جامعة المثنى/ كلية العلوم/ قسم الكيمياء

الكيمياء التحليلية III

للمرحلة الثانية

2018-2017

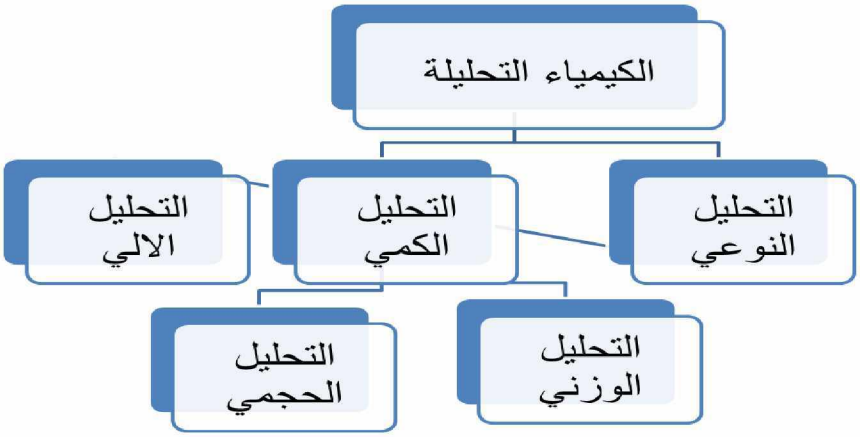
اعداد م.م. حيدر شنشول محمد

التحليل الوزني الكمي

الكيمياء التحليلية Chemistry Analytical

هي فرع من علم الكيمياء يهتم بالتقدير الكمي والنوعي للعناصر او المركبات المكونة للمادة المراد تحليليها.

وينقسم هذا الفرع إلى عدة اقسام يمكن استخدامها وهي كالأتي :



1- التحليل النوعي أو الوصفي Qualitative Analysis : وهو مجموعة العمليات التي يتم فيها الكشف عن تركيب المواد أو المركبات أو العناصر الداخلة في تركيب مادة معينة أو خليط من المواد سواء أكانت في الحالة الصلبة أو محلول في مذيب معين ولا يتعرض هذا التحليل إطلاقًا إلى كميات هذه المكونات .

2- التحليل الكمي Quantitative Analysis : ويبحث في تقدير كميات المكونات أو العناصر الداخلة في تركيب المركب الكيميائي أو الخليط ، ويتبين من هذا أن التحليل النوعي لمادة مجهولة التركيب يسبق عادة التحليل الكمي لها؛ لأنه لا يجوز تقدير مادة معينة تقديرًا كميًا ما لم يتأكد من وجودها وصفيًا.

هنالك نوعين رئيسين للتحليل الكمي وهي :

أ- التحليل الوزني Gravimetric Analysis :-

ويتم التحليل الكمي بالوزن بترسيب المادة وتقديرها كميًا في هيئة عنصر منفرد أو مشتق معين معروف التركيب يفصل عن المحلول بالترسيب أو الطرد المركزي ثم غسله وتجفيفه ووزنه ، فيحسب وزن المادة المراد تقديرها من معرفتنا لوزن الراسب وتركيبه بدقة .

فمثلاً يمكن تعيين نسبة الكلور في ملح الطعام التجاري بإذابة وزن معين من الملح في الماء ثم إضافة زيادة من محلول نترات الفضة إليه فيترسب على شكل كلوريد الفضة ، ثم يرشح الراسب ويغسل ويجفف ثم يوزن لمعرفة كمية الكلور ونسبته في الملح , وتتم عملية الترسيب عن طريق:-

- المرسبات العضوية
- المرسبات اللاعضوية
- الترسيب الكهربائي

ويضم التحليل الوزني الطرق التي يتم فيها تقدير أوزان المواد أو بعض مكوناتها بطريقتين هما:-

أ- **الطريقة المباشرة** Direct method: وفيها يتم تحديد قياسات الأوزان لنواتج العملية التحليلية المعروفة التركيب.

ب- الطريقة غير المباشرة Indirect method : إذ تحدد بواسطتها قياسات الأوزان المفقودة أو الخسارة في الوزن كنتيجة لخاصية العينة للتطاير.

ب- التحليل الحجمي او التحليل بقياس الحجم Volumetric Analysis

تستعمل في هذا التحليل طرق مباشرة و غير مباشرة لتعيين أوزان المواد أو بعض مكوناتها وتشمل هذه الطرق ما يلي بشكل رئيسي :

❖ **طريقة المعايرة الحجمية Titration**

وتتضمن استعمال محاليل ذات تراكيز معلومة وقياس حجوم مثل هذه المحاليل التي تتفاعل كميًا مع محلول المادة المراد تقديرها لحد نقطة معينة تسمى نقطة التكافؤ (Equivalent point) أو نقطة انتهاء التفاعل (End point) التي يمكن الكشف عنها بواسطة استخدام الادلة (Indicators) التي تتضمن تغيرًا حادًا في خواص المحلول كاللون أو العكرة الذي تلحظهما العين المجردة أو تقاس بالطرق الكيميائية الفيزيائية كقياس فرق الجهد أو التوصيل الكهربائي .

ويسمى المحلول المعلوم التركيز بالمحلول القياسي (Standerd solution) وهو المحلول الذي يحتوي حجم معين منه على وزن معلوم من المادة المذابة . أما عملية إضافة المحلول القياسي من السحاحة (Burette) إلى حجم معين من محلول المادة المجهولة التركيز في الدورق المخروطي أو العكس حتى يتم التفاعل فتسمى بعملية المعايرة أو التسحيح (Titration). ومن قوانين التكافؤ الكيميائي وتحديد حجم المحلول القياسي المستعمل في المعايرة نستطيع أن نعين وزن المادة المجهولة أو النسب الوزنية لما فيها من مكونات سواء كانت بطرق مباشرة او غير مباشرة.

❖ التحليل الغازي Gas Analysis

وتقاس بهذه الطريقة كمية الغازات المستهلكة أو الناتجة وفيه تقدر المادة بتقدير حجم الغاز الذي قد يكون هو المادة المراد تقديرها أو ناتجًا عن تفاعل تلك المادة مع مواد أخرى بحيث تعطي غازًا يمكن تقديره.

على الرغم من دقة النتائج التي يمكن الحصول عليها عند استعمالها لكنها بطيئة وتستغرق وقتًا طويلاً لإتمام التحليل، قد يتجاوز الإنتظار للحصول على نتائجها عدة ساعات أو أيام، وهو ما لا يتفق والحاجة العملية خاصة في السيطرة الكيميائية على العمليات الصناعية لتوجيه التفاعلات إلى الوجهة الصحيحة للحصول على نتائج ذات مواصفات عالية الجودة فلهذا تفضل طرق التحليل الحجمي على الوزني بسبب قلة وبساطة متطلباتها من حيث الاجهزة والمواد والمهارة المختبرية .

التحليل الآلي Instrumental Analysis :

تقدر المادة بقياس بعض من خواصها الفيزيائية أو الكيميائية مثل الكثافة واللون ومعامل الإنكسار والتوصيلة الكهربائية والتغيرات الحرارية والكهربائية .....الخ. ولهذه الطريقة من التحليل مزايا ممتازة مثل :

1- سرعة في انجاز التحاليل

2- دقة عالية في النتائج

3- اكثر اقتصادية

طرق التحليل الكمي الوزني Quantitative Gravimetric methods :-

هي طرق التحليل الكمي التي تعزل فيها مادة معلومة التركيب الكيميائي بصورة نقية تامة وتوزن في ميزان تحليلي حساس . وهي الطرق القياسية المعول عليها في تعيين الاوزان الذرية للعناصر الكيميائية والاوزان الجزيئية للمركبات الكيميائية ,وتمتاز هذه الطرق بكونها أكثر دقة بحوالي 0.01-0.02 % واسهل واسرع من الطرق التحليلية الاخرى . ولهذه هناك عدة طرق تستخدم في التحليل الوزني:-

1- طريقة الانحلال والتطاير:- **Volatilization Methods**

أ – انحلال المواد الصلبة في درجات الحرارة العالية :

ان أبسط طرق التحليل الوزني تعتمد على انحلال مادة صلبة بالحرارة لتعطي مادة صلبة أخرى .

$$CaCO_{3(s)} \longrightarrow CaO_{(s)} + CO_{2(g)} \qquad 900c$$

ويمكن أجراء التعيين المباشر وذلك بوزن المادة المتبقية بعد الازالة التامة لثاني اوكسيد الكاربون .ومن الفرق في الوزن قبل وبعد التطاير يمكن حساب قيمة مكون معين من مكونات المادة الصلبة المراد تقديرها.

ب – امتصاص النواتج الغازية :

تعتمد هذه الطريقة بالاساس على امتصاص الغازات الناتجة عن تحلل مادة كيميائية بمادة ذات امتصاصية نوعية(Specific absorbent) ومن ثم وزنها بميزان حساس. فمثلا" لدينا خليط من بخار الماء H_2O ,وثنائي أوكسيد الكاربون CO_2 .

انبوب مجفف وموزون يحتوي على مادة مجففة $Mg(ClO_4)$

1- $H_2O + CO_2 \longrightarrow$

2- طريقة العزل Isolation Method:-

تعزل في هذه الحالة كميا مكونة معينة من المادة المحللة في حالة حرة ونقية وتوزن في الميزان الحساس وتستعمل هذه الطريقة في تعيين العناصر في السبائك (هي مجموعة من العناصر تتحد مع بعضها البعض بنسب وزنية ثابتة لتعطي مركبات للعناصر تختلف في صفاتها عن صفات العناصر الحرة), تستعمل هذه الطريقة في تعيين الذهب والنحاس كميا في سبائكها , اذ يتم اذابة السبيكة في الماء الملكي ويتم عزل الذهب عن طريق اختزال ايوناته بواسطة مادة مختزلة مثل بيروكسيد الهيدروجين الذي لايوثر على ايونات النحاس وبالتالي نحصل على الذهب بحالته النقية,حيث الذهب المنفصل يرشح ويغسل بمحلول مخفف من حامض الهيدروكلوريك لازالة المواد

الشائبة ,ثم يوضع مع ورقة الترشيح في بودقة خزفية نظيفة ذات وزن ثابت وتجفف وتحرق وتحمص لازالة الواد الشائبة المتطايرة وتوزن بعد التبريد.

اما المحلول المتبقي أي المحلول الراشح المتبقي والذي يحتوي على ايونات النحاس فيمكن ترسيبه من خلال امرار تيار كهربائي ثابت ليترسب فلز النحاس كميا" على قطب الكاثود الموزون سابقا" , ومن الفرق في الوزن قبل وبعد التحليل نحصل على وزن فلز النحاس .وتدعى هذه الطريقة بطريقة التحليل الوزني الكهربائي.

3- طريقة الترسيب (Precipitation method)

وتتضمن تكوين الراسب فمثلا" لتعيين ايون الكبريتات لمادة ما. يذاب وزن معين من تلك المادة في الماء وتحمض بحامض HNO_3 ويضاف اليها نترات الباريوم حيث يتكون راسب من كبريتات الباريوم .

يفصل الراسب بالترشيح ثم يغسل بالماء المقطر ومن ثم يجفف ويحرق ويوزن ثم تحسب منه النسبة المئوية للكبريتات في ال النظرية نموذج المحلل , هذه الطرق تحتاج الى وقت لذلك اصبحت من الطرق الاخيرة التي يلجى اليها المحللون ولكن يجب ان يتعلمها الكيميائي بسبب ان الاسس النظرية لها مهمة كالفصل والتبلور والتجفيف .

يتطلب التحليل الوزني الترسيبي سلسلة كاملة من العمليات الكيميائية لغرض الحصول على الراسب كميا" وبنقاوة عالية جدا" .

خطوات التحليل الوزني:-

1- الطحن :-

2- التجفيف:-

3- اذابة العينة (Sample dissolution) :-

4- ضبط ظروف التحليل:-

5- الترسيب:-

6- هضم الراسب:-

7- عملية الترشيح:-

8- الغسيل:-

9- التجفيف:-

10- الحرق :-

11- الوزن:-

12- الحسابات .

كيمياء تحليلية

الصفات التي يجب توفرها في الرواسب المستعملة في التحليل الوزني :-

(Properties of precipitates used in gravimetric analysis)

1- التركيب الكيميائي:-
2- الذوبانية:-
3- التكوين البلوري :-
4- النقاوة:-
5- الوزن الجزيئي :-

القواعد الاساسية لترسيب وترشيح الرواسب :-

(Rules of precipitation and filtration of precipitation principle)

1- يجب ان يجري الترسيب من محلول مخفف تحدد درجة تخفيفه بذوبانية الراسب ,لان ذلك يبطئ تكون الراسب , ويعرقل الترسيب المشترك لايونات أخرى موجودة في المحلول , وبالتالي يتم الحصول على راسب ذو نقاوة عالية.
2- يجب ان يضاف العامل المرسب ببطئ الى المحلول مع التحريك بأستخدام المحرك الزجاجي لدرجة كافية وبثبات, وهذا بدوره يؤدي الى نمو بلورات الراسب , ويقلل من درجة فوق الاشباع , وبالتالي يقلل من ادمصاص الراسب المتكون لايونات أخرى.
3- يجب أن يتم الترسيب من المحاليل الساخنة ,لان التسخين يقلل من عملية تشكل الراسب , ويؤدي الى الحصول على بلورات من الراسب كبيرة الحجم.
4- ترسيب المواد التي تكون بسهولة معلقات غروية بأضافة الالكتروليتات مثل املاح الامونيوم أو الجيلاتين للتأكد من حصول عملية التخثر للرواسب.
5- هضم الراسب, وهي عملية ترك الراسب لفترة بهدوء مع المحلول الاصلي الذي رسب منه تحت تأثير ظروف حرارية معينة لفترة من الزمن تتراوح من (24-1) ساعة أو في درجة حرارة الغرفة. وتؤدي هذه العملية الى تحويل البلورات الدقيقة الى بلورات أكبر مما يساعد على عملية الترشيح,والتقليل الى حد كبير من التلوث بالترسيب المشترك.
6- يجب أن يغسل الراسب حالا بعد الترشيح بكميات قليلة من محلول الغسيل الذي يحتوي على تراكيز ملائمة من مادة الكتروليتية متطايرة مثل حامض الهيدروكلوريك او كلوريد الامونيوم او نترات الامونيوم وذلك للمواد ذات الطبيعة الغروية أو غسل الراسب بالعامل المرسب, وايضا يزال أي مكون غير متطاير من محلول الغسل بأستخدام محلول غسل اخر لايؤثر على الراسب المغسول .

للتأكد من تمام عملية الترسيب نضيف بضع قطرات من محلول العامل المرسب الى المحلول الحاوي على الراسب ,اذا لوحظ عدم تعكر المحلول ,فهذا يدل على اكتمال عملية الترسيب وتكوين الراسب المطلوب.