب والتقطير والاستخلاص والتبادل الايوني والتبلور الجزئي والترسيب الانتقائي والكروماتوغرافيا بأنواعها المختلفة.

### العوامل التي تحدد اختيار طريقة التحليل الآلي:

- 1- طبيعة مكونات العينة قيد التحليل ( النموذج).
- 2- حدود ودقة النتائج المطلوبة
- 3- التركيز المتوقع للمادة ان كان ايجاد التركيز هو الهدف من التحليل.
- 4- وفرة عينة التحليل وندرة مصدرها.
- 5- عدد العينات والوقت المتاح للتحليل.

علماً انه يجب على المحلل ان تكون له معرفة بالاسس النظرية بالتحليل والاجهزة المستخدمة وبالطرائق الملائمة لتحليل العناصر والمركبات وامكانية استخدامها للتحليل النوعي ( الوصفي) والكمي او لكليهما وكما في الجدول المرفق:

## اهم الطرائق التحليلية وملاحيه استخدامها

تحليل كمي		تحليل نوعي		الطريقة التحليلية
المركبات	العناصر	المركبات	العناصر	
نعم	كلا	نعم	كلا	(1) امتصاص مافوق البنفسجية والمرئية
نعم	كلا	نعم	كلا	(2) امتصاص ماتحت الحمراء
كلا	نعم	كلا	كلا	(3) مطيافية الامتصاص الذري
نعم	كلا	نعم	كلا	(4) الرنين النووي المغناطيسي
كلا	نعم	كلا	نعم	(5) القياس الضوئي للهب
كلا	نعم	كلا	نعم	(6) امتصاص الاشعة السينية
نعم	كلا	نعم	كلا	(7) تشتت الاشعة السينية
كلا	نعم	كلا	نعم	(8) تألق الاشعة السينية
كلا	نعم	كلا	نعم	(9) التحليل التنشيطي
نعم	نعم	نعم	نعم	(10) الطرق الكهربائية
نعم	كلا	نعم	كلا	(11) تألق مافوق البنفسجية
نعم	كلا	نعم	كلا	(12) التحليل الحراري
نعم	كلا	نعم	كلا	(13) الكروماتوغرافيا الغازية والسائلة
كلا	نعم	كلا	نعم	(14) مطيافية الانبعاث

الإشعاع الكهرومغناطيسي وتأثره مع المادة

Electromagnetic Radiation and Its Interaction with Matter

## Nature of Electromagnetic Radiation

## طبيعة الإشعاع الكهرومغناطيسي

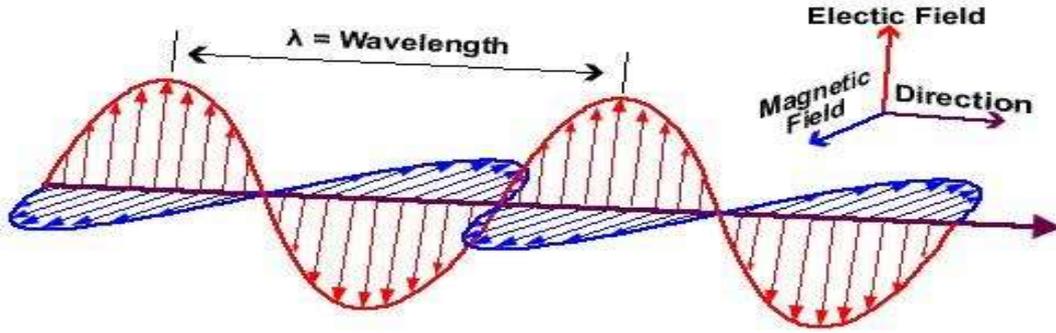
الإشعة الكهرومغناطيسية هي نوع من انواع الطاقة التي تنتقل خلال الفراغ بسرعات فائقة, وتتخذ اشكالا متعددة كالضوء والحرارة المشعة والاشعة السينية والاشعة مافوق البنفسجية والاشعة ما تحت الحمراء والموجات المايكروية والموجات الراديوية .

والاشعاع الكهرومغناطيسي احيانا له خواص موجية وخصائص او خواص جسيمية ( دقائقية ) في احيان أخرى .

### Wave Properties

### 1- الخصائص الموجية

افترض كل من هايجين وماكسويل على أن الإشعاع ينتشر على هيئة موجات مركزها مصدر الاشعاع وانها تسير في جميع الاتجاهات و بسرعة تبلغ  $(2.9979 \times 10^{10})$  سم/ثانية ويقرب الى  $(3 \times 10^{10})$  سم/ ثانية او  $(3 \times 10^8)$  م/ثانية, خلال الفراغ وتختلف هذه السرعة اختلافا بسيطا خلال الهواء . وان لموجة الاشعاع مركبة كهربائية واخرى مغناطيسية والمركبتان تتذبذبان في مستويين متعامدين وعموديتان على اتجاه تولد الاشعاع كما في الشكل ادناه.



ان المركبة الكهربائية هي وحدها القادرة على التفاعل مع المادة وتبادل الطاقة معها في الاحوال الاعتيادية , لذلك فإن المجال الكهربائي وحده المعني بالسلوك الموجي.

يمكن وصف موجة الإشعاع الكهرومغناطيسي بإحدى دالاتها الآتية :

### 2- الطول الموجي (λ) Wavelength

وهي المسافة بين قمتين متتاليتين او قرارين متتالين . ووحدات الطول الموجي هي وحدات قياس الطول ويعبر عنه بوحدات المايكروميتر (μm) والنانوميتر (nm) والانكستروم ( $A^0$ ).

### 2- التردد (ν) Frequency

يمثل عدد الموجات ( عدد وحدات الطول الموجي كاملة ) التي تمر بنقطة ثابتة في مدى ثانية واحدة . والوحدة المستعملة للتعبير هي الهيرتز Hertz ( Hz ) والهيرتز يساوي دورات في الثانية , كما يقاس بالفريسل ( fresnel ) , حيث كل واحد فرينسل =  $10^{12}$  Hz .

ان الطول الموجي والتردد يرتبطان مع سرعة الاشعاع بالعلاقة التالية :-

$$v = \frac{c}{\lambda \eta}$$

حيث  $c$  يمثل سرعة الإشعاع في الفراغ , و  $\eta$  يمثل معامل انكسار الوسط الذي يمر خلاله الإشعاع والذي يساوي للهواء واحد تقريباً (1.0027) يقرب الى 1

ان التردد لإشعاع معين هو قيمة ثابتة لا تتغير بالوسط وأن المتغير هو سرعة موجة الإشعاع وطولها من وسط الى وسط آخر .

### 5- العدد الموجي ( $\nu^-$ ) Wave number

وهو عدد الموجات في السنتمتر الواحد . ويعبر عنه بالعلاقة التالية :-

$$\nu^- = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu \eta}{c}$$

وحدة القياس  $\text{cm}^{-1}$

ولذلك عندما تكون وحدة قياس طول الموجة سنتيمترا يكون وحدة قياس العدد الموجي سنتيمترا<sup>-1</sup> والتي تسمى في بعض الاحيان كايزر (Kaiser) وتتلائم هذه الوحدة مع الطاقة

nm (nanometer) ,  $\mu\text{m}$  (micro meter) ,  $\mu$  (micron)

$$1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m} = 10^{-7} \text{ cm} = 10^{-8} \text{ A}^\circ$$

$$1 \mu\text{m} = 1 \mu (\text{micron}) = 10^{-6} \text{ m} = 10^{-4} \text{ cm} = 10^{-3} \text{ mm}$$

$$1 \text{ m}\mu = 10^{-9} \text{ m} = 10^{-7} \text{ cm}$$

$$1 \text{ A}^\circ = 10^{-7} \text{ mm} = 10^{-8} \text{ cm} = 10^{-10} \text{ m} = 10^{-1} \text{ nm}$$

### 6- قوة الأشعة ( P ) Power

تعبير عن طاقة الإشعاع الذي يصل الى مساحة معينة خلال ثانية واحدة. وفي بعض الاحيان يستعمل مصطلح شدة الاشعة ( I ) Intensity, وتنسب هاتان الكميتان الى مربع سعة الموجة .

### 3- الخصائص الجسيمية ( الدافقية ) Particle Properties

لتفسير الظاهرة الكهروضوئية يتطلب فهم تفاعل الاشعاع الكهرومغناطيسي مع المادة, اعتمد اينشتاين على تصور ان الإشعاع وكأنه جسيمات أو حزم متميزة تدعى الفوتونات (Photons) أو الكمات (Quanta) لها طاقات محددة مكنمة وتنتقل في الفراغ بسرعة الضوء .

#### طاقة الإشعاع الكهرومغناطيسي

لتفسير ظاهرة التأثير الكهروضوئي أو انبعاث خطوط الطيف والذي عولج من قبل النظرية الكوانتومية وقد عبر بلانك عن طاقة الفوتون بمعادلته المعروفة:

$$E = hv = E = \frac{hc}{\lambda}$$

حيث ان:

طاقة الفوتون المنبعث او الممتص = E ، التردد =  $\nu$  ، الطول الموجي =  $\lambda$  ،

هو ثابت بلانك h الثابت  $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J.s}$  او  $h = 6.626 \times 10^{-27} \text{ erg.s}$

نستنتج من ذلك أن الفوتون ذي التردد العالي (طول موجي قصير) له طاقة اعلى من الفوتون ذي التردد الأقل (طول موجي طويل), وعليه فإن طاقة أشعة جاما اكبر ما يمكن في الطيف الكهرومغناطيسي. مثال على ذلك ان فوتونات الاشعة السينية ( $\lambda = 10^{-8} \text{ cm}$ ) طاقتها تفوق طاقة الفوتونات المنبعثة من سلك التتكستن الساخن ( $\lambda = 10^{-4} \text{ cm}$ ) بي 10000 مرة. علماً ان شدة الحزمة تعند على عدد الفوتونات وغير معتمدة على طاقة كل فوتون.

غالباً ما يعبر عن الطاقة بوحدات الايرك (erg) او الجول (joule) كذلك وتستخدم وحدة الإلكترون فولت للتعبير عن طاقة الأشعة السينية وما فوق النفسجية.

الإلكترون فولت (ev): يمثل فولت واحد من قبل الطاقة المكتسبة من قبل الإلكترون عندما يكون الحهد مقداره فولت واحد.

$$1 \text{ e.v.} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ J}$$

للتعبير عن الطاقة لكل مول يتطلب ضرب القيمة العددية للطاقة بعدد افوكادرو من الفوتونات والذي يساوي  $6.023 \times 10^{23}$

وكما نعلم أن جسم الإنسان يتحمل طاقة أقصاها طاقة الطيف المرئي وتعتبر طاقة الطيف فوق الأزرق ضارة وتسبب حرق لخلايا الجسم وكذلك طاقة أشعة اكس تستطيع اختراق جلد البشري والتعرض لها يسبب خطورة كبيرة.

مثال: تتأثر ذرة ما بالضوء وذلك بامتصاصها كمية من الطاقة ، فإذا كان للذرة خط طيفي عند  $400\text{nm}$  فما مقدار الطاقة التي امتصتها الذرة بوحدات الجول.

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

$$E = \frac{6.626 \times 10^{-34} \times 3.0 \times 10^{10}}{400 \times 10^{-7}} = 4.97 \times 10^{-19} \text{ J}$$

مثال: ما مقدار طاقة الفوتونات التي عددها الموجي يساوي  $2.8 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$

$$E = hcv$$

$$E = 6.626 \times 10^{-34} \times 3.0 \times 10^{10} \times 2.5 \times 10^{-5} \\ = 5.566 \times 10^{-28} \text{ J}$$

مثال: ما مقدار التردد للضوء الاخضر الذي طوله الموجي يساوي  $500\text{nm}$

$$v = \frac{c}{\lambda}$$

$$= \frac{3.0 \times 10^{10}}{500 \times 10^{-7}} = 6.0 \times 10^{14} \text{ Hz or cycle.sec}^{-1}$$

مثال: احسب الطاقة مقدرة بوحدات الارك لكل فوتون لشعاع طوله الموجي يساوي  $380\text{nm}$

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

$$E = \frac{6.626 \times 10^{-27} \times 3.0 \times 10^{10}}{380 \times 10^{-7}} =$$

$$E = 5.231 \times 10^{-12} \text{ e}$$

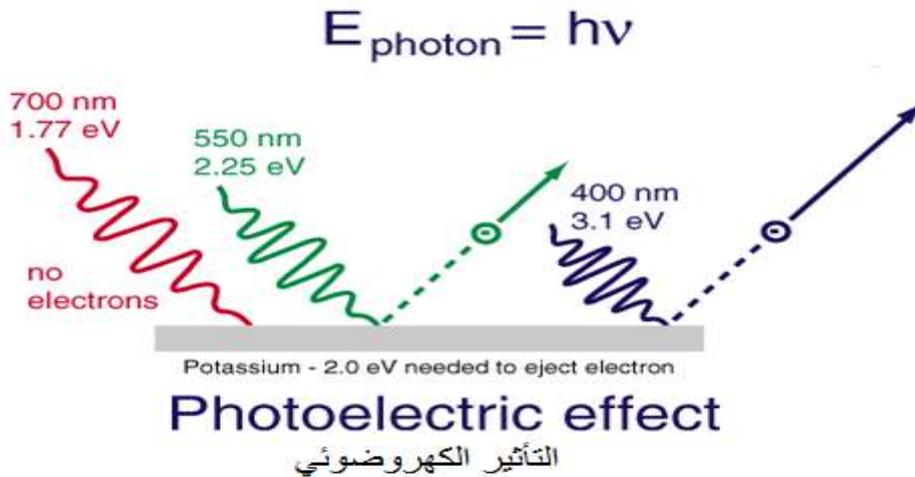
The Photometric Effectالتأثير الكهروضوئي

يقصد بظاهرة التأثير الكهروضوئي انبعاث الالكترونات من سطوح بعض المعادن الحساسة عند ملامسة اشعاع له الطاقة الكافية لتحريرها مثل انبعاث الالكترونات من سطوح بعض الفلزات القلوية عند سقوط اشعاع من المنطقة المرئية او ما فوق البنفسجية.

وجد ان طاقة الالكترونات المنبعثة (E) ترتبط بتردد الاشعاع الساقط بموجب المعادلة :-

$$E = hv - W_0$$

حيث أن ( $w_0$ ) هي دالة الشغل (work function) تعرف على انها الشغل او الطاقة اللازمة لتحرير الالكترون من المعدن الى الفراغ، وهو مقدار مميز بالمعدن حيث ان سطوح المعادن مختلفة بعضها لها دالة شغل عالية والبعض الاخر واطنة مثلا (الفلزات القلوية لها دالة شغل واطنة وطاقة صغيرة من الاشعاع تؤدي الى خروج عدد من الالكترونات خارج سطح المعدن , اما اذا كانت طاقة الاشعة قوية للتغلب على دالة الشغل مثل ما يحدث في العناصر الثقيلة مثل الكاديوم التي يتطلب سقوط اشعاع ذي طاقة عالية مثل الاشعة مافوق البنفسجية لنظهر التأثير الكهروضوي. والشكل اناه يوضح التأثير الكهروضوئي على سطح البوتاسيوم ومقدار ما يحتاج من طاقة لانبعاث الالكترونات.



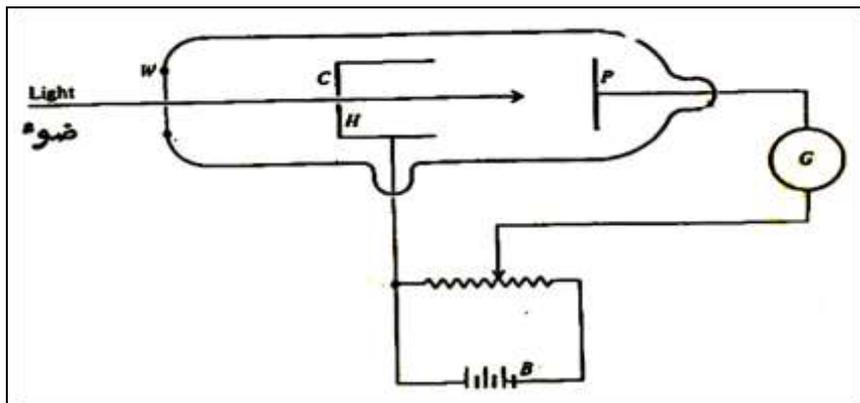
وهذا قام به العالم ثومسن في تجربة لمعرفة التأثير الكهروضوئي

يتألف الجهاز من:

- 1- انبوب زجاجي فيه شبك من الكوارتز (W) يسمح بمرور اشعاع مافوق البنفسجية.
- 2- اسطوانة جوفاء (C) تحتوي على ثقب صغير في مركز قاعدتها يسمح الاشعاع الذي يسقط على سطح الصفيحة (P) الذي يراد اختباره.
- 3- الكلفانوميتر الحساس G
- 4- مقاومة متغيرة

**الآية عمل الجهاز:**

- 1- تعمل الاسطوانة C على جمع الالكترونات المنبعثة من الصفيحة P التي يجب ان يكون سطحها نظيف.
- 2- تفرغ الانبوبة الزجاجية من الهواء مع التسخين.
- 3- تغطي الاسطوانة C بمادة لاتستجيب لظاهرة التأثير الكهروضوئي لمنع انبعاث الالكترونات منها، بسبب الاشعة المشتتة.
- 4- يستعمل الكلفانوميتر الحساس G لقياس التيار الكهروضوئي المتولد



شكل يوضح مخطط جهاز دراسة ظاهرة التأثير الكهروضوئي

**ملاحظة:** اذا صنعت الاسطوانة C والصفيحة P من مادتين مختلفتين سوف يحدث بينهما فرق جهد يسمى فرق جهد التماس بحدود 1-2 فولت. وهذا الفرق في الجهد يعيق حركة الالكترونات مما يلزم اجراء بعض التصحيحات في التجارب الكهروضوئية.

لذلك فعند سقوط الاشعة ما فوق البنفسجية على الصفيحة P سوف تجتمع الالكترونات المنبعثة منها في الاسطوانة C وينتج فرق جهد بينهما يمكن تعديله بواسطة مقياس الجهد.

يتوقف التيار الكهروضوئي الناتج او المتولد على:

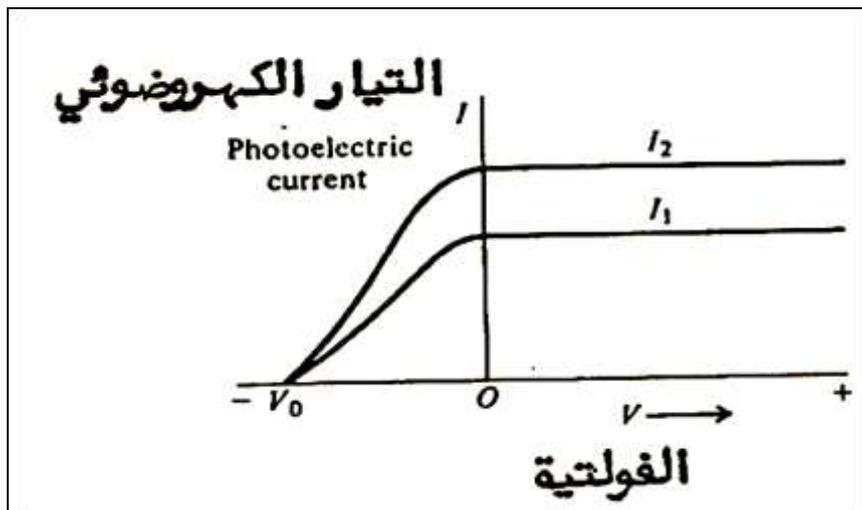
1- شدة الاشعاع الساقط 2- تردد الاشعاع الساقط

**1- شدة الاشعاع الساقط:**

عندما يسقط اشعاع احادي اللون بطول موجة معين  $\lambda$  وشدته I على السطح P فان الالكترونات المنبعثة من السطح سوف تقع تحت تأثير المجال الكهربائي الموجود بين الصفيحة P والاسطوانة C وعند ائصال الدائرة بمقاومة متغيرة سوف يتغير فرق الجهد بين P و C

نلاحظ من الشكل ادناه ان قيمة التيار تبقى ثابتة ولجميع قيم فرق الجهد  $v$  الموجب، اما اذا اصبحت C سالبة فان التيار I سوف يتناقص حتى يصبح صفر عند فرق  $V_0$  والذي يسمى جهد الايقاف، والذي يتغير لنفس المعدن عند تغير الطول الموجي للاشعاع الساقط.

وعند زيادة شدة الاشعاع من  $I_1$  الى  $I_2$  يزداد التيار الكهروضوئي بنفس النسبة لجميع قيم  $v$  الموجبة وعندما تصبح قيم  $v$  سالبة يتناقص التيار حتى يبلغ صفر عند  $V_0$



شكل يوضح التيار الكهروضوئي الناتج من حزمة اشعاعية احادية اللون بشدتين مختلفتين هما  $I_1$  و  $I_2$

نستخلص من هذه التجربة :

اولاً: ان قيمة التيار الاعظم تتناسب طردياً مع شدة الاشعاع الساقط (I) هذا يعني ان عدد الالكترونات المنبعثة من السطح P بطاقة مقدارها E تتناسب طردياً مع شدة الاشعاع الساقط.

ثانياً: ان جهد الايقاف  $V_0$  لا يتوقف على شدة حزمة الاشعاع الساقط .

يمكن حساب الطاقة الحركية للالكترونات المنبعثة من السطح (E) من المعادلة :

$$E = V_0 e = \frac{1}{2} mu^2_{max}$$

$$e = \text{شحنة الالكترون، } M = \text{كتلة الالكترون ( } 9.11 \times 10^{-28} \text{ g )}$$

$$U^2_{max} = \text{السرعة القصوى للالكترون .}$$

## 2- تردد الاشعاع الساقط :

لوحظ ان لتردد الاشعاع الساقط تأثيرين هما:

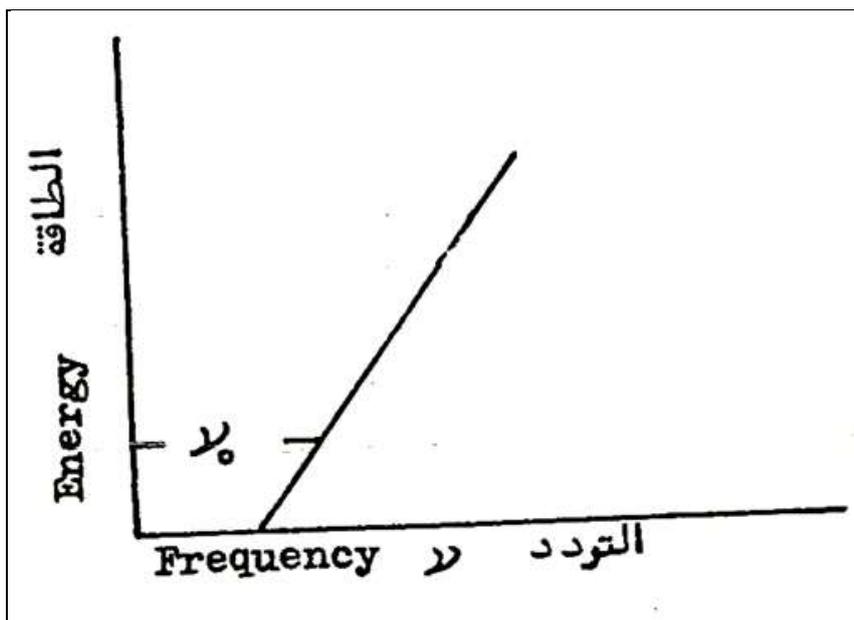
اولاً: طاقة الالكترونات الضوئية E المنبعثة من سطح المعدن تتناسب طردياً مع تردد

الاشعاع الساقط  $v$  ولا تعتمد على شدته I

ثانياً: ان الالكترونات الضوئية لا يمكن ان تنطلق من سطح المعدن الا اذا كان للشعاع

الساقط تردد يمثل الحد الادنى الذي يجب ان يكون عليه وهو يسمى التردد الحرج  $v_0$

وقد استطاع مليكان من رسم العلاقة بين الطاقة الحركية والتردد وان الميل يساوي ثابت بلانك.



شكل يوضح تغير الطاقة الفصوى للالكترونات مع تغير تردد الاشعاع الساقط

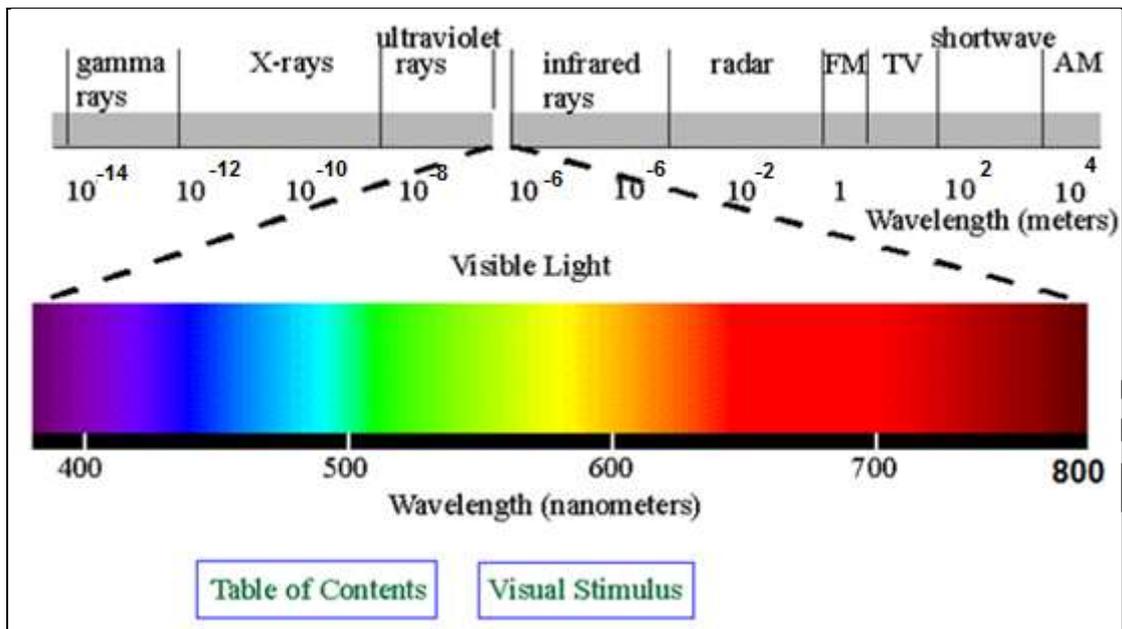
في حين فسر اينشتاين ظاهرة التأثير الكهروضوئي على اعتبار ان الاشعاع او الفوتون الساقط يصرف جزء من طاقته لتحرير الالكترون من سطح المعدن مقداره  $W_0$  والباقي من الطاقة يشكل طاقة حركية للالكترونات الضوئية المبعثة. وحسب العلاقة:

$$\frac{1}{2} m u_{\max}^2 = h\nu - W_0$$

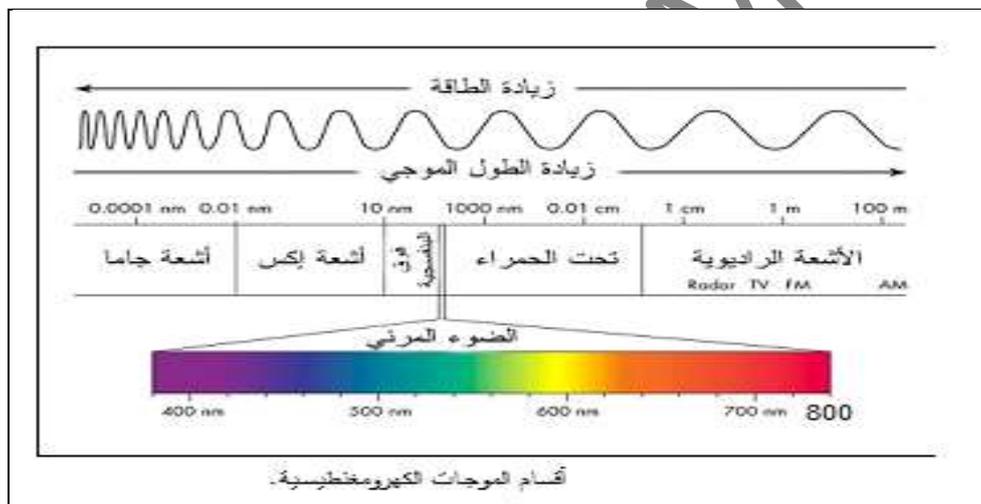
$$\frac{1}{2} m u_{\max}^2 = h\nu - h\nu_0$$

### الطيف الكهرومغناطيسي The Electromagnetic Spectrum

يغطي الطيف الكهرومغناطيسي جميع انواع الإشعاع ابتداء من الاشعة الكونية (Cosmic rays) والتي تمتلك طاقة عالية جدا وأنتهاء بأشعة التيار المتناوب (A.C) كالا الاشعة الراديوية ذات الطلقة الواطئة جدا وأنه طيف مستمر نتيجة التدرج والتداخل بين أطوال موجاته المختلفة مع بعضها بحيث تنعدم الحدود الفاصلة بين المناطق الطيفية التي يتكون منها. ولهذا الطيف تطبيقات مفيدة في الكيمياء التحليلية نتيجة لما يقابل كل منطقة من انتقالات مختلفة نتيجة تأثر اشعاعاتها مع الانظمة الكيميائية.



شكل يوضح الطيف الكهرومغناطيسي



شكل يوضح الطيف الكهرومغناطيسي

### تأثر الإشعاع الكهرومغناطيسي مع المادة (تفاعل الإشعاع مع المادة)

عند سقوط أو مفاعلة الإشعاع الكهرومغناطيسي مع المادة سيؤثر المجال الكهربائي للإشعاع على ذرات ودقائق الوسط وتعتمد طبيعة ونوعية التأثير على خصائص الوسط فقد يحدث امتصاص أو انبعاث أو انعكاس أو استطارة وغيرها.

### انكسار الأشعة (ظاهرة الانكسار) - معامل الانكسار

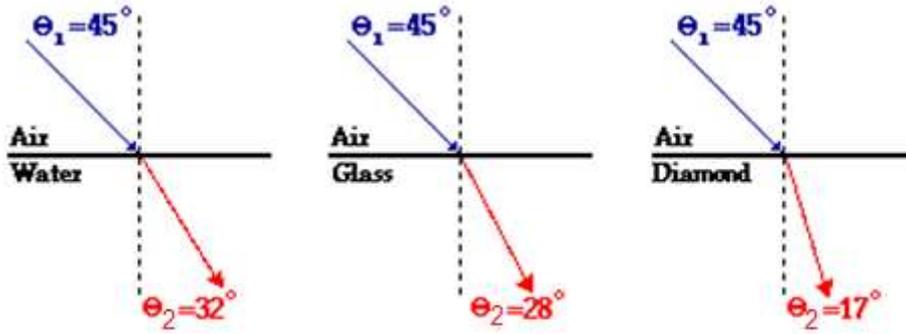
#### Refraction of Radiation – Refractive Index

تعتبر من الظواهر المهمة لمفاعلة الإشعاع الكهرومغناطيسي مع المادة لأهميتها في الدراسات التركيبية والتشخيصية (هما ظاهرة الانكسار والتشتت).

عند مرور حزمة اشعة ضوئية من وسط مادي الى آخر ذي كثافة فيزيائية مختلفة فإن تلك الحزمة الضوئية سوف تعاني تغير في اتجاهها عند السطح الفاصل بين الوسطين وتدعى هذه الظاهرة بالانكسار .

ما السبب في حدوث ظاهرة الانكسار او سبب تغير اتجاه الحزمة الضوئية:

أن سبب ظاهرة انكسار الضوء او التغير في اتجاه الحزمة نتيجة الى تداخل المجال الكهربائي للإشعاع مع الكثرونات في ذلك الوسط المارة فيه مما يؤدي الى نقص في سرعة الموجة او الطول الموجي مع بقاء طاقة الإشعاع ثابتة لبقاء قيمة التردد ثابتة.



يوضح الشكل اعلاه زاوية السقوط وزاوية الانحراف نتيجة دخول الضوء من الفراغ الى وسط اخر اكثر منه كثافة. نلاحظ الهواء اقل كثافة من الماء أو الزجاج أو الماس .

ان معامل انكسار اي وسط هو يعبر عن قياس التأثير المتبادل بين الاشعة وذلك الوسط ويعبر عنه بالعلاقة الآتية:

$$\eta_{med} = \frac{V_{vac}}{V_{med}}$$

حيث:  $\eta_{med}$  معامل انكسار الوسط عند تردد معلوم، سرعة الإشعاع في الفراغ  $V_{vac}$  ،

سرعة الإشعاع في الوسط  $V_{med}$

بما ان معامل انكسار الهواء قريب على الواحد (1.002) ويقرب الى 1 يمكن كتابة المعادلة الآتية:

$$\eta_{med} = \frac{V_{air}}{V_{med}}$$

حيث ان  $\eta_{med}$  معامل الانكسار للوسط ، سرعة الإشعاع في الهواء  $V_{air}$  ، سرعة الإشعاع

في الوسط  $V_{med}$

ويمكن التعبير عن معامل الانكسار باستخدام زاوية السقوط و زاوية الانحراف من العلاقة الآتية:

$$\eta_{med} = \frac{\sin\theta_1}{\sin\theta_2}$$

حيث أن  $\theta_1$  هي زاوية السقوط ,  $\theta_2$  زاوية الانحراف ,  $\eta_{med}$  معامل الانكسار للوسط

### قانون سنيل للانكسار ( Snells Law )

وضع العلم سنيل علاقة لايجاد معامل الانكسار في اي وسطين لايشترط ان يكون احدهما الهواء سمي قانون سنيل

$$\frac{\sin\theta_1}{\sin\theta_2} = \frac{\eta_2}{\eta_1} = \frac{V_1}{V_2}$$

حيث أن  $\theta_1$  هي زاوية السقوط ,  $\theta_2$  زاوية الانحراف ,  $\eta_1$  = معامل الانكسار الوسط الاول ،  
 $\eta_2$  = معامل انكسار الوسط الثاني  $V_1$  ،  $V_2$  سرعتا الاشعاع في الوسط الاول والثاني على التوالي  
تكون قيمة معامل الانكسار اكبر من الواحد الصحيح إذا كانت زاوية سقوطه تقع في وسط اقل  
كثافة مما هو للوسط المراد قياس معامل انكساره , ولكن الشائع ان القيمة اكبر من الواحد الصحيح  
لان الحزمة الاشعاعية تسير من الهواء الى وسط اكثر كثافة .

**شعاع خط الصوديوم<sup>20</sup>  $\eta_D$  :** اعتمد شعاع خط الصوديوم كرمز لمعامل الانكسار المتفق عليه  
ويقصد به ان قيمة معامل الانكسار  $\eta$  قيست بدرجة حرارة عشرين مئوي باستخدام خط مصباح  
الصوديوم عند الطول الموجي 589.3nm

تتغير قيمة معامل الانكسار بتغير: الضغط و درجة الحرارة: وذلك لتغير عدد الجزيئات التي  
تعرض طريق الاشعة.

لذلك من الضروري ايجاد قيمة لمعامل الانكسار لالتغير بتغير الضغط ودرجة الحرارة سمي قانون  
الانكسار النوعي.

## قانون الانكسار النوعي Specific refraction

ويسمى أيضاً (قانون لورنتز- لورنز - Lorenz)

$$r_D = \frac{\eta^2 - 1}{\eta^2 + 2} \cdot \frac{1}{\rho}$$

حيث أن  $r_D$  الانكسار النوعي ووحدته  $\text{cm}^3/\text{g}$   
 $\rho =$  الكثافة وحداتها  $\text{g}/\text{cm}^3$  علماً الكثافة =  $\frac{\text{الكتلة g}}{\text{الحجم cm}^3}$ ,  $\eta$  معامل الانكسار

الانكسار المولي  $M r_D =$  الانكسار النوعي  $\times M$  (الوزن الجزيئي)

$$M r_D = \frac{\eta^2 - 1}{\eta^2 + 2} \cdot \frac{M \cdot \text{wt}}{\rho}$$

الانكسار المولي ووحدته  $\text{cm}^3/\text{mol}$ 

تمثل قيمة الانكسار المولي حاصل جمع الانكسار للذرات والمجاميع المكونة للجزيئة وهو قيمة فيزيائية مستقلة عن التغير في درجة الحرارة والضغط في حالتها السائل والغاز وهو خاصية تكوين واطافة للجزيئة.

استخدامات معامل الانكسار

- 1- تشخيص المواد
- 2- معرفة نقاوة المواد
- 3- تعيين تركيبها الجزيئي
- 4- تقدير الوزن الجزيئي
- 5- معرفة نسب مكونات مزيج متجانس من مادة معلومة

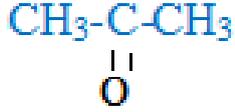
مثال :- إذا كان معامل انكسار الاسيتون يساوي 1.3591 وكثافته 0.791 غم/سم<sup>3</sup> عند درجة 20 مئوية فما الانكسار المولي له إذا كان وزنه الجزيئي 58.08 غم/مول وهل هذه التقية هي خاصية تكوينية واطافية ؟

$$M r_D = \frac{\eta^2 - 1}{\eta^2 + 2} \times \frac{M \cdot \text{wt}}{\rho}$$

$$M r_D = \frac{[(1.3591)^2 - 1]}{[(1.3591)^2 + 2]} \times \frac{58.08}{0.791}$$

$$= 16.17 \text{cm}^3 / \text{mole}$$

كذلك حساب الانكسار المولي للاستون من حاصل جمع قيم  $M_{rD}$  لمكوناته وهذه القيم تعطى من الجداول



$$M_{rD} = 3 \times C + 6 \times H + 1 \times O$$

$$M_{rD} = (3 \times 2.42) + (6 \times 1.1) + (1 \times 2.21)$$

$$= 16.07 \text{ cm}^3/\text{mole}$$

كذلك وجد ان تغير التردد او الطول الموجي يغير من قيمة معامل الانكسار وهذا يعني ان الضوء المحتوى على ترددات مختلفة ينعكس بزوايا مختلفة. ويعتبر مبدأ التغير في معامل الانكسار كدالة للطول الموجي الاساس في استخدام المواشير في تشتيت الشعاع.

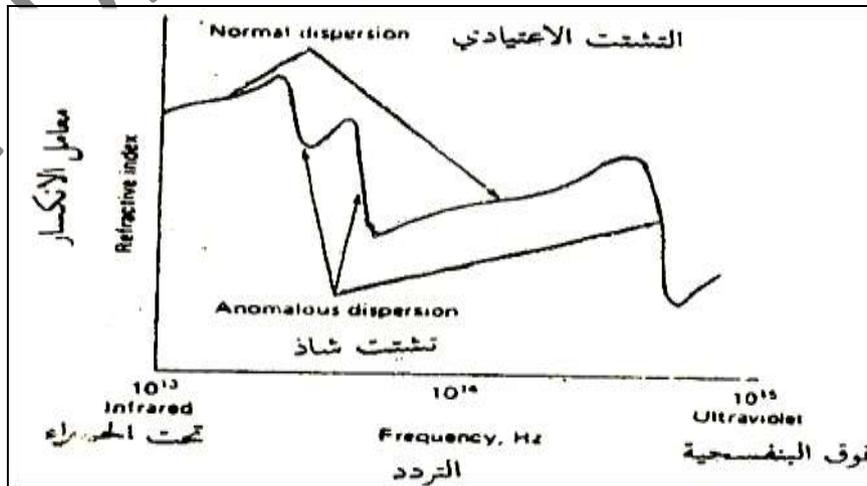
### التشتت Dispersion

يطلق على تغير معامل الانكسار بتغير التردد أو الطول الموجي بالتقزح أو التشتت واحيانا يسمى بالتشتت الانكساري. Refractive dispersion ويمكن ان يعرف التشتت نوعياً على انه الفصل الزاوي للاطوال الموجية المختلفة المكونة لحزمة الاشعاع.

### مناطق التشتت:

يوضح الشكل ان العلاقة بين معامل الانكسار والتردد غير بسيطة ونلاحظ وجود منطقتين للتشتت:

- 1- **مناطق التشتت الاعتيادي:** اذ يزداد معامل الانكسار في هذه المنطقة مع زيادة التردد او نقصان الطول الموجي.
- 2- **مناطق التشتت الشاذ:** تعود للترددات التي يحصل فيها تغير حاد في معامل الانكسار ويحدث انتقال دائم للطاقة من من الاشعة الى المادة.



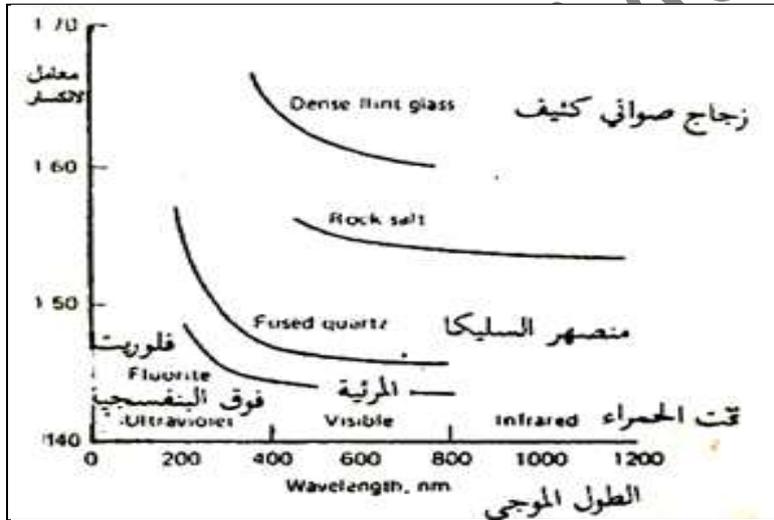
شكل يوضح المنحني النموذجي للتشتت

يتبين لنا من الشكل التالي ان هناك قيمة لكل مادة يظهر فيها ارتفاع حاد في معامل الانكسار وترتفع فيها قابلية المادة على امتصاص الاشعاع ونلاحظ انخفاض قيم معامل الانكسار عند الاطوال الموجية العالية.

وهذا يعني ان التغير في معامل الانكسار يكون كبيراً وعلى اعظمه قرب مناطق الامتصاص، في حين يكون على اصغره في مناطق النفاذ العالية. وتكمن اهمية هذا في اختيار الاجزاء البصرية للاجهزة والعدسات والمواشير.

مثلا يفضل استخدا الزجاج في المناطق المرئية لكنه يمتص بقوة عند الطول الموجي 350 نانومتر او اقل مما يجعله غير صالح للعمل في هذه المنطقة او دونها مثل منطقة الاشعة ما فوق البنفسجية.

علماً اي اي مادة تظهر تشتت اعتيادي ضمن مناطق الطول الموجي المطلوبة تكون ملائمة لصنع العدسات لكون معامل الانكسار فيها عالياً وثابت نسبياً والتشتت اللوني في ادنى حد ممكن، في حين تستخدم المواد ذات معامل الانكسار العالي والمعتمدة على التردد في صنع المواشير.



شكل يوضح التشتت لبعض المواد البصرية المهمة

### عدد ابي: Abbe Number

يعمل التشتت كصفة فيزيائية في تشخيص بعض المواد عن طريق حساب قيمة عدد ابي ( $V$ ) وكما في القانون الاتي:

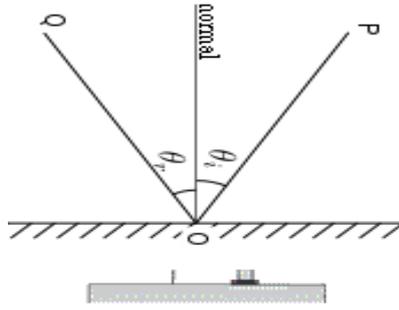
$$V = \frac{\eta_D - 1}{\eta_F - \eta_C}$$

حيث:  $\eta_C - \eta_F$

يمثلان معامل انكسار المادة عند خطي الهيدروجي ( $\lambda=4861 \text{ \AA}$ ), ( $\lambda=6563 \text{ \AA}$ )

Refraction of Radiationانعكاس الأشعة

عندما تعبر الأشعة السطح البيني من وسط أكثر كثافة الى سطح أقر أقل كثافة منه , فإنه زاوية الانكسار تكون اكبر من زاوية السقوط ونتيجة لثبات قيمة المقدار  $\frac{\sin\theta_1}{\sin\theta_2}$  فإن ازدياد قيمة زاوية السقوط يجب أن يتبعه ازدياد في قيمة زاوية الانكسار .



شكل يوضح انعكاس الاشعة

حينما تبلغ زاوية الانكسار  $90^0$  فإن الحزمة الإشعاعية لن تمر من الوسط الأول الأكثر كثافة الى الوسط الثاني الأقل كثافة وإنما سوف تسير على السطح الفاصل بين الوسطين وتسمى هذه الحزمة من الأشعة **بالأشعة الحرجة** (Critical rays), إما زاوية السقوط فتعرف **بالزاوية الحرجة** (Critical angle), ولا ينعكس الإشعاع إلا إذا كانت زاوية سقوطه أكبر من الزاوية الحرجة وبعكس ذلك فإنه سيمر خلال الوسط الثاني .

يتوقف جزء الأشعة المنعكس على الفرق في معاملي انكسار الوسطين ويعطى جزء الأشعة المنعكس بواسطة المعادلة الآتية :-

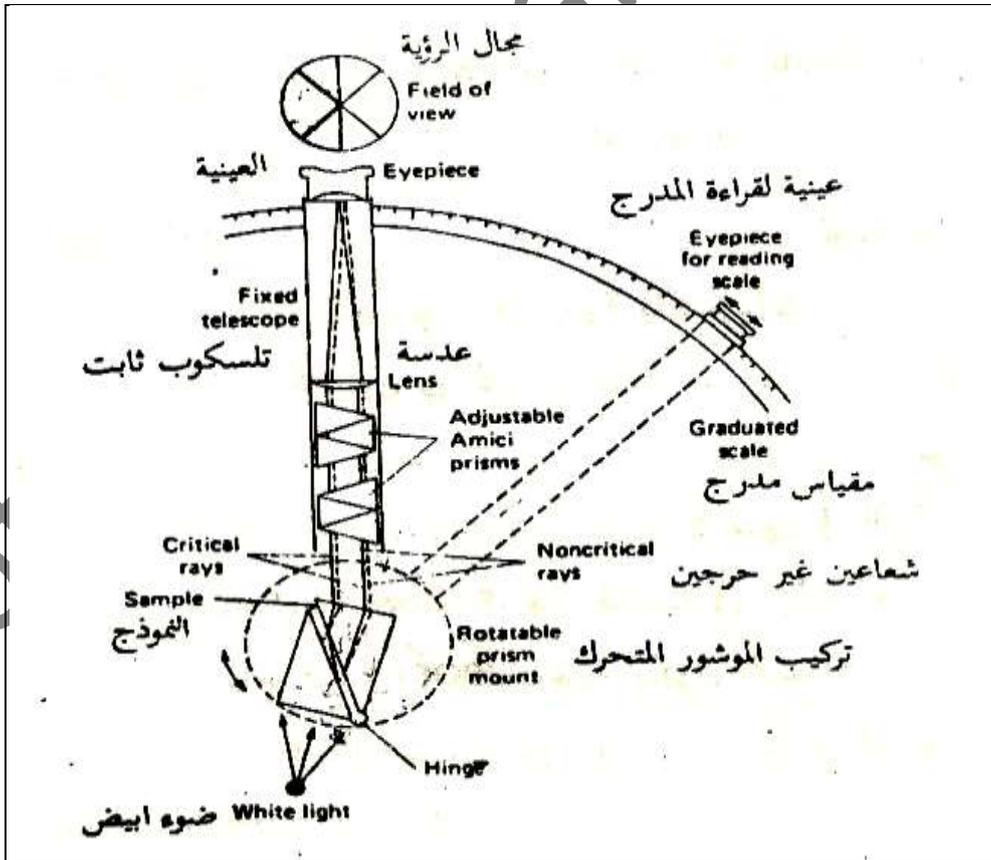
$$\frac{I_r}{I_0} = \frac{(\eta_2 - \eta_1)^2}{(\eta_2 + \eta_1)^2}$$

$I_0$  = شدة الإشعاع للوسط الاول،  $I_r$  = شدة الإشعاع للوسط الثاني  
 $\eta_1$  = معامل انكسار الوسط الاول،  $\eta_2$  = معامل انكسار الوسط الثاني

اجهزة قياس معامل الانكسار- مقياس ابي للانكسار

يعتبر مقياس ابي للانكسار (Abbe Refractometer) اكثر الازهة شيوعاً ويعتمد على عمله على قياس الزاوية الحرجة التي تم التطرق اليها سابقاً.  
 نضع عدة قطرات من الأنموذج بين الموشورين العلوي والسفلي حيث يرتكز الموشور العلوي على مسند يرتبط بذراع الخاص جانبي يسمح بدورانه. هذا ويجب تنظيف الموشور باستمرار قبل

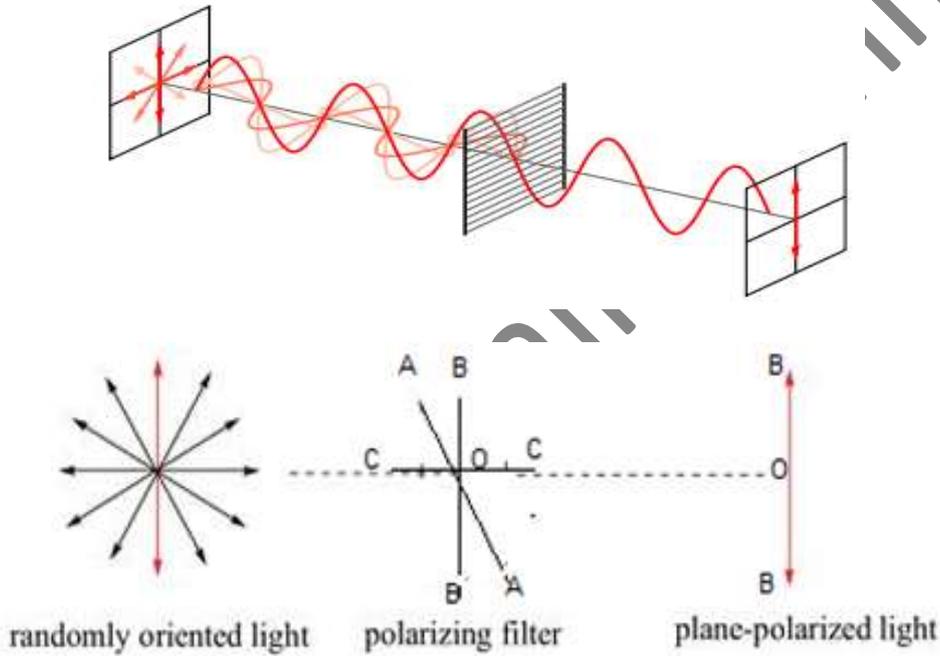
وبعد وضع الأنموذج حيث ينعكس الضوء على الموشور السفلي الذي يكون خشن عادة ويصبح هذا السطح (سطح الموشور السفلي) مصدرا لعدد من الإشعاعات التي تمر من خلال الأنموذج. وتتكسر الأشعة عند السطح البيني بين النموذج ووجه الموشور العلوي الأملس. وتجمع الأشعة الزوايا الحرجة المتفرقة عن طريق موشور يسمى اوميكا. علماً ان العدسة العينية تحتوي على شعرتين متقاطعتين يتم من خلالهما تحديد معامل الانكسار.



شكل يبين مقياس ابي للانكسار

استقطاب الضوء والفعالية البصرية

كما نعلم ان اي حزمة ضوئية تحتوي على موجات كهرومغناطيسية وبأتجاهات عشوائية اذ يمكن للمتجه الكهربائي AOA التحلل الى مستويين او مركبتين متعامدين هما BOB و COC في اتجاه محاور x و y وكما مبين في الشكل الاتي. ان المادة المستقطبة او المستقطب (Polarizer) لها القابلية في ازالة احدى مركبات التذبذب ويكون الاشعاع المتبقي بمستوى تذبذب او اهتزاز واحد ويسمى في هذه الحالة، اشعاع مستقطب في المستوى المستقطب (plane-polarize). الأشعة المستقطبة هي الأشعة التي تحدث تذبذباتها في مستوى واحد من هذه المستويات، ويطلق على المستوى الذي تحدث فيه هذه التذبذبات بأسم مستوى التذبذب , اما المستوى العمودي على مستوى التذبذب يسمى مستوى الاستقطاب



محصلات الاهتزاز للأشعة الكهرومغناطيسية الاعتيادية والمستقطبة في المستوى

أن العديد من البلورات الطبيعية لها القدرة على إنتاج ضوء مستقطب، الا أنه من الأنسب الحصول على مواد الاستقطاب (Polaroid) المتوفرة تجارياً **كموشور نيكول**. اما عند وضع مستقطب ثان (يسمى بالمحلل (Analizer) في طريق الإشعاع المستقطب فإنه سيسمح للضوء بالمرور في حالة كونه مواز لمحور المستقطب ولكن عند تدوير المحلل بزاوية 90° وجعل محوره متعامداً مع محور المستقطب فسوف يقلل قوة الإشعاع المستقطب الى الصفر ويمنع مروره .

**الاستقطاب له أهمية كبيرة في الكيمياء** لأن بعض البلورات والسوائل التي ليس لها مركز تماثل او مستوى تماثل (Asymmetric) بإمكانها تدوير مستوى الضوء المستقطب الذي يمر فيها حيث يعاني دورانا إما الى اليمين (اتجاه حركة عقارب الساعة) ويدعى ميامين (+)(Dextrorotatory)

وأما الى اليسار ويدعى مياسر(-) (Levorotatory) وهذه الظاهرة تدعى **بالفعالية البصرية** (Optical Activity) للمادة .

اذن تعرف المادة الفعالة البصرية :-هي تلك المادة التي تدور الضوء المستقطب الذي يمر خلالها ويخرج متذبذبا في مستوى مختل ويعاني دورانا اما لليمين (+) او للييسار (-) .

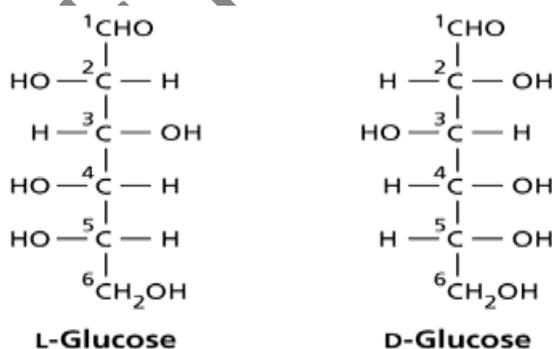
### تصنيف المواد والمحاليل اعتمادا على سلوكها اتجاه الضوء المستقطب الى صنفين:-

(أولاً) المواد القادرة على تدوير مستوى الضوء المستقطب و تسمى المواد الفعالة بصريا

(ثانياً) المواد التي ليس لها القابلية على تدوير مستوى الضوء المستقطب و تسمى المواد الغير فعالة بصريا.

### أن المواد الفعالة بصريا تشمل نوعين أساسيين من الفصائل

- 1- مركبات يلورية تفقد فعاليتها البصرية عندما تتحطم شبكية بلورتها بالإذابة او الانصهار أو التحول الى غاز مثل الكوارتز و كلورات الصوديوم  $\text{NaClO}_3$  و بعض الرواسب المتبلورة مثل كلوريد الرصاص  $\text{PbCl}_2$  و  $\text{TiAuCl}_4$  .
- 2- المركبات التي تعزى فعاليتها البصرية الى عدم التماثل في تركيبها الجزيئي والتي تحافظ على هذه الفعالية كأن تكون في محلول أو في الحالة الغازية, وعدم التماثل يعود الى وجود ذرة كربون تتصل باربع مجاميع مختلفة احدهما مرآة للأخرى مثل الكلوكوز والسكروز والمورفين .



يعتمد مقدار دوران الضوء المستقطب لأي مركب على .

- 1- نوع وتركيز الجزيئات الموجودة في العينة
- 2- المسافة التي يقطعها الاشعاع عبر العينة (طول الوعاء)
- 3- الطول الموجي للضوء المستقطب
- 4- درجة الحرارة
- 5- طبيعة المذيب

عمليا يستخدم أشعاع الصوديوم D- عند الطول الموجي 589.3nm لتحديد زاوية الدوران.

الدوران النوعي Specific rotation

هو خاصية مميزة للمادة الفعالة بصريا : ويعرف بأنه عدد الدرجات الملحوظة المسببة عن مرور أشعاع مستقطب مسافة 1 دسم خلال مادة فعالة بصريا تركيزها 1غم/سم<sup>3</sup> عند درجة حرارة وطول موجي معينين . ويمكن حساب الدوران النوعي من المعادلة الآتية :-

$$[\alpha]_{\lambda}^{t_0} = \frac{100\alpha}{L \times C}$$

حيث  $[\alpha]_{\lambda}^{t_0}$  قيمة الدوران النوعي للمادة عند درجة حرارة  $t_0$  باستخدام أشعاع مستقطب بطول موجي مقداره  $\lambda$  ،  $\alpha$  عدد الدرجات المقاسة تجريبيا للدوران الذي عاناه الأشعاع ،  $L$  طول المسار الذي قطعه الأشعاع خلال العينة مقدر بالديسيمترات ،  $C$  تركيز العينة في المحلول مقدره بالغرامات لكل 100سم<sup>3</sup> (g/cm<sup>3</sup>).

ولحساب قيمة الدوران النوعي للسوائل النقية يستعاض عن التركيز بالكثافة (d) (غم /سم<sup>3</sup>) ويعبر عنه بالمعادلة

$$[\alpha]_{\lambda}^{t_0} = \frac{\alpha}{L \times d}$$

وهناك قانون اخر يستخدم فيه الوزن الجزيئي للمادة الفعالة بصريا يسمى الدوران الجزيئي:

الدوران الجزيئي Molecular rotation

$$[M]_{\lambda}^{t_0} = \frac{[\alpha]_{\lambda}^{t_0} \times M}{100}$$

$[M]_{\lambda}^{t_0}$  هو الدوران الجزيئي ،  $M$  الوزن الجزيئي للمادة الفعالة بصريا

أن الدوران النوعي يعتمد على :-

- 1- درجة الحرارة ويكون تأثيرها خطياً ولكن معامل درجة الحرارة يختلف بشكل واسع من مادة الى اخرى
- 3- الطول الموجي
- 4- طبيعة المادة المراد دراستها
- 5- طبيعة المذيب المستخدم

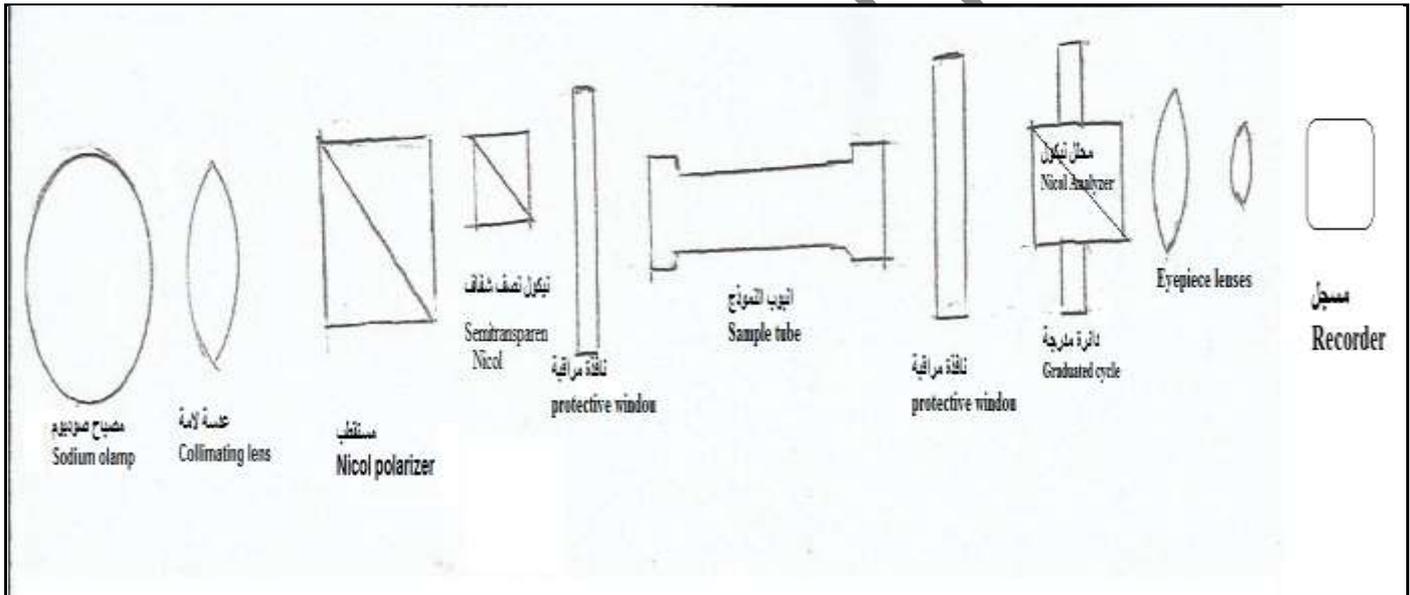
أما زاوية الدوران فتعتمد على :-

- 1- نوعية وتركيز الجزيئات التي يحتويها الوسط
- 2- المسافة التي يقطعها الإشعاع المار خلال الأنموذج
- 3- الطول الموجي
- 6- طبيعة المذيب
- 7- درجة احرارة

**المقطاب (Polarimeter):** تتم دراسة قياس الاستقطاب بواسطة جهاز يعرف بالمقطاب

### اجزاء المقطاب اليدوي:

- 1- مصدر أشعة أحادي اللون، مثل مصباح بخار الصوديوم مع مرشح لإزالة الخطوط غير مرغوب فيها
- 2- عدسة لامة، لجعل الأشعة متوازية .
- 4- مستقطب، يعمل على إنتاج ضوء مستقطب المستوي مثل موشر نيكول .
- 5- موشر نيكول صغير، فائدته لتمكين الفاحص من الوصول الى قراءة الأنموذج عن طريق مقارنة شدة الإشعاع قبل وبعد مروره على الأنموذج .
- 6- أنبوب زجاجي، لوضع الأنموذج بطول 2 دسم, 1دسم, 0.5 دسم .
- 6- محلل، فائدته متابعة الضوء المستقطب.
- 7- عدسات عينية، وتدرج لقياس زاوية الدوران
- 8- مسجل او خلية ضوئية تربط مع الجهاز لغرض القراءة.



### شكل يبين مخطط لجهاز قياس الاستقطاب

إذا احتوى المركب على ذرة كربون أو أكثر غير متناظرة Asymmetric فالمركب يكون فعلا بصريا Optically active كما هو الحال في السكريات الأحادية والأحماض الأمينية . وعليه فعندما تمر حزمة ضوء مستقطب من جهاز مقياس الاستقطاب (Polarimeter المقطاب) على المحلول فإن شعاع الضوء المستقطب إما يدور يمينا فيكون المركب أيمن الدوران (مادة يمينية الاستدارة) ويرمز له (+) أو Dextrorotory (D) أو يدور يسار فيكون المركب أيسر الدوران او (مادة يسارية الاستدارة) و يرمز له (-) أو Levorotatory (L) .

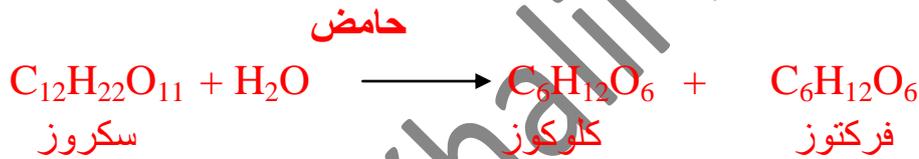
## تطبيقات أو استخدامات قياس الاستقطاب

### أولاً: التحليل النوعي أو الوصفي:

يمثل الدوران النوعي لمركب نقي تحت ظروف معينة ثابتاً فيزيائياً مفيداً لأغراض التشخيص النوعي (الوصفي) بنفس أهمية الثوابت الأخرى مثل معامل الانكسار أو نقطة الانصهار والغليان كما تعتبر الفعالية البصرية صفة لعدد محدود من المواد الموجودة في الطبيعة مثل الكربوهيدرات والحموض الأمينية، لذا تعتبر الاستقطابية أداة مهمة وثمينة لتشخيص تلك المركبات.

### ثانياً: التحليل الكمي :

يمكن استخدام قياس الاستقطاب للتحليل الكمي للمركبات الفعالة بصرياً حيث ترسم مخططات منحنيات المعايرة لربط الدوران مع التركيز وتستخدم غالباً في صناعة السكر. فعندما يكون المركب الفعال بصرياً الوحيد المتواجد في النموذج هو السكروز يتم تعيين تركيزه بتحليل استقطابي للمحلول المائي إذ يتناسب التركيز طردياً مع زاوية الدوران المقاسة. وفي حالة وجود مواد أخرى تكون العملية أعقد إذ يحلل السكر مائياً بوسط حامضي، وحسب المعادلة الآتية:



$$[\alpha]_D^{20} = \quad + 66.5 \qquad + 52.7^\circ \qquad - 92.4^\circ$$

إن التفاعل الآتي يسمى الانقلاب (Inversion) والمزيج الناتج من التفاعل يسمى بالسكر المنقلب (Invert sugar) وبعد عملية التحويل يتغير الدوران النوعي من (+66.5) إلى (-19.8) وهذا يقابل المعل المولاري للمزيج وبعد قياس زاوية الدوران قبل وبعد التحويل يمكن حساب كمية السكروز الموجودة من العلاقة الآتية.

$$C = \frac{\alpha - \alpha^-}{1.9175 - 0.006 t}$$

حيث C = تركيز التركيز مقدر غم/ 100 مل (g/100mL)

$\alpha$  = زاوية الدوران قبل التحول

$\alpha^-$  = زاوية الدوران بعد التحول

t = درجة الحرارة

ثالثاً: تعيين التركيب الجزيئي عن طريق متابعة الدوران النوعي المصاحب لتحويلات الكيميائية.  
رابعاً: دراسة حركية التفاعلات الكيميائية.

### امتصاص الإشعاع: (Absorption of Radiation)

يقصد بالامتصاص بأنه إزالة ترددات معينة من الإشعاع الكهرومغناطيسي عند نفاذه من خلال طبقة شفافة من مادة صلبة أو سائلة أو غازية .  
يعبر عن طاقة الفوتونات والتي تكون بشكل كوانتات (Quanta) والتي يعبر عنها وفقاً لمعادلة بلانك:

$$E = h\nu$$

طاقة الفوتون المنبعث أو الممتص  $E =$  ، التردد  $\nu =$  ، الطول الموجي  $\lambda =$   
**اقترحت النظرية الكوانتومية:** انه إذا حصل اصطدام الفوتون بالمادة (ذرة أو أيون أو جزيئة) فهناك احتمال انتقال الطاقة الى المادة بعملية غير متواصلة أي أن المادة اما تمتص طاقة الفوتون كاملة او لا تمتصها وفي حالة امتصاص المادة للطاقة سوف تنتقل من مستوى طاقة أوطأ الى مستوى طاقة أعلى وتحدث حالة الإثارة.

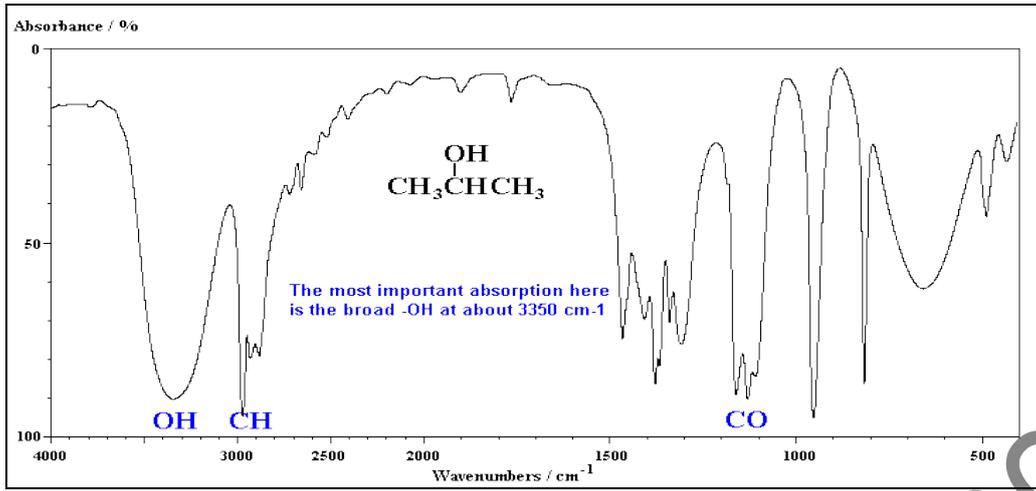


$M$  تمثل المادة في حالة الهمود ،  $M^*$  تمثل المادة في حالة الاثارة

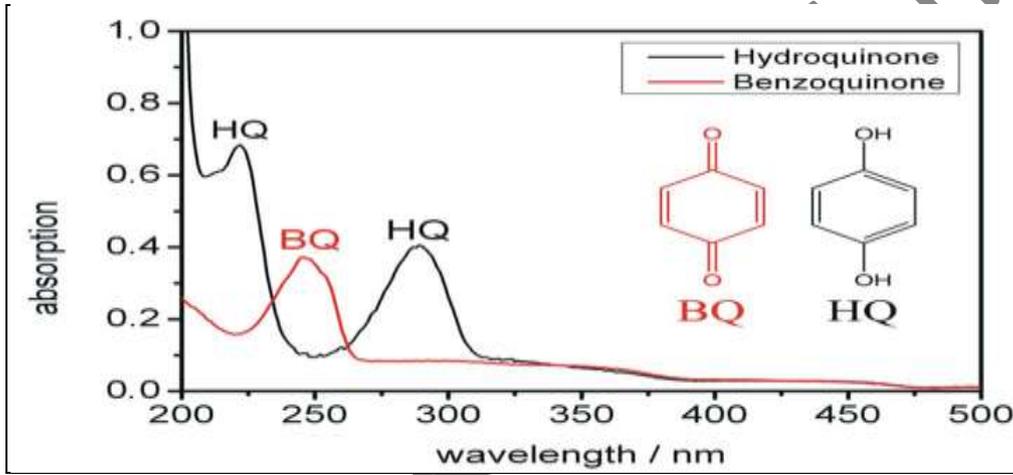
ان حصول امتصاص الاشعة يتطلب ان تكون طاقة الفوتونات  $E$  مساوية تماماً للطاقة اللازمة للانتقالات المسموحة بين مستويات الطاقة للمادة وبعبءه لا يحدث اي امتصاص. وبسبب اختلاف المواد في تفاصيل مستويات طلقها فهي لا تقبل الطاقة الاشعاعية الى كميات محدودة ومميزة خاصة بذات كل مها لاثارتها من مستوى طاقى الى اخر مم يجعل المواد المختلفة تظهر قابيلة امتصاص مختلفة، وهذا يجعل ترددات الاشعة الممتصة لكل مادة هي اداة تحليلية جيدة لها.

### طيف الامتصاص (ABSORPTION SPECTRUM):

هو رسم العلاقة بين مقدار الامتصاص (قياس النقصان في طاقة الإشعاع المار) كدالة لتردد الإشعاع أو طول موجته أو عدد موجته. وكما في الشكلين التاليين.



شكل يوضح طيف امتصاص 2- البروبانول في منطقة ماتحت الحمراء



شكل يوضح طيف امتصاص هيدروكينون وبنزوكينون في منطقة مافوق البنفسجية

**تعتمد أطيف الامتصاص على**

- 1- الحالة الفيزيائية للمادة
- 2- طبيعة الفصائل الممتصة للإشعاع
- 3- الوسط الذي توجد فيه

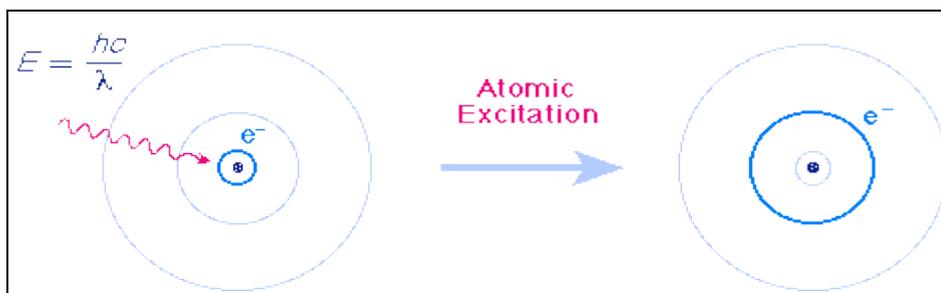
يوجد نوعين من الامتصاص هما:

**2- الامتصاص الذري ( Atomic Absorption ):**

يحدث هذا النوع من الامتصاص من قبل الدقائق أحادية الذرة مثل أبخرة الزئبق وعنصر الصوديوم .

ويتميز هذا النوع من الامتصاص بما يأتي:

- 1- ان اطيف امتصاصه بسيطة بسبب محدودية حالات الطاقة
- 2- تحدث الاثارة عند ارتفاع الكترون واحد او اكثر الى مستوى طاقة اعلى في الذرة



3- لا وجود لاثارة اهتزازية او دورانية لهذا النوع من الدقائق ( الكترونية فقط)

4- اذا استعمل مصدر ذي طاقة عالية فان عدداً من الالكترورنات اضافة الى الكترون التكافؤ الخارجي يمكن ان تثار وبدرجات مختلفة.

5- اذا استخدم مصدر ذو طاقة قصوى كما في الاشعة السينية فإنه سوف ينفصال الكترون داخلي من الذرة

فلو اخذنا مستويات الطاقة للدقائق الأحادية الذرة لذرة الصوديوم مثلا عندما يثار الإلكترون من  $3S \rightarrow 3P$  ( $1S^2 2S^2 2P^6 3S^1$ ) وعند رجوعه فإنه يبعث طاقة وفي حالة الصوديوم يكون الإشعاع هو اللون الأصفر الخاص بذرّة الصوديوم أي يرتفع الإلكترون الى مستوى طاقة أعلى واحد ثم يعود الى المستوى الطاقى الاستقرارى (المستوى الأصلي) وتعرف هذه الحالة التي يرتفع فيها الإلكترون الخارجي الى المستوى الطاقة الذي يليه مباشرة ثم يعود الى مستواه الأصلي بالامتصاص الرنيني والانبعث وهذه تمثل أساس التقنية التي تستخدم في الامتصاص الذري. وقد يرتفع إلكترون التكافؤ الى  $4P$  أو  $5P$  إذا أعطي طاقة أكثر من طاقة الرنين وفي هذه الحالة سوف لن يعود الإلكترون الى مكانه السابق بخطوة واحدة .

\* وفي حالة استعمال مصدر ذي طاقة عالية فان عدداً من الالكترورنات اضافة الى الكترون التكافؤ الخارجي يمكن ان تثار وبدرجات مختلفة وتكون الاشعة الناتجة **1- تحتوي على اطوال موجية عديدة 2- قصيرة 3- متميزة** والتي يكون اغلبها ضمن حدود المناطق البنفسجية والمرئية وتعتمد عليها مطافية الانبعث (Emission Spectroscopy).

\* وفي حالة استخدام مصدر ذو طاقة قصوى كما في الاشعة السينية فإنه سوف ينفصال الكترون داخلي من الذرة وفي هذه الحالة يهبط الكترون من المدارات العليا ليأخذ مكانه وبسبب تغير الطاقة العائد لانتقال الالكترون في المدار الداخلي هو اكبر بكثير منه في المدار الخارجي سوف تتبعث فوتونات ذات تردد اكبر اي طول موجي اقل وهي اكثر تعقيداً من الحالتين السابقتين.

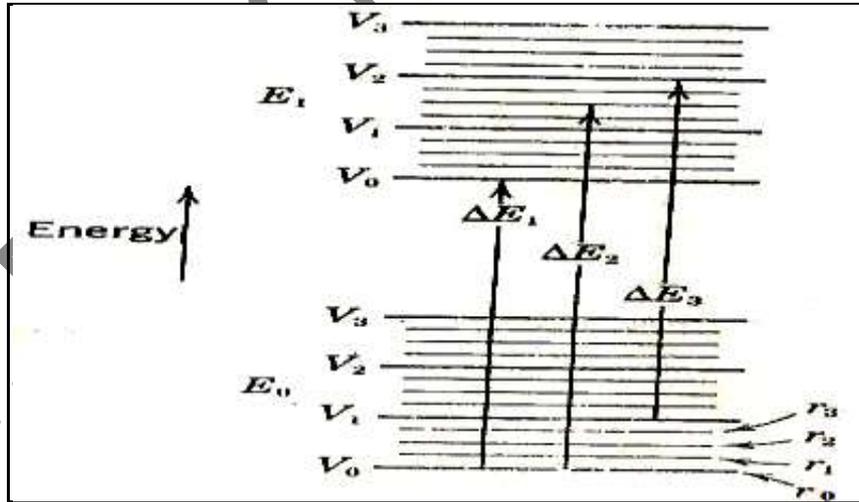
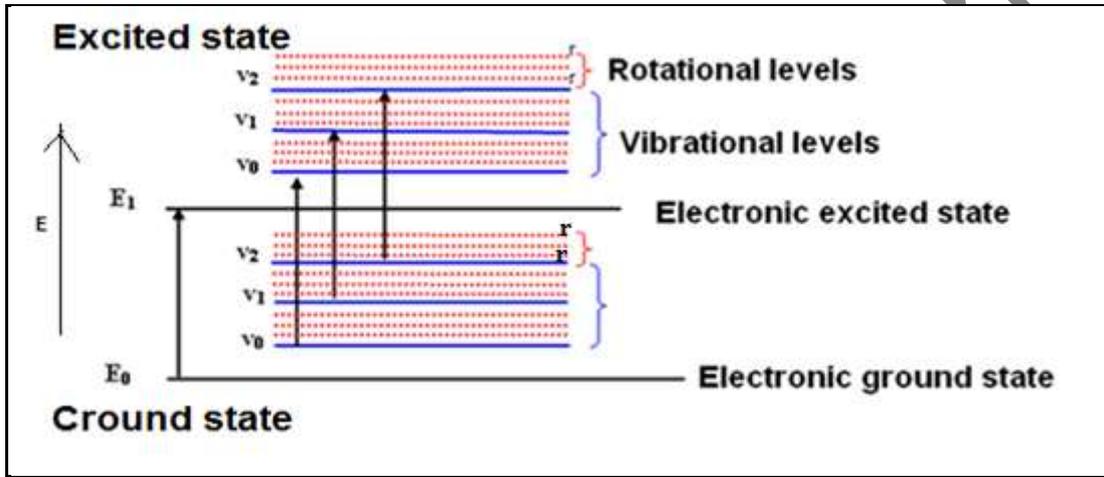
## 2- الامتصاص الجزيئي ( Molecular Absorption ):

الامتصاص الجزيئي هو عملية امتصاص الاشعاع بواسطة الجزيئات متعددة الذرات ويمتاز بأنه اكثر تعقيداً من الامتصاص الذري وذلك لان عدد حالات الطاقة تزداد زيادة كبيرة جدا وتلاحظ فه انتقالات الكترونية وتذبذبية واهتزازية وذلك حسب مصدر الاثارة.

تقسم مستويات الطاقة في الجزيئة الى ثلاث مستويات:

- 1- **المستويات الالكترونية (Electronic levels E)** :  $E_1, E_0$  وان الانتقال بين مستوياتها تحتاج الى طاقة عالية لا يوفرها سوى أشعاع مناطق ما فوق البنفسجية والمرئية
- 2- **المستويات التذبذبية (Vibrational Levels V)** :  $v_2, v_1, v_0$  --- وان الانتقالات بين مستوياتها (ضمن نفس المستوى الالكتروني طبعا ) توفرها طاقة المنطقة ما تحت الحمراء القريبة والمتوسطة
- 3- **المستويات الدورانية (Rotational Levels)** :  $r_2, r_1, r_0$  --- وان طاقة الانتقال بين مستوياتها فتوفرها طاقة منطقتي ما تحت الحمراء البعيدة والموجات المايكروية .

والشكل الاتي يوضح هذه المستويات:



شكل يبين مخطط لمستويات الطاقة الالكترونية والتذبذبية والدورانية في الجزيئة

يتميز الامتصاص الجزيئي للأشعة الكهرومغناطيسية بالتعقيد عن الامتصاص الذري في حالة الذرة المنفردة ، وقد وجد أن فرق الطاقة بين المستويات الألكترونية الجزيئية (EL) أكبر بكثير مما بين مستويات التذبذب Electronic Levels Molecular أكبر بكثير مما بين مستويات التذبذب Molecular Vibrational Levels (VL) وكذلك فرق الطاقة بين مستويات

## Molecular Rotational Levels التذبذب أكبر بكثير مما بين مستويات الدوران الجزيئي (RL)

$$\Delta E_{EL} > \Delta E_{VL} \gg \Delta E_{RL}$$

وهكذا فان كل انتقال أليكتروني في الجزيء يواكبه أو يحدث معه في نفس الوقت superimposed تغيرات تذبذبية ودورانية وبذلك يتضمن التغير الفوتونات الممكن امتصاصها.

$$E_{Total} = E_{Elec.} + E_{Vib.} + E_{rot.}$$

ان الطاقة اللازمة للانتقال الالكتروني عالية لا يوفرها الا اشعاع مناطق ما فوق البنفسجية والمرئية. اما الانتقالات بين المستويات التذبذبية (ضمن نفس المستوى الالكتروني) فتكون في منطقة ماتحت الاحمرء القريبة والوسطى. في حين تكون الانتقالات بين المستويات الدورانية توفرها طاقة منطقة ماتحت الحمراء البعيدة و الموجات المايكروية.

نلاحظ انه في حالة المواد الصلبة والسائلة فقد تنعدم التغيرات الدورانية أو تنتشر حول مستويات التذبذب وبذلك فانه في حالة المواد الصلبة والسائلة تحدث تغيرات التذبذب فقط وعند طاقة معينة مؤدية الى narrow absorption bands أي طيف امتصاص محدد ضيق وهذا النوع من الامتصاصات أو طيف الامتصاصات يظهر في نطاق الأشعة تحت الحمراء القريبة والوسطى . وبصور عامة تختلف المواد في تفاصيل مستويات طاقتها لذلك فانه تظهر اطياف امتصاص جزيئية مختلفة في مناطق ما فوق البنفسجية والمرئية وماتحت الحمراء، لذا فان كل منطقة لها استخدامات مهمة في الدراسات التحليلية. ومن الناحية الوصفية والكمية.

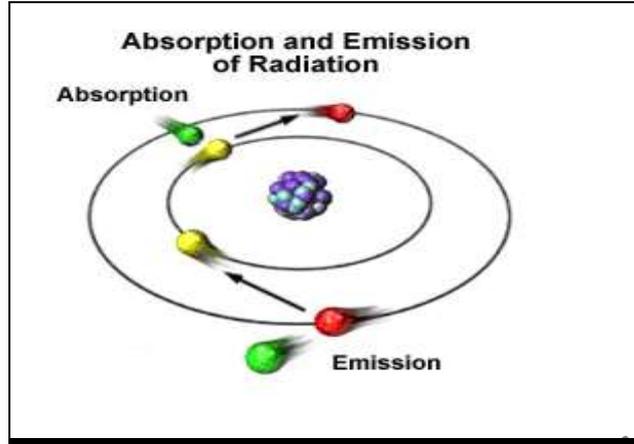
### انبعاث الإشعاع Emission of Radiation

**الامتصاص** هو عملية انتقال الطاقة من الاشعاع الى المادة عند مفاعلة الإشعاع الكهرومغناطيسي مع تلك المادة. اما العملية المعاكسة للامتصاص تسمى الانبعاث (**Emission**). ويمكن تعريفه بأنه العملية التي يتحول فيها جزء من الطاقة الداخلية للمادة المثارة الى طاقة مشعة تسمى **بالانبعاث**، تتألف أطياف الانبعاث الذرية من خطوط حادة وقليلة نسبيا عند أطوال موجية مميزة للعنصر تسمى **بالاطياف الخطية (Line Spectra)** عندما تكون الاصناف منفصلة تماما الواحد عن الآخر كما في الحالة الغازية، اما اطياف الانبعاث للمواد الصلبة والسوائل تظهر وكأنها مستمرة بسبب العدد الكبير من الاطوال الموجية المقاربة.

### كيف تحدث عملية الانبعاث

تحدث هذه العملية عند الاثارة الابتدائية للمادة بفعل مصادر طاقة متنوعة مثل القوس والشرارة الكهربائية أو القصف بالاكترونات أو انواع اللهب المختلفة أو امتصاص الاشعة السينية. حيث نحتاج الى مصدر ذو طاقة عالي لكسر الاواصر بحيث يلاحظ اطياف انبعاثاتها الذرية وبعد

عودتها الى مستوى ذو طاقة اقل او مستوى الحالة الهامدة (المستقرة) لذا ينبعث عدد من الاطوال الموجية ذات الكاثفة العالية كنتاج للعودة الى الحالة الهامدة. وكما في الشكل الاتي:



### التفلور والتفسفر **Fluorescence and Phosphorescence**

تسمى ايضاً ظاهرة الاضاءة (Luminescence phenomena) في بعض الحالات تثار الجزيئات لمستويات تذبذبية عالية ضمن المستويات الالكترونية المثارة ولفترة قصيرة جداً تتراوح بين (  $10^{-9}$  –  $10^{-7}$  ) ثانية وعندما تفقد قسماً من طاقتها المنتصة بسبب عمليات الاسترخاء (Relaxation Processes) التي تسمح للذرات او الجزيئات بالعودة الى الحال الهامدة او المستقرة.

#### ان استرخاء الدقائق المثارة يكون بنوعين:

الاول: **استرخاء غير مشع**: ويعني فقدان الطاقة بسبب سلة من الخطوات وتتحول فيها طاقة الاثارة الى طاقة حركية عن طريق التصادم مع جزيئات اخرى وينتج عنه زيادة في درجة الحرارة.

الثاني **استرخاء مشع**: يصاحبه انبعاث اشعاع عند عودة الدقائق المثارة الى الحالة الهامدة او المستقرة.

ان مخطط مستويات الطاقة للجزيئات اكثر تعقيداً مما ذكر سابقاً في مخطط مستويات الطاقة، فالجزيئية في الحالة المنفردة (Single State) تكون جميع الالكترونات مزدوجة اليرم وهذا حال معظم الجزيئات في الحالة الهامدة او المستقرة. وعندما تون الجزيئية في الحالة الثلاثية (Triplet State) اي تحوي الالكترونين بيرم غير مزدوج تكون طاقتها اقل من الحالة المنفردة.

#### من الممكن ان تعود الدقائق المثارة من خلال احدى الطرق الآتية:

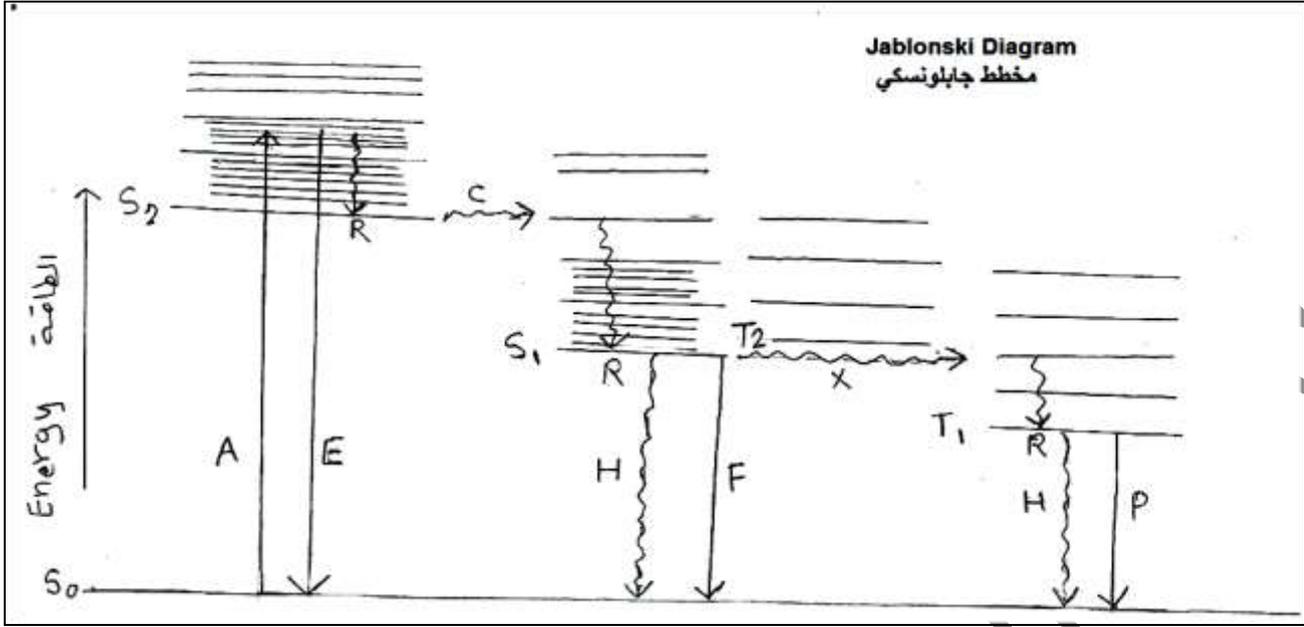
1- ربما تعود الذرة المثارة الى حالة السكون كما في السهم E مع انبعاث فوتون له نفس طاقة فوتون الامتصاص الذي سبب اثارة الذرات وتدعى هذه العملية **التفلور الرنيني (Resonance Fluorescence)** وهي اساس التقنية المستخدمة في التفلور الذري. ان حصول هذه العملية غالباً عندما تكون الدقائق في الحالة الغازية أو تحت ضغط واطئ.

2- يمكن للجزيئة ان تفقد طاقة الاثارة التذبذبية ضمن المستوى للحالة  $S_2$  بسبب التصادمات وتعود الى اوطأ حالة للمستوى  $S_1$  بعملية الاسترخاء التذبذبي كما في السهم R أو قد تعود الذرات المثارة من الحالة  $S_2 \leftarrow S_1$  بعملية تسمى **التحول الداخلي (Internal Conversion)** اي السهم C ، بعدئذ تفقد الجزيئة طاقتها بسرعة بسبب تصادمات اخرى كما في السهم R , وتعود الى اوطأ حالة للمستوى  $S_1$  (الحالة الهامدة) اذ من الممكن حدوث احدى الحالات الاتية: قد يحدث استرخاء غير مشع وتتحول طاقة الشعاع الممتص المتبقية الى حرارة و كما في السهم H. وقد تحدث عملية الاسترخاء التذبذبي حيث تعود مباشرة من  $S_1$  الى الحالة  $S_0$  (الحالة الهامدة) و كما في السهم F وتسمى هذه الحالة **بالتفلور الاعتيادي** الذي يكون تردده اقل من تردد الاشعاع الممتص او تردد التفلور الرنيني.

هذا وتوفر قياسات التفلور طريقة جيدة للتعرف على كثير من الانظمة الجزيئية فالكثير من المركبات العضوية وبعض المركبات اللاعضوية تتفلور في المنطقة المرئية عندما تثار باشعاع الاشعة ما فوق البنفسجية كذلك يكون التفلور مهماً في انتاج اشعة سينية ذات طاقة واطئة من اثارة اشعة سينية ذات طاقة اعلى.

3- قد تتحول الجزيئة من الحالة المنفردة الى الحالة الثلاثية المناظرة ( $T_1 \leftarrow S_1$ ) وتدعى هذه اظاهرة **العبور داخل المنظومة (Intersystem Crossing)** والتي نلاحظها في السهم X حيث يتم فك ازدواج الالكترنين وترك الجزيئة في مستوى مثار  $T_2$  ولاتلبث ان تعاني استرخاء تذبذبي R لتصبح الحالة  $T_1$  ومن الممكن ان تعود بعض الدقائق من الحالة  $T_1$  الى  $S_0$  عن طريق انبعاث فوتونات ( السهم P ) تدعى هذه **العملية الاخيرة التفسفر (Phosphorescence)**. وهي ظاهرة مرادفة للتفلور وتختلف عن التفلور بتأخر انبعاث الطاقة الممتصة بحيث ان معدل انبعاث الفسفرة يكون بين  $(10^2 - 10^{-2})$  ثانية عد امتصاص الاشعة وان قياسه اقل استعمالاً مقارنة بظاهرة التفلور. ومن الممكن حدوث استرخاء غير مشع وتتحول طاقة الشعاع الممتص المتبقية الى حرارة و كما في السهم H

الشكل التالي يوضح كيفية عودة الدقائق المثارة بأستخدام الشكل التالي والمسمى (مخطط جابلونسكي (Jablonski diagram)



شكل يبين رسم مستوى الطاقة التخطيطي للحالتين المنفردة والثلاثية لجزيئة تبين ظاهرتي التفلور والتفسفر

1- السهم A يمثل حالة انتقال الالكترونات من المستوى الأدنى  $S_0$  (الحالة المستقرة) الى المستوى الأعلى  $S_2$  (الحالة المثارة).

2- السهم E يمثل ظاهرة التفلور الرنيني (Resonance Fluorescence)

3- السهم R يمثل عمليات الاسترخاء (Relaxation Processes)

4- السهم C يمثل انتقال يسمى بالتحول الداخلي (Internal Conversion)

5- السهم H يمثل حالة تحول طاقة الاشعاع الممتص المتبقية الى حرارة.

6- السهم F يمثل ظاهرة التفلور الاعتيادي (Fluorescence Normal)

7- السهم X يمثل ظاهرة العبور داخل المنظومة (Intersystem Crossing).

8- السهم P يمثل ظاهرة التفسفر (Phosphorescence)

سؤال ما الفرق بين:

التفلور الرنيني والتفلور الاعتيادي ، التفلور الرنيني والتفلور الاعتيادي

التفسفر

التفلور

- 1- انبعاث فوتونات فقط
- 2- تأخر العودة الى حالة الاستقرار  
( $10^{-2} - 10^2$ ) ثانية
- 3- تحدث بخطوات عدة
- 4- يحدث عبور داخل المنظومة
- 5- اقل انتشاراً

- 1- يعطي اشعاع مصحوب بضوء
- 2- العودة الى حالة الاستقرار اسرع  
بين ( $10^{-8}$  ثانية او اقل)
- 3- تحدث بخطوة واحدة
- 4- يقسم الى تفلور رنيني واعتيادي  
وقد يحدث تحول داخلي
- 5- تقنية واسعة الانتشار في الكيمياء التحليلية

**التفلور الرنيني****التفلور الاعتيادي**

- 1- العودة الى الاستقرار بصورة مباشرة
- 2- يحدث تحول داخلي
- 3- يعطي اشعاع مصحوب بضوء
- 4- تحتاج وقت اقل من حدود ( $10^{-8}$  ثانية)
- 5- انبعاث شعاع تردده اقل من تردد التفلور الرنيني اي طاقة اقل
- 6- يحدث في المركبات العضوية وغير العضوية

- 1- العودة الى حالة الاستقرار بصورة مباشرة
- 2- لا يحدث تحول داخلي
- 3- يعطي شعاع مصحوب بضوء
- 4- تحتاج وقت اقل من حدود ( $10^{-9}$  ثانية)
- 5- انبعاث شعاع تردده اعلى من تردد التفلور الاعتيادي اي طاقة اعلى
- 6- يحدث في الحالة الغزية او اضغوط الواطئة

**العلاات الرياضية الخاصة بالتفلور:**

ببساطة يمكن وضع المعادلة الاتية للتفلور :

$$F = P_0 K(1-10^{-A})$$

$$F = P_0 K(1-10^{-Ebc})$$

حيث:  $F$  = قوة التفلور،  $P_0$  = قوة الاشعاع مافوق البنفسجي الذي يدخل المحلول،  $K$  = ثابت يعتمد على نوعية النظام والجهاز المستعملين،  $E$  = ثابت الامتصاص المولي،  $b$  = طول ممر الاشعاع،  $C$  = التركيز المولاري للمحلول.  
ان التبسيط الرياضي لهذه المعادلة يعطي :

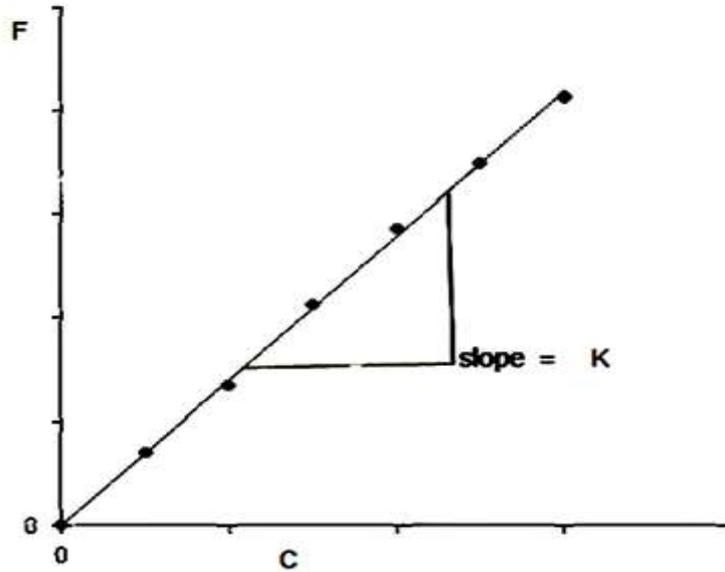
$$F = 2.303 \bar{K} P_0 bC$$

اما العلاقة النهائية فتتمثل بي:

$$F = KC$$

حيث ضم الثابت  $K$  جميع العوامل عدا (التركيز  $C$ )

وعند سم العلاقة بين F و C سوف يطي خطأ مستقيم عندما لا تتعدى قيم الامتصاص 0.05 ويمكن حساب تركيز المحلول المجهول، اما في التراكيز العالية فتبتعد العلاقة عن الخط المستقيم وتتجه نحو المنحني.



شكل يمثل المنحني التدريجي ويوضح علاقة قوة التفلور بالتركيز لمادة معينة

### التحليل الكمي بامتصاص الاشعاع الكهرومغناطيسي

#### Quantitative analysis by absorption of electromagnetic radiation

عند توجيه حزمة من اشعاع الى اناء زجاجي يحتوي محلولاً فان شدة الحزمة النافذة تكون اقل من شدة الحزمة الاصلية الساقطة عليه ( $I_0 > I$ ). ويعزى سبب النقص في شدة الاشعاع النافذ في بعض جوانبه الى:

- 1- الانعكاسات التي يسببها التقاء سطح الهواء والسائل والزجاج
  - 2- التشتت الناجم عن وجود اية دقائق عالقة في المحلول على ان مثل هذا التشتت قد يكون قليلاً جداً يمكن اهماله في السوائل الرائقة.
  - 3- امتصاص دقائق المحلول للطاقة الاشعاعية اذا كان للفوتونات المصطدمة بالدقائق قدر من الطاقة مساو الى ذلك الذي يلزم لاحداث اثاره مكنمة لتلك الدقائق.
- وفي حالة كون الاشعاع هو الضوء المرئي، فان الحزمة النافذة قد تظهر ملونة بسبب امتصاص المحلول لاحد الوان الضوء المرئي (احد الاطوال الموجية)، وبعبارة اخرى فان الاشعاع الظاهر (النافذ) للعيان هو متمم اللون الممتص في داخل المحلول، والجدول ادناه يبين الحدود التقريبية للحزم الموجية مشاراً اليها بأسماء الالوان المألوفة مع الوانها المتممة (complementary colours) وعلى ذلك فالمحلول الذي يمتص في المنطقة الزرقاء سيظهر اصفرار وذلك الذي يمتص اللون الاخضر سيظهر ار جوانياً... وهكذا.

#### الوان الضوء المرئي ومتمماتها

اللون المتمم (الظاهر)	اللون الممتص	الحدود التقريبية لطول الموجي nm
-----------------------	--------------	---------------------------------

400-435	بنفسجي	اصفر – اخضر
435-480	ازرق	اصفر
480-490	اخضر-ازرق	برتقالي
490-500	الازرق المخضر	احمر
500-560	اخضر	ارجواني
560-580	اصفر-اخضر	بنفسجي
580-595	اصفر	ازرق
595-610	برتقالي	اخضر-ازرق
610-750	احمر	الازرق المخضر

**اهمية المحاليل الملونة:**

تكمُن أهمية المحاليل الملونة في حقيقة كون الاشعاع الممتص صفة خاصة بالمحلول الملون، فمحلول ايونات النحاسيك يكون ازرق لان هذه الايونات تمتص الاشعاع الاصفر وتكون نفاذة للازرق، ولذلك يصبح بالامكان معرفة تركيز محلول احد املاح النحاسيك من معرفة مقدار امتصاصه للاشعاع الاصفر تحت ظروف معلومة. ويمكن قياس تركيز اية مادة ملونة في محلولها بالاستناد الى نفس المبدأ.

ومن جهة اخرى يمكن تعيين تراكيز بعض المواد غير الملونة أو ذات اللون الباهت بعد اضافة كاشف يتفاعل معها ومحولاً اياها الى انواع ملونة. فعند اضافة زيادة من الامونيا الى محلول احد املاح النحاس المخففة جداً ينتج محلول ازرق اغمق لوناً من لون ايونات النحاس المائية الاصلي (أزرق فاتح) مما يسهل المقارنة والتحليل. ان معظم الافكار والطرائق الخاصة بدراسة امتصاص اشعاع المنطقة المرئية يمكن تطبيقها في كل من منطقتي مافوق البنفسجية وما تحت الحمراء.

**القياس الامتصاصي (Absorptiometry)** هو التحليل الكيميائي المعتمد على قياس الامتصاص في جميع مناطق الطيف الكهرومغناطيسي:

**القياس اللوني Colorimetry:** هو قياس مقدار امتصاص الاشعاع في المنطقة المرئية من الطيف. والقياس اللوني هو جزء من القياس الامتصاصي.

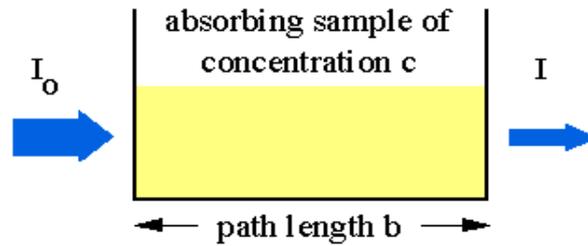
**القياس الطيفي Spectrophotometry:** هو فرع من القياس الامتصاصي ويختص بدراسة وقياس امتصاص الاشعاع الكهرومغناطيسي أو انبعائه كدالة للطول الموجي باستخدام **المطياف (Spectrophotometer)** وعليه فهو يصلح للمحاليل المواد الملونة وغير الملونة.

**القياس الضوئي (Photometry):** وهو مصطلح واسع يضم القياس الامتصاصي ومطيافية الانبعاث (Emission spectroscopy).

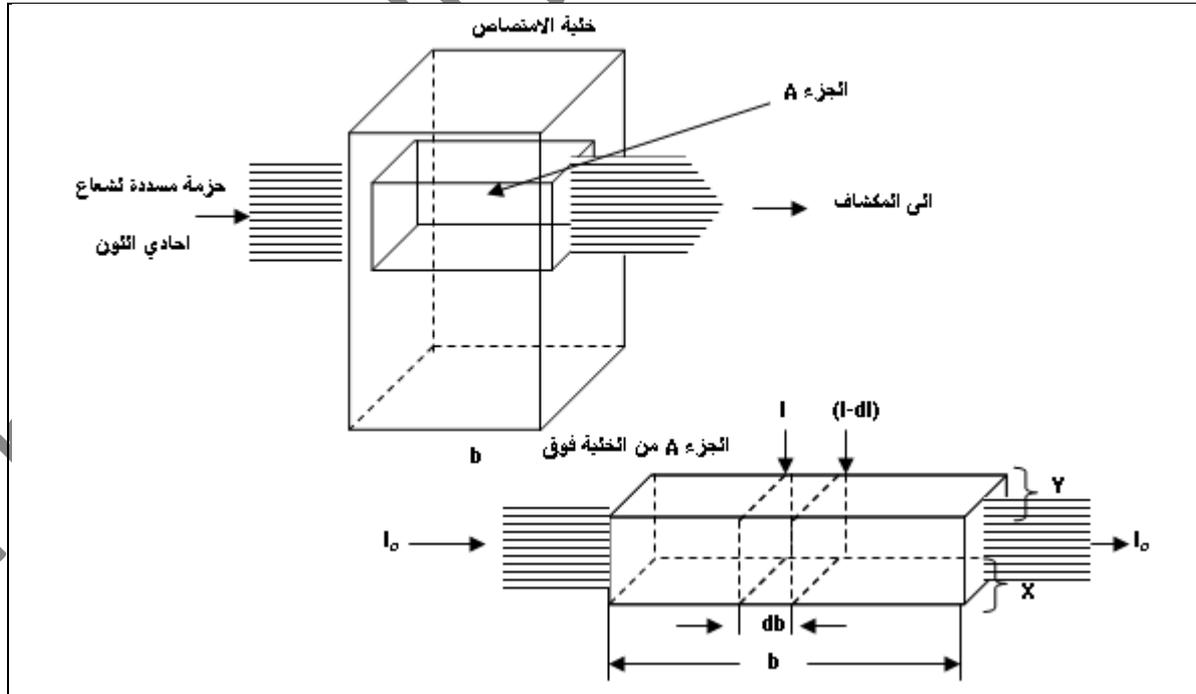
## القوانين الكمية لامتصاص Quantitative Absorption

تتضمن المعالجة الكمية لامتصاص الطاقة الاشعاعية من قبل المادة مجموعة قوانين رياضية اهمها المعروف بقانون بيبير- لمبرت (Beer-Lambert Law) ولتتبع خطوات هذه المعالجة نستعين بالشكل ادناه الذي يمثل القسم العلوي فيه اناء شفاف ذي وجهين مستويين متوازيين يحتوي على مادة ماصة لاشعاع احادي اللون (Monochromatic) مذابة في مذيب لا يمتص الاشعاع. اما القسم السفلي من الشكل المذكور (الجزء A) فيمثل جزء محدد الابعاد من العينة (المادة) الكلية.

عند توجه اشعة متوازية احادية اللون شدتها  $I_0$  بصورة عمودية على احد وجهي الاناء وبعد مرورها مسافة  $b$  خلال العينة التي تحتوي على  $N$  من الدقائق الماصة للاشعاع (ذرات أو ايونات أو جزيئات) تقل شدة الاشعاع النافذ من الجهة الاخرى الى  $I$ .



شكل يمثل امتصاص الاشعاع من قبل المادة



شكل او مخطط يمثل عملية الامتصاص

من الواضح ان شدة الاشعاع تتناقص كلما نفذ الى مسافة ابعد داخل الاناء، وكذلك كلما كان عدد الدقائق الماصة للاشعاع (تركيز المادة) اعلى. ان التعبير الكمي لهذه العلاقة هو ما عرف بقانون بيير- لمبرت بقانون بيير- لمبرت: ان الزيادة المتتالية في عدد الجزيئات المتماثلة الماصة للاشعاع والواقعة في طريق حزمة من اشعاع احادي اللون تمتص اجزاء متساوية من الطاقة الاشعاعية التي تمر بها.

يمكن التوصل الى الصيغة الرياضية للقانون على النحو الاتي: عندما تمثل  $dl$  النقصان في شدة الاشعاع،  $db$  سمك العينة، و عليه فان النقصان في شدة الاشعاع  $dl$  يتناسب مع عدد الدقائق الماصة  $N$  ومع عدد الفوتونات (1) في وحدة مساحة المقطع العرضي في الثانية، أي ان:

$$dl \propto NI \dots\dots\dots (1-3)$$

وبما ان عدد الدقائق الماصة ( $N$ ) ضمن الطبقة  $db$  يساوي:

$$N = (6.023 \times 10^{23} \frac{\text{دقيقة}}{\text{مليمول}}) (C \frac{\text{مليمول}}{\text{ملتر}}) (db \cdot X \cdot Y \frac{\text{ملتر}}{\text{دقيقة}}) \dots\dots\dots (2-3)$$

وتشير  $C$  الى التركيز، وحيث ان  $Y$  و  $X$  و  $db$  تمثل ابعاد الطبقة الماصة وان  $X$  و  $Y$  ثابتتان. يمكن كتابة المعادلة (2-3) كالآتي:

$$N = K' Cdb \dots\dots\dots (3-3)$$

$$\text{حيث } K' \text{ ثابت يعوض عن } (6.023 \times 10^{23}) \frac{\text{دقيقة}}{\text{مليمول}} (X \cdot Y)$$

وبما ان عدد الاصطدامات يتناسب مع حاصل ضرب  $I \times N$  كما ذكرنا ويربط المعادلة (1-3) مع المعادلة (3-3).

$$dl \propto NI = K' ICdb \dots\dots\dots (4-3)$$

لذلك

$$dl = -K ICdb \dots\dots\dots (5-3)$$

حيث ادخلت الاشارة السالبة لتشير الى التناقص في شدة الاشعاع  $I$  مع ازدياد  $db$  و  $K$  هو ثابت التناسب الجديد . وبأخذ تكامل المعادلة الاخيرة عبر طول الخلية الكلي، أي:

$$\int_{I_0}^{I_i} \frac{dI}{I} = -K \int_0^b cdb$$

نحصل على :

$$\ln \frac{I_t}{I_0} = -Kbc \dots\dots\dots(6-3)$$

وبالامكان تبسيط المعادلة الاخيرة باستبدال الثابت K بالثابت  $\epsilon$  ليضم اضافة للثابت K عامل تحويل اللوغاريتم الطبيعي  $\ln$  الى اللوغاريتم الاعتيادي للاساس 10 (الذي يرمز له بـ log)، كما يمكن التخلص من الاشارة السالبة بقلب المقدار  $\frac{I_t}{I_0}$  وبذا تصبح العلاقة الجديد:

$$\text{Log} \frac{I_0}{I_t} = \epsilon bc \dots\dots\dots(7-3)$$

يسمى الثابت  $\epsilon$  بالامتصاصية المولية (**Molar Absorptivity**) والذي تسميه الادبيات القديمة بعامل الاطفاء المولي أو عامل الاخماد المولي Molar extinction coefficient وفي هذه الحالة يعبر عن التركيز المستعمل بمول/لتر (أو مولاري)، ويستعمل غالباً لوصف امتصاص المواد معروفة الصيغة الكيميائية أو الوزن الجزيئي. اما المواد التي تكون طبيعتها ووزنها الجزيئي غير محددين فيعبر عن تركيزها بـ غم/لتر ويستعاض في هذه الحالة عن الثابت  $\epsilon$  بالثابت  $a$  وهو الامتصاصية النوعية **Specific absorptivity** أو يسمى بالامتصاصية فقط احياناً.

ان قيمة  $\epsilon$  وكذلك  $a$  هي صفة مميزة للجزيئة أو الايون الممتص في مذيب معين عند طول موجي ثابت، ولا تعتمد قيمته على التركيز أو طول مسار الاشعاع وهو يختلف بذلك عن الامتصاص (A)

وهذا يعني ان قيمة الامتصاصية المولية  $\epsilon$  او الامتصاصية النوعية  $a$  تعتمد على نوع المذيب المستخدم والطول الموجي ودرجة الحرارة.

**الامتصاص (A) Absorption** : هو صفة لعينة معلومة من المادة متغير بتغير تركيز تلك المادة وطول مسار الاشعاع المار خلالها وكذلك مع تغير المذيب والطول الموجي.

ان الكمية  $\log \frac{I_t}{I_0}$  مهمة وقد اعطيت رمزاً خاصاً هو A ويعرف بالامتصاص Absorbance أو مايسمى بالادبيات القديمة بالكثافة البصرية Optical density ، وعليه يمكن كتابة المعادلة (7-3) على النحو الاتي:

$$\text{Log} \frac{I_0}{I_t} = A = \epsilon bc \dots\dots\dots(8-3)$$

#### النافذية: Transmittance

هي جزء الاشعة النافذة الى الاشعة الممتصة ويرمز لها ( T )

$$T = \frac{I_t}{I_0}$$

اما النسبة المئوية للنفاذية Percent of Transmittance فتعرف بـ  $\% T = 100 \times T$

ويمكن اعادة صياغة قانون بير لامبرت بدلالة T وعلى النحو الآتي:

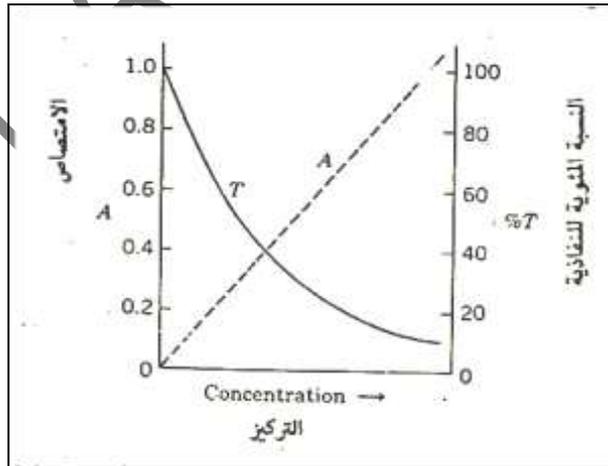
$$A = \log \frac{1}{T} = -\log T$$

$$A = \epsilon bc$$

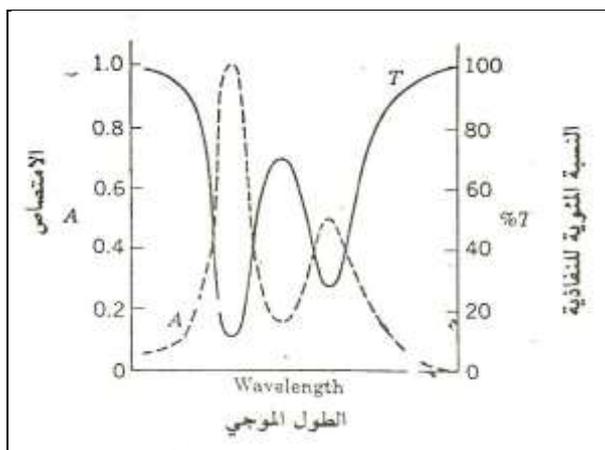
وتدعى هذه المعادلة بقانون بيير واحياناً بقانون بيير- لامبرت لمساهمة لامبرت في تطويرها، ومنها يتضح امكانية حساب التركيز من قياس الامتصاص اذا كانت  $\epsilon$  و  $b$  معلومتين.

لأجل ان يكون اشتقاق قانون بيير صحيحاً فمن الضروري اخذ الامور الآتية بنظر الاعتبار:

1. ان الاشعاع الساقط هو اشعاع أحادي اللون.
  2. الدقائق الماصة للاشعاع تتصرف بصورة مستقلة فيما بينها في عملية الامتصاص.
  3. الامتصاص يحدث في حجم ذي مقطع عرضي منتظم.
  4. الانحلال الطاقى سريع جداً بحيث لا يحصل تفلور.
  5. معامل انكسار المحلول لا يتوقف على التركيز (وهو امر غير صحيح في التراكيز العالية).
- لقد درجت الاجهزة الحديثة اما لقياس النسبة المئوية للنفاذية  $\%T$  أو الامتصاص أو كليهما . ان العلاقة بين الامتصاص أو النسبة المئوية للنفاذية والتركيز يمكن ان توضح حسب الشكلين التاليين:



شكل يوضح علاقة الامتصاص أو النسبة المئوية للنفاذية مع التركيز عند طول موجي معين وطول مسار شعاع محدد



شكل يوضح نموذج بياني لطيف الامتصاص بدلالة الامتصاص والنسبة المئوية للنفاذية

تطبيقات قانون بير- لامبرت:

يمكن تطبيق قانون بير- لامبرت على :

1- الانظمة ذات المكون الواحد  $A = \epsilon b c$

2- الانظمة ذات المكونات المتعددة كون الامتصاص له خاصية جمعية اذ ان عند طول موجي معين وفي حالة وجود اكثر من مكون واحد يكون الامتصاص الكلي يساوي:

$$A_{\text{Total}} = A_1 + A_2 + A_3 \dots\dots\dots$$

تطبيق قانون بير- لامبرت على الانظمة ذات المكون الواحد:

مثال 1: محلول تركيزه  $0.5 \times 10^{-4} \text{M}$  وضع في خلية امتصاص سمكها  $1.5 \text{cm}$  فإذا كانت الامتصاصية المولية تساوي  $8.5 \times 10^3 \text{ L/mole.cm}$  عند الطول الموجي  $250 \text{nm}$  احسب:

أ- امتصاص المحلول عند ذلك الطول الموجي

$$A = \epsilon b c$$

$$= 8.5 \times 10^3 \times 1.5 \times 0.5 \times 10^{-4} = 0.638$$

ب - النسبة المئوية للنفاذية

$$A = -\log T$$

$$T = 10^{-A} = 10^{-0.638} = 0.230$$

$$T\% = 0.230 \times 100 = 23\%$$

ج - التركيز المولاري لنفس المحلول اذا كان يعطي امتصاص قدره 0.75

$$A = \epsilon b c$$

$$c = \frac{A}{\epsilon b} = \frac{0.75}{8.5 \times 10^3 \times 1.5} = 5.882 \times 10^{-5} \text{ M}$$

مثال 2: تظهر كرومات البوتاسيوم  $K_2CrO_4$  في المحيط القاعدي اعلى امتصاص عند  $\lambda = 372 \text{ nm}$  فان سمح محلول قاعدي يحتوي على  $3.00 \times 10^{-5}$  مولاري  $K_2CrO_4$  بنفاذ %71.6 من شدة الاشعاع الساقط عند  $372 \text{ nm}$  عند وضعه في خلية قياس امتصاص طولها 1.00 سم:

- أ- ماقيمة امتصاص هذا المحلول؟  
 ب- ما الامتصاصية المولية لكرومات البوتاسيوم عند  $372 \text{ nm}$ ؟  
 ج- ما النسبة المئوية للنفاذية عندما يصبح طول خلية الامتصاص 3.00 سم؟

الحل:

أ- بما ان النسبة المئوية للنفاذية  $T = 71.6\%$  فان  $T = 0.716$  وبتطبيق قانون بيير-لمبرت

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

$$A = \log \frac{1}{0.716} = \log 1.396 = 0.145$$

$$\text{Or: } A = -\log T = -\log 0.716 = 0.145$$

ب- بتطبيق قانون بيير-لمبرت

$$A = \epsilon b c$$

$$0.145 = \epsilon (1.00 \text{ cm})(3.00 \times 10^{-5} \text{ mol/liter})$$

$$A = 0.145$$

$$\epsilon = \frac{A}{bc} = \frac{0.145}{(3.00 \times 10^{-5}) \times 1}$$

$$\epsilon = 4.83 \times 10^3 \text{ liter/mole.cm}$$

ج- تستخرج قيمة T من تطبيق قانون بيير- لمبرت:

$$\log \frac{1}{T} = \epsilon bc$$

$$\log \frac{1}{T} = (4.83 \times 10^3)(3.00 \text{cm})(3.00 \times 10^{-5})$$

$$\log \frac{1}{T} = 0.435$$

$$T = 0.367$$

$$\%T = 0.367 \times 100 = 36.7\%$$

مثال 3 : يظهر المركب X امتصاصية مولية مقدارها  $2.45 \times 10^3 \text{ liter/mole.cm}$  عند  $\lambda = 450 \text{nm}$ . ما تركيز المركب X في المحلول الذي يسبب نقصاً قدره 25% من قيمة الإشعاع عند هذا الطول الموجي عندما يوضع محلول المركب في خلية امتصاص بطول  $1.00 \text{cm}$ ؟

الحل:

عندما يكون النقص 25% ستكون قيمة  $\%T = 75\%$  وهذا يعني  $T = 0.75$

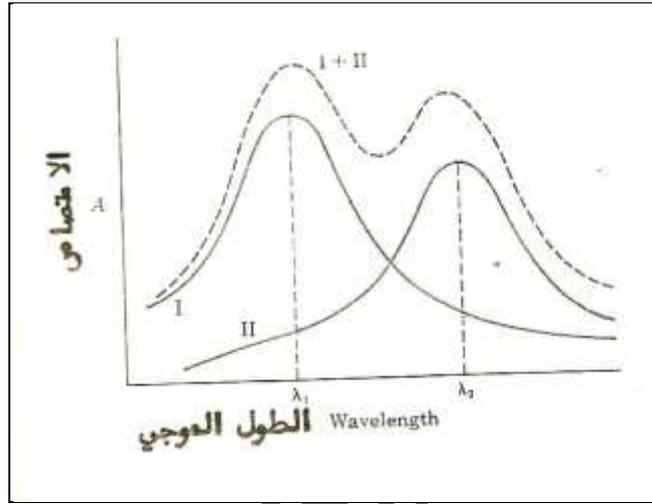
$$\log \frac{1}{T} = -\log T = \epsilon bc$$

$$-\log 0.75 = (2.45 \times 10^{-3} \text{ liter/mole.cm})(1.00 \text{cm}) \times C$$

$$0.124 = (2.45 \times 10^{-3} \text{ liter/mole}) \times C$$

$$C = 5.06 \times 10^{-5} \text{ liter/mole.}$$

من الممكن تطبيق قانون بيير- لميرت على المحلول الذي يحتوي على أكثر من مادة ممتصة للاشعاع شرط ان لا يوجد تأثير متبادل بينها، وذلك استناداً الى حقيقة ان الدقائق الماصة للاشعاع تتصرف مستقلة فيما بينها. وان مايمتصه المزيج هو نتاج مجموع امتصاص المواد كل على حدة عند طول موجي محدد. وكما موضح في الشكل ادناه الذي يبين اطياف الامتصاص للمكونين 1 و 11 وكذلك المزيج منهما (1+11) الممثل بالمنحني المتقطع. عندما يكون اقصى امتصاص للمكون 1 في الطول الموجي  $\lambda_1$  فان المكون 11 سيكون له ايضاً مقدار من الامتصاص في هذا الطول الموجي. وسيكون نفس الطول صحيحاً بالنسبة للمكون 11، الذي يكون اقصى امتصاص له عند الطول الموجي  $\lambda_2$ .



شكل يمثل طيفان متراكبان للمكونين 1 و 11 وطيف مزيجهما

لذلك ان طيف امتصاص مزيجهما هو ببساطة مجموع المنحنيين المنفرجين، وبذلك يمكن وضع معادلات الامتصاص الكلي عند كل من الطولين الموجيين وكما يأتي:

عند  $\lambda_1$

$$A_1^{\lambda_1} = \epsilon_1 b c_1 \quad , \quad A_{11}^{\lambda_1} = \epsilon_{11}^{\lambda_1} b c_{11}$$

$$A^{\lambda_1} = A_1^{\lambda_1} + A_{11}^{\lambda_1} = \epsilon_1^{\lambda_1} b c_1 + \epsilon_{11}^{\lambda_1} b c_{11}$$

عند  $\lambda_2$

$$A_1^{\lambda_2} = \epsilon_1^{\lambda_2} b c_1 \quad , \quad A_{11}^{\lambda_2} = \epsilon_{11}^{\lambda_2} b c_{11}$$

$$A^{\lambda_2} = A_1^{\lambda_2} + A_{11}^{\lambda_2} = \epsilon_1^{\lambda_2} b c_1 + \epsilon_{11}^{\lambda_2} b c_{11}$$

حيث ان  $A^{\lambda_1}$  و  $A^{\lambda_2}$  = مقدار الامتصاص المقاس للمزيج عند الطولين الموجيين  $\lambda_1$  و  $\lambda_2$  على التوالي.

$A_1^{\lambda_1}$  و  $A_1^{\lambda_2}$  = مقدار الامتصاص المقاس للمكون 1 عند الطولين الموجيين  $\lambda_1$  و  $\lambda_2$  على التوالي.

$A_{11}^{\lambda_1}$  و  $A_{11}^{\lambda_2}$  = مقدار الامتصاص المقاس للمكون 11 عند الطولين الموجيين  $\lambda_1$  و  $\lambda_2$  على التوالي.

$\epsilon_1^{\lambda_1}$  و  $\epsilon_1^{\lambda_2}$  و  $\epsilon_{11}^{\lambda_1}$  و  $\epsilon_{11}^{\lambda_2}$  = مقادير الامتصاصية المولية للمكونين 1 و 11 عند  $\lambda_1$  و  $\lambda_2$  على التوالي.

$C_1$  و  $C_{11}$  = تركيز المكونين 1 و 11 في المزيج على التوالي.

وعليه يمكن إيجاد التراكيز المجهولة للمكونين في المزيج ( $C_1$  و  $C_{11}$ ) بحل المعادلتين السابقتين حلاً أنياً بعد قياس امتصاص المزيج عند  $\lambda_1$  و  $\lambda_2$  (أي الحصول على قيم  $A^{\lambda_1}$  و  $A^{\lambda_2}$  عملياً). أما قيم الامتصاص المولية الأربع ( $\epsilon_1^{\lambda_1}$  و  $\epsilon_1^{\lambda_2}$  و  $\epsilon_{11}^{\lambda_1}$  و  $\epsilon_{11}^{\lambda_2}$ ) التي يقتضيها حل المعادلتين فيتم حسابها من قياسات مستقلة تتضمن تعيين طيف الامتصاص لمحلول ذي تركيز معلوم لكل مكون من مكونات المزيج.

وبصورة عامة يمكن القول ان التعبير عن الامتصاص الكلي لمزيج ( $A^\lambda$ ) يتكون من عدد n من

المكونات عند طول موجي معين هو  $\lambda$  يكون على الشكل الآتي:

$$A^\lambda = \sum_n A_n^\lambda = \sum_n \epsilon_n^\lambda C_n$$

وكقاعدة عامة يجب اجراء عدد n من قياسات الامتصاص عند عدد n من الاطوال الموجية المختلفة

لتعيين تركيز n من المكونات في المزيج وهذا يعني الحصول على عدد من المعادلات الآنية المستقلة فيها عدد n من التراكيز المجهولة وعملياً تنتخب اطوال موجية لامتصاص فيها كل مكونات المزيج ماعدا واحد منها ان كان ذلك ممكناً وبهذا يختزل عدد الحدود في المعادلة اعلاه ، كما ويفضل ان تكون اطوالاً موجية تختلف فيها قيم الامتصاص اكثر مما يمكن.

**مثال: تم قياس الامتصاص لمحاليل ثلاثة كل لوحده هي (Y) و (Z) والمحلول الثالث هو مزيج منهما.**

**المطلوب حساب تركيز كل من (Y) و (Z) في المزيج بفرض استعمال خلية امتصاص طولها 1.00 سنتيمتر من المعلومات المدرجة ادناه:**

تركيز المحلول	$A^{475}$	$A^{670}$
0.001 M(Y)	0.90	0.20
0.010 M(Z)	0.15	0.65
المزيج (Y+Z)	1.65	1.65

**الحل:**

من المحلولين القياسيين لـ (Y) و (Z) يمكن حساب الامتصاصية المولية لهما عند الطولين الموجيين:

$$A_Y^{475} = \epsilon_Y^{475} b c_Y$$

$$\epsilon_Y^{475} = \frac{0.90}{1 \times 0.001} = 900 \text{ liter/mole.cm}$$

$$A_Y^{670} = \epsilon_Y^{670} b c_Y$$

$$\epsilon_Y^{670} = \frac{0.20}{1 \times 0.001} = 200 \text{ liter/mole.cm}$$

$$A_Z^{475} = \epsilon_Z^{475} b c_Z$$

$$\epsilon_Z^{475} = \frac{0.15}{1 \times 0.01} = 15 \text{ liter/mole.cm}$$

$$A_Z^{670} = \epsilon_Z^{670} b c_Z$$

$$\epsilon_Z^{670} = \frac{0.65}{1 \times 0.01} = 65 \text{ liter/mole.cm}$$

وللمزيج المجهول التراكيز -----  
 $A = \epsilon b C_Y + \epsilon b C_Z$

$$1.65 = 900 \times 1 \times C_Y + 15 \times 1 \times C_Z \quad \text{عند 475nm} \quad \text{-----1}$$

$$1.65 = 200 \times 1 \times C_Y + 65 \times 1 \times C_Z \quad \text{عند 670nm} \quad \text{-----2}$$

تحل المعادلتين انياً

$$1.65 = 900 \times C_Y + 15C_Z \quad \text{عند 475nm} \quad \text{X 65}$$

$$1.65 = 200 \times C_Y + 65C_Z \quad \text{عند 670nm} \quad \text{X 15}$$

$$+107.25 = +58500 \times C_Y + 975C_Z \quad \text{عند 475nm}$$

$$-24.75 = -3000 \times C_Y - 975 C_Z \quad \text{عند 670nm}$$

$$82.5 = 55500 C_Y + 0 \quad \text{بالطرح}$$

$$C_Y = \frac{82.5}{55500} = 1.486 \times 10^{-3} \text{M}$$

$$1.65 = 200 \times C_Y + 65 C_Z \quad \text{وبالتعويض في المعادلة الثانية}$$

$$1.65 = 200 \times 1.486 \times 10^{-3} + 65 C_Z$$

$$1.65 - 0.297 = 65 C_Z$$

$$C_Z = \frac{1.353}{65} = 2.082 \times 10^{-2} \text{M}$$

طريقة اخرى لحل المعادلات انياً:

$$1.65 = 900 \times C_Y + 15C_Z \quad \text{عند 475nm} \quad \text{-----1}$$

$$1.65 = 200 \times C_Y + 65C_Z \quad \text{عند 670nm} \quad \text{-----2}$$

$$C_Y = \frac{1.65 - 15 C_Z}{900} \quad \text{من المعادلة 1}$$

$$1.65 = 200 \times \frac{1.65 - 15 C_Z}{900} + 65 C_Z$$

$$1.65 = 0.222(1.65 - 15 C_Z) + 65 C_Z$$

$$1.65 = 0.366 - 3.33 C_Z + 65 C_Z$$

$$1.65 - 0.366 = -3.33 C_Z + 65 C_Z$$

$$1.284 = 61.67 C_Z$$

$$C_Z = \frac{1.284}{61.67} = 2.082 \times 10^{-2} \text{M}$$

$$1.65 = 900 C_Y + 15 \times 2.082 \times 10^{-2} \quad \text{1 معادلة في } C_Z \text{ قيمة } C_Z \text{ وتعويض}$$

$$1.65 = 900 C_Y + 0.312$$

$$C_Y = \frac{1.338}{900} = 1.486 \times 10^{-3} \text{M}$$

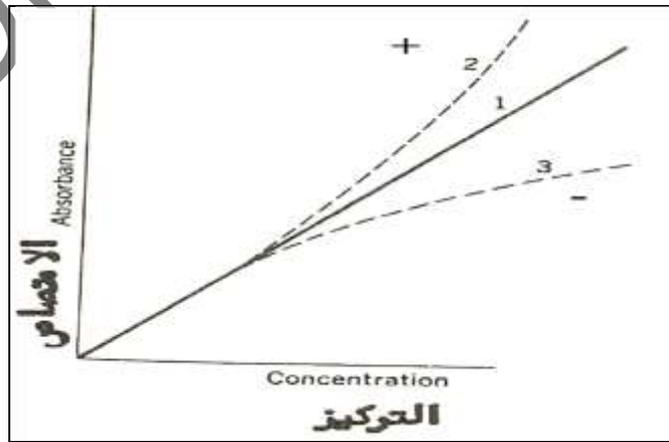
## التحديات في تطبيق قانون بيري والانحراف عنه:

## Limitations to the applicability and the deviation from Beer's law:

صحيح ان التعبير الرياضي لقانون بيري - لامبرت ( $A = \epsilon bc$ ) يظهر ان  $\epsilon$  مقدار ثابت للمادة لا يعتمد على تركيزها أو على طول مسار الاشعاع أو شدة الاشعاع الساقط. الا ان القانون لا يشير الى تأثير درجة الحرارة وطبيعة المذيب. وقد وجد عملياً ان لتغير درجة الحرارة تأثيراً كبيراً أو صغيراً على قيمة  $\epsilon$  اعتماداً على حالة التوازن الموجودة بين الفصائل الماصة للاشعاع والاشكال الاخرى المرافقة لها في المحلول كأيوناتهما والمترسب منها. وللتخلص من تأثير التغير في درجة الحرارة يتم مقارنة قياس الامتصاص للمادة المجهولة التركيز والمادة القياس بنفس درجة الحرارة. اما المذيب فلا يمكن وضع قواعد خاصة لمعرفة تأثيره على الامتصاصية المولية للفصائل الماصة للاشعاع المذابة فيه، ولذلك ينحصر اهتمام المحلل بالاقتران على استعمال مذيبات محددة يمكن ان تذوب فيها المادة قصد التخلص من مدخلات هذا العامل. وتجدر الإشارة هنا الى ان اختيار المذيب يكون اجبارياً احياناً وليس طوعياً خاصة عند العمل ضمن حدود موجية تراد الدراسة والقياس فيها.

وطبقاً الى تعبير بيري الرياضي فان رسم العلاقة بين  $A$  و  $b$  أو بين  $A$  و  $c$  يجب ان تكون علاقة خطية تمر بنقطة الاصل. وعملياً وجد ان العلاقة بين الامتصاص وطول مسار الاشعاع (طول الخلية) عند تركيز ثابت هي علاقة خطية دائماً ودونما استثناء أو انحراف من ناحية اخرى يمكن حصول انحراف عن التناسب المباشر بين الامتصاص المقاس والتركيز مع ثبات مسار الاشعاع بما يعني عدم مطاوعة قانون بيري-لامبرت أو الانحراف عنه، وحينئذ تنحرف القيمة الحقيقية انحرافاً موجباً (+) Positive deviation أو انحرافاً سالباً (-) Negative deviation كما يوضحه الشكل ادناه:

- 1- منحنى تدريجي Calibration Curve (منحنى معايرة) مطاوع لقانون بيري لامبرت
- 2- منحنى تدريجي Calibration Curve (منحنى معايرة) يعاني انحراف موجب
- 3- منحنى تدريجي Calibration Curve (منحنى معايرة) يعاني انحراف سالب



الشكل يوضح: قانون بيري (1) المطاوعة (2) انحراف موجب (3) انحراف سالب

أن خضوع امتصاص محلول لقانون بيبير ليس بالضرورة شرطاً لكي يكون النظام الماص مفيداً في التحليل الكمي. فبرسم منحنى معايرة لمحاليل مختلفة التركيز لنفس المادة المذابة في مذيب معين وتحت نفس الظروف، من الممكن إيجاد تركيز المادة في محلول مجهول التركيز في نفس المذيب من المنحنى الذي تم الحصول عليه إذا ما عين امتصاص المحلول المجهول.

علل ما يأتي: يعتبر قانون بيبير ناجحاً في وصف سلوكية الامتصاص للمحاليل ذات التراكيز الواطئة فقط (0.01M) أو أقل

- 1- لأنه في التراكيز العالية التي تزيد عن (0.01M) يقل معدل المسافة بين الفصائل المسؤولة عن الامتصاص إلى حد يجعل كل فصيلة من الفصائل تؤثر على توزيع الشحنة للفصائل الأخرى المجاورة، وهذا يؤدي إلى تغيير قابلية الفصائل على امتصاص الأشعاع بطول موجي معين وبسبب اعتماد التأثير على التركيز، فإن ظهور هذه الظاهرة يسبب الانحرافات عن العلاقة الخطية بين الامتصاص والتركيز،
- 2- أن ارتفاع التراكيز سبباً في تغيرات ملحوظة في معامل انكسار المحلول بسبب اعتماد قيم (ε) على معامل الانكسار و هذا التغير في معامل الانكسار نادراً ما يكون مهماً عند تراكيز أقل من (0.01M)

تصنف العوامل المسببة للانحراف في قانون بيبير إلى:

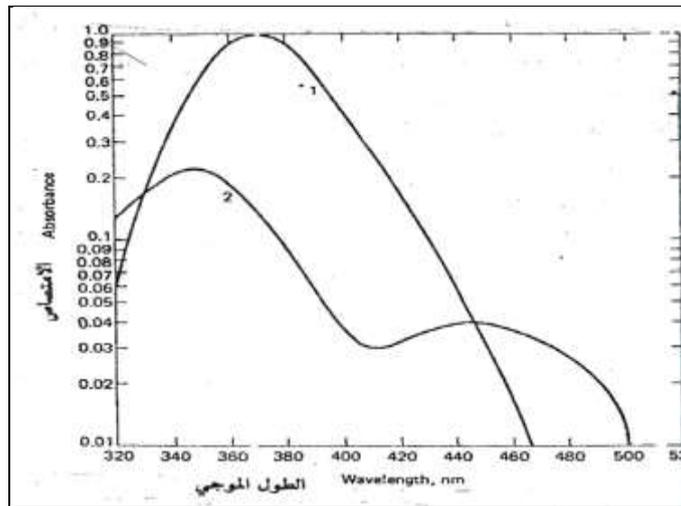
### أولاً: عوامل كيميائية:

غالباً ما يعتبر ظهور الانحرافات عن قانون بيبير كنتيجة لتغير تركيز الدقائق الماصة للأشعاع (المذاب) في المحلول. إن هذه الظاهرة قد تعود إلى:

- 1- تداخل جزيئات المذاب مع بعضها أو إلى تفككها.
- 2- تفاعل جزيئات المذاب مع جزيئات المذيب. ومن الأمثلة التقليدية للانحراف الظاهري عن قانون بيبير هو ما يحدث في المحلول المائي لدايكرومات البوتاسيوم  $K_2Cr_2O_7$  التي لا تحتوي على محلول منظم Buffer solution والممثل في حالة التوازن الآتية:



وتختلف قيم الامتصاصية المولية (E) للفصائل الثلاث  $CrO_7^{2-}$  و  $HCrO_4^-$  و  $CrO_4^{2-}$  عند معظم الأطوال الموجية، وكذلك أطراف امتصاصها كما يتضح ذلك في الشكل أدناه، وعليه يعتمد الامتصاص الكلي لأي محلول على النسبة بين تركيزي الكروم بصيغة الدايكرومات والكرومات التي تعتمد بدورها بشكل واضح على درجة التخفيف. إن التخفيف التدريجي للدايكرومات سيغير الامتصاص تدريجياً من المنحنى (2) إلى المنحنى (1) مسبباً انحرافاً ملحوظاً عن الاستقامة بين الامتصاص والتركيز الكلي للكروم السداسي.



شكل يوضح: اطياف الامتصاص

0.05 N KOH في  $K_2CrO_4$  (1)

3.5  $NH_2SO_4$  في  $K_2Cr_2O_7$  (2)

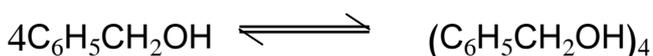
من ناحية اخرى اذا كان المحلول حامضياً قوياً فسيكون كل الكروم على هيئة الدايكرومات (البرتقالي اللون) ويسري قانون بيير. اما اذا كان المحلول قاعدياً قوياً فان الكروم يكون على هيئة الكرومات (الاصفر اللون) وكذلك يسري قانون بيير ايضاً.

3- ان محاليل بعض الحوامض والقواعد والاملاح لا تطوع قانون بيير عند تخفيفها، وذلك لان تأين هذه المواد يزداد بازدياد التخفيف . والمهم في هذه الحالة هو ان الجزيئات غير المتأينة تمتص في طول موجي يختلف عن الطول الموجي الذي تمتص فيه الايونات الناتجة منها. فحامض النتريك المركز يظهر امتصاص جزيئات الحامض  $HNO_3$  غير متأينة. اما الحامض المخفف فيظهر امتصاص ايونات النترات  $NO_3^-$ .



وانطلاقاً من نفس المبدأ، فان لون محلول كلوريد النحاسيك المركز يكون اخضراً (هو لون  $CuCl_2$ )، لكن لون المحلول يتغير الى اللون الازرق عند تخفيفه (لون ايون النحاسيك  $Cu^{++}$ ).

4- ان التوازن بين بوليمر المركب ومونيمره قد تكون السبب في الانحراف عن قانون بيير اذا كان لها منحنيات امتصاص مختلفة. مثلاً محلول الكحول البنزيلي Benzyl alcohol في رابع كلوريد الكاربون الموجودة في توازن مع بوليمرة يمتص في الطول الموجي  $7.76\mu m$  ، بينما يمتص بوليمره في طول موجي قدره  $3.00\mu m$  . ولهذا فان هذا التحول يسبب انحرافاً موجباً.



**وهناك عوامل اخرى تؤدي لحصول تغييرات كيميائية وبالتالي عدم مطاوعة قانون بيير،**

- 1- تأثير الزمن على ثبات الوان بعض محاليل المعقدات الماصة للاشعاع كما هو الحال مع معقد الحديد مع الثايوسيانيد  $[Fe(SCN)_n]^{3-n}$ ،
- 2- تأثر بعض المواد بدرجة الحرارة كما هو الحال بازدياد قيم الامتصاص بشكل ملحوظ مع ارتفاع درجة حرارة محلول ثايوسيانات التنكستن.

**تالياً: عوامل آلية:**

قد يكون الانحراف عن قانون بيير سببه اخطاء عشوائية ترافق عملية قياس الامتصاص، ولهذه الخطاء عدد من الاسباب:

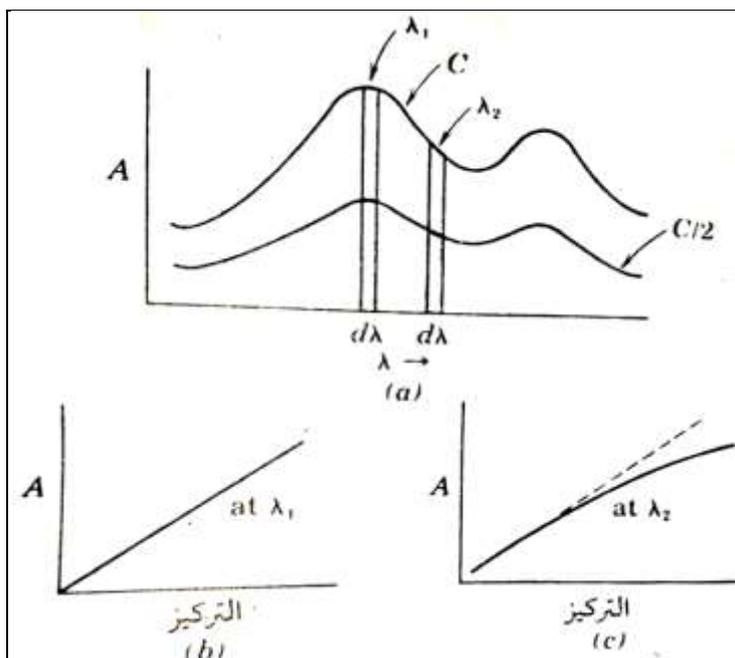
- (1) تصميم الجهاز.
- (2) ثبات وشدة مصدر الاشعاع.
- (3) الاشعاع الضال الذي يصل المكشاف (المجس).
- (4) التغير في حساسية المكشاف.
- (5) اللادقة في تنظيم موقع الخلية.
- (6) عرض الشق الخاص بدخول الاشعاع.
- (7) النقص في شدة الاشعاع الناتج عن خلية (اناء) النموذج والمذيب وأية مواد اخرى أو كواشف مع المذيب.

ويمكن تلافي هذا النقص باجراء تجربة معايرة للمحلول الخلب Blank قبل اجراء قياس المادة.

**تأثير الاشعة المتعددة الطول الموجي (Polychromatic radiation)**

ان هذا التأثير يفوق بقية العوامل التي ذكرت بهذا الصدد اذ نلاحظ خضوعاً لقانون بيير عندما يكون الاشعاع المستخدم احادي الطول الموجي (Monochromatic radiation). ولكن الاجهزة التي تمرر حزمة اشعاع متعددة الطول الموجي (حزمة عريضة) تسبب انحرافاً عن قانون بيير. ويزداد هذا الانحراف بازدياد عرض الحزمة. يعزى هذا الانحراف الى اسباب من أهمها:

- 1- ان الامتصاص المقاس لا يمكن ان يكون هو المعدل الحقيقي للامتصاص ضمن مدى الاطوال الموجية المارة مالم تكن قيم الامتصاصية المولية ( $\epsilon$ ) ثابتة ضمن هذا المدى المستعمل
- 2- ان اجهزة القياس التي تمرر حزمة متعددة الطول الموجي تقيس الاشعة النافذة لجميع الاطوال الموجية مجتمعة وهذا كثيراً ما يؤثر في قيمة القياس.



شكل يوضح تأثير عرض حزمة محدودة على الامتصاص المقاس:

(a) مكون واحد بتركيزين.

(b) منحنى معايرة خطي عند  $\lambda_1$ .

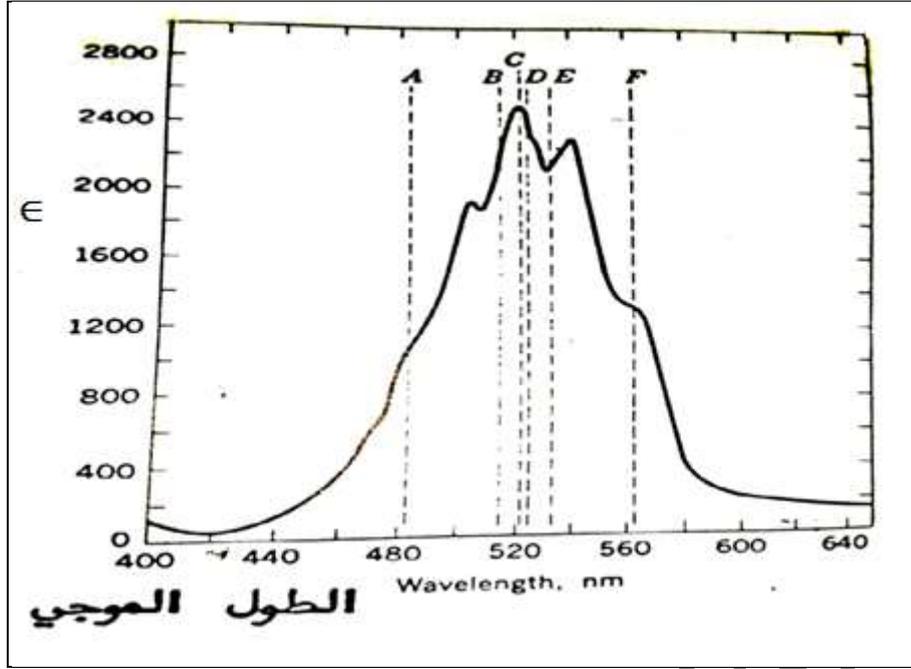
(c) منحنى معايرة غير خطي عند  $\lambda_2$ .

الشكل اعلاه يوضح تأثير عرض حزمة الاشعاع على قانون بيبير. تشير  $\lambda_1$  و  $\lambda_2$  الى مديين متساويين من الاطوال الموجية المارة ضمن طيف الامتصاص. ان افضل طول موجي للتحليل الكمي هو  $\lambda_1$  لسببين: 1- ان الامتصاصية المولية ( $\epsilon$ ) ثابتة نسبياً ضمن هذا المدى من الاطوال الموجية. ويتم الحصول على منحنى معايرة مستقيم كما مبين في الشكل (b).

2- ان التغير في قيمة الامتصاص مع التركيز يكون على اعظمه.

اما عند اختيار الطول الموجي  $\lambda_2$  فان الامتصاصية المولية ستتغير ضمن المدى. وبذا فان النظام لا يطاوع قانون بيبير وانما يحدث انحرافاً سالباً في منحنى المعايرة كما في الشكل (c).

مثال على ما ذكر ان افضل طول موجي لدراسة محلول برممكنات البوتاسيوم كميأ هو (521-522nm) كما يبينه طيف امتصاصه الشكل الاتي:



شكل يوضح طيف امتصاص برمنغنات البوتاسيوم في الماء

يتضح من الشرح السابق انه لغرض رسم علاقة خطية للامتصاص مع التركيز لنظام معين يجب ان يستعمل جهاز قادر على فصل حزمة اشعاعية ضيقة جداً من ناحية الطول الموجي ومثل هذا الجهاز يتوفر في انواع الاجهزة المسماة بالمطياف Spectrophotometer.

**طيف المادة (Spectrum):** هو رسم للعلاقة بين الطول الموجي او التردد مقابل الامتصاص او النفاذية.

**منحني المعايرة: (Calibration Curve):** هو رسم للعلاقة ما بين التركيز مقابل اي صفة فيزيائية للمادة كأن تكون (امتصاص، زاوية دوران، انكسار) ويستخدم لايجاد تركيز المادة المجهولة.

**محلول البلانك (الخب) Blank Solution:** هو جميع المواد او الكواشف الداخلة في تحضير العينة عدا العينة قيد التحضير او التحليل، ويستخدم لغرض تصفير الجهاز.

### اجهزة القياس الطيفي ومكوناتها

#### Instrumentation for spectrophotometry and its components

يمكن تصنيف الاجهزة الخاصة بقياس امتصاص الاشعة الى ثلاثة اصناف:

- 1- اجهزة المقارنة المرئية (Visual comparator)
- 2- اجهزة القياس اللوني (Colorimeters) او اجهزة القياس الضوئي ذات المرشحات (Filter photometers)
- 3- اجهزة القياس الطيفية (Spectrophotometers)

اولا: اجهزة المقارنة المرئية (Visual comparator): تمتاز هذه الاجهزة:

- 1- تستعمل العين المجردة للمقارنة بين امتصاص محلولين.
- 2- رخص ثمنها
- 3- سهولة استعمالها
- 4- دقة هذا النوع من الاجهزة تقرب من ( $\pm 5\%$ )
- 5- سبقت اكتشاف الاجهزة الاخرى ولا زالت انواع منها تستخدم
- 6- من امثلتها انابيب نسلر (Nessler tubes) ومقارن ديوبسك (Dubescq comparator)
- 7- تتكون بصورة عامة من مصدر للاشعاع و خلية الامتصاص والكاشف

### ثانياً: اجهزة القياس اللوني (Colorimeters) او اجهزة القياس الضوئي ذات المرشحات (Filterphotometers): تمتاز بانها:

- 1- اجهزة لقياس الامتصاص في المنطقة المرئية
- 2- احتوائها على مرشحات كمسيطرات للطول الموجي
- 3- استعمالها للخلايا الضوئية للكثف عن الامتصاص بدلاً من العين المجردة
- 4- تتكون بصورة عامة من مصدر للاشعاع والمرشحات و خلية الامتصاص والكاشف

### ثالثاً: أجهزة القياس الطيفي (Spectrophotometers): تمتاز بأنها:

- 1- اجهزة تستخدم لدراسة امتصاص أو انبعاث الاشعاع الكهرومغناطيسي كدالة للطول الموجي
  - 2- من الممكن استخدامها في المناطق مافوق البنفسجية والمرئية وما تحت الحمراء من الطيف الكهرومغناطيسي
  - 3- اكثر كفاءة في التحكم والسيطرة على الطول الموجي حيث تعتمد على الاطياف
  - 4- تستعمل موحداث اللون كمسيطرات للطول الموجي مثل المواشير ومخزرات التفريق
  - 5- تتكون بصورة عامة من مصدر للاشعاع وموحدات اللون و خلية الامتصاص والكاشف والمسجل
- يتألف جهاز القياس الطيفي من خمسة مكونات اساسية هي:-

- 1) مصدراً ثابتاً للطاقة الاشعاعية.
- 2) مسيطر على الطول الموجي (موحد اللون).
- 3) وعاء شفاف لوضع النموذج.
- 4) مجس (مكشاف) للاشعاع الذي يحول الطاقة الاشعاعية الى اشارة.
- 5) منظومة قراءة على شكل مقياس أو آلة تسجيل.

### مصادر الطاقة الاشعاعية Sources of radiant energy

تتكون مصادر الطاقة الاشعاعية من مواد تثار الى حالات طاقة عالية باستخدام:

- 1- التفريغ الكهربائي ذي فرق الجهد العالي

## 2- التسخين الكهربائي.

وعند عودة المواد الى حالتها الهامدة فانها تبعث فوتونات ذات طاقات معينة تساوي  $\Delta E$  تمثل فرق الطاقة بين حالتها الاثارة والهمود.

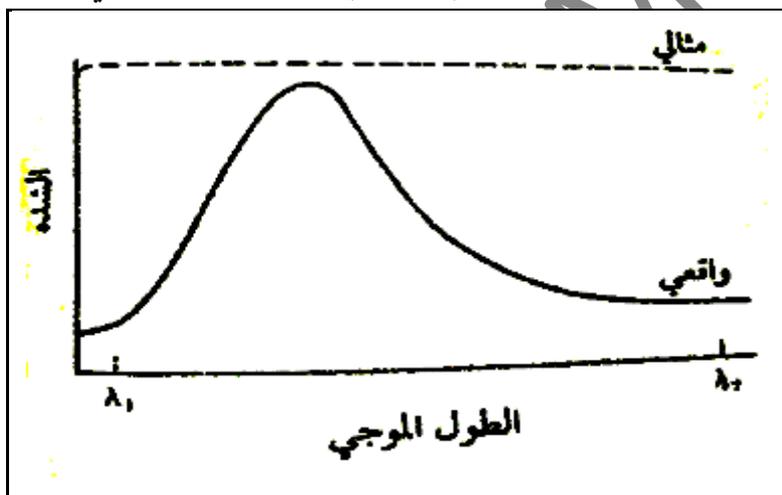
ولبعض المواد المثارة مستويات طاقة متعددة متقاربة بعضها مع بعض بحيث ان الاطوال الموجية للاشعاع المنبعث منها تأخذ هيئة اشعاع مستمر يشمل مدى معيناً من منطقة الطيف كأن يكون مثلاً ضمن المنطقة المرئية أو ماتحت الحمراء.

**ان مصدر الاشعاع المثالي لقياسات الامتصاص يلزم ان تتوفر فيه شروط معينة منها:**

1- ان يبعث طيفاً مستمراً يحتوي على جميع الاطوال الموجية في منطقة استخدامه، وقياسه ممكناً.

2- ذا شدة ثابتة وكافية ضمن مدى الاطوال الموجية في منطقة استخدامه

ولسوء الحظ فأن شدة الاشعاع للمصدر تختلف مع الطول الموجي كما مبين في الشكل ادناه. وللتغلب على هذا العيب تصمم الأجهزة لتعطي حزمتين من نفس المصدر (أجهزة ثنائية الحزمة) يتم فيها قياس شدة الاشعاع الساقط والنافذ في آن واحد ومقارنتهما آنياً. كما يلزم استخدام مجهر قدرة مستقر في الأجهزة احادية الحزمة.



شكل يوضح شدة مصدر الاشعاع مقابل الطول الموجي عند درجة حرارة معينة

**المصادر المولدة لاشعاع مافوق البنفسجية Sources of ultraviolet radiation**

من أكثر المصادر شيوعاً هما:

**3- مصباح الهيدروجين (Hydrogen lamp)****4- مصباح الديتريوم (Deuterium lamp)**

ويصنعان من قطبين موضوعين في انبوب زجاجي محكم مجهز بشباك من الكوارتز (Quartz) ومملوء بغاز الهيدروجين أو غاز الديتريوم تحت ضغوط واطئة.

عند تسليط فرق جهد مستقر يحدث تفرغاً الكترونياً والذي يهيج بدوره الكترونات اخرى في جزيئات الغاز لمستويات طاقة عالية وبعودتها الى حالتها الهامدة تبعث اشعاعاً مستمراً في المنطقة المحصورة بين 160 و 375 نانوميتر تقريباً.

ان المصابيح الهيدروجينية التي تعتمد في عملها على تسليط فولتية عالية (2000-6000) فولت تكون اقظابها من الالمنيوم، أما تلك التي يكون قطباها من فلز وخويط لاوكسيد ساخن فيكفي تسليط فولتية مقدارها 40 فولت لحصول قوس كهربائي بينهما.

يمتاز مصباح الديتريوم على نظيره مصباح الهيدروجين بكونه يبعث اشعاعاً مستمراً ذا شدة أعلى

تحت نفس الظروف.



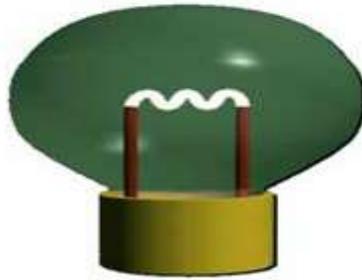
مصباح الديتريوم

يمكن استعمال مصباح تفريغ الزينون (Xenon)، أحياناً كمصدر لاشعاع ما فوق البنفسجية، وبالرغم من انه ينتج اشعاعاً ذو شدة عالية، الا انه ليس مستقراً مثل مصباح الهيدروجين كما انه يبعث اشعاعاً مرئياً قد يؤثر في تطبيقات ما فوق البنفسجية.

### المصادر المولدة لاشعاع المرئية Sources of visible radiation

#### 3- مصباح خويط التنكستن:

يعتبر مصباح خويط التنكستن (Tungsten filament) الرخيص الثمن هو المصدر الشائع الاستخدام في المنطقة المرئية وتحت الحمراء القريبة. تعتمد الطاقة الاشعاعية المنبعثة من هذا المصدر على درجة حرارة خويط التنكستن حوالي (2870°K) التي تبعث عندها اشعة متصلة في المنطقة المحصورة بين 320 و 2500nm.



مصباح خويط التنكستن

بسبب اعتماد الطاقة الاشعاعية لهذا المصدر على درجة حرارة الخويط يتطلب غالباً استخدام جهاز قدرة (power supply) يعمل بتيار مستمر (d.c) ومستقر لغرض تسخين الخويط.

أو كبديل يمكن تسخين المصباح بواسطة نضيدة ذات فولتية تساوي (6V) التي باستطاعتها ان تكون كمصدر فولتية مستقر نوعاً ما عندما تكون في وضع جيد.

#### 4- مصباح الزينون

يعطي مصباح الزينون اشعاعاً ذا شدة عالية يشغل طيفاً مستمراً ضمن المنطقة 250 و 600nm نتيجة مرور تيار كهربائي خلال جو من غاز الزينون.

#### 5- مصدر قوس الكاربون:

يولد قوس الكاربون اشعاعاً مرئياً اكثر شدة من مصباح التنكستن. ان استعمالات هذين المصدرين الضوئيين السابقين محدودة مقارنة باستعمال مصباح التنكستن الشائع.

### Sources of infrared radiation المصادر المولدة لاشعاع ماتحت الحمراء

وهي عبارة عن اجسام صلبة خاملة تسخن كهربائياً الى درجات حرارة بين 1100 و 1800م تقريباً. تمتاز هذه المصادر بانها:

- 1- تعمل في منطقة ماتحت الحمراء الوسطية المحصورة بين 2.5 و 50.0 مايكروميتر
  - 2- تتوهج في الهواء نتيجة تسخينها كهربائياً
  - 3- لا حاجة الى تغطيتها بغلاف خارجي قد يمتص اشعاع ماتحت الحمراء.
  - 4- شدتها عالية نسبياً
- العيوب او المثالب:

يعاب على هذه المصادر كونها تظهر اعظم شدة للاشعاع عند الاطوال الموجية القصيرة من هذه المنطقة ثم تتضاءل الشدة لتصبح حوالي 1% من قيمتها العظمى بقرب من الطول الموجي 15 مايكروميتر.

ومن أهم هذه المصادر:

#### 4- متوهج نيرنست Nernst Glower:

وهو عبارة عن قضيب اسطواني مجوف قطره (1-2 ملم) وطوله حوالي 20 ملم مصنوع من مزيج لأكاسيد عناصر الاتربة النادرة مثل الزركونيوم (Zr) واليتريوم (Y) ، والايربيوم (Er) وتسخن الى حوالي 1500م بتأثير تيار كهربائي ويبعث اشعاعاً متصلاً في المدى المحصور بين 0.4 و 20µm المميزات:

يمتاز بشدة عالية نسبة الى المصادر الاخرى،  
العيوب او المثالب:

يعاب على هذا المصدر سرعة سخونته وتلفه اذا لم تتخذ الاحتياطات الفنية لتبريده وتهويته اثناء اشتغاله.

**5- مصدر كلوبر Globber source:**

عبارة عن قضيب قطره حوالي 5 ملم وطوله 50 ملم مصنوع من كربيد السليكون يبعث اشعاعاً متصللاً في المنطقة المحصورة بين 1 و 40µm عند تسخينه الى حوالي 1200م.

**المميزات:**

ان مايميز مصدر كلوبر هو ثباته نسبة الى متوهج نيرنست العيوب او المثالب: سخونته وتلفه لذا يحتاج الى التبريد ايضاً.

**6- المصادر السلكية المتوهجة Incandescent wire sources:**

ومن امثلتها:

مصدر النيكروم (Nichrome) وهو عبارة عن سلك حلزوني من مادة النيكروم ملفوق بتراصف شديد ومسخن الى حوالي 1100م عن طريق تيار كهربائي، مصدر الروديوم الذي هو سلك من الروديوم المسخن والمغلف باسطوانة من السيراميك. ان للمصدرين نفس الصفات تقريباً.

**المميزات:**

1- تمتاز المصادر السلكية المتوهجة بأن شدتها أوطأ نسبياً من شدة نيرنست وكلوبر

2- عمرها اطول

3- وغالباً ما تستخدم لاجهزة القياس الطيفية الرخيصة المعتمدة لاجراض التحليل الاعتيادية.

**مسيطرات الطول الموجي Wavelength control:**

لقد اشرنا الى ان مصادر الاشعاع المستعملة تبعث اشعاعاً مستمراً يغطي مديات واسعة من الاطوال الموجية، وحيث ان النموذج يمتص اطوالاً موجية محددة يصبح من الضروري عزل هذه الاطوال الموجية دون غيرها، ويتم ذلك عملياً باستخدام مسيطر للطول الموجي مسيطرات الطول الموجي: تعزل اطوالاً موجية محددة دون غيرها لكي يقوم النموذج بامتصاص الاشعاع عند ذلك الطول الموجي المعزول، و يقوم بالتحكم في عرض حزمة الاشعاع المنبعثة من المصدر.

**أن انتخاب حزمة ضيقة من الاشعاع أو اشعاع احادي اللون (Monochromatic radiation) له عدة فوائد:**

(1) ازدياد مطاوعة القياسات الطيفية لقانون بيير، وذلك لان الاشعاع الممكن امتصاصه في هذه الحالة هو الذي سيتم قياسه فقط.

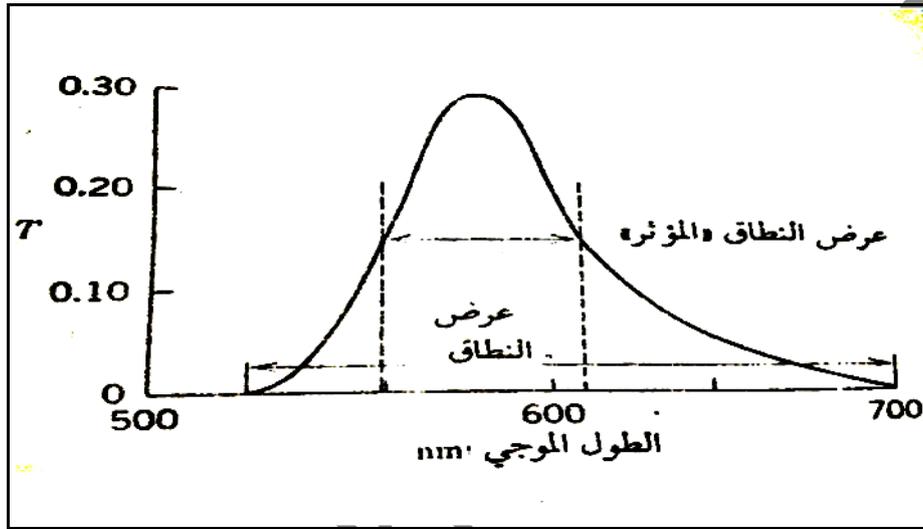
(2) ان استعمال حزمة ضيقة من الاشعاع أو اشعاع ذي طول موجي محدد يستبعد تأثير مداخلات العناصر الاخرى التي يمكن ان تمتص بعض الاطوال الموجية في حالة استعمال حزمة عريضة.

(3) باستخدام حزمة ضيقة جداً من الاشعاع يمكن قياس ذروة الامتصاص وبهذا تزداد حساسية القياس.

**هناك نوعان من المسيطرات على الطول الموجي هما:**

**1- المرشحات Filters -2 موحداث اللون****(1) المرشحات Filters**

وهي التي تسمح بنفاذ مناطق ذات اطوال موجية محددة من الاشعاع في حين تمتص معظم الاطوال الموجية الاخرى. وتوصف المرشحات بـ (عرض الحزمة المؤثر) Effective band width  
**عرض الحزمة المؤثر:** ويقصد به مدى الطول الموجي الذي ضمنه تكون النفاذية نصف قيمتها القصوى على الاقل وكلما قل عرض الحزمة المؤثرة ازدادت كفاءة المرشح. كما يوضحه الشكل الاتي:



شكل يوضح عرض الحزمة (النطاق) المؤثر لحزمة من الاشعاع

تكون المرشحات بنوعين اساسيين هما:

**(أ) مرشحات الامتصاص:**

- 1- تكون ملونة في العادة
- 2- تستخدم على نطاق واسع لاختيار الحزمة في المنطقة المرئية من الطيف
- 3- تصنع من قطع زجاجية ملونة أو من صبغة عالقة في الجلاتين المحصور بين صفائح زجاجية
- 4- لها عرض حزمة مؤثر يتراوح بين (20 - 250) nm
- 5- اداءها ادنى من مرشحات التداخل

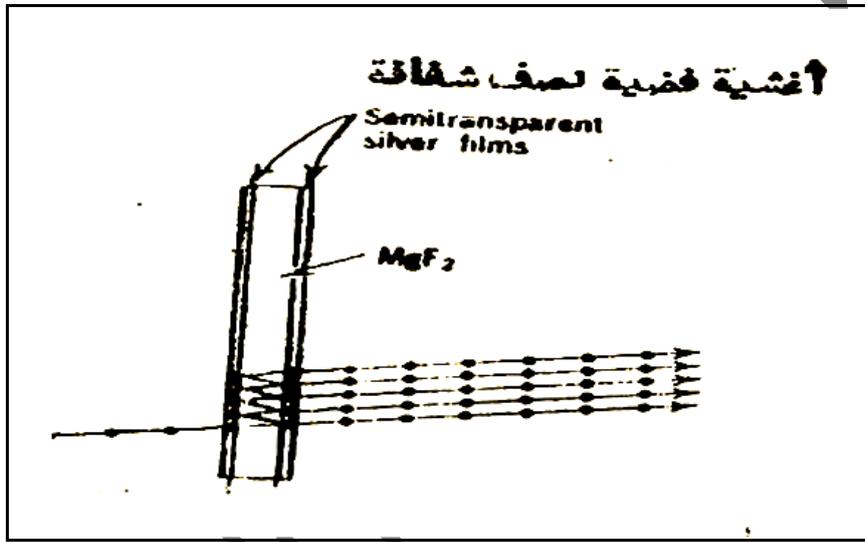
**(ب) مرشحات التداخل Interference filters:**

- 1- هذا النوع اكثر تطوراً من مرشحات الامتصاص
- 2- وتستند في عملها على مبدأ التداخلات البصرية
- 3- بإمكانها عزل حزم اشعاعية ضيقة نسبياً قد تصل في عرضها المؤثر الى 10nm

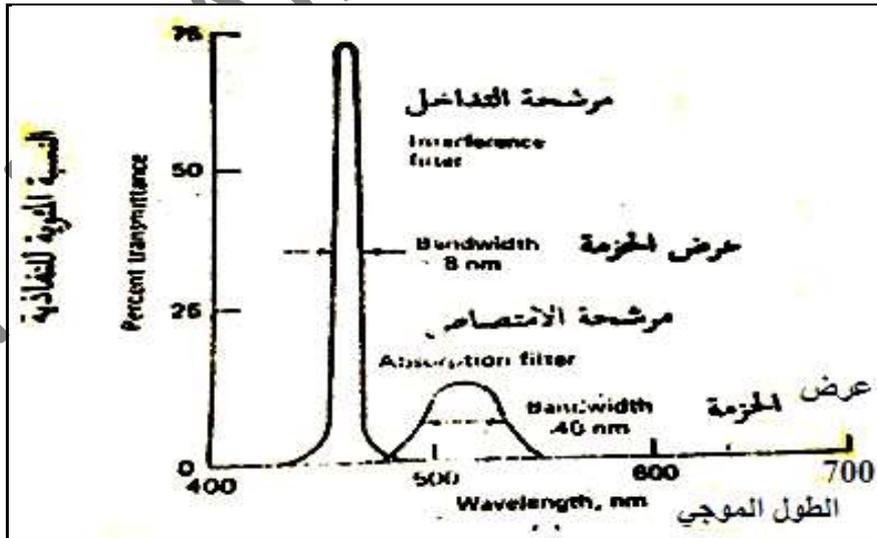
4- تستخدم في مناطق مافوق البنفسجية والمرئية وما تحت الحمراء (بعد استعمال مواد التصنيع الملائمة لكل منطقة)

5- شفافيتها اكبر من مرشحات الامتصاص.

يعمل المرشح التداخلي بأن يطلى على السطوح الداخلية لصفيحتين من مادة معدنية شبه شفافة (مثل الفضة) ومن ثم يطلى على سطح الفضة طبقة من مادة عازلة شفافة مثل فلوريد المغنيسيوم أو فلوريد الكالسيوم، وتحصر الافلام الثلاثة بين صفيحتي الزجاج لتكون مرشحاً تداخلياً. يبين الشكل الاتي مخطط لمرشح التداخل. و الشكل الاخر مقارنة لعرض الحزمة لمرشح امتصاصي واخر تداخلي



شكل يوضح مخطط مرشح التداخل



شكل يوضح مقارنة لعرض الحزمة بين انواع مختلفة من المرشحات للاشعة المرئية

**عيوب او مساوي المرشحات:**

1- عدم حساسيتها لكثير من الامتصاصات نظراً لانها تعزل حزمة اشعاعية عريضة نسبياً

2- لا يمكن ايجاد منحني حقيقي للامتصاص بما يقود الى عدم انطباق قانون بيير

3- الامتصاص الظاهري لا يتغير مع التركيز فقط وانما يتغير من جهاز الى آخر.

علل مايتاتي: تعاني المرشحات المستخدمة كمساطرات للطول الموجي في اجهزة القياس اللونية من عدم حساسيتها لكثير من الامتصاصات

لانها تعزل حزمة اشعاعية عريضة نسبياً. ولذا لا يمكن ايجاد منحني حقيقي للامتصاص بما يقود الى عدم انطباق قانون بيير اضافة الى ان الامتصاص الظاهري لا يتغير مع التركيز فقط وانما يتغير من جهاز الى آخر.

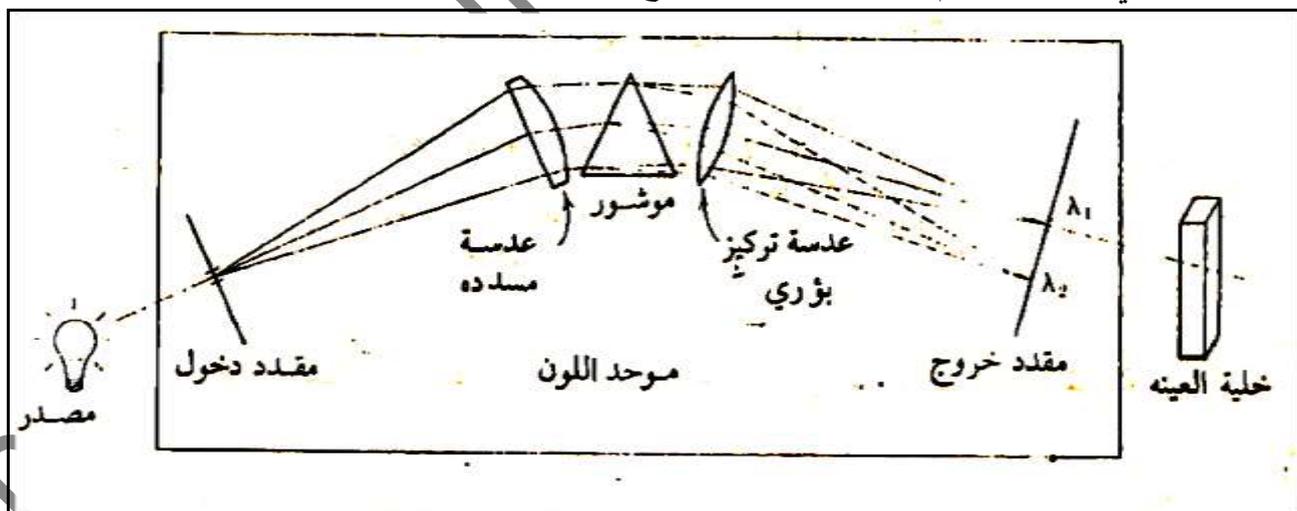
## (2) موحّدات اللون Monochromators

موحد اللون هو اداة يمكنها عزل حزم مختارة ذات اطوال موجية محددة ويمكن التحكم في عمله يدوياً أو اوتوماتيكياً.

مكونات موحّد اللون تشمل:

1. شق دخول الاشعاع من المصدر.
2. وسيلة لتسديد الاشعة وتكون اما بشكل عدسة أو مرآة.
3. وسيلة لتفريق الاشعاع الى الاطوال الموجية الاساسية وهي أما موشور أو محرز.
4. عدسة أو مرآة تركيز بؤري.
5. شق لخروج الاشعاع المتفرق.

يبين الشكل الاتي تخطيط لموحّد لون وسيلة التفريق فيه الموشور. يجب ان تثبت جميع اجزاء موحّد اللون المشار اليهما في صندوق محكم لاينفذ منه أو اليه اشعاع.



شكل يمثل رسم توضيحي لموحّد لون موشوري

وبالرغم من ان موحّدات اللون المستخدمة في اجهزة مافوق البنفسجية والمرئية وما تحت الحمراء تتشابه في التركيب الميكانيكي (أي لها نفس المكونات) الا ان المواد التي تصنع منها هذه المكونات سوف تعتمد على منطقة الطول الموجي المراد استخدامها فيها.

الجدول دناه يبين نوع المواد البصرية التي يمكن استخدامها في كل من مناطق الطيف المذكورة. وبصورة عامة يجب ان تظهر المواد التي تصنع منها العدسات تغيراً طفيفاً لمعامل الانكسار مع التردد وهذا يقلل من الزيغ اللوني للاشعاع، وبالمقابل يكون عكس ذلك مع المواشير، حيث ان التفريق يعتمد على معدل التغير لمعامل الانكسار مع التردد. ان اختيار مواد مكونات موحد اللون يجب ان تتصف ايضاً بمقاومتها للتأثيرات الميكانيكية والجوية والابخرة المختبرية.

#### جدول يبين حدود النفاذية لبعض المواد البصرية وصلادتها

المادة	مدى الطول الموجي $\mu\text{m}$		الصلادة والمقاومة الكيميائية
زجاج	0.4	الى 2.0	ممتاز
كوارتز	0.2	3.3	ممتاز
كلوريد الصوديوم	0.3	15	رديء
فلوريد الليثيوم	0.2	5	رديء
فلوريد الكالسيوم	0.2	12	جيد
كلوريد الفضة	0.4	25	-
بروميد البوتاسيوم	0.3	30	رديء
KRS-5	1.0	30	رديء
بروميد السيزيوم	0.3	50	رديء
يوريد السيزيوم	0.3	70	رديء

تتمكن موحّدات اللون عموماً من عزل حزم لها عرض مؤثر يتراوح بين 0.1 و 35nm ويعتمد ذلك على عدة عوامل من أهمها:

1- نوع وشكل اداة التفريق

2- وعرض شقي دخول وخروج الاشعة.

وبما ان تأثير وسيلة التفريق مهم جداً، فسنتناول اعطاء فكرة موجزة عن العمل الذي تقوم به كل من الاداتين الاساسيتين في التفريق، الموشور والمحرز.

#### الموشور Prism

**الموشور:** اداة يكمن عملها في فصل الاشعاع الى حزم ضيقة جداً ذات أطوال موجية محددة يكون مركز هذه الحزمة هو الطول الموجي المطلوب وتكون خارجة منه بزوايا مختلفة. ولغرض الحصول على حزمة الاشعاع الضيقة من شق الخروج، يدور الموشور الى ان يتم توجيه الحزمة وتركيزها على شق الخروج لتنفذ منه وتسقط على وعاء الامتصاص.

ومن حيث المبدأ يمكن صنع الموشور من أية مادة شفافة، الا ان امكانية استخدامه عملياً تتوقف على قابلية تشتيته (تفريقه) للاشعاع. ويوصف الموشور بأنه ذو تفريق عال للحزم الموجية حينما تكون قيمة تشتيته

الزاوي (أو التفرح Dispersion) المعبر عنها كميًا  $\frac{d\theta}{d\lambda}$  على اعظمها والتي تمثل التغير في قيمة زاوية الانحراف

نسبة الى التغير في الطول الموجي.

يمكن كتابة التشتت الزاوي ايضاً على النحو:

$$\frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{d\theta}{d\eta} \cdot \frac{d\eta}{d\lambda}$$

حيث تمثل  $\frac{d\theta}{d\eta}$  التغير في  $\theta$  كدالة لمعامل الانكسار لمادة الموشور، اما  $\frac{d\eta}{d\lambda}$  فتعبر عن التشتت لمادة

الموشور وتمثل التغير لمعامل الانكسار مع الطول الموجي والتي تعتمد بشكل كبير على مادة صناعته.

وبالرجوع الى الشكل السابق يتضح ان احسن تشتت للموشور يكون قرب منطقة امتصاصه،

فمثلاً ان سرعة الزيادة في معامل انكسار الزجاج دون 400nm يقابلها زيادة في الامتصاص التي تمنع استخدام هذه المادة كمواشير دون 350nm. لذلك لا يستعمل موشور الزجاج للعمل في المنطقة مافوق البنفسجية.

وعلى نفس الاسس يتم انتقاء مادة الموشور الملائمة لموحداث اللون المستخدمة في مناطق مافوق البنفسجية والمرئية وما تحت الحمراء.

هناك العديد من المواد تستخدم في صناعة المواشير مثل: الزجاج و السليكا والكوارتز والفلورايت زجاج الصوان اضافة الى هاليدات بعض العناصر.

ان المواشير المصنوعة من مادة السليكا ( $\text{SiO}_2$ ) بأنواعها المختلفة تستخدم في منطقة مافوق البنفسجية، فالكوارتز (الصيغة المتبلورة للسليكا) وكذلك السليكا المنصهرة تسمح بفاذ الاشعاع الى حدود 200nm، كما ان هنالك صنفاً ممتازاً من السليكا يسمح بفاذ الاشعاع لغاية 186nm.

اما الفلورايت ( $\text{CaF}_2$  Fluorite) فيكون شفافاً لغاية 125nm وبذا يمكن استخدامه في موحدات اللون في المنطقة ما فوق البنفسجية المفرغة (Vacuum ultraviolet).

اما المواشير المصنوعة من زجاج الصوان Flint glass (المحتوى في تركيبه على الرصاص) فيظهر تشتتاً جيداً في منطقتي المرئية وما تحت الحمراء القريبة.

وتعتبر مواد KBr و NaCl و CsBr من المواد الملائمة الجيدة لصناعة المواشير في منطقة ماتحت الحمراء التي يزيد طولها الموجي عن 3 $\mu\text{m}$ .

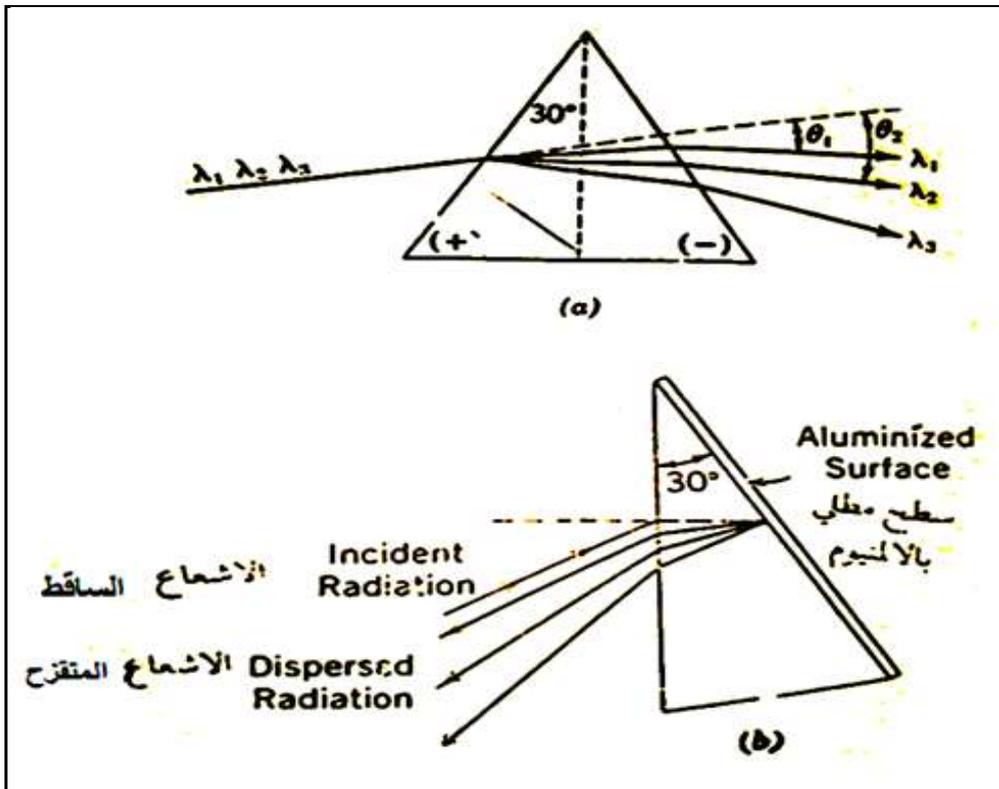
يوجد نوعين شائعين من مواشير الكوارتز هما:

3- **موشور كورنو (Cornue)**: يسمى موشور الكوارتز ذي الزاوية 60 المعروف بموشور كورنو (Cornue)

كما هو في (الشكل a) الذي يكون أحد نصفيه من كوارتز ميامن (فعالية بصرية +) ونصف الآخر كوارتز

مياسر (-). ان فائدة لصق النصفين معاً يستبعد استقطاب الأشعة المنبعثة.

4- **موشور ليترو (Littrow):** يسمى موشور الكوارتز ذي الزاوية  $30^\circ$  كما هو في (الشكل b) فهو موشور مع مرآة في الخلف، يعمل على امرار الاشعاع في اتجاهين وذلك بعكسه من وجه المرآة (التي تكون عاكس مطلي بالالمنيوم)



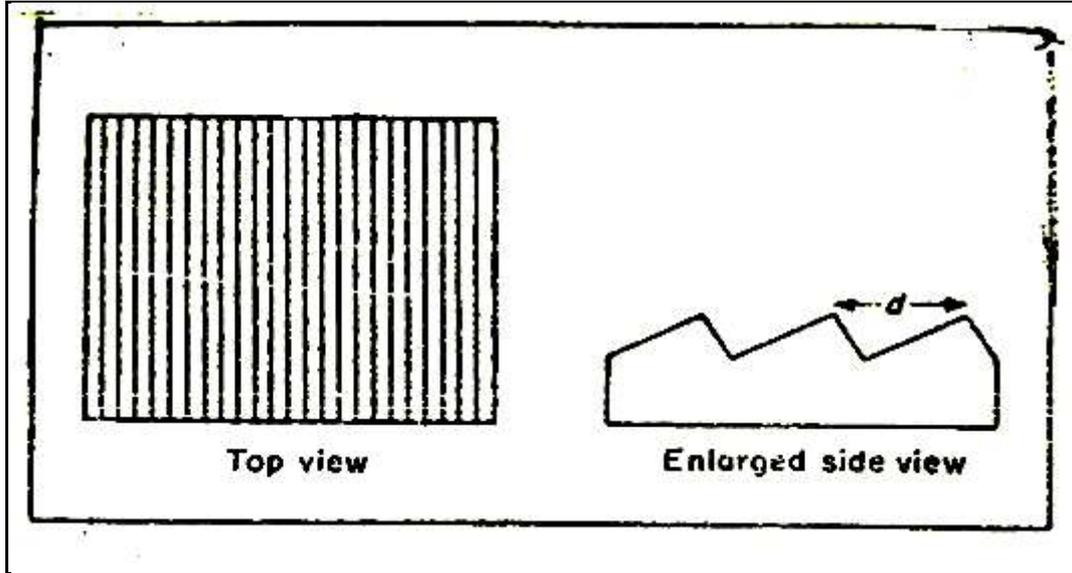
شكل يوضح تفزح اشعاع متعدد الالوان بواسطة (a) موشور كورنو (b) موشور ليترو.

**مساوية اوعيوب المواشر المستخدمة كموحداث للون التي منها:**

- (1) تأثر درجة التشتت نتيجة تغير الاطوال الموجية، فعند أطوال موجية معينة تكون درجة التفريق عالية وفي اطوال موجية اخرى تكون واطئة.
- (2) تأثير مادة الموشور على الاشعاع المار، اذ ان مادة الموشور قد تمتص بعضاً من الاطوال الموجية.
- (3) تأثر مادة صنع الموشور بالعوامل الجوية (بخار الماء) احياناً مما يضعف كفاءتها ويعرضها للتلف. ان هذا العامل بالذات يحتم اجراء تحويلات ميكانيكية بادخال اجهزة تجفيف خاصة في اجهزة القياس الطيفي لاجهزة ماتحت الحمراء.

### المحز Grating

لقد أصبح استخدام المحزرات كأداة تفريق في موحداث اللون شائعاً في الوقت الحاضر. يتألف المحز من عدد كبير من الاخاديد المستقيمة المتوازية المحفورة على سطح صقيل كما موضح في الشكل الاتي:



شكل يوضح منظر علوي وجانبي للمحز

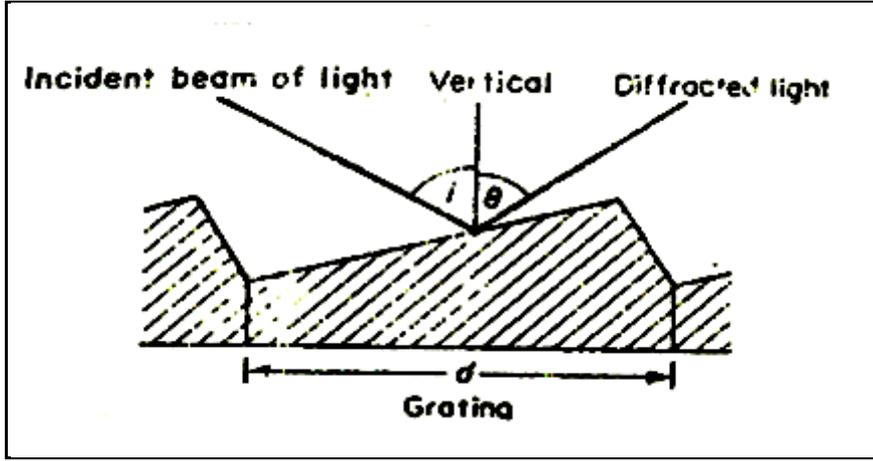
يحتوي المحز الملائم للاستخدام في المنطقة ما فوق البنفسجية والمرئية ما بين (2000 - 6000) اخدود لكل مليمتر اما المنطقة القريبة من ماتحت الحمراء فيكفي محرز يحتوي على (20 - 30) اخدود / مليمتر. تحتاج صناعة المحزات الى اجهزة محكمة ومهارة عالية لانتاجها مما يجعلها غالية الثمن، وتكون صور المحزات طبق الاصل المصنوعة من بعض اللدائن اقل ثمناً. يخضع تفريق الاشعاع بواسطة المحزات الى قوانين التشتت المتعلقة بتقوية الاشعاع (التدخل البناء) وتحطيمه واعتماد زاوية التفريق على الطول الموجي للاشعاع. يوجد نوعين من المحزات اعتماداً على طريقة تفريق الاشعة:

**المحز النفاذ:** ويتم تفريق اشعاعات ما فوق البنفسجية أو المرئية أو ماتحت الحمراء بأمرار أي من أنواع هذه الاشعة خلاله ويكون اساس العمل فيه نفاذا للاشعة الساقطة. وفيه تكون الأخاديد محفورة على سطح زجاجي أو اية مادة اخرى تسمح بنفاذ الاشعاع وانكساره.

**المحز الانعكاسي:** ويتم تفريق اشعاعات ما فوق البنفسجية أو المرئية أو ماتحت الحمراء من خلال انعكاس الاشعاع الساقط من احد سطوح الاخدود، وهو اكثر شيوعاً من السابق ويصنع بتحزيز سطح معدن أو بواسطة تبخير فلم رقيق من الالمنيوم على سطح صورة طبق الاصل لمحز.

يتشتت الاشعاع الساقط على أي من الاخاديد في المحز وينتشر بزوايا واتجاهات مختلفة (كما موضح

في الشكل الاتي)



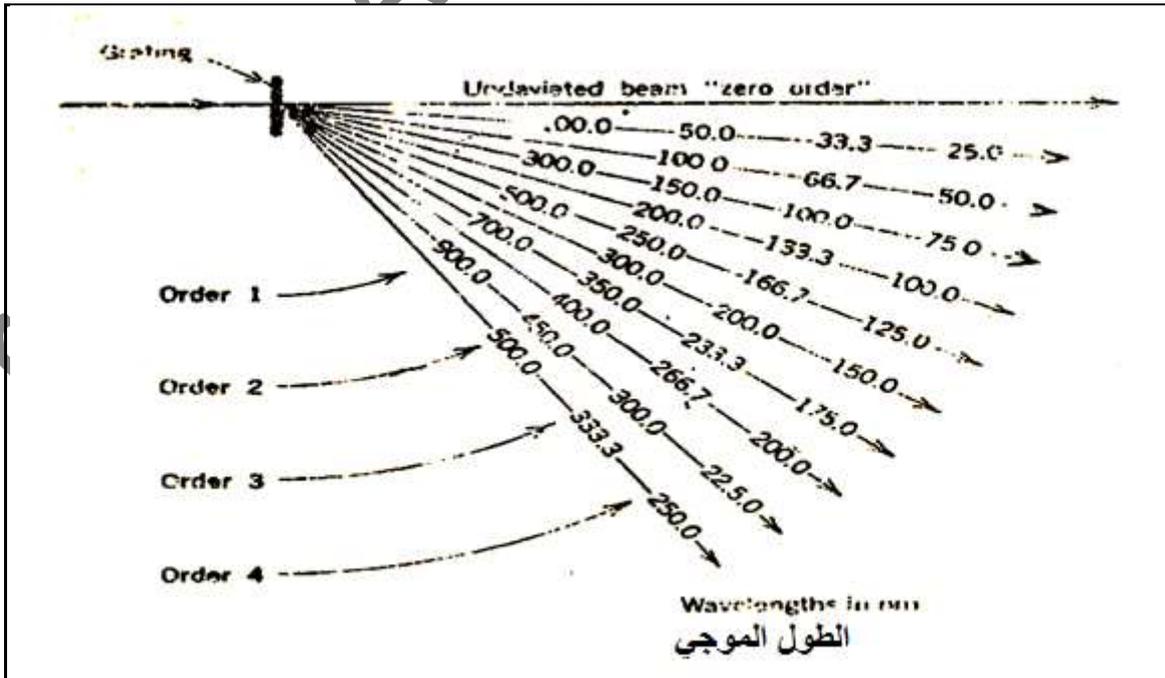
شكل يوضح تفريق الاشعاع بالمحز

يعبر بالمعادلة الآتية عن تشتت الاشعاع الساقط على أي من الاخاديد في المحز وانتشاره بزوايا واتجاهات مختلفة

$$n\lambda = d (\sin i \pm \sin \theta)$$

حيث ان:

$\lambda$  الطول الموجي المتفرق و  $n$  عدد صحيح يمثل رتبة الاشعاع و  $d$  المسافة بين اخدودين متتاليين و  $i$  زاوية سقوط الاشعاع مع العمود النازل على الحز و  $\theta$  الزاوية التي يتفرق بها الاشعاع تستخدم الاشارة السالبة في المعادلة المذكورة عندما تكون زاوية السقوط والتفريق على جانب واحد من العمود النازل على المحز. تقترح المعادلة اعلاه بانه توجد قيم متعددة من الاطوال الموجية لزاوية تفريق معينة ( $\theta$ )، وعليه اذا كانت مرتبة الخط الاول ( $n=1$ ) هي 900nm فان المرتبة الثانية ( $n=2$ ) هي 450nm والمرتبة الثالثة ( $n=3$ ) = 300nm وهكذا ... يعطي الشكل الآتي توضيحاً للرتب المتداخلة في طيف محز:



شكل يوضح الرتب المتداخلة في طيف المحرز

تبيين المعادلة السابقة:  $n\lambda = d (\sin i \pm \sin \theta)$

ان زاوية التفريق تزداد بازدياد عدد الاخاديد في المليمتر الواحد عند طول موجي معين ورتبة معينة وعندما تكون قيمة الزاوية (i) تساوي صفرأ تصبح المعادلة على النحو:

$$n\lambda = d \sin \phi$$

$$\lambda = \frac{d \sin \theta}{n}$$

فمثلاً محرز التفريق الذي له 2000 اخدود في السنتمتر الواحد سيفرق الاشعة الساقطة عمودياً على المحرز خلال زاوية تفريق مقدارها (6) باطوال موجية تعطى بالعلاقة:

$$\lambda = \frac{d \sin \theta}{n}$$

$$\lambda = \frac{d \sin 6}{n}$$

حيث ان  $d =$  المسافة بين اخدودين متاليين  $= \frac{1}{2000} = 5 \times 10^{-4}$  سم  
وبذا فان  $\lambda$  للرتبة الاولى ( $n=1$ ) ستكون مساوية الى :

$$\lambda = \frac{(5 \times 10^{-4})(0.1045)}{1} = 5.225 \times 10^{-5} \text{ cm}$$

$$5.225 \times 10^{-5} \text{ nm} \times 10^7 = 522.5 \text{ nm}$$

ول  $n=2$  ستكون 261.2nm ول  $n=3$  متساوي 174.2nm

يمكن التعبير عن قدرة المحرز على الفصل (Resolution) بالمعادلة:

$$R = \frac{\lambda'}{\Delta \lambda} = nN$$

حيث ان R تمثل قدرة المحرز للفصل و  $\lambda'$  معدل الطول الموجي للطولين الموجيين المفصولين و  $\Delta \lambda$  الفرق المطلق بينهما و n تساوي رتبة الاشعاع و N العدد الكلي للاخاديد التي يحتويها المحرز.

مثال: ما طول المحرز الذي يحتوي السنتمتر منه على 500 اخدود الذي يمكن عن طريقه عزل خطي الصوديوم D- 589.5 عن 589nm للرتبة الاولى من الاشعاع:

$$R = \frac{\lambda'}{\Delta \lambda} = \frac{589.25}{0.5} = 1178.5$$

$$R = nN$$

$$n=1$$

وبما ان الرتبة هي الاولى

R = N = 1178.5 العدد الكلي للاخاديد

1 cm اخدود 500

X اخدود 11.78.5

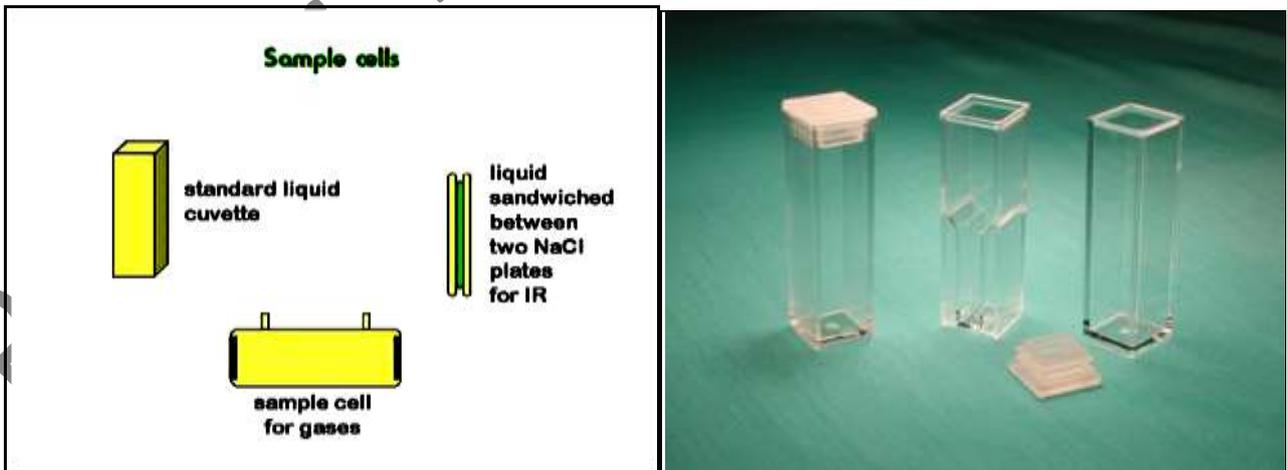
$$X = \frac{1178.5}{500} = 2.356 \text{ cm طول المحرز}$$

### للمحزرات فوائد تمتاز بها على المواشير كوسائل تشتيت من أهمها:

- (1) يمكن الحصول على اعلى درجة تفريق أو افضل للاطوال الموجية باختيار قيمة ل d.
- (2) ان التشتت يكون ثابتاً تقريباً مع الطول الموجي.
- (3) لايعتمد التفريق بواسطة المحرز على طبيعة مادة المحرز بقدر مايعتمد على شكله الهندسي، وبذا فانه يفضل على المواشير الذي يعتمد على مادة صنعه الى درجة ما.
- (4) باستخدام المحزرات العاكسة ليس هناك فقدان في شدة الاشعاع بسبب الامتصاص من قبل المادة البصرية كما هو الحال مع المواشير.
- (5) يمكن ان تكون المحزرات اقل تأثراً بدرجة الحرارة وبخار الماء.

### حاويات (خلايا) النموذج Sample containers

هي الاوعية التي توضع فيها النماذج المعرضة للفحص أو المذيب (Solvent) أو وسط التفاعل (Blank). وتكون على عدة اشكال وحجوم تختلف باختلاف هندسة الجهاز والغاية من استخدامه. يجب صنع هذه الاوعية (الخلايا) من مواد تسمح بنفاذ الاشعة في المنطقة الطيفية المطلوبة للفحص. تفضل الخلايا على شكل متوازي مستطيلات على الخلايا الاسطوانية وذلك لتقليل الخسارة في الاشعة الناتجة عن الانعكاس والانكسار.



- ان الاوعية المصنوعة من الكوارتز أو السليكا المنصهرة ملائمة للعمل في منطقة مافوق البنفسجية.
- الزجاج يمكن استخدامه في المنطقة المرئية، كما تم تصنيع خلايا بلاستيكية للعمل في المنطقة المرئية.

- غالباً ماتكون شبابيك اوعية اجهزة ماتحت الحمراء مصنوعة من بلورات كلوريد الصوديوم أو بروميد البوتاسيوم أو فلوريد الكالسيوم.

**ملاحظة:** لا يمكن استعمال الاوعية المصنوعة من الزجاج في المنطقة مافوق البنفسجية لان الزجاج يمتص الاشعة التي طولها الموجي اقل من 350nm اي يمتص الاشعة مافوق البنفسجية.

ان افضل ترتيب للوعاء هو ان تكون حزمة الاشعاع الساقط عمودية تماماً على وجه الخلية لتقليل الخسارة في الاشعة الناتجة عن الانعكاس والانكسار، وبذا تفضل الخلايا التي على شكل متوازي مستطيلات على الخلايا الاسطوانية.

كما ان اختيار العرض الداخلي للخلية (طول ممر الاشعاع) يعتمد على حساسية النموذج للاشعاع وعلى دقة فصل الجهاز.

ومن اكثر الخلايا الشائعة للدراسة في مناطق مافوق البنفسجية والمرئية هي الخلايا ذات طول (1سم) اضافة الى توفر خلايا اخرى ذات اطوال تتراوح بين (0.1 سم وأقصر) الى (10.0سم).

اما الخلايا التي تستخدم لدراسة المحاليل والسوائل في منطقة ماتحت الحمراء أقل من (1 ملم) في حين الخلايا المخصصة لدراسة المواد في الحالة الغازية يكون لها طول ممر اشعاع يتراوح بين عدة سنتيمترات وعدة امتار

**تعتمد دقة قياسات الامتصاص على الطريقة التي يتم بها استخدام خلايا الامتصاص والاعتناء بها.**

\* اذ يؤدي وجود اثار بصمات الاصابع واثار العينات السابقة والدهون أو اية مادة اخرى على جدران الخلية الى تغير في قيم النفاذية، وعليه يجب تنظيف نوافذ الخلايا قبل وبعد الاستعمال وعدم لمسها اثناء حملها،

\* لايجوز تجفيفها بتاتاً بالتسخين في فرن أو فوق لهب لانه سوف يؤدي الى تغير ابعادها او طول المسار وقد يؤدي الى تلفها

\* يمكن تنظيف خلايا الكوارتز والزجاج بشطفها بالماء أو بمحلول الصابون ، وبحامض النتريك الساخن عند الضرورة.

\* اما الخلايا ماتحت الحمراء فيجب عدم غسلها بالماء ويجري تنظيفها ببعض المذيبات العضوية الخاصة وبمساحيق صقل خاصة.

## المكشافات Detectors

المكشاف هو جزء الجهاز الذي يقيس شدة الاشعاع الساقط عليه بعد نفاذه من وعاء النموذج. وعادة

يتم ذلك من خلال امتصاصه لطاقة الفوتونات الساقطة عليه وتحويلها الى كمية قابلة للتحسس أو القياس مثل تسويد صفيحة فوتوغرافية أو تغيير بدرجة الحرارة أو طاقة كهربائية (تيار كهربائي مثلاً). ان معظم المكشافات الحديثة يكون مردود اشارتها الكهربائية (Out put) في آخر الامر تشغيل مقياس أو مسجل.

**ولكي يكون المكشاف جيداً بجب توفر المتطلبات الاتية فيه:**

- (1) ان تتناسب الاشارة الناتجة منه طردياً مع الطاقة الاشعاعية المصطدمة به.
- (2) ان يكون ذا حساسية عالية بغية الكشف عن المستويات الواطئة للقدرة الاشعاعية. ( يتحسس تراكيز واطئة من النماذج)
- (3) ان تكون استجابته على مدى واسع من الاطوال الموجية.
- (4) ثباتية عالية وزمن استجابة سريع.
- (5) اشارته الكهربائية يمكن تضخيمها بسهولة.
- (6) له مستوى ضوضاء (Noise level) واطيء نسبياً (تحدث هذه الضوضاء بسبب تيار الاظلام أو نتيجة التأثيرات الكهربائية المجاورة للكشاف).

يبين الجدول الاتي الميزات الادائية للمكشافات الشائعة في مناطق مافوق البنفسجية والمرئية وماتحت الحمراء .

المكشاف	عصر التحسس	الحساسية	زمن الاستجابة $1\mu\text{sec} = 10^6 \text{ sec}$ $1\text{msec} = 10^3 \text{ sec}$	مدى الطول الموجي الموصى به في التطبيق ( $\mu\text{m}$ )	طبيعة المرود
صفحة تضويئية	حبات هاليد الفضة في مستحلب	عالية تعتمد على الطول الموجي	بطيء	0.2 – 1.2	كثافة راسب فلز الفضة
انبوبة ضوئية	اوكسيد عنصر	عالية، تعتمد على الطول الموجي	سريع $< 1\mu\text{sec}$	0.2 – 1	تيار كهربائي
انبوبة مضاعفة	اوكسيد عنصر قلوي، فلزات	عالية جداً تعتمد على الطول	سريع $< 1\mu\text{sec}$	0.16–0.7	تيار كهربائي

الضوء	الموجي			
خلية فولطائية ضوئية	شبه موصل بين فلزين	متوسطة تعتمد على طول الموجي	سريع < 1μsec	0.4 – 0.8 تيار كهربائي
خلية موصلة ضوئية	كبريتيد الرصاص اوسلينيد الرصاص	عالية جداً، تعتمد على طول الموجي	معتدل 100 to 1000μsec	0.7 – 4.5 تغير مقاومة
مزدوج حراري	التقاء فلزين مختلفين مربوطين بورقة فلزية مسوده	عالية	50 to 100 msec	0.8 – 15.0 فرق جهد كهربائي عند التقاء فلزين
خلية كولاي	حاجز مسود لغرفة غاز	عالية	3 to 30 msec	0.8 – 1000 تيار كهربائي

ستقتصر دراستنا على المكشافات التي تكون حسيلتها طاقة كهربائية أو تغير حراري

### أولاً: مكشافات مافوق البنفسجية والمرئية

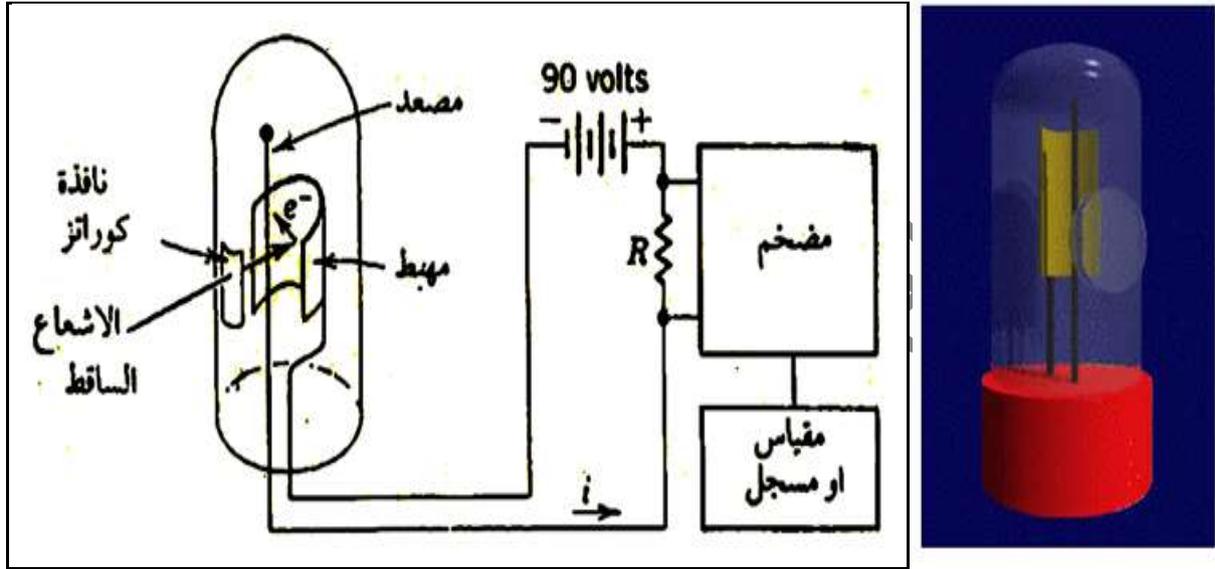
#### Ultraviolet and visible radiation detectors

- 1- يستند عملها على التأثير المتبادل للإشعاع مع السطح الفعال للمكشاف.
  - 2- تمتلك فوتونات هذه الأشعة طاقة كافية لإنتاج الكترونات (Photo-ejection) عند اصطدامها بسطح معاملة بانواع من المواد الحساسة للإشعاع. كما قد يسبب امتصاصها أيضاً أزاحة الألكترونات ضمن الحزم غير الموصلة إلى حزم موصلة في بعض اشباه الموصلات
  - 3- تسمى أيضاً بالمكشافات الكهروضوئية (Photoelectric detectors) حيث تولد طاقة كهربائية تتناسب مع القدرة الإشعاعية للفوتونات الممتصة.
- فيما يلي وصف موجز للمهم والشائع منها:

#### (1) الانابيب الضوئية Phototubes:

يتكون الانبوب الضوئي - كما يوضحه الشكل الاتي من غلاف زجاجي مفرغ مزود بنافذة من الكوارتز للاستعمال في منطقة مافوق البنفسجية يحتوي في داخله كاثود (مهبط) وانود (مصعد) .

والكاثود بشكل نصف اسطوانة طولي مطلي سطحها المقعر بمادة ذات ميل كبير لفقدان الالكترونات (لها دالة شغل واطئة) عند تعرضها للطاقة الاشعاعية .  
الانود عبارة عن سلك فلزي يتمركز داخل الغلاف يعمل على جمع الالكترونات المنبعثة من الكاثود بسبب الاشعاع، كما وانه يكون عند جهد موجب يمكنه من تسليط جهد يقرب من (90V) عبر قطبين بواسطة جهاز قدرة. الشكل الاتي يوضح مخطط الانبوب الضوئي.



شكل يوضح مخطط الانبوب الضوئي

كيف تعمل الانابيب الضوئية او على ماذا يستند عملها:

ان ظاهرة التأثير الكهربائي التي سبق شرحها هي اساس عمل هذا النوع من المكشافات، اذ يتناسب عدد الالكترونات المنبعثة من الكاثود عند شدة معينة طردياً مع شدة الاشعاع الساقط عليه.

1- يدخل الاشعاع خلال نافذة الانبوب (قد تكون كوراتز) ويصطدم بسطح الكاثود القادر على بعث الالكترونات نتيجة لامتصاص الفوتونات وانتقال طاقتها الى الالكترونات الضعيفة التأصر بطبقة السطح.

2- تتجمع الالكترونات عند الانود مسببة تياراً يجري في الدائرة. وعموماً يكون التيار الناتج قليلاً جداً (حوالي  $10^{-11}$  أمبير) مما يتطلب تضخيمه بغية تشغيل مسجل أو اية وسيلة لقياسه. ويتم بلوغ ذلك بوضع مقاومة (R) في دائرة الانبوب الضوئي.

3- يصاحب عمل هذا النوع من المكشافات وجود تيار ضئيل حتى وان لم يكن هنالك اشعاع ساقط عليه ويدعى هذا التيار بـ (تيار الاظلام dark current) وهو نتيجة للانبعث العشوائي الحراري للالكترونات من سطح الكاثود، ويزداد مقدار هذا التيار مع زيادة مساحة الكاثود وزيادة درجة الحرارة ايضاً.

4- اما اذا أريد للانبوب الضوئي ان يصبح تياره معتمداً على شدة الاشعاع يجب ان يشغل فوق فرق جهد الاشعاع. ان معظم الانابيب الضوئية تعمل عادة عند فرق جهود حوالي (90V)

5- ان مدى الأطوال الموجية للاشعاع الذي تتحسسه الانابيب الضوئية يتراوح بين 200-1200nm أي (0.2-1.2 $\mu$ m).

**فرق جهد الاشباع (Saturation voltage):** وهو يمثل النقطة التي تتجمع فيها جميع الكترونات الانبعثات الضوئي بكفاءة مقدارها 100%. وعندما يزداد فرق الجهد المسلط بين القطبي الانبوب الضوئي سوف يترديد عدد الالكترونات المنبعثة التي تصل الانود بسرعة الى ان تصل الى مستوى من الاستقرار النسبي، حيث لايبقى التيار معتمداً عند هذا المستوى على فرق الجهد.

تستخدم انواعاً مختلفة من المواد لطلاء الكاثود في عموم الانابيب الضوئية، ويتم اختيارها طبقاً لمنطقة الاشعاع التي يستعمل فيها الانبوب الضوئي مثل:

- 1- واحد أو أكثر من أكاسيد العناصر القلوية أو القلوية الترابية وأوكسيد الفضة
- 2- خليط يحتوي على مواد شبه موصلة كالتطبقات الرقيقة الشائعة الاستخدام المكونة من Cs<sub>3</sub>Sb أو K<sub>2</sub>CsSb أو Na<sub>2</sub>KSb مع كمية ضئيلة من Cs أو مترسب عليها بصورة متتابعة فضة - اوكسجين - سيزيوم.

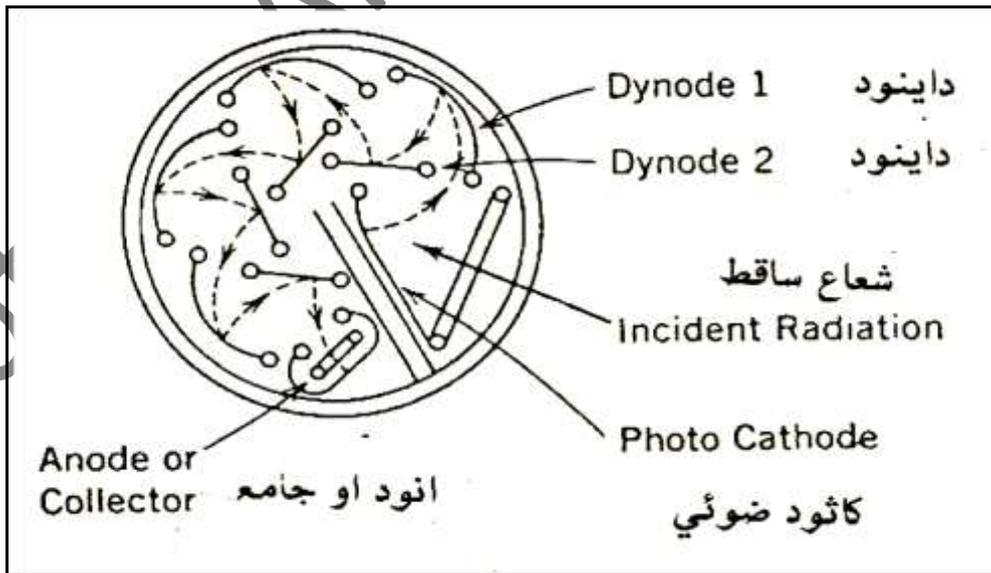
## (2) الانابيب المضاعفة الضوئية The photomultiplier tubes

تنتسب انابيب المضاعفة الضوئية الى الانابيب الضوئية التي تم التطرق الى ميكانيكيتها المعتمدة على

ظاهرة الانبعثات الالكتروني تحت تأثير الاشعاع، الا انها تتميز عنها بالتالي:

- 1- بمضاعفتها للتيار الناتج
- 2- وشدة حساسيتها.

الشكل الاتي يوضح مخططاً لمقطع عرضي للانبوب والدائرة الكهربائية الخاصة به:

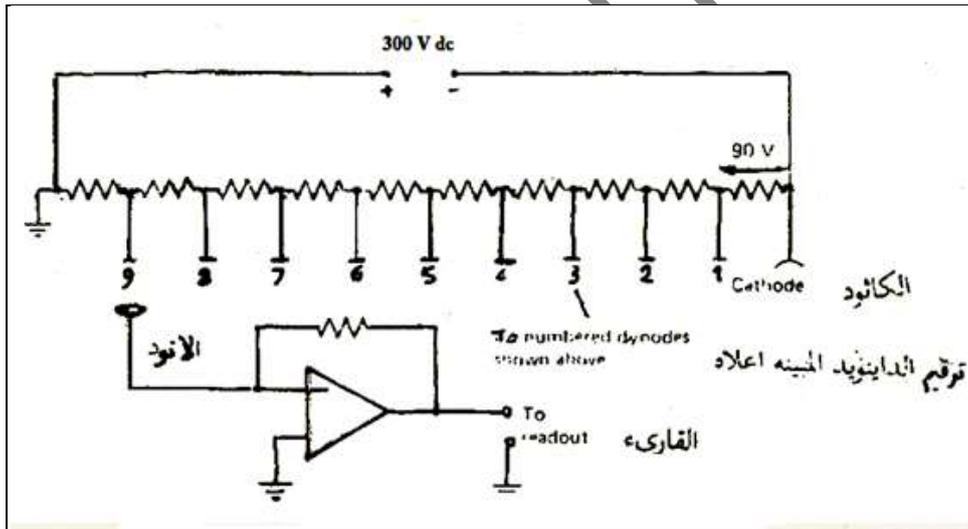


شكل يوضح انبوب المضاعف الضوئي (مقطع عرضي للانبوب)

**ما هو الأساس في عمل الانابيب المضاعفة الضوئية:**

يتم تضخيم التيار في انبوب المضاعفة الضوئية بالاستفادة من ظاهرة الانبعاث الالكتروني المتلاحق (الثانوي). فاذا أمكن تعجيل الالكترون المتحرر من الكاثود بتأثير مجال كهربائي فسوف يكتسب طاقة اكثر، وبالتالي فانه سيعمل بدوره على تحرير الكترونات جديدة تنطلق من سطح اخر قابل على تحريرها عندما يسقط عليه. ويتعجيل الالكترونات المتحررة هذه باتجاه سطح اخر (بتأثير مجال كهربائي ايضاً) ينتج عنه انطلاق الكترونات اخرى

تعرف كل صفيحة من الصفائح الحساسة لبعث الالكترونات في المضاعف الضوئي بأسم الداينود (Dynode). وتكون كل واحدة منها عند جهد كهربائي يزيد على سابقه ب (90V)، وبذلك فانها تعمل كمرحلة تضخيم للفوتون الاصلي . وعلى سبيل المثال وبعد تسع مراحل من المضاعفة للانبوب المبين في الشكل التالي فان الفوتون الواحد يضاعف بمقدار  $10^6$  الى  $10^7$ .



شكل يوضح انبوب المضاعف الضوئي (الدائرة الكهربائية)

**الاستخدامات:**

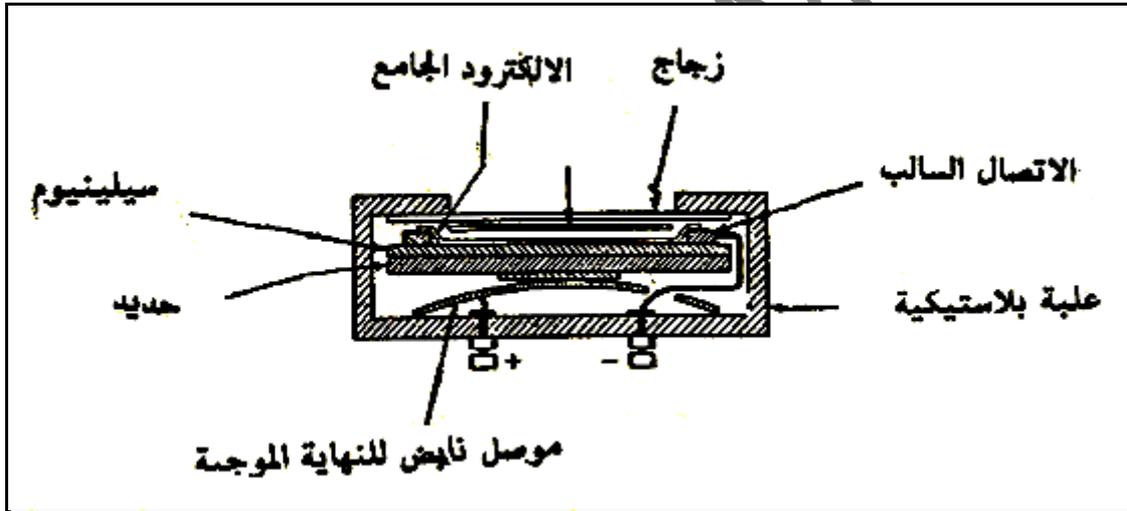
يستخدم هذا النوع من المكشافات عملياً لغرض قياس مقدرة الاشعاعات الواطئة جداً وبعكسه فانها تظهر درجة عالية من عدم الاستقرار.

**(3) الخلية الضوئية الفولتائية Photovoltaic cell أو خلية الطبقة الحاجزة Barrier-layer cell:**

تستخدم الخلية الضوئية الفولتائية لكشف وقياس اشعاع المنطقة المرئية وتبدي اعلى استجابة عند الطول الموجي 350nm تقريباً وتتراوح قيمة التيارات الناتجة عادة بين 10 و 100 مايكروأمبير ويمكن قياسها بواسطة كلفانوميتر أو مايكروميتر.

**يتركب ابسط انواعها كما موضح في الشكل الاتي:**

- 1- قطب ساند كالحديد أو النحاس يرسب فوقه طبقة رقيقة من مادة شبه موصلة مثل السلينيوم أو اوكسيد النحاسوز.
  - 2- تغطي طبقة شبه الموصل بفلم رقيق شفاف من فلز جيد التوصيل للكهربائية كالفضة أو الذهب أو الرصاص والذي يكون بمثابة القطب الاخر ويعمل كقطب جامع للالكترونات.
  - 3- تحاط اجزاء الخلية من جهة سقوط الاشعاع عليها بغلاف شفاف (زجاج مثلاً) يستخدم لصيانة الفلم من التأثيرات الخارجية
  - 4- يحاط الجزء المتبقي بغلاف مصنوع من احد اللدائن.
- ان تسمية هذا النوع من الخلايا بخلايا الطبقة الحاجزة احياناً، لتكون حاجزاً على مايبود بين السلينيوم والحديد يمنع سريان الالكترونات الى الحديد.



شكل يوضح مخطط خلية ضوئية فولتائية.

**تتميز الخلايا الضوئية الفولتائية بكونها:**

- 1- رخيصة الثمن نسبياً
- 2- متينة
- 3- بعدم حاجتها الى مصدر خارجي للطاقة الكهربائية
- 4- من ناحية اخرى، فان المقاومة الداخلية الواطئة لهذا النوع من الخلايا يجعلها غير مناسبة لعملية تضخيم التيار الخارجي.

**ان مايعاب على الخلية هو:**

- 1- انعدام حساسيتها تجاه المستويات الواطئة من الاشعاع
- 2- الاعياء الذي يصيبها عند استمرار عملية الاضاءة المتواصلة مما يقلل من التيار الخارج بصورة تدريجية

3- ان استعمالها مقيد عموماً بالاجهزة التي تسمح بنفاذ حزمة عريضة من الاشعاع نسبياً

4- تأثرها بالحرارة.

5- تنخفض هذه الاستجابتها مع زيادة الطول الموجي لتصل الى 10% من القيمة العظمى تقريباً عند 750nm.

### مكشافات ماتحت الحمراء Infrared detectors:

وتكون متنوعة تبعاً الى طاقة اشعاع منطقة ماتحت الحمراء.

#### اولاً: المكشافات المستخدمة في منطقة ماتحت الحمراء القريبة:

##### (1) مكشافات المرئية وما فوق البنفسجية.

تم شرحا مسبقاً ويمكن استخدامها في اجهزة ماتحت الحمراء عند الاطوال الموجية القصيرة (0.75-1.20µm).

##### (2) خلايا الموصلات- الضوئية Photo-conductor cells.

وهي خلايا أكثر المكشافات حساسية للكشف عن اشعاعات ماتحت الحمراء القريبة (0.75-4.5µm).

تكون المادة الحساسة في هذه الخلايا هي بلورات لشبه موصل مثل (كبريتيد أو سلينايد الفلزات امثال الرصاص، الكاديوم، الكالسيوم، الأنيديوم أو عنصر الجيرمانيوم الحاوي على نسبة من الشوائب). يؤدي امتصاص الفوتونات الى انتقال الكترونات التكافؤ في شبه الموصل (وأكثرها غير موصلة) من حزم التكافؤ الى حزم موصلة مما يؤدي الى خفض المقاومة الكهربائية تتبعها زيادة في قيمة التيار الكهربائي عند فرق جهد قليل. ويمكن متابعة التغير في التوصيل بواسطة قنطرة ويتستون مثلاً.

##### (3) خلية كبريتيد الرصاص للتوصيل الضوئي

هي اكثر خلايا الموصلات- الضوئية شيوعاً، وتصنع بوضع طبقة رقيقة من الكبريتيد على صفيحة زجاجية أو من الكوارتز، ويحفظ هذا التركيب ضمن تجويف مفرغ لحمايته من فعل مكونات الجو. ان هذه الخلية حساسة للمنطقة (0.7-4.5µm).

حديثاً: يمكن تصنيع مكشافات جديدة ملائمة للعمل لغاية الطول الموجي (120µm)، وذلك باستخدام مواد شبه موصلة محضرة من معالجة (تغميس وعجن) الجيرمانيوم بالنحاس أو الزئبق ومبرده بالهليوم السائل وهذا يعني ان هذا النوع من المكشافات هو الشائع حديثاً.

### مكشافات ماتحت الحمراء الوسطية والبعيدة (المكشافات الحرارية) Thermal detectors

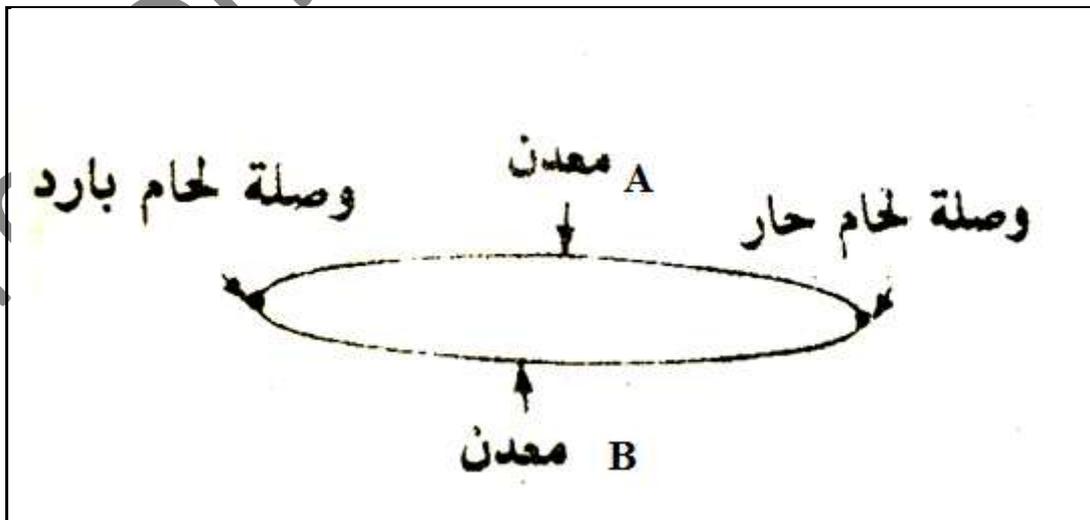
ان طاقة فوتونات ماتحت الحمراء الوسطية والبعيدة غير كافية لان تسبب انبعاثاً الكترونياً من السطوح الحساسة أو انتقالاً الكترونياً في اشباه الموصلات كما مر سابقاً. وعليه يتطلب الامر استخدام مكشافات تعتمد في استجابتها على تحويل طاقة الفوتونات الممتصة الى طاقة حرارية، تغير بدورها من بعض الخواص الفيزيائية للمكشاف. ان هذا النوع من المكشافات يتحسس على مدى واسع من الاطوال الموجية (2.5-1000µm) على الرغم من ان استجابتها بطيئة عموماً وحساسيتها اقل مما ذكر لاقترانها من المكشافات السابقة. ومن اكثرها شيوعاً:

**(2) مكشاف المزدوج الحراري Thermocouple detector:**

هذا المكشاف شائع الاستعمال في معظم أجهزة ماتحت الحمراء ويستطيع هذا المكشاف المصمم جيداً ان يستجيب الى الفرق الحراري  $10^{-6}$ م كما ان زمن استجابته يقرب من 40 ملي ثانية. ويحتاج عادة الى مضخم مهمد (Preamplifier) ذي استجابة جيدة للترددات الواطئة ويصنع بعدة اشكال. ويستند عمله على ظاهرة بلتير (Peltier effect) والتي تعني تولد جهد بين اتصاليين لمعدنين مختلفين عندما يكونان في درجتى حرارة مختلفة. يتألف عادة من:

- 1- لحم سلكين دقيقين مع بعضهما عند نهايتهما.
- 2- والسلكان (A و B) مصنوعان من معدنين مختلفين بدرجة كبيرة في قوتهم الكهروحرارية
- 3- تسمى احدى الوصلة الحارة ( Hot-junction ) والثانية الوصلة الباردة (Cold- junction)
- 4- فاذا اصبحت احدى وصلتي اللحام (Hot junction) اكثر سخونة من الوصلة الاخرى التي تسمى الوصلة الباردة (Cold junction) فسينشأ فرق جهد كهربائي صغير بين الوصلتين.

غالباً ما يكون لحام الوصلة الحارة الى صفيحة صغيرة رقيقة جداً من الذهب المسود كمادة ماصة للفوتونات. وفي مطياف ماتحت الحمراء تحفظ الوصلة الباردة عند درجة حرارة ثابتة تماماً في صندوق محكم، في حين تتعرض الوصلة الحارة الى اشعاعات ماتحت الحمراء التي ترفع من درجة حرارتها مما يعقبه تولد جهد كهربائي يعتمد في قيمته على الفرق في درجة الحرارة، ولذلك فهو مقياس لكمية اشعاعات ماتحت الحمراء الساقطة على الوصلة الحارة. وتكون المزوجات الحرارية عادة ضمن علبة محكمة مفرغة، وذلك لتفادي فقدان الحرارة والتقلبات غير الضرورية لدرجة الحرارة، كما ان العلبة مجهزة بنافاذة صغيرة من مادة تسمح بمرور الاشعاع. كما في الشكل الاتي.



شكل يوضح مزدوج حراري

**(2) البولوميتر Bolometer (مقياس الطاقة الحرارية الإشعاعية)**

هو محرار مقاومته حساس جداً يستخدم لكشف وقياس الإشعاعات الحرارية الضعيفة،

ويستند في عمله على التغير الكبير في مقاومته كدالة لدرجة الحرارة.

يتألف البولوميتر عادة من:

1- محرار مقاومة صغير مزود بسلك صغير ودقيق من معدن موصل (كالبلاتين أو النيكل المسودين) يتحسس الحرارة بواسطة.

2- عند سقوط اشعاع ماتحت الحمراء على الموصل ترتفع درجة حرارته مما يسبب زيادة في مقاومة المكشاف (حوالي 0.4% لكل درجة مئوية).

3- تقاس مقاومة البولوميتر بواسطة احدى الدوائر الكهربائية المعروفة في هذا المجال (مثلاً قنطرة وتيستون) **ملاحظة:** يمكن ان يستبدل بسلك البلاتين بالثرمستور (Thermistor)، بسبب ان للثرمستور معامل حراري سالباً عالياً. وتبلغ قيمة التغير في مقاومته حوالي 5.0% لكل درجة مئوية. يصنع الثرمستور من منصهر مزيج لعدد من الاكاسيد، ويتميز مكشاف الثرمستور بانخفاض مقاومته مع ازدياد درجة الحرارة (على العكس من استخدام البلاتين).

ان مايعاب على البولوميتر هو:

طول زمن الاستجابة (Response time) مما يحدد من استخدامها على نطاق واسع في اجهزة ماتحت الحمراء.

**(3) مكشاف كولي Golay detector (مكشاف الحرارة الغازي)**

هو عبارة عن محرار غازي حساس يرتكز عمله على ازدياد ضغط الغاز المحصور داخل المكشاف

نتيجة ارتفاع درجة حرارة الغاز بتأثير الاشعاع وتتحول الزيادة في ضغط الغاز الى اشارة كهربائية.

**يتميز مكشاف كولي بكونه:**

1- يبلغ زمن الاستجابة في هذا النوع من المكشافات (30-3 ملي ثانية)

2- لهذه المكشافات حساسية مشابهة للمزدوج الحراري،

3- تفضل للاستخدام عند اطوال موجية اكبر من (50nm) لتجانس تحسسها اذا ما استخدم الشبائك البصري الملائم.

4- حجم هذا المكشاف اكبر من بقية المكشافات المستخدمة في منطقة ماتحت الحمراء.

يتألف مكشاف كولي من اسطوانة معدنية صغيرة مملوءة بغاز غير ماص للاشعاع (مثلاً غاز الرينون)،

ومختومة بصفيحة معدنية صلبة مسودة (مساحتها 2ملم<sup>2</sup>) في احدى نهايتها ومن النهاية الاخرى بحجاب مرن مطلي بالفضة من الخارج. يعمل عمل مرآة ومسلط عليه مصدر ضوئي.

**(4) المكشاف الكهربائي الحراري The pyroelectric detector**

يستند عمل هذا المكشاف على صفة امتلاك بعض البلورات (مثل كبريتات ثلاثي الكليسين أو تيتانات الباريوم) عزم ثنائي قطب حساس للحرارة . فعندما توضع هذه البلورات بين صفيحتين فلزيتين متوازيتين - احدهما تسمح بمرور شعاع ماتحت الحمراء - تصبح متسعة حساسة للحرارة يمكن ان تستخدم لقياس شدة تلك الاشعة. تكمن ميكانيكية عمل هذا المكشاف في تحول طاقة الاشعاع الى طاقة حرارية تغير بدورها من المسافات للشبكة البلورية للبلورات يقود الى تغير تلقائي في الاستقطاب الكهربائي للبلورة، وبذا يمكن الحصول على اشارة تعتمد قيمتها على قيمة الاشعاع الواصل الى البلورة.

تمتاز هذه المكشافات على المجسات الحرارية الاخرى:

1- بقصر زمن استجابتها

2- سرعة مسحها الطيفي

3- الا ان كلفة تصنيعها عالية.

### قارئ (أو مسجل) اشارة المكشاف Readout (Recorder) of detector signal

هو جزء الجهاز الذي يحول الاشارة الكهربائية المتولدة في المكشاف الى هيئة يمكن تفسيرها والاستفادة منها في التحليل، كأن تقرأ على شكل قراءة مطلقة أو امتصاص أو نفاذية... الخ. وقد يكون المسجل مقياساً ذا مؤشر أو مقياساً ضوئياً يعطي ارقاماً باشارات ومضية (Digital display) أو كمسجل خطي اوتوماتيكي (Pen recorder).

وتتم معالجة الاشارة المتولدة في المكشاف عن طريق:

1- استخدام المضخمات (Amplifiers)

2- مقياس شدة التيار ومقياس الجهد

3- مسجلات القياس الجهدية (Potentiometric recorders)

4- استخدام وسائل ربما لتغير الاشارة من dc الى ac أو بالعكس

5- اجراء عمليات رياضية على الاشارة مثل التفاضل أو التكامل أو التحويل الى اللوغاريتمات أحياناً.

يوجد نوعين من اجهزة القياس اللوني والطيفي النموذجية:

يتوفر العديد من الاجهزة التجارية الخاصة بقياس الامتصاص، وجميع هذه الاجهزة يمكنها ان تعمل اما

3- بنظام الحزمة المنفردة (Single-beam) وهذه ابسط انواع الاجهزة

4- بنظام الحزمة المزدوجة (Double-beam) والتي تكون اعقد من الاولى غير انها تفوقها في الدقة.

اجهزة القياس اللوني الضوئية (Filter photometers colorimeters)

(1) اجهزة القياس اللوني ذات الحزمة المنفردة

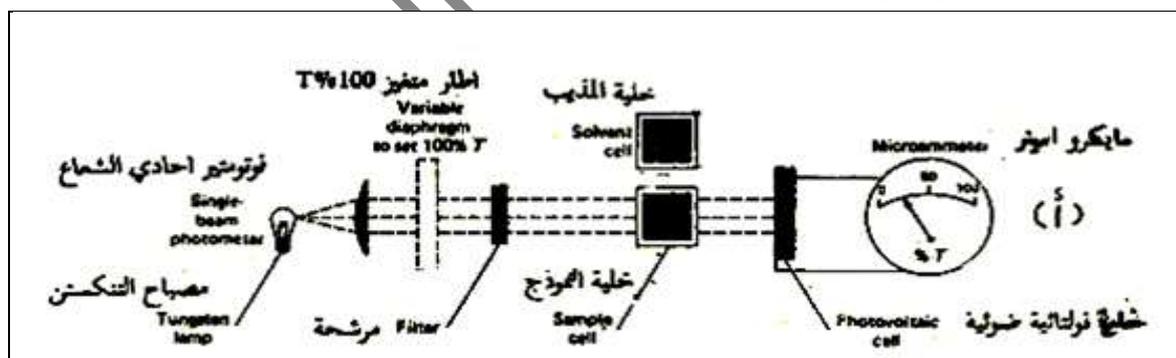
Single-beam colorimeters photometers

يتكون الجهاز من:

- 1- مصدر اشعاع (خويط التتكستن)
- 2- عدسة توفر مرور اشعة متوازية من المصدر
- 3- حاجز متحرك يعمل على التحكم في كمية الاشعاع المار خلال النموذج
- 4- مرشح ووعاء لاحتواء النموذج أو المذيب
- 5- خلية ضوئية فولتائية (مكشاف) تولد تياراً كهربائياً تتناسب شدته مع شدة الاشعاع الواصل اليها.
- 6- مسجل او مقياس مايكروميتر (مايكروميتر) يتحسس مقدار التيار المتولد ويكون تدرجه عادة بين حدين هما الصفر والمائة.

### طريقة قياس نسبة النفاذية (%T) أو الامتصاص (A) لمحلول بواسطة هذا النوع من الاجهزة:

- 1- يوضع المذيب (أو الخلب Blank) المستعمل في خلية الامتصاص وتنظم الاشعة الداخلة من المصدر بواسطة الحاجز المتحرك بحيث يكون مقدار الانحراف الكلي في المايكروميتر يشير الى (100%)
  - 2- يزال المذيب من خلية الامتصاص ويوضع بدلته المحلول المطلوب قياسه من دون أي تغيير في فتحة الحاجز المتحرك،
  - 3- تحدد قراءة المايكروميتر مقدار النسبة المئوية للنفاذية %T أو الامتصاص A.
- ومن الامثلة الشائعة على الاجهزة المنفردة الحزمة هـ جهاز EEL-Colorimeter وجهاز Unicam Colorimeter



### مخطط توضيحي لجهاز قياس لوني ذو حزمة منفردة

عيوب اجهزة القياس لوني ذوات الحزمة المنفردة :

- 1- تغير قراءتها بتغير شدة مصدر الاشعاع الناتج عن تغير درجة حرارة المصباح أو تغير الفولتية.
- 2- عدم توفر امكانية المقارنة مع المذيب المستخدم آنياً.

### (2) اجهزة القياس اللوني الضوئية ذوات الحزمة المزدوجة

#### Double-beam colorimeters Photometers

يتألف هذا النوع من الاجهزة وكما مبين في الشكل الاتي من:

- 1- من مصدر للاشعاع هو خويط التنكستن الوهاج الذي تنعكس اشعته بواسطة عاكس
- 2- عدسة توازي تعمل على فصل هذه الاشعة الى حزمتين ،
- 3- تمر احدهما خلال خلية النموذج ومن ثم الى خلية ضوئية فولتائية (مكشاف) تسمى بالخلية الضوئية العاملة (Working photocell)،
- 4- اما الحزمة الاخرى فتوجه بواسطة مرآة متحركة الى خلية ضوئية فولتائية اخرى (مكشاف اخر) مشابهة الى الاولى وتسمى بالخلية الضوئية المقايسة Reference photocell بعد مروره من خلال خلية للمذيب وان التيار الناتج من الخلية الضوئية العاملة يقارن بذلك الصادر عن الخلية المقايسة عن طريق دائرة كهربائية مصممة لهذا الغرض.

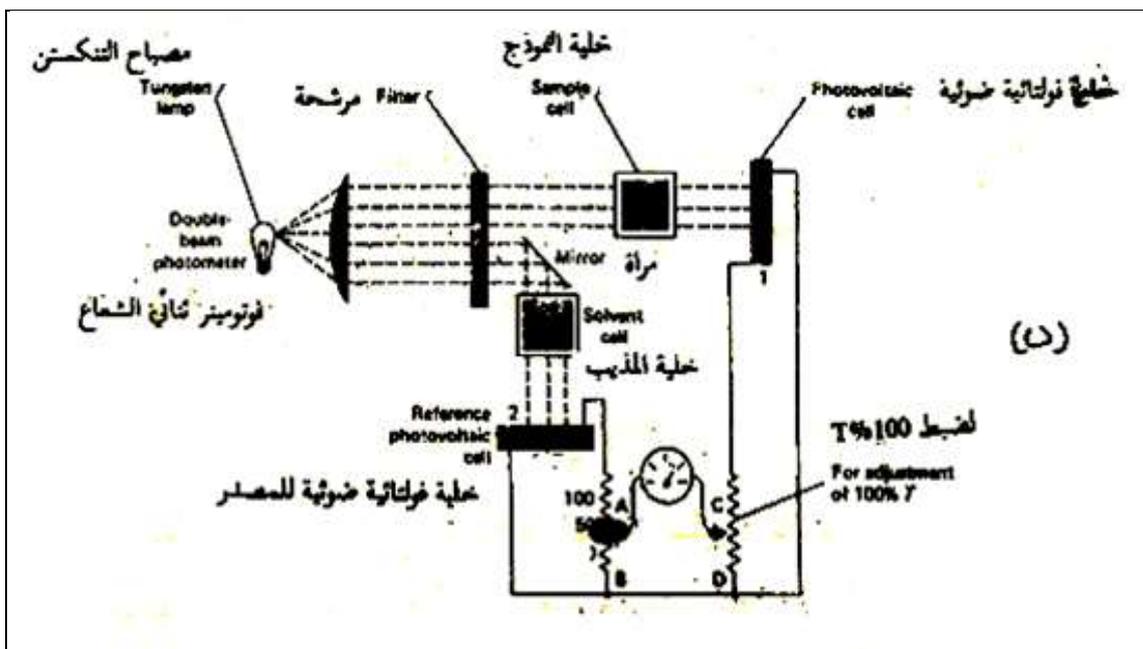
**طريقة قياس نسبة النفاذية (%T) أو الامتصاص (A) لمحلول بواسطة هذا النوع من الاجهزة:**

- 1- يصفر الكلفانوميتر اولاً بواسطة المنظم الخاص به الى الصفر،
- 2- ثم يوضع المذيب في كلا الخليتين ويعاد مؤشر الكلفانوميتر الى الصفر مرة اخرى، اي وصول اشعاع متساوي للمكشافين.
- 3- يرفع المذيب من خلية النموذج ويوضع المحلول المراد فحصه بدلاً عنه .
- 4- وبما ان محلول المادة يمتص اشعاعاً أكثر مما يمتصه المذيب لوحده فان التيار المتولد عن الخلية الضوئية العاملة يكون اقل من التيار المتولد من الخلية الضوئية المقايسة مسبباً هبوطاً في جهد المقاومة وانحرافاً في الكلفانوميتر.
- 5- تحدد قراءة الكلفانوميتر. مقدار النسبة المئوية للنفاذية %T أو الامتصاص A.

**المميزات:**

- 1- تعتبر جميع اجهزة القياس اللوني ادوات بسيطة ومتينة ورخيصة الثمن نسبياً،
- 2- ان استخدامها للمرشحات كمساطرات للطول الموجي يجعلها سهلة الادامة.
- 3- يمكن استخدامها لاغراض التحليل عندما تكون الدقة غير مهمة للطريقة
- 4- يمكن بواسطة هذه الاجهزة قراءة امتصاص محاليل معلومة التراكيز ثم رسم العلاقة البيانية بين قيم الامتصاص والتراكيز (عند عمل منحنى معايرة). ومن بياني هذه العلاقة يمكن بسهولة ايجاد تركيز محلول المادة المجهولة التركيز من نفس النوع وتحت الظروف التجريبية.

ومن الامثلة على اجهزة القياس اللوني ذات الحزمة المزدوجة. جهاز Klett-summerson



مخطط توضيحي لجهاز قياس لوني ذو حزمة مزدوجة

### اجهزة القياس الطيفي Spectrophotometers

توفر المصادر التجارية اعداداً كبيرة متنوعة من اجهزة القياس الطيفي التي يمكن استخدامها في مناطق المرئية وما فوق البنفسجية وما تحت الحمراء تتباين في دقتها وثمنها. ان مكونات هذه الاجهزة مشابهة لمكونات اجهزة القياس اللوني، الا انها تستخدم انظمة المواشير أو المحرزات كمسيطرات اساسية على الطول الموجي وللمتطور منها وسائل تسجيل متطورة. وهذه الاجهزة تكون ايضاً على نوعين :

#### 3- اجهزة القياس الطيفي ذات الحزمة المنفردة

#### 4- اجهزة القياس الطيفي ذات الحزمة المزدوجة.

فيما يأتي امثلة على هذا النوع من الاجهزة تبعاً الى المناطق الطيفية التي تستخدم فيها:

#### (1) اجهزة القياس الطيفي للمناطق المرئية و/ أو لما فوق البنفسجية ذات الحزمة المنفردة

#### Single-beam visible or/ and ultraviolet spectrophotometers

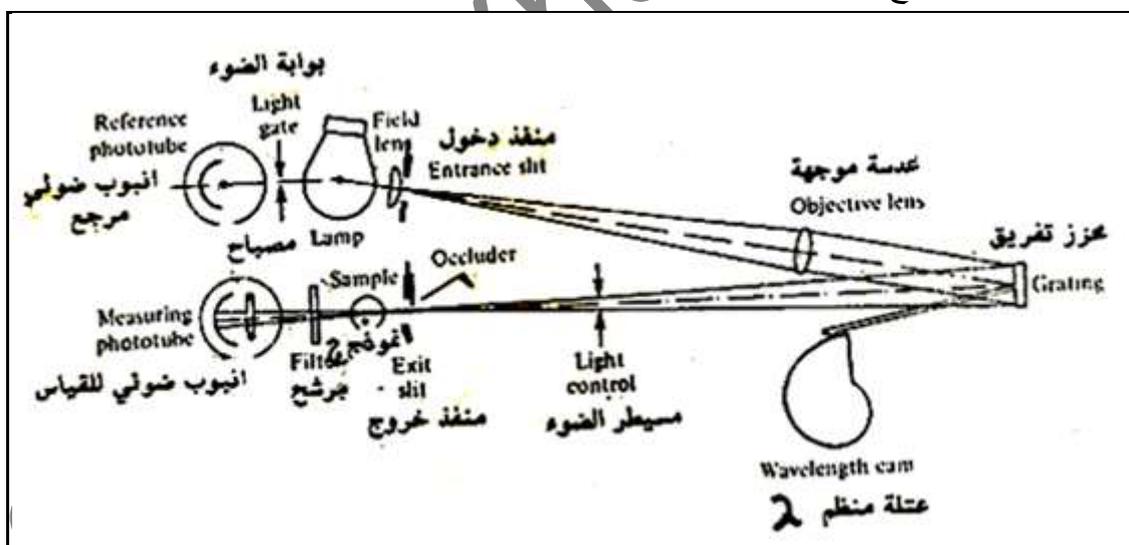
بصورة عامة في هذا النوع من الاجهزة يوجد:

- 1- ممر واحد للأشعاع يبدأ من مصدره وينتهي بالمكشاف ثم المسجل.
- 2- يعمل هذا النوع من الاجهزة غالباً عند طول موجي يثبت يدوياً
- 3- يتطلب استقراراً في مصدر الأشعاع.
- 4- من الامثلة الشائعة على هذا النوع من الاجهزة هما جهاز بوش ولومب (Bausch & Lomp-spectronic-20) الذي يصلح للعمل في المنطقة المرئية،

جهاز بكمان دي يو-2 (Beckman DU-2) الذي يمكن استخدامه ضمن منطقتي المرئية وما فوق البنفسجية.

**يتألف مطياف بوش ولومب -20 وكما يوضح الشكل الاتي من:**

- 1- مصدر للإشعاع هو مصباح التتكتستن
- 2- عدسة موجية يسقط اشعته من خلالها الأشعاع
- 3- شق الدخول على محرز التفريق لتخرج متفرقة الى الأطوال الموجية المختلفة المطلوبة التي تمر على النموذج.
- 4- وعاء النموذج،
- 5- المكشاف (انبوب ضوئي) يسقط عليه الشعاع النافذ خلال النموذج والذي يقوم بدوره بتحويل الطاقة الضوئية الى تيار يرسل الى المقياس (متر)
- 6- يستعمل هذا الجهاز للعمل في المنطقة المرئية المحصورة ضمن (340-650nm) عندما يكون المكشاف هو الازرق الحساس (Blue-sensitive phototube)
- 7- يمكن استخدامه لغاية 900nm عند استبدال المكشاف باخر اكثر ملائمة لهذه المنطقة كالانبوب الضوئي الاحمر الحساس (Red-sensitive phototube) باضافة مرشح احمر غامق
- 8- وجود الانبوب الضوئي المرجع خلف مصدر الإشعاع فعمله كمرجع لمتابعة وتصحيح التقلبات الحاصلة في شدة مصدر الإشعاع.



شكل يوضح مخطط مطياف بوش ولومب-20

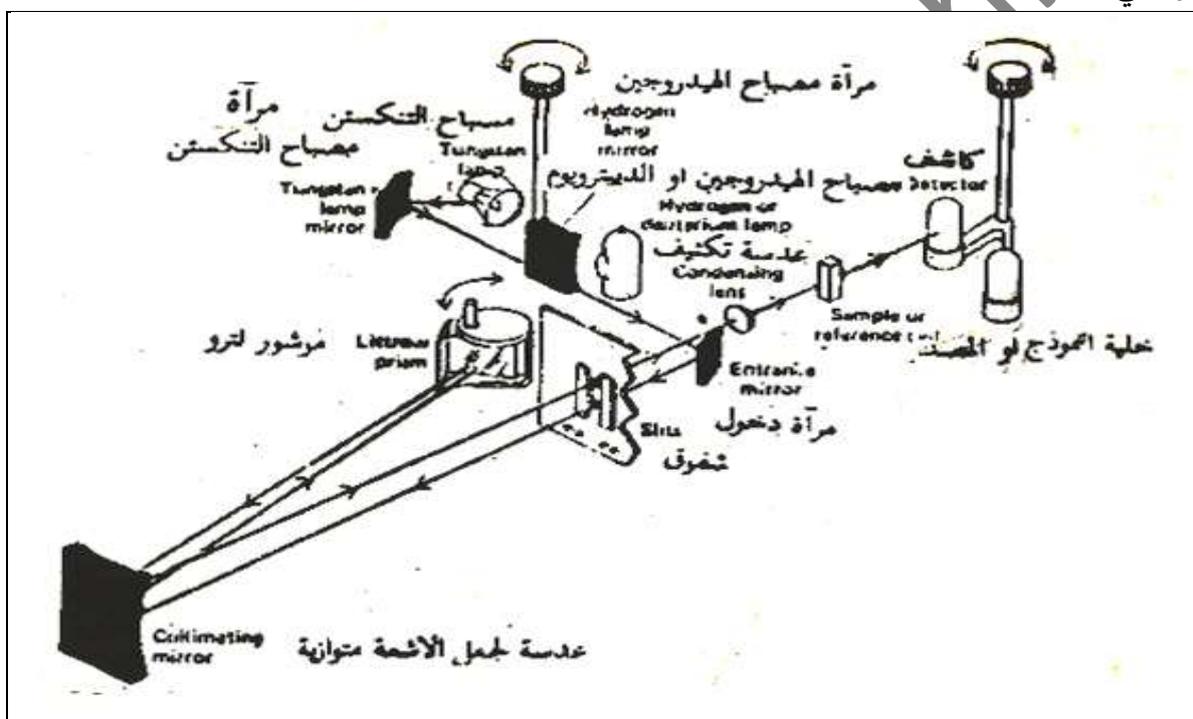
أما مطياف بكمان دي يو-2 المبين في الشكل ادناه فلا يختلف في اساسه عن مطياف بوش ولومب-20 الموصوف سابقاً في شيء سوى انه:

- 1- مصمم ليكون صالحاً للاستخدام في المنطقة المرئية وما فوق البنفسجية (190-1000nm)،

- 2- احتوائه على مصدري اشعاع احدهما مصباح الديتريوم (أو الهيدروجين) ملائم لمنطقة ما فوق البنفسجية، وثانيهما مصباح التنكستن للمنطقة المرئية
- 3- وجود مكشافين يمكن التحكم في استخدام الصالح للعمل منهما في المنطقة المعنية.
- 4- جهاز ببصريات من الكوارتز تجعله قابل للاستخدام في منطقتي المرئية وما فوق البنفسجية،
- 5- وعاء النموذج فيه عبارة عن اربع خلايا مستطيلة ( $b=1\text{cm}$ ) يمكن التحكم في وضعها بواسطة حامل متحرك خاص بهذا الغرض.

### ان من مساويء اجهزة القياس الطيفي ذات الحزمة المنفردة:

- 1- تحتاج الى عملية مقايسة للجهاز وباستعمال المذيب (الخلب) لوحده كلما اردنا تغيير الطول الموجي
- 2- ان حساسية المكشاف تتغير بتغير الحرارة او التغير في مصدر الضوء نتيجة تذبذب مصدر القوة الكهربائية الرئيسي.



شكل يبين مخطط تصميم مطياف بكمان دي يو-2

### (2) اجهزة القياس الطيفية ذات الحزمة المزدوجة لمناطق المرئية-فوق البنفسجية وماتحت الحمراء

#### Double-beam ultraviolet-visible - Spectrophotometers

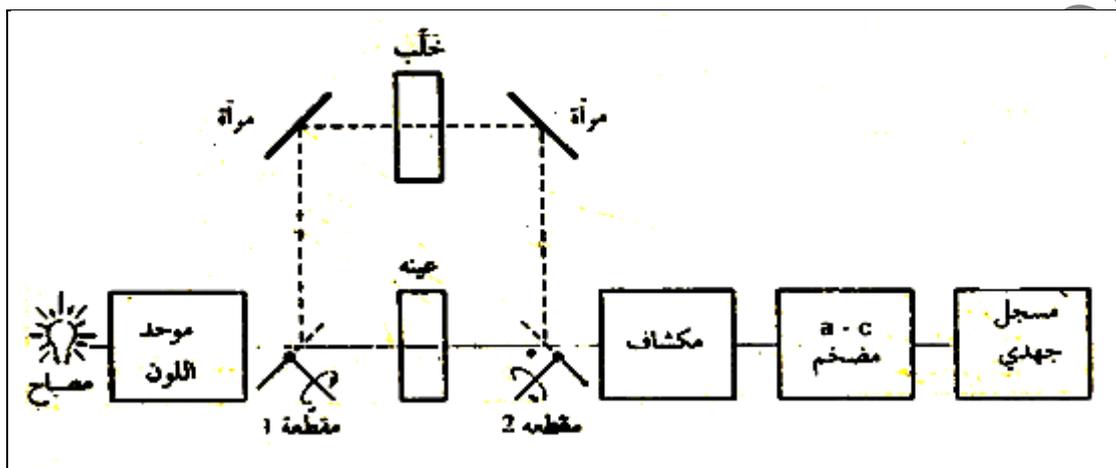
ان هذا النوع من الاجهزة عموماً يتم فيها:

- 1- تفريق حزمة الاشعاع الى قسمين قبل مرورها على خلية الامتصاص.
- 2- القسم الاول يمر خلال خلية الامتصاص المذيب (أو الخلب)
- 3- القسم الاخر من الاشعاع يمر خلال خلية امتصاص المحلول المراد فحصه،

4- تتم بعد ذلك مقارنة الأشعة النافذة من كلتا الخليتين إما بصورة مستمرة أو متناوبة ولعدة مرات خلال الثانية الواحدة.

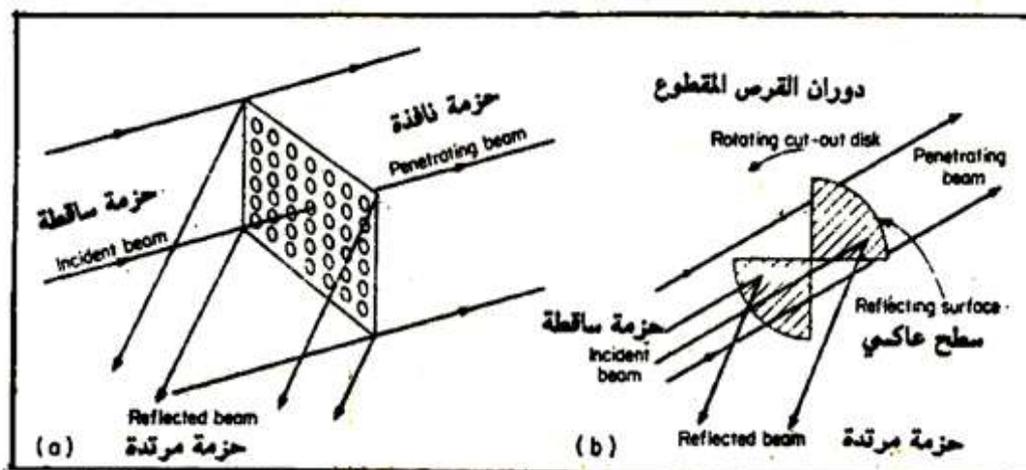
5- المقارنة الآلية للأشعة والتي تعني إمكانية تجاوز المساويء المصاحبة للأجهزة ذات الحزمة المنفردة والمتمثلة في التقلبات الحاصلة في شدة مصدر الأشعة واستجاب المكشاف.

يتضمن الشكل الآتي مخططاً عاماً لأحد من الأجهزة ذات الحزمة المزدوجة المستخدمة في منطقتي المرئية وما فوق البنفسجية.



شكل يوضح مخطط لمطياف ذو حزمة مزدوجة يستخدم في منطقتي المرئية وما فوق البنفسجية

يخرج الأشعة من مصدره ليسقط على مسيطر الطول الموجي، ثم يخرج الأشعة من مسيطر الطول الموجي ليسقط على مقطعه (Chopper) رقم (1) التي تتحرك دائرياً، وينشطر الأشعة وباستمرار إلى حزمتين أحدهما تذهب بمساعدة مرآة إلى خلية الامتصاص التي تحتوي على المذيب (الخلب) في وقت تتجه الحزمة الثانية إلى خلية الامتصاص التي تحتوي على المذيب، ثم يتحد الأشعة من النافذان من الخليتين مرة أخرى من خلال المقطعة (2) قبل أن يسقطا على المكشاف الذي يحلها بدوره كل على حدة إلى تيارين متناوبين، ثم إلى تيارين مباشرين شدة كل منهما تتناسب مع شدة الأشعة النافذ من كل خلية وفي المسجل يتم تسجيل النسبة بين الإشارة الكهربائية الناتجة عن خلية المذيب وخليّة النموذج بتدرج مطابق إلى  $T\%$  فعندما تكون الطاقة الإشعاعية الصادرة عن كلتي الخليتين متساوية فإن المؤشر لن يعطي أية إشارة دلالة على أن فرق الجهد الناتج مساوي للصفر. أما في حالة اختلافهما بسبب حدوث امتصاص في خلية النموذج فإن فرق الجهد الحاصل يسجل أوتوماتيكياً على المسجل الذي تحدد قراءته قيمة  $A$  أو  $T\%$ .



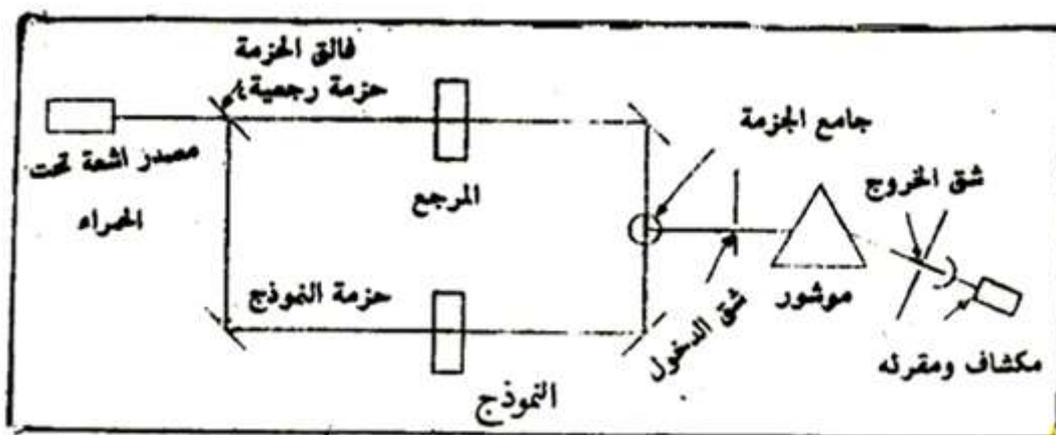
شكل يوضح: a- مقطعة اشعاع على هيئة صفيحة مثقبة b- مقطعة اشعاع على هيئة قرص

يتضمن الشكل الاتي مخططاً عاماً لأحد من الاجهزة ذات الحزمة المزدوجة المستخدمة في منطقة ماتحت الحمراء ويجب الانتباه الى ان

1- جميع مطاييف ماتحت الحمراء هي نوع الحزمة المزدوجة، اذ انه بهذا التصميم يمكن التغلب على الاخطاء الناتجة عن التغيير في شدة مصدر الاشعاع مع مرور الزمن بسبب طاقته الواطئة وما يتبعه من خطأ في قياس قيمة  $\frac{I}{I_0}$  (أي النفاذية).

2- ان خلايا الامتصاص في مطاييف ماتحت الحمراء يكون موضعها قبل موحد اللون (الشكل 4-19). ويكون هذا الترتيب ملائماً بسبب ان موحد اللون يقوم بازالة معظم الاشعة الشاردة التي تتولد في النموذج أو المرجع.

3- وهذا على عكس ما هو موجود في اجهزة الاشعة المرئية وما فوق البنفسجية اذ توضع خلايا الامتصاص عادة بعد موحد اللون وذلك لتقليل احتمال التفكك الفوتوكيميائي والتألق اللذين قد تسببهما الاطوال الموجية لاشعة ما فوق البنفسجية العالية الطاقة.



شكل يوضح وصف تخطيطي لمطاييف مزدوج الحزمة لمنطقة ماتحت الحمراء

غالباً ماتكون اجهزة القياس الطيفي ذات الحزمة المزدوجة مصممة لمتابعة وقياس %T أو A مع التغير المستمر في قيمة  $\lambda$  بصورة اوتوماتيكية. ويؤدي بالتالي الى الحصول على طيف امتصاص للمادة المفحوصة بزمن قليل وبسرعة، كما انه يقلل الجهد اللازم المصروف لضبط شروط القياس. ومن الامثلة الشائعة على هذا الصنف من الاجهزة هي تلك المنتجة بموديلات مختلفة من قبل مجموعة Cary كمطياف Cary Model-16 ومطياف Cary Model-14 وما تنتجه شركات Beckman و Perkin-Elmer و Pye-Unicam وشركة هيتاشي. ومن الشركات الحديثة حالياً شركة Shimadzu اليابانية مثل جهاز UV-1800 و جهاز IR-Affinity-1S



### تطبيقات قياسات الامتصاص في مطيافية المنطقتين مافوق البنفسجية والمرئية

## The Application of Absorption Measurements in Ultraviolet and Visible Spectroscopy

تؤلف كل من منطقتي ما فوق البنفسجية (UV) والمرئية (Vis) حيزاً صغيراً جداً من الطيف الكرومغناطيسي الكلي بسبب:

1- ان طاقة اشعاعات هاتين المنطقتين لها القدرة ذاتها على اثارا لكترونات التكافؤ في الذرات والجزيئات فتدرس المنطقتين معاً

2- ان الاجهزة التجارية تصمم غالباً للعمل ضمن هاتين المنطقتين.

هذا ويتم التعبير عن الاطوال الموجية لهذه المنطقتين بوحدات النانومتر غالباً والانكستروم احياناً ويبين الشكل ادناه وجود منطقة واحدة للاشعة المرئية ومنطقتين للاشعة مافوق البنفسجية وتتراوح اطوالها الموجية:

3- المنطقة المرئية وتتراوح بين (380 - 780) nm

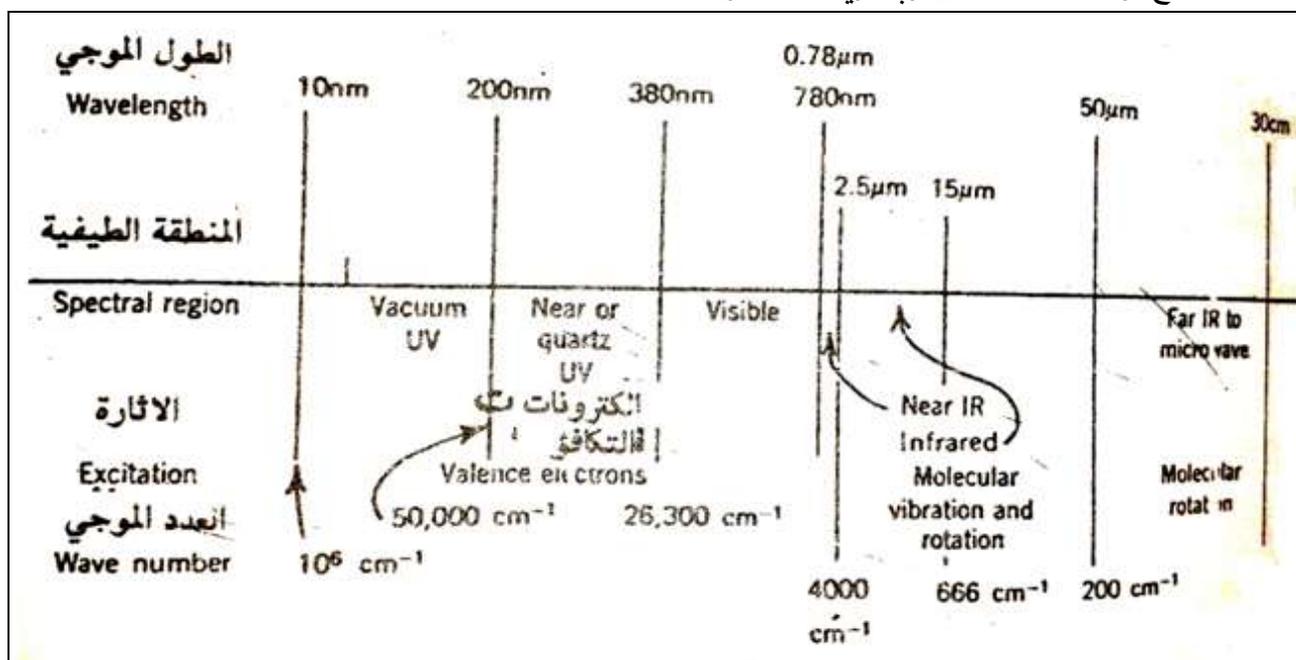
4- مناطق مافوق بنفسجية وتشمل:

أ- منطقة ما فوق البنفسجية القريبة أو ماتسمى بمنطقة الكوارتز (200- 380nm)

ب- منطقة ما فوق البنفسجية البعيدة (10-200nm) وتسمى احيانا بمنطقة فراغ مافوق البنفسجية ( Vacuum UV)

(UV) وتسمى بهذا الاسم لأن العمل بها يتطلب تفريغ مسالك الاشعاع من الهواء الجوي (الاوكسجين بالذات) الذي يمتص عند الطول الموجي (200nm) ودون هذا الرقم وكذلك يتطلب استخدام نوع خاص من

السليكا لصنع اوعية الامتصاص وبصريات الجهاز.



شكل يوضح الطيف الكهرومغناطيسي ومن ضمنه حدود منطقتي مافوق البنفسجية والمرئية

يوجد العديد من التقنيات التحليلية التي تركز على صفة تداخل اشعاعات مافوق البنفسجية والمرئية مع

المادة منها:

1- الامتصاص الذري

2- الانبعاث الذري

3- القياس الضوئي للهب

4- الانبعاث البلازمي

5- الامتصاص الجزيئي

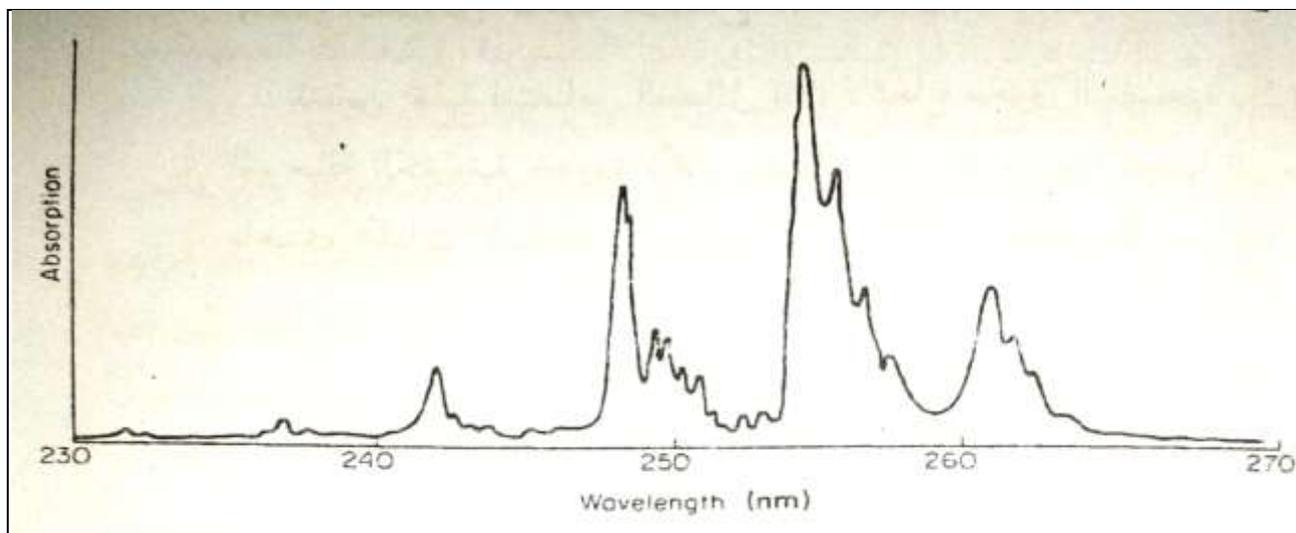
6- الانبعاث الجزيئي (التلور والتفسر في الجزيئة)

ان الاجهزة التجارية الشائعة مصممة للعمل في منطقة مافوق البنفسجية القريبة و المنطقة المرئية فقط. ويعبر

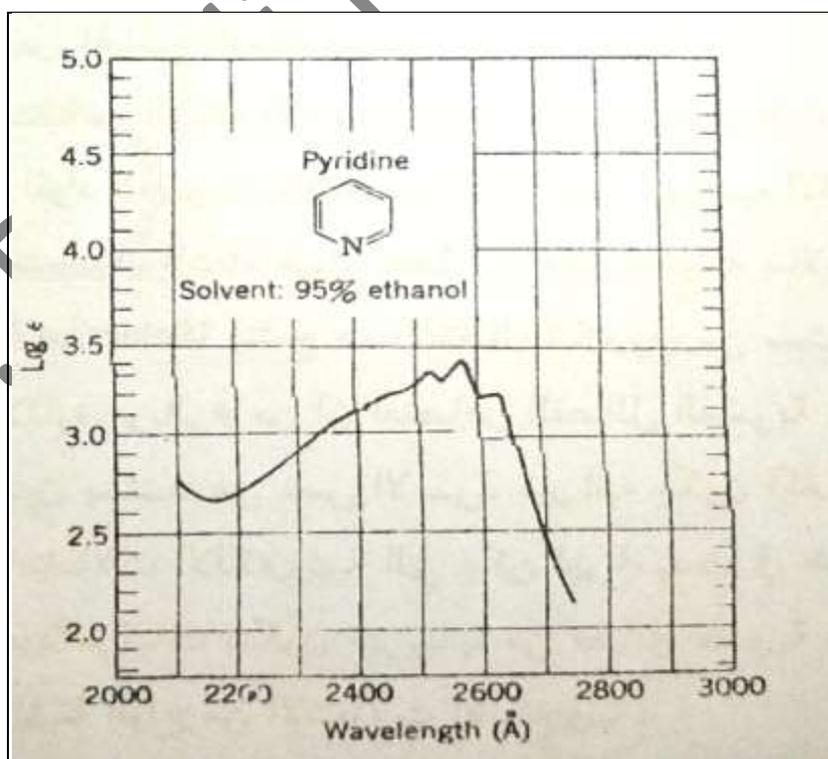
عن نتائج امتصاص مادة معينة ضمن هاتين المنطقتين بأستخدام مطياف ملائم بطرائق عديدة اشهرها طيف

الامتصاص.

**طيف الامتصاص** هو رسم للعلاقة بين الطول الموجي (أو التردد) مقابل النقص في الطاقة الاشعاعية (امتصاص A أو النسبة المئوية للنفاذية T%) أو رسم بين الطول الموجي ولوغاريتم الامتصاصية المولية  $\log \epsilon$  أو الامتصاصية المولية ( $\epsilon$ ). وكم موضح في الاشكال الاتية.



شكل يوضح علاقة الامتصاص بالطول الموجي للتلوين  
(طيف امتصاص التلوين)



شكل يوضح علاقة لوغارتم الامتصاصية المولية بالطول الموجي للبيريدين

## (طيف امتصاص البيريدين)

**الفصائل الماصة للإشعاع Absorbing Species**

تتضمن عملية امتصاص الفصائل (M) لإشعاع مافوق البنفسجية والمرئية إثارتها إلى حالة الكترونية جديدة (M\*) يعقبها وبزمن قصير جداً عودتها إلى حالة الهمود بإحدى عمليات الاسترخاء المعروفة، كتحويل طاقة الإثارة إلى حرارة:



أو انبعاث إشعاعات فسفرة أو تفلور أو حصول تفاعل كيميائي ضوئي (Photochemical) ويتسبب الامتصاص في إثارة الإلكترونات التآصر في الجزيئة الماصة للإشعاع، يمكن ربط الأطوال الموجية لقمم الامتصاص مع أنواع الأواصر الموجودة في الفصائل قيد الدراسة مما يجعل من طيف الامتصاص وسيلة مهمة لتشخيص المجاميع الفعالة فيها. يعتمد امتصاص الطاقة الإشعاعية في منطقتي مافوق البنفسجية والمرئية من قبل فصائل المواد العضوية واللاعضوية على عدد وترتيب الإلكترونات الموجودة فيها (جزيئات أو أيونات)، حيث يحصل ما يمكن تسميته بالامتصاص الانتخابي (Selective Absorption) ينتج عنه أنتقال الكتروني من مستويات الهمود إلى مستويات الإثارة.

**توجد ثلاثة أنواع من الانتقالات الالكترونية:**

أولاً: انتقالات الكترونات  $n, \pi, \sigma$ .

ثانياً: انتقالات الكترونات  $f, d$ .

ثالثاً: انتقال الشحنة في المعقدات.

**أولاً: الفصائل الحاوية على الكترونات  $n, \pi, \sigma$** 

يمثل هذا النوع كل الجزيئات والأيونات العضوية، وكذلك العديد من الأيونات السالبة اللاعضوية. إن الالكترونيات المعنية بالامتصاص هي:

أ- **الالكترونيات التي تكون أواصر من نوع سكما  $\sigma$ ، (Sigma) والالكترونيات التي تكون أواصر من نوع باي**

**$\pi$ ، (Pi)**

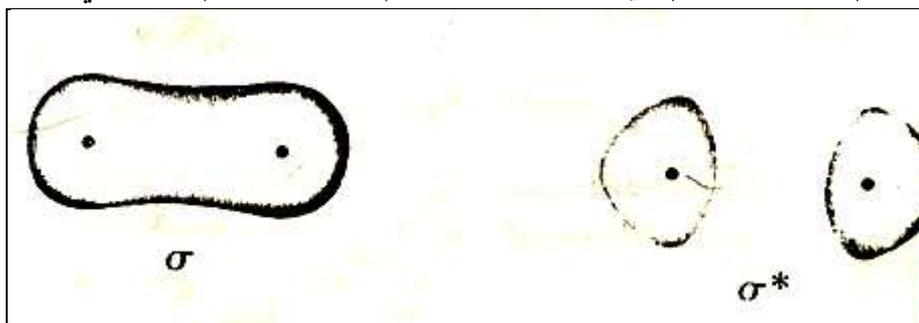
وتكون أصرة،  $\sigma$ ، التساهمية بين ذرتين نتيجة لتلاحم أوربتالاتهما "رأساً برأس" بشكل يقلل من شدة التنافر

بين نواتيهما. ويتميز أوربتال التآصر "Bonding" الجزيئي  $\sigma$  الناتج بما يأتي:

1- تناظره حول المحور الذي يربط بين الذرتين

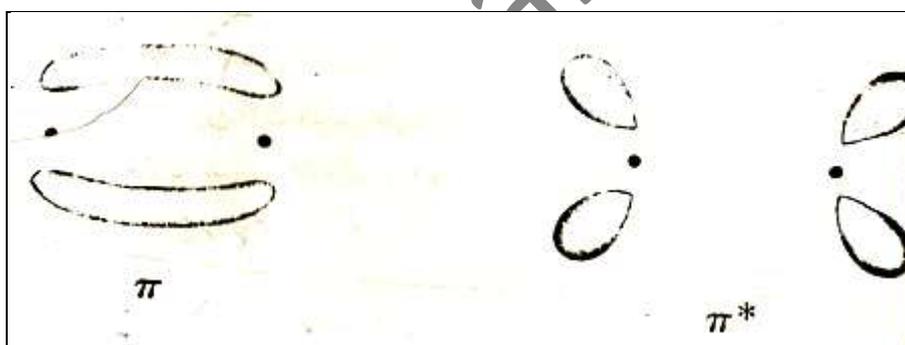
2- إنه يمثل حالة الهمود الجزيئية.

إلا إن إثارة الجزيئة تنقل الأوربتال الجزيئي،  $\sigma$ ، إلى أوربتال ذي طاقة عالية يعرف بالأوربتال نقيض (مضاد) التآصر (Antibonding) ويرمز له بالرمز  $\sigma^*$  (Sigma star). وكما في الشكل الاتي:



أوربتالات سكما تجزيئية تأصرية ونقيضه التآصر.

أما أصرة  $\pi$ ، فتتكون من تلاحم متوازي لأوربتالين من نوع (p) من كل ذرة أعلى وأسفل إحداثي تآصرهما، وتتميز بتكثف الشحنة الالكترونية على هيئة مستويين متوازيين أعلى وأسفل الإحداثي. وفي حالة إثارة هذه الأصرة إلى الأوربتال نقيض التآصر ( $\pi^*$ ) ذي الطاقة الأعلى تتوزع الشحنة حول نواتي الذرتين اللتين تكونان الأصرة بشكل عقد، لذلك وتبعاً لنظرية الأوربتال الجزيئي فإن كل أوربتال  $\sigma$  يجب أن يزامله مقدار نقيض للتآصر هو  $\sigma^*$ ، وكل أوربتال  $\pi$ ، يجب أن يزامله أوربتال نقيض للتآصر هو  $\pi^*$ ، ويوضح الشكل ادناه تصوراً لما يمكن أن تكون عليه أوربتالات جزيئية تأصرية وأخرى نقيضه للتآصر، علماً إن النقاط في المراكز تشير إلى المراكز النووية للذرات.



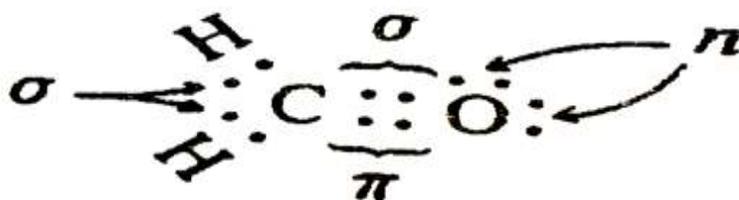
أوربتالات باي تجزيئية تأصرية ونقيضه التآصر.

### ب - الإلكترونات اللاتآصرية (Non bonding)

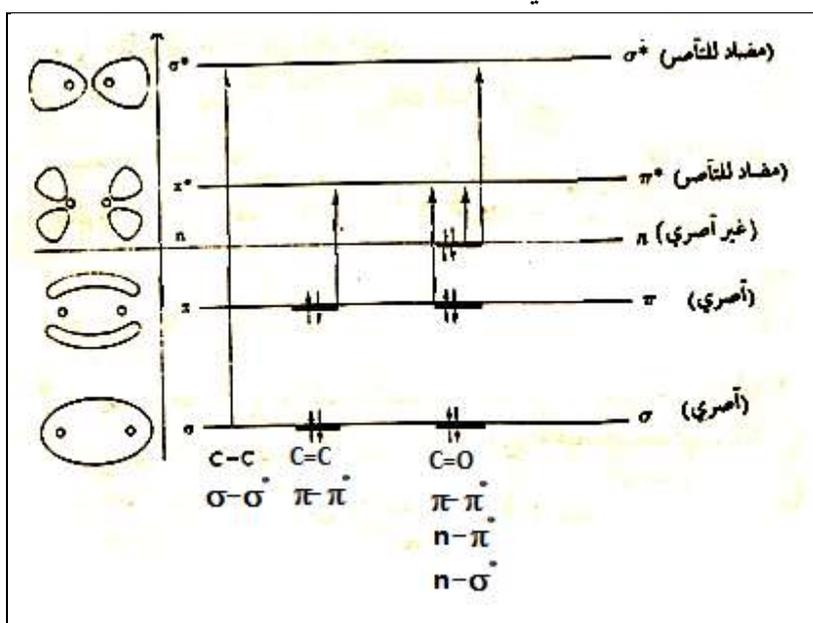
المقصود بها الكترونات التكافؤ التي لا تشارك في التآصر الكيميائي في الجزيئة ويرمز لها ب (n). ففي الجزيئات العضوية توجد الكترونات n في الأوربتالات الذرية الخارجية للذرات مثل النتروجين، الأوكسجين، الكبريت، الهالوجينات، الفسفور... الخ.

إن جزيئة الفورمالدهايد HCHO التي يمكن تمثيلها على النحو أدناه مثال واضح للمركبات العضوية البسيطة التي تحتوي على الكترونات  $\sigma$ ،  $\pi$ ، n.

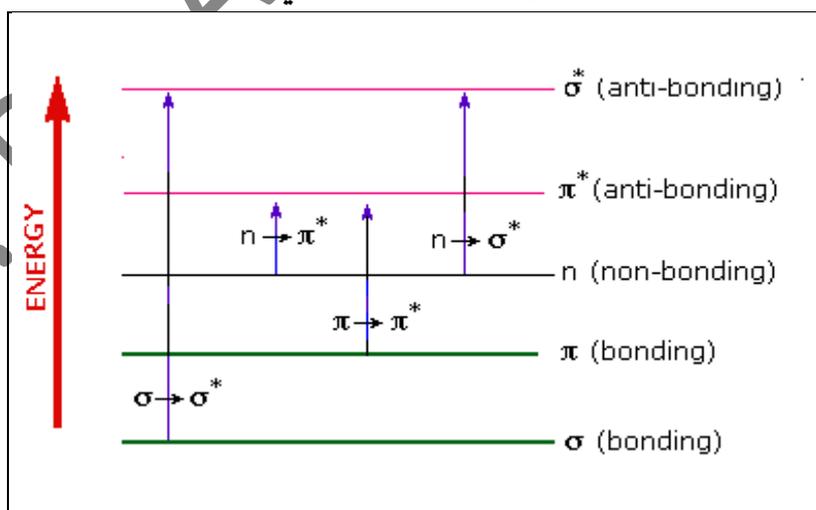
وتختلف طاقة أوربتالات التآصر الجزيئة المذكورة فيما بينها اختلافاً واضحاً، ولهذا فإنها تختلف في الطاقة الممتصة اللازمة لنقلها (إثارتها) إلى أوربتالات نقيض التآصر.



يمكن تمثيل هذا الاختلاف بالاستعانة بالشكل الاتي الذي يتضمن مخططاً لمستويات الطاقة النسبية للاوربتالات في المركبات العضوية واحتمالات انتقالها وهي  $\sigma-\sigma^*$ ,  $n-\sigma^*$ ,  $\pi-\pi^*$ ,  $n-\pi^*$



شكل يوضح مخطط لمستويات الطاقة النسبية للاوربتالات الجزيئية الالكترونية موضحاً فيه بعض الاواصر للمركبات العضوية



شكل يوضح مخطط لمستويات الطاقة النسبية للاوربتالات الجزيئية الالكترونية.

ملاحظة: تزداد طاقة الانتقال حسب التسلسل الاتي:

$$\sigma-\sigma^* > n-\sigma^* > \pi-\pi^* > n-\pi^*$$

## زيادة طاقة الانتقال

4- انتقالات  $\sigma-\sigma^*$ 

أ- تتضمن إثارة الكترون  $\sigma$  المتأصر في الجزيئة إلى الاوربتال مضاد التأصر  $\sigma^*$  عند امتصاص الإشعاع المطلوب، وعندئذ توصف الجزيئة بأنها في حالة إثارة من نوع  $\sigma-\sigma^*$ .

ب- إن الطاقة اللازمة لهذا الانتقال كبيرة جداً نسبة إلى الانتقالات الأخرى، ولا توفرها أشعة مافوق البنفسجية الاعتيادية (القريبة)، بل تحتاج إلى طاقة إشعاع منطقة مافوق البنفسجية المفرغة. وكما في الشكل السابق اعلاه

ت- كمثال على المركبات التي تعاني انتقال  $\sigma-\sigma^*$  هي الهيدروكربونات المشبعة التي ليس لها الكترونات  $n$  ولها أواصر  $\sigma$  فقط، فالميثان  $CH_4$  مثلاً، الذي يحتوي على أواصر  $C-H$  يعاني هذا الانتقال ويظهر أعظم امتصاص عند الطول الموجي  $125nm$ . أما الإيثان ( $C_2H_6$ ) فيتطلب طاقة أقل وتكون قمة امتصاصه عند الطول الموجي  $135nm$ ، ويفسر اختلافه عن الميثان لمشاركة الكترونات الأصرة  $C-C$  في الإثارة ولأن قوة هذه الأصرة أقل من قوة الأصرة  $C-H$  في الميثان، لذلك فإنها تحتاج إلى طاقة أقل ( $\lambda$  أكبر).

ث- إن الامتصاصات الناتجة عن انتقالات  $\sigma-\sigma^*$  لن تلاحظ مطلقاً في منطقة مافوق البنفسجية الاعتيادية، ويمكن دراستها فقط في منطقة مافوق البنفسجية المفرغة (البعيدة) تحت ظروف استثنائية.

5- انتقالات  $n-\sigma^*$ 

أ- يحدث هذا النوع في المركبات العضوية المشبعة التي تحتوي على ذرة أو ذرات لها أزواج غير مشتركة من الالكترونات (الكترونات لا تأصرية).

ب- يحتاج هذا النوع من الانتقالات إلى طاقة أقل من الطاقة اللازمة للانتقال  $\sigma-\sigma^*$  كما يوضحه الشكل السابق، ولهذا يمكن أن يتم بامتصاص الإشعاعات التي تتراوح أطوالها الموجية بين  $150-250nm$ .

ت- وتتراوح قيم الامتصاصية المولية ( $\epsilon$ ) التي ترافق هذا النوع من الامتصاص من  $100-3000$  لتر.مول $^{-1}$ . سم $^{-1}$ . ويبين الجدول ادناه الطول الموجي الذي يحدث عنده الامتصاص لبعض الانتقالات النموذجية  $n-\sigma^*$ .

ث- إن الاختلاف في الطول الموجي اللازم لحصول هذا الانتقال ناتج عن الاختلاف في نوع الأصرة التي ترتبط بها الذرة التي تحتوي على زوج الالكترونات الحر ( $n$ )، وبدرجة أقل على شكل الجزيئة.

ج- انزياح الطول الموجي لهذا النوع من الانتقال إلى الأقصر (انزياح أزرق) عند وجود مذيب قطبي كالماء أو الإيثانول.

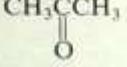
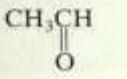
جدول يوضح بعض الأمثلة للامتصاص المسبب عن الانتقال  $n-\sigma^*$  جميعها في الحالة البخارية

Compound	$\lambda_{max}(nm)$	$\epsilon_{max}$	Compound	$\lambda_{max}(nm)$	$\epsilon_{max}$
----------	---------------------	------------------	----------	---------------------	------------------

H <sub>2</sub> O	167	1480	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S	229	140
CH <sub>3</sub> OH	184	150	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O	184	2520
CH <sub>3</sub> CL	173	200	CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub>	215	600
CH <sub>3</sub> L	258	365	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N	227	900

### 6- انتقالات $n-\pi^*$ , $\pi-\pi^*$

- أ- احتياجها لطاقة قليلة مقارنة بما تحتاجه الانتقالات السابقة لذا تعتمد معظم تطبيقات الامتصاص للمركبات العضوية في المنطقتين المرئية وما فوق البنفسجية على هذه الأنواع من الإثارة .
- ب- تتوفر الطاقة المطلوبة في منطقة الطيف التي تتراوح أطوالها الموجية بين (180-700 nm).
- ت- لكلا الانتقاليين يتطلب وجود مجموعة فعالة غير مشبعة لتوفير أوربتالات  $\pi$  وتسمى مثل هذه المجموعة المهيئة لمثل هذه الإثارة بالكروموفور (chromophore): وتعرف أية مجموعة مهيئة غير مشبعة ليست في تبادل مع أية مجموعة أخرى بأنها كروموفور إذا ما أظهرت امتصاصاً ذا طبيعة مميزة في المنطقة المرئية أو ما فوق البنفسجية.
- ث- ان سلاسل المركبات التي لها الكروموفور نفسه، ولم تكن هناك عوامل تعقيد، فستمتص جميع هذه المركبات بصورة عامة عند نفس الطول الموجي تقريباً وستكون لها الامتصاصية المولارية نفسها تقريباً.
- ج- إن ما يميز الانتقال  $n-\pi^*$ ,  $\pi-\pi^*$  هو إن الامتصاص المسبب عن  $\pi-\pi^*$  يحدث عند طول موجي أقصر (طاقة أعلى) من الطول الموجي ل  $n-\pi^*$  كما إن شدة امتصاصه أكبر.
- ح- وبهذا تكون قيم الامتصاصية المولية المرافقة للانتقال  $\pi-\pi^*$  عالية وتتراوح بين 1000-10000 لتر.مول<sup>-1</sup>. سم<sup>-1</sup>، بينما تكون هذه القيم واطئة للانتقال  $n-\pi^*$  وتتراوح بين 10-100 لتر.مول<sup>-1</sup>. سم<sup>-1</sup>.
- خ- ان مواقع الامتصاص تتأثر بطبيعة المذيب والصيغة التركيبية للمركب إضافة الى إن التعيين الدقيق لموقع قمة الامتصاص العظمى يكون صعباً بسبب التأثيرات الاهتزازية المصاحبة التي تجعل القيم عريضة وليست حادة.
- الجدول ادناه يوضح بعض الامثلة للكروموفورات العضوية الشائعة ومواقع امتصاصها العظمى.

Chromophore	Example	Solvent	$\lambda_{max}$ nm	$\epsilon_{max}$	Transition Type
Alkene	$C_6H_{13}CH=CH_2$	<i>n</i> -Heptane	177	13,000	$\pi \rightarrow \pi^*$
Alkyne	$C_5H_{11}C \equiv C - CH_3$	<i>n</i> -Heptane	178	10,000	$\pi \rightarrow \pi^*$
Carbonyl	$CH_3C(=O)CH_3$ 	<i>n</i> -Hexane	196	2000	—
			225	160	—
			186	1000	$n \rightarrow \sigma^*$
			280	16	$n \rightarrow \pi^*$
Carboxyl	$CH_3COOH$ 	<i>n</i> -Hexane	180	large	$n \rightarrow \sigma^*$
			293	12	$n \rightarrow \pi^*$
			204	41	$n \rightarrow \pi^*$
Amido	$CH_3CNH_2$	Water	214	60	$n \rightarrow \pi^*$
Azo	$CH_3N=NCH_3$	Ethanol	339	5	$n \rightarrow \pi^*$
Nitro	$CH_3NO_2$	Isooctane	280	22	$n \rightarrow \pi^*$
Nitroso	$C_4H_9NO$	Ethyl ether	300	100	—
			665	20	$n \rightarrow \pi^*$
Nitrate	$C_2H_5ONO_2$	Dioxane	270	12	$n \rightarrow \pi^*$

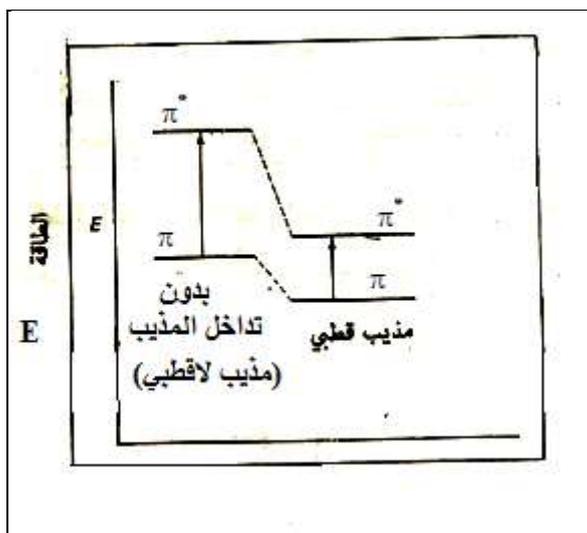
يختلف الطول الموجي للإشعاع الممتص اللازم لإثارة كروموفور معين من مركب إلى آخر نتيجة عوامل وتأثيرات عديدة من أهمها:

#### ب. تأثيرات المذيب Solvent Effect

يعمل المذيب القطبي على خفض مستويات طاقة الجزيئة للمذاب حيث:

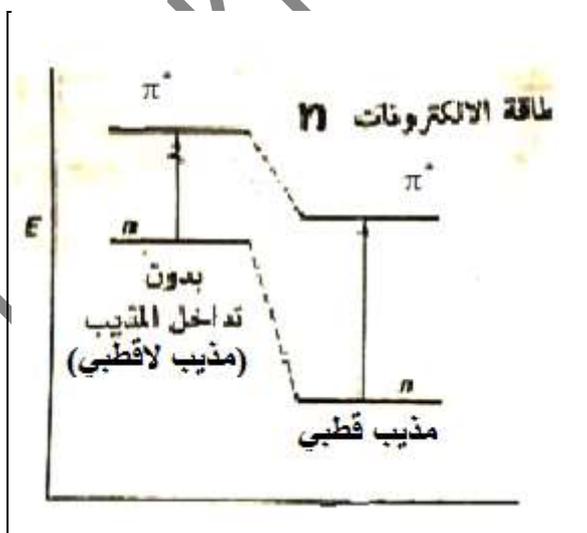
- 1- تسبب الزيادة في قطبية المذيب المستخدم في إزاحة الطول الموجي الذي يحدث عنده الامتصاص المسبب للانتقال  $n-\pi^*$  إلى طول موجي أقصر وهذا ما يعرف بالانزياح الأزرق (Hypsochromic or Blue Shift)
  - 2- تسبب الزيادة في قطبية المذيب المستخدم في إزاحة الطول الموجي الذي يحدث عنده الامتصاص المسبب للانتقال  $\pi-\pi^*$  إلى طول موجي أطول وهذا ما يعرف بالانزياح الأحمر (Bathochromic or Red Shift)
- ويمكن تفسير سبب ذلك إلى انه:

بالنسبة للانزياح الأحمر، تكون الكترونات الأوربتال  $\pi^*$  عادة أكثر قطبية من الكترونات الأوربتال  $\pi$ ، ولذلك فإن إذابة جزيئة تحوي أوربتالات  $\pi$  في مذيب قطبي (الكحول مثلا) سينتج عنه خفض طاقة مستوى أوربتال  $\pi^*$  بمقدار أكبر من خفض طاقة  $\pi$  كما هو موضح في الشكل ادناه. وعليه يصبح الفرق الطاقي أقل بوجود المذيب القطبي بالمقارنة في حالة غيابه (أي يزاح الطول الموجي إلى قيمة أكبر).



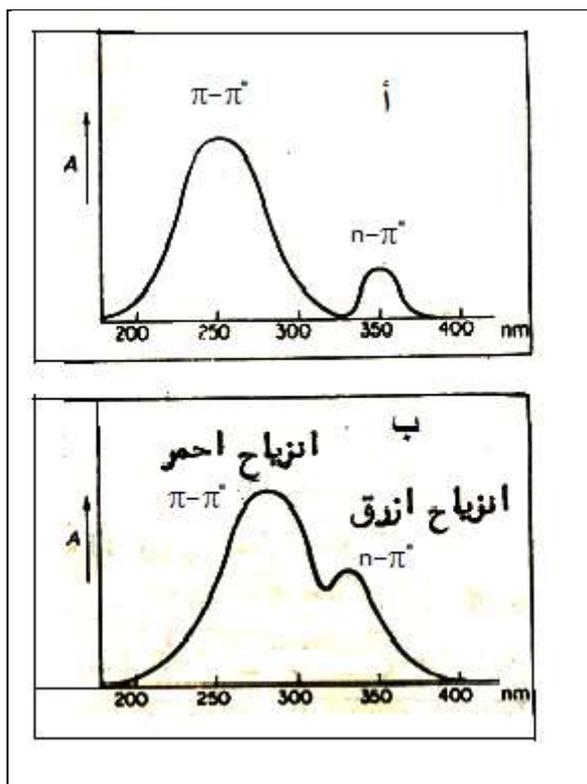
شكل يوضح مخطط مستويات الطاقة في حالة الانزياح الأحمر

اما في حالة الانزياح الأزرق، فإنه من المعروف إن إلكترونات  $n$  اللاتأصلية لها ميل كبير للتأصل الهيدروجيني يفوق تأصل إلكترونات أوربتالات  $\pi$  مع المذيبات القطبية البروتونية، وعليه فإن طاقة مستوى  $n$  تنخفض بمقدار أكبر مما تنخفض طاقة المستوى  $\pi^*$  عند وجود مذيب في هذا النوع وكما يوضحه الشكل ادناه و من هذا الشكل يتضح إن الطاقة التي يتضمنها الانتقال  $n-\pi^*$  بغياب المذيب القطبي هي أقل مما في حالة وجود المذيب القطبي (أي ينحرف الطول الموجي إلى الأقصر). يلاحظ هذا الانزياح غالباً عند إذابة المادة في الماء أو الكحول ويكون بحدود 30nm أو أكثر بقليل:



شكل يوضح مخطط مستويات الطاقة في حالة الانزياح الأزرق

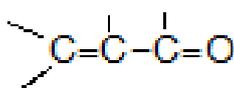
كذلك يمكن للجزيئات التي تحتوي على أوربتالات  $\pi$  وإلكترونات  $n$ ، من أن تظهر الانزياحين الأزرق والأحمر في نفس الوقت عند إذابتها في مذيب قطبي. فالشكل ادناه يمثل طيف الامتصاص المتوقع لمثل هذه الجزيئة في مذيب لا قطبي (أ) وعند إذابتها في مذيب قطبي (ب).



شكل يوضح طيف الامتصاص لجزيئة تحصل فيها انتقالات  $\pi-\pi^*$  ,  $n-\pi^*$  (أ) مذابة في مذيب غير قطبي (ب) مذابة في مذيب قطبي.

### ب - تأثير وجود مجاميع كروموفورية متقارنة Effect of Conjugation of Chromospheres

يقصد بعملية التقارن (Conjugation process) هنا وجود أوامر مزدوجة متناوبة مع أخرى منفردة مثلا التقارن الحاصل للتركيب



لهذا تتسبب عملية التقارن في انتشار شحنة  $\pi$  الالكترونية على طول الجزيئة وبذلك تنخفض طاقة الاوربتال نقيض التآصر  $\pi^*$  ونتيجة لذلك يزاح الامتصاص المسبب ل  $\pi-\pi^*$  إلى طول موجي أطول (انزياح أحمر). ولقد وجد إن فعل تأثير وجود مجموعتين كروموفوريتين متقارنتين على الطول الموجي هو فعل جمعي عادة كما تشير إليه بيانات الامتصاص للمركبات الأربعة الأولى الواردة في الجدول ادناه.

جدول بين تأثير اقتران المجاميع الكروموفورية على الامتصاص

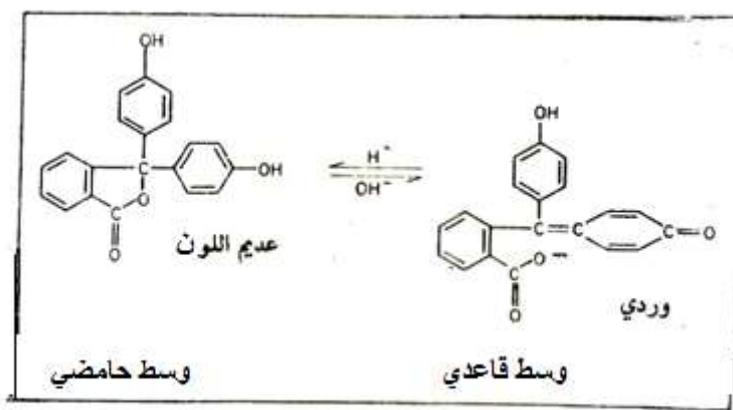
المركب Compound	نوعه Type	الطول الموجي $\lambda_{max}$	الامتصاصية المولية $\epsilon_{max}$
$CH_3CH_2CH_2CH=CH_2$	Olefin	184	~ 10,000
$CH_2=CHCH_2CH_2CH=CH_2$	Di-olefin (unconjugated)	185	~ 20,000
$H_2C=CHCH=CH_2$	Di-olefin (conjugated)	217	21,000
$H_2C=CHCH=CHCH=CH_2$	Tri-olefin (conjugated)	250	—
$CH_3CH_2CH_2CH_2C(=O)CH_3$	Ketone	282	27
$CH_2=CHCH_2CH_2C(=O)CH_3$	Unsaturated ketone (unconjugated)	278	30
$CH_2=CHC(=O)CH_3$	Unsaturated ketone (conjugated)	324	24
		219	3600

وفي جميع الأحوال فإن وجود مجاميع كروموفورية متقارنة له تأثير كبير على حزمة امتصاص الانتقال  $\pi-\pi^*$ ، إذ تزاح بصورة عامة بمقدار يتراوح بين 15-45 nm نحو الطول الموجي الأكبر بالنسبة للكروموفور البسيط غير المتبادل.

يؤدي وجود تقارن بين الأصرة المزدوجة لأوكسجين مجاميع الأدهايد أو الكيتون أو الحوامض الكربوكسيلية والأصرة المزدوجة للأوليفين إلى سلوك مماثل، كما وتلاحظ كذلك تأثيرات مشابهة عندما تتقارن مجموعتان من الكربونيل أو مجاميع الكربوكسيل الواحدة مع الأخرى. وتزاح كذلك حزمة امتصاص الانتقال  $n-\pi^*$  لبعض المجاميع الكروموفورية المتقارنة في الأدهايدات والكيتونات غير المشبعة من نوع  $\alpha-\beta$  بمقدار 40nm أو أكثر نحو الطول الموجي الأكبر.

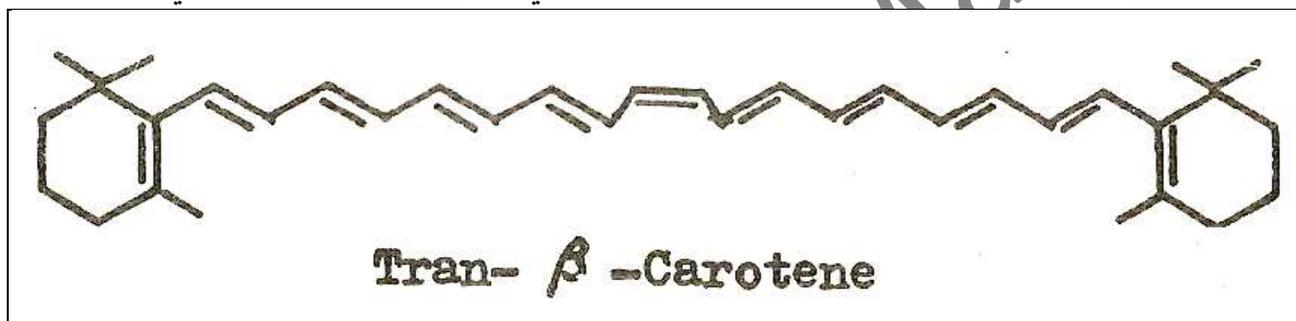
**مثال على ذلك جزيئة الفينونفتالين والتي يتبين من تأثير امتداد التقارن على إزاحة الطول الموجي نحو الأطول (انزياح احمر).**

ففي الوسط الحامضي، حيث لا يمتد التقارن خارج الحلقات (ماعدا تلك التي تكون في تقارن مع مجموعة الكربونيل) يمتص الفينونفتالين بطول موجي قصير يقع في منطقة مافوق البنفسجية وهو عديم اللون. أما في الوسط القاعدي فإن إحدى حلقاته تتحول إلى تركيب الكينون الذي ينتج عنه امتداد التقارن (التبادل) بحيث يشمل ذرة الكربون المركزية والحلقتين الأخرتين، أو بتعبير آخر يكون كل الأيون السالب ككروموفور حامل اللون (الوردي) في الوسط القاعدي. كما في الشكل ادناه.



شكل يوضح تأثير الوسط على امتداد التقارن في جزيئة الفينونفتالين

مثال اخر: يلاحظ تأثير التقارن بوضوح في جزيئة الكاروتين-  $\beta$  المحتوية على عدة اواصر مزدوجة مما يزيح الامتصاص الى المنطقة المرئية فتبدو ملونة اذ تمتص بطول موجي اكبر من 400 nm وكما في الشكل ادناه



### ت- تأثير وجود مجاميع الأوكزكروم Effect of Auxochrome

الأوكزوكروم: هو مجموعة فعالة لا تظهر من تلقاء نفسها امتصاصاً انتخائياً في منطقة مافوق البنفسجية التي تزيد أطوالها الموجية عن 200nm، إلا إن وجودها في الجزيئة إلى جانب الكروموفور يسبب انزياح قمم امتصاص الكروموفور إلى أطوال موجية أطول (إزاحة حمراء). حيث:

أ- من المجاميع الأوكزوكرومية الشائعة هي الهيدروكسيل والأمين وبعض الهالوجينات والسلفهايدريل، وجميعها تمتلك زوجاً واحداً من الالكترونات على الأقل له القابلية على دخول رنين (تأثير متبادل) مع الكترونات  $\pi$  في الكروموفور.

ب- ان التأثير المتبادل بين الكترونات  $n$  للاوكزوكروم مع الكترونات  $\pi$  في الكروموفور يعمل على تثبيت حالة  $\pi^*$  وهذا بدوره يقلل من طاقتها مما يزيح الطول الموجي نحو الأطول ( انزياح احمر)

ث- إن فعل وجود الاوكزوكروم بجانب الكروموفور يزيد أيضاً من شدة قمة الامتصاص

يبين الجدول التالي أمثلة على تأثير وجود مجاميع أوكزوكرومية على امتصاص كروموفور البنزين وإزاحة امتصاصه نحو الطول الموجي الأطول وخصوصاً بالنسبة إلى حزمة الامتصاص B من حزم امتصاصه.

جدول يبين امتصاص مركبات أروماتية موضعاً فعل الاوكزوكرومات على قيمة  $\lambda$

المركب (Compound)		حزمة الامتصاص E <sub>2</sub>		حزمة الامتصاص B	
		E <sub>2</sub> Band		B Band	
		$\lambda_{max}(nm)$	$\epsilon_{max}$	$\lambda_{max}(nm)$	$\epsilon_{max}$
Benzene	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	204	7900	256	200
Toluene	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	207	7000	261	300
m-Xylene	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	—	—	263	300
Chlorobenzene	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	210	7600	265	240
Phenol	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	211	6200	270	1450
Phenolate ion	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sup>-</sup>	235	9400	287	2600
Aniline	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	230	8600	280	1430
Anilinium ion	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	203	7500	254	160
Thiophenol	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SH	236	10,000	269	700
Naphthalene	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	286	9300	312	289
Styrene	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH=CH <sub>2</sub>	244	12,000	282	450

علل ما يأتي:

### 1- يظهر امتصاص الانلين وكذلك الفينول عند طول موجي اعلى البنزين:

وذلك لانه يمتلك زوجاً من الالكترونات لها القابلية على دخول رنين (تأثير متبادل) مع الكترونات  $\pi$  في داخل الحلقة وهذا يؤدي الى امتصاصه عند طول موجي اعلى اي يعتبر مجموعة اوكزوكرومية لها تأثير متبادل مع المجموعة الكروموفورية داخل الحلقة.

### 2- يظهر امتصاص أيون الفينوكسايد (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sup>-</sup>) عند طول موجي أعلى من الفينول:

وذلك لانه يمتلك ورة من الالكترونات فيه اي اكثر مما هو في الفينول مما يؤدي الى امتصاصه عند طول موجي اعلى من الفينول فهو يعتبر مجموعة اوكزوكرومية لها تأثير متبادل مع المجموعة الكروموفورية داخل الحلقة.

### 3- إن الامتصاص في أيون الأنيليوم يكون مشابهاً لامتصاص كروموفور البنزين تقريباً:

وذلك بسبب انشغال زوج الالكترونات الموجودة على مجموعة NH<sub>2</sub> (الوكزوكروم) بالبروتون في NH<sub>3</sub><sup>+</sup> فلا يحدث رنين (تأثير متبادل) مع الكترونات  $\pi$  (الكروموفور) في داخل الحلقة.

من الضروري الإشارة إلى إن فعل وجود الاوكزوكروم بجانب الكروموفور لا يقتصر على الإزاحة الحمراء وحسب، وإنما يزيد أيضاً من شدة قمة الامتصاص وهو ما يطلق عليه ب (Hyperchromic Effect)، وهو بالطبع نقيض نقص شدة الامتصاص (Hyperchromic Effect) الذي يمكن أن تسببه مجاميع أو ظروف اخرى للكروموفور.

**ملاحظة:** تظهر عدد من الايونات اللاعضوية قمم امتصاص في المنطقة مافوق البنفسجية أيضاً نتيجة للانتقالات  $n-\pi^*$ . ومن أكثر الأمثلة شيوعاً في هذا الصدد امتصاص أيون النترات عند 131nm والكاربونات عند 217nm والنترت عند 280nm و360 .

### ثانياً: الفصائل الحاوية على الكترونات f,d:

تمتص معظم أيونات العناصر الانتقالية وعناصر اللانثانيد (اللانثانات) والاكثنايد (الاكتينات) في المنطقتين المرئية ومافوق البنفسجية من الطيف، وتكون الانتقالات الالكترونية للمدارات 3d, 4d مسؤولة عن امتصاص العناصر الانتقالية و 4f, 5f لعناصر سلاسل اللانثانيد والاكثنايد.

### (3) الامتصاص بواسطة أيونات الفلزات لسلسلة العناصر الانتقالية الأولى والثانية:

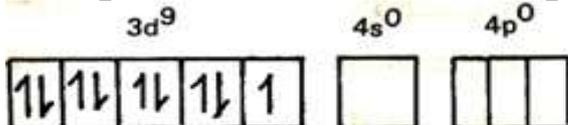
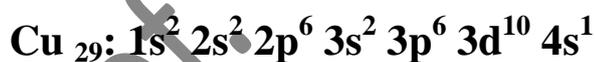
تميل جميع أيونات ومعقدات الفلزات الانتقالية في هاتين السلسلتين لامتصاص الاشعاع المرئي في إحدى حالاتها التأكسدية إن لم يكن في جميع حالاتها التأكسدية.

أ- تتميز هذه العناصر بأن لها خمسة اوربتالات من نوع d مشغولة جزئياً بالالكترونات (3d لسلسلة الأولى و4d للسلسلة الثانية).

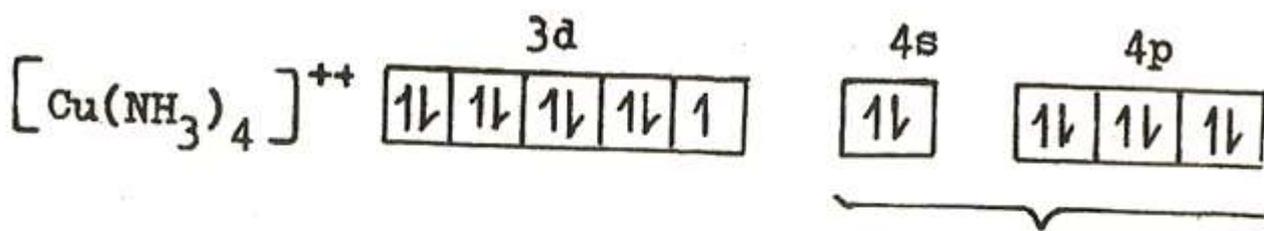
ب- يحدث الامتصاص الانتخابي لأيونات هذه العناصر عندما ينشأ مستوى طاقي غير مشبع يغلقه ويحميه مستوى الكتروني آخر ثابت يتكون عادة عن طريق التعاضد مع ذرات أو جزيئات أخرى.

ت- مثال لا يوجد أيون النحاسيك بالشكل الحر في محلوله المائي ويرمز له ( $Cu^{++}$ ) لأن له ميلا كبيرا لتكوين أواصر تعاضدية (Coordinated bonds) مع أي من الجزيئات أو الأيونات المتواجدة في المحلول ولها أزواج الكترونية غير مشتركة أو وحيدة Lone pair electrons (تسلك كقواعد لويس) وتوجد مثل هذه الأزواج الالكترونية في كثير من الجزيئات والأيونات كالماء، الأمونيا، السيانيد، الهالوجينات، أيون النترو، الهيدروكسيل، الثايسيانيد، داي أثيل أمين، وغيرها.

ث- كمثال على تكوين المركبات التعاضدية يمكن أن يدرس تكوين مركب النحاس الأمونياكي، فالتوزيع الالكتروني لذرة النحاس وأيونها هو التالي:



أما عند تكوين أواصر تعاضدية مع أربع من جزيئات الأمونيا، فإن ترتيب الالكترونات في المركب الجديد يكون كالآتي:



ممنوحة من قبل اربع جزيئات امونيا  
(donated by ligands)

مما تقدم يتبين إن لايون النحاس (II) أربعة أوربتالات ثانوية شاغرة أحدها (4s) وثلاثة بشكل (4p) لها استعداد لتقبل أربع جزيئات تعاضدية (الأمونيا) وهي على استعداد لأن تمنح كل منها لايون النحاسيك زوجاً من الالكترونات ينتج عنه مستوى طاقة خارجي ثابت يحمي في داخله اوربتال 3d غير المشبع. وفي الحقيقة فإن خصائص طيف معقد النحاسيك الأمونياكي الناتج تتضمن الانتقالات الالكترونية بين مستويات الطاقة المختلفة لاوربتالات d.

تتميز حزم الامتصاص للعناصر الانتقالية بالآتي:

1- عريضة غالباً

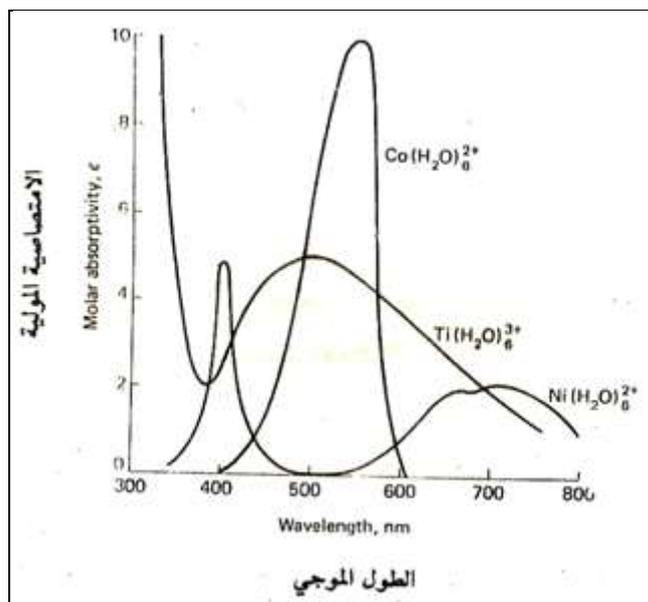
2- تأثرها بعوامل البيئة الكيميائية بصورة كبيرة مثلاً ينحول اللون الأزرق الشاحب لايون النحاسيك المائي إلى اللون الأزرق الغامق عند إضافة الأمونيا إليه.

3- يمكن الرجوع إلى بعض النظريات مثل نظرية أصرة التكافؤ (Valance bond theory) ونظرية المجال البلوري (Crystal field theory) ونظرية الاوربتال الجزيئية (Molecular Orbital Theory) لتفسير

تبرير وجود الألوان لايونات العناصر الانتقالية والتأثير العميق للبيئة الكيميائية على هذه الألوان

4- تعطي تفسيراً مقبولاً لطبيعة اطياف العناصر الانتقالية وعلاقة ذلك بشكل المعقد الذي يكونه العنصر الانتقالي فيما إذا كان ثماني الأوجه (Octahedral) أو رباعي (Tetrahedral) أو شكل رباعي مسطح (square planer) ومدى قوة المجال البلوري لليكاند.

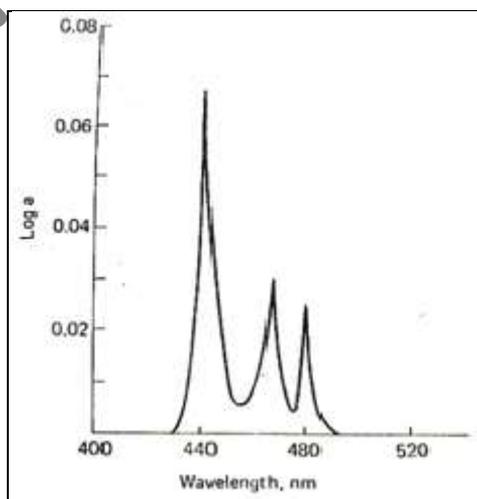
الشكل الآتي يوضح اطياف الامتصاص لبعض أيونات العناصر الانتقالية



شكل يوضح أطيف الامتصاص لبعض أيونات العناصر الانتقالية

#### (4) الامتصاص بواسطة أيونات عناصر اللانثانيد والاكثنايد:

- أ- معظمها تمتص في مناطق المرئية وما فوق البنفسجية.
- ب- إن الانتقالات المسؤولة عن الامتصاص بواسطة سلسلة عناصر اللانثانيد ناتجة عن اختلاف مستويات الطاقة للـ 4f إلكترونات
- ت- إن الانتقالات المسؤولة عن الامتصاص بواسطة سلسلة عناصر الاكثنايد ناتجة عن اختلاف مستويات الطاقة للـ 5f إلكترونات
- ث- تكون حزم الامتصاص في أطيف عناصر اللانثانيد والاكثنايد متميزة وضيقة نسبياً
- مثال طيف الامتصاص لمحلول كلوريد البراسيديوم وكما موضح في الشكل الاتي:



شكل يوضح طيف الامتصاص لمحلول كلوريد البراسيديوم

**ثالثاً: امتصاص فصائل انتقال الشحنة:**

تظهر العديد من المعقدات اللاعضوية وبعض المعقدات العضوية امتصاصاً مميزاً سببه انتقال الشحنة Charge- Transfer ولكي يظهر المعقد طيف انتقال الشحنة، فإنه من الضروري أن يكون لأحد مكونات المعقد خاصية هبة الالكترونات، وللمكونات الأخرى خاصية تقبلها.

تتضمن عملية امتصاص الأشعة من قبل معقد انتقال الشحنة انتقال (إثارة) الالكترونات من المكون الواهب إلى اوربتال المكون المتقبل.

ان عملية الإثارة هي بمثابة عملية أكسدة واختزال داخلي وفي هذا تختلف عن الإثارة في الكروموفور العضوي التي تكون فيها إثارة الالكترونات ضمن الاوربتال الجزيئي المتكون من ذرتين أو أكثر.

من الأمثلة الشائعة على معقدات انتقال الشحنة هي معقدات الحديد مع الثايسيانيت أو الفينولك ومعقد اليوديد لجزيئة اليود.

ففي امتصاص انتقال الشحنة في معقد ثايسيانيت الحديد (III)،  $Fe(SCN)^{+2}$  يؤدي امتصاص الفوتونات إلى انتقال الالكترونات من أيون الثايسيانيت ( $SCN^-$ ) إلى الاوربتال المرافق لأيون الحديد (III) وتكون حصلة الامتصاص هي الفصائل المثارة التي تتضمن على الأغلب الحديد (II) وجذر الثايسيانيت المتعادل ( $SCN$ ). ان المعقد المتكون يسمى معقد انتقال الشحنة (Charge Transfer Complex)

**أهم النواحي التقنية:**

للحصول على طيف امتصاص واضح ومفيد في منطقة مافوق البنفسجية والمرئية، يجب مراعاة النواحي التقنية الخاصة مثل:

1- تحضير المحلول أو اختيار المذيب الملائم

2- استخدام المطياف القادر على تجهيز الأطوال الموجية المطلوبة

3- استخدام أوعية النماذج (خلايا الامتصاص) الملائمة.

**يجب أخذ الاعتبارات الآتية عند اختيار المذيب:**

1- أن يذيب العينة.

2- يسمح بنفاذ الإشعاع الذي يكون من منطقة الطول الموجي المعنية بالدراسة.

3- تأثيراته المحتملة على الفصائل الماصة للإشعاع معروفة (بسبب قطبيته أو فعاليته).

وعموماً فإن:

أ- إذابة العينة في مذيب لا قطبي مثل الهيدروكربونات المشبعة يمكن من الحصول على التراكيب الدقيقة

في طيف الامتصاص ويقترّب الطيف في شكله من طيف المادة في حالتها الغازية.

ب- أما إذابة العينة في مذيب قطبي (كالكحول أو الماء) فتعمل على إزالة التراكيب الدقيقة من طيف

الامتصاص والمتأتية من التأثيرات الاهتزازية.

يبين الجدول ادناه بعض المذيبات الشائعة المستخدمة في منطقتي مافوق البنفسجية والمرئية والطول الموجي الذي دونه لا يمكن استخدامها بسبب قابليتها للامتصاص.

جدول يبين بعض المذيبات الشائعة المستخدمة في دراسة امتصاص مافوق البنفسجية والمرئية

المذيب (نقاوة عالية)	حدود الشفافية nm $\lambda$	المذيب (نقاوة عالية)	حدود الشفافية nm $\lambda$
اسيتون	330	ايتانول 95%	205
بنزين	285	ايثر اثيلي	205
رابع كلوريد الكربون	265	ايسوكتان	215
ثاني كبريتيد الكربون	375	ايسوبروبانول	215
كلوروفورم	245	ميثانول	215
هكسان حلقي	215	بريدين	305
ثنائي كلوريد الميثان	235	ماء	200
دايوكسان	225	زايلين	295

### الاستخدامات التحليلية لقياسات الامتصاص في المنطقة مافوق البنفسجية والمرئية:

للقياسات الطيفية ضمن هاتين المنطقتين استخدامات تحليلية في العديد من المجالات، منها الصناعية والزراعية والطبية والصيدلانية والكثير من الاستخدامات الاخرى.

يمكن وضع هذه الاستخدامات تحت صنفين أساسيين من صنوف التحليل هما:

### أولاً: التشخيص الوصفي للمجاميع الفعالة في المركبات العضوية:

ان مطيافية الامتصاص في هاتين المنطقتين قليلة الأهمية لأغراض التشخيص النوعي (الوصفي) اذ إن المواد التي تمتص إشعاع مافوق البنفسجية والمرئية عادة هي التي لها أوربتالات  $\pi$  (كصنف المركبات الأروماتية أو الأوليفينات) أو أوربتالات  $\pi$  والكترونات  $n$  (مثل لمركبات الكربونيل). وذلك بسبب كون امتصاصات مركبات الصنف الواحد غالباً ماتكون:

أ- ضمن مدى متقارب من الأطوال الموجية،

ب- إن حزم الامتصاص غالباً ماتكون عريضة وقليلة العدد مما يجعل من مطيافية الامتصاص في هاتين

المنطقتين قليلة الأهمية لأغراض التشخيص الوصفي ( النوعي)

بصورة عامة يمكن الكشف عن وجود بعض المجاميع الفعالة المعنية (الكروموفرات) المتصلة بالمركب بغض

النظر عن الهيكل العام للجزيئة أو التحقق من بنية الجزيئة في إتباع أكثر من أسلوب منها:

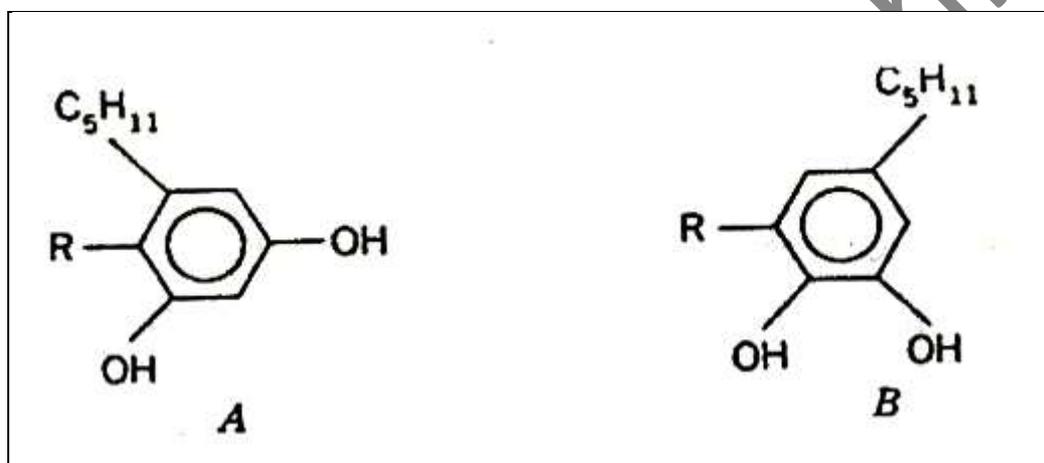
أ. استخدام جداول خاصة تحوي قمم الامتصاص لكثير من المركبات الذي تمتص في المنطقة مافوق البنفسجية والمرئية يمكن الرجوع إليها في معرفة ودراسة مركب مجهول لتحديد عائدية قمم امتصاصه، مثلاً تبين حزمة الامتصاص الضعيفة عند الطول الموجي 250 nm إلى 290nm والتي تتراح نحو الطول الموجي الأقصر مع زيادة قطبية المذيب تشير إلى وجود مجموعة الكربونيل.

ب. الاستعانة بالمعلومات الطيفية الأخرى واقترانها مع طيف المادة: للتعرف على المجاميع الوظيفية وبنية الجزيئات ومن أهمها معلومات طيف امتصاص ماتحت الحمراء والرنين النووي المغناطيسي وطيف الكتلة.

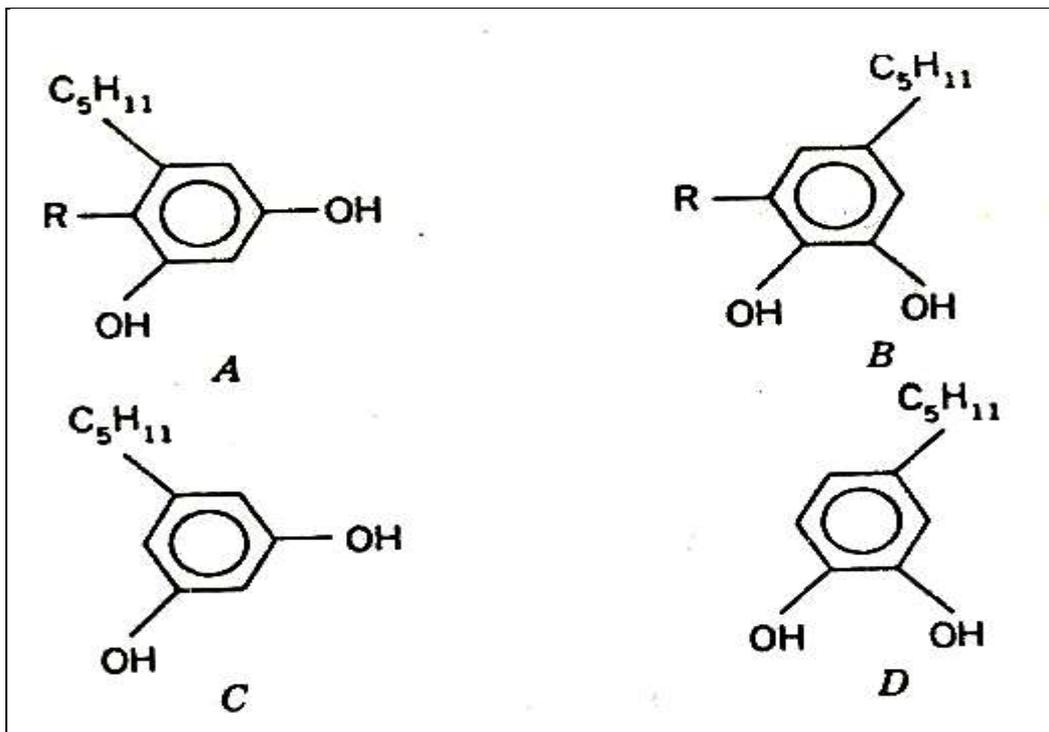
ج. المقارنة المباشرة لطيف امتصاص المركب المجهول بأطياف مركبات نموذجية معروفة للحصول على بعض

المعلومات حول بنية المركب، فمثلاً إن التحليلات المختبرية لمركب يدعى الكانابيديول (Cannabidiol)

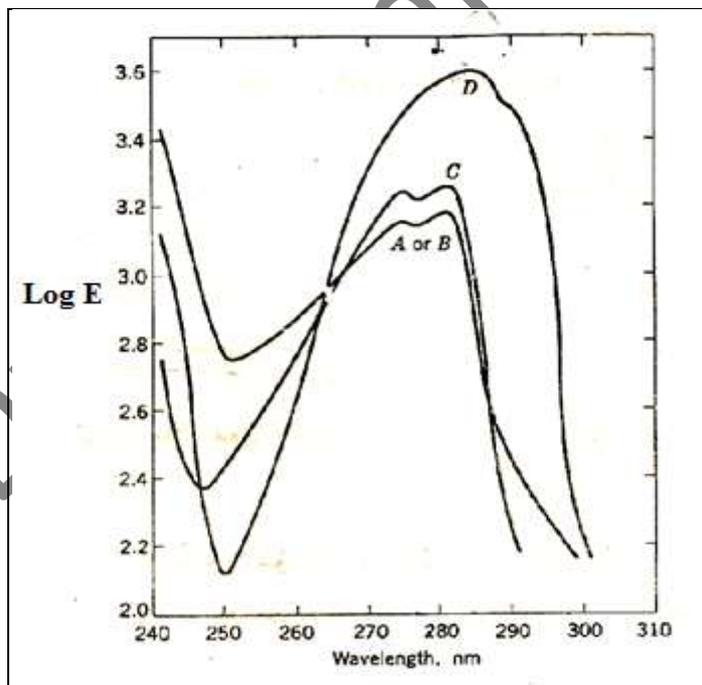
أظهرت احتمال تركيبه بصيغتين هما A , B كما في الشكل أدناه، واللذين لا يمكن معرفة أي منهما كلياً.



وبعد تعيين أطياف الامتصاص لمركبات نموذجية شبيهة في التركيب والتي تمثل C (4-amyresorcinol) و D (5-amyrcatechol) اظهر إن طيف المركب المجهول شبيه للصيغة C إلى درجة قريبة، بينما يختلف عن طيف المركب D كلياً، وهذا دليل على إن التركيب المجهول هو الصيغة A وليست الصيغة B.



وكما موضح في الشكل الاتي:



شكل يوضح طيف امتصاص المركب كانابيديول بالمقارنة مع طيف الكاتيكول والرسوسينول

### التحليل الكمي Quantitative Analysis

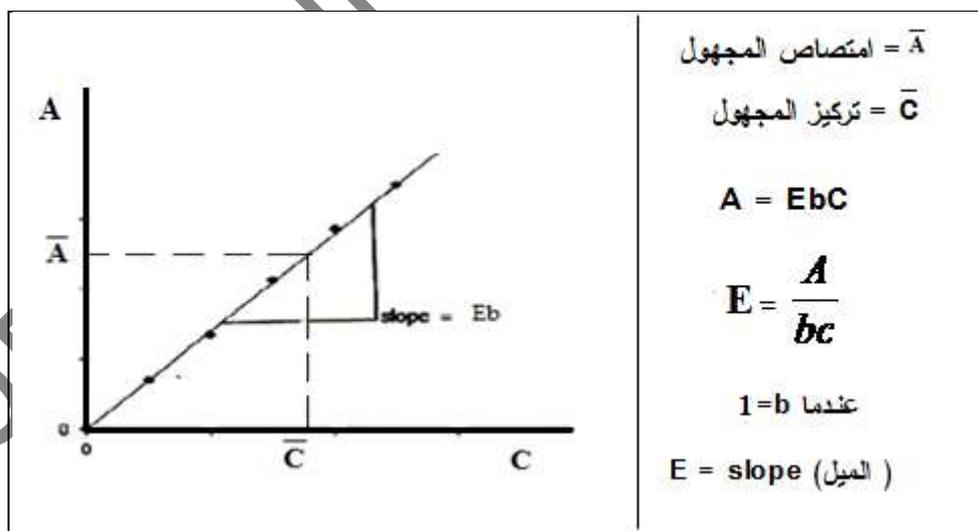
على الرغم من محدودية استخدام الامتصاص لمناطق مافوق البنفسجية والمرئية لأغراض التحليل النوعي (الوصفي)، إلا إنها إحدى أهم الوسائل لأغراض التحليل الكمي وهذا يعود إلى عدة أسباب من أبرزها:

- 1- الحساسية العالية، إذ يمكن الكشف عن تراكيز تتراوح في مداها بين  $10^{-4}$ ،  $10^{-5}$  مولاري في الأحوال الاعتيادية، كما يمكن الوصول إلى مديات بين  $10^{-6}$ ،  $10^{-7}$  مولاري عند إدخال تطويرات عملية خاصة.
- 2- إمكانية استجابة الكثير من الفصائل اللاعضوية والعضوية للامتصاص ضمن هاتين المنطقتين، إضافة إمكانية تحول العديد من الفصائل التي ليس لها قابلية امتصاص إلى فصائل ماصة للإشعاع من خلال معاملة كيميائية ملائمة.
- 3- القدرة على التحكم في انتقالية الامتصاص عند وجود أكثر من فصيل ماص للإشعاع في المحلول، من معرفة الطول الموجي الذي يمتص عنده الفصيل المعني بالتحليل فقط. وبذا يمكن تجاوز خطوة عملية الفصل.
- 4- الدقة الجيدة، حيث إن الخطأ النسبي في قياسات التركيز باستخدام هذه التقنية يكون عادة ضمن المدى من (1-3)% ويمكن تقليله إلى أقل من هذه النسبة عندما يولى إلى العمل عناية أكثر.
- 5- السهولة والسرعة في الأداء التحليل عند استخدام الأجهزة الطيفية الحديثة.

أهم تطبيقات الامتصاص لمناطق مافوق البنفسجية والمرئية لأغراض التحليل الكمي:

### (5) إيجاد تركيز مادة معينة أو مادتين في آن واحد باستخدام قانون الامتصاص العام:

يتطلب ذلك معرفة بالطول الموجي الذي يحصل عنده أعلى امتصاص للمادة ( $\lambda_{max}$ ) ومن ثم دراسة تغير الامتصاص مع التركيز عند ذلك الطول الموجي لرسم منحنى تدريجي (Calibration curve) يستفاد منه في معرفة تركيز مادة مجهولة بقياس امتصاصها عند نفس الطول الموجي كما موضح في الشكل ادناه ويمكن الرجوع إلى تطبيق قانون بيير على النظام الواحد وعلى الأنظمة متعددة المكونات في هذا المجال كما أوضحنا ذلك سابقاً في "الفصل الثالث"



شكل يوضح منحنى تدريجي لعلاقة الامتصاص بالتركيز لمكون واحد عند  $\lambda_{max}$  للمكون

ومما تجدر الإشارة إليه إن كثيراً من الفصائل غير الماصة لإشعاع مافوق البنفسجية والمرئية والتي يتعذر تعيين تركيزها، يمكن مفاعلتها مع كواشف ملائمة وتحويلها إلى نواتج لها قابلية امتصاص قوية في مناطق مافوق البنفسجية والمرئية. من الأمثلة على ذلك تعيين الحديد أو الكوبلت أو الموليبدنوم بتكوينها معقدات مع كاشف

أيون الثايوسيانيت وتعيين التيتانيوم أو الفناديوم أو الكروم بوجود أنيون بيروكسيد الهيدروجين واستخدام ثنائي مثل الكلايوكيم ككاشف مخلي عضوي لتقدير النيكل.

### (6) دراسة الأيونات المعقدة طيفياً:

القياسات الطيفية هي إحدى أهم الوسائل لتوضيح صفة المعقدات الأيونية في المحاليل (أي إيجاد عدد الأيونات المتعادلة مع ذرة العنصر المركزية)، إضافة إلى معرفة ثوابت تكوينها. تكمن أهمية هذه القياسات في حقيقة إمكانية إجراء القياسات الكمية للامتصاص بدون التأثير على التوازن الحاصل في هذه المحاليل.

### يتضمن موضوع دراسة المعقدات عدة طرائق من أهمها:

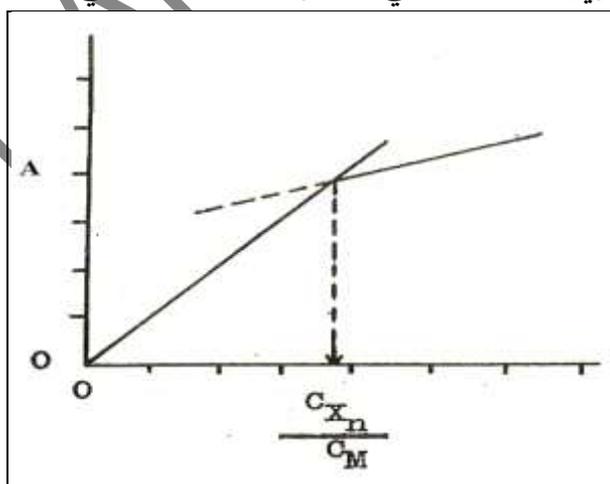
#### ت. طريقه النسبة المولية:

في هذه الطريقة:

- 1- تحضر سلسلة من المحاليل ذات تركيز مولي ثابت بالنسبة لأيون العنصر ( $C_M$ ) وتراكيز مولية متزايدة بالنسبة لأيون المخلي ( $C_{x1}, C_{x2}, C_{x3}, \dots, C_{xn}$  Ligand)
- 2- يتم بعدها قياس الامتصاص ( $A$ ) للمحاليل في الطول الموجي الذي يحصل عنده أعلى امتصاص للإشعاع من قبل المعقد الناتج. ولا يحدث عنده امتصاصاً لأيون المخلي لوحده أو لأيون العنصر لوحده.
- 3- ويرسم النسبة المولية لأيون المخلي إلى تراكيز العنصر:

(Formation Constant)  $\left( \frac{C_{xn}}{C_M} \dots; \frac{C_{x3}}{C_M}; \frac{C_{x2}}{C_M}; \frac{C_{x1}}{C_M} \right)$  ضد الامتصاص شرط أن يكون ثابت التكوين للمعقد

تمثل نقطة التقاطع لهما النسبة المولية لتكوين المعقد المخلي كما يوضحه الشكل الآتي



شكل يبين علاقة النسبة المولية للمعقد مع الامتصاص

#### ث. طريقة التغيرات المستمرة:

في هذه الطريقة:

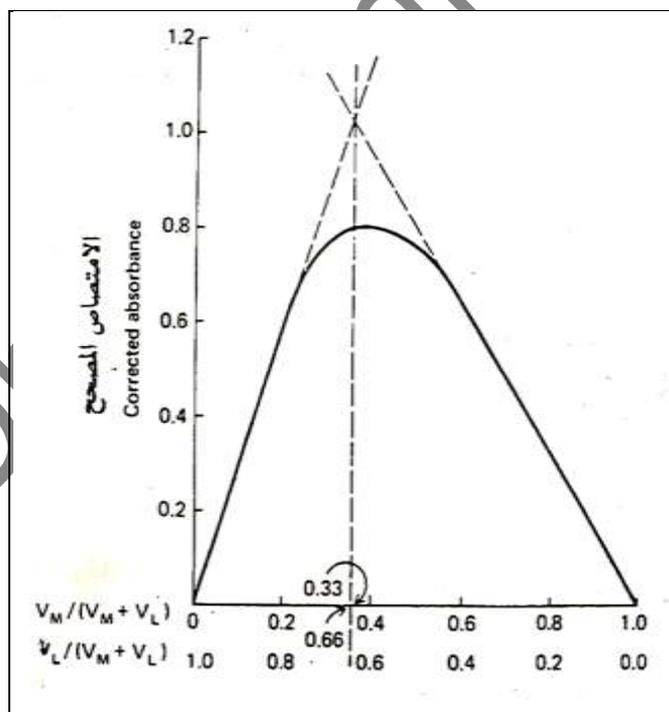
- 1- تحضر محاليل متعددة لها نفس الحجم النهائي وذلك بمزج حجوم مختلفة من محلول الأيون (العنصر المركزي) مع محلول الأيون المخلبي (Ligand)
- 2- تكون التراكيز المولية لمحلول الأيون، ومحلول الأيون المخلبي متساوية.
- 3- يتم بعدها قياس الامتصاص لكل من المحاليل المحضرة في الطول الموجي الملائم ويصحح بالنسبة إلى امتصاص المواد غير المتفاعلة.
- 4- يرسم الامتصاص المصحح مع الكسر الحجمي (Volume fraction) والمساوي إلى الكسر المولي (Mole fraction) في هذه الحالة للأيون المركزي أو للأيون المخلبي أي

$$V_M/(V_M+V_L) \text{ or } V_L/(V_M+V_L)$$

حيث إن  $V_M$  يمثل حجم محلول الأيون الموجب و  $V_L$  حجم محلول الأيون المخلبي  
و كما موضح في الشكل الآتي:

اذ نلاحظ إن قمة الامتصاص تحدث عند الكسر الحجمي  $V_M/V_L$  والتي تعزى إلى النسبة الاتحادية للأيون المركزي مع الأيون المخلبي في المعقد وفي هذا الشكل فإن  $V_M/(V_M+V_L)$  هي 0.33 هي  $V_L/(V_M+V_L)$

0.66 وعليه فإن  $V_M+V_L$  تساوي  $\frac{0.33}{0.66}$  والتي تفترض إن المعقد المخلبي له صيغة وضعية هي  $ML_2$ .

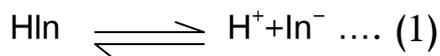


شكل يوضح مخطط التغيرات المستمرة

### (7) تعيين ثوابت التفكك للدلائل Determination of pKa the Indicators

من المعروف إن الدلائل (Indicators) هي حوامض أو قواعد عضوية ضعيفة يرمز لها ب  $HIn$  أو  $HOIn$  على التوالي، حيث يشير الرمز  $(In)$  إلى مختصر كلمة دليل.

يتفكك الدليل (وليكن HIn) حسب المعادلة الآتية:



وعليه يكون ثابت التفكك  $K_a$  (Dissociation Constant) يساوي

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \dots (2)$$

$$\frac{K_a}{[\text{H}^+]} = \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \dots (3)$$

وعند أخذ لوغاريتم الطرفين:

$$\log K_a - \log[\text{H}^+] = \log \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \dots (4)$$

وحيث إن:

$$pK_a = -\log K_a$$

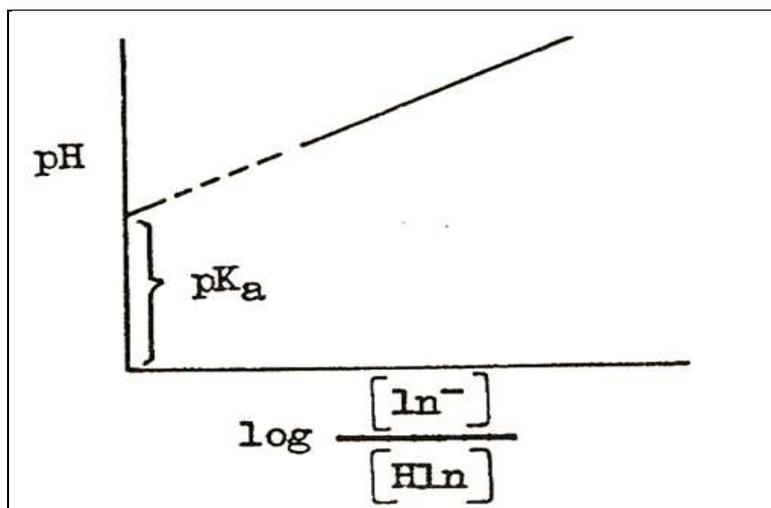
$$pH = -\log[\text{H}^+]$$

$$\therefore -pK_a + pH = \log \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \dots (5)$$

أو بتعبير آخر:

$$pH = pK_a + \log \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \dots (6)$$

من المعادلة (6). وعند رسم قيم PH مقابل  $\log \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$  نحصل على الشكل الآتي:



شكل يوضح تعيين ثوابت التفكك للدلائل

وفي حالة رسم قيم الامتصاص (A) لمحلول الدليل عند قيم مختلفة ل pH نحصل على الشكل التالي حيث ان:  
1- التركيز السائد أو الطاعني عند قيم  $A_{max}$  هو تركيز أيونات ( $In^-$ )، وذلك لأن  $A_{max}$  تقع ضمن الدالة القاعدية العالية (المحلول القاعدي)، حيث تتفاعل أيونات الهيدروكسيد مع أيونات الهيدروجين ( $H^+$ ) وتوجه التفاعل نحو اليمين.

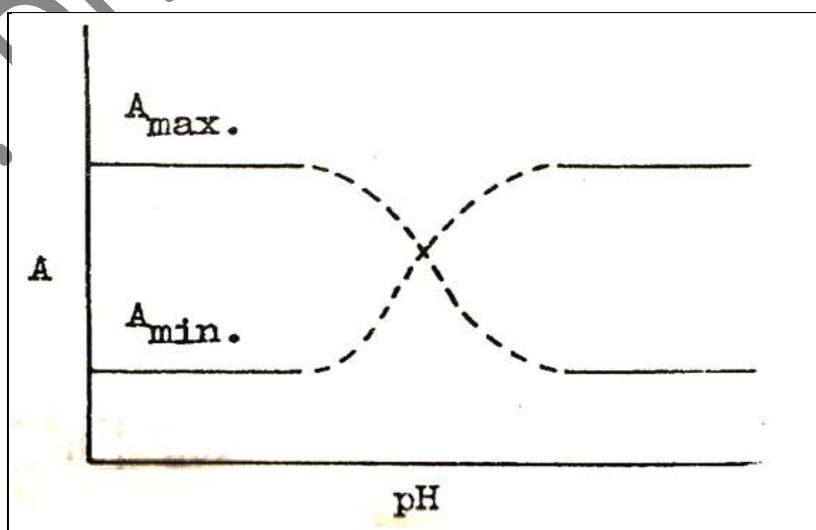
2 - أما في  $A_{min}$  فإن التركيز السائد هو تركيز  $HIn$ ، وذلك لأن  $A_{max}$  تقع ضمن الدالة الحامضية الواطئة (المحلول حامضي) أي إن البروتون أو ايون الهيدروجين يتفاعل مع ( $In^-$ ) مما يؤدي إلى الاسراع في تكوين  $HIn$ .

3 - العكس يصح بالنسبة للخط المخطط، حيث  $A_{max}$  يكون  $HIn$  هو السائد. وفي  $A_{min}$  يكون  $In^-$  هو السائد.

وان متوسط المسافة بين  $A_{min}$  ،  $A_{max}$  يمثل امتصاص محلول يحوي على تراكيز متساوية من  $In^-$  و  $HIn$

$$[HIn] = [In^-]$$

وبالرجوع إلى المعادلة (6) تكون قيمة  $pK_a$  مساوية لقيمة pH أي: (7)  $pH = pK_a$ .....



شكل يبين رسم قيم الامتصاص (A) لمحلول الدليل عند قيم مختلفة للدالة الحامضية pH

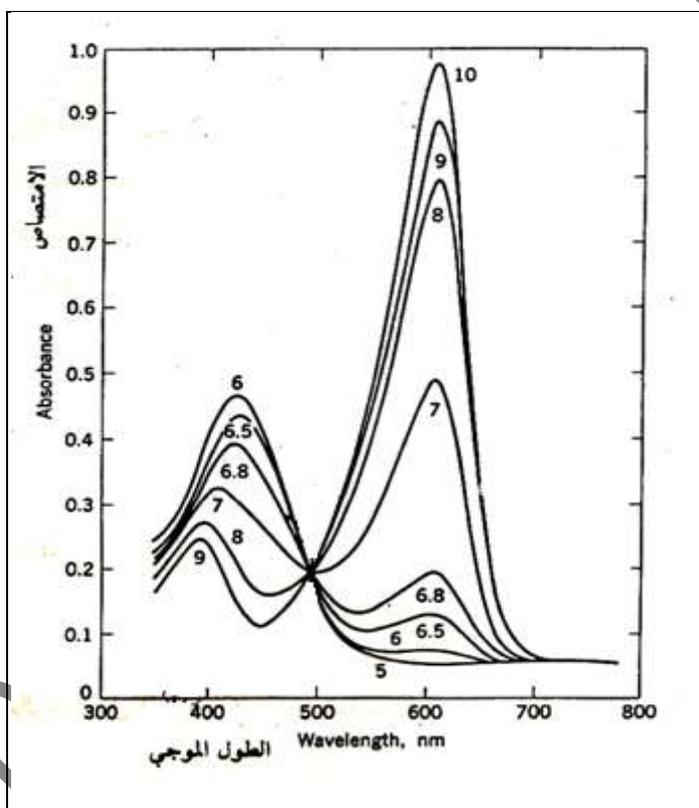
وكمثال تطبيقي على ماتقدم يبين الشكل الآتي تغير منحنيات الامتصاص لدليل أحمر الفينول Phenol Red عند قيم مختلفة لل pH.

اذ يلاحظ من هذه المنحنيات إن:

1- الامتصاص يزداد في الطول الموجي 615nm مع ازدياد قيم ال pH،

2- ينخفض الامتصاص مع الزيادة في الطول الموجي 430nm.

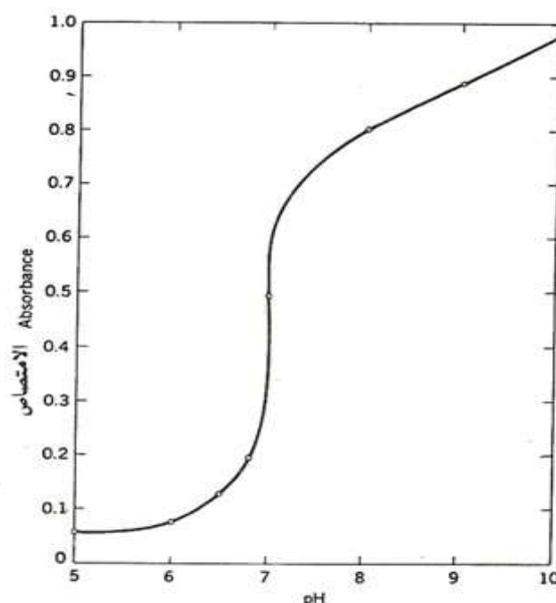
3- تتقاطع هذه المنحنيات في نقطة مشتركة تقريباً تقع في الطول الموجي 495nm وتسمى هذه النقطة بنقطة تشابه أو تماثل الامتصاص Isoabsorptive point أو Isopiestic point وهي نقطة خاصة بالنظام الذي يتألف من تركيبين حاملين للون، يتحول أحدهما إلى الآخر بحيث تكون الكمية الكلية لهما ثابتة. وكما في الشكل الآتي:



شكل يوضح منحنيات الامتصاص للفينول الأحمر عند قيم مختلفة للدالة الحامضية pH

وإذا مارسمت العلاقة بين شدة الامتصاص A عند الطول الموجي 615nm مقابل ال PH سيتم الحصول على منحنى بهيئة الحرف S كما في الشكل التالي:

وفيه يقابل الجزء الأفقي إلى اليسار من المنحنى الشكل الحامضي للدليل، ويقابل الجزء العلوي إلى اليمين تحولاً تاماً للشكل القاعدي. وبما إن  $PK_a$  التي يكون فيها نصف الدليل بشكل قاعدي ونصفه الآخر بشكل حامضي كما أسلفنا، فإن هذه النقطة تتعين بتقاطع المنحنى مع الخط الأفقي في نقطة في منتصف المسافة بين الجزئين الأيمن والأيسر وتكون PH مساوية إلى 7 في هذا المثال (أي إن  $PK_a = 7$ ).



شكل يوضح منحنى الامتصاص لدليل الفينول لأحمر بتغير ألدالة الحامضية pH عند الطول الموجي 615nm

### (8) التسحيحات الفوتومترية (تسحيحات القياسات الضوئية) Photometric Titrations

يتم في التسحيح الفوتومتري:

- 1- قياس امتصاص المحلول بعد كل إضافة للساحوح (المادة المضافة من السحاحة Titrant)، ثم رسم قيم الامتصاص مقابل حجم الساحوح المضاف.
- 2- يستدل على حجم الساحوح اللازم للوصول إلى نقطة انتهاء التفاعل من منحنى التسحيح.
- 3- إن نقطة انتهاء التفاعل في التسحيح الفوتومتري المباشر هي نتيجة للتغير في تركيز المادة المتفاعلة أو الساحوح أو ناتج التفاعل، والتي بطبيعة الحال يجب أن يكون أحدها على الأقل ماص للإشعاع عند الطول الموجي الذي يجري عنده التسحيح.
- 4- يتم اختيار الطول الموجي (في المطياف أو جهاز القياس اللوني) الذي تجري عنده عملية التسحيح

#### استناداً إلى عاملين:

الأول: استبعاد مداخلات امتصاص المكونات الأخرى التي قد تكون موجودة في المحلول

الثاني: تغير واضح لقيم (E) ضمن حدوده نقطة انتهاء التفاعل.

يحتاج التسحيح الفوتومتري إلى أجهزة تسحيح ملائمة وجهود خاصة أكثر مما تحتاجه طرائق التسحيح

#### الاعتيادية، غير إن ما يميز هذا النوع من التسحيحات هو:

أ- قلة احتمال وجود مداخلات العناصر الأخرى طالما إن المهم التغير في قيم الامتصاص.

ب- استعمال عدد كبير من القياسات في تحديد تركيز عنصر أو مكون واحد.

ت- لا يشترط في هذا النوع من التسحيح أن يكون للمركب الناتج ثابت تفكك عال كما هو الحال في الأنواع

الأخرى من التسحيح.

- ث- إمكانية استخدامها للتسحيحات التي يكون فيها التسحيح اللوني صعباً و خاصة عند تسحيح الحوامض والقواعد الضعيفة أو يكون التسحيح غير ممكن.
- ج- نتائجها أكثر دقة وتوافقاً من نتائج التسحيحات الاعتيادية.

### إن منحنى التسحيح الفوتومتري عبارة عن:

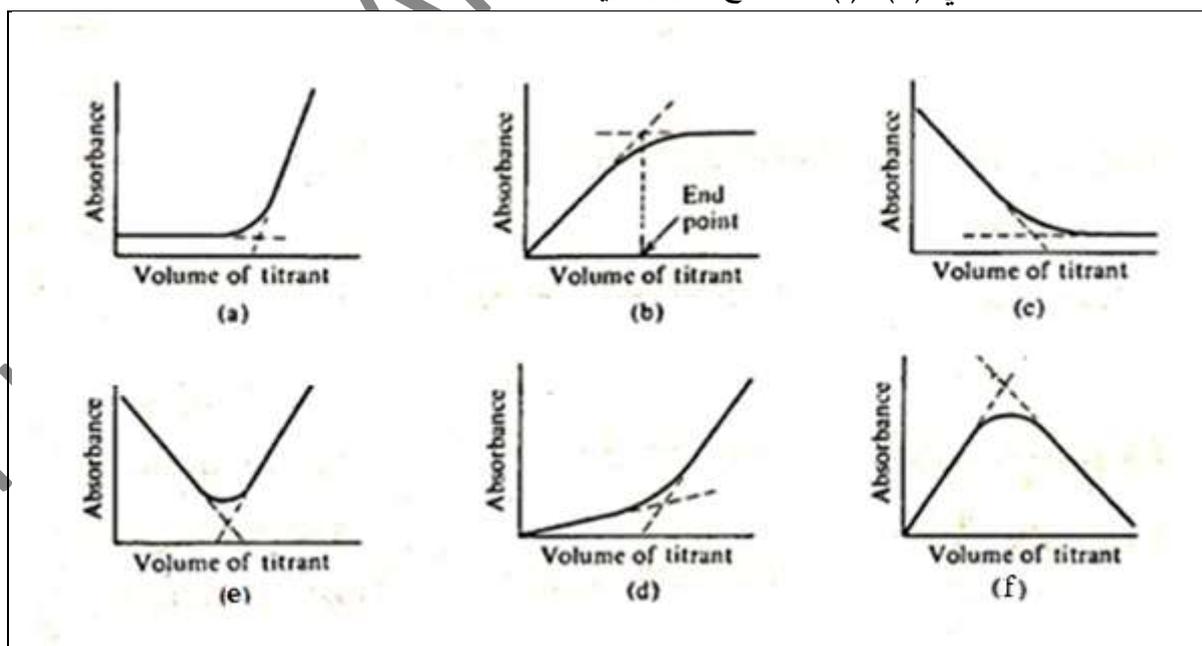
- 1- رسم بياني للامتصاص المصحح كدالة لحجم الساحوح،
- 2- باختيار الشروط الملائمة للتسحيح، فإن المنحنى سوف يتألف من جزئين لخطين مستقيمين ذوي ميل مختلف يظهر المستقيم الأول عند مطلع التسحيح ويظهر الآخر بعد نقطة التكافؤ،
- 3- أما نقطة انتهاء التفاعل فتؤخذ عند تقاطع امتداد المستقيمين.
- 4- ولأجل الحصول على نقطة انتهاء تفاعل فوتومترية صحيحة، يجب أن تخضع الأنظمة الماصة للإشعاع لقانون بير، وإلا سوف يفقد منحنى التسحيح صفته الخطية اللازمة لمعرفة نقطة انتهاء التفاعل.

### تكون التسحيحات الفوتومترية على نوعين:

- 3- تسحيحات فوتومترية بوجود دليل،
- 4- وتسحيحات ذاتية الدليل (Self- indicating).

### الشكل التالي بعض الأنواع النموذجية لمنحنيات التسحيح الفوتومتري حيث:

- 1- يمثل المنحنى (a) تسحيح نظام يكون الساحوح (المادة المضافة) هو الوحيد الماص للإشعاع.
- 2- يمثل المنحنى (b) تسحيح نظام تكون المادة الناتجة هي الماصة للإشعاع.
- 3- يمثل المنحنى (c) تسحيح نظام تتحول فيه المادة المتفاعلة الماصة للإشعاع إلى ناتج غير ملون.
- 4- يمثل المنحنى (e) تسحيح نظام يتحول فيه مركب ملون إلى ناتج غير ملون بأضافة مادة ملونة.
- 5- تمثل المنحنيات في (d), (f) التسحيح الفوتومتري لتكون معقدات لها امتصاصات مختلفة.



الاشكال المحتملة لمنحنيات التسحيح الفوتومترية(الضوئية)

## التحليل بقياس الاستطارة وقياس التعكير

### Nephelometric and Turbid metric Analysis

تستخدم قياسات الاستطارة (Nephelometric) وقياسات التعكير (Turbidimetry) على نحو خاص بدراسة وتحليل أنظمة العوالق. وتستند طريقتا الاستطارة والتعكير على خاصية واحدة هي استطارة أو بعثرة (Scattering) الإشعاع بواسطة دقائق (أو جسيمات) العالق والتي لها معامل انكسار يختلف عن معامل انكسار الوسط المنتشرة فيه.

تتضمن تقنية الاستطارة قياس شدة الإشعاع المستطار عادة عند زاوية قائمة بالنسبة للإشعاع الساقط، في حين يتضمن التعكير قياس شدة الإشعاع النافذ خلال النظام العالق. إن الكثير مما يختص بأجهزة القياس اللوني والطيفي له علاقة بتقنيتي الاستطارة والتعكير.

#### الأسس النظرية:

من المهم أن نشير في البداية إلى إن استطارة الضوء (باعتباره فوتونات) المرافقة لقياسات الاستطارة والتعكير، تعني إلى حد كبير التغير العشوائي في اتجاهات انتشاره بدون أن يكون هنالك اختلاف بين تردد الإشعاع المستطار وتردد الإشعاع الساقط، وهو ما يدعى استطارة رايلي (The Rayleigh Scattering). فلقد بين اللورد رايلي عام 1871 إن الإشعاع الساقط على جسيم ذي حجم صغير بالمقارنة مع طول الموجة الساقطة يحدث عزمًا إزدواجياً كهربائياً يجب أن يتذبذب بتردد مساو لتردد الإشعاع الساقط، وعليه فإن هذا العزم المتذبذب يعمل وكأنه مصدر ضوئي يشع بنفس التردد في جميع الاتجاهات.

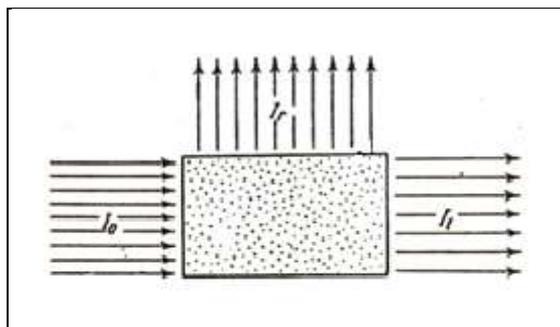
إن شدة الإشعاع المستطار تتضمن ميكانيكية معقدة تعتمد على:

- 1- طول الموجي للإشعاع الساقط (يدعى أحياناً بالإشعاع الأولي)
- 2- شكل وحجم الدقائق أو الجزيئات وأحياناً ترتيبها الهندسي الفراغي
- 3- معاملات الانكسار للدقائق

4- الوسط الذي يحتوي على الدقائق

ولقد طورت نظرية استطارة الضوء لاحقاً لتشمل أنواع أخرى من الاستطارة تكون فيها الدقائق أكبر من طول الموجة الساقطة، ولتعقد المعالجات النظرية الخاصة بجميع أنواع الاستطارة سيقصر الشرح هنا على وصف موجز للأنظمة ذات الفائدة الأكثر من وجهة نظر الكيمياء التحليلية والمتمثلة بالمحاليل شبه الغروية للجسيمات الصلبة (العوالق Suspension or Sspensoid) والمحاليل شبه الغروية السائلة (المستحلبة or Emulsoid or Emulsion).

تجري قياسات تراكيز الدقائق في مثل هذه المحاليل بإمرار ضوء مرئي في محلول النموذج كما هو موضح تفصيله في الشكل الآتي



شكل يوضح مرور اشعاع خلال محلول يحتوي على دقائق قادرة على بعثرة ونفاذ الاشعاع عندما يمر ضوء شدته  $I_o$  خلال محلول يحتوي على دقائق قادرة على استطارة الضوء، فيلاحظ إن قسماً من الضوء المار يستطير بانعكاسه بزوايا معينة من على سطوح الجسيمات وبشدة مقدارها  $I_r$  (Scattered)، كما سيلاحظ ضوءاً نافذاً من الوعاء بشدة أقل من شدة الضوء الساقط الأولي نتيجة الامتصاص والاستطارة يرمز له  $I_t$  (Transmitted).

إن دراسة شدة الضوء المستطار  $I_r$  هو ما يعني قياس الاستطارة (Nephelometric) به، في حين يعني قياس التعكير (Turbidimetry) بدراسة شدة الضوء النافذ  $I_t$ .

إن شدة الإشعاع المستطار  $I_r$  من قبل الدقائق والتي يسجلها المكشاف عند وضعه بزوايا معينة (عادة  $90^\circ$ ) بالنسبة للإشعاع الساقط  $I_o$  تعين باستخدام معادلة رايلي التالية:

$$I_r = I_o \left[ \frac{\eta_1^2 - \eta^2}{\eta^2} \cdot \frac{NV^2}{\lambda^4 r^2} (1 + \cos^2 \beta) \right]$$

$\eta$  ,  $\eta_1$  هما معاملان انكسار العالق والوسط على التوالي

$N$  = العدد الكلي للجسيمات العالقة أو شبه الغروية.

$V$  = حجم جسيم واحد من شبه الغروي أو العالق.

$\lambda$  = الطول الموجي للإشعاع الساقط (الأولي).

$r$  = المسافة بين الكشاف والخلية الزجاجية.

$\beta$  = الزاوية التي يشغلها الإشعاع المستطار والإشعاع الساقط.

وفي دراسة الاستطارة تبقى قيم  $\eta$  ,  $\eta_1$  ,  $r$  ,  $\beta$  ثابتة، وعليه يمكن إعادة كتابة معادلة رايلي اعلاه بالصورة البسيطة او المبسطة الاتية: حيث إن  $k$  ثابت تتناسب يمثل قيم ثوابت المعادلة السابقة

$$I_r = I_o K \frac{NV^2}{\lambda^4}$$

**يتبين من المعادلة اعلاه ما يلي:**

أ- إن شدة الإشعاع المستطار تتناسب طردياً مع عدد الدقائق (الجسيمات)، العالقة، وبعبارة أخرى تتناسب طردياً مع التركيز. من ذلك يتضح إمكانية تحضير منحنى معايرة لمحاليل قياسية يمكن بواسطته تعيين تراكيز النماذج المجهولة التركيز لمحاليل أخرى من نفس النوع.

ب- تتأثر شدة الضوء او الاشعاع المستطار بحجم الدقائق العالقة أيضاً ويمثل هذا أحد عوامل الضعف في استعمال هذه الطريقة في التحليل لأنه يعتمد على تعقيدها. إن هذا أحد الأسباب في العزوف عن هذه الطريقة، إلا ماندر، لأغراض التحليل.

ت- يشير المعامل  $\frac{1}{\lambda^4}$  إلى إن شدة الإشعاع المستطار تزيد بسرعة مع النقص في الطول الموجي للإشعاع الأولي، وبناءاً عليه يفضل الضوء الأزرق في هذه العمليات.

### القياسات التعكيرية،

في القياسات التعكيرية تحسب  $I_t$  من المعادلة الآتية:

$$\log \frac{I_o}{I_t} = k \frac{Cbd^3}{d^4 + \alpha\lambda^4}$$

$I_o$  = شدة الإشعاع الساقط و  $I_t$  شدة الإشعاع النافذ.

$C$  = تركيز الدقائق المؤثرة على الإشعاع في المحلول (العالقة) مقدراً بالغرام/ لتر

$b$  = سمك طبقة المحلول العالق الماص للإشعاع (cm)

$d$  = الوسط الحسابي لقطر جسيمات العالق.

$K, \alpha$  = ثابتان يعتمدان على طبيعة العالق وطريقة القياس.

$\lambda$  = الطول الموجي للإشعاع الساقط (الأولي).

وعند ثبات كل من القيم  $k, \alpha, \lambda, d$  تصبح المعادلة أعلاه على النحو الآتي:

$$S = \log \frac{I_o}{I_t} = kbC$$

$$S = kbC$$

حيث ان:

$S$  = التعكير Turbidance

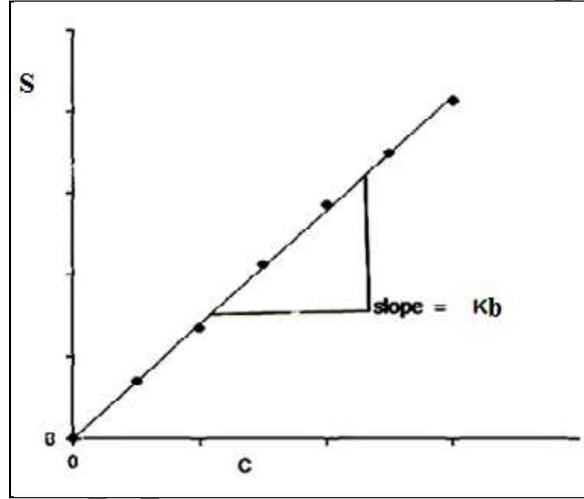
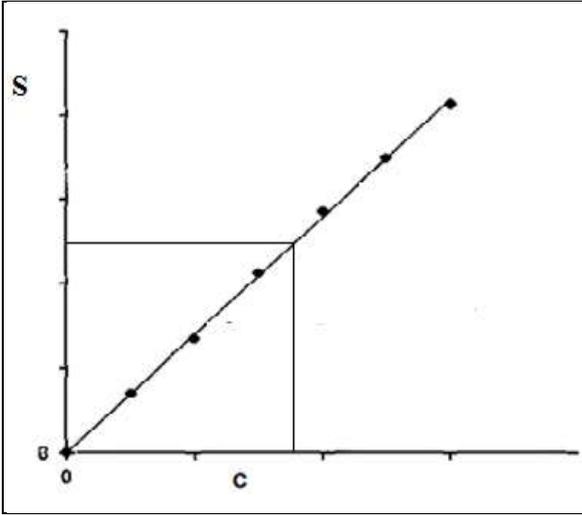
$K$  = ثابت يسمى معامل التعكيرية وحداتها: L/g.cm

$C$  = تركيز الدقائق المؤثرة على الإشعاع في المحلول (العالقة) بوحدات غم/ لتر (g/L)

$b$  = سمك طبقة المحلول العالق الماص للإشعاع بوحدات السنتيمتر (cm)

الثاب  $K$  يسمى بمعامل التعكيرية (Turbidity Coefficient) في حالة كون تراكيز الدقائق المؤثرة على الإشعاع في المحلول (العالقة) بوحدات غم/ لتر (g/L) او يسمى بظروف معينة وخاصة بمعامل التعكيرية المولية Molar Turbidity Coefficient. في حالة كون تركيز الدقائق المؤثرة على الإشعاع في المحلول

(العالقة) بوحدات مول/ لتر (mole/L) ويلاحظ إن المعادلة اعلاه مشابهة لقانون لمبرت- بيير، وعليه تستخدم هذه المعادلة في طرائق التحليل لقياس التعكير تماماً بنفس الطريقة التي تستخدم فيها قانون بيير في التحليل الامتصاصي. ويتم الحصول على العلاقة بين  $\log \frac{I_o}{I_t}$  والتركيز مع نماذج قياسية، ومن ثم يستخدم منحنى المعايرة لتعيين تراكيز النماذج المجهولة.



شكل يوضح منحنى المعايرة للتعكيرية مقابل التركيز لايجاد الميل او تركيز المادة المجهولة

ملاحظة: تكتب على الاغلب قيم تراكيز الدقائق المؤثرة على الإشعاع في المحلول (العالقة) بوحدات غم/ لتر وذلك لاختلاف حجم الدقائق باختلاف ظروف تحضير المحاليل وهذا يؤثر على قيمة التركيز المولاري للمحلول لذلك لا تكتب بوحدات مول/ لتر الى فيما ندر وبظروف خاصة ومعينة.

**علل: ان تطبيق معادلة قياسات التعكيرية بصورة دقيقة يتطلب أن تكون المحاليل المدروسة مخففة جداً:**

وذلك بسبب إنه عندما يزداد التركيز (C) تزداد استطارة الإشعاع فتصل كميات كبيرة منه إلى المكشاف مسببة تسجيل قيم غير دقيقة ل (S). من جهة أخرى، فإن المحاليل التي يكون تخفيفها عالياً جداً تسبب هي الأخرى خطأ في قيم (S) المقاسة، سببه تقارب قيمتي  $I_t$  ,  $I_o$  مما يجعل من الصعب على المكشاف التمييز بينهما بدقة.

### النواحي العملية:

عند التحليل بواسطة تقنيتي الاستطارة والتعكير ينبغي بصورة عامة مراعاة النقاط الآتية للحصول على قياسات موثوقة:

1. أن تكون دقائق العالق أو المستحلب ذات قابلية ذوبان قليلة أو مهملة نسبياً في الماء لذا تتضمن هذه استعمال محاليل مخففة جداً.
2. يجب أن يكون العالق مخففاً ذا تركيز لا يتجاوز (100mg/L) ضماناً للحفاظ على بقاء دقائق المادة العالقة مدة من الزمن كافية لإجراء الفحص.

3. حيث إن جزء الإشعاع المستطار عند أية زاوية يعتمد على حجم وشكل الدقائق المسؤولة عن عملية الاستطارة، لذلك ينبغي أن تؤخذ بنظر الاعتبار العوامل الآتية:

ب- تركيز الايونات او الكواشف

ت- سرعة وطريقة المزج

ث- زمن بقاء المحلول قبل القراءة

ج- وجود الكتروليت خارجي

ح- درجة الحرارة

خ- الدالة الحامضية (pH) والقوة الايونية

د- المواد المضافة للحفاظ على غروية المحلول.

4 - ان تكون دقائق العالق لا بلورية وذلك لأن الدقائق البلورية تترسب بسرعة، ويجب ان تكون العوالق ثابتة خلال فترة القياس ومستقرة بمرور الزمن دون ترسيب لذا يضاف **المحلول المعدل**: ويتكون من مواد شبه غروية واقية مثل الجلاتين او خليط من الكحول والكليسيرين مضاف اليه مزيج مشبغر (Peptizer) مكون من كلوريد الصوديوم وحامض الهيدروكلوريك (

مزيج مشبغر (Peptizer) : هو مزيج مكون من كلوريد الصوديوم وحامض الهيدروكلوريك، يجعل دقائق العالق متوزعة داخل المحلول الغروي. وكلمة مشبغر مشتقة من جملة متجانس شبه غروي

5- استخدام اوعية نماذج (خلايا الانموذج) مضلعة الواجه (سواء مربعة او متعددة الواجه) بدل من الوعية الاسطوانية. لأن المضلعة تسمح باستطارة الضوء الساقط بزوايا ثابتة مثلاً  $45^\circ$  ،  $60^\circ$  ،  $90^\circ$  ، في حين الاسطوانية سوف يعمل سطحها المحدب كعدسة لتفريق الاشعاع الساقط وبذلك تصبح زوايا الاستطارة غير ثابتة ومعتمدة على معاملات الانكسار للدقائق والوسط مما يؤدي الى خطأ في القياس

**ملاحظة:** يطلق عادة على قياس الاستطارة بقياس الضبابية وهي مشتقة من اليونانية (Nephele) وتعني الغيم او الضباب.

### اجهزة القياس:

#### (3) مقياس التعكير Turbidimeter

وتمتاز بأنها:

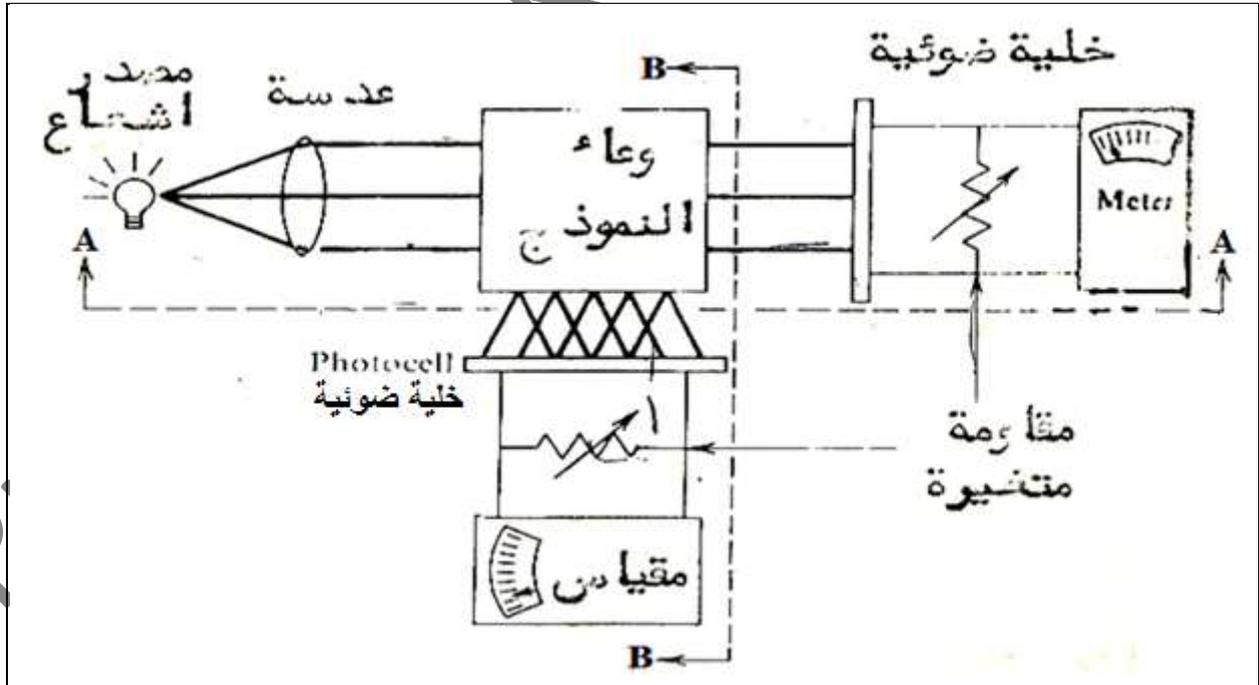
1- يمكن استخدام اي جهاز لقياس الامتصاص كمقياس تعكير. فيمكن استخدام المطياف (Spectrophotometer) البسيط او المقياس الضوئي (Photometer)، وكذلك اجهزة المقارنة المرئية كأنايبب نسلر او مقارن ديوسيك لهذا الغرض.

- 2- لا يشترط في الجهاز وجود موحد اللون، اذ ان وجوده غير الزامي ويستعاض عادة بمرشح ملاتم وعادة تختار المرشحات التي تمر الموجة الزرقاء او القريبة من ما فوق البنفسجية لغرض الحصول على اعلى حساسية ممكنة، اذا كان كل من الجسيمات العالقة والوسط عديمي اللون.
- 3- اما اذا كان المحلول ملونا فيتم اختيار الموجة المناسبة باسلوب الخطأ والصواب.
- 4- تستخدم في مقاييس التعكير اوعية نماذج تطلّى جدرانها باللون الاسود تماما (باستثناء المساحات التي تنفذ من خلالها الاشعة)، وذلك لازالة الاشعاعات المنعكسة غير المطلوبة من الوصول الى المكشاف.
- 5- ان النسبة  $I_t/I_0$  المقاسة في اجهزة قياس التعكير تنخفض مع زيادة عدد الدقائق الضرورية او العالقة (التركيز).

#### (4) مقياس الاستطارة Nephelometer

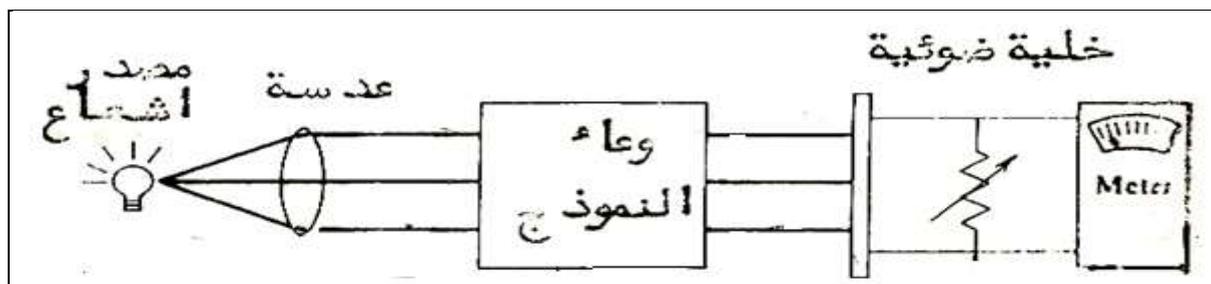
وتمتاز بأنها:

- 1- تختلف هذه المقاييس بحساسيتها ودقتها تبعا الى الغرض من استخدامها.
- 2- اجهزة بسيطة تختلف عن مقياس التعكيرية في ان مكاشفة عادة يكون متعامدا بزاوية (90) مع الاشعاع الساقط.
- 3- تكون متطلبات هذا المقياس والصعوبات المرافقة للعمل به هي نفسها المصاحبة لمقياس التعكير.
- 4- تستخدم في مقاييس الاستطارة اوعية نماذج تطلّى جدرانها باللون الاسود تماما (باستثناء المساحات التي تنفذ من خلالها الاشعة)، وذلك لازالة الاشعاعات المنعكسة غير المطلوبة من الوصول الى المكشاف.
- 5- تزداد النسبة  $I_t/I_0$  المقاسة في اجهزة قياس الاستطارة مع زيادة التركيز.

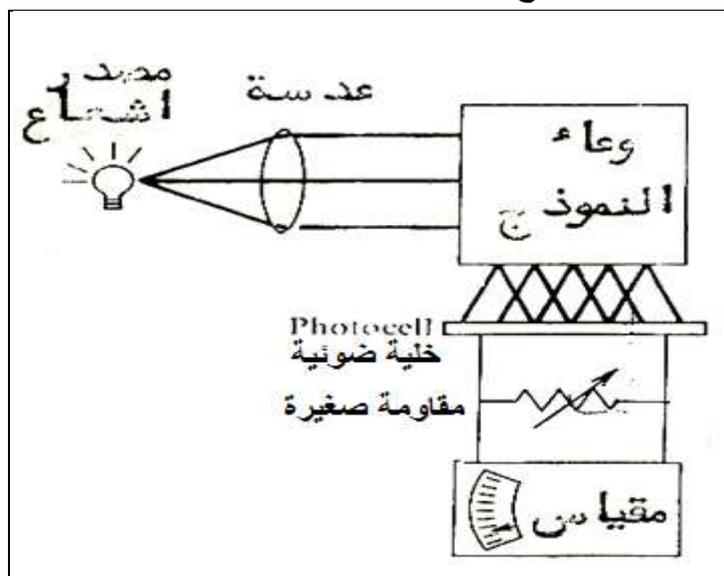


شكل يوضح

- A- ترتيب اجزاء مقياس التعكير
- B- ترتيب اجزاء مقياس الاستطارة



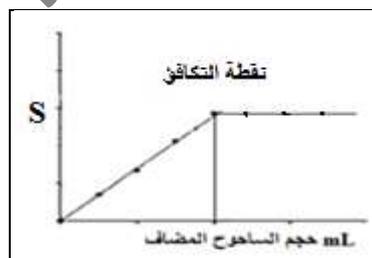
شكل يوضح ترتيب اجزاء مقياس التعكير



شكل يوضح ترتيب اجزاء مقياس الاستطارة

### تطبيقات طرائق الاستطارة والتعكير:

- 7- معرفة نقاوة الماء بتعيين كمية الكلوريد (على هيئة كلوريد الفضة) والكبريتات (على هيئة كبريتات الباريوم).
- 8- تعيين تراكيز عدد كبير من الايونات الاخرى في المحاليل، وذلك باستخدام الكاشف المرسب المناسب واختيار الظروف العملية التي تجعل الطور الصلب عالقا غروريا مستقرا فمثلا يمكن الكشف عن الفسفور (بشكل فوسفات) بحدود جزء واحد من 300 مليون جزء من الماء بترسيبه مع موليبدات الستركنين (Strychnine Molybdate)، والكشف عن جزء من الامونيا في 160 مليون جزء من الماء بواسطة كلوريد الزئبق (محلول نسلر).
- 9- استخدمت قياسات التعكير لغرض تعيين نقطة النهاية في بعض تسحيحات الترسيب بطريقة مشابهة للتسحيح الضوئي، وفيها ترسم التعكيرية (S) مقابل حجم الساحوح المضاف. وتزداد قيم (S) بازدياد تكون الراسب، حيث يمكن حساب حجم الساحوح المضاف المكافئ للوصول الى نقطة التكافؤ من التغير المحسوس في شكل المحني.



- 10- استخدمت طرائق الاستطارة بشكل عام لقياس نقاوة الهواء  
 11- تستخدم طرائق الاستطارة لتقدير معدل الاوزان الجزيئية للبوليمرات  
 12- تقدير قطر دقائق العوالق خاصة باستخدام مقياس الاستطارة.

ملاحظة: مما تقدم يتضح لنا ان لهذا النوع من التحليل فائدة كبيرة لانه يوفر امكانية معرفة كمية العالق دون الحاجة لفصله من وسطه حيثما وجدت صعوبة القيام بعملية الترشيح او الفصل او عندما يراد تجنب طرائق التحليل التي تستغرق وقتا طويلا.

الجدول الاتي يوضح بعض الفصائل المحللة بقياسات الاستطارة (N) التعكير (T)

العنصر	الطريقة	العالق	الكاشف	المداخلات
Ag	T.N.	AgCl	NaCl	---
As	T	As	KH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub>	Se. re
Au	T	Au	SnCl <sub>2</sub>	Ag. Hg. Pd. Pt. Ru. Se. Te
Ca	T	CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Mg.Na. SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> (high concentration)
Cl	T.N	AgCl	AgNO <sub>3</sub>	Br. I
K	T	K <sub>2</sub> NaCo(NO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	NA <sub>3</sub> Co(NO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	Soi
Na	T.N	NaZn(UO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (OAC) <sub>9</sub>	Zn(OAc) <sub>2</sub> ، UO <sub>2</sub> (OAC) <sub>2</sub>	Li
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	T.N	BaSO <sub>4</sub>	BaCl <sub>2</sub>	Pb
Se	T	Se	SnCl <sub>2</sub>	Te
Te	T	Te	NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub>	Se

الشكل الاتي يوضح بعض هذه الاجهزة المحاليل بتراكيز مختلفة



سوائل بمستويات عكارة مختلف



جهاز التعكيرية (Turbidimeter)



جهاز الاستطارة (Nephelometer)

علل ميأتي:

1- يفضل الضوء الأزرق كمصدر للإشعاع في أجهزة قياس الاستطارة:

لان الطول الموجي له قصير لذا يؤدي ذلك الى زيادة شدة الإشعاع المستطار الواصل الى المكشاف، حيث ان العلاقة عكسية بين شدة الإشعاع المستطار والطول الموجي للإشعاع الاولي وحسب العلاقة:

$$I_r = I_o K \frac{Nv^2}{\lambda^4}$$

2- في حالة كون المحلول الغروي ملونا ويرغب بتحليله باستخدام طرائق الاستطارة. هل يفضل ان يكون الطول الموجي للإشعاع الاولي ممتصا بقوة من قبل المحلول؟ اشرح اجابتك:

لايفضل ان يكون الطول الموجي للإشعاع الاولي ممتصاً بقوة من قبل المحلول لانه سوف يؤثر على قابلية استطارته من قبل الدقائق. حيث يتداخل عامل الامتصاص مع عامل الاستطارة وبذلك تكون عملية القياس غير دقيقة.

3- في حالة كون المحلول الغروي ملونا ويرغب بتحليله باستخدام طرائق الاستطارة. هل يفضل ان يكون الطول الموجي للإشعاع الاولي ممتصا بقوة من قبل المحلول؟ اشرح اجابتك:

لايفضل ان يكون الطول الموجي للإشعاع الاولي ممتصاً بقوة من قبل المحلول لانه سوف يقلل من شدة الإشعاع النافذ حيث يتداخل عامل الامتصاص مع عامل التعكير وبذلك تكون عملية القياس غير دقيقة.

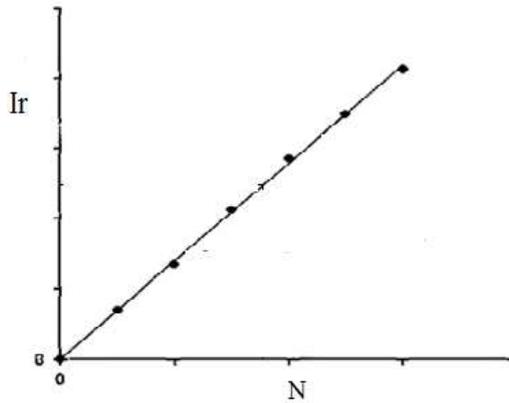
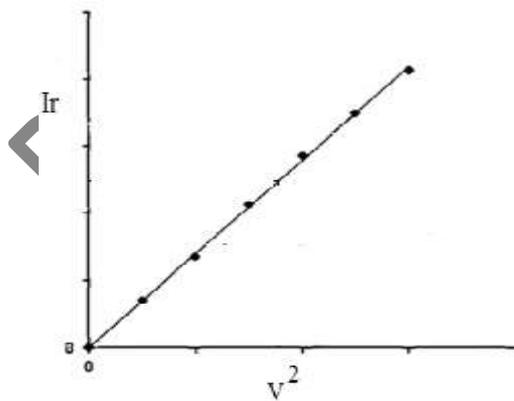
سؤال: ارسم العلاقة بين شدة الإشعاع المستطار اعتماداً على معادلة او علاقة رايلي المبسطة لكل مما يأتي:

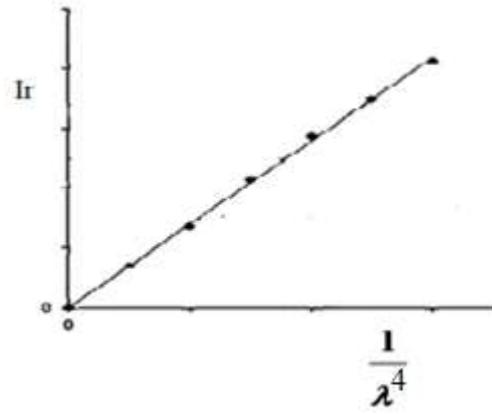
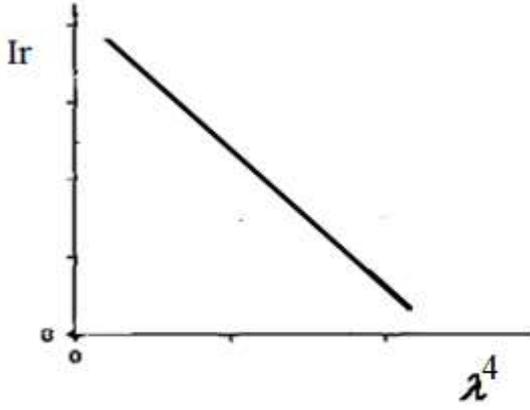
1- العدد الكلي للجسيمات العالقة أو شبه الغروية N.

2- حجم جسيم واحد من شبه الغروي أو العالق V.

3- الطول الموجي للإشعاع الاولي

$$I_r = I_o K \frac{Nv^2}{\lambda^4}$$





سؤال: سجلت التعكيرية لمحلول ملحي تركيزه  $1.8 \times 10^{-4}$  g/L فكانت تساوي 0.355 عند الطول الموجي 350 nm وكان سمك طبقة المحلول الماصة للإشعاع 4.4 cm ، احسب التعكيرية لنفس المحلول اذا كان تركيزه يساوي  $2.5 \times 10^{-4}$  g/L

$$S = kbC$$

$$0.355 = k \times 4.4 \times 1.8 \times 10^{-4}$$

$$K = 448.232 \text{ L/g.cm}$$

$$S = kbC$$

$$S = 448.232 \times 4.4 \times 2.5 \times 10^{-4}$$

$$S = 0.493$$

سؤال: اخذ 200 مل من محلول معين و خفف بالماء المقطر الى ان اصبغ حجمه لتر واحد، ثم قيست التعكيرية لهذا المحلول فكانت تساوي 0.45 وكان سمك طبقة المحلول الماصة للإشعاع يساوي 3.5cm احسب تركيز المحلول الاصلي اذا علمت ان ثابت التعكيرية يساوي  $1.5 \times 10^3$  L/g.cm

$$S = kbC$$

$$0.45 = 1.5 \times 10^3 \times 3.5 \times C$$

$$C = 8.571 \times 10^{-5} \text{ g/ L} \quad \text{تركيز المحلول بعد التخفيف}$$

$$1\text{L} = 1000\text{mL}$$

$$1000/200 = 5 \quad \text{عدد مرات التخفيف}$$

$$8.571 \times 10^{-5} \times 5 = 4.286 \times 10^{-4} \text{ g/ L} \quad \text{تركيز المحلول قبل التخفيف}$$

سؤال: احسب مقدار التعكيرية عند الطول الموجي 350nm لمحلول تركيزه 150 µg/L اذا علمت ان سمك طبقة المحلول الماصة للاشعاع يساوي 2.5 cm وقيمة ثابت التعكيرية تساوي  $2.0 \times 10^3 \text{ L/g.cm}$

$$150 \times 10^{-6} = 1.5 \times 10^{-4} \text{ g/L}$$

$$S = kbC$$

$$S = 2.0 \times 10^3 \times 2.5 \times 1.5 \times 10^{-4}$$

$$S = 0.75$$

سؤال: احسب مقدار التعكيرية عند الطول الموجي 355nm لمحلول تركيزه (  $2.4 \times 10^{-4} \text{ g/100mL}$  ) اذا علمت ان سمك طبقة المحلول الماصة للاشعاع يساوي 2.0cm وقيمة ثابت التعكيرية تساوي  $1.8 \times 10^2 \text{ L/g.cm}$

$$2.4 \times 10^{-4} \text{ g} \quad 100 \text{ mL}$$

$$\times \quad 1000 \text{ mL}$$

$$X = \frac{2.4 \times 10^{-4} \times 1000}{100} = 2.4 \times 10^{-3} \text{ g/L}$$

$$S = kbC$$

$$S = 1.8 \times 10^2 \times 2.0 \times 2.4 \times 10^{-3}$$

$$S = 0.864$$

## مطاييفية امتصاص ماتحت الحمراء

## Infrared Absorption Spectroscopy

تقع منطقة ما تحت الحمراء بين الجزء المرئي ( الأشعة المرئية) والجزء المايكروني (الأشعة المايكرونية) لطيف الكهرومغناطيسي. ولكون هذه الأشعة تخضع لدراستها الى اسس فيزيائية تختلف عن تلك التي تعود الى امتصاص اشعاعات مافوق البنفسجية والمرئية وكذلك لعدم توفر مطياف موحد يغطي مناطق الأشعة مافوق البنفسجية والمرئية وما تحت الحمراء معاً، لذا تم دراستها كوحدة مستقلة من ناحيتي الاسس النظرية والعملية..

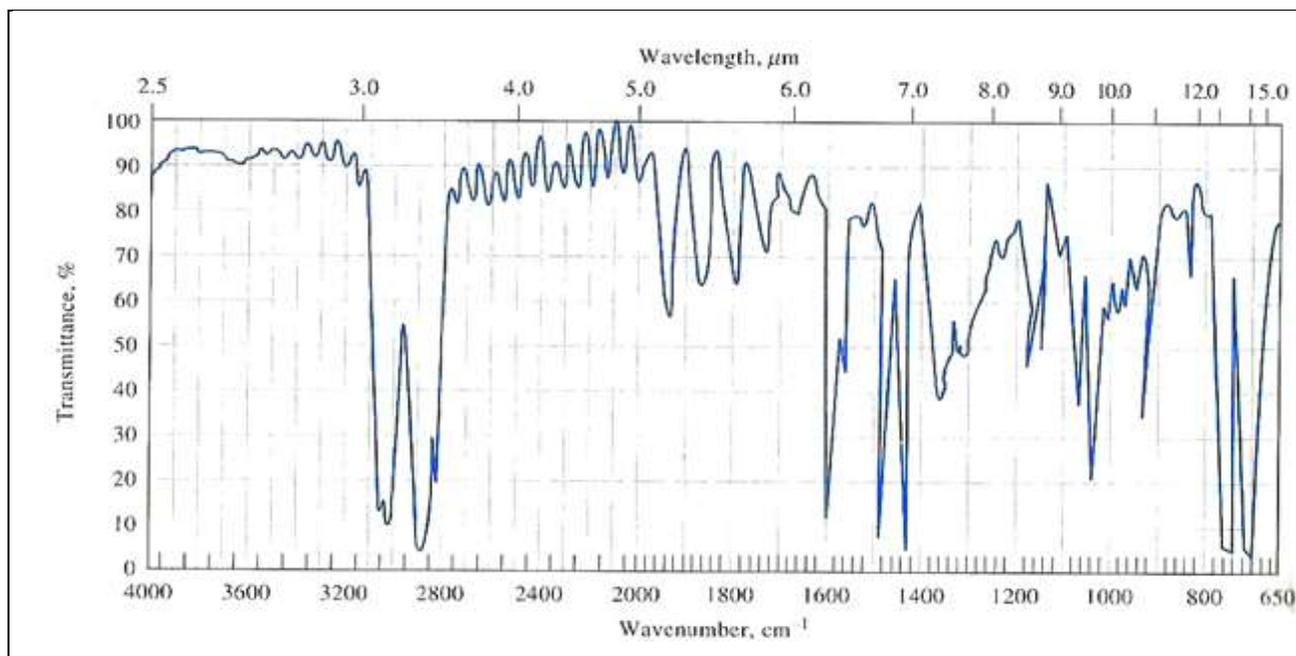
## تتميز هذه المنطقة بالاتي:

- 1- انها منطقة واسعة من الطيف الكهرومغناطيسي
- 2- تتضمن اشعاعات تتراوح اطوالها الموجية بين  $(0.78 - 1000) \mu\text{m}$  و يمكن التعبير عنها بدلالة العدد الموجي  $(10 - 12800) \text{cm}^{-1}$
- 3- تصنف اشعاعاتها الى ثلاث مناطق القريبة والوسطية والبعيدة
- 4- تعتمد معظم التطبيقات التحليلية العملية على المنطقة الوسطية
- 5- تحدث فيها انتقالات بين مستويات الطاقة الاهتزازية والدورانية ولايحدث فيها انتقالات الكترونية.
- 6- تستخدم في التحليل النوعي(الوصفي) والتحليل الكمي للمركبات
- 7- يمثل طيف امتصاصها رسم للعلاقة ما بين النسبة المئوية مقابل الطول الموجي او العدد الموجي وهو المفضل.

## رسم طيف ماتحت الحمراء:

تكون حصيلة فحص نموذج في مطياف الأشعة ماتحت الحمراء الحصول على طيف IR ( IR Absorption Spectrum)، وهو رسم للعلاقة بين النسبة المئوية للنفاذية (المحور الصادي) والطول الموجي او العد الموجي(المحور السيني). وتظهر فيه قمم امتصاص (Peaks) عليا ودنيا ومتعددة، على عكس عدد القمم في مناطق امتصاص الأشعة المرئية او ما فوق البنفسجية التي تكون قليلة نسبياً، ويفضل التعبير عن مواقع الامتصاص بدلالة العدد الموجي بدل الطول الموجي للتناسب المباشر بين العدد الموجي وكل من الطاقة والتردد، وكذلك الى المدى الواسع لتدرجات هذا المقياس مما يتيح التمييز بين الامتصاصات بدقة اكبر مما لو استخدم الطول الموجي.

كذلك لايستخدم التردد كمحور سيني بدلا عن العدد الموجي او الطول الموجي بسبب القيم الكبيرة جداً وغير الملائمة لوحداته. الشكل الاتي يوضح طيف امتصاص ماتحت الحمراء للبوليستايرين (Polystyrene)



الشكل يوضح طيف امتصاص ماتحت الحمراء للبوليستايرين (Polystyrene)

تقسم مناطق الأشعة ماتحت الحمراء الى ثلاث مناطق وهي:

4- المنطقة القريبة (Near): تتراوح اطوالها الموجية بين  $(0.78-2.50) \mu m$  او بدلالة العدد الموجي  $(12800-4000) cm^{-1}$

5- المنطقة الوسطية (Middle): تتراوح اطوالها الموجية  $(2.50-50.00) \mu m$  او بدلالة العدد الموجي  $(4000-200) cm^{-1}$

6- المنطقة البعيدة (Far): تتراوح اطوالها الموجية  $(50.00-1000) \mu m$  او بدلالة العدد الموجي  $(200-10) cm^{-1}$

**ملاحظة:** ان المنطقة الاكثر استخداماً من بين هذه المناطق الثلاثة والمفيدة في تطبيقات الأشعة ماتحت الحمراء تبدأ من المنطقة الوسطية وجزء من المنطقة البعيدة اذ تتراوح بين  $(2.5-15.0) \mu m$  او بدلالة العدد الموجي  $(4000-667) \mu m$ .

**نظرية امتصاص اشعاعات ما تحت الحمراء:**

في حالة امتصاص الجزيئات لطاقة ماتحت الحمراء فان العملية سوف تؤدي الى زيادة الطاقة الاهتزازية (Vibrational Energy) و الطاقة الدورانية (Rotational Energy) المرتبطة بالالكترونات المكونة للاواصر التساهمية للجزيئات او ما يطلق عليها الانتقالات الاهتزازية و الدورانية. علماً ان هذه الانتقالات تتطلب طاقة اقل من الطاقة التي تتطلبها الانتقالات الالكترونية لذا لاتحدث اي انتقالات الكترونية عند

امتصاص الأشعة ما تحت الحمراء لان طاقتها قليلة، وتحدث الانتقالات الالكترونية (اضافة الى الانتقالات الاهتزازية والدورانية) عند امتصاص الأشعة مافوق البنفسجية والمرئية وكما تم ذكره سابقاً.

ولكي تمتص الجزيئة طاقة اشعاعات ماتحت الحمراء يجب ان تعاني حصيلا تغير قيمة عزم ثنائي القطب، كنتيجة للحركات الاهتزازية والدورانية) مما يولد مجال كهربائي له تردد يضا هي تردد المجال الكهربائي لاشعاع ما تحت الحمراء المسلط، ونتيجة لذلك يحصل تأثير متبادل بين المجالين مسبباً تغير في سعة احدى الحركات الاهتزازية او الدورانية (اي يحصل امتصاص) ولكون الجزيئات تتضمن ذرات مختلفة مرتبطة بأواصر تساهمية سوف تظهر درجات متفاوتة من الامتصاص الانتقائي لهذه الأشعة. علماً انه في اللحظة التي يحصل فيها امتصاص طاقي سوف تنتقل الأصرة من مستوى اهتزازي واطى إلى مستوى اهتزازي أعلى. وعند فقدان الطاقة ورجوع الأصرة إلى مستوى اهتزازها الأصلي يحصل انبعاث ينتج عنه إشارة كهربائية تجس من قبل الكاشف، وتسجل من قبل المسجل على ورق بياني تمثل صورة طيف الأشعة تحت الحمراء.

ان الجزيئات المتناظرة مثل (  $N_2$   $Cl_2$   $H_2$   $O_2$  ) ذات الكثافة الالكترونية المتماثلة ( توزيع الشحنة حول الجزيئة متماثل) لا يحصل فيها تغير في قيمة عزم ثنائي القطب اثناء اهتزاز جزيئاتها فلا يحص تداخل للمجال الكهربائي لاشعاع ماتحت الحمراء معها لذا لا تمتص الأشعة في منطقة ماتحت الحمراء في الظروف الاعتيادية ويقال عنها بأنها غير فعالة في مطقة ماتحت الحمراء (IR inactive). في حين ان جزيئة كلوريد الهيدروجين HCl مثلاً، نلاحظ فيها ان الكثافة الالكترونية لذرة الكلور اعلى من الهيدروجين اي ان توزيع الشحنة غير متماثل لذا يكون لها عزم ثنائي القطب ملحوظ، ويعين عزم ثنائي القطب من مقدار الفرق في الشحنة والمسافة بين مركزي الشحنتين.

### حساب طاقة الاهتزاز الامتطاطي: The Energy of Stretching Vibration

يمكن حساب تردد الاهتزاز الامتطاطي للأصرة بين ذرتين بصورة تقريبية من العلاقة الاتية:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$\nu$  = التردد،  $\pi$  = النسبة الثابتة  $K$  = ثابت قوة الأصرة بوحدات (dynes/cm)،  $\mu$  = الكتلة المختزلة

يمكن حساب قيمة الكتلة المختزلة والتي تمثل المتوسط التوافقي لكتلتي الذرتين  $m_1$  و  $m_2$  المعنيتين بالأصرة كل على حدا من العلاقة الاتية:

$$\mu = \frac{m_1 \times m_2}{m_1 + m_2}$$

حيث  $m_1$  و  $m_2$  = كتلة الذرة الاولى و الثانية بالغرام

ان التعبير عن مواقع الامتصاص في طيف IR يكون بدلالة العدد الموجي  $\bar{\nu}$  وهو الشائع لذا تصبح العلاقة السابقة على النحو الاتي:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$\bar{\nu}$  = العدد الموجي،  $c$  = سرعة الضوء في الفراغ،  $\pi$  = النسبة الثابتة

$k$  = ثابت قوة الأصرة بوحدة دايين/ سنتيمتر (dynes/cm)،  $\mu$  = الكتلة المختزلة

نستنتج من العلاقة السابقة ان طاقة اهتزاز الاصرة تزداد بزيادة قوة الاصرة (علاقة طردية) وتقل بزيادة الكتلة المختزلة للنظام (علاقة عكسية)

مثال: ماهو العدد الموجي والطول الموجي التقريبي لقمة الامتصاص الاساسية للاهتزازات الامتطاطية لمجموعة الكربونيل (C=O)، علماً ان قيمة ثابت قوة الاصرة (C=O) يساوي  $1 \times 10^6$  دايين/سم تقريباً وان كتلة ذرة الكربون تساوي ( $2 \times 10^{-23}$  g) و كتلة الاوكسجين تساوي ( $2.7 \times 10^{-23}$  g)

$$\mu = \frac{m_1 \times m_2}{m_1 + m_2}$$

$$\frac{2 \times 10^{-23} \times 2.7 \times 10^{-23}}{2 \times 10^{-23} + 2.7 \times 10^{-23}} = \frac{5.4 \times 10^{-46}}{4.7 \times 10^{-23}}$$

$$= 1.149 \times 10^{-23}$$

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2 \times 3.14 \times 3.0 \times 10^{10}} \sqrt{\frac{1 \times 10^6}{1.149 \times 10^{-23}}} =$$

$$\bar{\nu} = 1.566 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$$

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$

$$\lambda = \frac{1}{\bar{\nu}} = \frac{1}{1.566 \times 10^3} = 6.386 \times 10^{-4} \text{ cm}$$

$$6.386 \times 10^{-4} \times 10^4 = 6.386 \mu\text{m}$$

**الانتقالات الدورانية والانتقالات الاهتزازية - الدورانية:**

ان الذرات المؤلفة للجزيئة تنتقل سوية في حركة انتقالية مستقيمة، كما انها في الوقت نفسه تهتز وتدور بصورة دورية حول مركز ثقلها، يعود سبب الحركات الاهتزازية والدورانية الى وجود قوتين متضادتين هما قوة التنافر لنوى الذرات المؤلفة للاصرة وما يحيط بها من مدارات الكترونية مشبعة وقوى التآصر التساهمي الناتجة عن الكثرونات التكافؤ.

ان الطاقة اللازمة لحدوث انتقالات دورانية هي قليلة جداً تتوفر في مطقة ماتحت الحمراء البعيدة. وتتميز بكونها:

3- **للغازات:** ظهور خطوط واضحة مميزة للانتقالات بين المستويات الدورانية النقية بسبب كونها مكنمة

4- **للسوائل والمواد الصلبة:** ظهور اتساع في عرض خطوط الامتصاص بسبب التصادم الجزيئي الداخلي والتأثيرات المتبادلة

ان الطاقة اللازمة لحدوث الانتقالات بين المستويات الاهتزازية ( اضافة الى الاهتزازات الدورانية) اعلى من الطاقة التي تتطلبها الانتقالات بين المستويات الدورانية وتتوفر في مطقة ماتحت الحمراء الوسطية و تتميز بكونها:

1- **للغازات:** ظهور سلسلة من الخطوط ذات المسافات المتقاربة جداً

2- **للسوائل والمواد الصلبة:** ظهور قمم (Peaks) اهتزازية وتكون عريضة نوعاً ما، لاختفاء الخطوط الاهتزازية - الدورانية كون الدوران مقيد جداً

انواع الاهتزازات الجزيئية:

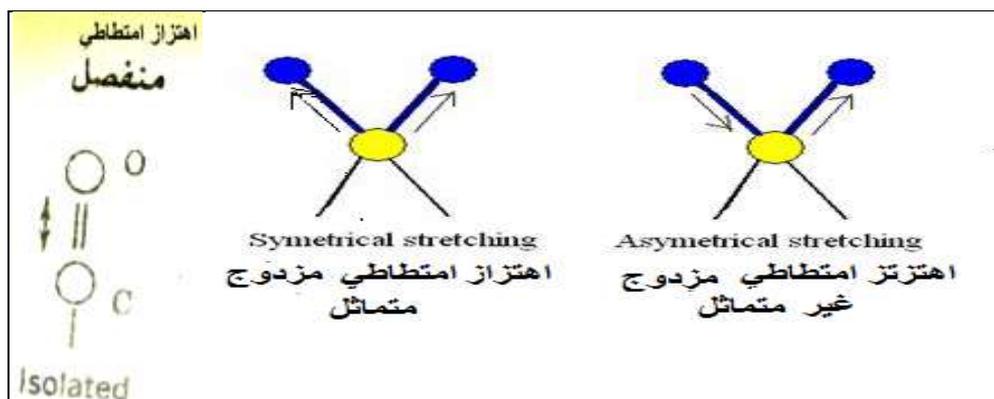
**3- الاهتزازات الامتطاطية:**

تتضمن هذه الاهتزازات تغيراً مستمراً للمسافة الداخلية بين الذرات على طول محور التآصر بينها، اي تزداد المسافة بين الذرات المتذبذبة او تنقص مع بقاء الذرات على محور التآصر وبدون ان يؤثر على زاوية الدوران.

**تكون الاهتزازات الامتطاطية على شكلين:**

ب- اهتزازات امتطاطية منفصلة مثل اصرة (C=O)

ب- اهتزازات امتطاطية مزدوجة مثل (-CH<sub>2</sub>) وتقسم الى متماثلة (Symmetric) او غير متماثلة (Asymmetric)، الشكل الاتي يوضح هذه الانواع المختلفة.



شكل يوضح الاهتزازات الامتطاطية المنفصلة لمجموعة (C=O) والاهتزازات الامتطاطية المزدوجة لمجموعة (-CH<sub>2</sub>)

#### 4- الاهتزازات الانحنائية (Bending Vibrations) او التشويهية (Deformation Vibrations)

تتميز هذه الاهتزازات بالتغير المستمر للزاوية بين اصرتين اي يتغير موقع الذرة بالنسبة الى محور التأصر.

تكون الاهتزازات الانحنائية اما ان:

3- تقع ضمن مستوى التوازن : وتكون على نوعين

ب- الاهتزازات الانحنائية المقصية ويرمز لها S

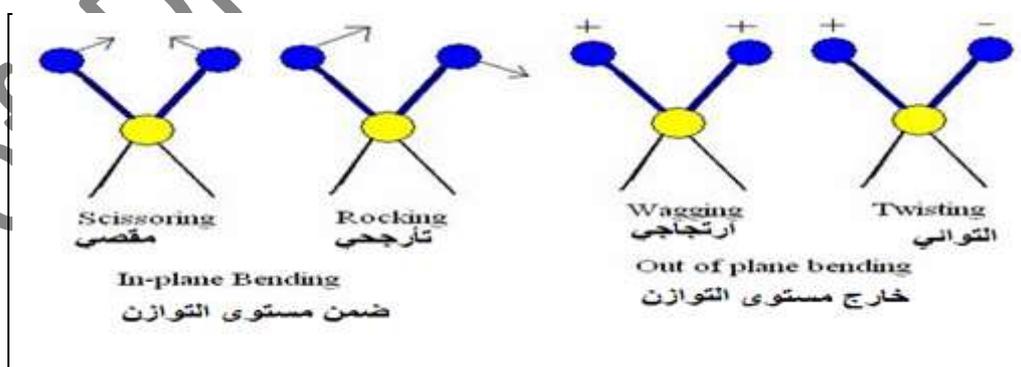
ت- الاهتزازات الانحنائية التارجحية ويرمز لها R

4- تقع خارج مستوى التوازن: وتكون على نوعين:

ب- الاهتزازات الانحنائية الالتوائية ويرمز لها T

ت- الاهتزازات الانحنائية الارتجاجية ويرمز لها W

الشكل الاتي يوضح هذه الانواع المختلفة



شكل يوضح انواع الاهتزازات الانحنائية لمجموعة (-CH<sub>2</sub>) وتشير + الى الحركة امام مستوى الصفحة

والاشارة - الى الحركة خلف مستوى الصفحة

**اجهزة القياس الطيفي في المنطقة ما تحت الحمراء:**

تم شرحها بالتفصيل في الفصل الرابع.

**تقنيات التعامل مع النموذج:****4- النماذج الغازية:**

يتم الحصول على طيف IR للنموذج الغازي او بخار لسائل ذي درجة غليان واطئة بجعل النموذج يتمدد الى خلية امتصاص الغاز المفرغة من الهواء. وتكون خلايا الامتصاص على شكل انبوب زجاجي اسطواني ذي ثوابذ من مادة شفافة لاشعاع IR مثل اقراص NaCl و KBr و  $CaF_2$ .

**5- المحاليل والسوائل النقية:**

ان استخدام النماذج السائلة (المحاليل) شائع في تقنية IR اذ يمكن التعرف على حزم الامتصاص للمذاب بشكل دقيق بعد التحكم بالتركيز وطول مسار الاشعاع وعادة يكون تركيز المذاب من 0.5-10% وزناً. ولايستعمل الماء او الكحولات كمذيب لانه يمتص الاشعة ما تحت الحمراء بشدة وكذلك يتلف الماء خلايا النماذج لانه يهاجم هاليدات الاتربة القلوية المصنعة منها جدران تلك الخلايا. ويستعمل عادة لهذا الغرض رابع كلوريد الكربون او ثاني كبريتيد الكربون او الكلوروفورم كمذيب.

**6- المواد الصلبة: وتوجد ثلاث طرائق لفحصها:**

ب- **طريقة عمل المسحوق او العجينة:** وذلك بسحق 2 الى 5 غرام من النموذج بواسطة هاون مع قطرة م النوجل ( Nujol ) الذي هو زيت هايدروكربوني ثقيل وحصر العجينة المتكونة بين قرصي خلية الامتصاص الاعتيادية.

ت- **طريقة قرص بروميد البوتاسيوم KBr:** وتتم بسحق 1-5 مليغرام من المادة الصلبة مع كمية مناسبة من بروميد البوتاسيوم النقي جداً ومن ثم عمل قرص شفاف من العالق المتكون بعد كبسه باستخدام جهاز خاص لهذا الغرض.

ث- **طريقة الافلام الصلبة:** وذلك عن طريق ترسيب فلم من محلول مادة مذيبيها متطاير على اقراص خلية الامتصاص ويضاف المحلول قطرة قطرة الى القرص وتركها لتجف قبل القياس حتى يتكون فلم رقيق صلب من المادة قيد الفحص.

**الاستخدامات التحليلية لمطيافية ماتحت الحمراء:**

لمطيافية ماتحت الحمراء استخدامات شائعة في الكيمياء التحليلية، وتنطوي بشكل اساس على التحليل النوعي(الوصفي) اذ ان تردد الاشعاع الممتص من قبل الجزيئة هو ميزه لها كون المجاميع الفاعلة الموجودة

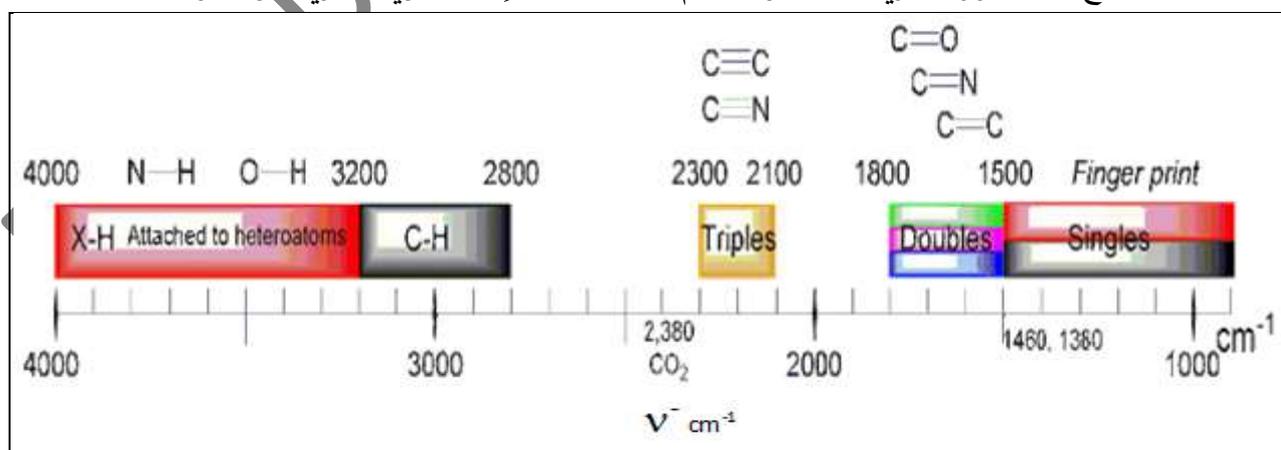
في الجزيئة مثل O-H و C=O تتصرف كمجاميع مستقلة لتعطي امتصاصاً خاصاً بها ويستخدم في التحليل الكمي، اذ يمكن تطبيق قانون بير للدراسة الكمية المتعلقة بمعرفة تركيز المادة تحت شروط معينة. لذلك نلاحظ ان استخدامات تقنية IR عديدة ومتنوعة اذ تستخدم في متابعة سير التفاعلات العضوية وميكانيكيتها وامكثيتها في الكشف عن المجاميع الفعالة في الجزيئة بسهولة. كما تستخدم بشكل خاص في التحليل الجنائي والملوثات الجوية وعمليات السيطرة النوعية وضبط الجودة والكشف عن الشوائب في المواد الخام وفي الصناعات الدوائية و الغذائية واللدائنية وفي فحص الاعمال الفنية ذات القيمة العالية اضافة الى اهميتها المتعلقة بالجوانب النظرية للكيمياء العضوية واللاعضوية. وفي تشخيص الكثير من المركبات الكيميائية.

### التحليل النوعي:

يمثل طيف امتصاص مائحت الحمراء لمركب عضوي احد الخواص الفيزيائية لاحتوائه على قمم متعددة يمكن استخدامها لاغراض المقارنة ومن ثم الافصاح عن البنية الجزيئية للمركب. ومن الناحية النظرية يمكن القول انه لا يوجد مركبان يمتصان الاشعة بنفس الطريقة تماماً باستثناء المتشابهات البصرية لنفس المركب. وقد وجد ان يوجد ارتباط وثيق بين قمم الامتصاص الاهتزازي وتركيب المجاميع الوظيفية المسؤولة عن هذا الامتصاص، ومنه يمكن الاستدلال على وجود هذه المجاميع في المركب حيث أن لكل من هذه المجاميع حزم امتصاص أو ترددات معينة تدل عليها ويتم تشخيص المركب العضوي بالاعتماد على منطقتين متميزتين في طيف المادة هما منطقة ترددات المجاميع الفعالة ومنطقة بصمة الأصابع. وكما موضحة في الشكل الاتي.

**3- منطقة المجاميع الفعالة:** تقع عند العدد الموجي  $(4000 - 1400) \text{cm}^{-1}$  ويكون الامتصاص ناتجاً عن مجاميع تتكون من ذرتين فقط وليس امتصاص الجزيئة ككل. وهذه الاهتزازات تكون من النوع الامتطاطي وتستخدم للكشف عن هذه المجاميع، ويمكن أن يتأثر موقع المجموعة الواحدة في هذه المنطقة حسب موقع المجموعة أو المجاميع المجاورة لها وكذلك العوامل الفراغية.

**4- منطقة طبع الأصابع:** تقع عند العدد الموجي  $(1500 - 650) \text{cm}^{-1}$  وهي اهتزازات انحنائية ويكون الامتصاص الناتج عن اهتزاز الجزيئة ككل، وتستخدم هذه المنطقة لإثبات هوية الجزيئة أو المركب كلياً.



شكل يوضح منطقة المجاميع الفعالة ومنطقة بصمة الاصبع في طيف الاشعة مائحت الحمراء

**التحليل الكمي:**

يهدف التحليل الكمي في منطقة ماتحت الحمراء الى ايجاد تركيز مكون واحد نقي او عدة مكونات ويمكن تطبيق قانون بير على منطه ماتحت الحمراء القريبة وبدون صعوبة بسبب امكانية استخدام محاليل مخففة من النموذج وبتراكيز مختلفة. لتحضير المنحني التدريجي او منحني المعايرة.

ان التحليل الكمي لمطيافية ماتحت الحمراء في المنطقة الوسطية والبعيدة ليس بدقة وسهولة المنطقة المرئية او ما فوق البنفسجية بسبب:

- 1- التعقيد الكبير لاطياف ماتحت الحمراء في هذه المنطقة مما يؤدي الى صعوبة اجراء القياسات الطيفية المضبوطة التي تقود الى الانحراف عن قانون بير .
- 2- عدم توفر عدد من المذيبات الملائمة لعموم المنطقة مما يتحتم على استخدام خلايا ذات ممر صغير جداً وزيادة تراكيز النماذج
- 3- لا يمكن قياس الامتصاص (A) بشكل دقيق بسبب امتصاص الخلفية المتسبب من المذيب والخلية. وللتغلب على مشكلة عدم قياس الامتصاص بشكل دقيق بسبب امتصاص الخلفية المتسبب من المذيب والخلية تستخدم عدة طرائق للقياس منها:
- 3- طريقة خط الاساس: وتفترض هذه الطريقة ان نفاذية المذيب ثابتة اوعلى الاقل تتغير خطياً مع اكتاف حزمة الامتصاص.
- 4- طريقة خلية حاضرة - خلية غائبة: وفيها يتم الحصول على اطياف المذيب والنموذج على التعاقب نسبة الى حزمة المرجع غير المحجوبة و بأستخدام نفس الخلية لكلا القياسين.

**سؤال: اكتب مناطق الطيف الكهرومغناطيسي موضحاً الاطوال الموجية لكل منطقة:**

Types of Radiation	الطول الموجي	نوع الاشعة
Cosmic Rays	0.0001- 0.005 A	الاشعة الكونية
Gamma Rays	0.005 -1.4 A	اشعة كاما
X - Rays	0.1 -100 A	اشعة اكس
Vacume Ultraviolet Rays	10 -180 nm	الاشعة مافوق البنفسجية المفرغة
Ultraviolet Rays(UV)	180 - 380 nm	الاشعة مافوق البنفسجية
Visible Rays(Vis)	380 - 780 nm	الاشعة المرئية
Infrared(IR)	0.78 - 1000 μm	الاشعة ماتحت الحمراء
Microwaves	0.75 -375mm	الاشعة المايكروية
Radio Waves	0.01-10 m	الاشعة الراديوية

## التحليل بالطرائق الكهروكيميائية

## Analysis By Electrochemical Methods

## "مدخل إلى الكيمياء الكهروتحليلية"

يهتم موضوع الكيمياء الكهروتحليلية بطرائق التحليل الكمي المستندة إلى الخواص الكهربائية للمادة (عناصر كانت أو مركبات) عندما تكون جزءاً من خلية كهروكيميائية.

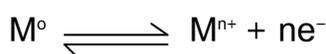
يتناول الموضوع بصورة أساسية تحليل العناصر في محالها المائية بحساسية عالية تصل إلى وحدات (ppm) وفي حالات معينة إلى (ppb) وذلك عند مضاعفة الحساسية، كما يمتد إلى مجالات أخرى تتعلق بتحليل المركبات اللاعضوية والعضوية بهدف الحصول على معلومات حول التركيب الجزيئي لها وفي الأوساط اللامائية أيضاً.

تستند الحسابات التي نعتمدها الطرائق الكهروتحليلية إلى عدد من المدلولات الكهربائية كالفولتية أو التيار أو المقاومة المتولدة في الخلية الكهروكيميائية تحت ظروف معينة وعلى تركيز العنصر أو المركب المعني بالتحليل الذي نتوقف عليه قيم هذه المدلولات.

## الخلية الكهروكيميائية Electrochemical

عند غمر فلز في محلول أيوناته ينشأ فرق جهد بين الفلز والمحلول بسبب ميل أو نزعة ذرات الفلز للنزول إلى المحلول بشكل أيونات موجبة مخلفة إلكتروناتها على سطح الفلز لإعطائه شحنة سالبة. إن مثل هذا النظام يمثل نصف خلية (Half cell) ويطلق على الفلز في محلول أيوناته بالقطب (Electrode).

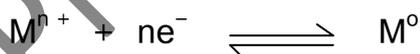
فعندما يمثل (M<sup>0</sup>) الفلز، يمكن تمثيل التفاعل على النحو الآتي:



إن هذا التفاعل هو تفاعل أكسدة ويسمى القطب الذي حصلت عنده عملية الأكسدة بالأنود (Anode).

عملية الأكسدة oxidation: تعني فقدان الإلكترونات

إن التفاعل هو تفاعل معكوس وإن حالة من التوازن تحدث عملياً بين مكونات النظام (M<sup>0</sup>, M<sup>n+</sup>, e<sup>-</sup>). ولقد وجد إن أيونات بعض الفلزات تميل لاكتساب الإلكترونات مكونة ذرات الفلز في عملية معاكسة للتفاعل السابق.



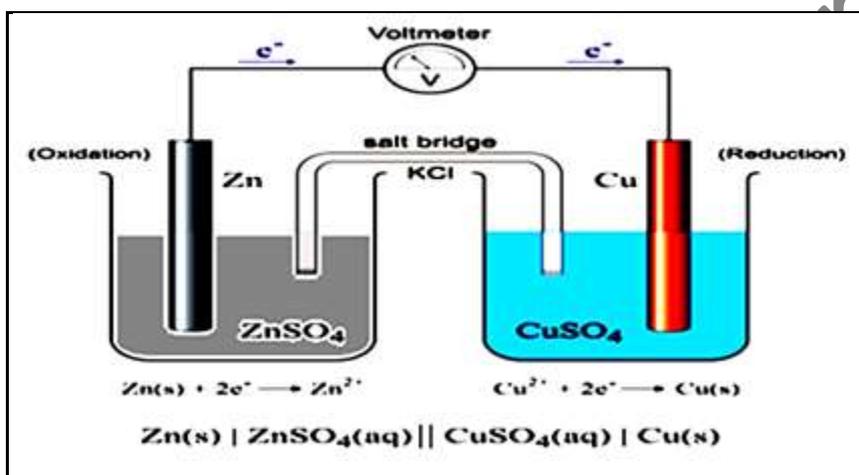
إن هذا التفاعل اختزال إذ إن الأيون الفلزي (M<sup>n+</sup>) الموجود أصلاً في المحلول اكتسب إلكترونات من القطب وتحول إلى ذرة متعادلة (M<sup>0</sup>) تترسب على القطب. ويسمى القطب الذي حصلت عنده عملية الاختزال بالكاثود (Cathode).

عملية الاختزال reduction: تعني اكتساب الإلكترونات

نلاحظ ان التفاعلين اعلاه من نوع التفاعلات العكوسة وان حالة من التوازن، تستتب ( تحدث ) عملياً بين مكونات النظام الواحد الذي يمثل نصف خلية بحد ذاته.

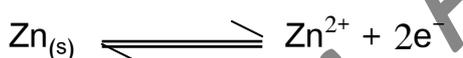
### قياس فرق الجهد بين الفلز ومحلولة في نصف الخلية الواحدة مباشرة

ان ربط نصف خلية مع بعضها خلال اتصال يسمح بهجرة الأيونات بين محلولي نصف الخلية فيولد خلية كهروكيميائية كاملة مع نشوء فرق جهد يمكن قياسه من خلال سريان تيار كهربائي في الموصل الخارجي بين القطبين. الشكل الاتي يبين خلية نموذجية

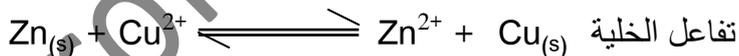


شكل يمثل خلية الخارصين- النحاس الكلفانية مع توصيل بين المحلولين باستخدام الجسر الملحي والتوصيل الخارجي

ان تفاعل نصف الخلية فيها على النحو الآتي:



وان التفاعل الكلي هو مجموع تفاعلي نصف الخلية كما في المعادلة



ملاحظة: إن اكتمال الدائرة وسريان التيار لا يتم في هذه الخلية إلا بوجود الموصل الخارجي بين القطبين.

### تكون الخلايا الكهروكيميائية بنوعين:

3- الخلايا الكلفانية (Galvanic cells): وهي الخلايا التي يتولد فيها تيار كهربائي نتيجة تفاعلات كيميائية تجري تلقائياً وتحدث عند قطبي الخلية الكاثود والأنود.

4- الخلايا الالكتروليتية (Electrolytic cells): وهي الخلايا التي تحدث فيها التفاعلات الكيميائية عند القطبين بسبب مرور تيار كهربائي فيها من مصدر خارجي. ملاحظة: إن تفاعلات كلا النوعين من الخلايا التي تحدث عند الأقطاب تتضمن فقدان الالكترونات (أكسدة) واكتساب الالكترونات (اختزال).

ملاحظة: ان فرق الجهد القياسي للخلايا الكلفانية ( تفاعلاتها تلقائية) يكون موجب دائماً

### ملتقيات السوائل Liquid Junctions

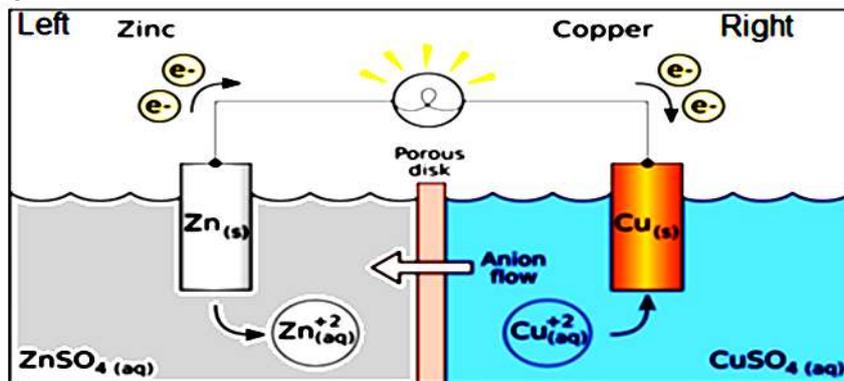
ذكرنا إن إكمال الدائرة الكهربائية في الخلية السابقة (في الشكل اعلاه) ومثيلاتها يتطلب وجود اتصال يسمح بهجرة الكاتيونات والأنيونات بين محلولي نصفي الخلية.

ولكن في الوقت عينه يمنع التفاعل المباشر بين مكونات محلولي النصفين الذي إن حصل يقلل بشكل كبير من كفاءة الخلية بسبب احتمال ترسب النحاس مباشرة على الخارصين ولتولد جهد على السطح البيني بين محلولي الالكتروليتين يسمى جهد الملتقى (Junction potential).

**الجسر الملحي (Salt- Bridge):** يمثل الجسر الملحي أحد أهم أنواع ملتقيات السوائل ويعمل عادة بإذابة الكتروليت (KCl مثلاً) في هلامية الأكار الساخنة (Agar gel) ثم صب المحلول الناتج في أنبوب زجاجي على شكل حرف (U) يصبح بعد تبريده جسراً ملحياً يوفر اتصالاً كهربائياً ثابتاً ويمتاز بقسوة فيزيائية جيدة. وكما موضح من الشكل السابق اعلاه.

من الضروري أن نشير إلى إن استخدام أي جسر ملحي ينشأ عنه فرق جهد عند مكان اتصال الجسر الملحي مع المحلول يطلق عليه جهد التقاء السائل (Liquid Junction Potential) في أي من نصفي الخلية، ولكن ستكون قيمة هذا الجهد قليلة جداً عن استخدام KCl بسبب تساوي سرعة انتشار أيونات  $K^+$ ,  $Cl^-$  تقريباً.

**الغشاء المسامي (Porous membrane):** يمثل الخيار الآخر لإيصال محاليل انصاف الخلايا إذ فهو يعتبر غشاء فاصل بينهما ويسمح لانتقال الايونات بينهم



شكل يمثل خلية الخارصين – النحاس الكلفانية مع توصيل بين المحلولين باستخدام الغشاء المسامي

### بعض أنصاف الخلايا النموذجية (Some Typical Half- Cells)

#### 7- فلز- أيون الفلز:

هو نوع شائع من أنصاف الخلايا يتألف من قطب فلزي مغمور في محلول يحتوي على أحد أيوناته. مثال:

$Pb^{2+}/Pb^0$  ويدل الرمز  $Pb^0(s)$  على إن الفلز صلب وعدد تأكسده مساو لصفر.

الخط العمودي (المائل) فيمثل الحد الفاصل بين الفلز الصلب والمحلول الحاوي على الأيونات.

إن فرق الجهد الناشئ بين فلز الرصاص وأيوناته هو أساس كهربائية لنصف الخلية.

#### 8- قطب حامل في اتصال مع أيونات عنصر آخر في حالات تأكسد مختلفة:

وفيه تكون كلا هيتي العنصر المؤكسدة والمختزلة للأكترووليت.

كمثال على ذلك  $Fe^{2+}, Fe^{3+}/Pt$

ويتم استخدام قطب حامل (عادة البلاطين) ليكون بمثابة ناقل للالكترونات والدائرة الخارجية. إن جهد نصف

الخلية يعتمد على تراكيز  $Fe^{2+}, Fe^{3+}$ .

#### 9- غاز- أيون:

وفي هذا النوع يكون المحلول مشبعاً عند ضغط معين بالغاز الذي يقع فوق سطح قطب من فلز حامل،

مثال ذلك نصف الخلية الهيدروجينية  $H_2/H^+$ ,  $Pt$  ولكنه مع ذلك يوفر الوسيلة لنقل أو استقبال الالكترونات من

النظام والجهد الناشئ في هذا النوع هو بين أيونات  $H^+$  وغاز  $H_2$ .

#### 10- فلز مغطى بطبقة صلبة من ملحه غير الذائب في أيوناته السالبة:

مثال ذلك هو نصف الخلية  $Ag/AgCl, Cl^-$ .

#### 11- ملغم- أيون:

وفيه تتم ملغمة فلز فعال بحيث يتم تقليل التفاعل الكيميائي المباشر مع المذيب إلى أدنى حد، مثال:

$Na(Hg)/Na^+$

#### 12- فلز- أيون معقد:

وفيه تضاف زيادة من العامل المعقد للتأكد من تكون المعقد المستقر كمثل  $NH_3, Cu/Cu(NH_3)_4^{2+}$

قياس الجهود النسبية لأنصاف الخلايا (قياس جهود الأقطاب):

ليس بالمقدور قياس الجهد المطلق لنصف الخلية بذاتها (أي للقطب المنفرد) لأن جهاز قياس الفولتية (الجهد) يقيس الفرق في الجهد فقط وليس الجهد ولكن يمكن مقارنة جهد نصف الخلية مع جهد قياسي أو معلوم لنصف خلية أخر.

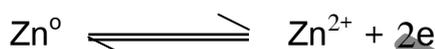
عملياً يعتبر قطب الهيدروجين القياسي (SHE) المرجع العالمي لحساب جهود أنصاف الخلايا النسبية. ويعتبر فرق الجهد بين الهيدروجين وأيون الهيدروجين في قطب الهيدروجين تحت ظروف قياسية هو الصفر على نحو افتراضي.

اذ يربط قطب الهيدروجين القياسي (SHE) مع أي نصف خلية اخر لتكوين خلية وقياس فرق الجهد القياسي المتولد نستطيع حساب الجهد القياسي نصف الخلية المعينة النسبي.

على سبيل المثال فإذا كان فرق الجهد الكلي القياسي المتولد من ربط نصف خلية الهيدروجين مع نصف خلية خارصين في محلول أيوناته يساوي (+0.76V) تحت ظروف قياسية فإن جهد نصف خلية الخارصين القياسي سيكون (-0.76V) لان جهد قطب الهيدروجين القياسي (SHE) يساوي صفراً كما ذكرنا.

وباستخدام انصاف خلايا ذات جهود قياسية معلومة يمكن تعيين الجهود القياسية النسبية لأنصاف خلايا أخرى بالطريقة ذاتها بعد قياس فرق الجهد الكلي المتولد بين نصفي الخلية

مثلاً إذا كان فرق الجهد القياسي الكلي المتولد بين نصفي الخليتين التاليتين هو (+1.10V)، ومن معرفتنا لجهد نصف خلية الخارصين القياسي الذي يساوي (-0.76V) نستنتج إن جهد نصف خلية النحاس القياسي سيكون (+0.34V).



### اصطلاحات الإشارات والتمثيل التقليدي للخلايا:

قاد الخلاف بين الكيميائيين على الطريقة التي يكتب بها التفاعل عند القطب (تأكسد أو اختزال) وكذلك حول الإشارة الفعلية لجهد القطب (موجبة أم سالبة) إلى كثير من الالتباس.

سننتج الاصطلاحات والقواعد التي تتفق مع توصيات الاتحاد الدولي للكيمياء الصرفة والتطبيقية (International Union of Pure and Applied Chemistry أو IUPAC)

1. تكتب جميع تفاعلات أنصاف الخلايا كتفاعلات احتزال، مثلاً تفاعلات نصفي الخليتين السابقتين على النحو الآتي:



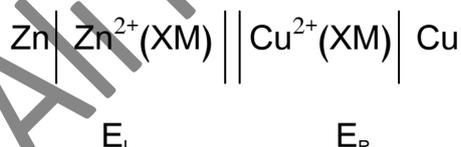
2. تظهر العناصر التي لها قوة اختزال اعظم من الهيدروجين جهوداً سالبة، والعناصر التي لها قوة اختزال أقل من الهيدروجين جهوداً موجبة،  
مثلاً إن جهد الخارصين في نصف الخلية  $Zn/Zn^{2+}$  يكون سالباً. وجهد النحاس في نصف الخلية  $Cu/Cu^{2+}$  يكون موجباً، وهكذا... لبقية العناصر.

3. جهد القطب القياسي ( $E^0$ ) هو جهد القطب المقاس نسبة إلى قطب الهيدروجين القياسي (SHE) عند درجة حرارة 25 مئوية وعندما تكون جميع الأصناف المشتركة فيه في حالاتها القياسية. والمقصود عادة بالحالات القياسية في الكيمياء الكهربائية:

- الحالة القياسية لأيون ما في حالة محلول هي عندما تكون فعاليته مساوية للوحدة الواحدة، ويمكن اعتبار الفعالية مساوية للتركيز المولاري الواحد خصوصاً في المحلول المخفف. وعليه فالحالة القياسية لأيون ماهي عندما تكون درجة تركيزه المولاري مساوية ل (1M).
- الحالة القياسية للغاز هي عندما يكون ضغطه الجزئي ضغطاً جويماً واحداً.
- الحالة القياسية للفلز في صورته الصفرية.

### إضافة إلى القواعد أعلاه فغالباً ما يستخدم الكيميائيون قواعد لتبسيط وصف الخلايا:

- إن لجهد القطب والشحنة التي عليه (+ أو -) والقوة الدافعة لنصف التفاعل القيمة العددية والإشارة نفسها.
- يوضع الأنود والمعلومات المتعلقة بالمحلول المعمور فيه على اليسار ويرمز لجهد  $E_L$  ويوضع الكاثود على اليمين ويرمز لجهد  $E_R$  ويشير الخطان العموديان إلى وجود جسر ملحي يربط نصفي الخلية، وكمثال على خلية الخارصين والنحاس في أيوناتها بتركيز (XM) مولاري:

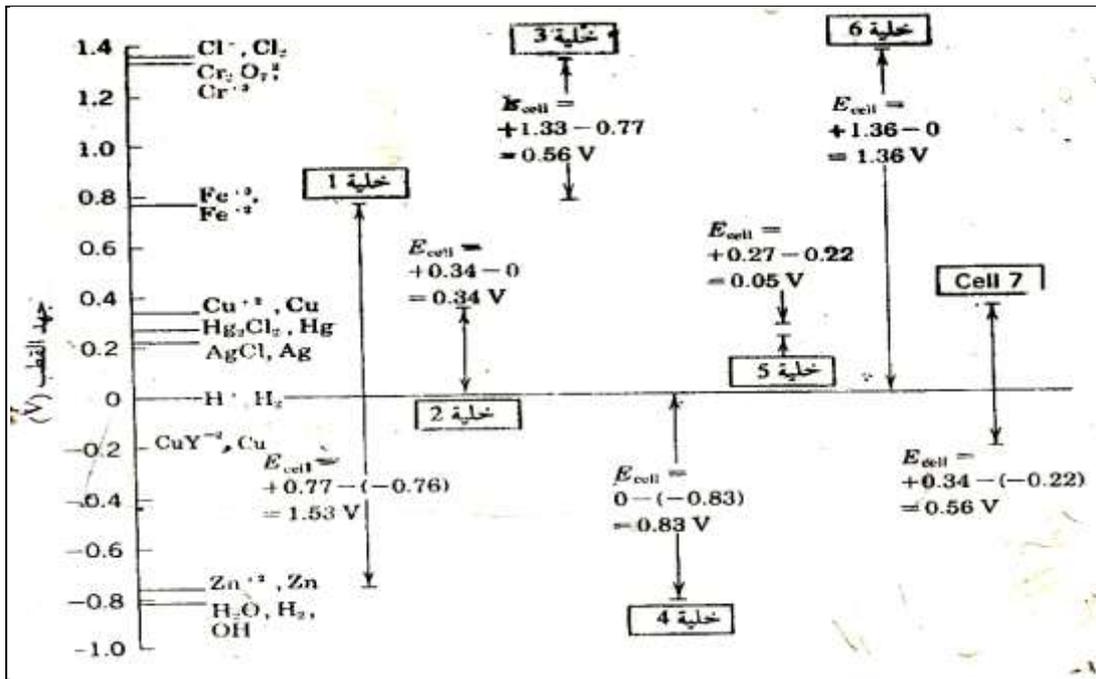


- إن جهد فولتية الخلية  $E_{cell}$  (أو القوة الدافعة الكهربائية e.m.f) للخلية هي الفرق الجبري بين جهدي القطبين وتحسب من العلاقة الآتية:

$$E_{cell} = E_R - E_L$$

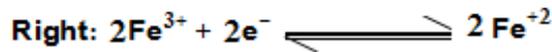
ومن الضروري الإشارة إلى إن تفاعل الخلية الكلي لا يمكن أن يولد أو يستهلك الإلكترونات، بل يمكنه نقلها فقط. وإذا لم يكن عدد الإلكترونات (n) متساوياً في نصفي التفاعل فيجب ضرب أحد التفاعلين أو كليهما بعامل مناسب لحذف الإلكترونات.

- تشير قيمة الفولتية الموجبة الخلية كالموصوفة بالقواعد أعلاه على إن جريان الإلكترونات في الدائرة الخارجية هو من اليسار إلى اليمين. وإن للقطب الأيمن جهداً موجباً أكثر مما لليسار. كما إن اختزالاً يحدث في نصف الخلية الأيمن وتأكسداً في نصفها الأيسر عندما تشتغل الخلية تلقائياً. فيما وفيما يأتي أمثلة لخلايا كهربائية متنوعة الأقطاب (أنصاف الخلايا) وموضحاً فيها تفاعلاتها مع رسم توضيحي يسهل عملية حساب فولتية كل منها ( $E_{cell}$ ) على فرض إن كافة التراكيز تساوي واحد مولاري وإن جميع ضغوط الغاز تساوي واحد جو:

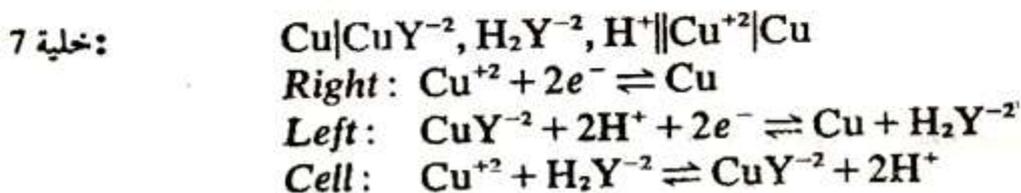
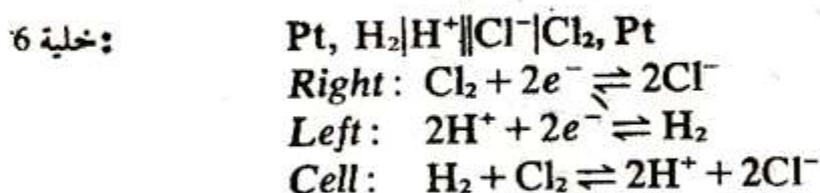
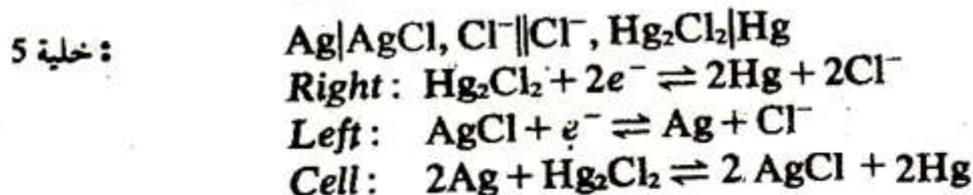
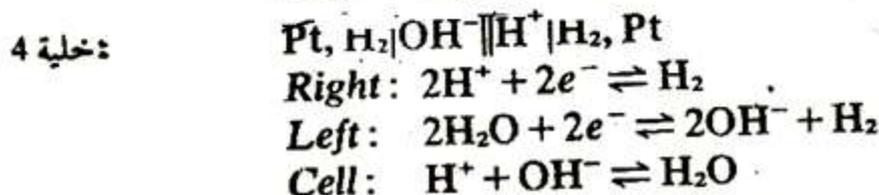
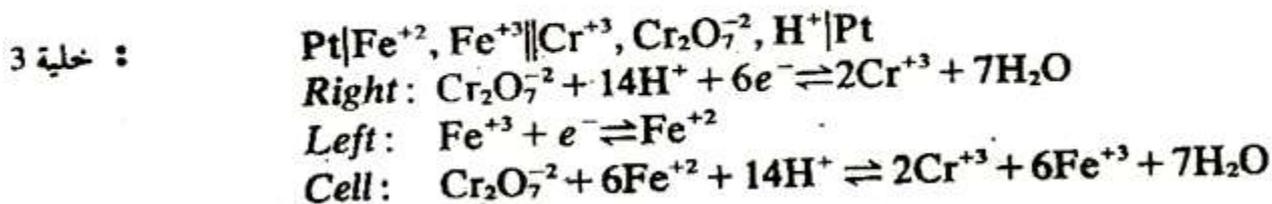
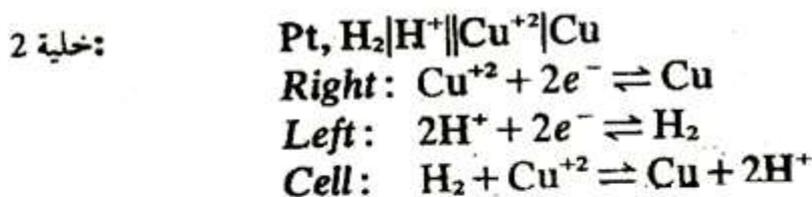


الامثلة:

خلية ١



Prof. Dr. Ali K.



### معادلة نيرنست (Nernst Equation)

لقد وجد عملياً إن هنالك متغيرات معينة تؤثر في قيمة جهد نصف الخلية، وهذه المتغيرات تتضمن:

- 1- درجة الحرارة
- 2- تركيز الأيونات في المحلول

## 3- عدد الالكترونات المنتقلة

تم التعبير عن العلاقة بين جهد نصف الخلية والمتغيرات المذكورة اعلاه بصيغة رياضية سميت بمعادلة نيرنست على شرف عالم الكيمياء الكهربائية في القرن التاسع عشر.

الصيغة الرياضية لمعادلة نيرنست لنصف خلية من فلز في تماس مع محلول أيوناته تفاعله هو:



تكون على النحو التالي:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[الناتجة]}{[المتفاعلة]}$$

حيث إن  $E$  = جهد نصف الخلية (أو القوة الدافعة الكهربائية، ق.د.ك (e.m.f)).

$E^{\circ}$  = جهد نصف الخلية القياسي تحت ظروف قياسية (جهد القطب القياسي).

$R$  = ثابت الغاز (8.314 J/ K. mole) و  $T$  = درجة الحرارة المطلقة.

$n$  = عدد الالكترونات المنتقلة خلال التفاعل (ويساوي أيضاً التغير في عدد تأكسد العنصر).

$F$  = عدد فرادى (96487 C/mole) كولومب لكل مول والفوس الكبير [ ] يشير إلى التراكيز المولارية.

وعند إدخال قيم  $T$ ,  $R$  عند  $(25^{\circ}C)$  و  $F$  وتحويل  $\ln$  إلى  $\log$  تصبح المعادلة اعلاه بشكلها المبسط التالي:

$$E = E^{\circ} - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[الناتجة]}{[المتفاعلة]}$$

وبدلالة صورتى التأكسد والاختزال يمكن إعادة كتابة المعادلة على النحو الآتي:

$$E = E^{\circ} - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[M^0]}{[M^{n+}]}$$

وعلى ذلك فإن جهد القطب يعتمد على النسبة بين درجة تركيز الصورة المختزلة  $[M^0]$  والصورة المؤكسدة

$[M^{n+}]$  في نصف التفاعل. و لهذه العلاقة أهمية كبيرة بسبب كونها أساساً لتقنيات تحليلية عديدة.

مثال: احسب جهد قطب البلاتين المغمور في محلول يحتوي على القصدير الرباعي تركيزه (0.1M) ويحتوي على القصدير الثنائي بتركيز (0.01M) مع العلم إن قيمة  $E^0$  لاختزال  $Sn(IV)$  إلى  $Sn(II)$  تساوي  $+0.15v$ :

$$Sn^{4+} + 2e \rightleftharpoons Sn^{2+}$$

$$E = E^0 - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[Sn^{2+}]}{[Sn^{4+}]}$$

$$\therefore E = 0.15 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{10^{-2}}{10^{-1}}$$

$$E = 0.18v$$

ذكرنا إن حساب جهد القطب في معادلة نيرنست يعتمد من بين أمور أخرى على التراكيز المولارية. وفي حقيقة الأمر فإن الجهد المتولد يتناسب مع فعالية الأصناف بصورة أدق مما هو مع تراكيزها المولارية.

إن العلاقة بين الفعالية ( $a_M$ ) والتركيز المولاري  $[M]$  تعبر عنها المعادلة الآتية:

$$a_M = f_M [M]$$

، الفعالية =  $a_M$

،  $[M]$  = التركيز المولاري

$f_M$  تعني معامل الفعالية (Activity coefficient) للصف المعني في تفاعل نصف الخلية.

تختلف الفعالية (تسمى أحياناً التركيز الفعال) عن التركيز الحقيقي لكون الفعالية تتغير مع الشدة الأيونية للمحلول والتي تعتمد على التجاذبات والتنافرات فيما بين جميع الأيونات الموجودة في المحلول وليس أيونات الفصائل المتفاعلة لوحدها، إضافة إلى الفسح المحدودة التي تحتلها الأصناف المتنوعة وأغلفة التنوب لها.

إن الشرح المسهب لمعاملات الفعالية الأيونية وطريقة حسابها حسب قانون ديبياي وهيكل معطى في كتب الكيمياء الفيزيائية. وإن ما يغنيننا هو إنه في حالة المحاليل المخففة جداً، حيث تكون الشدة الأيونية بحدها الأدنى يصبح مقدار معامل الفعالية مساوياً إلى واحد وتصبح الفعالية مماثلة للتركيز عددياً أي إن:

$$a_M = [M]$$

وسوف نستخدم التركيز عادة في حين إن استخدام الفعالية هو أكثر صحة.

تتضمن تفاعلات أنصاف الخلايا أحياناً اختلافاً في عدد مولات الأصناف المؤكسدة والمختزلة كما في التفاعل العام الآتي:



إذ تمثل الحروف الكبيرة صيغ الفصائل المتفاعلة (أما بشحنة أو بدونها)، بينما تمثل الحروف الصغيرة عدد مولات كل فصيل (بضمنها الإلكترونات) المشتركة في تفاعل الخلية النصفية وتمثل  $e$  الإلكترون.

وعليه تكون الصيغة العامة لمعادلة نيرسنت هي:

$$E = E^o - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[R]^r [S]^s}{[P]^p [Q]^q}$$

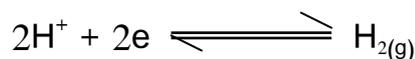
حيث إن لأي من الأصناف المذكورة في المعادلة تعني:

يساوي التركيز المولاري [ ] إذا كانت مذابة

يساوي الضغط الجزئي بوحدة الجو إذا كانت المادة غازاً

يساوي واحد (1.00) إذا كانت المادة صلبة نقية أو سائلة في فيض من المذيب.

**مثال: في التفاعل:**

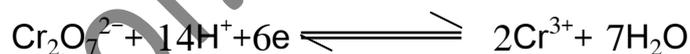


تحسب قيمة  $E$  لنصف الخلية على النحو الآتي:

$$E = E^o - \log \frac{0.0592}{2} \log \frac{PH_2}{[H^+]^2}$$

حيث يشير  $PH_2$  الى ضغط الهيدروجين الجزئي بوحدة الجو على سطح القطب ويكون قريباً من الضغط الجوي

**مثال: في التفاعل**



تحسب قيمة  $E$  لنصف الخلية على النحو الآتي:

$$E = E^o - \log \frac{0.0592}{6} \log \frac{[Cr^{3+}]^2}{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}}$$

من هذا المثال يتضح إن الجهد يعتمد على تركيز كل من أيون الكروم (III) وأيون ثنائي الكرومات وعلى PH المحلول أيضاً.

**مثال: احسب جهد الخلية الكلي اذا علمت تراكيز  $[Fe^{2+}] = 0.1M$ ,  $[Cu^{2+}] = 0.3M$**



$$E_{Cu^{2+}} = E^{\circ} - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[Cu]}{[Cu^{2+}]}$$

$$E = 0.34 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{0.3}$$

$$E = 0.34 - 0.02952 \times 0.523$$

$$E = 0.34 - 0.015 = 0.325 \text{ V}$$

$$E_{Fe^{2+}} = E^{\circ} - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[Fe]}{[Fe^{2+}]}$$

$$E = -0.44 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{0.1}$$

$$E = -0.44 - 0.0296 \times 1$$

$$E = -0.44 - 0.0296 = -0.47 \text{ V}$$

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{Right}} - E_{\text{Left}}$$

$$E_{\text{cell}} = 0.325 - (-0.47) = 0.795 \text{ V}$$

**جهد القطب القياسي ( $E^{\circ}$ ) وسلسلة الفعالية:**

نلاحظ من معادلة نيرنست إن الثابت  $E^{\circ}$  يساوي جهد الخلية النصفية عندما يكون مقدار حد اللوغاريتم مساوياً لواحد. اي عندما تتساوى قيم البسط مع المقام

$$E = E^{\circ} - \log \frac{0.0592}{n} \log 1$$

$$E = E^{\circ} - \frac{0.0592}{n} \times 0$$

$$E = E^{\circ} - 0$$

$$E = E^{\circ}$$

لقد ذكرنا سابقاً إن بالمستطاع حساب قيمة الثابت  $E^{\circ}$  لتفاعل الخلية النصفية مقابل قطب الهيرروجين القياسي SHE عندما تتواجد جميع المواد المتفاعلة والناجمة بتراكيز مساوية لوحد (أو بفعالية مساوية لوحد). وباعتبار جهد القطب القياسي قيمة ثابتة فيزيائياً تشير كميّاً إلى القوة الدافعة الكهربائية النسبية لتفاعل الخلية النصفية فمن الضروري مراعاة الحقائق التالية في هذا الجانب:

1. إن  $E^{\circ}$  تعتمد على درجة الحرارة التي تمت القياسات فيها. (تستخدم عادة درجة حرارة 25 مئوية)
2. إنه كمية نسبية بالنسبة إلى الأنود الذي اعتبر قطب الهيدروجين القياسي SHE كقطب مرجع واعتبر جهده مساوياً إلى صفر فولت.
3. تكون إشارة  $E^{\circ}$  مماثلة لإشارة الموصل المغمور في الخلية النصفية تحت الدراسة في الخلية الكلفانية، بينما تكون الخلية النصفية الأخرى عبارة عن قطب SHE.
4. يعتبر الجهد القياسي مقياساً لشدة القوة الدافعة للتفاعل النصفية. وتتوفر الآن قيم جهود الأقطاب القياسية للعديد من التفاعلات النصفية، تم تعيين قسم منها مباشرة بقياس فولتية الخلية عندما يكون SHE أو قطب مرجعي آخر هو المكون الثاني للخلية، وكذلك أمكن حساب الكثير منها من دراسات الديناميكا الحرارية المتعلقة بأنظمة الأكسدة والاختزال. وطبقاً إلى قيم  $E^{\circ}$  هذه ظهرت كثير من الجداول سميت بجدول جهود الأقطاب القياسية (Standard electrode potentials) وأحياناً بسلسلة الفعالية (Activity series) وكما في الجدول الآتي.

Standard Reduction Potentials at 25°C (298 K) for Many Common Half-reactions

Half-reaction	E° (V)	Half-reaction	E° (V)
$F_2 + 2e^- \rightarrow 2F^-$	2.87	$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$	0.40
$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$	1.99	$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$	0.34
$Co^{3+} + e^- \rightarrow Co^{2+}$	1.82	$Hg_2Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Hg + 2Cl^-$	0.27
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	1.78	$AgCl + e^- \rightarrow Ag + Cl^-$	0.22
$Ce^{4+} + e^- \rightarrow Ce^{3+}$	1.70	$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightarrow H_2SO_3 + H_2O$	0.20
$PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e^- \rightarrow PbSO_4 + 2H_2O$	1.69	$Cu^{2+} + e^- \rightarrow Cu^+$	0.16
$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow MnO_2 + 2H_2O$	1.68	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	0.00
$IO_4^- + 2H^+ + 2e^- \rightarrow IO_3^- + H_2O$	1.60	$Fe^{3+} + 3e^- \rightarrow Fe$	-0.036
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	1.51	$Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb$	-0.13
$Au^{3+} + 3e^- \rightarrow Au$	1.50	$Sn^{2+} + 2e^- \rightarrow Sn$	-0.14
$PbO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Pb^{2+} + 2H_2O$	1.46	$Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni$	-0.23
$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$	1.36	$PbSO_4 + 2e^- \rightarrow Pb + SO_4^{2-}$	-0.35
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1.33	$Cd^{2+} + 2e^- \rightarrow Cd$	-0.40
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	1.23	$Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe$	-0.44
$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$	1.21	$Cr^{3+} + e^- \rightarrow Cr^{2+}$	-0.50
$IO_3^- + 6H^+ + 5e^- \rightarrow \frac{1}{2}I_2 + 3H_2O$	1.20	$Cr^{3+} + 3e^- \rightarrow Cr$	-0.73
$Br_2 + 2e^- \rightarrow 2Br^-$	1.09	$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$	-0.76
$VO_2^+ + 2H^+ + e^- \rightarrow VO^{2+} + H_2O$	1.00	$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$	-0.83
$AuCl_4^- + 3e^- \rightarrow Au + 4Cl^-$	0.99	$Mn^{2+} + 2e^- \rightarrow Mn$	-1.18
$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow NO + 2H_2O$	0.96	$Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al$	-1.66
$ClO_2 + e^- \rightarrow ClO_2^-$	0.954	$H_2 + 2e^- \rightarrow 2H^-$	-2.23
$2Hg^{2+} + 2e^- \rightarrow Hg_2^{2+}$	0.91	$Mg^{2+} + 2e^- \rightarrow Mg$	-2.37
$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$	0.80	$La^{3+} + 3e^- \rightarrow La$	-2.37
$Hg_2^{2+} + 2e^- \rightarrow 2Hg$	0.80	$Na^+ + e^- \rightarrow Na$	-2.71
$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$	0.77	$Ca^{2+} + 2e^- \rightarrow Ca$	-2.76
$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$	0.68	$Ba^{2+} + 2e^- \rightarrow Ba$	-2.90
$MnO_4^- + e^- \rightarrow MnO_4^{2-}$	0.56	$K^+ + e^- \rightarrow K$	-2.92
$I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^-$	0.54	$Li^+ + e^- \rightarrow Li$	-3.05
$Cu^+ + e^- \rightarrow Cu$	0.52		

تشير قيم  $E^\circ$  الموجبة الكبيرة للفصائل الموجودة في أعلى جداول جهود الأقطاب القياسية على إنها الأسهل اختزالاً، لذلك فهي أكثر فاعلية كعوامل مؤكسدة، وكلما اتجهنا نحو الأسفل قلت فاعلية الفصيل كمكتسب للإلكترونات. ويكون ميل تفاعلات الخلايا النصفية الموجودة في أسفل جداول جهود الأقطاب القياسية قليل الحدوث كما هي مكتوبة، إلا إن ميلها يكون في الاتجاه المعاكس على شكل تأكسد وعليه تعتبر الفصائل الموجودة في أسفل جداول جهود الأقطاب القياسية أكثر العوامل المختزلة فاعلية.

الجدول الآتي يوضح بعض هذه الفصائل (انصاف الخلايا القياسية)

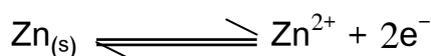
Standard Reduction Potentials at 25 °C		
Reduction Half-Reaction	$E^{\circ}$ (V)	
$F_2(g) + 2 e^{-} \longrightarrow 2 F^{-}(aq)$	2.87	Weaker reducing agent ↑ ↓ Stronger reducing agent
$H_2O_2(aq) + 2 H^{+}(aq) + 2 e^{-} \longrightarrow 2 H_2O(l)$	1.78	
$MnO_4^{-}(aq) + 8 H^{+}(aq) + 5 e^{-} \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4 H_2O(l)$	1.51	
$Cl_2(g) + 2 e^{-} \longrightarrow 2 Cl^{-}(aq)$	1.36	
$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14 H^{+}(aq) + 6 e^{-} \longrightarrow 2 Cr^{3+}(aq) + 7 H_2O(l)$	1.36	
$O_2(g) + 4 H^{+}(aq) + 4 e^{-} \longrightarrow 2 H_2O(l)$	1.23	
$Br_2(aq) + 2 e^{-} \longrightarrow 2 Br^{-}(aq)$	1.09	
$Ag^{+}(aq) + e^{-} \longrightarrow Ag(s)$	0.80	
$Fe^{3+}(aq) + e^{-} \longrightarrow Fe^{2+}(aq)$	0.77	
$O_2(g) + 2 H^{+}(aq) + 2 e^{-} \longrightarrow H_2O_2(aq)$	0.70	
$I_2(s) + 2 e^{-} \longrightarrow 2 I^{-}(aq)$	0.54	
$O_2(g) + 2 H_2O(l) + 4 e^{-} \longrightarrow 4 OH^{-}(aq)$	0.40	
$Cu^{2+}(aq) + 2 e^{-} \longrightarrow Cu(s)$	0.34	
$Sn^{4+}(aq) + 2 e^{-} \longrightarrow Sn^{2+}(aq)$	0.15	
<b><math>2 H^{+}(aq) + 2 e^{-} \longrightarrow H_2(g)</math></b>	<b>0</b>	
$Pb^{2+}(aq) + 2 e^{-} \longrightarrow Pb(s)$	-0.13	
$Ni^{2+}(aq) + 2 e^{-} \longrightarrow Ni(s)$	-0.26	
$Cd^{2+}(aq) + 2 e^{-} \longrightarrow Cd(s)$	-0.40	
$Fe^{2+}(aq) + 2 e^{-} \longrightarrow Fe(s)$	-0.45	
$Zn^{2+}(aq) + 2 e^{-} \longrightarrow Zn(s)$	-0.76	
$2 H_2O(l) + 2 e^{-} \longrightarrow H_2(g) + 2 OH^{-}(aq)$	-0.83	
$Al^{3+}(aq) + 3 e^{-} \longrightarrow Al(s)$	-1.66	
$Mg^{2+}(aq) + 2 e^{-} \longrightarrow Mg(s)$	-2.37	
$Na^{+}(aq) + e^{-} \longrightarrow Na(s)$	-2.71	
$Li^{+}(aq) + e^{-} \longrightarrow Li(s)$	-3.04	

ان ميكانيكية عمل الخلية تكون على الشكل الآتي:

- 1- خارج الخلية يحدث انتقال للإلكترونات
- 2- داخل الخلية يحدث انتقال للأيونات
- 3- على سطح الأقطاب تحدث عملية الأكسدة والاختزال

ملاحظة:

عملية الأكسدة oxidation: تعني فقدان الإلكترونات



عملية الاختزال reduction: تعني اكتساب الإلكترونات



العامل المؤكسد (Oxidizing Agent): هو المادة التي لها القابلية على سحب أو اكتساب الإلكترونات ويعتبر العامل المؤكسد من عملية اختزال

العامل المختزل (Reducing Agent): هو المادة التي لها القابلية على منح الإلكترونات ويعتبر العامل المختزل من عملية أكسدة.



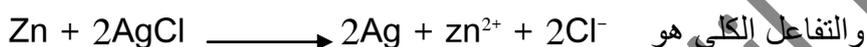
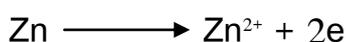
**عامل مؤكسد عامل مختزل****الخلايا العكوس وغير العكوس:**

يعتبر تفاعل الخلية النصفية من الناحية الكيميائية غير عكوس إذا كانت نواتجه لا تتفاعل مع بعضها البعض أو إنها تتفاعل لتكون مواداً غير المواد الأصلية المتفاعلة.

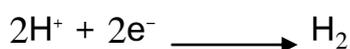
أما من الناحية الكيميائية الكهربائية فيمكن إيضاح ذلك بدراسة الخلية الآتية التي لا تتضمن ملئقى للسائل وإنما يكون الوسط هو محلول HCl لنصف الخلية:



فإذا ماتم إيصال هذه الخلية بسلك خارجي فإن تفاعلات أنصاف الخلايا والتفاعل الكلي هي:



ولو ربطت الخلية من الخارج بمصدر كهربائي خارجي كاف لإمرار تيار بصورة عكوس في الخلية فإن التفاعلات التي ستحدث هي:



نلاحظ مما تقدم إن قطب الفضة- كلوريد الفضة هو قطب عكوس، في حين إن قطب الخارصين- حامض الهيدروكلوريك غير عكوس.

لذلك يمكن القول إن الخلية (أو القطب) الذي يسبب تغير اتجاه التيار المار بها إلى عكس التفاعل الكيميائي تسمى بالخلية العكوس (Reversible Cell).

وتسمى الخلايا التي يتسبب انعكاس التيار فيها إلى حدوث تفاعلات مختلفة على أحد القطبين أو على كليهما بالخليا غير العكوسة (Irreversible Cells).

**أنصاف الخلايا (الأقطاب) المرجعية Reference Half- Cells**

لغرض قياس جهد الخلية (ق. د. ك) النصفى لأي تفاعل يتحتم مقارنته مع جهد خلية نصفي يكون بمثابة مرجع، ثم قياس الجهد الناتج (فرق الجهد) من الخلية الكلية.

وعلى الرغم من إن قطب الهيدروجين (SHE) يعتبر مرجعاً كما ذكرنا سابقاً، إلا أنه من الناحية العملية لا يكون ملائماً دائماً وعلى هذا الأساس فقد ابتكرت أقطاب أخرى (تسمى أحياناً بالخلايا المرجعية) أو الأقطاب المرجعية (References Electrodes) أكثر ثباتاً لهذا لغرض. وكمبدأ عام فإن أي نظام لفلز في أيوناته تحت ظروف مسيطر عليها يصلح أن يكون نصف خلية مرجع أو قياسية.

**عملياً لا يمكن استخدام اي فلز في أيونات كطب مرجعي) لأسباب كثيرة منها:**

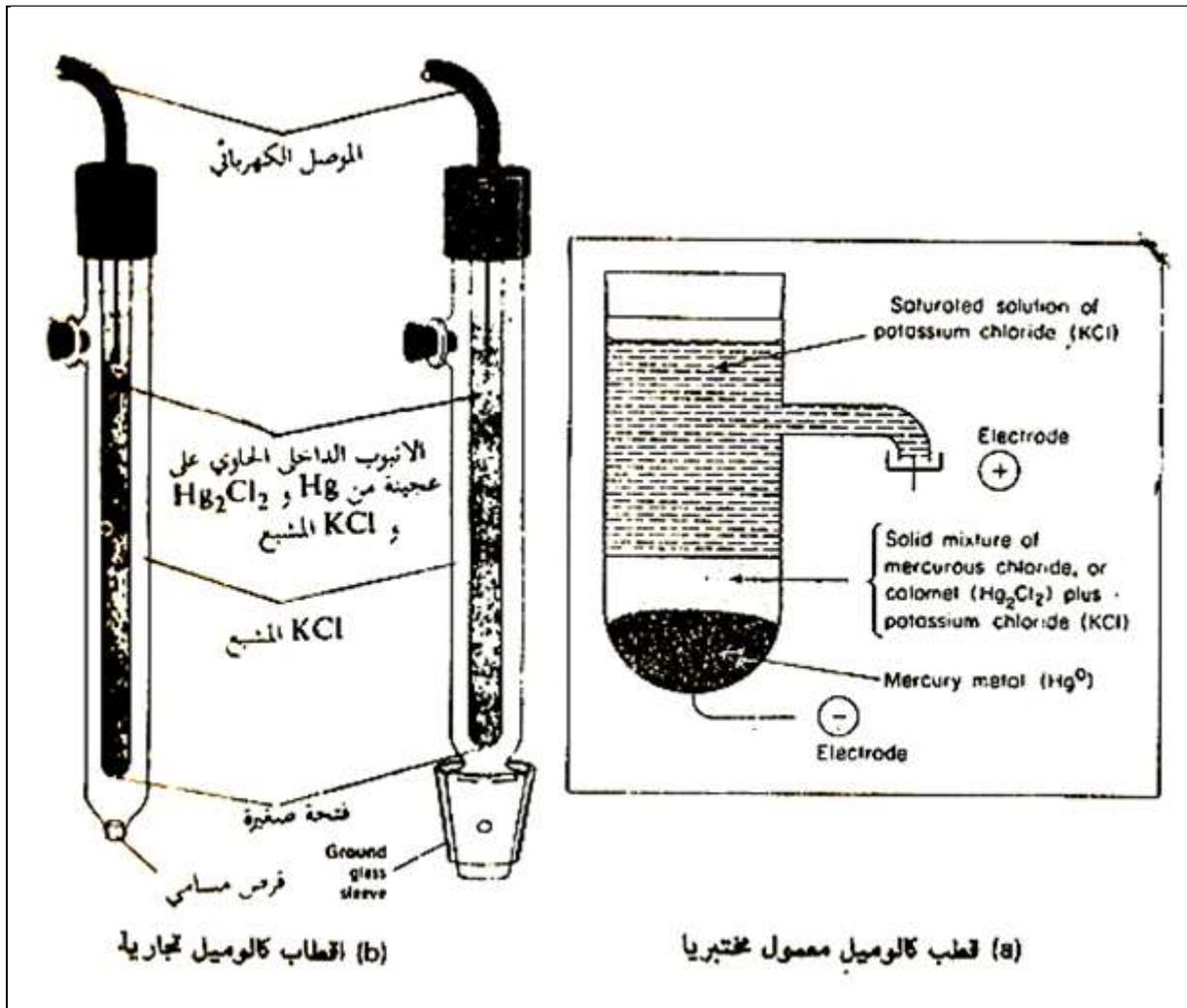
- 1- مثلاً إن الفلزات الفعالة (Na أو k) تكون عرضة للتفاعل مع الألكتروليت.
- 2- إن فلزات أخرى (مثل الحديد) يعصب الحصول عليها بصورة نقية،
- 3- تكون الحالة الأيونية لبعض الفلزات غير ثابتة تجاه تعرضها للهواء أو الحرارة
- 4- صعوبة السيطرة على تراكيز الألكتروليتات بصورة دقيقة

**يوجد العديد من أنصاف الخلايا (الأقطاب) المرجعية أهمها:**

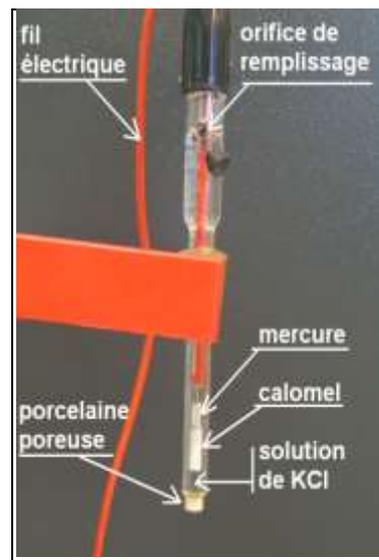
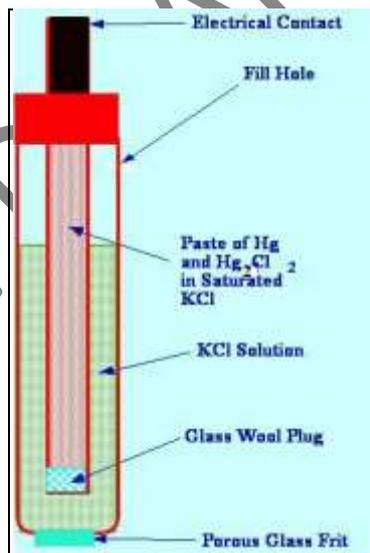
### (1) قطب الكالوميل Calomel Electrode

هو قطب يستخدم لتعيين جهد اختزال المواد الأخرى . ويستخدم كثيرا لمعايرة أقطاب مواد أخرى

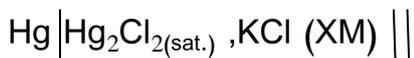
يتكون هذا القطب من محلول مشبع من الكالوميل (كلوريد الزئبقوز  $Hg_2Cl_2$ ) وكلوريد البوتاسيوم و يوضع المحلول فوق طبقة من الزئبق التي تكون بمثابة القطب



شكل يوضح قطب الكالوميل (a) محضر مختبرياً (b) للأغراض التجارية

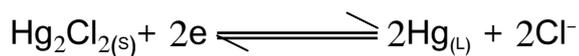


شكل يوضح قطب الكالوميل



يمكن وصف النظام للقطب على النحو التالي:

إن تفاعل القطب هو:



وبتطبيق معادلة نيرنست نحصل على:

$$E = E^\circ - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[\text{Hg}]^2 [\text{Cl}^-]^2}{[\text{Hg}_2\text{Cl}_2]}$$

وعندما تكون قيم Hg, Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> في الحالة القياسية تكون النتيجة:

$$E = E^\circ - \frac{0.0592}{2} \log [\text{Cl}^-]^2$$

يتضح إن جهد هذا القطب يتغير بتغير تركيز أيون الكلورايد المولاري (XM) (او قد يستخدم الفورمالي XF) وعليه يجب ذكر هذه الكمية مع مواصفات القطب.

على سبيل المثال فإن جهد قطب الكالوميل الذي فيه محلول مشبع من KCl ومحلول تركيزه (1.0 F) ومحلول تركيزه (0.1F) هو +0.33V, +0.280V, +0.241V تقريباً على التوالي. ويشير الخط العمودي المزدوج في تمثيل القطب إلى النقطة التي ترتبط بها نصف الخلية مع نصف الخلية الأخر.

**علل ما يأتي: يفضل قطب الكالوميل ذو المحلول المشبع من KCl:**

وذلك لسرعة تحضيره ولقلة تأثيره بدرجة الحرارة.

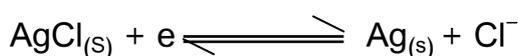
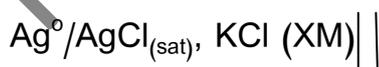
**ملاحظة:** في حالة احتواء قطب الكالوميل على محلول مشبع من كلوريد الزئبقوز وكلوريد الكالسيوم يسمى قطب الكالوميل القياسي (SCE) Saturated Calomel Electrode

## (2) قطب الفضة- كلوريد الفضة Silver- Silver chloride Electrode

هذا القطب أقل شيوعاً من قطب الكالوميل، ولكن نظام تكوينه مماثل له.

يتكون من سلك فلز الفضة المغمور في محلول كلوريد البوتاسيوم المشبع بكلوريد الفضة:

يمكن وصف النظام للقطب على النحو التالي:



وان تفاعله النصفى:

$$E = E^\circ - 0.0592 \log [\text{Cl}^-]$$

وبتطبيق معادلة نيرنست للنظام:

يتضح إن جهد هذا القطب يتغير بتغير تركيز أيون الكلورايد المولاري (XM) (او قد يستخدم الفورمالي XF) و عليه يجب ذكر هذه الكمية مع مواصفات القطب



شكل يوضح قطب الفضة- كلوريد الفضة

### طريقة تحضير القطب:

يؤخذ أنبوب زجاجي بقطر (اسم) وتسد إحدى نهايته بقرص زجاجي مسامي توضع فوقه مباشرة سداده من هلام أكر المشبع بكلوريد البوتاسيوم لمنع فقدان المحلول من الخلية النصفية.

وتحضر السدادة من تسخين محلول مادة الأكر ( 4غم أكر النقي لكل 100 مللتر ماء) إلى أن يتم الحصول على محلول رائق صافي.

بعدها يضاف إليه 35غم من كلوريد البوتاسيوم بسكب جزء من هذا المزيج وهو جار في الأنبوب ويترك إلى أن يبرد ويتحول إلى هلام (ذي مقاومة كهربائية واطئة) فوق القرص الزجاجي.

توضع بعد ذلك طبقة من بلورات كلوريد البوتاسيوم الصلب على السدادة الهلامية ثم يملأ الأنبوب بمحلول مشبع من KCl. بعدئذ تضاف قطرة أو قطرتان من محلول واحد فورمالي نترات الفضة. ثم يتم إدخال سلك الفضة (قطر ملم واحد) من أعلى الأنبوب في المحلول.

### (3) قطب الهيدروجين القياسي (SHE) Standard Hydrogen Electrode

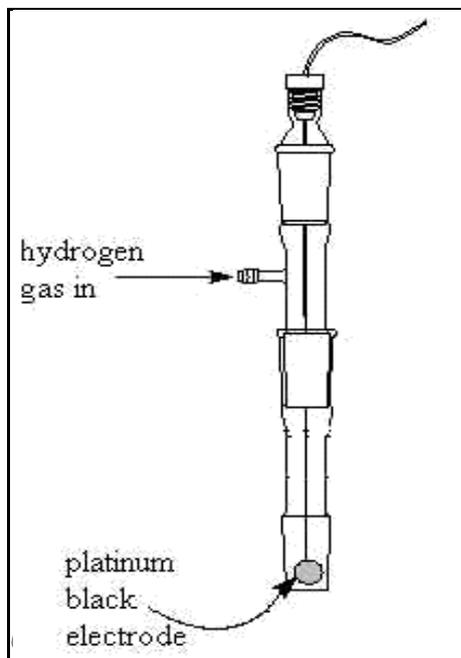
- قطب مرجع يعتبر جهده (E) مساوياً إلى صفر فولت في جميع درجات الحرارة
- الشكل الاتي يوضح قطب الهيدروجين الذي يتركب موصله من صفيحة بلاتينية مطلية بطبقة من البلاتين المحبب الناعم (تسمى بالبلاتين الأسود الأسفنجي) ناتجة من تفاعل سريع أو اختزال كهروكيميائي لمحلول حامض الكلوروبلاتينك (H<sub>2</sub>ptCl<sub>6</sub>)، والغاية منها زيادة المساحة السطحية التي تتضمن تفاعلاً سريعاً وعكوساً.

- يمرر على سطح الصفيحة البلاتينية المطلية غاز الهيدروجين بضغط جزئي مقداره (واحد) جو ويكون القطب مغموساً في محلول فعالية أيون الهيدروجين (تركيزه المولاري) فيه مساوية للواحد.

يمكن وصف النظام للقطب القياسي على النحو التالي:



وتفاعله هو



شكل يوضح قطب الهيدروجين القياسي

ويمكن أن يكون عمل قطب الهيدروجين القياسي كقطب أنود أو كاثود مرجع اعتماداً على الخلية النصفية التي يقترن بها لتكوين خلية كاملة.

لقد استخدم هذا القطب أيضاً بكثرة كقطب مرجعي دليلي لقياس PH المحاليل إضافة إلى فائدته العامة كمرجع لإنصاف الخلايا الأخرى.

ويمكن وصف النظام كقطب هيدروجين مرجعي PH



لقياس

$$E = E^\circ - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{[\text{H}^+]^2}$$

وبتطبيق معادلة نيرنست للنظام

ومن هذا يتضح إن جهده كقطب مرجعي لقياس pH يتغير بتغير تركيز ايون الهيدروجين المولاري بثبوت الضغط الجزئي له (1atm). اما في حالة قطب الهيدروجين القياسي يكون تركيز ايون الهيدروجين 1 مولاري

وضغطه الجزئي 1 جو يؤدي  $E^\circ = 0$ 

مثال: الخلية الكاملة المولفة من قطب الكالوميل وقطب الهيدروجين يمكن وصفها على النحو الآتي:

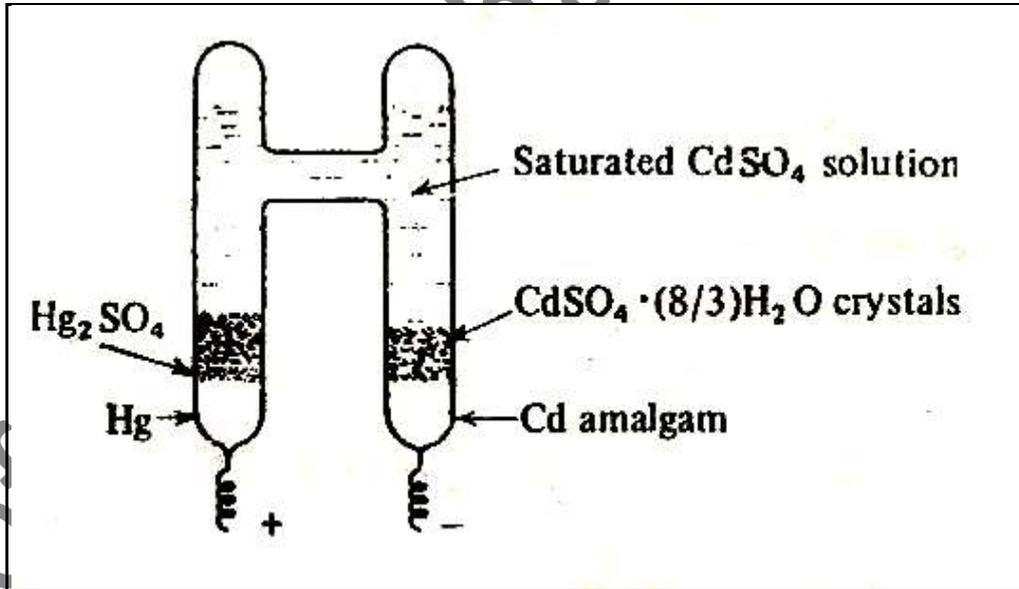
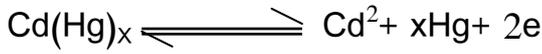


### خلية ويستون القياسية Standard Weston Cell

تمتاز هذه الخلية بأن لها (ق.د.ك) معلومة القيمة ومضبوطة، وتستخدم الخلية دائماً عندما يراد إجراء قياسات مضبوطة للجهود في بعض العمليات الكهربائية.

تتألف من قطبين:

- قطب الكاديوم من ملغم الكاديوم (10-12% وزناً من الكاديوم) يغطيه محلول كبريتات الكاديوم المشبع الحاوي على كمية وافرة من بلورات كبريتات الكاديوم لتترسب على سطح الملغم لضمان التشبع في جميع درجات الحرارة.
  - القطب الآخر فعبارة عن عن زئبق نقي تغطيه طبقة من كبريتات الزئبقوز الصلبة.
- يمكن أن تكون تفاعلات الخلية النصفية على النحو الآتي:



شكل يوضح خلية ويستون القياسية (النوع المشبع).

نلاحظ انه عند أية درجة حرارية ثابتة ستكون فعالية جميع الأصناف المشتركة في تفاعل الأقطاب ثابتة بسبب ذوبانية كبريتات الكاديوم وكبريتات الزئبقوز وهذا يعني بقاء فولتية خلية ويستون ثابتة لفترة طويلة جداً شريطة عدم حسب تيارات عالية منها.

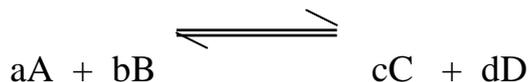
إن الجهد النظري لخلية ويستون النموذجية يساوي 1.0181V عند درجة 25°C.

ويمكن لهذه القيمة أن تتغير قليلاً بتغير درجات الحرارة بسبب التغير في ذوبانية كبريتات الكاديوم وان معامل التغير الحراري يساوي  $-0.04\text{mv}/\text{c}^\circ$ .

### Calculation of Equilibrium Constant: Keq

### حساب ثابت التوازن

لنأخذ التفاعل المتوازن الآتي وعند درجة حرارة 25 مئوية:



$$E = E^\circ - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

### Nernst equation

At equilibrium  $E^\circ_{\text{cell}} = 0$

عند التوازن

$$0 = E^\circ_{\text{cell}} - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

$$0 = E^\circ - \frac{0.0592}{n} \log Keq$$

$$E^\circ_{\text{cell}} = E^\circ_{\text{Right}} - E^\circ_{\text{Left}}$$

$$0 = (E^\circ_{\text{Right}} - E^\circ_{\text{Left}}) - \frac{0.0592}{n} \log Keq$$

$$\log Keq = \frac{n(E^\circ_{\text{Right}} - E^\circ_{\text{Left}})}{0.0592}$$

مثال: احسب ثابت التوازن للخلية الآتية عند درجة حرارة 25 مئوية اذا علمت ان الجهود القياسية :

$$E^\circ_{\text{Cu}} = +0.337 \quad E^\circ_{\text{Ag}} = +0.799$$



$$\log Keq = \frac{n(E^\circ_{\text{Right}} - E^\circ_{\text{Left}})}{0.0592}$$

$$\log K_{eq} = \frac{2(0.799 - 0.337)}{0.0592}$$

$$\log K_{eq} = 15.608$$

$$K_{eq} = 10^{15.608} = 4.055 \times 10^{15}$$

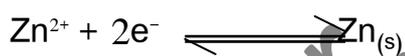
### طرائق التحليل الكهربائي Electro analytical Methods

لقد ظهر عدد ليس بالقليل من التقنيات التحليلية المستندة على الخواص الكهربائية للعناصر (الفلزية منها بشكل خاص) ومحاليلها الأيونية، وإن أكثر هذه الطرائق شيوعاً هي:

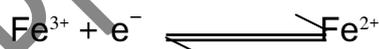
5. القياسات الجهدية (المجهدية) Potentiometry
6. الترسيب الكهربائي والقياس الكولومي Electrode-position and Coulometry
7. القياسات الفولتية والبولاروغرافيا ومعايرات القياس الأميري Voltametry Polarography and Amperometric Titrations
8. قياسات التوصيل (التوصيلية) Conductimetry

اسئلة :

1- اكتب معادلة نيرنست لانصاف الخلايا الاتية:

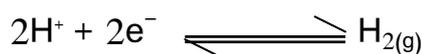


$$E = E^{\circ} - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{[\text{Zn}^{2+}]}$$

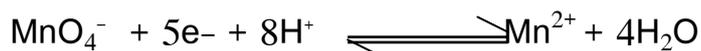


$$E = E^{\circ} - \frac{0.0592}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

$$E = E^{\circ} - 0.0592 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$



$$E = E^\circ - \frac{0.0592}{2} \log \frac{PH_2}{[H^+]^2}$$



$$E = E^\circ - \frac{0.0592}{5} \log \frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-][H^+]^8}$$

2- احسب جهد قطب البلاتين المغمور في محلول من  $0.015 \text{ M}$  بروميد البوتاسيوم المشبع بالبروم.



$$E = E^\circ - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[Br^-]^2}{1}$$

$$E = 1.065 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{(0.015)^2}{1}$$

$$E = 1.173v$$

3- ماذا تكون قيمة الجهد في السؤال السابق عندما يكون تركيز محلول البروم هو  $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ .



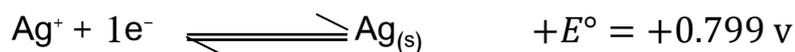
$$E = E^\circ - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[Br^-]^2}{[Br_2]}$$

$$E = 1.087 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{(0.015)^2}{1 \times 10^{-3}}$$

$$E = 1.106v$$

4- احسب جهد قطب الفضة المغمور في محلول  $0.05 \text{ M}$  كلوريد الصوديوم

$$K_{sp} (AgCl) = 1.82 \times 10^{-10}$$



$$E = E^\circ - \frac{0.0592}{1} \log \frac{1}{[\text{Ag}^+]}$$

$$E = 0.799 - 0.0592 \log \frac{1}{[\text{Ag}^+]}$$

$$K_{\text{sp}} (\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

$$1.82 \times 10^{-10} = [\text{Ag}^+] \times 0.05$$

$$[\text{Ag}^+] \frac{1.82 \times 10^{-10}}{0.05}$$

$$= 3.64 \times 10^{-9} \text{ M}$$

$$E = 0.799 - 0.0592 \log \frac{1}{3.64 \times 10^{-9}}$$

$$E = 0.299 \text{ v}$$

### 5- اثبت ما يأتي:

اذا كان فرق الجهد الكلي القياسي المتولد من ربط نصف خلية الهيدروجين مع نصف خلية خارصين في محلول أيوناته يساوي (+0.76V) تحت ظروف قياسية فإن جهد نصف خلية خارصين القياسي سيكون (-)

(0.76V)

$$E_{\text{cell}}^\circ = E_{\text{R}}^\circ - E_{\text{L}}^\circ$$

$$E_{\text{cell}}^\circ = E_{\text{H}^+}^\circ - E_{\text{Zn}^{2+}}^\circ$$

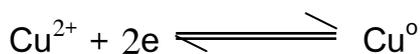
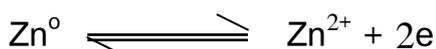
$$+0.76 = 0 - E_{\text{Zn}^{2+}}^\circ$$

$$+0.76 = -E_{Zn^{2+}}^{\circ}$$

$$E_{Zn^{2+}}^{\circ} = -0.76v$$

**6- اثبت ما يأتي:**

إذا كان فرق الجهد القياسي الكلي المتولد بين نصفي الخليتين التاليتين هو (+1.10V)، ومن معرفتنا لجهد نصف خلية الخارصين القياسي الذي يساوي (-0.76V) إن جهد نصف خلية النحاس القياسي سيكون (+0.34V)



$$E_{cell}^{\circ} = E_R^{\circ} - E_L^{\circ}$$

$$E_{cell}^{\circ} = E_{Cu^{2+}}^{\circ} - E_{Zn^{2+}}^{\circ}$$

$$1.10 = E_{Cu^{2+}}^{\circ} - (-0.76)$$

$$1.10 = E_{Cu^{2+}}^{\circ} + 0.76$$

$$1.10 - 0.76 = E_{Cu^{2+}}^{\circ}$$

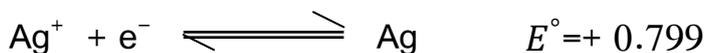
$$E_{Cu^{2+}}^{\circ} = +0.34v$$

**7- اثبت ان الخية الاتية تجري بصورة تلقائية (كلفانية)**

$$E_{cell}^{\circ} = E_R^{\circ} - E_L^{\circ}$$

$$E_{cell}^{\circ} = 0.34 - (-0.44) = 0.78$$

ان فرق الجهد القياسي الكلي للخلية موجب فالخلية تجري بصورة تلقائية

**8- احسب تركيز ايونات الفضة لنصف الخلية الاتية اذا علمت ان جهدها يساوي 0.692v**

$$E = E^{\circ} - \frac{0.0592}{1} \log \frac{1}{[Ag^+]}$$

$$0.692 = 0.799 - 0.0592 \log \frac{1}{[Ag^+]}$$

$$0.692 = 0.799 + 0.0592 \log[Ag^+]$$

$$0.692 - 0.799 = 0.0592 \log[Ag^+]$$

$$-0.107 = 0.0592 \log[Ag^+]$$

$$-\frac{0.107}{0.0592} = \log[Ag^+]$$

$$-1.807 = \log[Ag^+]$$

$$[Ag^+] = 10^{-1.807}$$

$$[Ag^+] = 1.5 \times 10^{-2} \text{ M}$$

Prof. Dr. Ali Khalil Mahmood

## القياسات الجهدية Potentiometry

## القياسات الجهدية

يهتم موضوع القياسات الجهدية بتطبيق معادلة نيرنست بصورة مباشرة من خلال قياس الجهد الناتج كمقياس للتركيز تحت ظروف يكون التيار فيها صفراً، إذ إن السماح بمرور تيار خلال قياس الجهد يعني تغيراً في قيمة الجهد الواقعي.

فكما نعلم إن معادلة نيرنست تعطي العلاقة بين التركيز لأيون والجهد (ق.د.ك) الناتج من نصف الخلية المعنية بذلك الأيون، هذا و يمكن قياس جهد نصف الخلية المعنية بالتحليل بربطها إلى نصف خلية مرجعية (قياسية) ليكونا خلية كلفانية كاملة. إن الفرق بين جهد الخلية الكلية وجهد نصف الخلية القياسية يمثل جهد

$$E_{\text{Cell}} = E_{\text{ref}} - S_{\text{sample}} \quad \text{حيث نصف الخلية المطلوب،}$$

اذ تشير  $E_{\text{Cell}}$  إلى جهد الخلية المقاس و  $E_{\text{ref}}$  إلى جهد القطب المرجع المعلوم القيمة و  $E_{\text{sample}}$  هو جهد نصف الخلية المعنية بالتحليل.

في الوقت الحالي للحصول على جهد الخلية الكلي يتم طرح الجهد الأكثر سالبية ( $E_R$ ) من الأكثر إيجابية ( $E_L$ ) دائماً حسبما متفق عليه. اي يمكن ان نقاب العلاقة اعتماداً على الاكثر سالبيه. وكذلك يمكن اعتماد العلاقة

$$E_{\text{Cell}} = E_R - E_L \quad \text{الرئيسية:}$$

$$E_{\text{Cell}} = E_{\text{ind}} - E_{\text{ref}} \quad \text{وبعبارة اخرى}$$

حيث تشير  $E_{\text{Cell}}$  إلى جهد الخلية المقاس و  $E_{\text{ref}}$  إلى جهد القطب المرجع المعلوم القيمة و  $E_{\text{ind}}$  هو جهد نصف الخلية المعنية بالتحليل.

إن تعيين جهد نصف الخلية المعنية بالتحليل يمكن من حساب تركيز أيونات الصنف في محلوله باستخدام معادلة نيرنست التي سبق ذكرها. وللفلز (M) المغمور في محلول أيوناته ( $M^{n+}$ ) يكون الجهد عند  $25^\circ\text{C}$ .



$$E_{\text{Sample}} = E^{\circ} - \frac{0.0592}{n} \log \frac{1}{[M^{n+}]}$$

إن هذه المعادلة هي تعبير بسيط للعلاقة بين جهد نصف الخلية وتركيز أيونات الفلز في المحلول، ولغالبية أنظمة الفلزات تكون قيم  $E^{\circ}$  و  $n$  معلومة وعليه من قياس  $S_{\text{sample}}$  او  $E_{\text{ind}}$  يمكن حساب تركيز أيونات الفلز المولاري (M) في المحلول.

**تتطلب عملية القياسات الجهدية عموماً ثلاثة أمور أساسية:**

- 1- قطب مرجعي (قياسي)
- 2- قطب دليلي
- 3- آلة قياس الجهد.

**القطب الدليل (Indicator Electrode):** فهو القطب الذي يعتمد جهده على درجة تركيز (أو فعالية) أيون معين دون غيره، وبتوضيح أكثر فهو قطب محلول الأيونات قيد الفحص أو التحليل ملاحظة: لقد تعلمنا سابقاً خواص وتركيب بعض الأقطاب المرجعية الشائعة.

### المجهاد Potentiometer

من المعلوم إن جهد الخلية الكلفانية يتأثر كثيراً بالتيار بسبب عامل الهبوط في قيمة (التيار  $\times$  المقاومة) وكذلك عامل الأستقطاب، بالإضافة إلى إن سريان التيار سيغير من تراكيز الأصناف المتفاعلة عند الأقطاب وهذا بدوره سيغير من قيمة جهودها الواقعية.

و بالرغم من إن جهاز الفولتميتر (Voltmeter) جهاز يقيس فرق الجهد بين نقطتين مباشرة، إلا إن استخدامه لقياس جهود الخلية الكلفانية غير محبذ بسبب مقاومته الكهربائية العالية واحتياجه إلى مقدار من الطاقة الكهربائية لتحريك مؤشره.

وعليه يكون من الضروري قياس جهود الخلية الكلفانية بألة قياس لا يتطلب عملها فرق تيار كهربائي.

### وعليه يستخدم لقياس جهود الخلايا الكلفانية أما:

المجهاد أو جهاز الفولتميتر الالكتروني والذي يستهلك مقادير ضئيلة جداً من التيار غير مؤثرة في مثل هذه العمليات.

**المجهاد:** جهاز تقليدي لقياس جهود الخلايا الكلفانية إذ يستخدم لقياس جهد الخلية الكلفانية المتمثلة بالمجهول ( $V_x$ ) بمقارنته مع الجهد القياسي لخلية ويستون القياسية ( $V_s$ )

ملاحظة إن جهد خلية ويستون القياسية عند درجة  $25^\circ\text{C}$  هو  $1.0183\text{V}$

### الاستخدامات التحليلية الشائعة للقياسات الجهدية:

3. القياسات المباشر لتركيز الأصناف:

4. التسحيحات الجهدية The Potentiometric titrations

5. قياسات ال PH (الدالة الحامضية) PH Measurements

### 2- القياسات المباشر لتركيز الأصناف:

يمكن قياس تركيز الأصناف (مثلاً الأيون الغازي) في المحلول مباشرة من قياس الجهد المتولد من الخلية المتضمنة للصف المعني ومن استخدام معادلة نيرنست بشكل مباشر.

مثال:

قطب بلاتين مغموس في محلول (0.1M) من محلول كبريتات الحديدوز موصول بقطب الكالوميل المشبع القياسي بواسطة جسر KCl الملحي لقطب الكالوميل ليكونا خلية كاملة. فإذا كان فرق الجهد الخلية المقاس بين القطبين عند درجة 25°C هو 0.395V المطلوب إيجاد نسبة Fe<sup>2+</sup> الذي تحول بالتأكسد في الهواء إلى Fe<sup>3+</sup>.

إن جهود الأقطاب (أنصاف الخلايا) والمعادلة هي:



قطب البلاتين في أيونات الحديدوز

$$E_{\text{Pt}} = E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}} - \frac{0.0592}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

$$E_{\text{Pt}} = 0.771 - 0.0592 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

$$E_{\text{SCE}} = + 0.246\text{V} \quad \text{قطب الكالوميل المشبع القياس}$$

$$E_{\text{Cell}} = E_{\text{R}} - E_{\text{L}}$$

$$E_{\text{Cell}} = E_{\text{ind}} - E_{\text{ref}} \quad \text{او}$$

$$E_{\text{Cell}} = E_{\text{pt}} - E_{\text{SCE}}$$

وبتعويض القيم نحصل على:

$$0.395 = 0.771 - 0.0592 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} - (+0.244)$$

$$\therefore \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} = 2.2$$

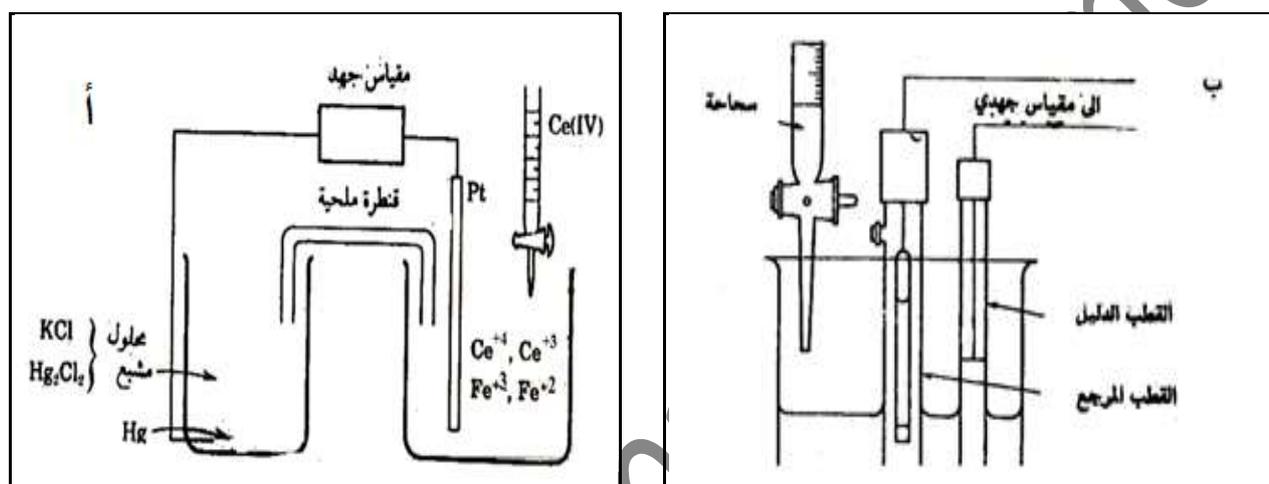
وعليه ستكون النسبة ل Fe<sup>3+</sup> المتأكسد هي:

$$\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 10^{-2.2} = 6.4 \times 10^{-3}$$

والنسبة المئوية ل  $Fe^{3+}$  هي 0.64%**3- التسحيحات الجهدية The Potentiometric titrations**

في هذا النوع من التسحيحات يمكن معرفة نقطة التكافؤ للتفاعل من التغير المفاجيء في الجهد عند قياسه أثناء التسحيح بعد كل إضافة وبذا يمكن الاستغناء عن استخدام الدلائل. وتتم متابعة التفاعل في التسحيح الجهدية بقياس تركيز واحد أو أكثر من الفصائل الموجودة في المحلول، حيث يمثل إناء التسحيح أحد نصفي الخلية الكلفانية بجانب قطب قياسي (مرجع) ملائم كنصف خلية آخر ليكون النصفان خلية كاملة.

يمثل الشكل في ادناه أمثلة لأجهزة التسحيح الجهدية عندما يرتبط نصفا الخلية أ- بملئقي سائل (جسر ملحي) ب- عندما يكون قطبا الخلية في نفس المحلول



شكل يوضح رسوم تخطيطية لأجهزة التسحيح الجهدية

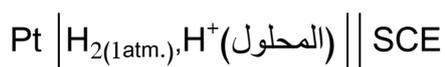
**استخدامات التسحيحات الجهدية:****يمكن استخدام التسحيحات الجهدية في:**

- أ- التسحيحات الحامضية- القاعدية
  - ب- التسحيحات الترسيبية
  - ت- تسحيحات تكوين المعقدات
  - ث- التسحيحات التأكسدية- الأختزالية
- تعيين نقطة التكافؤ في عموم هذه التسحيحات برسم قيم الفولتية (ق.د.ك) للخلية الكلفانية مقابل حجم السالجح.

**ج. التسحيحات الحامضية- القاعدية:**

يمكن إجراء هذا النوع من التسحيحات بواسطة قطب الهيدروجين أو القطب الزجاجي الحساس لأيونات الهيدروجين كقطب دليل مقابل قطب مرجع مناسب مثل قطب الكالوميل المشبع (SCE) عبر جسر ملحي ومتابعة التغير في قيمة الجهد (ق.د.ك) خلال عملية التسحيح.

ملاحظة: بعض الشركات المصنعة تدمج قطبي الزجاج و(SCE) سوية في خلية واحدة تسمى بالقطب المتحد (Combined electrode) الذي يمكن غمره في المحلول قيد الفحص.

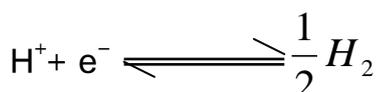


$$E_{\text{Cell}} = E_{\text{R}} - E_{\text{L}}$$

ويعبر عن جهد الخلية الكلية  $E_{\text{Cell}}$

$$E_{\text{Cell}} = E_{\text{SCE}} - E_{\text{Pt}}$$

وعند علمنا إن جهد اختزال SEC هو 0.244V وان جهد اختزال  $\text{H}_2^+$  يمكن حسابه طبقاً إلى:



$$E_{\text{H}^+, \text{H}_2} = E_{\text{H}^+, \text{H}_2}^{\circ} - 0.0592 \log \frac{1}{[\text{H}^+]}$$

$$E_{\text{H}^+, \text{H}_2} = 0 - 0.0592 \log \frac{1}{[\text{H}^+]}$$

$$E_{\text{Pt}} = -0.0592 \log \frac{1}{[\text{H}^+]}$$

$$E_{\text{Pt}} = +0.0592 \log [\text{H}^+]$$

$$E_{\text{Cell}} = E_{\text{SCE}} - E_{\text{Pt}} \quad \text{وبالتعويض لحساب جهد الخلية}$$

$$E_{\text{Cell}} = 0.242 - 0.0592 \log [\text{H}^+]$$

وبطريقة اخرى:



$$E_{\text{H}^+, \text{H}_2} = E_{\text{H}^+, \text{H}_2}^{\circ} - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{[\text{H}^+]^2}$$

$$E_{\text{H}^+, \text{H}_2} = E_{\text{H}^+, \text{H}_2}^{\circ} + \frac{0.0592}{2} \log [\text{H}^+]^2$$

$$E_{H^+,H_2} = 0 + \frac{0.0592}{2} \times 2 \log[H^+]$$

$$E_{Pt} = 0 + 0.0592 \log[H^+]$$

$$E_{Pt} = + 0.0592 \log[H^+]$$

$$E_{Cell} = E_{SCE} - E_{Pt}$$

وبالتعويض لحساب جهد الخلية

$$E_{Cell} = 0.244 - 0.0592 \log[H^+]$$

وبمتابعة تعيين قيم  $E_{cell}$  (ق.د.ك) خلال سير التسحيح ورسم هذه القيم مقابل حجم محلول التسحيح المضاف يمكن تعيين نقطة نهاية التسحيح.

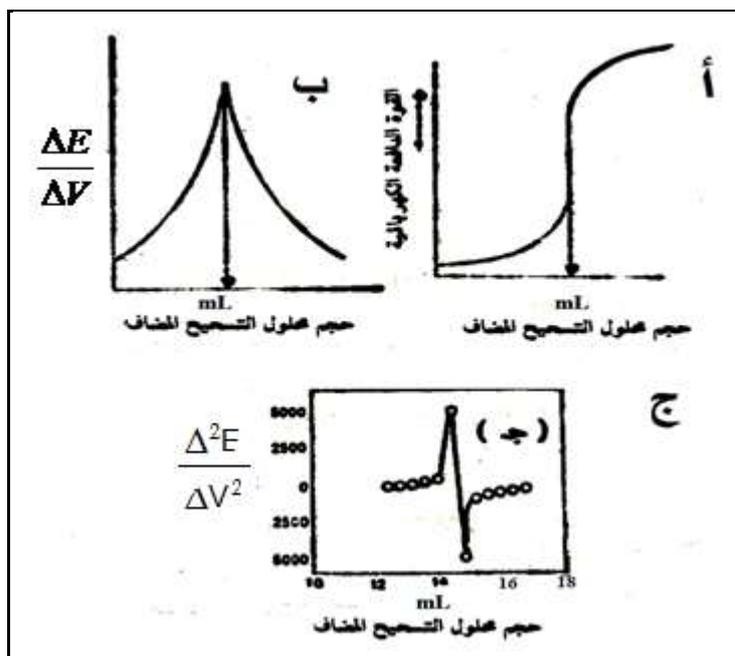
و لما كان  $pH = -\log[H^+]$  فيمكن التعبير عن جهد الخلية بدلالة pH لتصبح المعادلة السابقة

$$pH = \frac{E_{Cell} - 0.244}{0.0592}$$

وبنفس الطريقة وعندما يكون القطب المرجع قطباً آخر غير SCE مثلاً قطب الكونيهايدرون (Quinhydrone) او يسمى قطب (الهيدروكينون-كينون) فيمكن استخدام نفس العلاقة أعلاه بعد إدخال الجهد الاختزالي لهذا القطب وأخذ الاشارات بنظر الاعتبار.

يمكن اتباع أكثر من طريقة لتعيين نقطة النهاية في التسحيحات الجهدية عموماً، يمكن وصف هذه الطرائق بمساعدة المعلومات المتمثلة بتسحيح حامض (HCl) مع قاعدة (NaOH) كمثال لتلك التسحيحات حيث:

- الطريقة الاولى هي الرسم المباشر لقيم الجهد مقابل حجم المحلول المسحح المضاف كما مبين في الشكل ( أ ) وتعيين نقطة النهاية بتنصيف الجزء الحاد الارتفاع (تقريباً) من المنحني. أما إذا كان ميل المنحني تدريجياً فإن تعيين نقطة النهاية يصبح صعباً.
- الطريقة الثانية هي رسم النسبة  $\frac{\Delta E}{\Delta V}$  (المشتقة الأولى) مقابل حجم محلول التسحيح. ويعطي هذا الرسم ذروة حادة في نقطة النهاية وكما في الشكل ( ب )
- الطريقة الثالثة لتعيين نقطة النهاية فتكون برسم المشتقة الثانية  $\Delta^2 E / \Delta V^2$  مقابل الحجم وتقوم على حقيقة إن المشتقة الثانية  $\Delta^2 E / \Delta V^2$  لها قيمة الصفر عندما تكون المشتقة الأولى  $\Delta E / \Delta V$  في ذروتها كما في الشكل ( ج ) وتمتاز هذه الطريقة بدقتها مقارنة بالطرائق الأخرى.

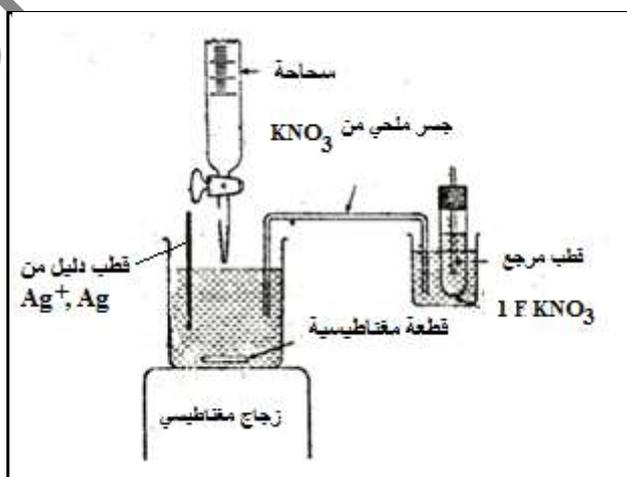


شكل يبين: (أ) منحنى معايرة اعتيادي (ب) منحنى المشتقة الأولى (ج) منحنى المشتقة الثانية

### ج. التسحيحات الترسيبية:

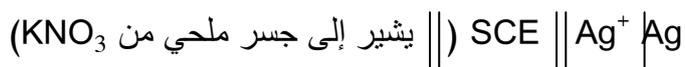
تستعمل الطرائق الجهدية لتعيين نقطة النهاية في أنواع كثيرة من التفاعلات الترسيبية. وغالباً ما يكون القطب الدليل في التسحيحات الترسيبية الجهدية فلزاً تشتق منه الكاتيونات المتفاعلة ويمكن استخدام قطب البلاتين أحياناً.

من أكثر كواشف الترسيب شيوعاً هو محلول نترات الفضة المستخدم لتعيين الهاليدات والكبريتات والمركبتانات والزرنيخات والفوسفات والأوكزالات عندما يكون فلز الفضة كقطب دليل. أما القطب المرجع فيمكن أن يكون قطب SCE (أو غيره من الأقطاب) المغموس في محلول نترات البوتاسيوم المركز والمتصل بقطب الفضة عبر جسر ملحي من نترات الأمونيوم بدلاً من جسر KCl. الشكل الذي يمثل مخطط لجهاز تسحيح جهدي للكلوريد مع محلول نترات الفضة.



شكل يوضح جهاز للتسحيح الجهدية الترسيبية للكلوريد مع نترات الفضة.

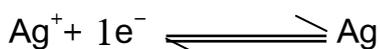
وعلى سبيل المثال لو سحح محلول لنترات الفضة مع محلول قياسي من أيونات الكلوريد وتمت متابعة جهد الخلية الموصوفة على النحو الآتي:



فإن جهد الخلية الكلي  $E_{cell}$

$$E_{cell} = E_{Ag^+, Ag}^{\circ} - E_{SCE}$$

وبتعويض قيم الاختزال القياسية واستخدام معادلة نيرنست لحساب  $E_{Ag^+, Ag}$



$$E_{Ag^+, Ag} = E_{Ag^+, Ag}^{\circ} - 0.0592 \log \frac{1}{[Ag^+]}$$

$$E_{Ag^+, Ag} = 0.799 - 0.0592 \log \frac{1}{[Ag^+]}$$

$$E_{Ag^+, Ag} = 0.799 + 0.0592 \log [Ag^+]$$

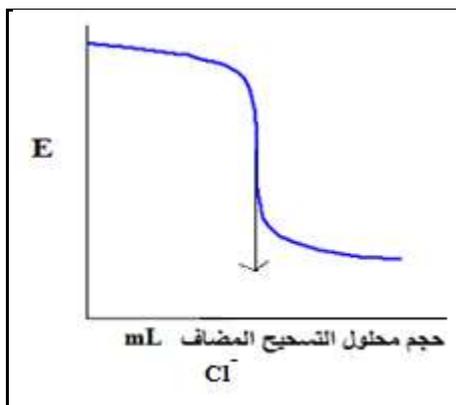
$$E_{cell} = E_R - E_L$$

$$E_{cell} = E_{Ag^+, Ag} - E_{SCE}$$

$$E_{cell} = 0.799 + 0.0592 \log [Ag^+] - 0.244$$

$$E_{cell} = 0.555 + 0.0592 \log [Ag^+]$$

ومن المعادلة الأخيرة إن قيم الجهد تتناقص باستمرار خلال سير التسحيح بسبب نقص تركيز أيون الفضة  $Ag^+$  الشكل البياني الآتي يمثل رسم الجهد مقابل حجم محلول الكلوريد المضاف.



شكل يمثل رسم الجهد مقابل حجم محلول الكلوريد المضاف ( للتسحيحات الجهدية الترسيبية )

ملاحظة: نستنتج من الرسم البياني اعلاه ان محلول ايون الكلورايد في السحاحة ومحلول نترات الفضة داخل الخلية. ويمكن اجراء التسحيح الجهدي بطريقة اخرى اي يكون محلول نترات الفضة داخل السحاحة ومحلول ايون الكلورايد ( كلوريد الصوديوم مثلاً) داخل الخلية. وهذا سوف يؤدي الى زيادة الجهد مقابل حجم نترات الفضة المضاف اي عكس الرسم اعلاه.



مثال: استخدم نظام قطب الفضة كقطب دليل وقطب الكالوميل المشبع كقطب مرجع في التسحيح الجهدي إلى 5.0 مللتر من محلول نترات الفضة مع محلول للكلوريد تركيزه (0.1N) ووجد من رسم قيم الجهد مع حجم الكلوريد إن نقطة نهاية التفاعل عند 2.0 مللتر:

- أحسب جهد الخلية عند نقطة التكافؤ.
- التركيز المعياري لنترات الفضة.

عند نقطة التكافؤ  $[Ag^+] = [Cl^-]$

وبما إن حاصل إذابة كلوريد الفضة  $K_{sp} = 1.82 \times 10^{-10}$

$$K_{sp} = [Ag^+] [Cl^-]$$

$$1.82 \times 10^{-10} = [Ag^+] [Cl^-]$$

$$[Ag^+] = [Cl^-] = \sqrt{K_{sp}}$$

$$[Ag^+] = \sqrt{1.82 \times 10^{-10}}$$

$$[Ag^+] = 1.35 \times 10^{-5} \text{ M} = \text{mole/L}$$

$$E_{Ag^+, Ag} = E_{Ag^+/Ag}^{\circ} - 0.0592 \log \frac{1}{[Ag^+]}$$

$$E_{Ag^+, Ag} = E_{Ag^+/Ag}^{\circ} + 0.0592 \log [Ag^+]$$

$$E_{Ag^+, Ag} = 0.799 + 0.0592 \log 1.35 \times 10^{-5} = 0.511 \text{ V}$$

أما جهد الخلية الكلية  $E_{cell}$  عند هذه النقطة:

$$E_{cell} = E_R - E_L$$

$$E_{cell} = E_{ind} - E_{ref} \quad \text{أو}$$

$$E_{cell} = E_{Ag^+, Ag} - E_{SCE}$$

$$E_{cell} = 0.511 - 0.244 = 0.267 \text{ V}$$

ب- التركيز المعياري لنترات الفضة.

عدد مكافئات  $Ag^+$  = عدد مكافئات  $Cl^-$

$$2.0 \times 0.1 = 5.0 \times N$$

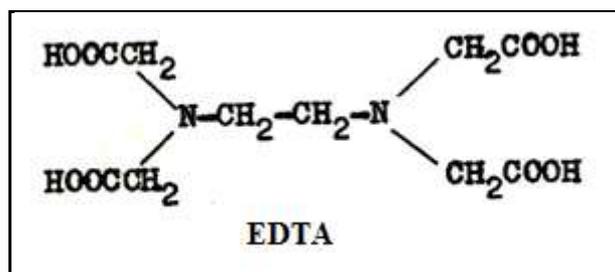
$$AgNO_3 = 0.04 \text{ N}$$

إن للتسحيحات الترسيبية المجهادية فوائد تتعدى كونها طريقة لتعيين مكون واحد وإنما هي مفيدة أيضاً في تحليل وفصل المزائج التي تتفاعل مع كاشف واحد كما هو الحال في تسحيح مزيج الكلوريد والبروميد والأيويد مع محلول لنترات الفضة، خاصة عندما تكون كميات الهاليدات الموجودة في المزيج متساوية تقريباً.

خ. تسحيحات تكوين المعقدات **Complex metric Titrations**

يتناول هذا النوع من التسحيحات الجهدية الكشف عن نقاط النهاية للتفاعلات التي تتضمن تكوين معقدات ذائبة. ومن أكثر التطبيقات الشائعة لمثل هذه التسحيحات هي التفاعلات التي تحدث بين الأيونات الفلزية وعدد من

الحوامض الأمينية المتعددة الكاربوكسيل التي من أبرزها كاشف EDTA (أثلين ثنائي الأمين رباعي الخليك) الذي له التركيب الكيميائي التالي:



إن لكثير من الأيونات الفلزية ( $M^{n+}$ ) القابلية على تكوين معقدات دائبة مع الكاشف بنسبة جزئية واحدة منه إلى أيون واحد من الفلز بغض النظر عن شحنة الفلز كما يوضحه التفاعل العام الآتي:

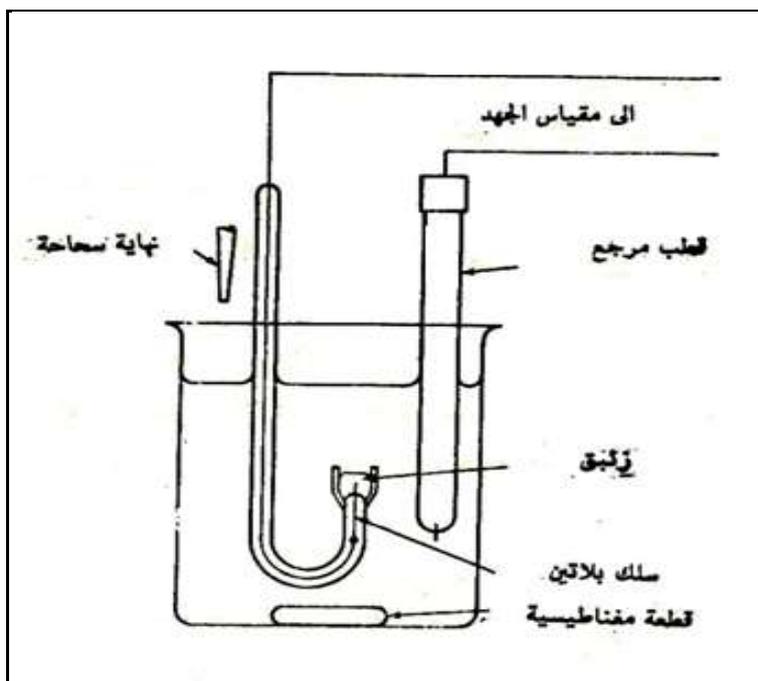


حيث يشير  $H_4Y$  إلى EDTA و  $M^{n+}$  الايون الفلزي

من الناحية النظرية فإن تتبع التسحيح الجهدي للأيون الفلزي ( $M^{n+}$ ) مع EDTA يتطلب استعمال قطب دليل مكون من الفلز الأصلي M لأن جهد هذا القطب يخضع لمعادلة نيرنست وحسب العلاقة الآتية:

$$E_{M^{n+},M} = E^{\circ}_{M^{n+},M} - 0.0592 \log \frac{1}{[M^{n+}]}$$

ولكن في واقع الحال لا تتوفر أقطاب دليلية لمثل هذه التسحيحات لأسباب وعوامل عديدة من أهمها حصول ظاهرة الجهد المختلط. ولذا يستخدم قطب يسمى بقطب الزئبق (الشكل الآتي) كقطب دليل في مثل هذه التسحيحات، ولكون الزئبق فلزاً خاملاً ويصعب تأكسده ولا يعاني ظاهرة الجهد المختلط. إن عنصر الزئبق بوجود تركيز صغير من معقد الزئبق مع آل EDTA أي ( $HgY$ ) يمثل منظومة قطب فريدة وجيدة الاستعمال للعديد من الاستعمال للعديد من التسحيحات الأيونية الفلزية مع آل EDTA.



شكل يوضح قطب الزئبق ضمن جهاز التسحيح الجهدى بتكوين المعقدات

**تعين أيون الكالسيوم (أو المغنيسيوم) في محلول مجهول عملياً بواسطة التسحيح الجهدى باستخدام كاشف EDTA:**

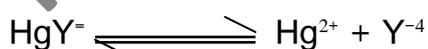
- يوضع في وعاء التسحيح الذي يحتوي على محلول النموذج القطب المرجع (SCE) وقطب الدليل الزئبقي
  - يضاف تركيز صغير من معقد (HgY) ومن ثم يسحح المزيج مع محلول EDTA القياسي
  - يسجل الجهد كدالة لمحلول التسحيح القياسي.
- إن هذه المنظومة تتضم في الواقع خلية كلفانية يمكن تمثيلها بالصيغة الآتية:



وان القطب الأيمن ذو أهمية خاصة لأنه يستجيب بصورة أساسية لتركيز أيون  $\text{Hg}^{2+}$  نظراً لأن عملية تحديد الجهد هي الانتقال الإلكتروني بين الزئبق الحر وأيونات الزئبق المذاب:

$$E_{\text{Hg}^{2+}, \text{Hg}} = E_{\text{Hg}^{2+}, \text{Hg}}^o - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{[\text{Hg}^{2+}]}$$

أما المصدر الرئيسي لأيون  $\text{Hg}^{2+}$  فهو تفكك  $\text{HgY}^-$  الموجود في المحلول خلال عملية التسحيح



حيث يمثل  $\text{Y}^{4-}$  أنيون EDTA. وباستخدام المعادلات الخاصة بثابت التوازن لتكوين المعقد  $\text{HgY}^-$  والمعقد

$\text{CaY}^-$  ينتج إن:

$$E_{Hg^{2+},Hg} = K - \frac{0.0592}{2} \log PCa$$

حيث إن k ثابت يضم الجهد القياسي ( $E^0_{Hg^{2+},Hg}$ ).

من ذلك يتضح إن تركيز أيون الكالسيوم وقيمة PCa تتغير بصورة واضحة عند نقطة التكافؤ عند رسمها مقابل حجم EDTA المضاف لتعطي شكلاً مشابهاً للحرف (S).

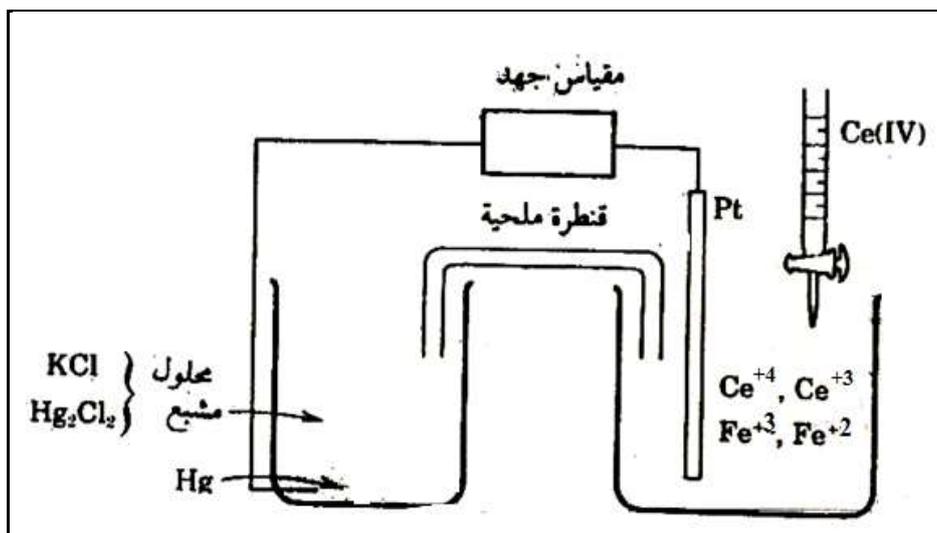
إن الاستخدام الواسع للتسحيحات الجهدية الخاصة بتكوين المعقدات ناجم عن حقيقة استقرار المعقد ( $HgY^-$ ) بدرجة كبيرة جداً، وهذا يعني إمكانية تعيين كافة الفلزات التي تكون معقداتها مع أل EDTA أقل استقراراً من المعقد ( $HgY^-$ ) بهذه الطريقة.

### د. تسحيحات التأكسد-الاختزال Redox Titration

يمثل هذا النوع من التسحيحات الأنواع الأخرى من التسحيحات الجهدية التي تم التطرق إليها سابقاً.

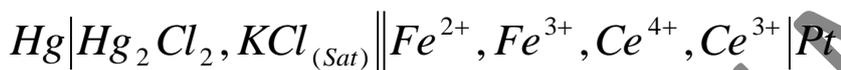
تتضمن معظم التسحيحات الجهدية التأكسدية الاختزالية ما يأتي:

- استخدام قطب البلاتين كقطب دليل لكونه يستجيب للعديد من منظومات تفاعلات الأوكسدة والاختزال المزدوجة.
  - يعتمد الجهد الناتج على نسبة تراكيز (فعالية) المواد المتفاعلة والنتيجة للتفاعلات الحاصلة في نصف الخلية
  - القطب المرجع فيكون قطب الكالوميل المشبع (SCE).
  - يجب التمييز بين تفاعل التسحيح الحاصل في نصف خلية القطب الدليل وتفاعل الخلية الكلفانية الكلي.
  - إن المواد المتفاعلة ونواتج التسحيح تكون جميعها في نصف الخلية القطب الدليل والتي تكون عادة في حالة توازن عند كل إضافة من المادة المسححة.
  - إن تفاعل الخلية الكلفانية الكلي هو ناتج من تفاعل نصف الخلية المرجع مع أي من تفاعلي نصف الخلية الدليل.
- ولتبسيط الموضوع سنتفحص تسحيح  $Fe^{2+}$  مع  $Ce^{4+}$  حيث يمثل الشكل الآتي عدة تسحيحات القياس الجهدية لأوكسدة  $Fe^{2+}$  بأيون  $Ce^{4+}$ .

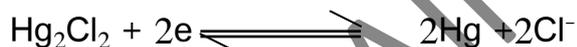
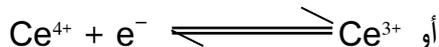


شكل يوضح رسوم تخطيطية لأجهزة التسحيح الجهدية

يمكن خلية وصف خلية التفاعل على النحو الآتي:

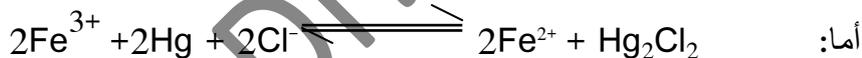


تفاعلات التسحيح في نصف خلية القطب الدليل



تفاعل نصف خلية المرجع (SCE)

تفاعل الخلية الكلفانية الكلي



وتفاعل التسحيح هو:

يتبين إنه مع استمرار التسحيح سيزداد تركيز  $[Fe^{3+}]$  ومن ثم تزداد قيمة جهد الخلية الكلفانية الكلي ( $E_{cell}$ )

$$E_{cell} = E_R - E_L$$

$$E_{Cell} = E_{ind} - E_{ref} \quad \text{أو}$$

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}} - E_{\text{SCE}}$$

$$E_{\text{Cell}} = E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}}^0 - 0.0592 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} - E_{\text{SCE}}$$

$$E_{\text{cell}} = 0.771 - 0.0592 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} - 0.244$$

$$E_{\text{cell}} = 0.527 - 0.0592 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

وبرسم قيم  $E_{\text{cell}}$  مقابل حجوم محلول أيونات ( $\text{Ce}^{4+}$ ) يمكن تعيين نقطة نهاية التسحيح من منحنى التسحيح. وفي كافة الفترات خلال عملية سير التسحيح توجد حالة توازن بين أيوني  $\text{Fe}^{2+}$  و  $\text{Fe}^{3+}$  وبين أيونات  $\text{Ce}^{4+}$  و  $\text{Ce}^{3+}$ .

كما إن نسب أيونات  $\text{Fe}^{2+}$  و  $\text{Fe}^{3+}$  هي المؤثرة في قيمة جهد الخلية ( $E_{\text{cell}}$ ) قبل الوصول إلى نقطة نهاية التفاعل.

أما بعد نقطة التاكافؤ فإن النسب التي يسهل حسابها هي تلك التي بين  $\text{Ce}^{4+}$  و  $\text{Ce}^{3+}$  وتحسب قيمة جهد الخلية ( $E_{\text{cell}}$  أو ق.د.ك) بعد نقطة التاكافؤ من المعادلة:

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{R}} - E_{\text{L}}$$

$$E_{\text{Cell}} = E_{\text{ind}} - E_{\text{ref}} \text{ أو}$$

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}} - E_{\text{SCE}}$$

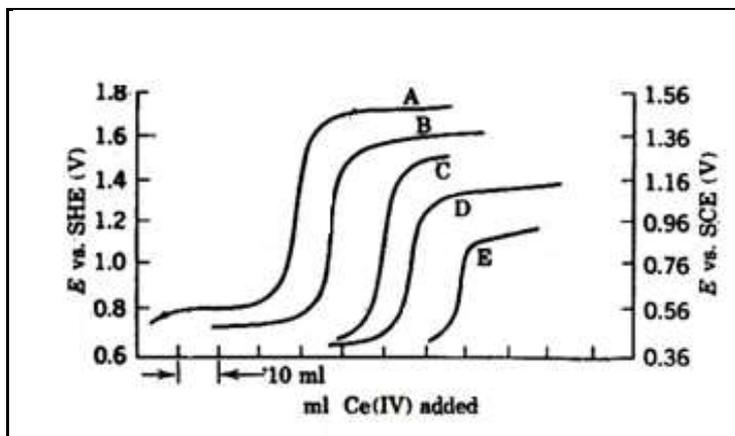
$$E_{\text{Cell}} = E_{\text{Ce}^{4+}, \text{Ce}^{3+}}^0 - 0.0592 \log \frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]} - E_{\text{SCE}}$$

$$E_{\text{Cell}} = 1.61 - 0.0592 \log \frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]} - 0.244$$

$$E_{\text{Cell}} = 1.37 - 0.0592 \log \frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]}$$

ويتضح من هذا إن قيمة  $E_{cell}$  تزداد بعد نقطة التكافؤ بشكل محسوس بإضافة  $(Ce^{4+})$ .

يوضح الشكل الاتي منحنيات تسحيح القياس الجهدي الخاصة بالتفاعل السابق في أوساط حامضية مختلفة.



شكل يبين منحنيات تسحيح القياس الجهدي للحديد (II) مع السيريوم (IV) في حوامض متنوعة

A: نظرياً، B:  $HClO_4$ ، C:  $HNO_3$ ، D:  $H_2SO_4$ ، E:  $HCl$

#### 4- قياسات آل PH (الدالة الحامضية) PH Measurements

من الاستخدامات المهمة للقياس الجهدي هو تقدير أيون الهيدروجين في محلوله والذي في الحقيقة هو حالة خاصة من حالات تقدير تركيز الأيونات الموجبة مباشرة التي شرحناها سابقاً، إذ يصنف الهيدروجين مع الكاتيونات.

يتخذ مصطلح آل pH عادة كمقياس لتركيز أيون الهيدروجين.

$$pH = -\log[H^+]$$

ومع إن تعبير آل pH هو واحد من أكثر المصطلحات المستخدمة في كافة حقول الكيمياء إلا إنه من أكثر المصطلحات التي يساء استعمالها. لأن pH هو مقياس لتركيز أيون الهيدروجين الحر في تلك اللحظة فقط وليس مقياس لتركيز أيونات الهيدروجين الكلية القابلة للتسحيح بما في ذلك الناتجة عن وجود الحوامض غير المتفككة.

لتعيين تركيز أيون الهيدروجين الحر ينبغي إجراء قياسات آل pH بدون حدوث اضطرابات في التوازنات الموجودة في المحلول.

إن أهمية هذا التعيين تتطلب استخدام مجهد خاص يمكن به تعيين تركيز أيون الهيدروجين وبالتالي pH مباشرة باستخدام معادلة نيرنست ويسمى هذا المجهد بمقياس آل pH.

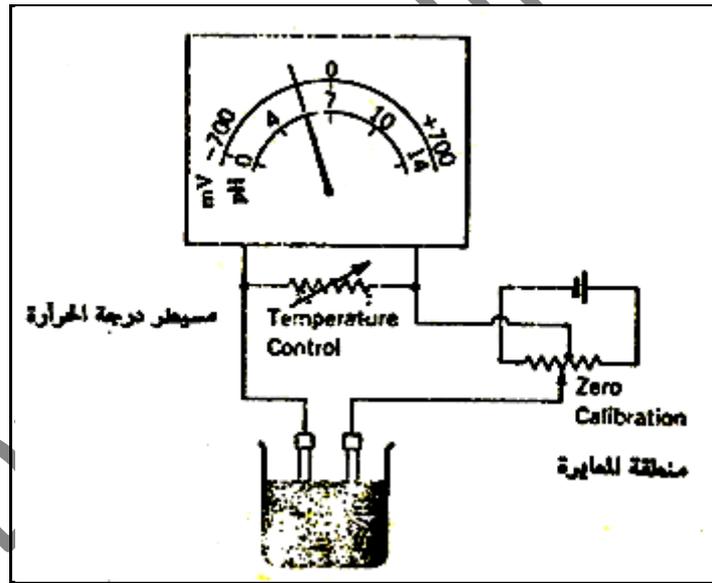
**مقياس الدالة الحامضية او الاس الهيدروجيني (The pH- meter)**

وهو عبارة عن مقياس فولتية الكتروني مصمم للاستعمال مع خلية قياس الهيدروجين المكونة من القطب الزجاجي كقطب دليل يتحسس التغير في  $H^+$  وقطب مرجع يكون عادة (SCE) إن قيمة أل pH يمكن حسابها عند درجة حرارة 25 مئوية من المعادلة:

$$pH = \frac{E_{cell} - 0.244}{0.0592}$$

ومن هذه المعادلة يلاحظ إن الوحدة الواحدة من أل PH تكافؤ 59mV في درجة 25C° لذلك فإن نفس المقياس يمكن استعماله لقراءة قيم mv أيضاً.

إن قطب الهيدروجين الغازي غير ملائم عملياً للاستعمال كقطب دليل ولذا يستعاض عنه بالقطب الزجاجي، وللأخير مقاومة كهربائية عالية مما يتطلب استخدام مضخمات (Amplifiers) وعناية خاصة بالدائرة الكهربائية لمنع التسرب الكهربائي لأجزاء الدائرة. الشكل الآتي يبين التخطيط الأساسي لدائرة مقياس أل pH.

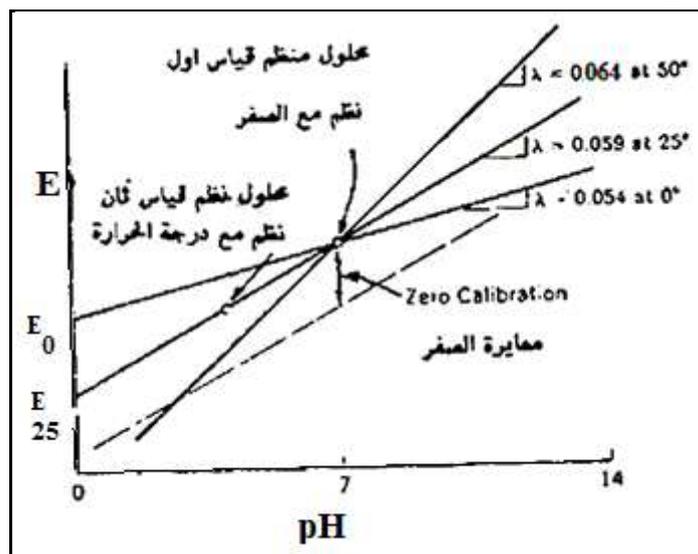


شكل يوضح دائرة مقياس الدالة الحامضية (الأس الهيدروجيني) pH

- يكون مقياس القراءة في أجهزة قياس أل pH التجارية إما رقمياً أو مدرجاً ويغطي مدى لقيم أل pH (من 0 إلى 14)
- أن العديد من الأجهزة مزودة بوسائل تقنية لزيادة التحسس بقيمة تدرج أل pH من +0.001 إلى 0.005
- وتصمم مقاييس أل pH غالباً بحيث يكون الصفر الحقيقي بمقياس الفولتية عند pH=7 أو قريباً منه

**معايرة جهاز الدالة الحامضية pH**

- ينبغي معايرة المقياس أولاً بمحلول منظم ذي  $pH=7$  وتثبت المعايرة الصفيرية لتعطي القراءة الصحيحة مع ضبط درجة الحرارة ومن ثم يبديل المحلول المنظم باخر ذي  $pH=4$  أو  $pH=10$  وتثبت المعايرة كالسابق.
- إن هذه الطريقة تعطي العلاقة الخطية الصحيحة بين  $pH$  و  $mV$ ،
- يتطلب في الأقل نقطتين لإنشاء خط كالمبين في الشكل ادناه رغم إنه يكفي نقطة واحدة وميلاً نظرياً مقداره 0.059 لإجراء المعايرة للقياسات التقريبية.
- إن قراءة أ  $mV$  المطلقة بدلاً من أ  $pH$  في هذا المقياس تتطلب مجزئ التيار المستخدم لتنظيم درجة الحرارة كلياً قبل البدء في قراءة قيم أ  $mV$ .



شكل يبين الرسم البياني للمعادلة الأساس لمقياس أ  $pH$ . المعايرة الصفيرية ترفع أو تخفض خط الاستجابة ومنظم درجة الحرارة يغير ميل خط الاستجابة

يمكن استغلال القياسات المباشرة لل  $pH$  في عمليات التسحيح لمعرفة نقطة التكافؤ خاصة في التسحيحات التي تتضمن محاليل ملونة والتي يصعب إيجاد دليل مناسب لها أحياناً.

كما استخدمت هذه الطرائق بكثرة في تسحيح مزيجات الحوامض أو القواعد في المحاليل المائية واللامائية، وعموماً فإن القاعدة المضافة إلى مزيج الحوامض تتفاعل مع الحامض الأقوى أولاً لغاية اكتمال التفاعل ثم تبدأ التفاعل مع الحامض الذي يليه قوة.

### أقطاب الانتقاء الأيوني Ion Selective Electrodes

هذه الأقطاب تكون حساسة جداً لتركيز (فعالية) أيون معين في حين تكون أقل حساسية كثيراً لبقية الأيونات في المحلول قيد الفحص. وهذا يعني بالمحصلة وجود أقطاب انتقاء أيونية عديدة كل منها خاص بأيون معين.

إن قطب الزجاج المستخدم في قياسات أ  $pH$  هو القطب الأول المستخدم في تحسسه لنوع معين من الأيونات هي أيونات  $(H^+)$ .

- تستند فكرة عمل جميع هذه الأقطاب على قياس الجهد الناتج عبر غشاء القطب الذي يفصل بين محلولين مختلفين بالنسبة للأيون المقاس. وتكون استجابة أغشية الأقطاب بسبب خواص التبادل الأيوني (Ion Exchange) للغشاء وبسبب طبيعتها فان مواقع التبادل الأيوني غير محددة بأيونات محددة.
- ان لهذه المواقع صفة انتقائية بعض الشيء بحيث تفضل بعض الأيونات على أيونات أخرى بصورة أساسية اعتماداً على حجم الأيونات وشحنتها.
- يعبر عن الانتقائيات عادة بنسبة الانتقائية (Selectivity ratio) او K التي تعرف على إنها النسبة بين تركيزي أيونين يعطيان تحسناً جهدياً متماثلاً تحت نفس الظروف. فيكون قطباً انتقائياً معيناً مثلاً أكثر حساسية بمئة مرة لل Br مما ل Cl أي إن  $K_{Br,Cl} = 10^{-2}$  لأيون الكلوريد.
- إن فائدة الثابت K تكمن في كونه كمؤشر مبدئي في اختيار القطب الانتقالي المناسب لتعيين خاص.

**تصنف أقطاب الانتقاء الأيوني إلى الأصناف الآتية اعتماداً على غشاء القطب الى:**

### 1- الأقطاب الزجاجية (Glass Electrodes)

### 2- الأقطاب ذات الأغشية السائلة Liquid- Membrane Electrodes

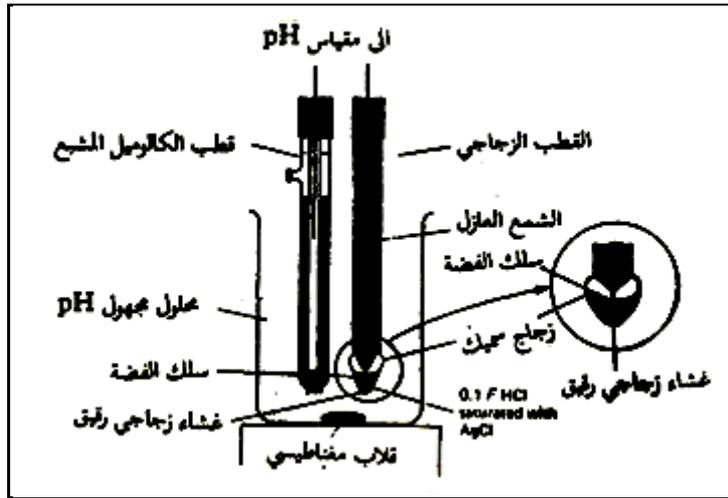
### 3- أقطاب غشاء مطاط السيلكون- أقطاب الترسيب Silicone Rubber Electrodes

### 5- أقطاب الحالة الصلبة Solid- State Electrodes

### 1- الأقطاب الزجاجية (Glass Electrodes)

والتي أبرزها هو القطب الزجاجي المؤلف لقياس ال pH. يتكون من:

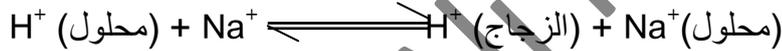
- غشاء زجاجي رقيق (بشكل بصيلة) حساس إلى ال pH ملحومة بأنبوب زجاجي سميك
  - تملأ البصيلة بمحلول حامض الهيدروكلوريك غالباً (0.1M) المشبع بكلوريد الفضة.
  - يحتوي القطب في داخله على سلك من الفضة يصل إلى المحلول الموجود في البصيلة من جهة ويكون طرفه الآخر هو الموصل إلى جهاز قياس ال pH من جهة أخرى.
  - إن سلك الفضة- كلوريد الفضة يمثل قطباً مرجعياً داخلياً في قطب الزجاج، علماً إن بعض الأقطاب الزجاجية تحوي SCE كقطب مرجعي داخلي عوضاً عن نظام الفضة- كلوريد الفضة.
- يوضح الشكل الاتي قطباً زجاجياً ضمن خلية القياس الدالة الحامضية او الاس الهيدروجيني (pH).



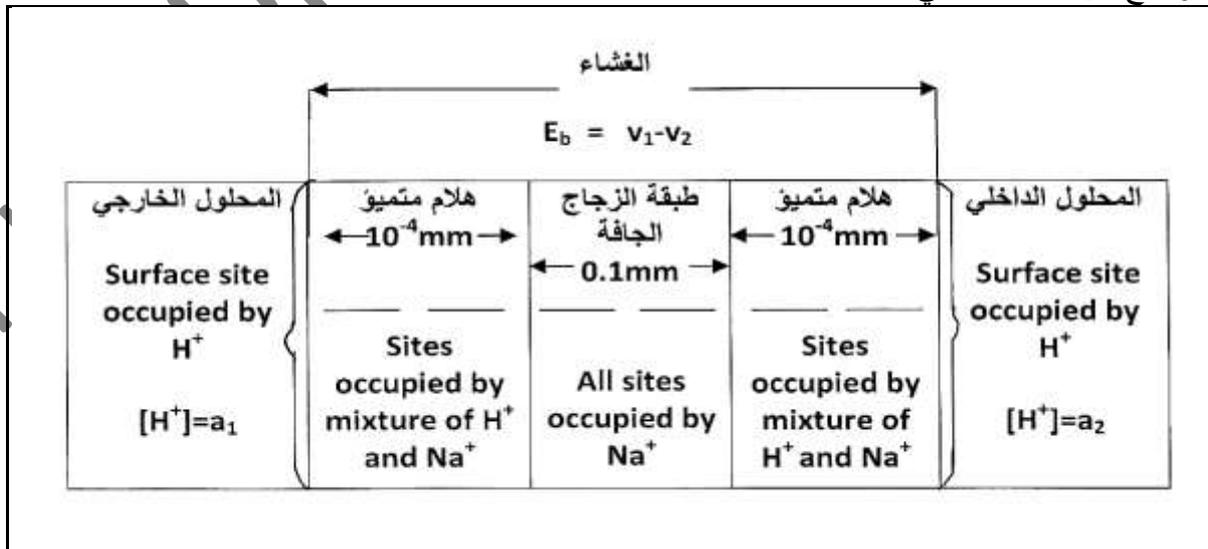
شكل يوضح القطب الزجاجي ضمن نظام لقياس أل PH

**التفسير الأكثر قبولاً للطريقة التي يستجيب فيها قطب الزجاج لأيونات الهيدروجين:** عند غمر القطب الزجاجي في محلول قياس الدالة الحامضية (pH) يكون غشاء القطب الزجاجي الرقيق في تماس مع المحلول الداخلي للخلية ومع محلول النموذج قيد الفحص.

- ثم تتكون طبقات متعددة من السيلكا المائية وان كل من سطحي الغشاء الداخلي والخارجي يصبح متميئاً مكوناً طبقة هلامية (Gel Layer) رقيقة، في حين يكون الزجاج بين السطحين جافاً
- للطبقات الهلامية القابلة على انتشار أيونات الهيدروجين فيها من المحاليل محل أيونات الصوديوم (Ion exchange) أو أيونات الفلزات الأخرى الموجودة في تركيب الزجاج، وعند كل سطح ستوجد حالة التوازن الآتي:



- ان المحصلة النهائية لعملية الانتشار والتبادل تكوين جهود على جهتي الغشاء يعتمد مقداره على الفرق بين تركيز أيون الهيدروجين على جهتي الغشاء وهو الذي يستخدم كمتغير تحليلي في قياسات أل pH. وكما موضح من الاشكل الاتي



شكل يوضح مخطط توضيحي للغشاء الزجاجي. إن أبعاد الطبقات الداخلية الثلاث ليست بنفس المقياس

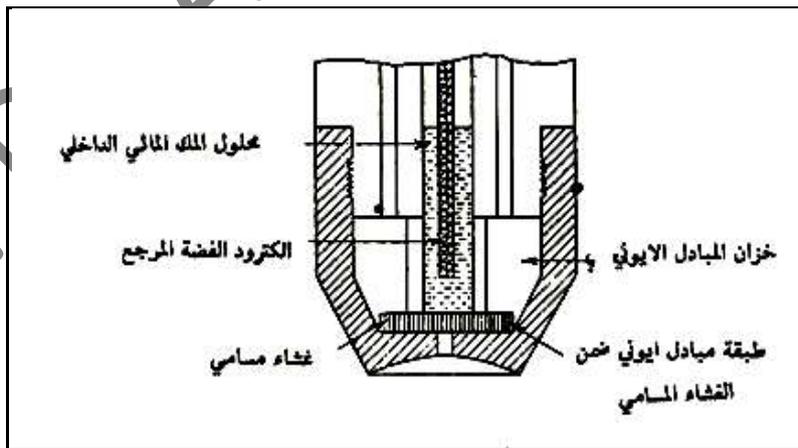
### عيوب القطب الزجاجي:

إن ما يعاب على القطب الزجاجي هو:

- 1- سهولة خدش أو كسر البصلة الزجاجية الرقيقة
  - 2- ثمنه ومقاومته الكهربائية العالية
  - 3- حصول ما يسمى بالخطأ القلوي عند استخدامه في المحاليل التي تزيد pH فيها على 9 بسبب استجابة الغشاء الزجاجي لتركيز الأيونات الفلزية القلوية مما يستوجب إجراء تصحيح لقياسات الدالة الحامضية (pH) الدقيقة.
- لقد قادت عملية فهم حساسية وانتقائية الأغشية الزجاجية لأيون الهيدروجين إلى عمل وتطوير أقطاب زجاجية انتقائية لأكثر من اثنتي عشر أيوناً مثل  $K^+$  و  $Na^+$  و  $Ag^+$  و  $Li^+$  و  $Ca^{2+}$ ...
- إن العامل الأساسي الذي يحدد انتقائية القطب اتجاه أي من الكاتيونات أعلاه هو تركيبة الغشاء الزجاجي الكيميائية، فمثلاً الزجاج ذو التركيب  $SiO_2 72\%$ ،  $CaO 6\%$ ،  $Na_2O 22\%$  انتقائي لأيونات الهيدروجين اي يستخدم لقياس (pH) المحلول اما الزجاج ذو التركيب  $SiO_2 71\%$ ،  $Al_2O_3 18\%$ ،  $Na_2O 11\%$  انتقائي جداً لأيون الصوديوم بوجود بقية العناصر القلوية الأخرى.

### 2- الأقطاب ذات الأغشية السائلة Liquid- Membrane Electrodes

يختلف هذا النوع من الأقطاب عن القطب الزجاجي فقط في إن غشاءه الانتقائي عبارة عن قرص صغير من مادة مرشحة نافرة للماء (Hydrophobic Filter) يضم في مساماته طبقة رقيقة من مبادل أيوني في مذيب عضوي ملائم لا يختلط بالماء، الشكل الاتي يوضح مخططاً لتركيبه.



شكل يوضح تركيب القطب ذي الغشاء السائل

حيث:

- يستعمل قرص غشاء التبادل الأيوني كحاجز بين الالكتروليت الخارجي للأيون المطلوب تقديره وبين الكتروليت القطب الداخلي.
  - يكون القرص في تماس عند محيطه بخزان مبدل الأيون (وهو المذيب العضوي مذاب فيه المبادل الأيوني للأيون المطلوب تقديره).
  - تحتوي الأنبوبة الداخلية للقطب على محلول  $MCl_2$  المائي القياسي (حيث إن  $M^{2+}$  هو الأيون المراد تعيين تركيزه) المشبع بكلوريد الفضة ليكون مع سلك الفضة قطب  $Ag-AgCl$  المرجع.
- إن حالة التوازن التي يمكن أن تنشأ بين المبادل الأيوني العضوي ( $-RH_2$ ) وأيونات الفلز ( $M^{2+}$ ) يمكن وصفها كالآتي:



الطور المائي الطور العضوي الطور المائي الطور العضوي

ومن الامثلة على المبادلات الأيونية العضوية الخاصة بقطب الكالسيوم الانتقائي هو (di-) decylphosphoric acid) المذاب في (di-n-octylphenylphosphate).

لغرض تعيين  $pM$  المحلول يغمر القطب الانتقائي في محلول الأيون المطلوب تعيينه بوجوده قطب مرجع مثل (SCE) ليكونا خلية ثم يقاس جهدها أو  $pH$  لها. ثم يمكن تعيين قيمة  $pM$  للأيون المطلوب تعيينه.

كذلك يمكن ان نستنتج من المعادلة اعلاه إن جهد القطب الانتقائي يتناسب مع الدالة الحامضية ( $pH$ ) لمحلول الأيون المطلوب تعيينه.

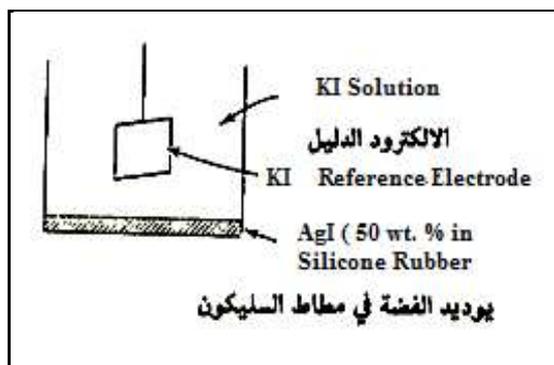
هذا ويتوفر حديثاً عددا لا بأس به من هذه الأقطاب التجريبية التي يمكن الاحتفاظ بها كتلك الخاصة بتقدير  $Ca^{2+}$  أو ( $Mg^{2+}$  و  $Ca^{2+}$ ) وكذلك  $K^+$  و  $NO_3^-$  و  $Cl^-$  و  $Bf_4^-$ .

ملاحظة: إن الأقطاب الزجاجية التي سبق شرحها تتضمن وجود مراكز أنيونية بإمكانها جذب كاتيونات معينة مطابقة لهذه المراكز من نواحي الشحنة الكهربائية والحجم

### 3- أقطاب غشاء مطاط السيلكون- أقطاب الترسيب Silicone Rubber Electrodes

يمتاز هذا النوع من الاقطاب بوجود مواد تحتوي مراكز كاتيونية ملائمة لبعض الأنيونات تصنع منها أغشية لأقطاب انتقائية للأنيونات (Anion- Selective electrodes).

بعض الأملاح الاعضوية الشحيحة الذوبان (مثل  $AgI$ ) ملائمة لهذا الغرض، ولكنها لسوء الحظ ليست قوية من الناحية الفيزيائية، وعليه يجب مزجها مع مادة سائدة. ولقد وجد إن المطاط السيلكوني (Silicon Rubber) يؤدي الغرض، حيث يتم توزيع راسب هاليد الفضة (حجم الدقائق من 5 إلى 10 مايكرومتر) بشكل عالق فيه بطريقة يحصل فيها تماس فيزيائي بين الأثنين. الشكل الاتي يوضح مخططاً لتركيبة القطب.



شكل يوضح قطب ترسيب

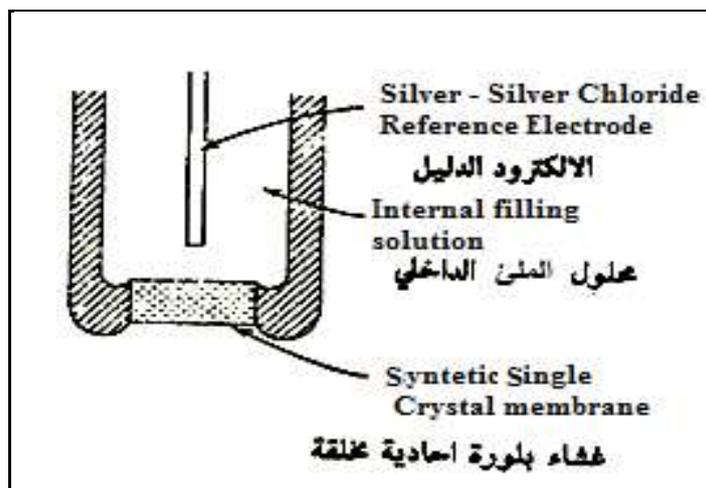
يظهر كل هاليد أفضلية لتبادل أنيونه الخاص الذي يحتويه للمحلول المراد قياسه. ولقد تم صنع عدد من أقطاب الترسيب ذات الانتقائية اتجاه كل من  $Cl^-$ ،  $Br^-$ ،  $I^-$ ،  $SO_4^-$ ،  $PO_4^-$ .

على سبيل المثال فإن استجابة القطب الانتقائي اليودي تكون أكبر بحوالي مائتي مرة من استجابته للبروميدي. كما إن المهم في هذه الأنواع من الأقطاب هي كونها غير حساسة للكاثيونات الموجودة. مثلاً إن محاليل من KI و ZnI و  $BaI_2$  و  $CeI_3$  تعطي استجابة تعتمد على تركيز الأيودايد فقط ولا تعتمد على الأيون الفلزي الغالب عند استخدام قطب اليوديد الانتقائي لقياس تركيزها.

#### 4- أقطاب الحالة الصلبة Solid-State Electrodes

تكون هذه مشابهة في أسسها لأقطاب الترسيب، وكمثال عليها هو قطب الفلوريد الانتقائي الذي يتكون غشاءه من بلورات أحادية معالجة (معجونة) بشكل ملائم بمادة فلوريد اللانثونيوم المطعم بكمية ضئيلة من أملاح اليوربيوم (II) لزيادة الموصلية الكهربائية.

تنشأ الانتقائية في الغشاء عن حركة الأيونات خلال البلورة. وينشأ التوصيل الأيوني خلال ميكانيكية التشوه التي تتحرك فيها الأيونات المنتقلة إلى داخل فراغ (Vacancy) في البناء البلوري. وهكذا يتكون فراغاً جديداً وتنتشر الشحنة عبر البلورة حتى لو كان الأيون المعين يتحرك فقط لمسافة صغيرة. إن مثل هذه الفراغات لن تقبل إلا نوعاً معيناً من الأيونات المنتقلة. نجد في الجدول الآتي أمثلة على أقطاب الحالة الصلبة المتوفرة تجارياً وبعض المعلومات المتعلقة بها، كما في الشكل أو المخطط الآتي



شكل يوضح قطب الحالة الصلبة

الجدول اقطاب الحالة الصلبة التجارية

الايون	مدى التركيز مولاري	pH المفضلة	التداخلات
Br <sup>-</sup>	10 <sup>0</sup> -5 × 10 <sup>-6</sup>	2-12	Max: [S <sup>2-</sup> ] = 10 <sup>-7</sup> M; [I <sup>-</sup> ] = 2 × 10 <sup>-4</sup> [Br <sup>-</sup> ]
Cd <sup>2+</sup>	10 <sup>-1</sup> -10 <sup>-7</sup>	3-7	Max: [Ag <sup>+</sup> ], [Hg <sup>2+</sup> ], [Cu <sup>2+</sup> ] = 10 <sup>-7</sup> M
Cl <sup>-</sup>	10 <sup>0</sup> -5 × 10 <sup>-5</sup>	2-11	Max: [S <sup>2-</sup> ] = 10 <sup>-7</sup> M; traces of Br <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , CN <sup>-</sup> do not interfere
Cu <sup>2+</sup>	10 <sup>0</sup> -10 <sup>-8</sup>	3-7	Max: [S <sup>2-</sup> ], [Ag <sup>+</sup> ], [Hg <sup>2+</sup> ] = 10 <sup>-7</sup> M; high levels of Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Cd <sup>2+</sup> interfere
CN <sup>-</sup>	10 <sup>-2</sup> -10 <sup>-6</sup>	11-13	Max: [S <sup>2-</sup> ] = 10 <sup>-7</sup> M; [I <sup>-</sup> ] = 0.1 [CN <sup>-</sup> ]; [Br <sup>-</sup> ] = 5 × 10 <sup>3</sup> [CN <sup>-</sup> ]; [Cl <sup>-</sup> ] = 10 <sup>6</sup> [CN <sup>-</sup> ]
F <sup>-</sup>	10 <sup>0</sup> -10 <sup>-6</sup>	5-8	Max: [OH <sup>-</sup> ] = 0.1[F <sup>-</sup> ]
I <sup>-</sup>	10 <sup>0</sup> -5 × 10 <sup>-8</sup>	3-12	Max: [S <sup>2-</sup> ] = 10 <sup>-7</sup> M
Pb <sup>2+</sup>	10 <sup>0</sup> -10 <sup>-6</sup>	4-7	Max: [Ag <sup>+</sup> ], [Hg <sup>2+</sup> ], [Cu <sup>2+</sup> ] = 10 <sup>-7</sup> M; high levels of Cd <sup>2+</sup> and Fe <sup>3+</sup> interfere
Ag <sup>+</sup>	10 <sup>0</sup> -10 <sup>-7</sup>	2-9	Max: [Hg <sup>2+</sup> ] = 10 <sup>-7</sup> M
S <sup>2-</sup>	10 <sup>0</sup> -10 <sup>-7</sup>	13-14	Max: [Hg <sup>2+</sup> ] = 10 <sup>-7</sup> M
Na <sup>+</sup>	10 <sup>0</sup> -10 <sup>-6</sup>	9-10	Selectivity constants: Li <sup>+</sup> , 0.002; K <sup>+</sup> , 0.001; Rb <sup>+</sup> , 0.00003; Cs <sup>+</sup> , 0.0015; NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , 0.00003; TI <sup>+</sup> , 0.0002; Ag <sup>+</sup> , 350; H <sup>+</sup> , 100
SCN <sup>-</sup>	10 <sup>0</sup> -5 × 10 <sup>-6</sup>	2-12	Max: [OH <sup>-</sup> ] = [SCN <sup>-</sup> ]; [Br <sup>-</sup> ] = 0.003[SCN <sup>-</sup> ]; [Cl <sup>-</sup> ] = 20[SCN <sup>-</sup> ]; [NH <sub>3</sub> ] = 0.13[SCN <sup>-</sup> ]; [S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ] = 0.01[SCN <sup>-</sup> ]; [CN <sup>-</sup> ] = 0.007[SCN <sup>-</sup> ]; [I <sup>-</sup> ], [S <sup>2-</sup> ] = 10 <sup>-7</sup> M

جدول بين انواع من اقطاب الحالة الصلبة التجارية