

جامعة بغداد

كلية التربية للعلوم الصرفة - ابن الهيثم  
التحليل الكيميائي الألي

قسم الكيمياء  
المرحلة الرابعة

أ.م. د. علي خليل محمود    أ.م. د. سمية محمد عباس    أ.م. د. خالد وليد صالح  
م. د. همسة منعم ياسين    م. د. مها عبدالستار محمد

مفردات المنهج الدراسي النظري

**اولاً: الكيمياء التحليلية ومفهوم التحليل الكيميائي الألي**

الكيمياء التحليلية

مميزات طرائق التحليل الكيميائي الالي  
اهم الخواص الفيزيائية المعتمدة لاغراض التحليل بالطرائق الالية  
العوامل التي تحدد اختيار طريقة التحليل الالي

**ثانياً: الإشعاع الكهرومغناطيسي وتأثره مع المادة**

طبيعة الإشعاع الكهرومغناطيسي

الخصائص الموجية

١- الطول الموجي (  $\lambda$  )

٢- التردد (  $\nu$  )

٣- العدد الموجي (  $\nu^-$  )

٤- 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

اجهزة قياس معامل الانكسار- مقياس ابي للانكسار

استقطاب الضوء والفعالية البصرية

تصنيف المواد والمحاليل اعتمادا على سلوكها اتجاه الضوء المستقطب

الدوران النوعي

الدوران الجزيئي  
المقطاب  
اجزاء المقطاب اليدوي  
تطبيقات أو استخدامات قياس الاستقطاب  
اولاً: التحليل النوعي أو الوصفي  
ثانياً: التحليل الكمي  
امتصاص الاشعاع  
طيف الامتصاص  
١- الامتصاص الذري  
٢- 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 الاشعاع الكهرومغناطيسي

اهمية المحاليل الملونة  
القياس الامتصاصي  
القياس اللوني  
القياس الطيفي  
القياس الضوئي  
القوانين الكمية للامتصاص  
بقانون بيير- لمبرت  
الامتصاصية المولية  
الامتصاصية النوعية  
الامتصاص (A)  
النفذية (T)  
تطبيقات قانون بيير- لامبرت  
تطبيق قانون بيير- لمبرت على الانظمة 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)  
محلول البلانك (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

- ١- مصباح الهيدروجين
- ٢- مصباح الديتريوم
- المصادر المولدة لاشعاع المرئية
- ١- مصباح خويط التنكستن
- ٢- مصباح الزينون
- مصدر قوس الكاربون
- المصادر المولدة لاشعاع ماتحت الحمراء

- ١- متوهج نيرنست
  - ٢- مصدر كلوبر
  - ٣- المصادر السلكية المتوهجة
- مسيطرات الطول الموجي

- ١- المرشحات
  - ٢- موحداث اللون
- مرشحات الامتصاص  
مرشحات التداخل  
موحدات اللون

- الموشور
- ١- موشور كورنو
  - ٢- موشور ليترو

المحز

المحز النفاذ

المحز الانعكاسيالتعبير عن قدرة المحز على الفصل

حاويات (خلايا) النموذج

- اولاً: مكشافات مافوق البنفسجية والمرئية  
(١) الانابيب الضوئية

(٢) الانابيب المضاعفة الضوئية

### (٣) الخلية الضوئية الفولتائية أو خلية الطبقة الحاجزة

مكشافات ماتحت الحمراء

أولاً: المكشافات المستخدمة في منطقة ماتحت الحمراء القريبة

(١) مكشافات المرئية وما فوق البنفسجية

(٢) خلايا الموصلات- الضوئية

(٣) خلية كبريتيد الرصاص للتوصيل الضوئي

مكشافات ماتحت الحمراء الوسطية والبعيدة (المكشافات الحرارية)

(١) مكشاف المزدوج الحراري

(٢) البولوميتر (مقياس الطاقة الحرارية الاشعاعية)

(٣) مكشاف كولي (مكشاف الحرارة الغازي)

(٤) المكشاف الكهربائي الحراري

قاريء (أو مسجل) اشارة المكشاف

انواع اجهزة القياس اللوني والطيفي النموذجية

١- بنظام الحزمة المنفردة

٢- بنظام الحزمة المزدوجة

اجهزة القياس اللوني الضوئية

(١) اجهزة القياس اللوني ذات الحزمة المنفردة

(٢) اجهزة القياس اللوني الضوئية ذات الحزمة المزدوجة

اجهزة القياس الطيفي

١- اجهزة القياس الطيفي ذات الحزمة المنفردة

٢- اجهزة القياس الطيفي ذات الحزمة المزدوجة.

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

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

وماتحت الحمراء

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

١- المنطقة المرئية

٢- مناطق مافوق بنفسجية

الفصائل الماصة للإشعاع

أنواع من الانتقالات الالكترونية

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

١- انتقالات  $\sigma-\sigma^*$

٢- انتقالات  $n-\sigma^*$

٣- انتقالات  $n-\pi^*, \pi-\pi^*$

أ. تأثيرات المذيب

ب - تأثير وجود مجاميع كروموفورية متقارنة

تأثير وجود مجاميع الأوكزكروم

ثانياً: الفصائل الحاوية على الكترولونات f,d

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

(٢) 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:

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

(٢) دراسة الأيونات المعقدة طيفياً:

أ. طريقة النسبة المولية:

ب. طريقة التغيرات المستمرة:

(٣) تعيين ثوابت التفكك للدلائل

(٤) التسحيحات الفوتومترية (تسحيحات القياسات الضوئية)

منحنى التسحيح الفوتومتري

تكون أنواع التسحيحات الفوتومترية

١- تسحيحات فوتومترية بوجود دليل

٢- 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

(١) مقياس التعكير

(٢) مقياس الاستطارة تطبيقات طرائق الاستطارة والتعكير:

١- معرفة نقاوة الماء بتعيين كمية الكلوريد (على هيئة كلوريد الفضة) والكبريتات (على هيئة

كبريتات الباريوم).

٢- تعيين تراكيز عدد كبير من الأيونات الأخرى في المحاليل باستخدام كاشف مرسب مناسب

٣- استخدمت قياسات التعكيرية لغرض تعيين نقطة النهاية في بعض تسحيحات الترسيب

بطريقة مشابهة للتسحيح الضوئي

٤- استخدمت طرائق الاستطارة بشكل عام لقياس نقاوة الهواء

٥- تستخدم طرائق الاستطارة لتقدير معدل الأوزان الجزيئية للبوليمرات

٦- 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:

١- المنطقة القريبة

٢- المنطقة الوسطية

٣- 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

١- للغازات:

٢- للسوائل والمواد الصلبة

انواع الاهتزازات الجزيئية

١- الاهتزازات الامتطاطية

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

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

• متماثلة

• غير متماثلة

٢- الاهتزازات الانحنائية او التشويهية

١- تقع ضمن مستوى التوازن : وتكون على نوعين

أ- الاهتزازات الانحنائية المقصية

ب- الاهتزازات الانحنائية التارجحية

٢- تقع خارج مستوى التوازن

أ- الاهتزازات الانحنائية الالتوائية

ب- الاهتزازات الانحنائية الارتجاجية

اجهزة القياس الطيفي في المنطقة ما تحت الحمراء

تقنيات التعامل مع النموذج

١- النماذج الغازية

٢- المحاليل والسوائل النقية

٣- المواد الصلبة: وتوجد ثلاث طرائق لفحصه

أ- طريقة عمل المسحوق او العجينة

- ب- طريقة قرص بروميد البوتاسيوم KBr  
ج- طريقة الأفلام الصلبة:  
الاستخدامات التحليلية لمطيافية ماتحت الحمراء  
التحليل النوعي  
١- منطقة المجاميع الفعالة  
٢- منطقة طبع الأصابع  
التحليل الكمي  
١- طريقة خط الأساس  
٢- طريقة خلية حاضرة - خلية غائبة

### ثامناً: المطيافية الذرية

- الامتصاص 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  
١- مصادر الإشعاع المستعملة في مطياف الامتصاص الذري  
أ- مصباح متوهج التفريغ الكهربائي ذو المهبط المجوف  
ب- مصابيح التفريغ الغازية  
٢- المواقف والمرذات  
أ- المرذاذ اللهبى ذو الاستهلاك الكلي  
ب- المرذاذ اللهبى ذو الخلط الجاهز  
١- المرذات عديمة اللهب  
أ. المرذاذ اللهبى ذو الاستهلاك الكلي  
ب. المرذاذ اللهبى ذو الخلط الجاهز  
٢- المذريات عديمة اللهب  
١. موحدات اللون  
٢. 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

- ١- الإثارة بالتفريغ الكهربائي في الغازات
  - ٢- الإثارة باللهب
  - ٣- الإثارة باستعمال القوس الكهربائي للتيار المستمر
  - ٤- الإثارة بالقوس الكهربائي للتيار المتناوب
  - ٥- الإثارة بالشرارة للتيار المتناوب
  - ٦- الإثارة بواسطة الليزر
- تحضير الأقطاب وعينات الإثارة  
مميزات الخطوط الطيفية  
التحليل الكمي بواسطة طيف الانبعاث  
رسم طيف الانبعاث  
تحضير لوح التصوير الفوتوغرافي  
المقياس الضوئي للانبعاث باللهب  
أهم العوامل المؤثرة على طيف الانبعاث  
أ. تأثير المذيب على شدة الانبعاث  
ب. تأثير الامتصاص الذاتي  
ج. تأثير التأين  
د. تداخل الأيونات السالبة

### عاشراً: طرق التحليل الحرارية

- التحولات التي ترافق عمليات التسخين ومعدل التسخين  
تصنيف التحولات التي ترافق عملية تسخين المادة
- ١- تحولات فيزيائية
  - ٢- تحولات كيميائية
- ١- التسخين المتحارر
  - ٢- التسخين غير المتحارر
- معدل التسخين أو التبريد  
القياس الوزني الحراري (TG)  
تطبيقات القياسات الحرارية الوزنية في الكيمياء التحليلية  
أولاً: تجفيف الرواسب الوزنية
- ١- اوكزالات الكالسيوم
  - ٢- كرومات الفضة
  - ٣- كرومات الزنبيقوز



- ٤- 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 باوليك المسمى الدريفاتوغراف  
القياس الوزني الحراري الاشتقاقي (DTG)  
فوائد نظرية وتطبيقية للقياس الوزني الحراري الاشتقاقي  
العلاقة بين منحنيات DTG و TGA لمزيج من كربونات المغنيسيوم والكالسيوم.  
التحليل الحراري التفاضلي DTA  
التغيرات التي تطرأ على درجة حرارة النموذج  
١- التغيرات الانتالبية الماصة للحرارة  
٢- التغيرات الباعثة للحرارة  
منحنى التحليل الحراري التفاضلي (DTA Curve)  
جهاز التحليل الحراري التفاضلي  
التطبيقات التحليلية  
استخدام التحليل الحراري التفاضلي DTA في التحليل النوعي  
١. المركبات العضوية  
٢. المركبات اللاعضوية  
٣. البوليمرات  
القياس المسعري المسحي التفاضلي (DSC)  
التسخين الحراري (TT)  
منحنى التسخين الحراري  
جهاز التسخين الحراري  
المكونات الأساسية لجهاز التسخين الحراري  
١- نظام إضافة السحاح  
٢- خلية التسخين الأديباتية (عازلة الحرارة)  
٣- وسيلة قياس درجة الحرارة  
٤- نظام التسجيل  
الأسس النظرية للتسخين الحراري  
الفرق بين بين التسخين الجهدى والتسخين الحراري  
تطبيقات التسخينات الحرارية  
امثلة على التسخينات الحرارية  
١- تسخين حامض قاعدة  
٢- التسخينات التعقيدية (تكوين المعقدات)

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

- الخلية الكهروكيميائية
- انواع الخلايا الكهروكيميائية
- ١- الخلايا الكلفانية
- ٢- الخلايا الالكتروليتيية
- ملتقيات السوائل
- الجسر الملحي
- الغشاء المسامي
- بعض انصاف الخلايا النموذجية
- ١- فلز- أيون الفلز
- ٢- قطب خامل في اتصال مع أيونات عنصر آخر في حالات تأكسد مختلفة
- ٣- غاز- أيون
- ٤- فلز مغطى بطبقة صلبة من ملح غير الذائب في أيوناته السالبة
- ٥- ملغم- أيون
- ٦- فلز- أيون معقد
- قياس الجهود النسبية لأنصاف الخلايا (قياس جهود الأقطاب)
- اصطلاحات الإشارات والتمثيل التقليدي للخلايا
- الامثلة
- 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
- (١) قطب الكالوميل
- (٢) قطب الفضة- كلوريد الفضة
- (٣) قطب الهيدروجين القياسي (SHE)
- خلية ويستون القياسية
- حساب ثابت التوازن
- طرائق التحليل الكهروكيميائية
- ١. القياسات الجهدية (المجهادية)
- ٢. الترسيب الكهروكيميائي والقياس الكولومي
- ٣. القياسات الفولتية والبولاروغرافيا ومعايرات القياس الأمبييري
- ٤. قياسات التوصيل (التوصيلية)
- امثلة محلولة

## اثنا عشر: القياسات الجهدية

القطب المرجعي

القطب الدليل

المجهاد

الاستخدامات التحليلية الشائعة للقياسات الجهدية

١. القياسات المباشرة لتركيز الأصناف

٢. التسحيحات الجهدية

استخدامات التسحيحات الجهدية

أ. التسحيحات الحامضية- القاعدية

ب. التسحيحات الترسيبية

ت. تسحيحات تكوين المعقدات

ث. تسحيحات التأكسد- الاختزال

٣- قياسات أل PH (الدالة الحامضية)

مقياس الدالة الحامضية او الاس الهيدروجيني

معايرة جهاز الدالة الحامضية pH

أقطاب الانتقاء الأيوني

اصناف أقطاب الانتقاء الأيوني

١- الأقطاب الزجاجية

٢- الأقطاب ذات الأغشية السائلة

٣- أقطاب غشاء مطاط السيلكون- أقطاب الترسيب

١- أقطاب الحالة الصلبة

## ثلاثة عشر: الفولتامترية- البولاروغرافيا والمعايير الأمبيرومترية

الفولتامترية والبولاروغرافيا

الفولتامترية

البولاروغرافي

الاستقطاب وتيار الانتشار

تيار الهجرة

الموجة الولاكروغرافية

تيار الفضالة أو التيار المتخلف

ذروة التيار

الأهمية التحليلية للموجة البولاروغرافية

١. التحليل الوصفي (النوعي)

٢. التحليل الكمي ومعادلة الكوفيتش

معادلة الكوفيتش

حساب قيمة تيار الانتشار (Idif)

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  
 البولاروجراف  
 أهم النواحي العملية الخاصة بالتحليل البولاروجرافي  
 المعايير الأمبيرومترية  
 جهاز المعايرة الأمبيرومترية  
 بعض النواحي العملية في عملية المعايرة  
 تطبيقات المعايير الأمبيرومترية  
 منحنيات المعايير 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

### أربعة عشر: قياسات التوصيل الكهربائي

- استخدمت قياسات التوصيل الكهربائي  
 التوصيل الألكتروليتي  
 التوصيل المكافئ  
 علاقة التوصيل المكافئ بالتركيز  
 علاقة التوصيل المكافئ بالجذر التربيعي للتركيز  
 لحمض الهيدروكلوريك  
 أمثلة  
 أجهزة قياس التوصيل الكهربائي  
 ١- قنطرة المقاومة (قنطرة ويتستون)  
 ٢- خلية التوصيل  
 أوساط قياس التوصيل  
 ماء قياس التوصيلية  
 تطبيقات قياسات التوصيل  
 ١- منحنى التوصيل- تركيز الألكتروليت  
 ٢- معايير التوصيل  
 3- معايير التعادل  
 أ- معايرة الحوامض القوية  
 معايرة محلول لحمض 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 لحامض الهيدروكلوريك
- د - معايرة مزيج حامضين مختلفين في درجة التفكك
- ٢- معايرات الترسيب
- معايرة محلول كلوريد الصوديوم بنترات الفضة
- امثلة

### مفردات المنهج الدراسي العملي

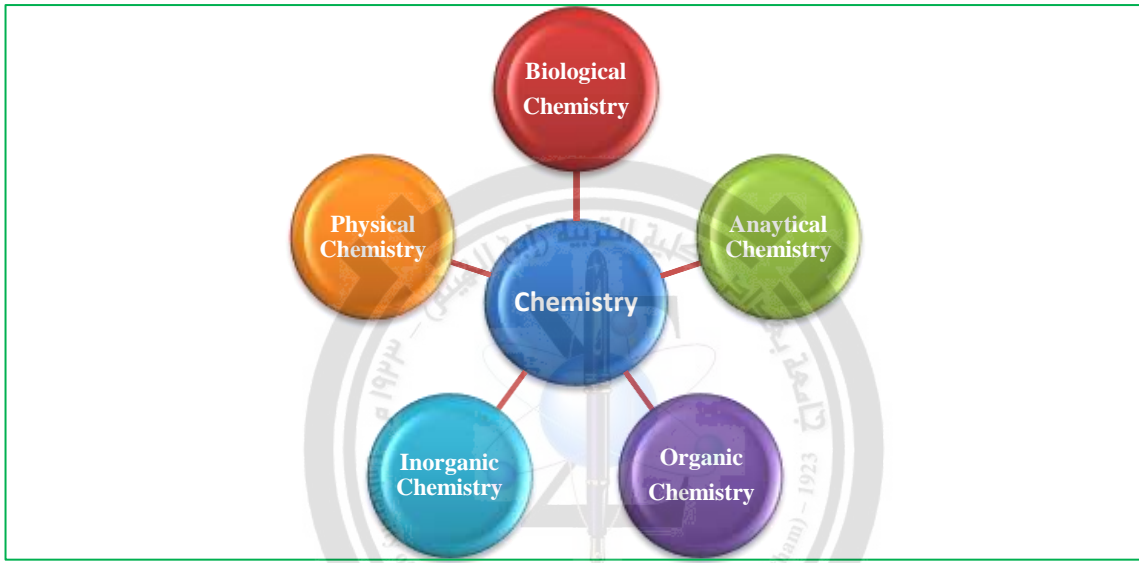
- ١- التحليل الالي مقدمة تعريفية عن مختبر التحليل الالي والاجهزة المستخدمة في المختبر
- ٢- طرائق التعبير عن التراكيز
- ٣- تحضير المحاليل القياسية
- ٤- معامل الانكسار ايجاد تركيز محلول الايثانول باستخدام قياسات معامل الانكسار
- ٥- الانكسار النوعي والمولي ايجاد الانكسار النوعي والمولي لمحلول البيوتانول
- ٦- الاستقطاب ايجاد تركيز محلول سكري بواسطة الاستقطاب
- ٧- الدوران النوعي ايجاد ثابت الدوران النوعي للسكروز
- ٨- القياس الطيفي و ايضاح قانون لامبرت بير
- ٩- التحليل الكمي لبرمنكنات البوتاسيوم في المنطقة المرئية
- ١٠- التحليل النوعي ورسم طيف محلول برمنكنات البوتاسيوم في المنطقة المرئية
- ١١- تقدير تركيز ايونات الحديدك طيفياً
- ١٢- دراسة الايونات المعقدة طيفياً
- ١٣- ايجاد نسبة العنصر الى الليكاند او الكاشف بطريقة النسب المولية
- ١٤- دراسة الايونات المعقدة طيفياً
- ١٥- ايجاد نسبة العنصر الى الليكاند او الكاشف بطريقة التغيرات المستمرة
- ١٦- ايجاد تركيز مزيج من حامضي الهايدروكلوريك والفسفوريك بواسطة التسحيح الجهدى
- ١٧- ايجاد تركيز حامض الهايدروكلوريك باستخدام القياسات التوصيلية
- ١٨- ايجاد تركيز محلول مزيج من حامضي الهايدروكلوريك والخليك باستخدام التسحيح التوصيلي
- ١٩- ايجاد تركيز ايوني النحاس والرصاص في مزيج لهما بالترسيب الكهربائي
- ٢٠- تقدير سعة البفر
- ٢١- تقدير تركيز محلول كبريتات البوتاسيوم باستخدام قياسات التعكيرية
- ٢٢- تعيين تركيز ايوني الكوبلت والكروم في مزيج لهما كميأ
- ٢٣- تقدير تركيز محلول كبريتات البوتاسيوم باستخدام طريقة الاستطارة

## Chapter One

### (The Analytical Chemistry and Concept of the Instrumental Chemical Analysis)

الفصل الأول (الكيمياء التحليلية ومفهوم التحليل الكيميائي الآلي)

**علم الكيمياء Chemistry Science:** هو العلم الذي يهتم بدراسة المواد وخواصها والتغيرات التي تطرأ عليها فتحولها إلى مواد أخرى إضافة إلى معرفة الأسس التي تفسر تكوينها.



**الكيمياء التحليلية Analytical Chemistry:** هي إحدى فروع علم الكيمياء والذي يعنى بالتشخيص الكمي والنوعي للمادة بما يتضمنه التشخيص من مفهوم واسع. تقسم طرائق التحليل الكيميائي الكمي الى مجموعتين :-

#### 1. Classical Methods of Analysis

طرائق التحليل الكلاسيكية (التقليدية)

#### 2. Instrumental Methods of Chemical Analysis. طرائق التحليل

الكيميائي الآلي

#### 1. Classical Methods of Analysis

طرائق التحليل الكلاسيكية (التقليدية)

وهي الطرائق التي تتضمن تقنيتي التحليل الحجمي والوزني وتعتمد على الصفات الكيميائية للمواد المحللة وتفاعلاتها احساب تركيز العنصر أو المركب المطلوب وقد خدمت التطور العلمي حتى عام 1940.

## 2. Instrumental Methods of Chemical Analysis.

### طرائق التحليل الكيميائي الآلي

هي طرائق تحليلية حديثة تعتمد على الخواص الفيزيائية للمادة تستخدم فيها أجهزة خاصة بالقياسات الفيزيائية مثل المنظار الطيفي (Spectroscope) وإن التطور السريع في علم الألكترونيات (Electronics) قد ساهم كثيرا في بروز وتطور الطرائق التحليلية المستندة على الخواص الفيزيائية للمواد.

أسباب التحول من طرائق التحليل التقليدي إلى طرائق التحليل الآلي:

1. النمو الصناعي السريع.
2. الحاجة الملحة للسيطرة على المنتجات المصنعة.
3. قلة الكيميائيين المهرة الذين يجيدون استخدام الطرائق التقليدية التي تتطلب درجة عالية من المهارة في مختلف النواحي الكيميائية.
4. حاجة الطرائق التقليدية إلى عدد أكبر من الأشخاص والوقت الأكثر.

### مميزات طرائق التحليل الآلي عن الطرائق التقليدية:

1. أكثر حساسية من الطرائق التقليدية غالبا وليس دائما حيث يمكننا تعيين تراكيز تصل إلى أجزاء في المليون PPM والبليون PPb .
2. أكثر انتقائية ونوعية .
3. أغلب الطرائق الآلية غير تحطيمية أي تستخدم في الحالات التي لا تتطلب اتلاف الأنموذج أو تشويبه كما في حالات فحص الأعمال الفنية الحقيقية والآثار والتحف القديمة .
4. سريعة في الحصول عن النتائج وبوقت قصير وجهد بشري أقل .

إن ماورد أعلاه من مميزات لطرائق التحليل الآلي والتقدم السريع الحاصل فيها لا يفقد الطرائق التقليدية أهميتها لسبب منها:

1. عدم اعتماد نتائج بعض طرائق التحليل الآلية مالم تجر معايرتها بالنسبة لمواد معينة- بالطرائق التقليدية.
2. تعيين المكونات بالطرائق الآلية يسبقه في معظم الأحيان عمليات وزن أو تسحيح أو فصل تقليدية، وبذا يمكن القول أن التحليل بالطرائق التقليدية والآلية يكمل أحدهما الآخر ويستخدم كلاهما في عمليات التحليل تبعاً لمتطلباته.

جدول بين اهم طرائق التحليل الآلي والخاصية الفيزيائية التي تعتمدھا

الخاصية الفيزيائية المقاسة	الطرائق التحليلية المستندة على قياس الخاصية البصري
الخصائص البصرية للمواد وفعل الاشعاع على المادة	
أ- امتصاص الاشعاع	مطيافية (الاشعة السينية وفوق البنفسجية والمرئية وتحت الحمراء), القياس اللوني , مطيافية الامتصاص الذري , مطيافية الرنين النووي المغناطيسي , مطيافية الرنين البرمي الالكتروني
ب- انبعاث الاشعاع	مطيافية انبعاث (الاشعة السينية وفوق البنفسجية والمرئية والالكترن والاوكر), القياس الضوئي للهب , تآلق (الاشعة السينية وفوق البنفسجية والمرئية ) والطرائق الكيميائية الاشعاعية
ت - تبعثر (تشتت) الاشعاع	قياس التعكيرية , قياس الاستطارة ومطيافية رامان
ث- انكسار الاشعاع	قياس الانكسار وقياس التداخل
ج- حيود الاشعاع	طريقة الاشعة السينية وطريقة الحيود الالكتروني
ح- دوران الاشعاع	قياس الاستقطابية وتشتت الدوران البصري

الخصائص الكهربائية	
أ - الجهد الكهربائي	القياس الجهدية (المجهدية) والترسيب الكهربائي
ب- التوصيل الكهربائي	القياس التوصيلي
ت - التيار الكهربائي	تسحيحات القياسات الامبيرية والبلاروكرافي
ث - كمية الكهربائية	الكولومترية

خصائص فيزيائية اخرى	
أ- خصائص حرارية	طريقة التوصيل الحراري , طريقة التحليل الوزني الحراري وطريقة الانتالبي
ب-نسبة الكتلة الى الشحنة	مطيافية الكتلة
ت - الوزن	التحليل الوزني
ث - الحجم	التحليل الحجمي

قد يتطلب استخدام أكثر من تقنية عند الفصل والتنقية وهي

الترسيب والتقطير والاستخلاص والتبادل الأيوني والتبلور الجزيئي والترسيب الانتقائي والكروماتوغرافيا بأنواعها .



هنالك عدة عوامل تحدد اختيار طرائق التحليل الآلي وهي :-

1. طبيعة مكونات العينة قيد التحليل.
2. حدود ودقة النتائج المطلوبة.
3. التركيز المتوقع للمادة إذا كان الهدف من عملية التحليل إيجاد التركيز.
4. وفرة عينة التحليل وندرة مصدرها.
5. عدد العينات والوقت المتاح للتحليل .

بالإضافة الى ذلك يجب أن يكون المحلل على من المعرفة بالأسس النظرية الخاصة بالتحليل والطرائق الملائمة لتحليل العناصر والمركبات وإمكانية استخدامها للتحليل النوعي والكمي او كليهما. والجدول (1-2) فيه إيجاز للطرائق التحليلية وصلاحيه استخدامها.

**جدول(1-2): أهم الطرائق التحليلية وصلاحيه استخدامها**

تحليل كمي		تحليل نوعي		الطريقة التحليلية
العناصر	المركبات	العناصر	المركبات	
نعم	كلا	نعم	كلا	امتصاص ما فوق البنفسجية والمرئية
نعم	كلا	نعم	كلا	امتصاص ما تحت الحمراء
كلا	نعم	كلا	كلا	مطيافية الامتصاص الذري
نعم	كلا	نعم	كلا	الرنين النووي المغناطيسي
كلا	نعم	كلا	نعم	القياس الضوئي للهب
كلا	نعم	كلا	نعم	امتصاص الاشعة السينية
نعم	كلا	نعم	كلا	تشنتت الاشعة السينية
كلا	نعم	كلا	نعم	تألق الاشعة السينية
نعم	نعم	نعم	نعم	الطرائق الكهربائية
نعم	كلا	نعم	كلا	تألق ما فوق البنفسجية
نعم	كلا	نعم	كلا	التحليل الحراري
نعم	كلا	نعم	كلا	الكرماتوغرافيا الغازية والسائلة
كلا	نعم	كلا	نعم	مطيافية الانبعاث
نعم	نعم	نعم	نعم	طيف الكتلة
نعم	نعم	كلا	كلا	التحليل الوزني والتحليل الحجمي

## Electromagnetic Radiation and Its Interaction with Matter

### الفصل الثاني: الإشعاع الكهرومغناطيسي وتأثره مع المادة

#### طبيعة الإشعاع الكهرومغناطيسي

### Nature of Electromagnetic Radiation

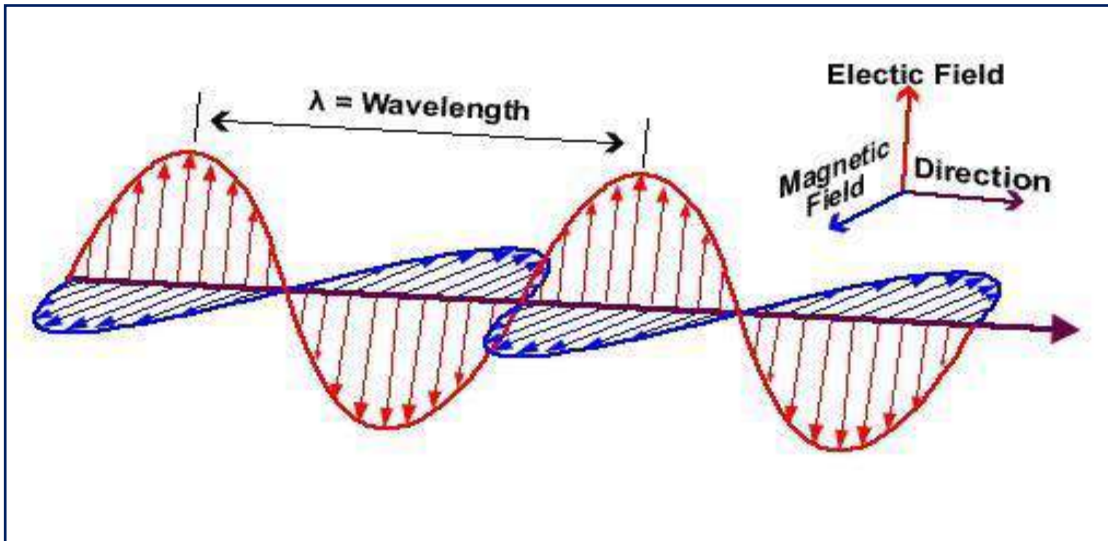
الأشعة الكهرومغناطيسية هي نوع من أنواع الطاقة التي تنتقل خلال الفراغ بسرعات فائقة , وتتخذ اشكالا متعددة كالضوء والحرارة المشعة والأشعة السينية والأشعة ما فوق البنفسجية والأشعة تحت الحمراء والموجات المايكروية والموجات الراديوية.

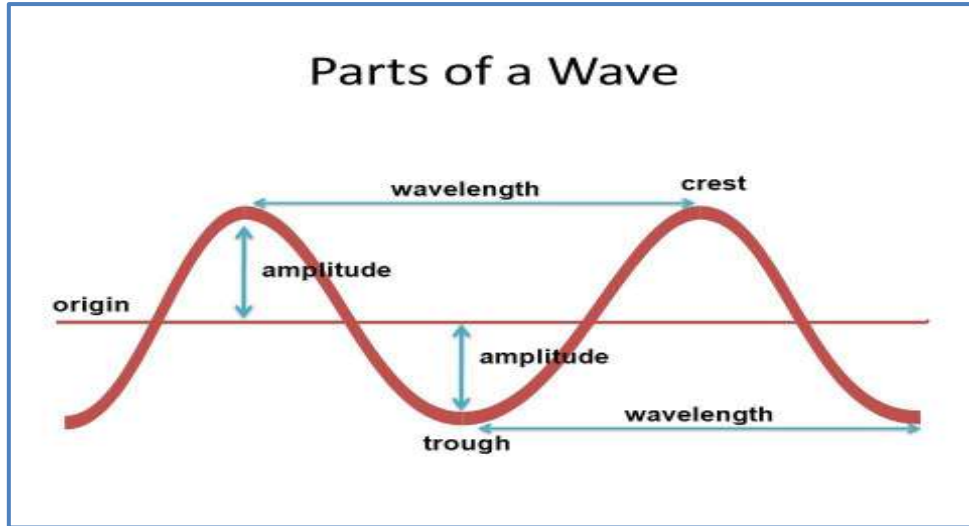
إن دراسة العديد من خصائص الإشعاع الكهرومغناطيسي أظهرت أن له خصائص **موجية** في بعض الأحيان وخصائص **جسيمية (دقائقية)** في احيان أخرى .

#### **الخصائص الموجية (Wave Properties)**

كل من هايجين وماكسويل افترضوا على انفراد أن الإشعاع ينتشر على هيئة موجات مركزها مصدر الاشعاع وأنها تسير في جميع الاتجاهات بسرعة تبلغ  $(2.9979 \times 10^{10})\text{cm/sec}$  ويقرب الى  $(3 \times 10^{10})\text{cm/sec}$  , 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 فأن المجال الكهربائي وحده المعني بالسلوك الموجي .**

يمكن وصف موجة الإشعاع الكهرومغناطيسي بإحدى دلالاتها الآتية :-

### 1- الطول الموجي ( $\lambda$ ) Wavelength

وهي المسافة بين قمتين متتاليتين او قرارين متتالين . ووحدات الطول الموجي هي وحدات قياس الطول ويعبر عنه بوحدات المايكروميتر ( $\mu\text{m}$ ) والنانوميتر (nm) والانكستروم ( $\text{Å}$ ).

### 2 - التردد ( $\nu$ ) Frequency

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

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

$$C = \nu \times \lambda$$

$$\lambda = C / \nu$$

$$\nu = C / \lambda$$

حيث  $C$  يمثل سرعة الإشعاع في الفراغ , و  $\eta$  يمثل معامل انكسار الوسط الذي يمر خلاله الإشعاع .

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

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

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

$$\text{Wave number } (\nu^-) = 1 / \lambda \text{ (cm)} = \text{cm}^{-1}$$

$$\nu^- = \nu \eta / C$$

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

4 - قوة الأشعة (P) Power تعبير عن طاقة الإشعاع الذي يصل الى مساحة معينة خلال ثانية واحدة . وفي بعض الاحيان يستعمل مصطلح شدة الاشعة Intensity ( I ), وتناسب هاتان الكميتان الى مربع سعة الموجة .

### الخصائص الجسيمية (الدقائنية) Particle Properties

يتطلب فهم تفاعل الإشعاع الكهرومغناطيسي مع المادة تصور الأشعاع وكأنه من جسيمات أو حزم متميزة تدعى الفوتونات (Photons) أو الكمات (Quanta) لها طاقات محددة مكنمة وتنتقل في الفراغ بسرعة الضوء. إن هذا التصور هو ما اعتمده آينشتاين لتفسير الظاهرة الكهروضوئية.

### طاقة الإشعاع الكهرومغناطيسي

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

$$E = h\nu$$

$$E = h c / \lambda \eta$$

الأشعة الكهرومغناطيسية لها طاقة تعطى بالمعادلة حيث أن الثابت  $h$  هو ثابت بلانك

$$h = 6.6256 \times 10^{-34} \text{ Joul. sec}$$

$$h = 6.6256 \times 10^{-27} \text{ erg. sec}$$

وتستخدم وحدة الإلكترون فولت للتعبير عن طاقة الأشعة الكهرومغناطيسية

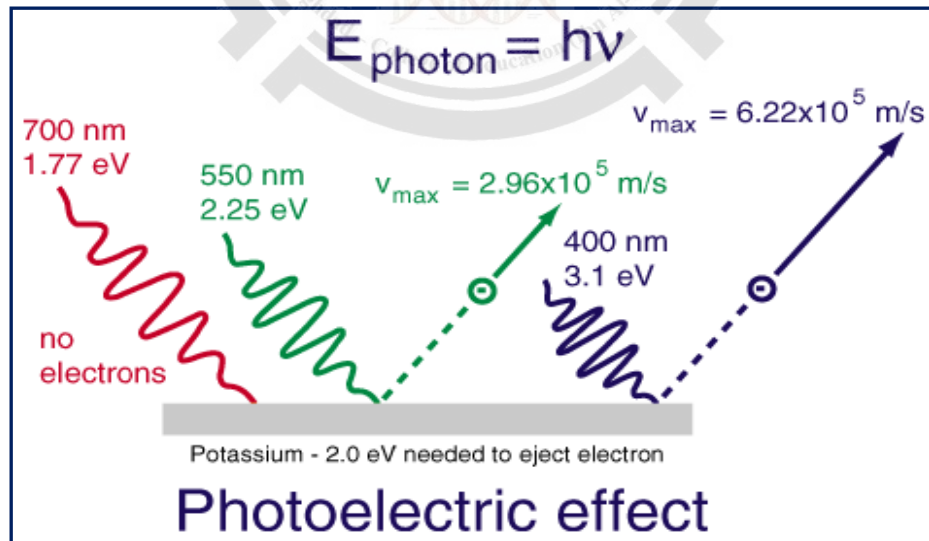
$$1(e.v) = 1.6020 \times 10^{-19} \text{ Joul}$$

**الألكترون-فولت:** الطاقة المكتسبة من قبل الألكترون عندما يكون خلال جهد مقداره فولت واحد.

أما التعبير عن الطاقة لكل مول يتطلب ضرب القيمة العددية للطاقة بعدد أفوكادرو من الفوتونات ( $6.023 \times 10^{23}$ ).

### ظاهرة التأثير الكهروضوئي (The Photoelectric Effect)

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

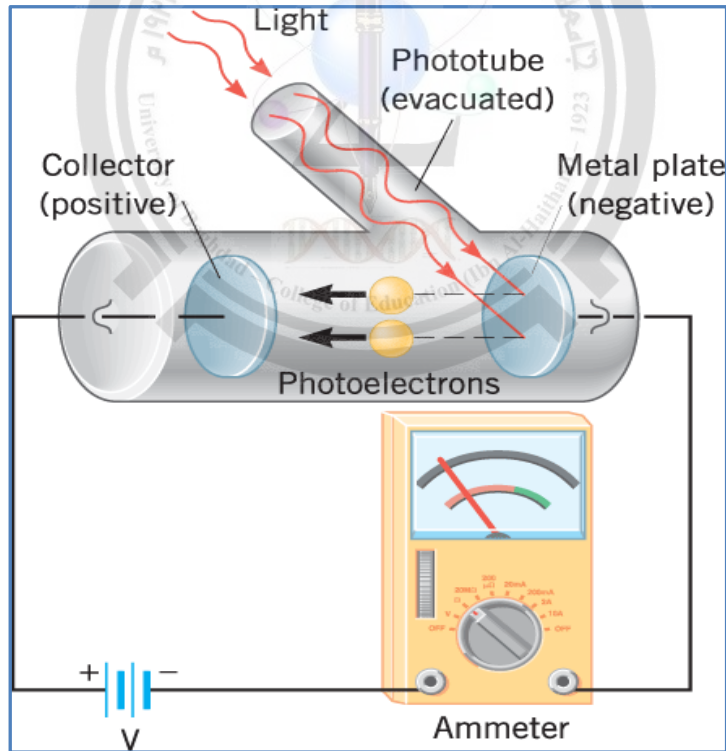
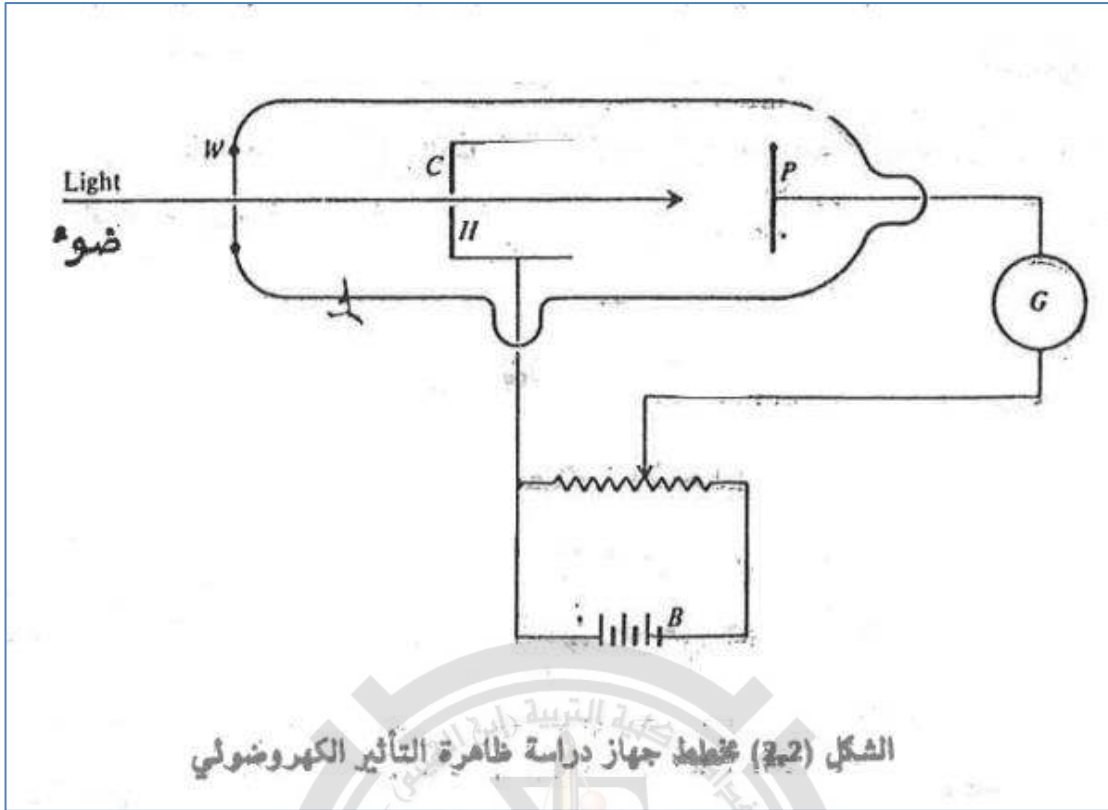


وجد ان طاقة الألكترونات المنبعثة ( $E$ ) ترتبط بتردد الاشعاع الساقط بموجب المعادلة :-

$$E = hv - \omega$$

حيث أن ( $w_0$ ) هي دالة الشغل (**work function**) وهي: الشغل ( الطاقة ) اللازم لتحرير الالكتران من المعدن الى الفراغ , وهذا مقدار مميز ومحدد بالمعدن ذاته , فالفلزات القلوية لها دالة شغل واطنة ولذلك تكفي الاشعة المرئية لتحرير الالكتران من سطحها . اما الفلزات الثقيلة كالكاديوم فلها دالة شغل عالية وتتطلب سقوط اشعاع ذي طاقة عالية كالاشعة مافوق البنفسجية لتظهر التأثير الكهروضوئي .

يتألف الجهاز من انبوب زجاجي فيه نافذة من الكوارتز يسمح بمرور اشعاع ما فوق البنفسجية . كما يحتوي في داخله على اسطوانة جوفاء (C) لها ثقب صغير في مركز قاعدتها يسمح بمرور الاشعاع الذي يسقط على الصفيحة (P) الذي يراد اختباره . تعمل الاسطوانة (C) على جمع الالكتران المنبعثة من الصفيحة (P) التي يجب ان يكون سطحها نظيفا جدا , وكما يجب تفريغ الانبوب الزجاجي من الهواء مع تسخينه اثناء عملية التفريغ للتخلص من الهواء قدر المستطاع . وللتأكد من عدم انبعاث الالكتران من الاسطوانة (C) نتيجة تأثير الاشعة المشتتة تغطي الاسطوانة (C) عادة بمادة عديمة الاستجابة نسبيا لظاهرة التأثير الكهروضوئي . واذا ما صنعت الاسطوانة (C) والصفيحة (P) من مادتين مختلفتين سيحصل بينهما فرق جهد هو ما يعرف بفرق جهد التماس . وعندما يبلغ فرق الجهد هذا حدا بحيث يجعل الاسطوانة (C) سالبة للصفيحة (P) مما يعيق حركة الالكتران لذلك لتجاوز هذا الخطأ تستخدم المقاومات (كما في المخطط التالي).



\* بسقوط الاشعاع ما فوق البنفسجية على الصفيحة (P) تتجمع الالكترونات المنبعثة منها في الاسطوانة (C) وينتج عن ذلك فرق جهد بين الصفيحتين يمكن تعديله بواسطة مقياس الجهد. اما التيار الكهروضوئي المتولد فيقاس باستعمال الكلفانوميتر (G) الحساس.

أن التيار الكهروضوئي الناتج من هذه العملية يتوقف على ما يأتي :-

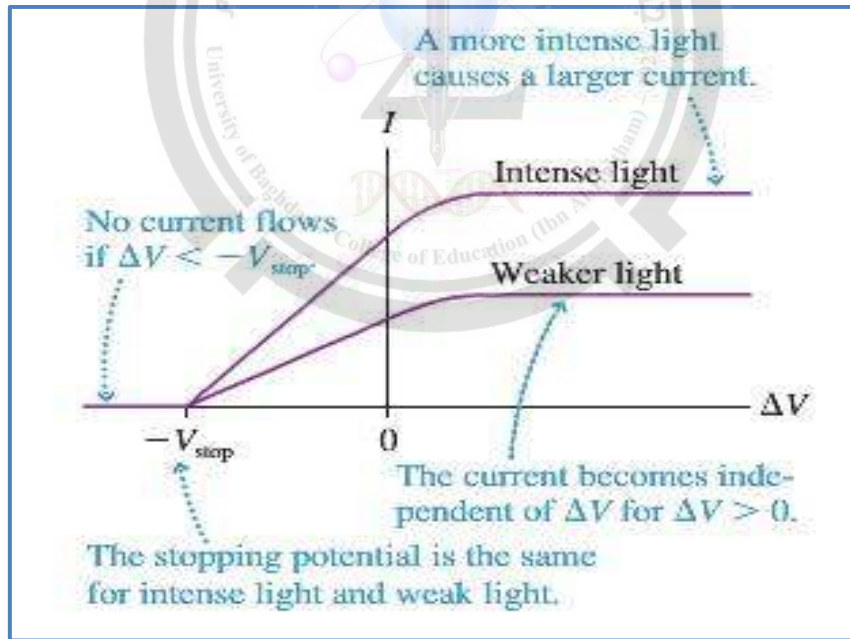
(أولاً) شدة الإشعاع الساقط

(ثانياً) تردد الأشعاع الساقط

(أولاً) شدة الإشعاع الساقط

عندما يسقط اشعاع احادي اللون طول موجته  $\lambda$  وشدته (I) على السطح (P) فإن الالكترونات تنبعث من السطح لتقع تحت تأثير المجال الكهربائي الموجود بين الصفيحة (P) والاسطوانة الجامعة (C) وللتحكم في هذا المجال وتغييره يتم بأىصال الدائرة الكهربائية الى مقاومة متغيرة , وبذلك يتغير فرق الجهد بين (C) و (P) .

المخطط التالي يوضح العلاقة بين التيار الكهروضوئي وفرق الجهد الكهربائي بين (P) و (C) , حيث يوضح ان قيمة التيار  $i$  تبقى ثابتة بجميع قيم فرق الجهد (V) الموجب . اما اذا اصبحت (C) سالبة نسبة الى (P) فإن التيار يتناقص بسرعة حتى يصبح صفرا حينما تكون قيمة فرق الجهد الكهربائي مثل (V<sub>0</sub>) .



التيار الكهروضوئي الناتج من حزمة إشعاعية أحادية اللون بشدتين مختلفتين هما  $I_1, I_2$

ومع ازدياد شدة حزمة الإشعاع ذي الطول الموجي  $\lambda$  من  $I_1$  الى  $I_2$  يزداد التيار الكهروضوئي بنفس النسبة لجميع قيم (V) الموجبة . وعندما تصبح قيمة الفولتية



السالبة (V) يتناقص قيمة التيار حتى تبلغ قيمة (Zero) وعندها تصل الى جهد الايقاف .

**نستخلص من هذه التجربة نتيجتين :-**

**(اولهما)** قيمة التيار الاعظم maximum Current يتناسب طرديا مع شدة الاشعاع الساقط (I) وهذا يعني أن عدد الألكترونات المنبعثة من السطح (P) في الثانية الواحدة بطاقة قدرها (E) تتناسب طرديا مع شدة الأشعاع الساقط. **(ثانيهما)** ان جهد الايقاف ( $V_0$ ) لا يتوقف على شدة حزمة الاشعاع الساقط .

ولا يمكن تفسير ذلك الأيفرض أن الطاقة الحركية للألكترونات المنبعثة من السطح (E) لا تتعدى قيمة قصوى معينة يمكن حسابها من المعادلة :

$$E = V_0 e = 1/2 mU_{max}^2.$$

حيث أن e شحنة الالكترين و m كتلة الالكترين  $U_{max}^2$  السرعة القصوى للإلكترون .

**(ثانيا): تردد الاشعاع الساقط**

ان الدراسات المتعلقة باستخدام ترددات مختلفة لإشعاع شدته (I) قدت الى ان :-

أ - طاقة الالكترينات الضوئية المنبعثة من سطح معدن تتناسب طرديا مع تردد الاشعاع الساقط (V) ولا تعتمد على شدته .

ب - ان الالكترينات الضوئية لا يمكن ان تنطلق من سطوح المعادن مالم يكن للإشعاع الساقط تردد لا يقل عن **التردد الحرج** ( $V_0$ ) والذي يعرف بأنه التردد اللازم لفلع الالكترين من سطح المعدن وتحريره فقط دون اكسابه اية طاقة حركية.

**تفسير اينشتاين لظاهرة التأثير الكهروضوئي :-**

اعتبر ان الفوتون الساقط يصرف جزءا من طاقته (hv) لتحرير الالكترين من سطح المعدن مقداره ( $w_0$ ) , اما الجزء المتبقي من طاقة الفوتون فيكون بشكل طاقة حركية للالكترينات الضوئية

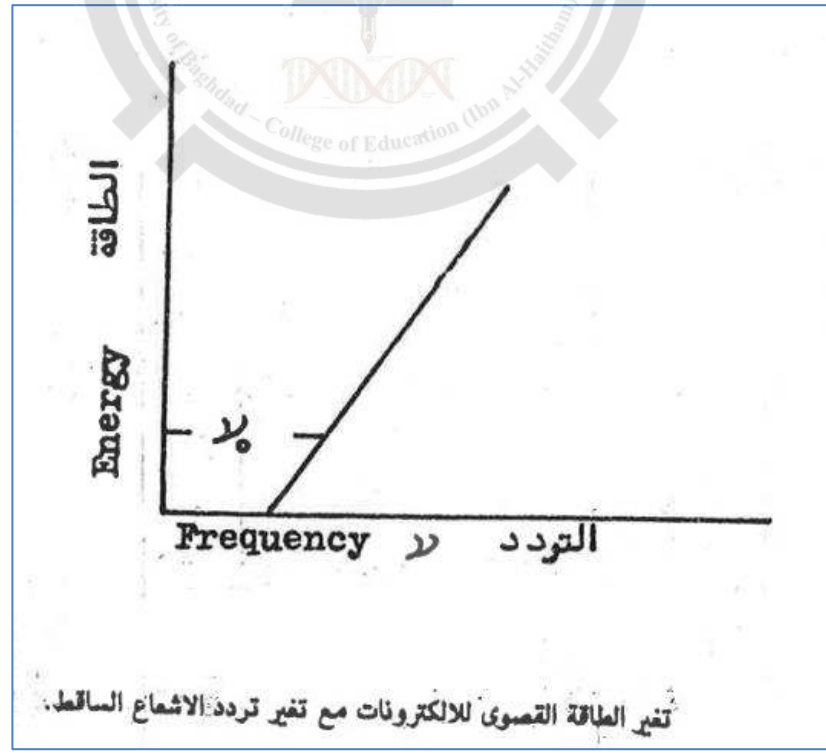
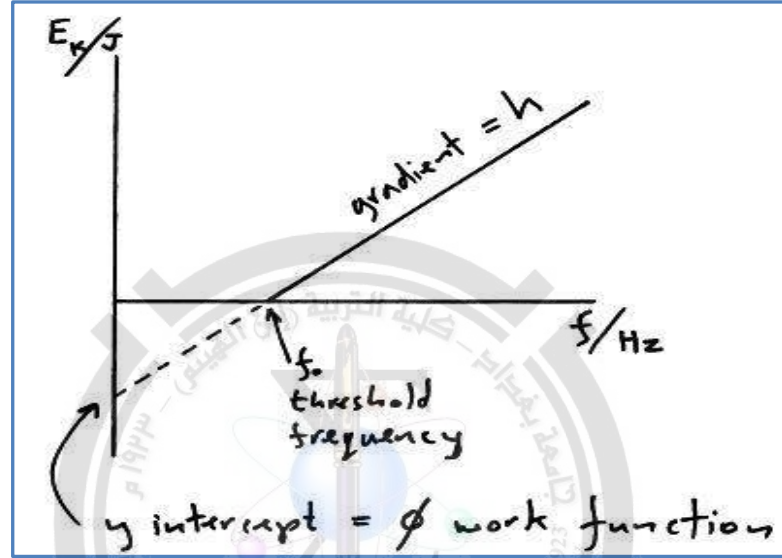
$$eV_0 = 1/2 mU_{max}^2 = hv - w_0 \quad (1)$$

فرق جهد الإيقاف  $V_0$  وهو الجهد اللازم لإيقاف أسرع الالكترينات أو تلك التي تمتلك أعظم طاقة حركة. وعندها يكون التيار المار في الدائرة مساوياً للصفر.

$w_0$  تمثل طاقة الالكترون عند التردد الحرج ( $V_0$ )

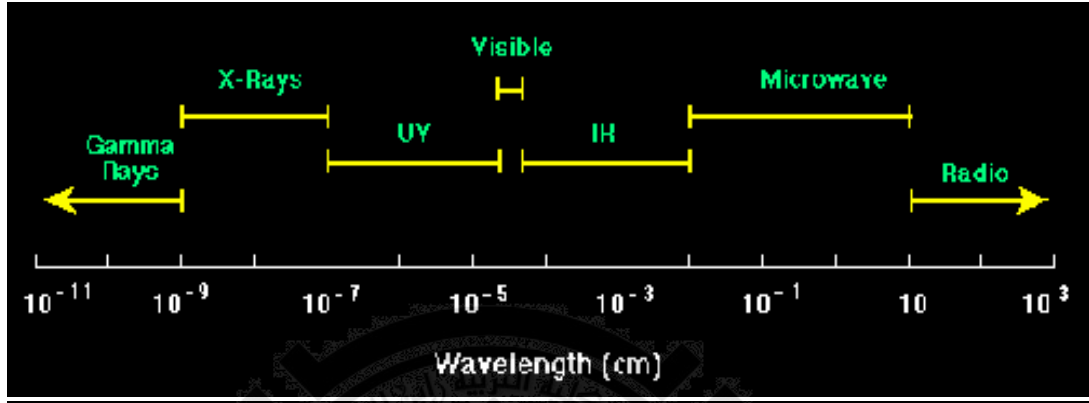
$$\frac{1}{2} mU^2_{\max} = h\nu - h\nu_0 = h(\nu - \nu_0) \dots (2)$$

استطاع مليكان من رسم العلاقة بين الطاقة الحركية او التردد الحرج وشحنة الالكترون مع التردد لاشعاع احادي اللون ساقط على سطح حساس معين وحصل على خط مستقيم ووجد ان الميل هو ثابت بلانك وقيمته في الرسم مطابقة مع القيمة التي حصل عليها من قياسات اخرى في حينه ( كما في الرسم ادناه. )



## The Electromagnetic Spectrum الطيف الكهرومغناطيسي

يشمل جميع أنواع الإشعاع ابتداءً من الأشعة الكونية (**Cosmic rays**) والتي تمتلك طاقة عالية جداً وأنتهاءً بأشعة التيار المتناوب (A.C) وهي الأشعة الراديوية ذات الطلقة الواطئة جداً وأنه طيف مستمر نتيجة التدرج والتداخل بين أطوال موجاته المختلفة مع بعضها بحيث تنعدم الحدود الفاصلة بين المناطق الطيفية التي يتكون منها .

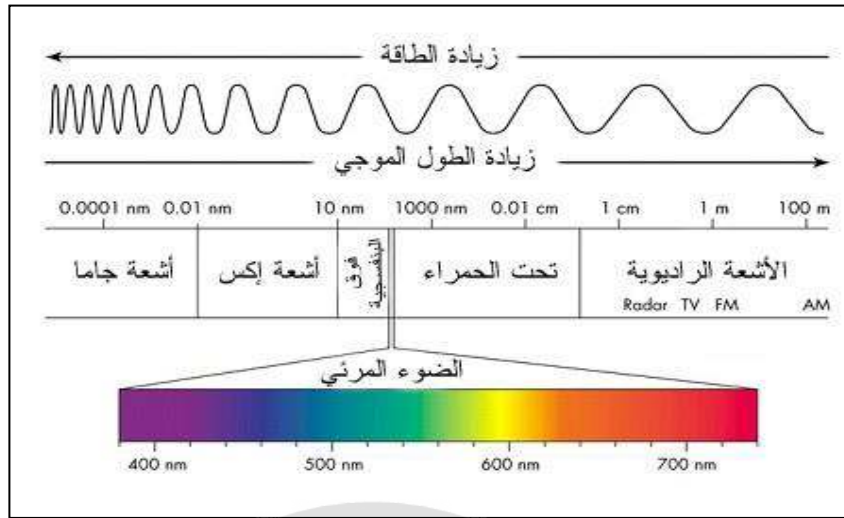


[أشعة الراديو](#) | [اشعة المايكروويف](#) | [الاشعة تحت الحمراء](#) | [الاشعة المرئية](#) | [الاشعة فوق البنفسجية](#) | [اشعة اكس](#) | [اشعة جاما](#)

الطيف الكهرومغناطيسي				
Region	Wavelength (Angstroms)	Wavelength (centimeters)	Frequency (Hz)	Energy (eV)
Radio	$> 10^9$	$> 10$	$< 3 \times 10^9$	$< 10^{-5}$
Microwave	$10^9 - 10^6$	$10 - 0.01$	$3 \times 10^9 - 3 \times 10^{12}$	$10^{-5} - 0.01$
Infrared	$10^6 - 7000$	$0.01 - 7 \times 10^{-5}$	$3 \times 10^{12} - 4.3 \times 10^{14}$	$0.01 - 2$
Visible	$7000 - 4000$	$7 \times 10^{-5} - 4 \times 10^{-5}$	$4.3 \times 10^{14} - 7.5 \times 10^{14}$	$2 - 3$
Ultraviolet	$4000 - 10$	$4 \times 10^{-5} - 10^{-7}$	$7.5 \times 10^{14} - 3 \times 10^{17}$	$3 - 10^3$
X-Rays	$10 - 0.1$	$10^{-7} - 10^{-9}$	$3 \times 10^{17} - 3 \times 10^{19}$	$10^3 - 10^5$
Gamma Rays	$< 0.1$	$< 10^{-9}$	$> 3 \times 10^{19}$	$> 10^5$

نلاحظ ان المنطقة المرئية التي تتحسها العين البشرية تشغل حيز صغير جداً من الطيف الكلي وتقع اطوال موجاته بين حدود (400-800nm) والمنطقة تحت الحمراء تقع نهاية الحمراء

للضوء المرئي (أعلى من 800nm) والإشعة مافوق البنفسجية تقع قبل الضوء المرئي طول موجي قصير (400nm) لذلك لا تتحسسها العين البشرية .



شكل (٢-١). أقسام الموجات الكهرومغناطيسية.

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

عند سقوط أشعة كهرومغناطيسية على مادة فإن المركبة الكهربائية هي المسؤولة عن تفاعل الإشعاع مع سطح المادة يحصل امتصاص للإشعاع أو انبعاث للإشعاع أو تشتت . وان المجال الكهربائي هو المسؤول عن تفاعل الإشعاع مع السطح . أجهزة ال U.V و IR وجهاز الإمتصاص الذري كلها تعمل على امتصاص الإشعة.

وفيما يلي بعض التحويلات الحسابية:

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

$$1 \text{ m}\mu = 10^{-6} \text{ m} = 10^{-4} \text{ cm}$$

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

$$1 \text{ nm} = 10 \text{ A}^\circ$$

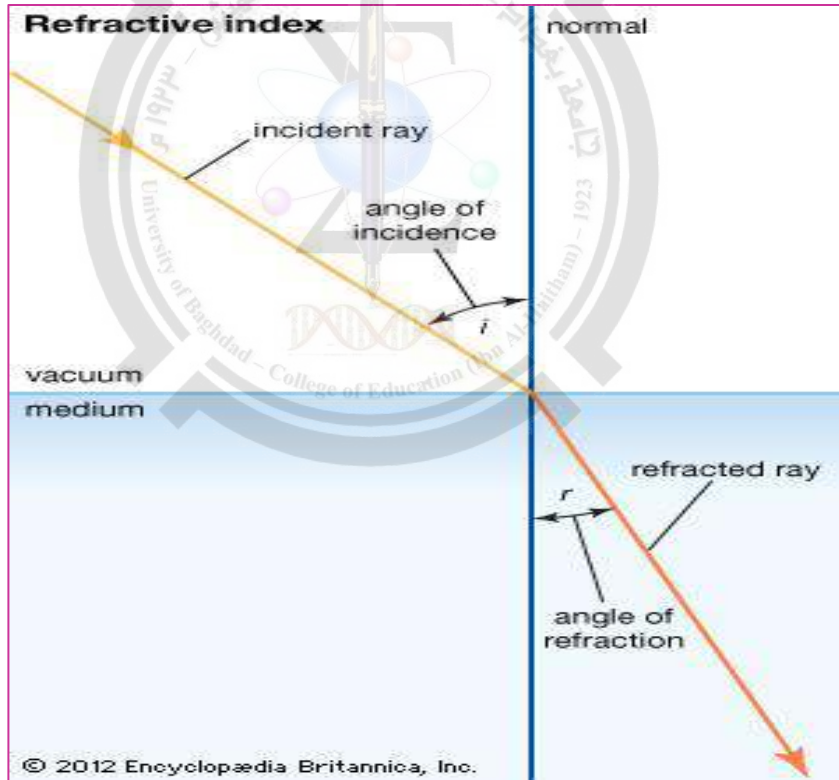
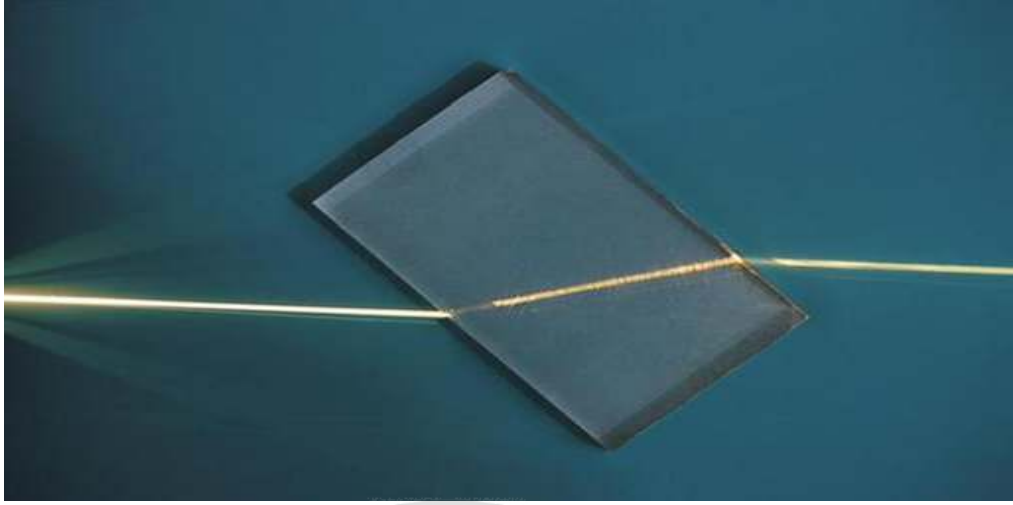
$$1 \text{ m}\mu = 10000 \text{ A}^\circ$$

انكسار الأشعة (ظاهرة الانكسار) - معامل الانكسار والتشتت

### Refraction of Radiation –Refractive Index and Dispersion

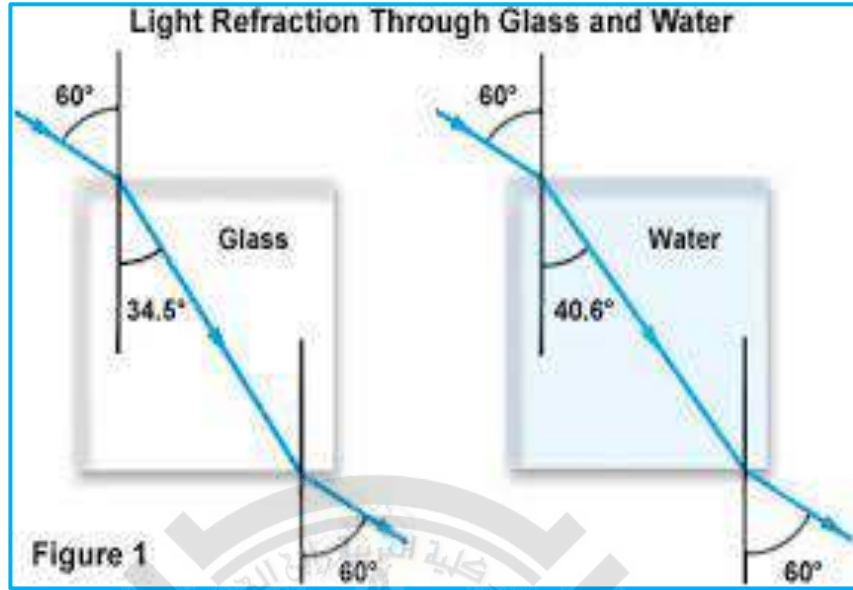
تعتبر من الظواهر المهمة لمفاعلة الإشعاع الكهرومغناطيسي مع المادة لأهميتها في الدراسات التركيبية والتشخيصية (هما ظاهرة الانكسار والتشتت) .

عند مرور حزمة ضوئية من وسط مادي الى وسط آخر ذي كثافة فيزيائية مختلفة فإنها تعاني تغير في اتجاهها عند السطح الفاصل بين الوسطين وتدعى هذه الظاهرة بالانكسار .



حيث أن  $\theta_1$  هي زاوية السقوط (Incident angle),  $\theta_2$  زاوية الانحراف (Refraction angle),  $\eta$  معامل الانكسار

وأن هذا التغير في اتجاه الحزمة سببه تداخل المجال الكهربائي للإشعاع مع الإلكترونات في ذلك الوسط مما ينتج عنه نقص سرعة الموجة ولا يتسبب النقص في سرعة الموجة وربما التغيير في الطول الموجي ، أي تغير في طاقة الأشعاع لقاء قيمة التردد ثابتة.



معامل إنكسار الوسط: هو قياس للتأثير المتبادل بين الأشعة والوسط وعبر عنه بالمعادلة:

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

حيث إن:

$\eta_{med}$  يشير الى معامل أنكسار الوسط عند تردد معلوم .

$V_{vac}$  هي سرعة الأشعاع في الفراغ.

$V_{med}$  هي سرعة الأشعاع في الوسط.

وبما أن معامل الأنكسار للهواء قريب جداً من الواحد ( $\eta_{air} = 1.00027$ ) فيمكن كتابة المعادلة السابقة للأغراض العامة على النحو الآتي:

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

وبحسابات هندسية فإن سرعة الأشعاع سوف تتناسب طردياً مع كل من

( $\sin \theta_1$ ) ، ( $\sin \theta_2$ ) في كل من الوسطين على التوالي ، وعليه فإن معامل الإنكسار يساوي النسبة بين الجيبين أيضاً:

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

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

قانون سنيل (Snell's Law) : قانون يوضح العلاقة بين معاملي الانكسار في أي وسطين لا يشترط أن يكون أحدهما الهواء أو الفراغ

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

or

$$\eta_1 \sin\theta_1 = \eta_2 \sin\theta_2$$

حيث إن :

$\theta_1$  هي زاوية السقوط (Incident angle) ,

$\theta_2$  زاوية الانحراف (Refraction angle) ,

$V_1$  and  $V_2$  سرعتا الأشعاع في الوسط الأول والثاني على التوالي.

وهذا يعني أنه إذا ما عين معامل الانكسار لوسط ما نسبة إلى الفراغ أو الهواء حسب المعادلة

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

أمكن استخدامه في معرفة معامل الانكسار لوسط آخر من المعادلة:

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

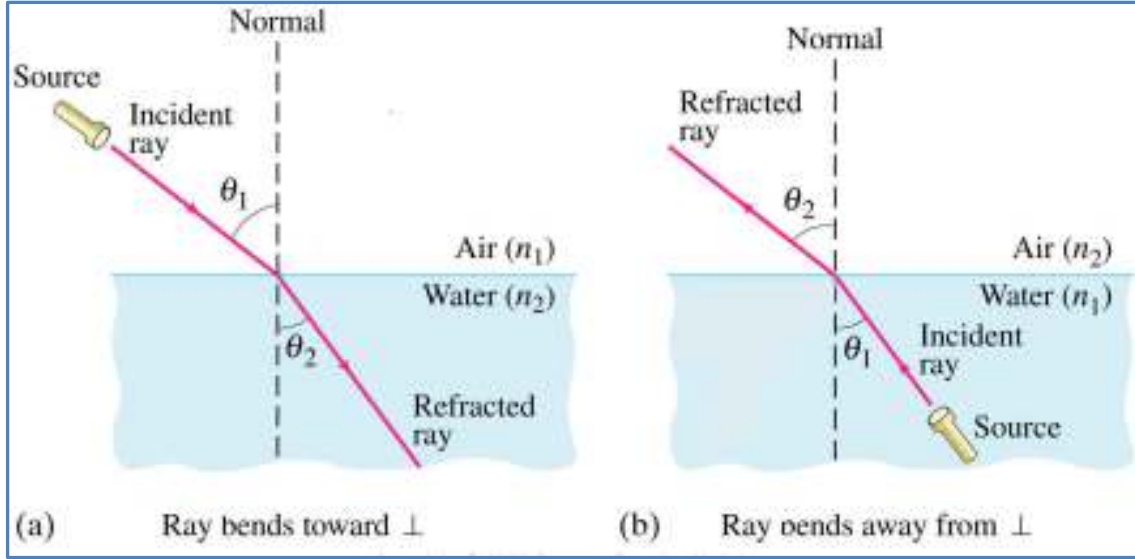
تكون قيمة معامل الانكسار اكبر من الواحد الصحيح إذا كانت زاوية سقوطه تقع في

وسط اقل كثافة مما هو للوسط المراد قياس معامل انكساره وهو الشائع لان الحزمة

الاشعاعية تسير من الهواء الى وسط اكثر كثافة .

تكون قيمة معامل الانكسار اقل من الواحد الصحيح إذا كانت زاوية سقوطه تقع في وسط

اكثر كثافة مما هو للوسط المراد قياس معامل انكساره.



± تتراوح قيم معامل الانكسار للمواد العضوية السائلة (1.2-1.8).

± تتراوح قيم معامل الانكسار للمواد العضوية الصلبة (1.3-2.5).

± يعتمد معامل الانكسار على :-

1- درجة الحرارة 2- الضغط 3- تردد الإشعاع

± تتم القياسات عادة عند درجة (20) م° وباستعمال شعاع خط الصوديوم D-(D- Sodium line) ولذلك أصبح  $\eta_D^{20}$  هو رمز معامل الانكسار المتفق عليه ويقصد منه أن قيمة معامل الانكسار  $\eta$  قيست في 20 م° وباستخدام خط مصباح الصوديوم D- ذي الطول الموجي (598.3nm).

س: تتغير قيمة معامل الانكسار بتغير الضغط ودرجات الحرارة؟

ج/ بسبب التغير في عدد الجزيئات التي تعترض طريق الأشعة.

± ظهرت الحاجة لأيجاد قيمة لمعامل الانكسار لا تتغير بتغير الضغط ودرجة الحرارة والذي

عرف ب (الأنكسار النوعي) (Specific

Refraction)

قانون الانكسار النوعي Specific Refraction

قانون لورنتز- لورنز (Lorentz and Lorenz) : هو قيمة لمعامل الانكسار لا تتأثر بدرجة الحرارة والضغط وهو يرتبط بمعامل إنكسار المادة إستنادا للطبيعة الكهرومغناطيسية ويعبر عنه بالعلاقة الرياضية الآتية :

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



حيث أن الانكسار النوعي ووحدته  $\text{cm}^3/\text{gm}$   
 $\rho$ : الكثافة .

$\eta$  : معامل الانكسار .

**الأنكسار المولي (Molar Refraction):** وهو حاصل ضرب الإنكسار النوعي في الوزن الجزيئي للمادة وتمثل قيمته تقريبا حاصل جمع الأنكسارات للذرات والمجاميع المكونة للجزيئة . وهو خاصية جزيئية فيزيائية مستقلة عن التغير في درجة الحرارة والضغط في حالتها السائل والغاز وهو خاصية تكوين وإضافة للجزيئة.

$$Mr_D = r_D \times M_{wt}$$

$$Mr_D = \frac{\eta^2 - 1}{\eta^2 + 2} \times \frac{M_{wt}}{\rho}$$

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

### استخدامات معامل الانكسار

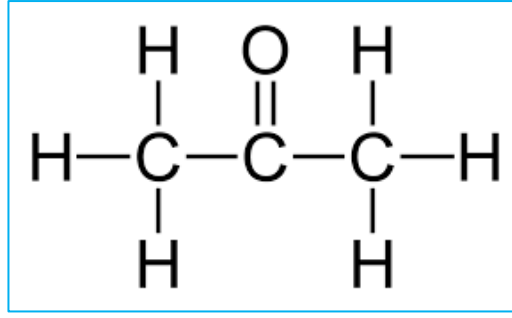
- 1- تشخيص المواد.
  - 2- معرفة نقاوة المواد وتعيين تركيبها الجزيئي.
  - 3- تقدير الوزن الجزيئي .
  - 4- معرفة نسب مكونات مزيج متجانس من مادة معلومة.
- مثال :- إذا كان معامل انكسار الاسيتون يساوي 1.3591 وكثافته 0.791غم/سم<sup>3</sup> عند درجة 20م° فما الانكسار المولي للاسيتون اذا كان وزنه الجزيئي 58.08 ؟ وهل هذه التقنية هي خاصية تكوينية و اضافية ؟

$$Mr_D = \frac{\eta^2 - 1}{\eta^2 + 2} \times \frac{M_{wt}}{\rho}$$

$$Mr_D = \frac{(1.3591)^2 - 1}{(1.3591)^2 + 2} \times \frac{58.08}{0.791}$$

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

ويمكن حساب الإنكسار المولي للأستون الذي صيغته التركيبية



من حاصل جمع قيم  $Mr_D$  لمكوناته وعلى النحو الآتي:

$$Mr_D = 3 \times C + 6 \times H + 1 \times O \quad (-C = O)$$

$$Mr_D = (3 \times 2.42) + (6 \times 1.1) + (1 \times 2.21)$$

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

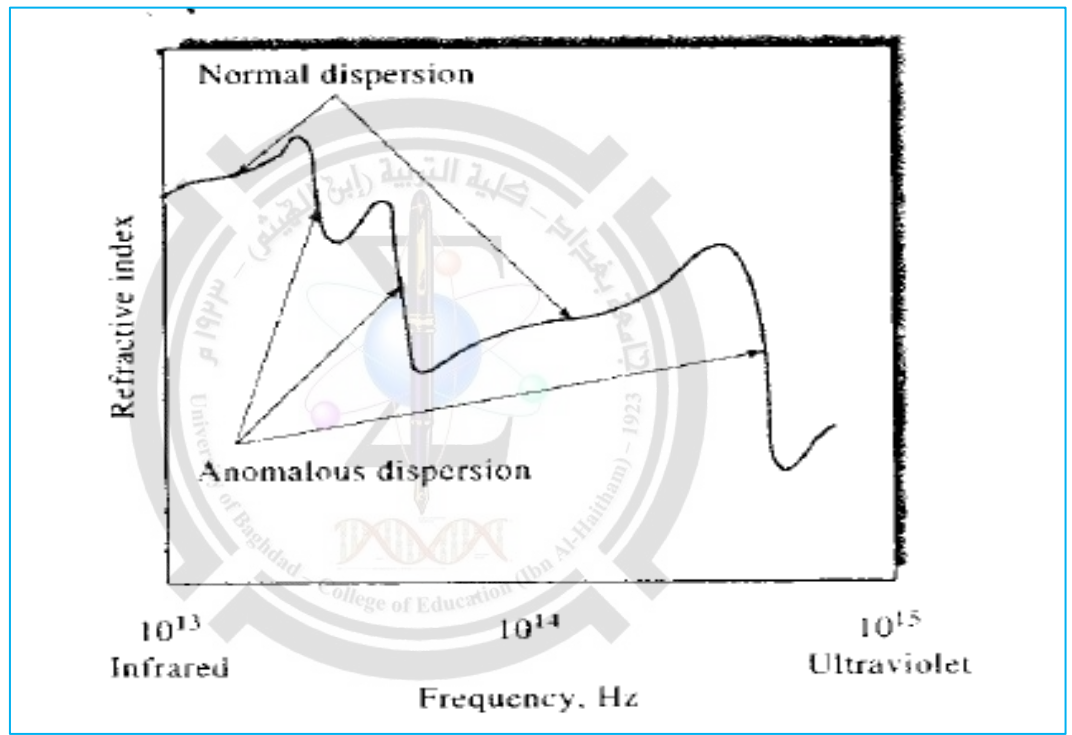
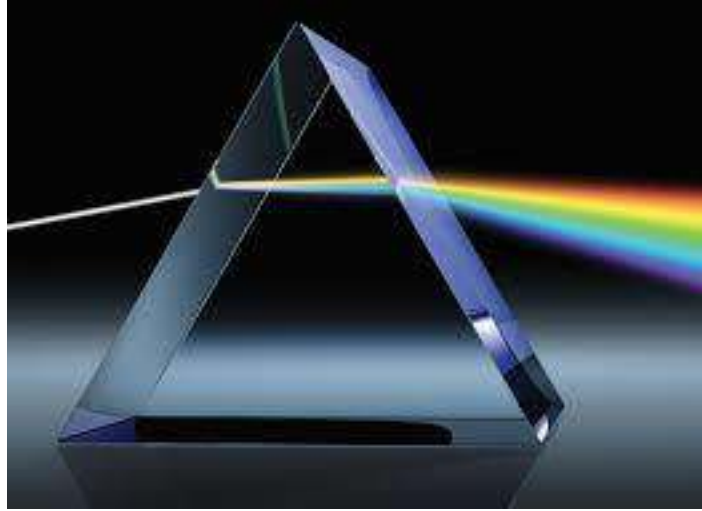
### التشتت Dispersion

لقد ذكرنا أن معامل الإنكسار وسرعة الأشعة في أي وسط (عدا الفراغ) يتغيران بتغير درجة الحرارة وتردد الأشعة ، وهذا يعني أن الضوء ذي الترددات المختلفة ينكسر بزوايا مختلفة .

**التشتت** : يطلق على تغير معامل الانكسار بتغير التردد أو الطول الموجي واحيانا يسمى **بالتشتت الانكساري** .

**التشتت نوعيا** هو الفصل الزاوي للاطوال الموجية المكونة لحزمة الاشعاع وتعتمد على ظاهرة التشتت إختيار الاجزاء البصرية للأجهزة كالعدسات والمواشير.

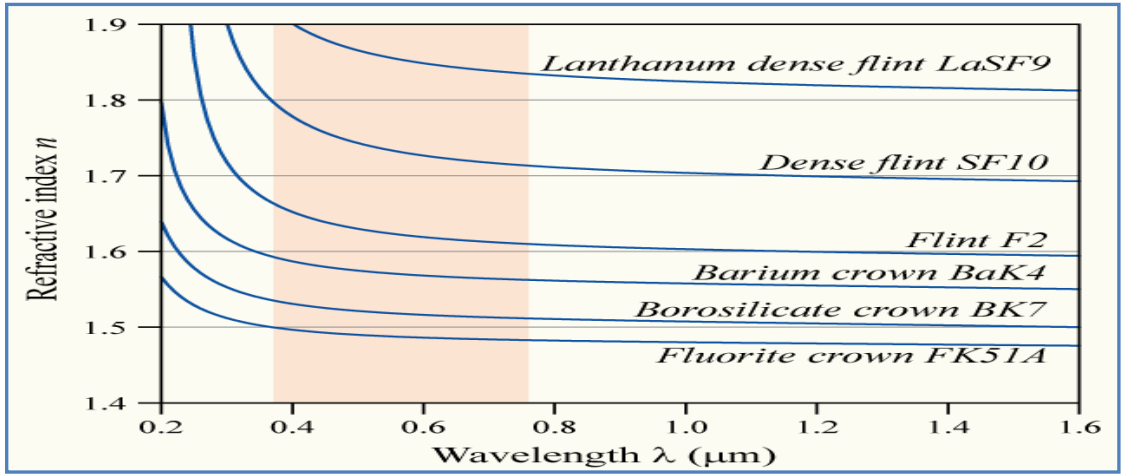
ولهذا فإن الضوء الأبيض المكون من الوان الطيف فإنه سوف يتفرق حسب تردد كل لون وسرعته عندما ينفذ إلى الزجاج وبالتالي نستطيع رؤية الوان الطيف بشكلها البديع عند خروج الضوء من الجهة الأخرى للمنشور وهذه الظاهرة تعرف باسم تشتيت الضوء **Dispersion**.



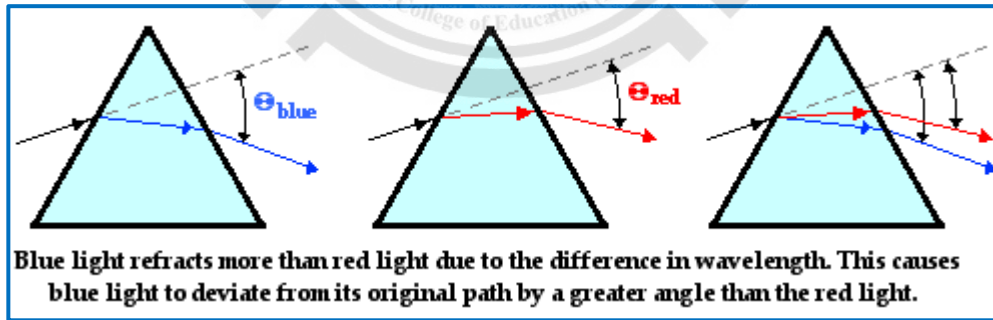
### المنحني النموذجي للتشتت

من ملاحظة المنحني النموذجي للتشتت يظهر نوعين من المناطق:

- 1- **منطقة التشتت الاعتيادي:** يزداد معامل الإنكسار تدريجياً مع الزيادة في التردد (أو النقصان في الطول الموجي).
- 2- **منطقة التشتت الشاذ:** هي المناطق التي تعود للترددات التي يحصل عندها تغير حاد في معامل الإنكسار وفي هذا النوع من التردد يحدث إنتقال دائم للطاقة من الأشعة الى المادة ويلاحظ إمتصاص للإشعاع.



- ✚ إن منحنيات التشتت الخاصة بالمواد مهمة في إختيار المواد المكونة للأجزاء البصرية في الأجهزة .
- ✚ المواد التي يظهر ارتفاع حاد في معامل الإنكسار ترتفع عند قابلية المادة لأمتصاص الأشعاع.
- ✚ إن التغير في قيم معامل الأنكسار للمواد الصلبة مع الطول الموجي يكون على أصغره في مناطق النفاذ العالية وعلى أعظمه في مناطق الأمتصاص العالية.
- ✚ هناك قيمة للطول الموجي لكل مادة يظهر فيها ارتفاع حاد في عامل الإنكسار ترتفع عندها قابلية المادة لأمتصاص الإشعاع.
- ✚ كما يلاحظ إنخفاض قيم معامل الإنكسار عند الأطوال الموجية العالية. وبتعبير آخرتكبر زاوية الانكسار عند الأطوال الموجية القصيرة.



س : لماذا لا يستخدم الزجاج بالمنطقة ما فوق البنفسجية ؟

ج : ان الزجاج صالح في المنطقة المرئية لكنه يمتص بقوة عند الطول الموجي (350nm) مما يجعله غير صالح للأستخدام في المنطقة ما فوق البنفسجية لذا يفضل عليه إستخدام الكوارتز عند هذه المنطقة أو دونها.

ملاحظة :- كلما يقل الطول الموجي يزداد معامل الانكسار.

✚ إن المادة التي تظهر تشتتاً إعتيادياً ضمن مناطق الطول الموجي المطلوبة تكون ملائمة لصنع العدسات التي يتطلب أن يكون فيها معامل الإنكسار عالياً وثابتاً نسبياً، حيث يكون التشتت اللوني في أدنى حد ممكن عند إختيار هذه المادة.

✚ وعلى النقيض من ذلك فإن المادة التي لها معامل إنكسار عال ولكنها تعتمد اعتماداً كبيراً على التردد فإنها تختار لصنع المواشير.

✚ يستفاد أحياناً من التشتت كصفة فيزيائية في تشخيص المواد عن طريق قيمة عدد آبي (Abbe Number) بموجب المعادلة الآتية:

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

$\eta_D$  = معامل إنكسار المادة عند خط الصوديوم عند  $5893 \text{ \AA}$ .

$\eta_F$  = معامل إنكسار المادة عند خط الهيدروجين عند  $4861 \text{ \AA}$ .

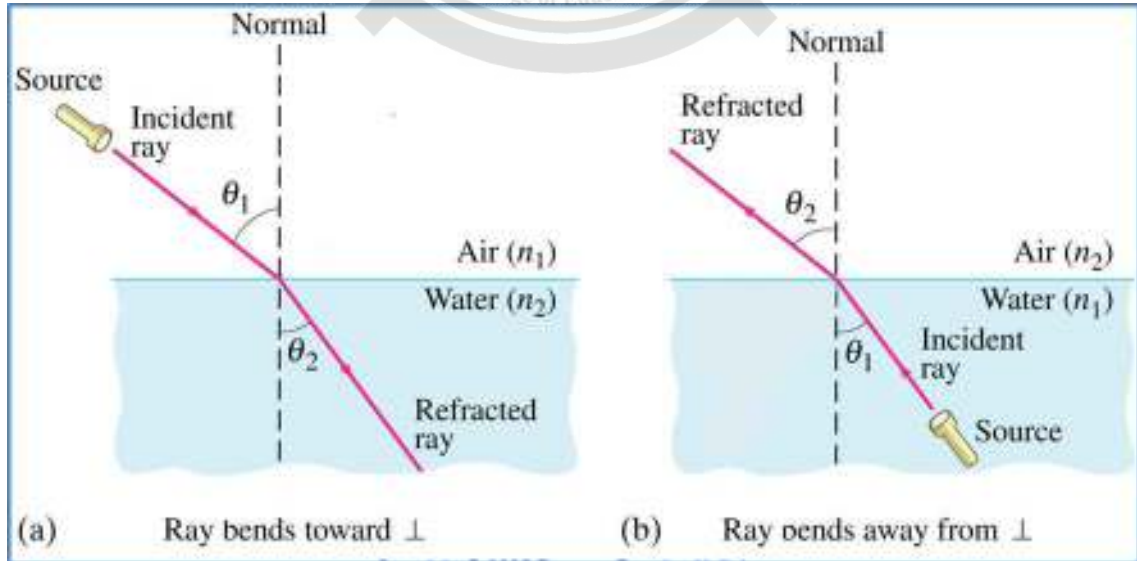
$\eta_C$  = معامل إنكسار المادة عند خط الهيدروجين عند  $6563 \text{ \AA}$ .

### انعكاس الأشعة Reflection of Radiation

✚ عند إنتقال حزمة الشعاع من الوسط الأكثر كثافة الى الوسط الأقل كثافة تكون زاوية الأنكسار تكون دائماً أكبر من زاوية السقوط ونتيجة لثبات قيمة المقدار:

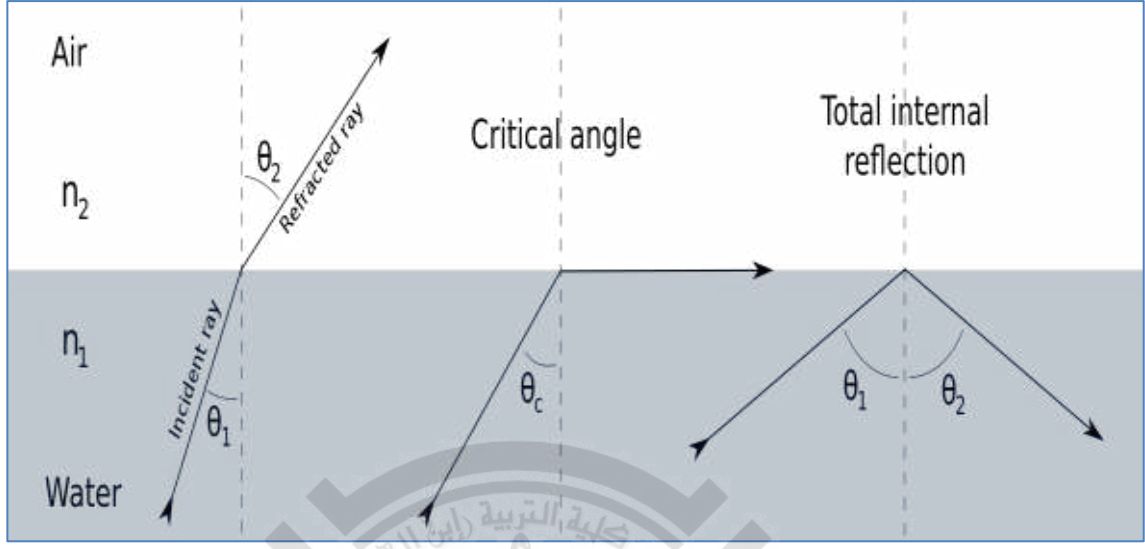
$$\frac{\sin \theta_1}{\sin \theta_2}$$

فإن إزدياد قيمة زاوية السقوط يجب أن يتبعه زيادة في قيمة معامل الإنكسار.



✚ عندما تبلغ قيمة زاوية الإنكسار ( $90^\circ$ ) فإن الشعاع الساقط لن يمر من الوسط الأول إلى

الوسط الثاني وإنما سيسير في الوسط الأول إلى يصل السطح الفاضل فينكسر سائراً على طول هذا السطح ما بين الوسطين. تسمى هذه الحزمة من الأشعة (الأشعة الحرجة) **Critical rays** أما زاوية السقوط فتعرف ب (الزاوية الحرجة) **Critical angle**.



لا ينعكس الشعاع إلا إذا كانت قيمة زاوية سقوطه أكبر من الزاوية الحرجة وبعكس ذلك فإنه سيمر خلال الوسط الثاني.

يتوقف جزء الأشعة المنعكس على الفرق في معاملي إنكسار الوسطين ويعطى جزء الأشعة المنعكس بواسطة المعادلة:

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

$I_o$  = شدة الإشعاع الساقط.

$I_r$  = شدة الإشعاع المنعكس.

$\eta_1$  = معامل إنكسار الوسط الأول.

$\eta_2$  = معامل إنكسار الوسط الثاني.

إن لمبدأ الأنعكاس أهمية خاصة في تصنيع أجهزة قياس معامل الإنكسار

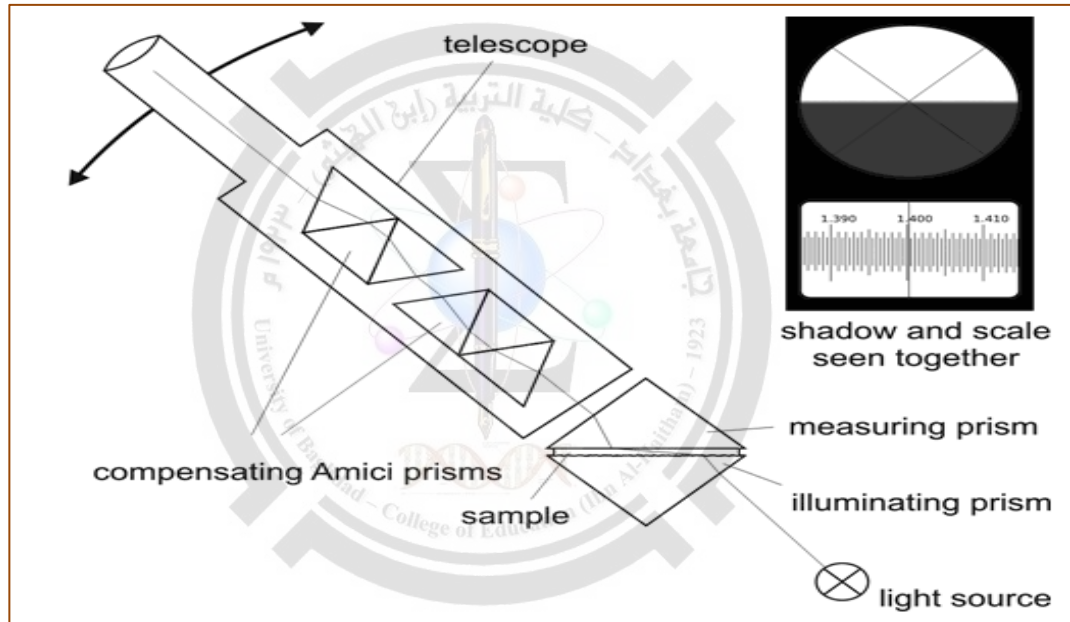
(Refractometer).

أجهزة قياس معامل الإنكسار – مقياس آبي للإنكسار :

يعتبر مقياس آبي للإنكسار (Abbe Refractometer) احد أكثر الأجهزة شيوعاً لقياس معامل الإنكسار، ويعتمد في عمله على (قياس الزاوية الحرجة).

### فكرة بسيطة لعمل جهاز آبي للانكسار

نضع عدة قطرات من الأنموذج بين الموشورين العلوي والسفلي حيث يرتكز الموشور العلوي القابل للدوران على مسند يرتبط بذراع جانبية يسمح بدورانه بواسطة هذا الذراع الخاص. ويرتبط الموشور السفلي بالموشور العلوي بواسطة مفصل متحرك يمكن من خلاله تنظيف الموشور باستمرار قبل وبعد وضع الأنموذج. يكون وجه الموشور السفلي خشناً فعندما ينعكس الضوء على الموشور السفلي ويصبح هذا السطح (سطح الموشور السفلي) مصدراً لعدد لانهاية له من الإشعاعات التي تمر من خلال الأنموذج بكافة الزوايا. تتكسر الأشعة عند السطح البيني بين النموذج ووجه الموشور العلوي الأملس حيث تمر إلى التلسكوب الثابت. يقوم بعد ذلك موشوران من نوع (أميكا Amici) من تجميع أشعة الزوايا الحرجة المتفرقة ذات الألوان المتعددة إلى إشعاع يقابل إشعاع الصوديوم-D .



إن العدسة العينية للتلسكوب مزودة بشعرتين متقاطعتين يتم من خلالهما تحديد قيمة معامل الإنكسار من خلال تدريج ثابت يعطي قيم ( $\eta_D$ ) مباشرة. يبلغ مدى مقياس آبي (1.3-1.7) .

### استقطاب الضوء والفعالية البصرية:

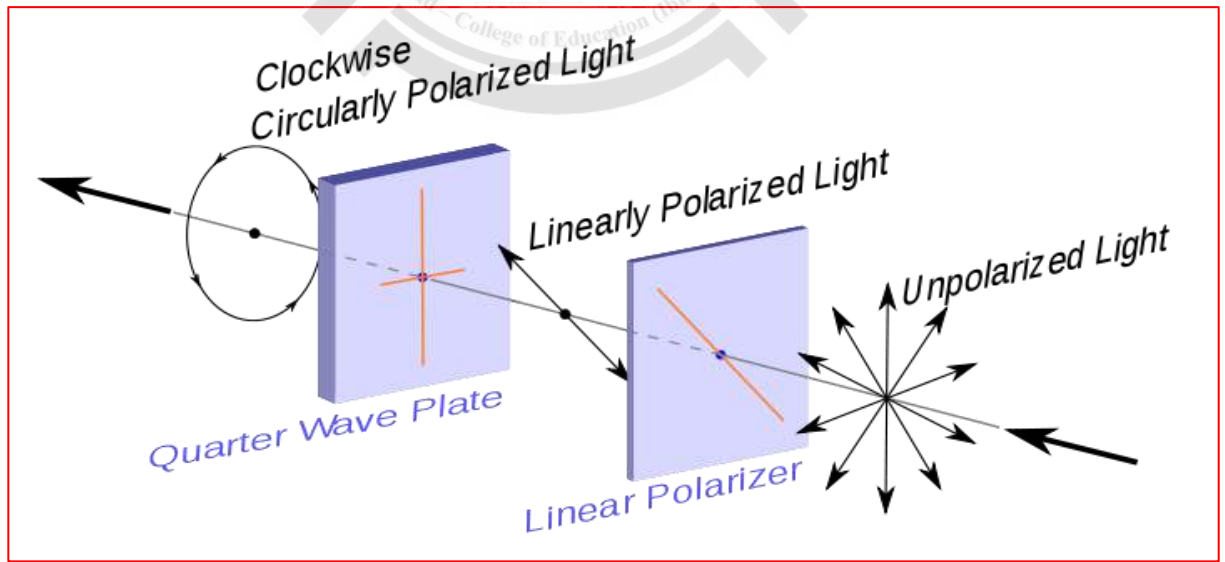
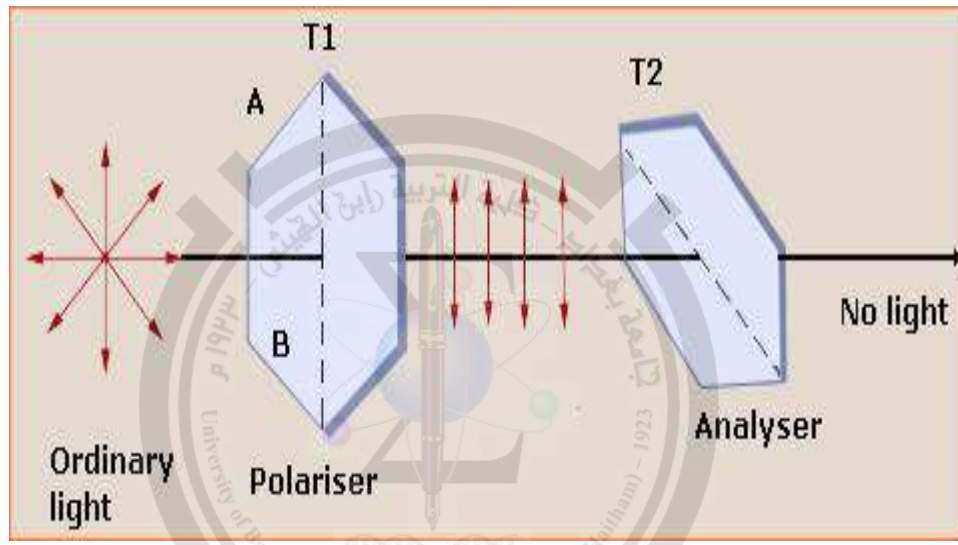
يمكن للمتجه الكهربائي لأي إشعاع ضوئي والمتذبذب باتجاه عمودي على اتجاه مسار الضوء أن يتحلل إلى مركبتين متعامدتين.

إن المادة المستقطبة (المستقطب): لها الخاصية في إزالة إحدى مركبات التذبذب لمتجه كهربائي والسماح للمركبة الأخرى بالمرور وبذلك يكون الإشعاع النافذ ذو تذبذب في مستوى واحد ويسمى هذا الإشعاع بالإشعاع المستقطب ويطلق على المستوى الذي تحدث فيه الذبذبات بمستوى الإستقطاب.

أن العديد من البلورات الطبيعية لها القدرة على إنتاج ضوء مستقطب , الا أنه من الأنسب الحصول على مواد الاستقطاب (Polaroid) المتوفرة تجاريا **كموشور نيكول**

**الأشعة المستقطبة** هي الأشعة التي تحدث تذبذباتها في مستوى واحد , ويطلق على المستوى الذي تحدث فيه هذه التذبذبات بأسم مستوى التذبذب

اما عند وضع مستقطب ثان (يسمى بالمحلل Analyzer) في طريق الإشعاع المستقطب فإنه سيسمح للضوء بالمرور إذا كان محور المحلل مواز لمحور المستقطب ولكن عند تدوير المحلل بزاوية  $90^\circ$  وجعل محوره متعامدا مع محور المستقطب فسوف يقلل قوة الإشعاع المستقطب الى الصفر ويمنع مروره .



س /الاستقطاب له أهمية كبيرة في الكيمياء ؟

ج ) لأن بعض البلورات والسوائل التي ليس لها مركز تماثل أو مستوى تماثل



(Asymmetric) بإمكانها تدوير مستوى الضوء المستقطب الذي يمر فيها، حيث يعاني دوراناً إما إلى اليمين (اتجاه حركة عقارب الساعة) ويدعى ميامين (+) (Dextrorotatory) وأما إلى اليسار ويدعى مياسر (-) (Levorotatory) وهذه الظاهرة تدعى **بالفعالية البصرية** (Optical Activity) للمادة .

21

## Dextro- and levorotation

Unpolarised light → Plane polarised light → Sample solution cell → Rotated light

polarising filter      Sample solution cell

$\alpha = -20^\circ$   
 Counterclockwise  
 Levorotatory

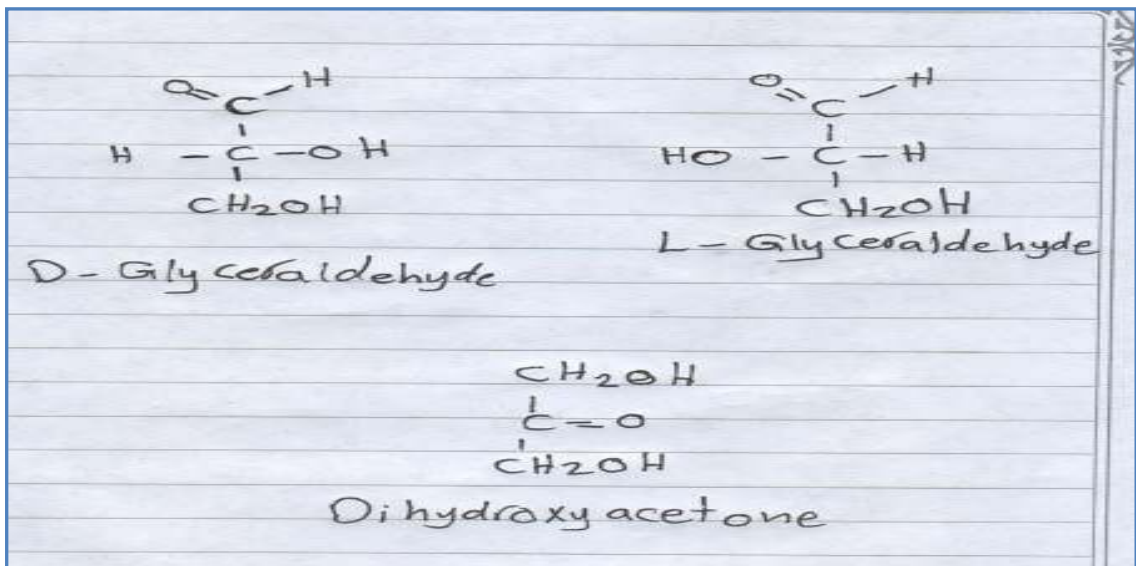
$\alpha = +35^\circ$   
 Clockwise  
 Dextrorotatory

- Compounds that rotate the plane of polarised light to the **LEFT** are **LEVOROTATORY** or the **(-)** form
- Compounds that rotate the plane of polarised light to the **RIGHT** are **DEXTROROTATORY** or the **(+)** form

تصنيف المواد والمحاليل اعتماداً على سلوكها اتجاه الضوء المستقطب إلى صنفين:-

(أولاً): المواد القادرة على تدوير مستوى الضوء المستقطب وتسمى المواد الفعالة بصرياً

(ثانياً): المواد التي ليس لها القابلية على تدوير مستوى الضوء المستقطب وتسمى المواد الغير فعالة بصرياً.

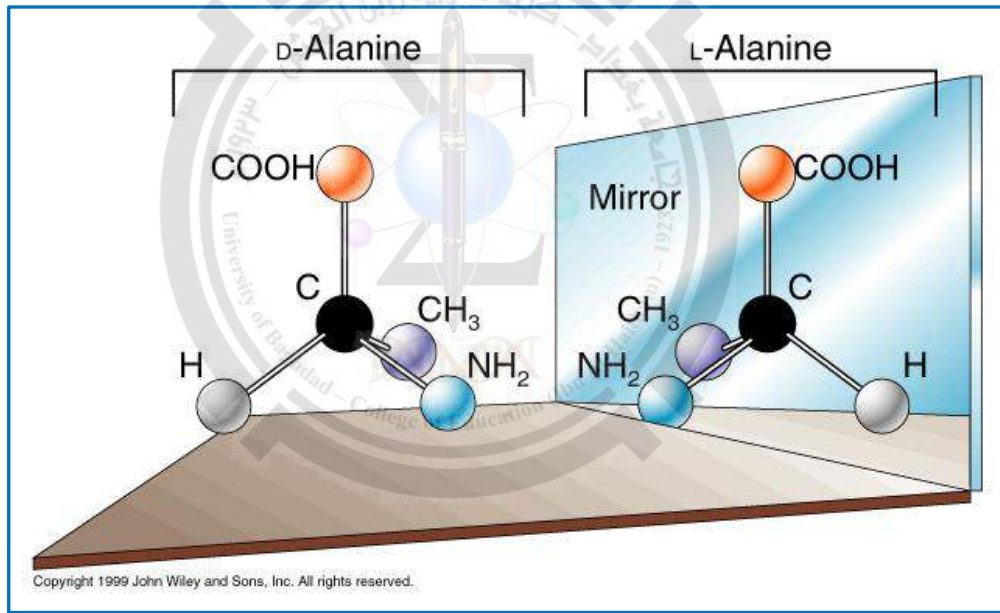


أذن تعرف المادة الفعالة البصرية :- هي تلك المادة التي تدور الضوء المستقطب الذي يمر خلالها يخرج متذبذباً في مستوى واحد .

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

1-مركبات بلورية تفقد فعاليتها البصرية عندما تتحطم شبكية بلورتها بالإذابة او الانصهار أو التحول الى غاز مثلا الكوارتز وكلورات الصوديوم ( $\text{NaClO}_3$ ) وبعض الرواسب المتبلورة مثل ( $\text{PbCl}_2$ ).

2-المركبات التي تعزى فعاليتها البصرية الى عدم التماثل في تركيبها الجزيئي والتي تحافظ فعاليتها بغض النظر عن الحالة الفيزيائية التي توجد فيها كأن تكون في محلول أو في الحالة الغازية ومعظم هذه المركبات عضوية , وعدم التماثل يعود الى وجود ذرة كربون(غير متماتلة) تتصل باربعة مجاميع مختلفة يمكن أن تنتظم بترتيبين احدهما صورة مرآة للأخرى مثل الكلوكوز والسكروز والمورفين .



س/ ما الذي يحدد اتجاه دوران الضوء المستقطب يمينا أو يساراً عند مروره خلال مادة فعالة بصرياً؟

ج/ إن الذي يحدد اتجاه دوران الضوء المستقطب يمينا أو يساراً عند مروره خلال مادة فعالة بصرياً هو المفاعلة الحاصلة بين المجال الكهربائي المتذبذب للإشعاع المستقطب والمجال الكهربائي المتولد من الكترونات المادة (الفعالة بصرياً) وعندما تكون هناك إمكانية لوجود ترتيبات مفضلة للألكترونات في المادة ، فربما يتوقع حصول التداخل بين المجالين بشكل نوعي وإنتقائي وليس بشكل عشوائي مما يؤدي الى تفضيل الدوران بإتجاه دون آخر.

يعتمد مقدار دوران الضوء المستقطب لأي مركب على :

1. نوع وتركيز الجزيئات الموجودة في العينة
2. على المسافة التي يقطعها الأشعاع عبر العينة (طول الوعاء).
3. يعتمد على الطول الموجي للضوء المستقطب وعمليا يستخدم أشعاع الصوديوم D- عند الطول الموجي 589.3nm.
4. يعتمد مدى الدوران الى حد ما على درجة الحرارة (فدرجة الحرارة تأثير خطي على الدوران النوعي، مثلاً الدوران النوعي لحمض التارتاريك يتغير الى حد 10% لكل درجة، في حين أن التغير للسكروز أقل من 0.1% لكل درجة).
5. طبيعة المذيب . (يجب ذكر نوع المذيب عند ذكر قيمة الدوران للمادة).

### الدوران النوعي Specific Rotation

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

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

حيث  $[\alpha]_{\lambda}^{t_0}$  قيمة الدوران النوعي للمادة عند درجة حرارة  $t_0$  باستخدام أشعاع مستقطب بطول موجي مقداره  $\lambda$ .

$\alpha$  عدد الدرجات الملحوظة المقاسة تجريبيا للدوران الذي عاناه الأشعاع.

$L$  طول المسار الذي قطعه الأشعاع خلال العينة مقدر بالديسيمترات.

$C$  وتركيز العينة في المحلول مقدره بالغرامات لكل 100cm<sup>3</sup>.

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

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

### الدوران الجزيئي Molecular rotation

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

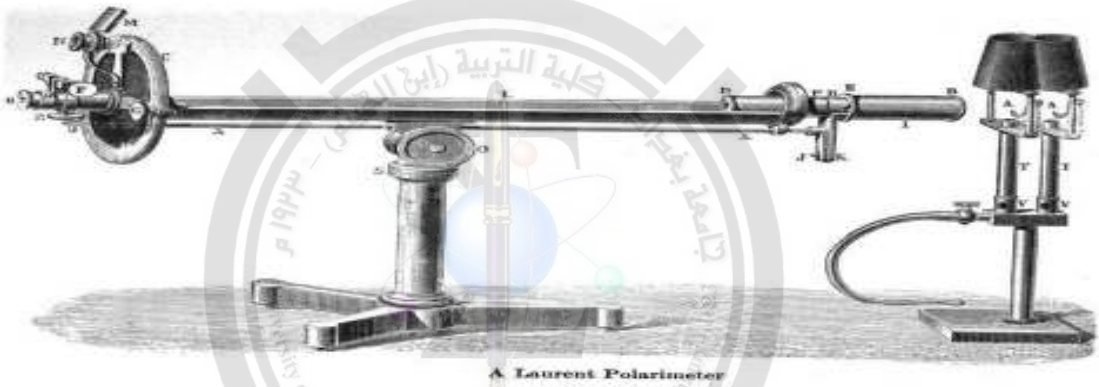
$[M]_{\lambda}^{t^{\circ}}$  هو الدوران الجزيئي

M الوزن الجزيئي للمادة الفعالة بصريا.

أن الدوران النوعي يعتمد على :-

1. درجة الحرارة (فدرجة الحرارة تأثير خطي على الدوران النوعي، مثلاً الدوران النوعي لحمض التارتاريك يتغير الى حد 10% لكل درجة، في حين أن التغير للسكروز أقل من 0.1% لكل درجة).
2. والطول الموجي .
3. وطبيعة المذيب .

المقطاب أو مقياس الاستقطاب Polarimeter :

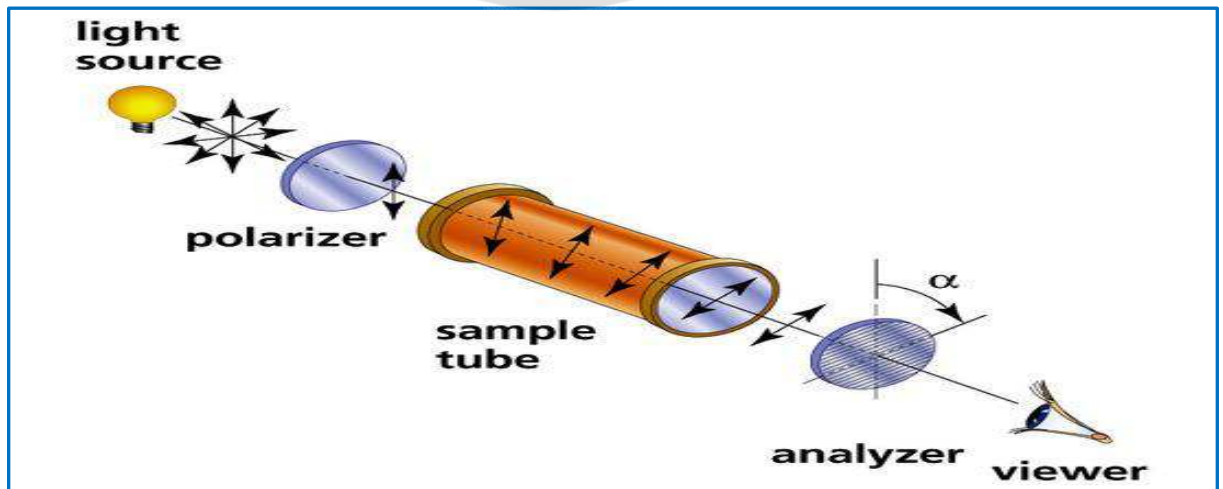
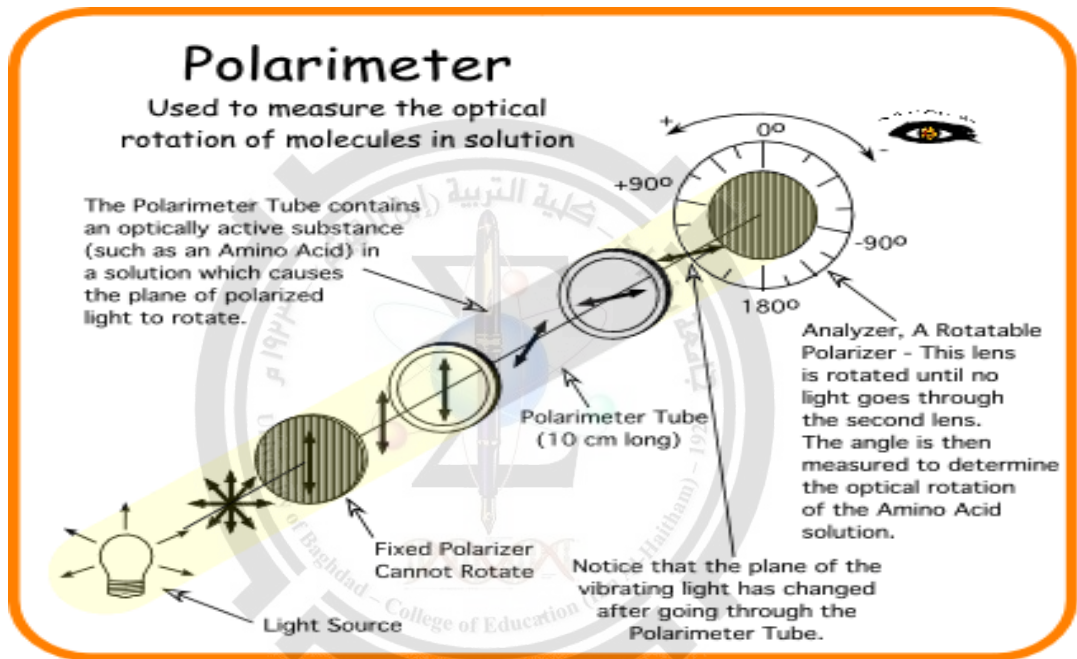


تتم دراسة قياس الاستقطاب بواسطة جهاز المقطاب حيث يتكون من

1- مصدر أشعة أحادي اللون : مثل مصباح بخار الصوديوم مع مرشح لإزالة الخطوط غير مرغوب فيها كما قد يستخدم مصباح بخار الزئبق مع نظام ترشيح خاص لعزل الطوال الموجي 546nm.

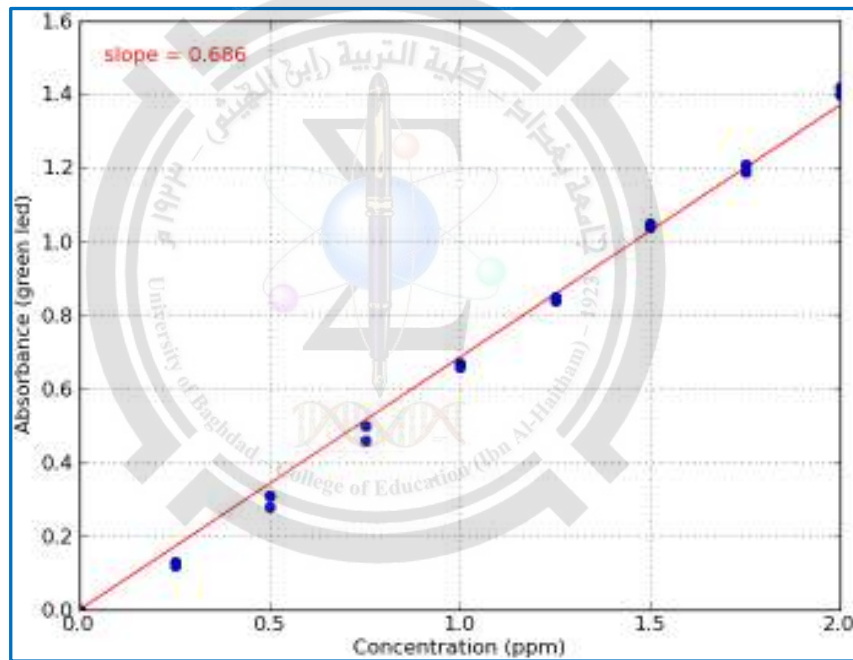
2- عدسة لامة لجعل الأشعة متوازية.

- 3- **مستقطب** يعمل على إنتاج ضوء مستقطب المستوي مثل موشور نيكول.
- 4- **موشور نيكول صغير نصف مظل** فائدته لتمكين الفاحص من الوصول الى قراءة الأنموذج عن طريق مقارنة شدة الإشعاع قبل وبعد مروره على الأنموذج.
- 5- **أنبوب زجاجي** لوضع الأنموذج بطول 2 دسم, 1 دسم, 0.5 دسم.
- 6- **محلل** فائدته متابعة الضوء المستقطب الخارج من النموذج وهو موشور نيكول ايضا.
- 7- **عدسات عينية** وتدرج لقياس زاوية الدوران وقد يربط مع الجهاز مسجل آني أو حاسبة لغرض القراءة بشكل ديجيتال.



## تطبيقات أو استخدامات قياس الاستقطاب :

1. التحليل النوعي أو الوصفي: - يمثل الدوران النوعي لمركب نقي تحت ظروف معينة ثابت فيزيائيا مفيدا لأغراض التشخيص النوعي شأنه مثل معامل الانكسار أو الغليان وهذا مفيد لعدد كبير من المواد الموجودة في الطبيعة مثل الكربوهيدرات والحموض الشحمية.
2. التحليل الكمي :- يمكن استخدام قياس الاستقطاب للتحليل الكمي للمركبات الفعالة بصريا حيث ترسم مخططات منحنيات المعايرة (Calibration Curves) لربط الدوران مع التركيز وتستخدم غالبا في صناعة السكر .
3. في دراسات اخرى مثل تعيين التركيب الجزيئي عن طريق متابعة التغير في الدوران النوعي المصاحب للتحويلات الكيميائية، وكذلك دراسة حركية التفاعلات الكيميائية.



حيث أن الانكسار النوعي ووحدته  $\text{cm}^3/\text{gm}$   
 $\rho$ : الكثافة .  
 $\eta$  : معامل الانكسار .

**الأنكسار المولي (Molar Refraction):** وهو حاصل ضرب الإنكسار النوعي في الوزن الجزيئي للمادة وتمثل قيمته تقريبا حاصل جمع الأنكسارات للذرات والمجاميع المكونة للجزيئة . وهو خاصية جزيئية فيزيائية مستقلة عن التغير في درجة الحرارة والضغط في حالتها السائل والغاز وهو خاصية تكوين وإضافة للجزيئة.

$$Mr_D = r_D \times M_{wt}$$

$$Mr_D = \frac{\eta^2 - 1}{\eta^2 + 2} \times \frac{M_{wt}}{\rho}$$

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

استخدامات معامل الانكسار

1- تشخيص المواد.

- 2- معرفة نقاوة المواد وتعيين تركيبها الجزيئي.
- 3- تقدير الوزن الجزيئي .
- 4- معرفة نسب مكونات مزيج متجانس من مادة معلومة.

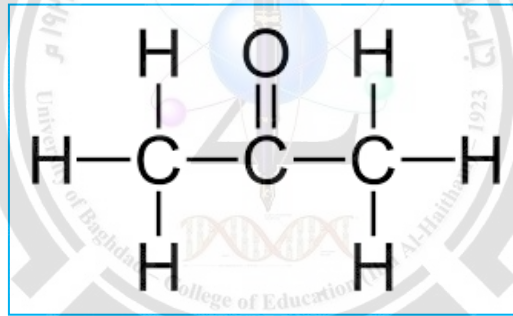
مثال :- إذا كان معامل انكسار الاستون يساوي 1.3591 وكثافته 0.791 غم/سم<sup>3</sup> عند درجة 20م<sup>0</sup> فما الانكسار المولي للاستون اذا كان وزنه الجزيئي 58.08 ؟ وهل هذه التقنية هي خاصية تكوينية و اضافية ؟

$$Mr_D = \frac{\eta^2 - 1}{\eta^2 + 2} \times \frac{M_{wt}}{\rho}$$

$$Mr_D = \frac{(1.3591)^2 - 1}{(1.3591)^2 + 2} \times \frac{58.08}{0.791}$$

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

ويمكن حساب الإنكسار المولي للأستون الذي صيغته التركيبية



من حاصل جمع قيم  $Mr_D$  لمكوناته وعلى النحو الآتي:

$$Mr_D = 3 \times C + 6 \times H + 1 \times O \quad (-C = O)$$

$$Mr_D = (3 \times 2.42) + (6 \times 1.1) + (1 \times 2.21)$$

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

### التشتت Dispersion

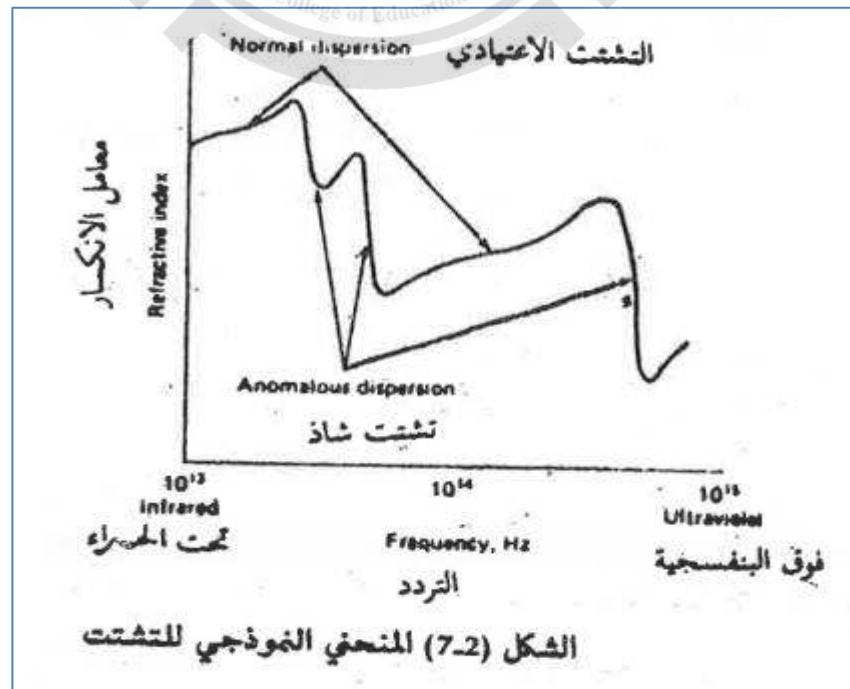
لقد ذكرنا أن معامل الإنكسار وسرعة الأشعة في أي وسط (عدا الفراغ) يتغيران بتغير درجة الحرارة وتردد الأشعة ، وهذا يعني أن الضوء ذي الترددات المختلفة ينكسر بزوايا مختلفة .



**التشتت** : يطلق على تغير معامل الانكسار بتغير التردد أو الطول الموجي واحيانا يسمى **بالتشتت الانكساري** .

**التشتت نوعيا** هو الفصل الزاوي للاطوال الموجية المكونة لحزمة الاشعاع وتعتمد على ظاهرة التشتت إختيار الاجزاء البصرية للأجهزة كالعدرات والمواشير.

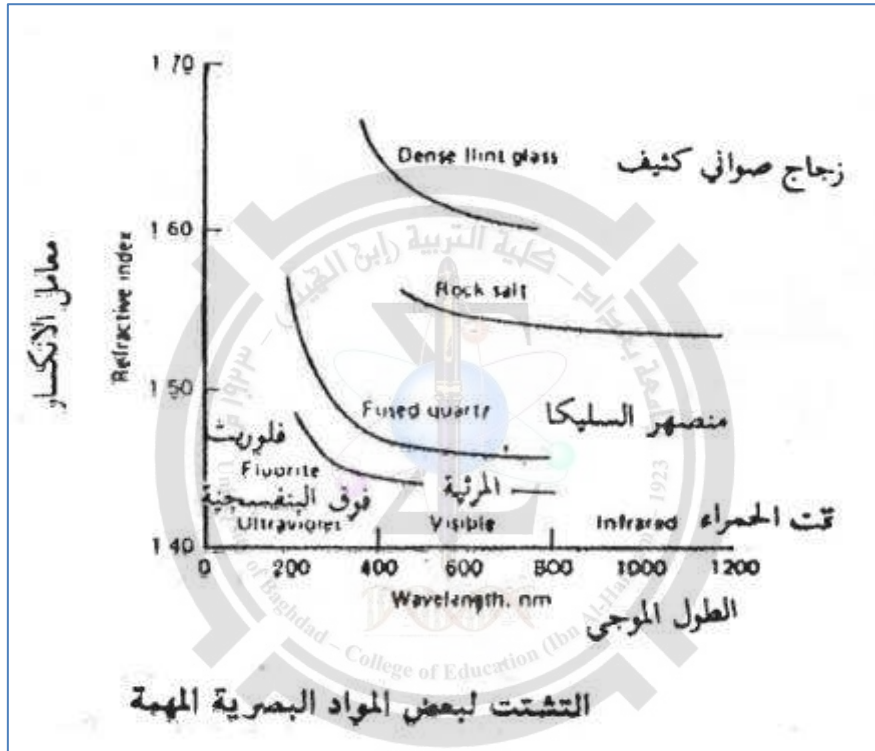
ولهذا فإن الضوء الأبيض المكون من الوان الطيف فإنه سوف يتفرق حسب تردد كل لون وسرعته عندما ينفذ إلى الزجاج وبالتالي نستطيع رؤية الوان الطيف بشكلها البديع عند خروج الضوء من الجهة الأخرى للمنشور وهذه الظاهرة تعرف باسم تشتيت الضوء **Dispersion**.



المنحني النموذجي للتشتت

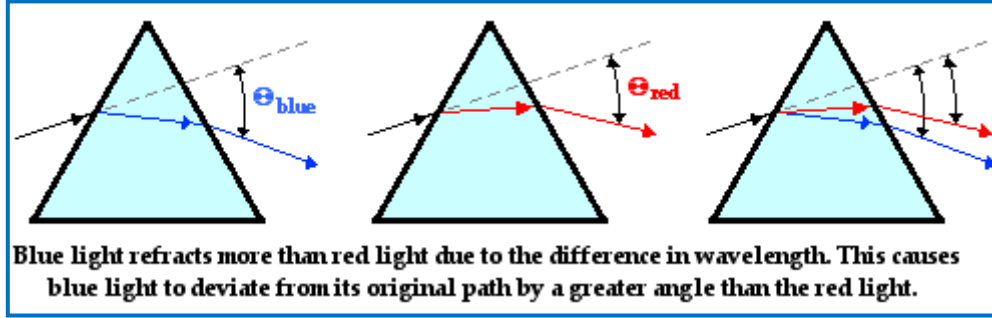
من ملاحظة المنحني النموذجي للتشتت يظهر نوعين من المناطق:

- 1- **منطقة التشتت الاعتيادي**: يزداد معامل الإنكسار تدريجياً مع الزيادة في التردد (أو النقصان في الطول الموجي).
- 2- **منطقة التشتت الشاذ**: هي المناطق التي تعود للترددات التي يحصل عندها تغير حاد في معامل الإنكسار وفي هذا النوع من التردد يحدث إنتقال دائم للطاقة من الأشعة الى المادة ويلاحظ إمتصاص للإشعاع.



- ✚ إن منحنيات التشتت الخاصة بالمواد مهمة في إختيار المواد المكونة للأجزاء البصرية في الأجهزة .
- ✚ المواد التي يظهر إرتفاع حاد في معامل الإنكسار ترتفع عند قابلية المادة لأمتصاص الأشعاع.
- ✚ إن التغير في قيم معامل الأنكسار للمواد الصلبة مع الطول الموجي يكون على أصغره في مناطق النفاذ العالية وعلى أعظمه في مناطق الأمتصاص العالية.
- ✚ هناك قيمة للطول الموجي لكل مادة يظهر فيها إرتفاع حاد في عامل الإنكسار ترتفع عندها قابلية المادة لأمتصاص الإشعاع.

كما يلاحظ إنخفاض قيم معامل الانكسار عند الأطوال الموجية العالية. وبتعبير آخر تكبر زاوية الانكسار عند الأطوال الموجية القصيرة.



س : لماذا لا يستخدم الزجاج بالمنطقة ما فوق البنفسجية ؟

ج : ان الزجاج صالح في المنطقة المرئية لكنه يمتص بقوة عند الطول الموجي (350nm) مما يجعله غير صالح للأستخدام في المنطقة ما فوق البنفسجية لذا يفضل عليه إستخدام الكوارتز عند هذه المنطقة أو دونها.

ملاحظة :- كلما يقل الطول الموجي يزداد معامل الانكسار.

إن المادة التي تظهر تشتتاً إعتيادياً ضمن مناطق الطول الموجي المطلوبة تكون ملائمة لصنع العدسات التي يتطلب أن يكون فيها معامل الإنكسار عالياً وثابتاً نسبياً، حيث يكون التشتت اللوني في أدنى حد ممكن عند إختيار هذه المادة.

وعلى النقيض من ذلك فإن المادة التي لها معامل إنكسار عال ولكنها تعتمد اعتماداً كبيراً على التردد فإنها تختار لصنع المواشير.

يستفاد أحياناً من التشتت كصفة فيزيائية في تشخيص المواد عن طريق قيمة عدد آبي ( Abbe Number ) بموجب المعادلة الآتية:

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

$\eta_D$  = معامل إنكسار المادة عند خط الصوديوم عند  $5893 \text{ \AA}$ .

$\eta_F$  = معامل إنكسار المادة عند خط الهيدروجين عند  $4861 \text{ \AA}$ .

$\eta_C$  = معامل إنكسار المادة عند خط الهيدروجين عند  $6563 \text{ \AA}$ .

انعكاس الأشعة Reflection of Radiation

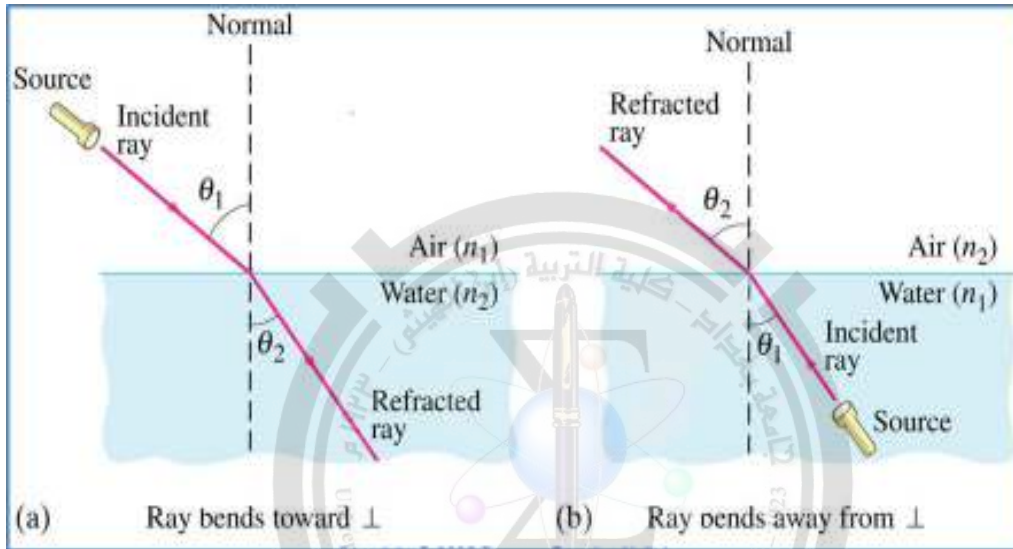
عند انتقال حزمة الشعاع من الوسط الأكثر كثافة الى الوسط الأقل كثافة تكون زاوية الانكسار تكون دائما أكبر من زاوية السقوط ونتيجة لثبات قيمة

المقدار:

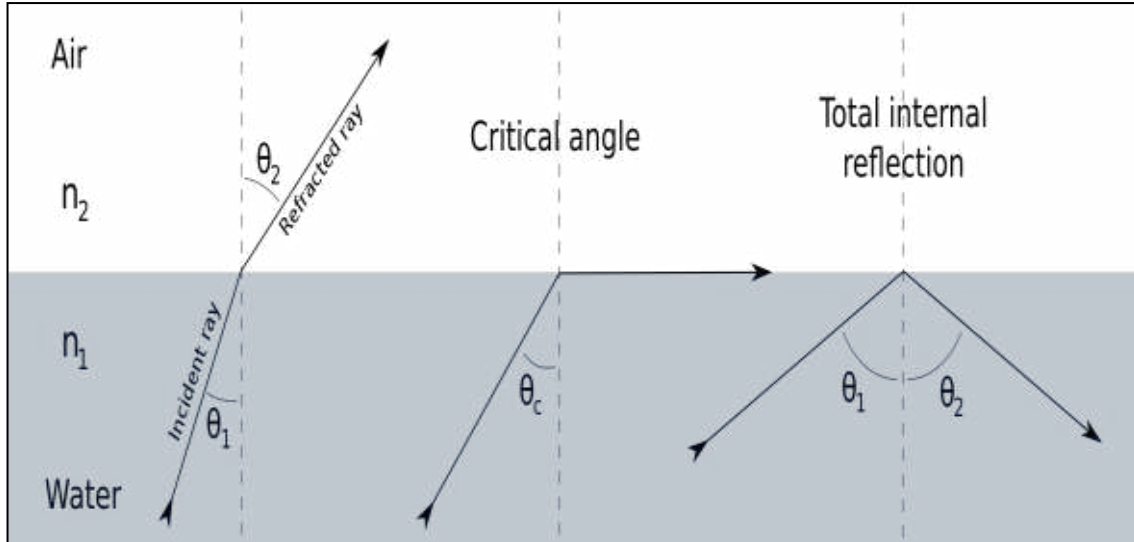
$$\frac{\sin \theta_1}{\sin \theta_2}$$

$$\frac{\sin \theta_2}{\sin \theta_1}$$

فإن إزداد قيمة زاوية السقوط يجب أن يتبعه زيادة في قيمة معامل الإنكسار.



عندما تبلغ قيمة زاوية الإنكسار (90°) فإن الشعاع الساقط لن يمر من الوسط الأول إلى الوسط الثاني وإنما سيسير في الوسط الأول إلى يصل السطح الفاضل فينكسر سائراً على طول هذا السطح ما بين الوسطين. تسمى هذه الحزمة من الأشعة (الأشعة الحرجة) Critical rays أما زاوية السقوط فتعرف ب (الزاوية الحرجة) Critical angle .



✚ لا ينعكس الشعاع إلا إذا كانت قيمة زاوية سقوطه أكبر من الزاوية الحرجة وبعكس ذلك فإنه سيمر خلال الوسط الثاني.  
✚ يتوقف جزء الأشعة المنعكس على الفرق في معاملي إنكسار الوسطين ويعطى جزء الأشعة المنعكس بواسطة المعادلة:

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

$I_o$  = شدة الإشعاع الساقط.

$I_r$  = شدة الإشعاع المنعكس.

$\eta_1$  = معامل إنكسار الوسط الأول.

$\eta_2$  = معامل إنكسار الوسط الثاني.

✚ إن لمبدأ الأنعكاس أهمية خاصة في تصنيع أجهزة قياس معامل الإنكسار (Refractometer).

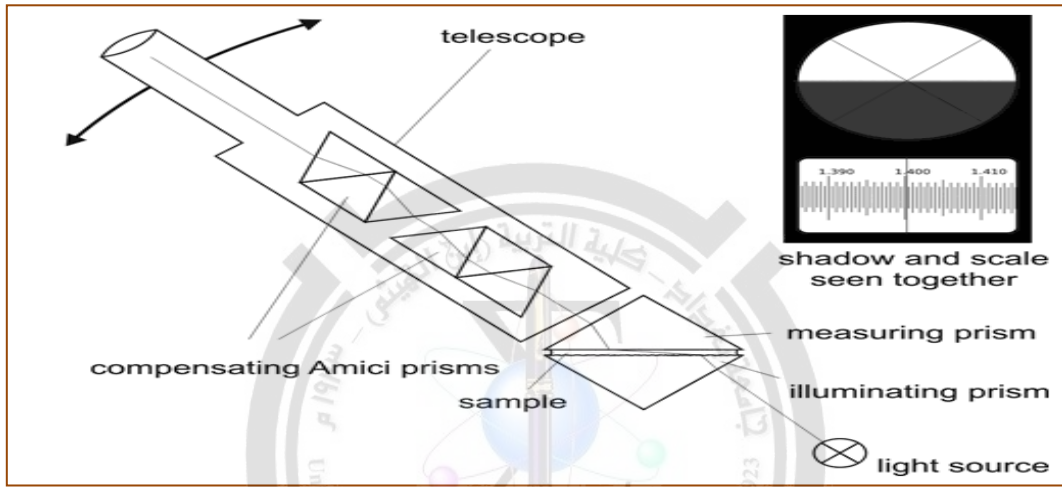
أجهزة قياس معامل الإنكسار – مقياس آبي للإنكسار :

يعتبر مقياس آبي للإنكسار (Abbe Refractometer) احد أكثر الأجهزة شيوعا لقياس معامل الإنكسار، ويعتمد في عمله على (قياس الزاوية الحرجة).

### فكرة بسيطة لعمل جهاز آبي للإنكسار

نضع عدة قطرات من الأنموذج بين الموشورين العلوي والسفلي حيث يرتكز الموشور العلوي القابل للدوران على مسند يرتبط بذراع جانبية يسمح بدورانه

بواسطة هذا الذراع الخاص. ويرتبط الموشور السفلي بالموشور العلوي بواسطة مفصل متحرك يمكن من خلاله تنظيف الموشير باستمرار قبل وبعد وضع الأنموذج. يكون وجه الموشور السفلي خشناً فعندما ينعكس الضوء على الموشور السفلي ويصبح هذا السطح (سطح الموشور السفلي) مصدراً لعدد لانهاية له من الإشعاعات التي تمر من خلال الأنموذج بكافة الزوايا. تتكسر الأشعة عند السطح البيني بين النموذج ووجه الموشور العلوي الأملس حيث تمر إلى التلسكوب الثابت. يقوم بعد ذلك موشوران من نوع (أميكا Amici) من تجميع أشعة الزوايا الحرجة المتفرقة ذات الألوان المتعددة إلى إشعاع يقابل إشعاع الصوديوم-D.



إن العدسة العينية للتلسكوب مزودة بشعرتين متقاطعتين يتم من خلالهما تحديد قيمة معامل الإنكسار من خلال تدرج ثابت يعطي قيم  $(\eta_D)$  مباشرة. يبلغ مدى مقياس أبي (1.3-1.7).

### استقطاب الضوء والفعالية البصرية:

يمكن للمتجه الكهربائي لأي إشعاع ضوئي والمتذبذب باتجاه عمودي على اتجاه مسار الضوء أن يتحلل إلى مركبتين متعامدتين.

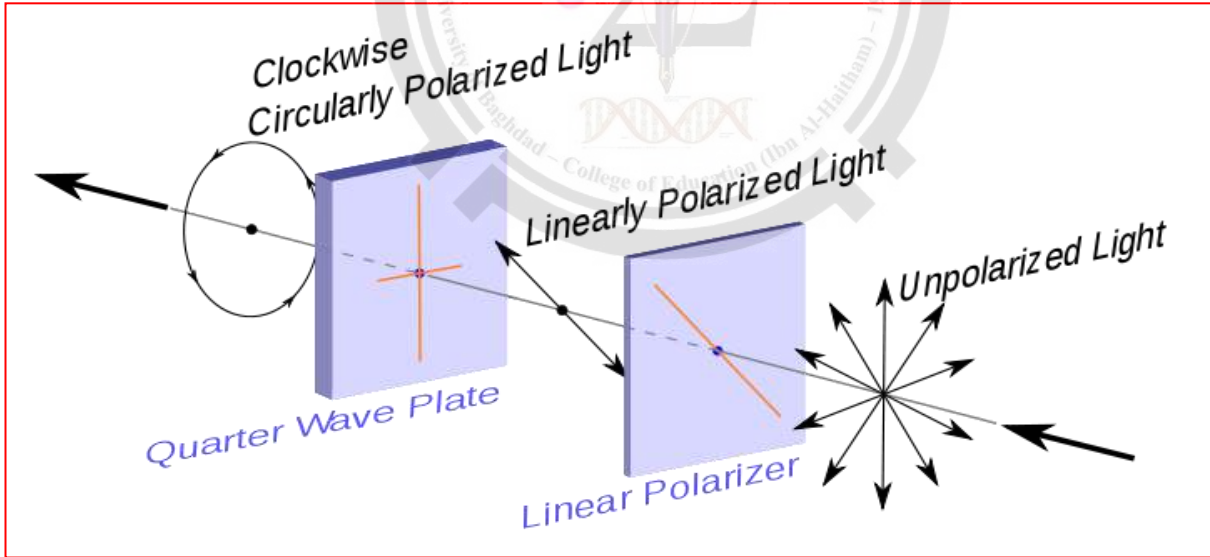
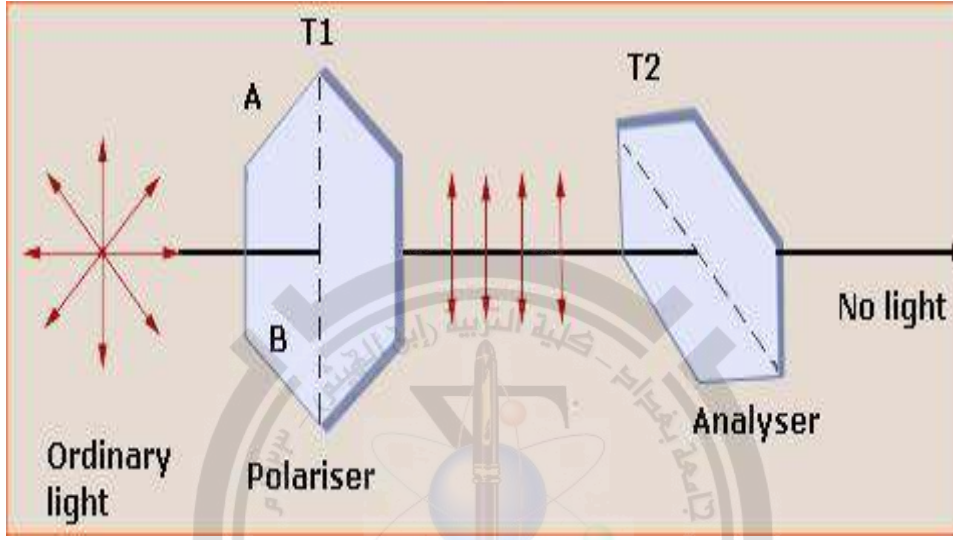
**إن المادة المستقطبة (المستقطب):** لها الخاصية في إزالة إحدى مركبات التذبذب لمتجه كهربائي والسماح للمركبة الأخرى بالمرور وبذلك يكون الإشعاع النافذ ذو تذبذب في مستوى واحد ويسمى هذا الإشعاع بالإشعاع المستقطب ويطلق على المستوى الذي تحدث فيه الذبذبات بمستوى الإستقطاب.

أن العديد من البلورات الطبيعية لها القدرة على إنتاج ضوء مستقطب , إلا أنه من الأنسب الحصول على مواد الاستقطاب (Polaroid) المتوفرة تجارياً كموشور

نيكول

**الأشعة المستقطبة** هي الأشعة التي تحدث تذبذباتها في مستوى واحد, ويطلق على المستوى الذي تحدث فيه هذه التذبذبات بأسم مستوى التذبذب

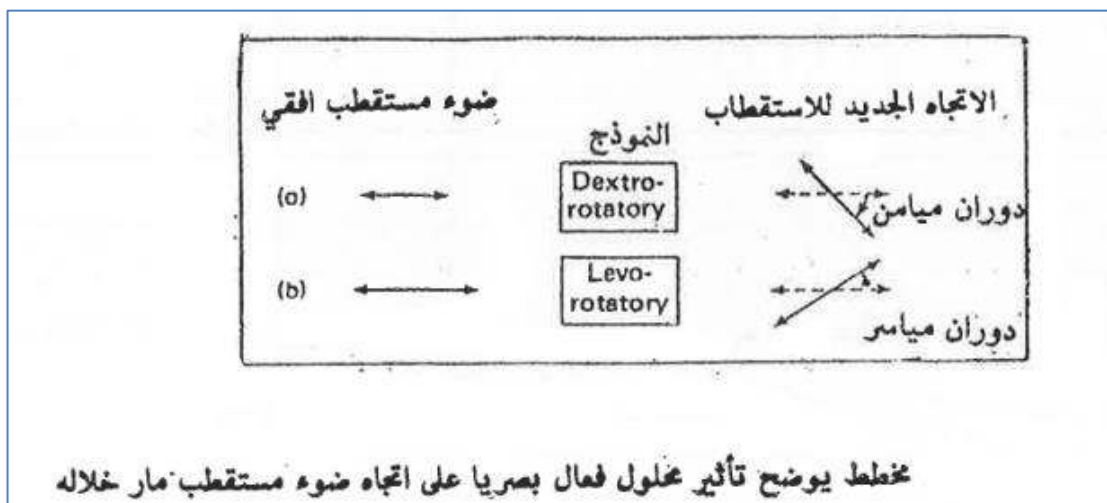
اما عند وضع مستقطب ثان (يسمى بالمحلل Analyzer) في طريق الإشعاع المستقطب فإنه سيسمح للضوء بالمرور إذا كان محور المحلل مواز لمحور المستقطب ولكن عند تدوير المحلل بزاوية  $90^\circ$  وجعل محوره متعامدا مع محور المستقطب فسوف يقلل قوة الإشعاع المستقطب الى الصفر ويمنع مروره .



س/ الاستقطاب له أهمية كبيرة في الكيمياء ؟

ج) لأن بعض البلورات والسوائل التي ليس لها مركز تماثل أو مستوى تماثل (Asymmetric) بإمكانها تدوير مستوى الضوء المستقطب الذي يمر فيها، حيث يعاني دوراننا إما الى اليمين (اتجاه حركة عقارب الساعة) ويدعى ميامين

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

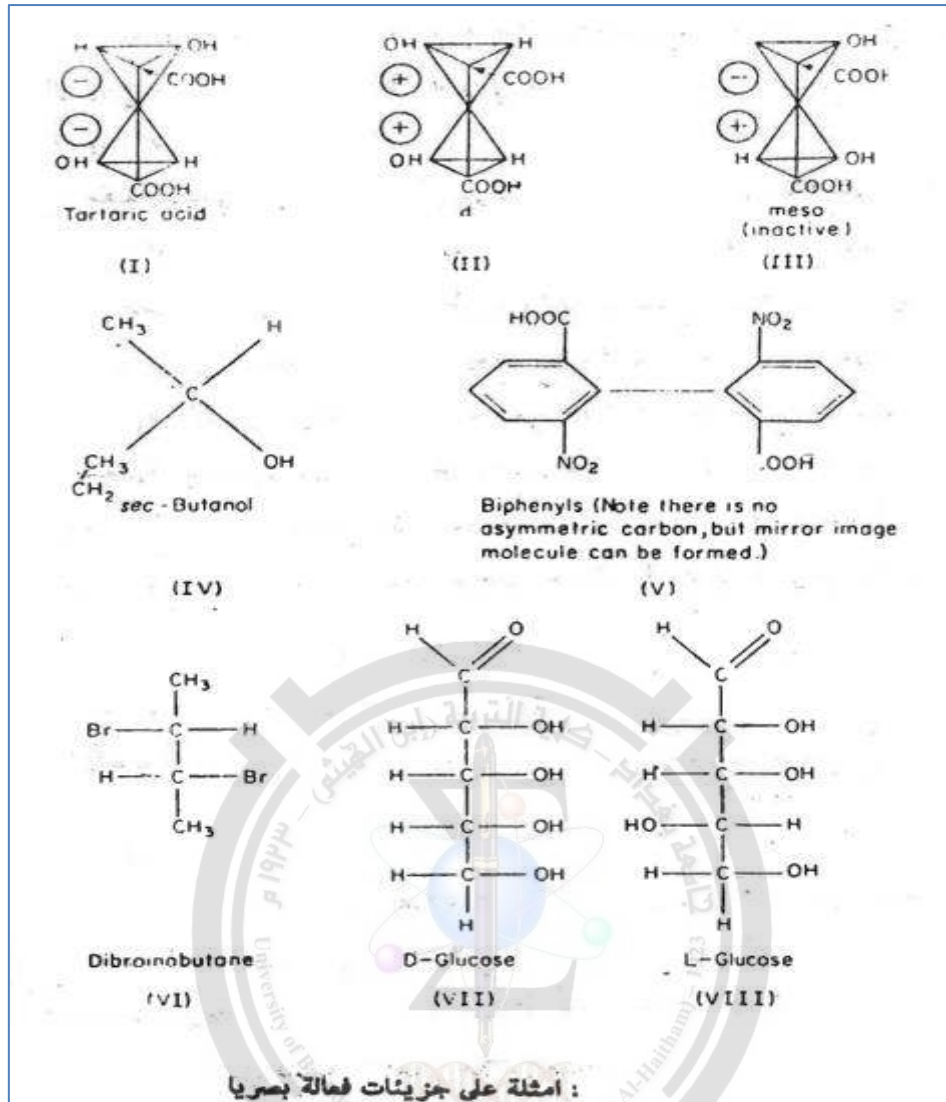


تصنيف المواد والمحاليل اعتمادا على سلوكها اتجاه الضوء المستقطب الى  
صنفين:-

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

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



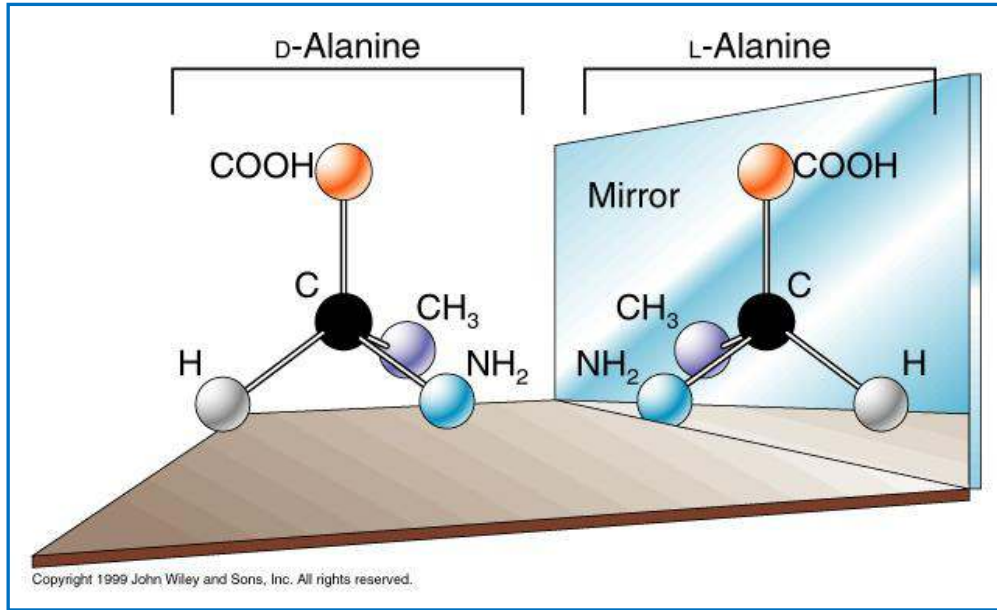


اذن تعرف المادة الفعالة البصرية :- هي تلك المادة التي تدور الضوء المستقطب الذي يمر خلالها يخرج متذبذبا في مستوى واحد .

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

1-مركبات بلورية تفقد فعاليتها البصرية عندما تتحطم شبكية بلورتها بالإذابة او الانصهار أو التحول الى غاز مثلا الكوارتز وكلورات الصوديوم ( $\text{NaClO}_3$ ) وبعض الرواسب المتبلورة مثل ( $\text{PbCl}_2$ ).

2-المركبات التي تعزى فعاليتها البصرية الى عدم التماثل في تركيبها الجزيئي والتي تحافظ فعاليتها بغض النظر عن الحالة الفيزيائية التي توجد فيها كأن تكون في محلول أو في الحالة الغازية ومعظم هذه المركبات عضوية , وعدم التماثل يعود الى وجود ذرة كاربون (غير متماتلة) تتصل باربعمجاميع مختلفة يمكن أن تنتظم بترتيبين احدهما صورة مرآة للأخرى مثل الكلوكوز والسكروز والمورفين .



**س/** ما الذي يحدد اتجاه دوران الضوء المستقطب يميناً أو يساراً عند مروره خلال مادة فعالة بصرياً؟

**ج/** إن الذي يحدد اتجاه دوران الضوء المستقطب يميناً أو يساراً عند مروره خلال مادة فعالة بصرياً هو المفاعلة الحاصلة بين المجال الكهربائي المتذبذب للإشعاع المستقطب والمجال الكهربائي المتولد من الكترونات المادة (الفعالة بصرياً) وعندما تكون هناك إمكانية لوجود ترتيبات مفضلة للألكترونات في المادة ، فربما يتوقع حصول التداخل بين المجالين بشكل نوعي وإنتقائي وليس بشكل عشوائي مما يؤدي الى تفضيل الدوران باتجاه دون آخر.

**يعتمد مقدار دوران الضوء المستقطب لأي مركب على :**

1. نوع وتركيز الجزيئات الموجودة في العينة
2. على المسافة التي يقطعها الاشعاع عبر العينة (طول الوعاء).
3. يعتمد على الطول الموجي للضوء المستقطب وعمليا يستخدم أشعاع الصوديوم D- عند الطول الموجي 589.3nm.
4. يعتمد مدى الدوران الى حد ما على درجة الحرارة (فدرجة الحرارة تأثير خطي على الدوران النوعي، مثلاً الدوران النوعي لحامض التارتاريك يتغير الى حد 10% لكل درجة، في حين أن التغير للسكروز أقل من 0.1% لكل درجة).
5. طبيعة المذيب . (يجب ذكر نوع المذيب عند ذكر قيمة الدوران للمادة).

**الدوران النوعي Specific Rotation**

هو خاصية مميزة للمادة الفعالة بصريا : ويعرف بأنه عدد الدرجات الملحوظة المتسببة عن مرور أشعاع مستقطب مسافة 1 دسم خلال مادة فعالة بصريا تركيزها ( $1 \text{ g/cm}^3$ ) عند درجة حرارة وطول موجي معين . ويمكن حساب الدوران النوعي من المعادلة الآتية :-

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

حيث  $[\alpha]_{\lambda}^{t_0}$  قيمة الدوران النوعي للمادة عند درجة حرارة  $t_0$  باستخدام أشعاع مستقطب بطول موجي مقداره  $\lambda$ .

$\alpha$  عدد الدرجات الملحوظة المقاسة تجريبا للدوران الذي عناه الاشعاع.

$L$  طول المسار الذي قطعه الاشعاع خلال العينة مقدر بالديسمترات.

$C$  وتركيز العينة في المحلول مقدره بالغرامات لكل  $100 \text{ cm}^3$ .

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

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

### الدوران الجزيئي Molecular rotation

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

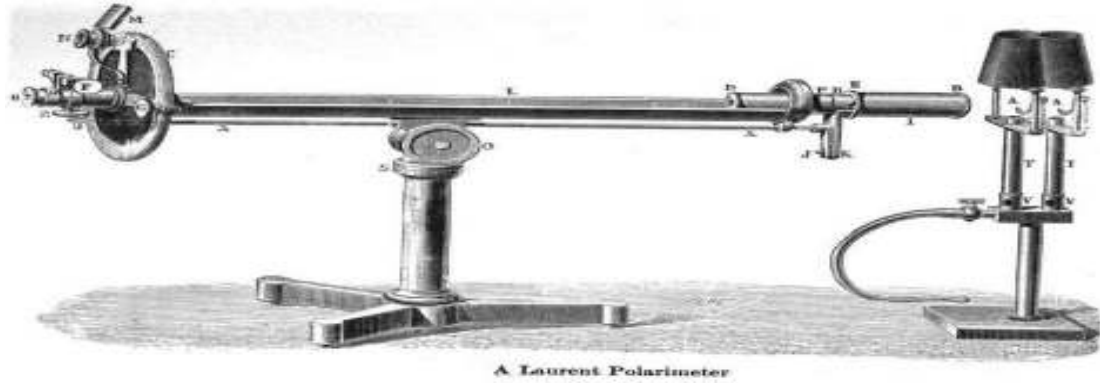
$[M]_{\lambda}^{t_0}$  هو الدوران الجزيئي

$M$  الوزن الجزيئي للمادة الفعالة بصريا.

أن الدوران النوعي يعتمد على :-

1. درجة الحرارة (فدرجة الحرارة تأثير خطي على الدوران النوعي، مثلاً الدوران النوعي لحمض التارتاريك يتغير الى حد 10% لكل درجة، في حين أن التغير للسكروز أقل من 0.1% لكل درجة).
2. والطول الموجي .
3. وطبيعة المذيب .

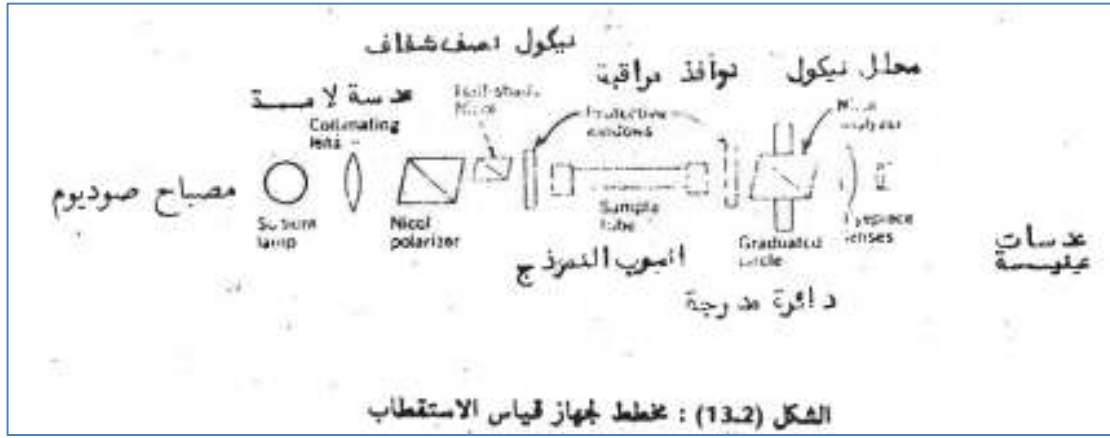
## المقطاب أو مقياس الاستقطاب Polarimeter :



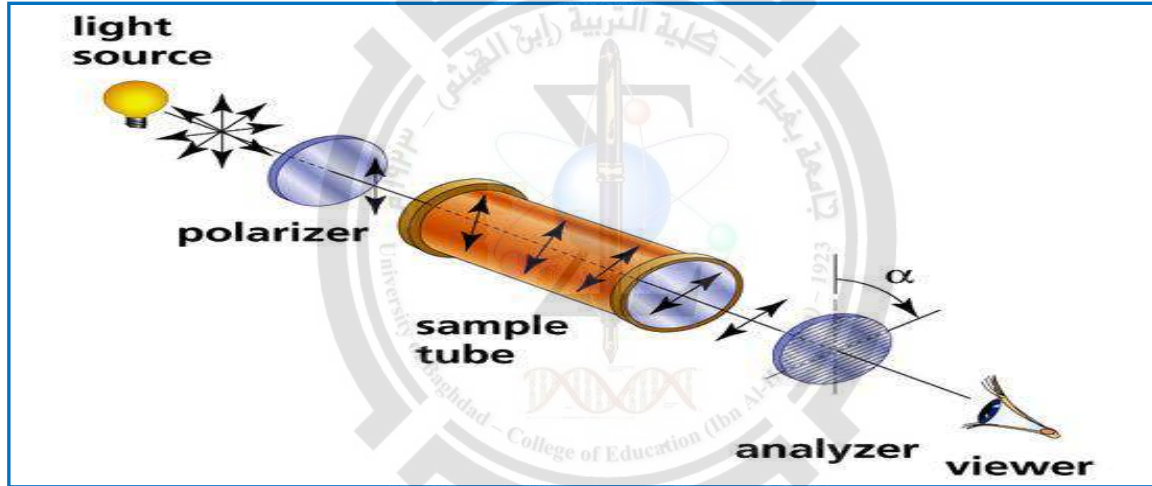
تتم دراسة قياس الاستقطاب بواسطة جهاز المقطاب حيث يتكون من

- 1- **مصدر أشعة أحادي اللون** : مثل مصباح بخار الصوديوم مع مرشح لإزالة الخطوط غير مرغوب فيها كما قد يستخدم مصباح بخار الزئبق مع نظام ترشيح خاص لعزل الطوال الموجي 546nm.
- 2- **عدسة لامة** لجعل الأشعة متوازية.
- 3- **مستقطب** يعمل على إنتاج ضوء مستقطب المستوي مثل موشور نيكول.
- 4- **موشور نيكول صغير نصف مظل** فائدته لتمكين الفاحص من الوصول الى قراءة الأنموذج عن طريق مقارنة شدة الإشعاع قبل وبعد مروره على الأنموذج.
- 5- **أنبوب زجاجي** لوضع الأنموذج بطول 2 دسم, 1 دسم, 0.5 دسم.
- 6- **محلل** فائدته متابعة الضوء المستقطب الخارج من النموذج وهو موشور نيكول ايضا.

7- عدسات عينية وتدرج لقياس زاوية الدوران وقد يربط مع الجهاز مسجل آني أو حاسبة لغرض القراءة بشكل ديجيتال.

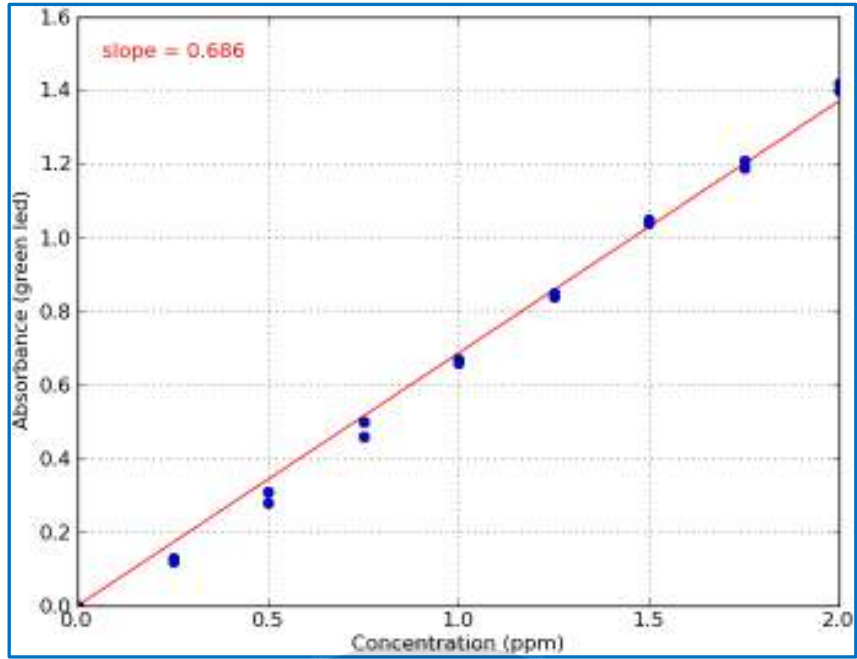


الشكل (13.2) : مخطط لجهاز قياس الاستقطاب



تطبيقات أو استخدامات قياس الاستقطاب :

1. التحليل النوعي أو الوصفي: - يمثل الدوران النوعي لمركب نقي تحت ظروف معينة ثابت فيزيائيا مفيدا لأغراض التشخيص النوعي شأنه مثل معامل الانكسار أو الغليان وهذا مفيد لعدد كبير من المواد الموجودة في الطبيعة مثل الكربوهيدرات والحوامض الشحمية.
2. التحليل الكمي :- يمكن استخدام قياس الاستقطاب للتحليل الكمي للمركبات الفعالة بصريا حيث ترسم مخططات منحنيات المعايرة (Calibration Curves) لربط الدوران مع التركيز وتستخدم غالبا في صناعة السكر .
3. في دراسات اخرى مثل تعيين التركيب الجزيئي عن طريق متابعة التغير في الدوران النوعي المصاحب للتحويلات الكيميائية، وكذلك دراسة حركية التفاعلات الكيميائية.



## امتصاص الإشعاع Absorption of Radiation

يقصد **بالامتصاص** بأنها إزالة ترددات معينة من الإشعاع الكهرومغناطيسي عند نفاذه من خلال طبقة شفافة من مادة صلبة أو سائلة أو غازية وتعتمد فكرة امتصاص الإشعاع على الإستعانة بالطبيعة الجسيمية للإشعاع التي تفترض أن طاقة الفوتون تكون بشكل كوانتات يعبر عنها بالمعادلة الآتية (معادلة بلانك):

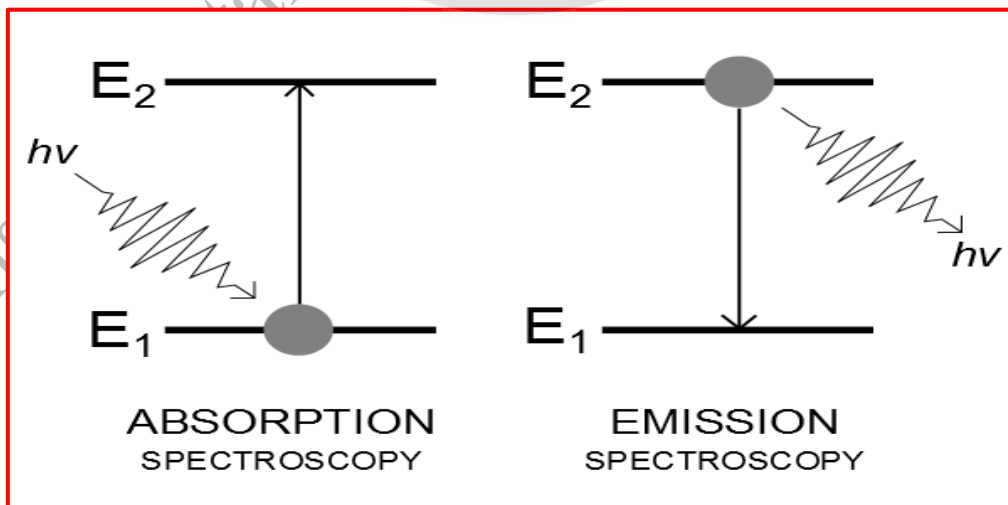
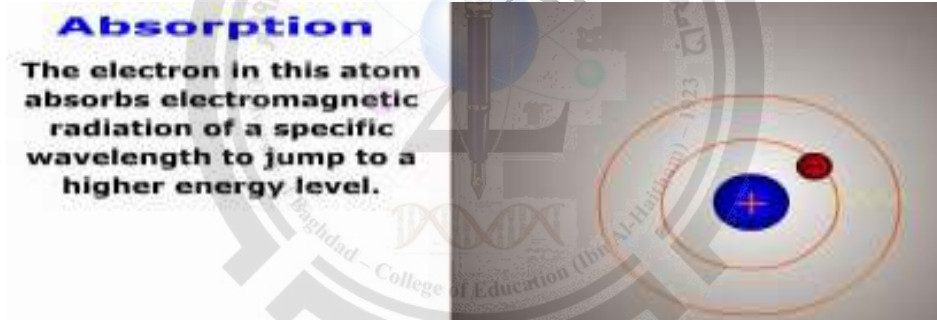
$$E = h\nu$$

Quantum energy of a photon.

frequency of radiation, sometimes written as  $f$  giving expression  $E = hf$ .

$h = \text{Planck's constant} = 6.626 \times 10^{-34} \text{ Joule}\cdot\text{sec} = 4.136 \times 10^{-15} \text{ eV}\cdot\text{s}$

اقترحت النظرية الكوانتومية إذا حصل اصطدام الفوتون بالمادة (ذرة أو أيون أو جزيئة) فهناك احتمالية محددة في انتقال الطاقة الى المادة بعملية غير متواصلة. وبتعبير بسيط إن لمادة المستقبلية للإشعاع أما أن تمتص طاقة الفوتون كاملة أو لا يمتصها. وفي حالة إمتصاص المادة لطاقة الفوتون فإنها سوف تنتقل من مستوى أو طأ طاقة الى أعلى طاقة وتحدث حالة الإثارة .

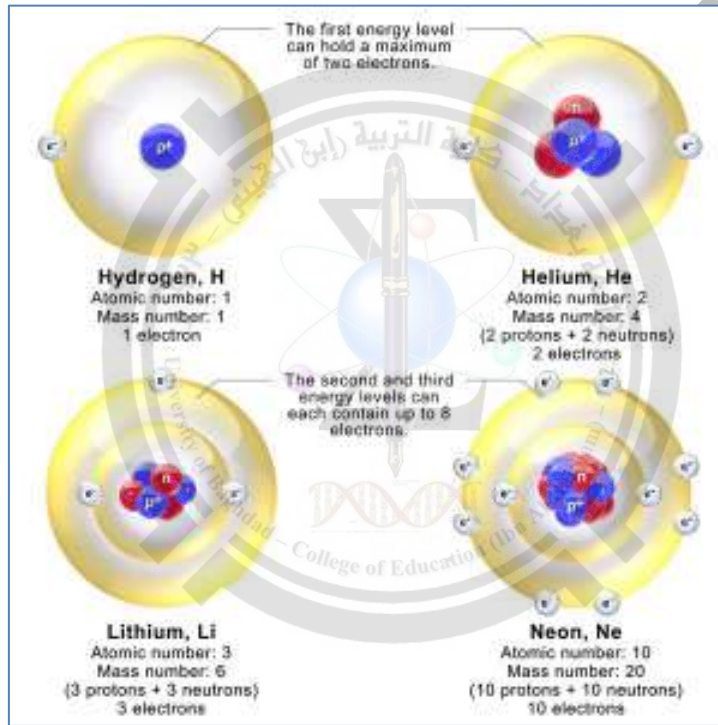


✚ إن معظم المواد هي في حالة الطاقة الواطئة – حالة الهمود (Ground state) ، وعليه  
 ✚ فإن الإمتصاص يتضمن الإنتقال من الحالة الهامدة إلى حالة الإثارة (Excited state).  
 ✚ إن حصول إمتصاص الأشعة من قبل المادة يتطلب أن تكون طاقة الفوتونات (E) مساوية  
 بالتمام للطاقة اللازمة للإنتقالات المسموحة بين مستويات الطاقة للمادة (الفرق الطافي  
 $\Delta E$ ) وبعكسه لا يحدث إمتصاص.

س/ لا تتقبل المواد الطاقة الإشعاعية إلا بكميات محددة ومميزة بذات كل منها؟

س/ تظهر المواد قابلية إمتصاص مختلفة؟

س/ دراسة ترددات الأشعة الممتصة لكل مادة أداة تحليلية جيدة؟



ج/ وذلك لإختلاف المواد عموماً في تفاصيل مستويات طاقتها بحيث لا تتقبل الإشعاع إلا بكميات محددة ومميزة وخاصة بذات كل منها لأثارها من مستوى طاقة لآخر.

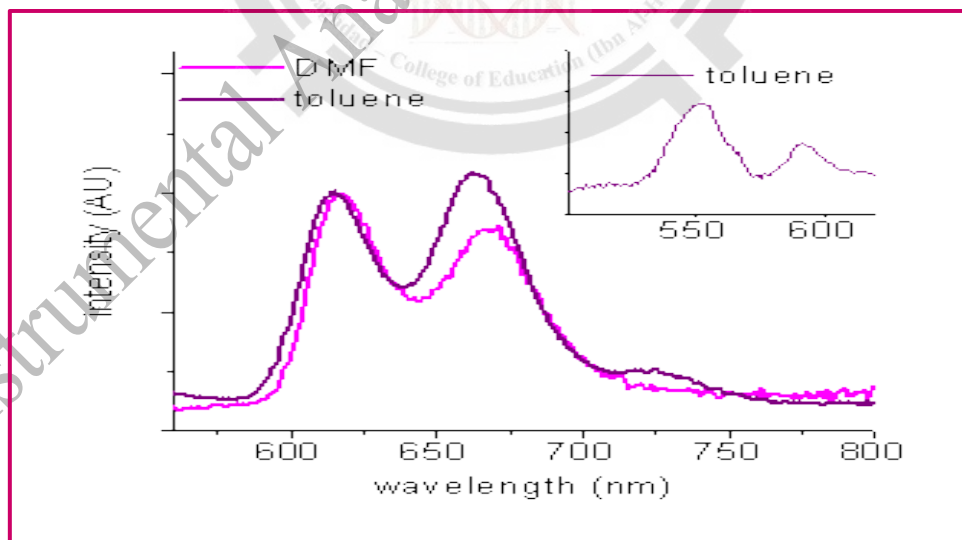
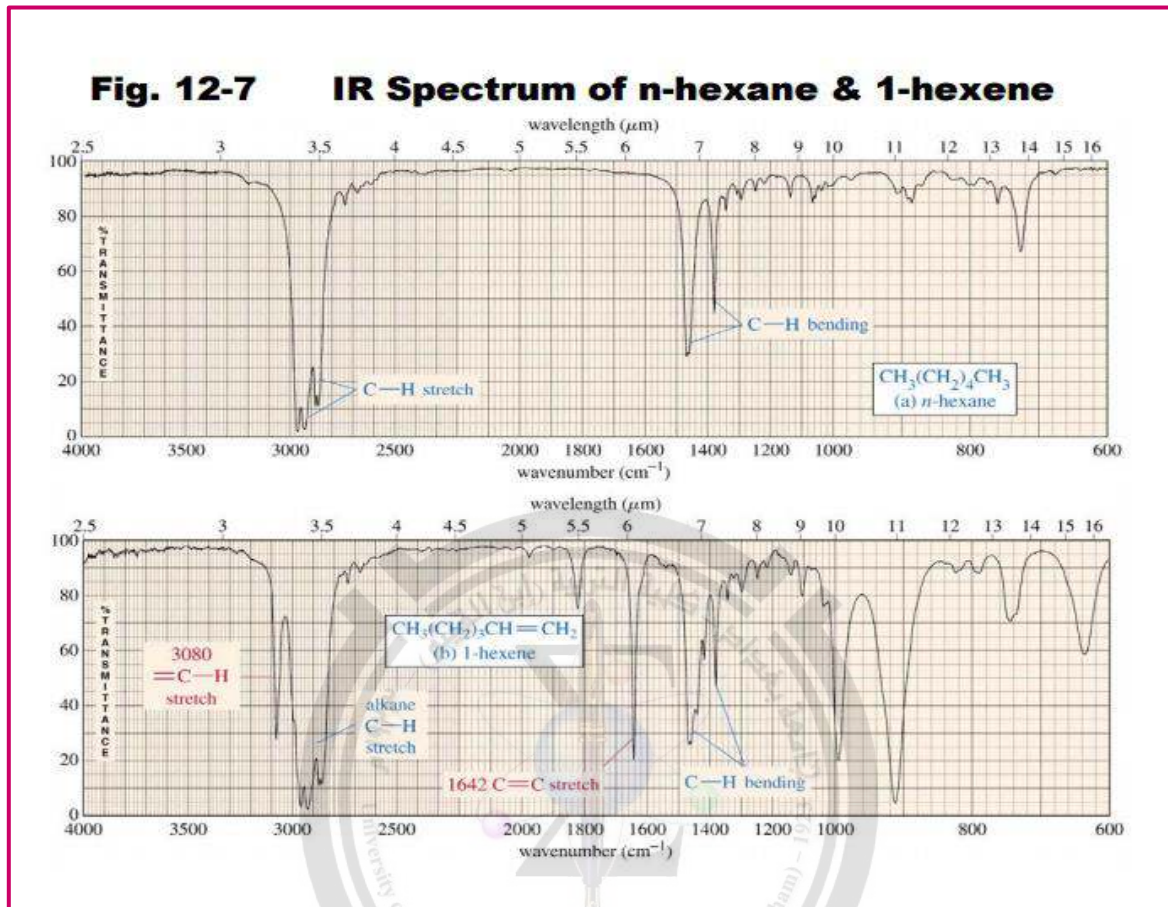
طيف الامتصاص (Absorption Spectrum) هو رسم العلاقة بين مقدار الامتصاص (قياس النقصان في طاقة الإشعاع المار) كدالة لتردد الإشعاع أو طول موجته أو عدد موجته .

وتعتمد أطيف الامتصاص على :-

1. الحالة الفيزيائية للمادة.
2. وطبيعة الفصائل الممتصة للإشعاع.



3. والوسط الذي توجد فيه .

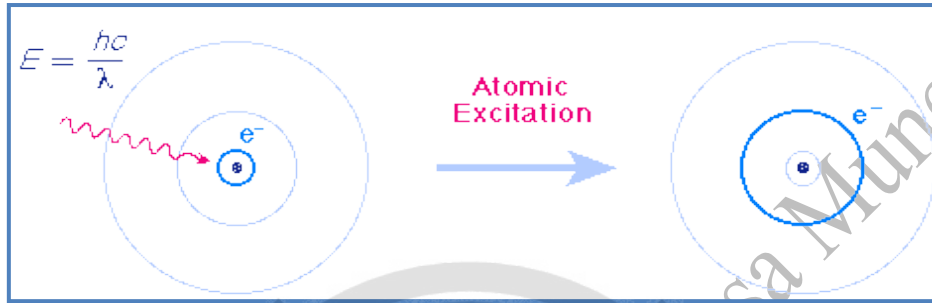


الامتصاص له نوعين متميزين:

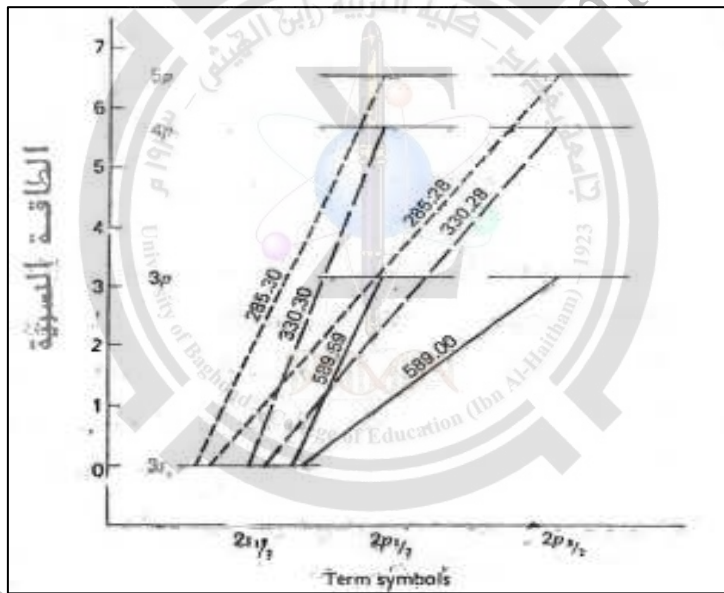
1. الامتصاص الذري Atomic Absorption
2. الامتصاص الجزيئي Molecular Absorption

## 1. الامتصاص الذري Atomic Absorption

يحدث هذا النوع من الامتصاص من قبل الدقائق أحادية الذرة مثل أبخرة الزئبق وعنصر الصوديوم. وتتميز أطيف الامتصاص الذري بكونها بسيطة وذلك بسبب محدودية عدد حالات الطاقة المحتملة للدقائق حيث يمكن أن تحدث الإثارة فقط عن طريق إرتفاع الكترون واحد أو أكثر من الكترونات الذرة إلى مستوى طاقي أعلى وتتميز بعدم وجود إثارة إهتزازية أو إثارة دورانية.



مخطط مستويات طاقة  
الكترن التكافؤ (3S)  
في ذرة الصوديوم



مستويات الطاقة للدقائق الأحادية الذرة مثلا لذرة الصوديوم عندما يثار الإلكترن من  $3S \rightarrow 3P$   
( $1S^2 2S^2 2P^6 3S^1$ )

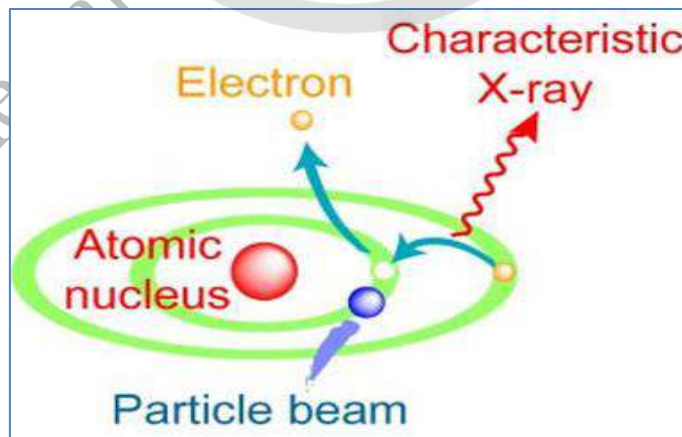
إذا سلطت على هذه الذرات اشعة تحتوي على الأطوال الموجية 589.59 و 589.00 نانوميتر فإن الكترونات مستوى الطاقة 3s ستمتص طاقة الفوتونات وتثار إلى مستوى الطاقة 3p (يختلف مستويا 3p بصفات البرم فقط). إن الألكترون المثار يحاول العودة إلى مستواه الهامد في 3S وهذه الحالة ستكون مصحوبة بتحرر كمية مقننة من الطاقة (فوتونات) تعتمد كميتها على الفرق بين مستويات الطاقة 3p و 3S وفي مثال الصوديوم بالذات يكون الضوء الأصفر الذهبي المعروف في لهب الصوديوم ومصباح الصوديوم هو الأشعة المنبعثة. وتعرف هذه الحالة التي يرتفع فيها الإلكترون الخارجي إلى المستوى الطاقة الذي يليه مباشرة ثم يعود إلى مستواه الأصلي بالامتصاص الرنيني والانبعاث وهذه تمثل أساس التقنية التي تستخدم في الامتصاص الذري.

وقد يرتفع الكترون التكافؤ الى مستوى طاقة اعلى من 3p مثلا الى 4p او 5p اذا اعطي طاقة اكثر من حاجته لتكوين الرنين. وفي هذه الحالة فإنه لن يعود الى مكانه السابق في 3s بخطوة واحدة وإنما سوف يقضي بعض الوقت في مستويات وسطية كما هي الحال في كرة تتدحرج على سلم. ومثل هذه الحالة لم تعد تتطابق مع تعريف الإمتصاص الرنيني وإنما هي أعقد ممن ذلك.

قد يرتفع الكترون التكافؤ إلى مستوى طاقة اعلى من 3p مثلاً إلى 4p أو 5p إذا أعطي طاقة أكثر من حاجته لتكوين الرنين. وفي هذه الحالة فإنه لن يعود الى مكانه السابق في 3s بخطوة واحدة وإنما سوف يقضي بعض الوقت في مستويات وسطية كما هي الحال في كرة تتدحرج على سلم. ومثل هذه الحالة لم تعد تتطابق مع تعريف الإمتصاص الرنيني وإنما هي أعقد من ذلك.

وفي بعض الأحيان عند استعمال مصدر ذي طاقة عالية فإن عدداً من الألكترونات (إضافة لالالكترون التكافؤ الخارجي) يمكن أن تثار بدرجات مختلفة. ولهذا فإن الأشعة الناتجة يمكن ان تحتوي على عدة اطوال موجية قصيرة متميزة والتي يكون اغلبها ضمن حدود المناطق مافوق البنفسجية والمرئية على هذه القاعدة تعتمد الطرائق التحليلية المعروفة بمطيافية الإنبعث (Emission Spectroscopy).

إذا اعطى مصدر الإثارة طاقة قصوى فإنه من الممكن ان ينفصل الكترون داخلي من الذرة وفي هذه الحالة يهبط احد الكترونات المدارات العليا ليأخذ مكان الألكترون المفصول لملئ الفراغ . ولما كان التغير في الطاقة العائد لهذا الإنتقال في المدار الداخلي هو أكثر بكثير مما في حالة إثارة الألكترونات الخارجية ،فإن الفوتونات المنبعثة تكون ذات تردد أكبر (طول موجي أقصر ....لماذا؟). وهذا ما يحدث عند انبعث الأشعة السينية لدى تعرض الذرات الى تصادمات مع الكترونات سريعة الحركة (معجلة).

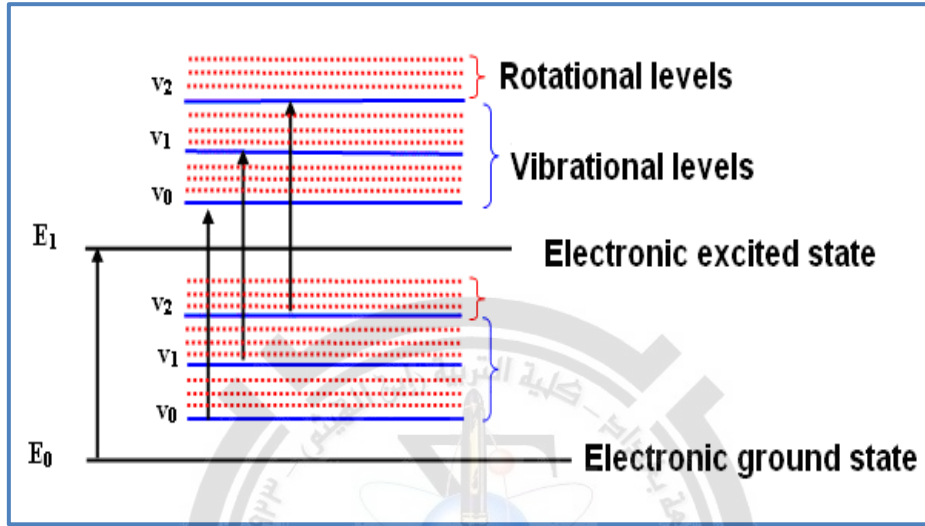


## 2. الامتصاص الجزيئي Molecular Absorption

هو عملية امتصاص الاشعاع من قبل جزيئات متعددة الذرات وهي اكثر تعقيدا من الامتصاص الذري وذلك لان عدد حالات الطاقة تزداد زيادة كبيرة جدا. تشمل مستويات رئيسية  $E_0$   $E_1$  ولكل

منها مستويات فرعية إهتزازية أو تذبذبية  $V_0$  و  $V_1$  و  $V_2$  ناتجة عن تذبذب الذرات في الجزيئة من خلال الأواصر ومستويات أخرى دورانية  $r_0$  و  $r_1$  و  $r_2$  ناتجة عن دوران الجزيئة حول مركز جاذبيتها كما هو الحالة في الأشعة تحت الحمراء IR ولذلك فإن الطاقة الكلية للجزيئة :

$$E_{total} = E_{electronic} + E_{vibration} + E_{rotation}$$



### مستويات الطاقة في حالة الدوران والتذبذب والانتقال الإلكتروني داخل الجزيء

يتميز الامتصاص الجزيئي للأشعة الكهرومغناطيسية بالتعقيد عن الامتصاص الذري في حالة الذرة المنفردة ، وقد وجد أن فرق الطاقة بين المستويات الإلكترونية الجزيئية **Molecular Electronic Levels (MEL)** أكبر بكثير مما بين مستويات التذبذب **Molecular Vibrational Levels (MVL)** وكذلك فرق الطاقة بين مستويات التذبذب أكبر بكثير مما بين مستويات الدوران الجزيئي **Molecular Rotational Levels (MRL)**

$$\Delta E_{MEL} > \Delta E_{MVL} \gg \Delta E_{MRL}$$

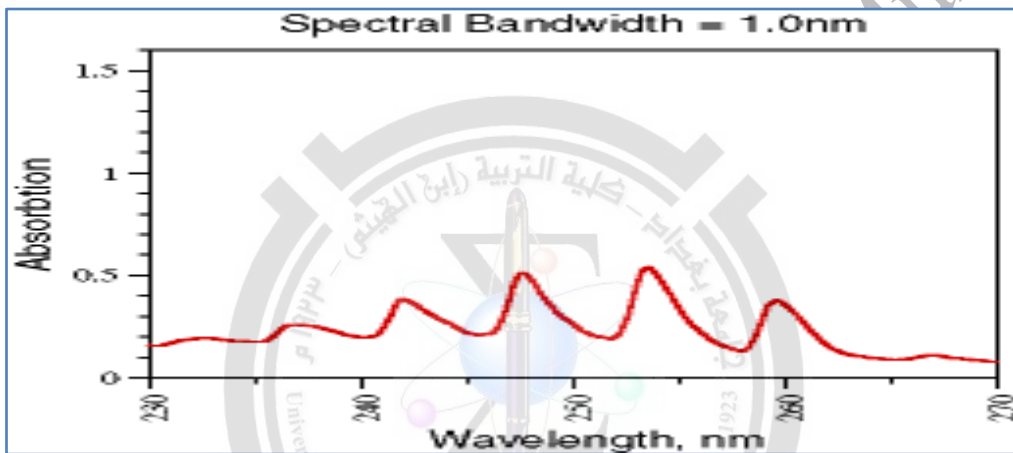
ولذلك فإن: **الانتقالات الإلكترونية** تحتاج الى طاقة عالية لا يوفرها سوى أشعاع مناطق ما فوق البنفسجية والمرئية .

**الانتقالات بين المستويات التذبذبية** (ضمن المستوى الإلكتروني طبعاً) توفرها طاقة المنطقة ما تحت الحمراء القريبة والمتوسطة

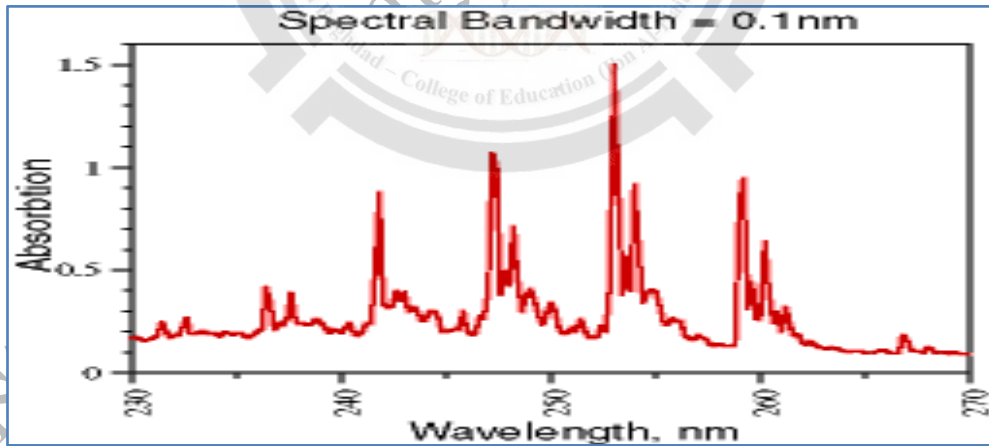
اما **طاقة الانتقال بين مستويات الدوران** فتوفرها طاقة منطقتي ما تحت الحمراء البعيدة والموجات المايكروية .

إن حقيقة احتمال الإنتقالات الألكترونية يجوز أن تشمل إنتقالات من وإلى المستويات التذبذبية والدورانية المختلفة تعني أن أطيف إمتصاص الجزيئات في منطقة فوق البنفسجية وتحت ظروف ملائمة يمكن أن تظهر الأمتصاصات الدقيقة للمستويات التذبذبية والدورانية المتقاربة جداً خاصة إذا ما سجلت في الحالة الغازية أو في درجات حرارة واطئة جداً. أما في الأحوال الإعتيادية فتتلاحق (تتداخل) حزم الإمتصاصات الدقيقة المتقاربة مكونة حزماً عريضة وقد يرافقها بعض التراكيب الدقيقة المتخلفة.

Benzene  
in hexane

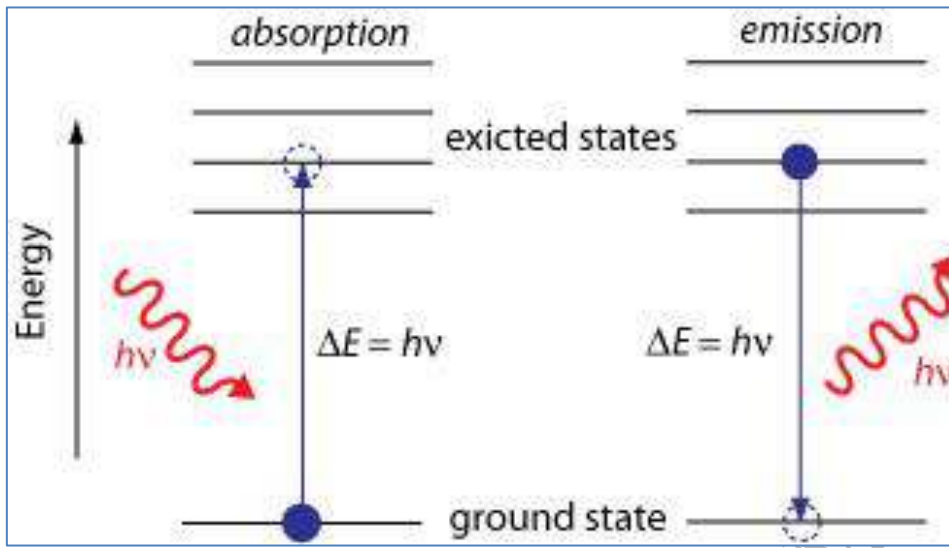


Benzene in a  
vapor state



### انبعاث الإشعاع Emission of Radiation

**الامتصاص (Absorption)** هي عملية انتقال الطاقة من الإشعاع الى المادة بعد مفاعلة الإشعاع الكهرومغناطيسي مع المادة . اما العملية المعاكسة للامتصاص والتي يتحول فيها جزء من الطاقة الداخلية للمادة المثارة الى طاقة مشعة تسمى **بالانبعاث (Emission)** .

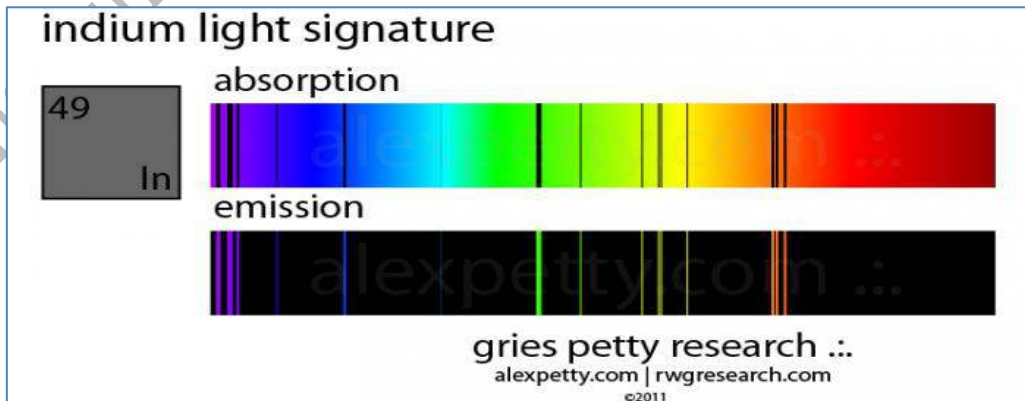


يمكن إحداث الإثارة الابتدائية للمادة بفعل مصادر طاقة متنوعة تتضمن:

1. القوس والشرارة الكهربائية.
2. أنواع اللهب .
3. أقصف بالألكترونات .
4. امتصاص الأشعة الكهرومغناطيسية (كحزم الأشعة السينية)... وغيرها.

ولمعظم هذه المصادر طاقة كافية لكسر الأواصر الكيميائية في المادة بحيث يمكن ملاحظة أطياف انبعاثها الذرية (Atomic Emission Spectra).

وتتألف أطياف الانبعاث الذرية من خطوط حادة وقليلة نسبياً عند أطوال موجية مميزة للعنصر تسمى **بالأطياف الخطية Line Spectra** عندما تكون الأصناف منفصلة تماماً الواحد عن الآخر كما في الحالة الغازية، أما أطياف الانبعاث للمواد الصلبة والسوائل تظهر وكأنها مستمرة بسبب العدد الكبير من الأطوال الموجية المتقاربة بحيث تتداخل مع بعضها .



## التفلور والتفسفر Fluorescence and Phosphorescence

من المعلوم ان حصيللة امتصاص الدقائق للإشعاع الكهرومغناطيسي هي إثارتها الى مستوى او مستويات ذات طاقة عالية لفترة قصيرة جدا تتراوح بين  $(10^{-7}-10^{-9})$ sec حيث بعدها تفقد الطاقة الممتصة بسبب عمليات تعرف بعمليات الإسترخاء (Relaxation Processes) التي تسمح للذرات أو الجزيئات بالعودة إلى الحالة الهامدة (Ground state).

وإسترخاء الدقائق المثارة يكون بنوعين رئيسيين:

1. **أسترخاء غير مشع (Non radiative relaxation)** : الذي يعني فقدان الطاقة بسلسلة من الخطوات تتحول فيها طاقة الإثارة الى طاقة حركية عن طريق التصادم مع جزيئات اخرى. وينتج عن ذلك زيادة طفيفة في درجات الحرارة.

2. **الأسترخاء المشع (Radiative relaxation)** : وهذا النوع يصاحبه إنبعاث اشعاع عند عودة الدقائق المثارة الى حالة الهمود. إن عمليتي التفلور والتفسفر هما نتيجة للإسترخاء المشع.

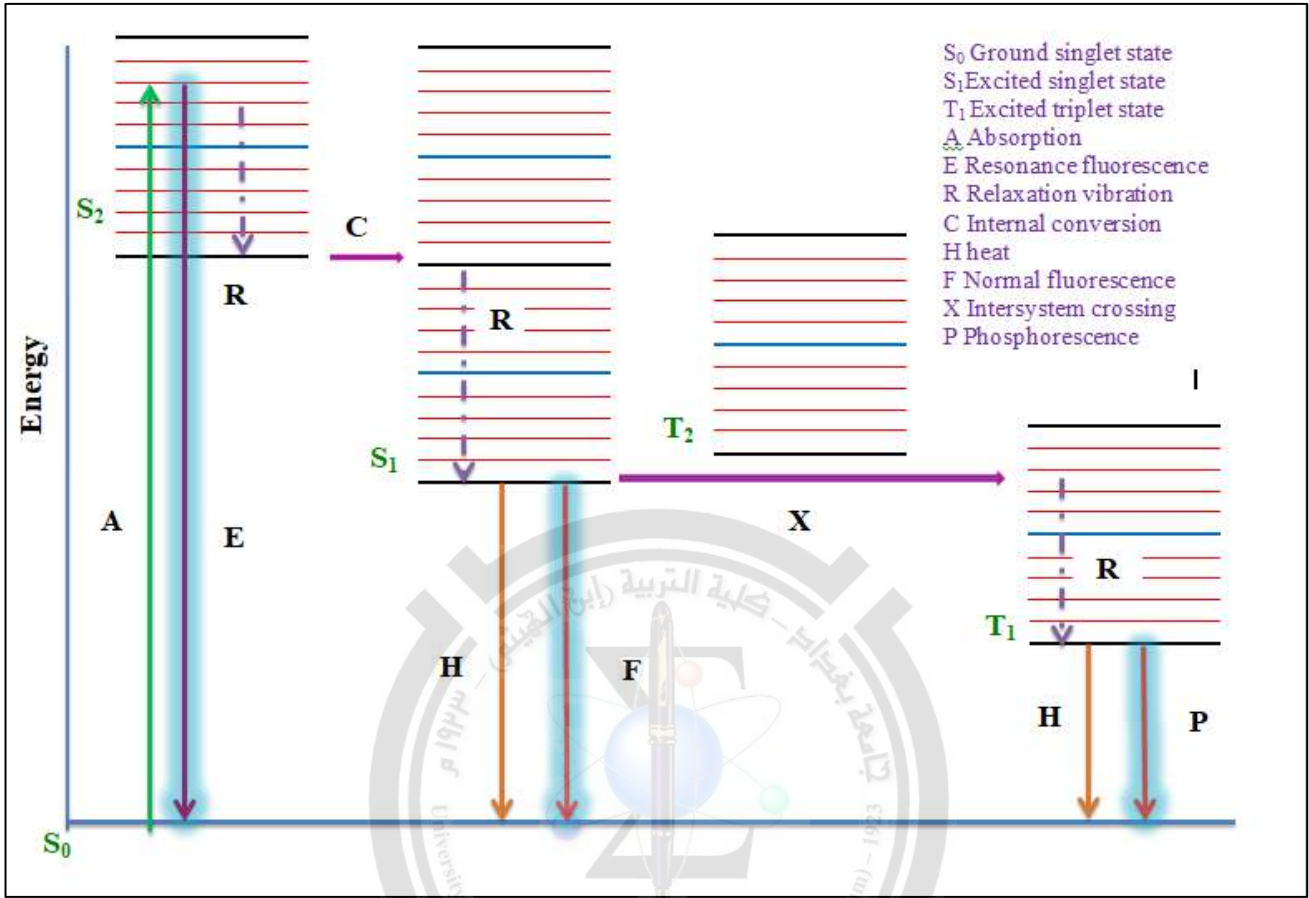
✚ **الجزيئة في الحالة المنفردة** : تكون فيها جميع الكترونات الجزيئة مزدوجة البرم وهذا حال معظم الجزيئات في الحالة الهامدة.

✚ **الجزيئة في الحالة الثلاثية** : تكون للجزيئة في هذه الحالة الكترونات ببرم غير مزدوج وطاقتها أقل بقليل من الحالة المنفردة .

✚ **ظواهر الأضاءة (Luminescence phenomena)** وتشمل ظاهرتي التفلور والتفسفر والناجمة من عملية الإسترخاء المشع حيث يصاحبها إنبعاث إشعاع عند عودة الدقائق المثارة إلى حالة الهمود.

س/ تكون طاقة الجزيئة في الحالة الثلاثية أقل بقليل من طاقة الجزيئة في الحالة المنفردة؟

ج/ وذلك لأن لأزدواج الألكترونات المزدوجة طاقات أعلى مما لأزدواج الألكترونات غير المزدوجة



رسم مستوى الطاقة التخطيبي للحالتين المنفردة والثلاثية لجزيئة تبين ظواهر التفلور والتفسفر.

✚ **التفلور الرنيني:** هو عودة الدقائق مباشرة الى حالتها الهامدة مع انبعاث فوتون له نفس طاقة فوتون الإمتصاص الذي سبب إثارتها وإن إحتمال حصول هذه العملية كبير عندما تكون الجزيئة في الحالة الغازية وتحت ضغوط واطنة وتعتبر هذه العملية أساس التقنية المستخدمة في التفلور الذري (إسترخاء مشع).

✚ **الإسترخاء التذبذبي:** هو فقدان الجزيئة طاقة الإثارة التذبذبية ضمن مستوى الكتروني S<sub>2</sub> نتيجة التصادمات وتهبط إلى أوطأ مستوى تذبذبي ضمن الحالة S<sub>2</sub>. (إسترخاء غير مشع).

✚ **التحول الداخلي:** هو إنتقال الجزيئة بسهولة إلى الحالة المنفردة S<sub>1</sub> لها طاقة مشابهة إلى أقل طاقة ل S<sub>2</sub>.

✚ بعد عملية لتحول الداخلي تفقد الجزيئة الطاقة بسرعة وتصل نتيجة تصادمات اخرى إلى أدنى مستوى إثارة للحالة المنفردة S<sub>1</sub> (إسترخاء تذبذبي). وعند هذه الحالة من المجتمل حصول إحدى الحالات الآتية:

✚ عودة الجزيئة الى الحالة الهامدة (بإسترخاء غير مشع ) وتحول طاقة الإشعاع الممتص المتبقية الى حرارة. أو



**التفلور الاعتيادي :** وهو عودة الجزيئة مباشرة من الحالة المنفردة  $S_1$  إلى الحالة المنفردة  $S_0$  مع انبعاث أشعة ذات تردد أقل من تردد الأشعاع الممتص أو تردد التفلور الرنيني ، وانبعاث اشعة التفلور الاعتيادي يكون ضمن فترة حدودها  $(10^{-8})$ sec وتوفر قياسات التفلور طريقة جيدة للتعرف على كثير من الأنظمة الجزيئية. فالعديد من المركبات العضوية وبعض المركبات اللاعضوية تتفلور في المنطقة المرئية عندما تثار بإشعاع فوق البنفسجية ويكون التفلور مهماً أيضاً في إنتاج أشعة سينية ذات طاقة واطئة عند إثارة النموذج بأشعة سينية ذات طاقة أعلى . (إسترخاء مشع).

**ظاهرة العبور داخل المنظومة :** وهو عملية تحول الجزيئة من الحالة المنفردة الى الحالة الثلاثية المناظر ( $S_1-T_1$ ) وتتضمن الظاهرة فك ازدواج الألكترونين وترك الجزيئة في مستوى تذبذبي مثار ( $T_2$ ) لا تلبث أن تعاني أسترخاءاً تذبذبياً تصبح بعدها في الحالة  $T_1$

**التفسفر :** وهو عودة الجزيئة من الحالة الثلاثية  $T_1$  الى الحالة الهامدة  $S_0$  عن طريق انبعاث فوتونات ويتأخر انبعاث الطاقة الممتصة بحيث ان معدل وقت انبعاث الفسفرة يكون بين

$(10^2-10^{-2})$  sec بعد امتصاص الأشعة. وتظهر أنواع قليلة من الجزيئات التفسفر وإن قياسه حتى الان ليس بتقنية تحليلية واسعة الانتشار مقارنة بتقنية التفلور أو الإمتصاص. إن الدقائق في الحالة  $T_1$  يمكن أن تعود إلى الحالة الهامدة مع بعض حرارة نتيجة التصادمات المتكررة.

إن المعالجة الرياضية للعلاقات بين شدة التفلور والتركيز أعقد من المعالجات الرياضية الخاصة بعمليات الإمتصاص لأسباب كثيرة . في أبسط الأحوال يمكن وضع المعادلة الرياضية الآتية للتفلور:

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

$$F = P_0 K (1 - 10^{-\epsilon bc})$$

حيث أن :

F: قوة التفلور الذي يصل الى مجس (كاشف) الجهاز.  
 $P_0$ : قوة الإشعاع مافوق البنفسجي الذي يدخل المحلول.  
 K: ثابت يعتمد على نوعية النظام والجهاز المستعملين.  
 $\epsilon$ : ثابت الإمتصاص المولي.

B : طول ممر الأشعاع.

C: التركيز المولاري للمحلول. وبالتبسي الرياضي للمعادلة الأخيرة :

$$F = 2.3 P_0 K' bc$$

$$F = K' c$$

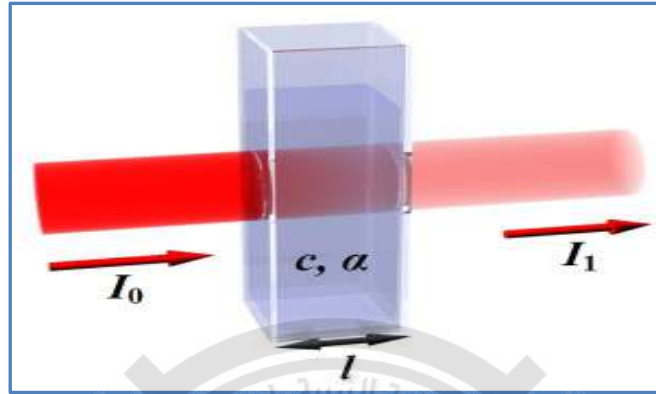
حيث يضم الثابت  $K'$  جميع العوامل عدا التركيز  $c$ . ويعطي رسم العلاقة بين  $c$  و  $F$  خطاً مستقيماً تقريباً (عندما لا تتعدى قيم  $A$  مقدار 0.05) ومنها يمكن حساب تركيز المادة أو المحلول المجهول. أما في التراكيز العالية فتبتعد العلاقة عن الخط المستقيم وتتجه نحو شكل منحنى.



## Quantitative Analysis by Absorption of Electromagnetic Radiation

التحليل الكمي بامتصاص الإشعاع الكهرومغناطيسي

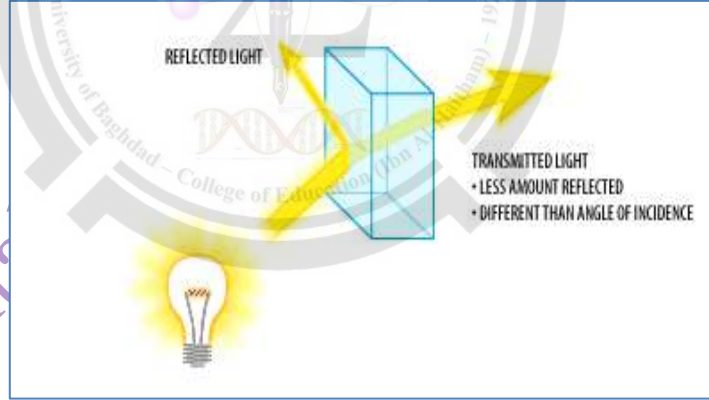
عند توجيه حزمة من إشعاع الى إناء زجاجي يحتوي محلولاً فإن شدة الحزمة النافذة ( $I_t$ ) تكون أقل من شد الحزمة الأصلية الساقطة عليه ( $I_0$ ).



Absorption of light by a sample

والسبب يعود الى:

1. الانعكاسات التي يسببها التقاء سطح الهواء والسائل والزجاج.



2. أو التشتت الناجم من وجود دقائق ع القة في المحلول ، على إن مثل هذا التشتت قد يكون قليلاً جداً يمكن اهماله في السوائل الرائقة.



Both cylinders contain a solution of red food coloring in water, but a small amount of gelatin has been added to the cylinder on the right to form a colloidal suspension of gelatin particles. The beam of light goes straight through the true solution on the left, but the light beam is scattered by the colloid on the right.

3. أو السبب الرئيسي في النقصان هو امتصاص دقائق المحلول للطاقة الإشعاعية إذا كانت للفوتونات المصطدمة بالدقائق قدر من الطاقة مساو الى ذلك الذي يلزم لأحداث اشارة مكنتمة لتلك الدقائق .

إذا كان الاشعاع الساقط هو ضوء مرئي فإن الحزمة النافذة قد تظهر ملونة بسبب امتصاص المحلول لأحد ألوان الضوء المرئي (أحد الأطوال الموجية) (أي ان الاشعاع الظاهر (النافذ) هو متمم للون الممتص في داخل المحلول .





Color wheel



Potassium permanganate  $KMnO_4$  solution.

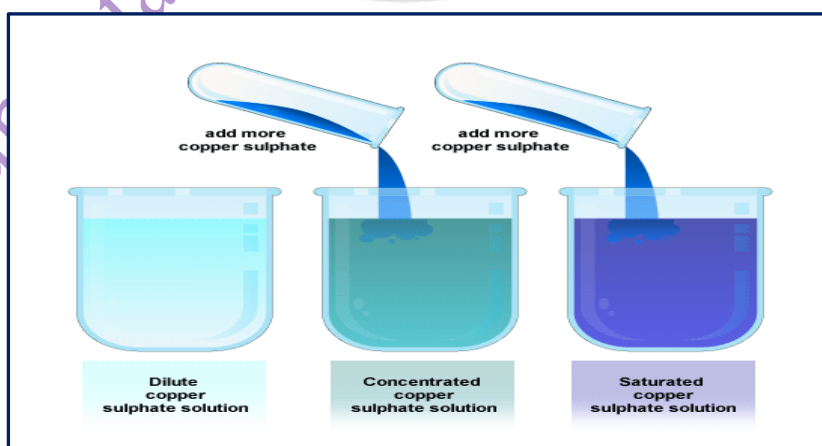


TABLE 17-1 Colors of visible light

Wavelength of maximum absorption (nm)	Color absorbed	Color observed
380–420	Violet	Green-yellow
420–440	Violet-blue	Yellow
440–470	Blue	Orange
470–500	Blue-green	Red
500–520	Green	Purple
520–550	Yellow-green	Violet
550–580	Yellow	Violet-blue
580–620	Orange	Blue
620–680	Red	Blue-green
680–780	Red	Green

Harris, Quantitative Chemical Analysis, 8e  
© 2011 W. H. Freeman

من جهة أخرى، يمكن تعيين تراكيز بعض المواد غير الملونة أو ذات اللون الباهت بعد إضافة كاشف يتفاعل معها محولاً إياها إلى أنواع ملونة. فعند إضافة زيادة من الأمونيا إلى محلول أحد أملاح النحاس المخففة جداً ينتج محلول ذا لون أزرق أعمق من لون محلول أيونات النحاس المائية الأصلي (أزرق فاتح) مما يسهل المقارنه والتحليل. إن معظم الأفكار والطرائق الخاصة بدراسة إمتصاص إشعاع المنطقة المرئية يمكن تطبيقها في كل من منطقة مافوق البنفسجية وتحت الحمراء.



تتم أهمية المحاليل الملونة كون الاشعاع الممتص صفة خاصة بالمحاليل الملونة، ومن معرفة مقدار الامتصاص يمكن معرفة تركيز المادة الموجودة في المحلول.

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

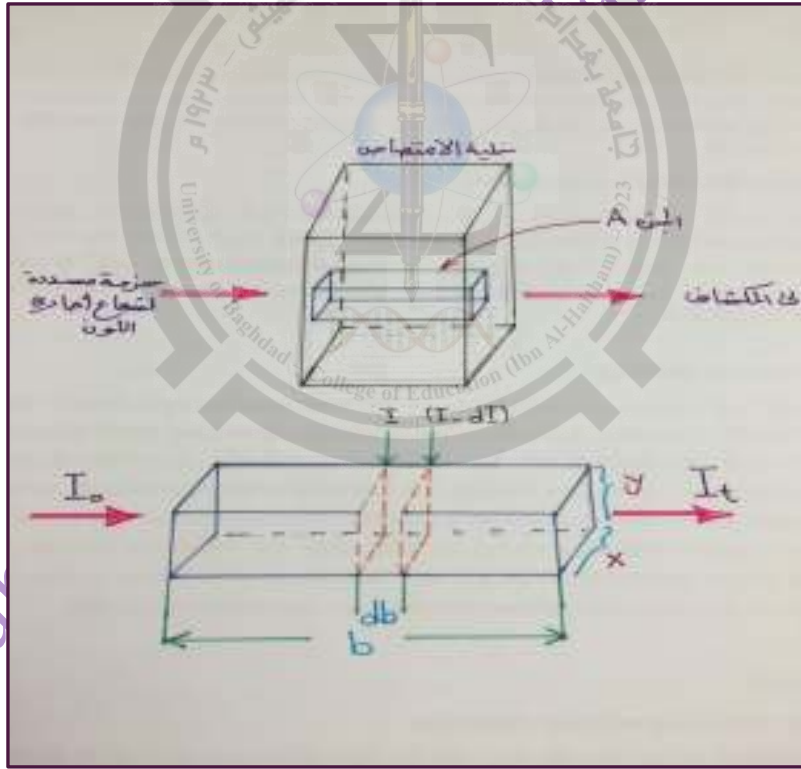
**القياس اللوني Colorimetry** هو قياس مقدار امتصاص الاشعاع في المنطقة المرئية من الطيف. والقياس اللوني هو جزء من القياس الامتصاصي.

**القياس الطيفي Spectrophotometry** هو فرع من القياس الامتصاصي ويختص بدراسة وقياس امتصاص الاشعاع الكهرومغناطيسي أو انبعاثه 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 .

### القوانين الكمية لامتصاص Quantitative Absorption Laws

قانون بيريير – لمبرت (**Beer- Lambert Law**) هو قانون رياضي تضمن المعالجة الكمية لامتصاص الطاقة الاشعاعية من قبل المادة . لإتباع خطوات المعالجة , تم الاستعانة بشكل (القسم العلوي) اناء شفاف ذي وجهين مستويين متوازيين يحتوي على مادة ماصة لإشعاع احادي اللون (**Monochromatic**) مذابة في مذيب لايمتص الاشعاع , اما القسم السفلي (الجزء A) فيمثل جزء محدد الابعاد من العينة (المادة) الكلية .



عند توجيه أشعة متوازية أحادية اللون شدتها ( $I_0$ ) بصورة عمودية على أحد وجهي أناء شفاف ذو وجهين مستويين متوازيين يحتوي على مادة ماصة للإشعاع مذابة في مذيب لايمتص الإشعاع وبعد مرورها مسافة ( $b$ ) خلال العينة التي تحتوي على ( $N$ ) من الدقائق الماصة للإشعاع (ذرات أو أيونات أو جزيئات) فإن شدة الإشعاع النافذ من الجهة الأخرى تقل إلى ( $I$ )

تعتمد شدة الإشعاع النافذ على :

1. المسافة التي يقطعها خلال العينة (تناسب عكسي).

## 2. تركيز العينه أو عدد الدقائق الماصة للإشعاع (تناسب عكسي).

التعبير الكمي لهذه العلاقة (نص قانون بيير - لامبرت) والذي محتواه (أن الزيادة المتتابة في عدد الجزيئات المتماثلة الماصة للإشعاع والواقعة في طريق حزمة من إشعاع أحادي اللون تمتص أجزاء متساوية من الطاقة الإشعاعية التي تمر بها).

$dI$  : النقصان في شدة الإشعاع نتيجة إمتصاصه خلال طبقة متناهية الرقة من العينة التي سمكها (db) .

وعندما نفترض أن إمتصاص الإشعاع يتطلب مفاعلة بين الفوتون والدقيقة الممتصة، فإن عدد الإصطدامات المحتملة في هذه الطبقة يتناسب مع كل من عدد الدقائق الماصة وكذلك مع عدد الفوتونات المارة بها. وعليه فإن النقصان في شدة الإشعاع ( $dI$ ) يتناسب مع عدد الدقائق الماصة ( $N$ ) ومع عدد الفوتونات ( $I$ ) في وحدة مساحة المقطع العرضي في الثانية، أي :

$$dI \propto N$$

$$dI \propto I$$

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

$$N = (6.02 \times 10^{20} \frac{\text{دقيقة}}{\text{مليمول}}) \times (C \frac{\text{مليمول}}{\text{ملتر}}) \times (db \cdot X \cdot Y) \text{ ملتر}$$

حيث إن:

C: التركيز

(db · X · Y) أبعاد الطبقة الماصة

ثابتة (X · Y)

$$N = K' Cdb$$

$$K' = (6.02 \times 10^{20}) \times (X \cdot Y) \frac{\text{سنتيمتر}^2 \cdot \text{دقيقة}}{\text{مليمول}}$$

وبما إن عدد الإصطدامات يتناسب مع حاصل ضرب (NI) :

$$dI \propto NI$$

$$N = K' Cdb$$

$$dI = K' ICdb$$

$$dI = -K' ICdb$$

$$\int_{I_0}^{I_t} \frac{dI}{I} = -K'' \int_0^b Cdb$$

$$\ln \frac{I_t}{I_0} = -K'' bc$$



$$\log \frac{I_0}{I_t} = \epsilon b C = A$$

$\epsilon$  يسمى بالامتصاصية المولية (**Molar Absorptivity**) وفي الأدبيات القديمة يسمى بعامل الاطفاء المولي أو عامل الاخماد المولي (**Molar Extinction Coefficient**) (تستخدم الامتصاصية المولية  $\epsilon$  في قانون بيير عندما تكون المواد معروفة الوزن الجزيئي أو الصيغة الكيميائية) ففي هذه الحالة يعبر عن التركيز المستعمل (مول / لتر) أو (مولاري).

أما المواد التي تكون طبيعتها ووزنها الجزيئي غير محددين فيعبر عن تركيزها ب(غم / لتر) ويستعاض في هذه الحالة عن الثابت  $\epsilon$  بالثابت  $a$  وهو الامتصاصية النوعية (**Specific Absorptivity**) أو يسمى بالامتصاصية فقط أحياناً .

إن الكمية  $\log \frac{I_0}{I_t}$  مهمة وقد أعطيت رمزاً خاصاً هو (A) ويعرف بالإمتصاص أو مايسمى بالأدبيات القديمة بالكثافة البصرية (Optical density).

$$\log \frac{I_0}{I_t} = \epsilon b C = A$$

$\epsilon$  يسمى بالامتصاصية المولية (**Molar Absorptivity**) (لتر/مول.سم).

C: التركيز (مول/لتر).

b طول مسار الشعاع (سم).

أن القيمة  $\epsilon$  (وكذلك  $a$ ) هي صفة مميزة للجزيئة أو الأيون الممتص في مذيب معين عند طول موجي ثابت، ولا تعتمد قيمته على التركيز أو طول مسار الأشعاع وهو يختلف عن الامتصاص A الذي هو صفة لعينة معلومة من المادة متغير بتغير تركيز المادة وطول مسار الأشعاع المار خلالها وكذلك مع تغير المذيب والطول الموجي.

تمثل الكمية  $\frac{I_t}{I_0}$  جزء الأشعة الساقطة و النافذة خلال العينة وتعرف بالنافذية **Transmittance** (T) , اما النسبة المئوية للنافذية فتعرف ب (T×100) ويمكن صياغة معادلة بدلالة (T):

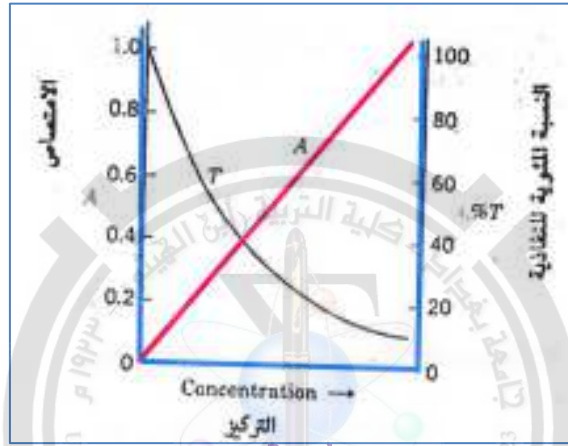
$$T = \frac{I_t}{I_0}$$

$$\%T = T \times 100$$

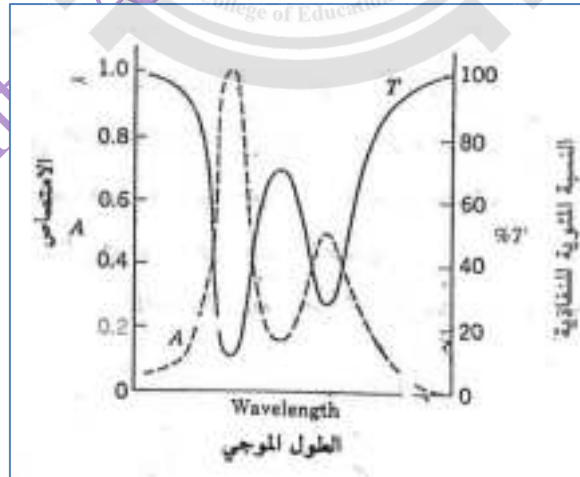
$$A = -\log T = -\log (I_t / I_0) = \log 1/T = \epsilon bc$$

عند اشتقاق قانون بيريير – لامبرت صحيحا فمن الضروري اخذ بنظر الاعتبار الامور الآتية :-

1. ان الاشعاع الساقط هو اشعاع احادي اللون .
  2. الدقائق الماصة للإشعاع تتصرف بصورة مستقلة فيما بينها في عملية الامتصاص.
  3. الامتصاص يحدث في حجم ذي مقطع عرضي منتظم.
  4. الانحلال الطاقى سريع جدا بحيث لا يحصل تفلور.
  5. معامل انكسار المحلول لا يتوقف على التركيز (وهو امر غير صحيح في التراكيز العالية).
- لقد درجت الأجهزة الحديثة أما لقياس النسبة المئوية للنفاذية (%T) أو الإمتصاص أو كليهما. إن العلاقة بين الإمتصاص او النسبة المئوية للنفاذية والتركيز يبينها الشكل :



شكل يوضح علاقة الإمتصاص أو النسبة المئوية للنفاذية مع التركيز عند طول موجي معين وطول مسار شعاع محدد. (Calibration Curve).



شكل يوضح نموذج بياني لطيف الإمتصاص بدلالة الإمتصاص والنسبة المئوية للنفاذية. (Absorption Spectrum).

مثال: تظهر كرومات البوتاسيوم ( $K_2CrO_4$ ) في المحيط القاعدي أعلى إمتصاص عند  $\lambda=372nm$ . فإن سمح محلول قاعدي يحتوي على  $3 \times 10^{-5}$  مولاري ( $K_2CrO_4$ ) بنفاذ  $71.6\%$  من شدة الإشعاع الساقط عند  $372nm$  عند وضعه في خلية قياس إمتصاص طولها  $1.00$  سم:

- أ- ماقيمة إمتصاص هذا المحلول؟  
ب- ماقيمة الإمتصاصية المولية لكرومات البوتاسيوم عند  $\lambda=372nm$ ؟  
ت- ماالنسبة المئوية للنفاذية عندما يصبح خلية الإمتصاص  $3.00$  سم؟

الحل:

أ  $-\log T=A$

$$\log 1/T=A$$

$$\log 1/0.716=A$$

$$\log (1.396)=A$$

$$0.145=A$$

ب

$$0.145=\epsilon \times 3 \times 10^{-5}$$

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

$$-\log T=A$$

$$\log 1/T=A$$

$$\log 1/T= \epsilon bc$$

$$\log 1/T= 4.83 \times 10^3 (\text{Liter/mole.cm}) \times 3(\text{cm}) \times 3 \times 10^{-5}(\text{mole/liter})$$

$$\log 1/T= 0.435$$

$$T=10^{-0.435}=10^{0.565} \times 10^{-1}=0.362$$

$$\%T=0.362 \times 100=36.7\%$$

مثال: يظهر المركب X إمتصاصية مولية مقدارها  $2.45 \times 10^3$  (Liter/mole.cm) عند  $\lambda=372nm$ . ماتركيز المركب X في المحلول الذي يسبب نقصاً قدره  $25\%$  من قسمة

الإشعاع عند هذا الطول الموجي عندما يوضع محلول المركب في خلية إمتصاص بطول 1.00cm؟

الحل:

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

$$75/100=0.75$$

$$1/T=1/0.75=1.33$$

$$\log 1/T= \epsilon bc$$

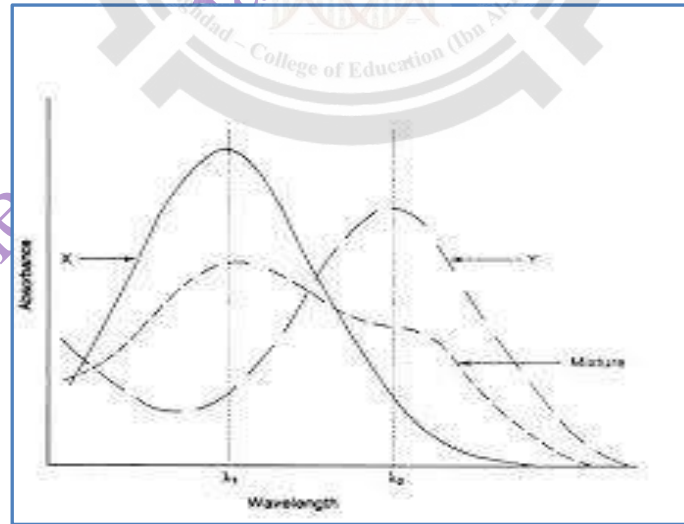
$$\log 1.33= 4.83 \times 10^3 \text{ (Liter/mole.cm)} \times 1(\text{cm}) \times C$$

$$0.124= 2.45 \times 10^3 \text{ (Liter/mole.cm)} \times 1(\text{cm}) \times C$$

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

### تطبيق قانون بيير – لمبرت على الأنظمة ذوات المكونات المتعددة

من الممكن تطبيق قانون بيير على المحلول الذي يحتوي على أكثر من مادة ممتصة للإشعاع بشرط لا يوجد تأثير متبادل بينها. وذلك استنادا الى حقيقة أن الدقائق الماصة للإشعاع ((تتصرف بصورة مستقلة فيما بينها وان ما يمتصه المزيج هو نتاج مجموع امتصاص كل على حدة عند طول موجي محدد)).



$$A_I^{\lambda_1} = \epsilon_1^{\lambda_1} bc_1$$

$$A_{II}^{\lambda_1} = \epsilon_{II}^{\lambda_1} bc_{II}$$

$$A^{\lambda_1} = A_I^{\lambda_1} + A_{II}^{\lambda_1} = \varepsilon_I^{\lambda_1} b c_I + \varepsilon_{II}^{\lambda_1} b c_{II} \quad (1)$$

$$A_I^{\lambda_2} = \varepsilon_I^{\lambda_2} b c_I$$

$$A_{II}^{\lambda_2} = \varepsilon_{II}^{\lambda_2} b c_{II}$$

$$A^{\lambda_2} = A_I^{\lambda_2} + A_{II}^{\lambda_2} = \varepsilon_I^{\lambda_2} b c_I + \varepsilon_{II}^{\lambda_2} b c_{II} \quad (2)$$

حيث إن  $A^{\lambda_1}$  و  $A^{\lambda_2}$  مقدار الإمتصاص المقاس للمزيج عند الطولين الموجيين  $\lambda_1$  و  $\lambda_2$  على التوالي.

و  $A_I^{\lambda_1}$  و  $A_I^{\lambda_2}$  مقدار الإمتصاص المقاس للمكون I عند الطولين الموجيين  $\lambda_1$  و  $\lambda_2$  على التوالي.

و  $A_{II}^{\lambda_1}$  و  $A_{II}^{\lambda_2}$  مقدار الإمتصاص المقاس للمكون II عند الطولين الموجيين  $\lambda_1$  و  $\lambda_2$  على التوالي.

أما  $\varepsilon_I^{\lambda_1}$  و  $\varepsilon_I^{\lambda_2}$  و  $\varepsilon_{II}^{\lambda_1}$  و  $\varepsilon_{II}^{\lambda_2}$  مقادير الإمتصاصية المولية للمكونين I و II عند الطولين الموجيين  $\lambda_1$  و  $\lambda_2$  على التوالي.

أما  $c_I$  و  $c_{II}$  تركيز المكونين I و II عند الطولين الموجيين  $\lambda_1$  و  $\lambda_2$  على التوالي.

وعليه يمكن إيجاد التراكيز المجهولة للمكونين في المزيج  $c_I$  و  $c_{II}$  بحل المعادلتين 1 و 2 آنياً بعد قياس أمتصاص المزيج عند الطولين الموجيين  $\lambda_1$  و  $\lambda_2$  على التوالي.

أما قيم الإمتصاصية المولية فتحسب من قياسات مستقلة .

$$A^{\lambda_1} = A_I^{\lambda_1} + A_{II}^{\lambda_1} = \varepsilon_I^{\lambda_1} b c_I + \varepsilon_{II}^{\lambda_1} b c_{II} \quad (1)$$

$$A^{\lambda_2} = A_I^{\lambda_2} + A_{II}^{\lambda_2} = \varepsilon_I^{\lambda_2} b c_I + \varepsilon_{II}^{\lambda_2} b c_{II} \quad (2)$$

وبعد عدة خطوات نحصل على القانون الرياضي (للتعبير عن الامتصاص الكلي  $A^\lambda$  لمزيج يتكون من عدد n من المكونات عند طول موجي معين  $\lambda$  هو يكون على الشكل الآتي :-

$$A^\lambda = \sum_n A_n^\lambda = b \sum_n \varepsilon_n^\lambda c_n$$

في هذه الحالة يجب اجراء عدد n من القياسات الامتصاص عند عدد n من الاطوال الموجية المختلفة لتعيين تركيز n من المكونات في المزيج , أي عدد من المعادلات الآتية المستقلة فيها عدد n من التراكيز المجهولة. أما عملياً فيجب انتخاب اطوال موجية لا تمتص فيها كل مكونات

المزيج ما عدا واحد منها .كما يفضل ان تكون اطولا موجية تختلف فيها قيم الامتصاص اكثر مما يمكن .

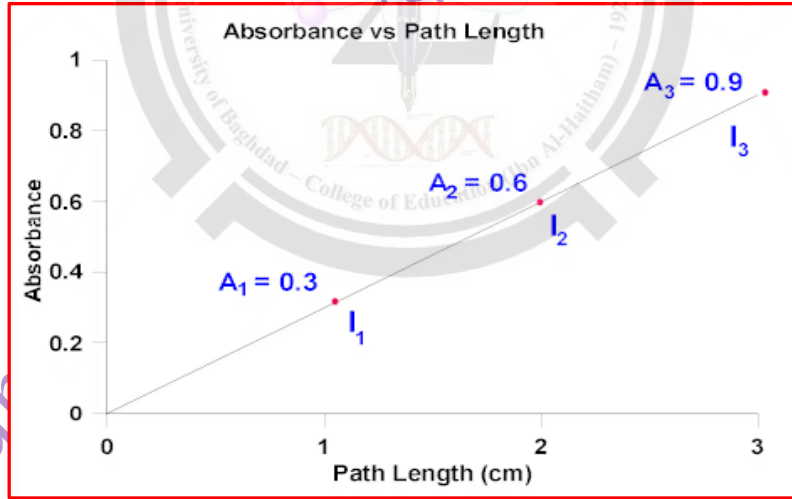
### التحديات في تطبيق قانون بيبير والانحراف عنه

#### Limitation to the Applicability and the Deviation from Beers Law

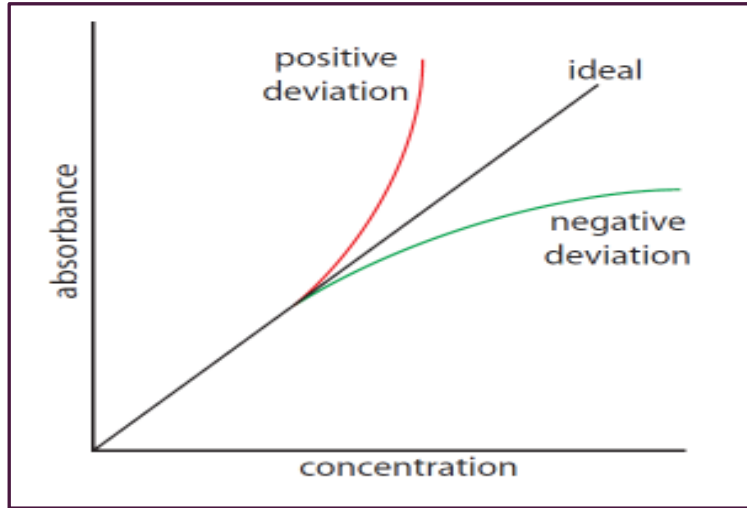
ان التعبير الرياضي لقانون بيبير ( $A = \epsilon \cdot C \cdot b$ ) يظهر ان  $\epsilon$  مقدار ثابت للمادة لا يعتمد على تركيزها أو على طول مسار الإشعاع أو شدة الإشعاع الساقط , الا ان القانون لا يشير الى تأثير درجة الحرارة وطبيعة المذيب . لكنه وجد عمليا لتغير درجة الحرارة تأثير كبير أو صغير على قيمة  $\epsilon$  اعتمادا على حالة التوازن الموجودة بين الفصائل الماصة للإشعاع والاشكال المرفقة لها في المحلول مثل الايونات والرواسب وغيرها .

ولغرض التخلص من تأثير درجة الحرارة يتم قياس الامتصاص للمادة المجهولة التركيز والمادة القياس في نفس درجة الحرارة , اما المذيب فلا يمكن وضع قواعد خاصة لمعرفة تأثيره على الامتصاصية المولية للفصائل الماصة للإشعاع المذابة فيه . (في بعض الاحيان يكون اختيار المذيب اجباريا وليس طوعيا لتخلص من التداخلات في القياس )

في حالة رسم العلاقة بين ( $A$  و  $C$ ) أو بين ( $C$  و  $b$ ) يجب ان تكون علاقة خطية تمر بنقطة الاصل .



وجد عمليا ان العلاقة بين الامتصاص وطول مسار الاشعاع (طول الخلية) عند التركيز ثابت هي علاقة خطية دائما , ولكن وجد في بعض الاحيان انحراف عن الخطية عند رسم بين الامتصاص المقاس ( $A$ ) والتركيز ( $C$ ) مع ثبات مسار الإشعاع ( $b$ ) وهذا يعني عدم مطاوعة قانون بيبير أو انحراف عنه , وتتحرف القيمة انحراف موجب (**Positive Deviation**) أو انحراف سالب (**Negative Deviation**)



شكل يوضح مطاوعة قانون بيبير والانحراف عنه (الموجب والسالب)

س/ يعتبر قانون بيبير ناجحاً في وصف الامتصاص للمحاليل المخففة فقط ؟

ج/ لأنه في التراكيز العالية التي تزيد عن (0.01M) يقل معدل المسافة بين الفصائل المسؤولة عن الامتصاص الى حد يجعل كل فصيلة تؤثر على توزيع الشحنة للفصائل الاخرى المجاورة وهذا بدوره يؤدي الى تغيير قابلية الفصائل على امتصاص الاشعاع بطول موجي معين بسبب الاعتماد على التركيز مما يسبب في الانحراف عن الخطية بين A و c , وكذلك ارتفاع التركيز يؤدي الى تغيير في قيم معامل الانكسار لان (ε) تعتمد ايضا على معامل الانكسار.

العوامل المسببة للانحراف عن قانون بيبير هي :-

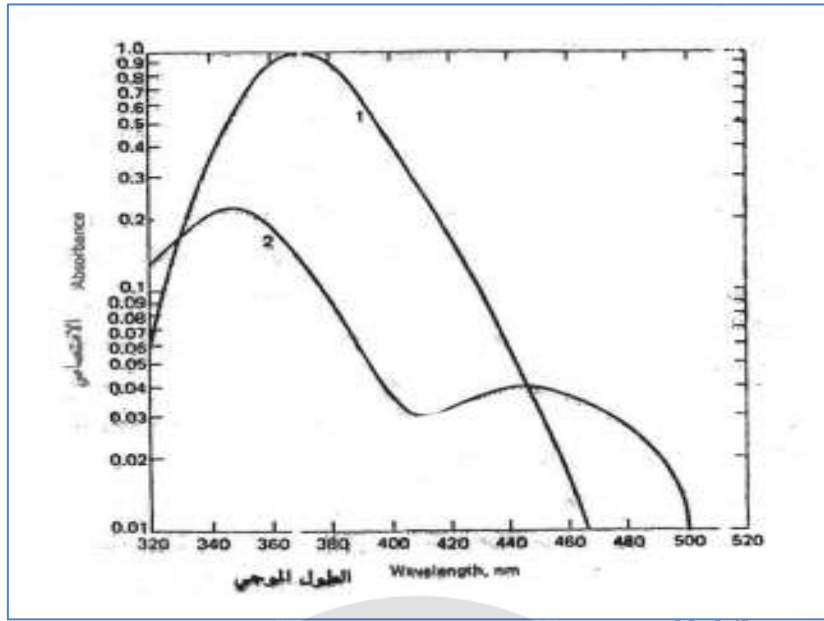
### (1) عوامل كيميائية:

إن تغير تركيز الدقائق الماصة للإشعاع (المذاب) في المحلول تؤدي الى الانحراف عن قانون بيبير , وأن هذه الظاهرة تعود الى :-

1. تداخل جزيئات المذاب مع بعضها أو الى تفككها.
2. تداخل جزيئات المذاب مع جزيئات المذيب.
3. ما يحدث من انحراف لداي كرومات البوتاسيوم (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) التي لا تحتوي على محلول منظم .



كل مركب يمتص بطول موجي معين , حيث تختلف قيم الامتصاصية المولية للفصائل الثلاثة والتي هي Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> و HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup> و CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> وكذلك اطياف امتصاصها .

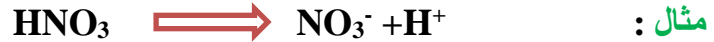


شكل يوضح أطيف الامتصاص :

$K_2CrO_4$  in 0.05N NaOH  
 $K_2Cr_2O_7$  in 3.5 N  $H_2SO_4$

والكرومات التي تعتمد بدورها على درجة التخفيف . إن التخفيف التدريجي للدايكرومات سيغير الإمتصاص تدريجياً من المنحني (2) إلى المنحني (1) مسبباً انحرافاً ملحوظاً عن الإستقامة بين الإمتصاص والتركيز الكلي للكروم السداسي . من ناحية أخرى إذا كان المحلول حامضياً قوياً فسيكون جميع الكروم على هيئة الدايكرومات (البرتقالي اللون) ويسري قانون بيير. أما إذا كان المحلول قاعدياً قوياً فإن الكروم يكون على هيئة الكرومات (الأصفر اللون)، ويسري قانون بيير أيضاً.

ان محاليل بعض الحوامض والقواعد والأملاح لا تطوع قانون بيير عند تخفيفها وذلك لأن تأين هذه المواد يزداد بازدياد التخفيف. وعند ذلك فإن الجزيئات غير المتأينة تمتص في طول موجي يختلف عن الطول الموجي الذي يمتص فيه الأيونات الناتجة منها .



فإن حامض النتريك المركز يظهر امتصاص جزيئات الحامض ( $HNO_3$ ) غير المتأينة . أما الحامض المخفف فيظهر امتصاص أيونات النترات ( $NO_3^-$ ) .

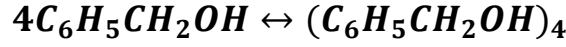
**مثال :** كلوريد النحاسيك المركز ( $CuCl_2$ ) يكون أخضر وعند تخفيفه يتحول الى اللون الأزرق ( $Cu^{2+}$ ) لون ايونات النحاسيك.

في كلا المثالين يحصل اختلاف في قيمة امتصاص المركب الاصلي وايوناته.

4. التوازن بين المركب ومونيمره قد يكون السبب في الإنحراف عن قانون بيير إذا كان لهما منحنيات امتصاص مختلفة. مثال: محلول الكحول البنزيلي (Benzyl alcohol) في رابع كلوريد الكربون الموجود في حالة توازن مع بوليمره يمتص في الطول



الموجي (7.76 $\mu\text{m}$ ) بينما يمتص بوليمره في طول موجي (3.00  $\mu\text{m}$ ) وإن هذا التحول يسبب انحرافاً موجياً عن قانون بيير.



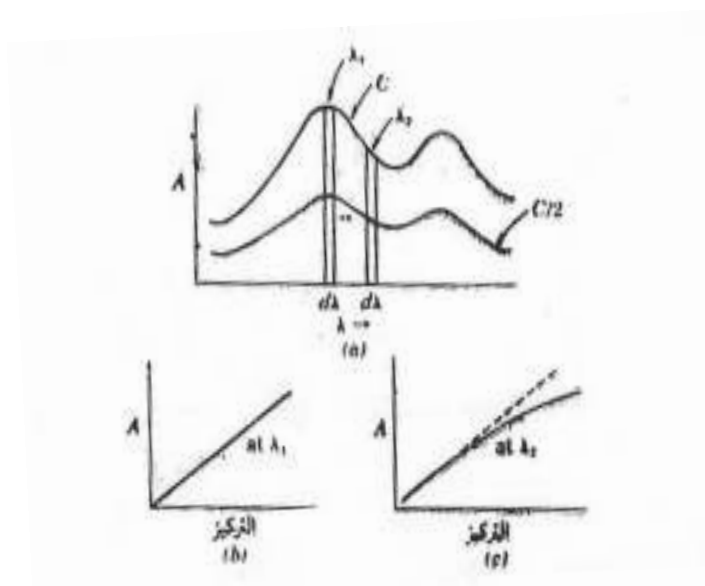
5. وهناك عوامل أخرى تؤدي إلى حصول تغييرات كيميائية وبالتالي عد مطاوعة قانون بيير، منها تأثير الزمن على ثبات ألوان بعض محاليل المعقدات الماصة لإشعاع كما هو الحال مع معقد الحديد والثايوسيانات  $[\text{Fe}(\text{SCN})_n]^{3-n}$  وتأثر بعض المواد بدرجة الحرارة كما هو الحال في إزدياد قيم الامتصاص (A) بشكل ملحوظ مع إرتفاع درجة حرارة محلول ثايوسيانات التنكستن.

## (2) عوامل الآلية

- (1) تصميم الجهاز.
- (2) ثبات وشدة مصدر الإشعاع.
- (3) الإشعاع الضال الذي يصل المكشاف (المجس).
- (4) التغير في حساسية المكشاف.
- (5) اللادقة في تنظيم موقع الخلية.
- (6) عرض الشق الخاص بدخول الإشعاع.
- (7) النقص في شدة الإشعاع الناتج عن خلية الأنموذج والمذيب وأية مواد أخرى أو كواشف مع المذيب. يمكن تلافي هذا النقص بإجراء تجربة معايرة للمحلول الخلب (Blank) قبل إجراء قياس المادة.
- (8) تأثير الأشعة المتعددة الطول الموجي (Polychromatic Radiation).

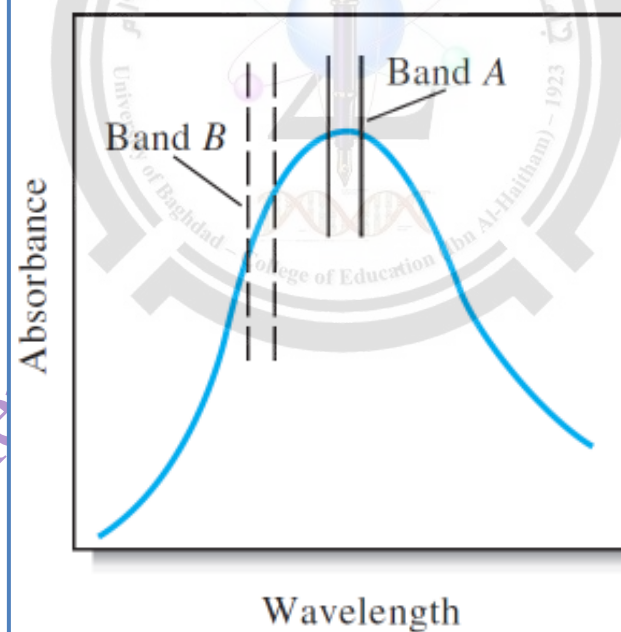
وهذا العامل يفوق العوامل السابقة، نلاحظ خضوع تام لقانون بيير عندما يكون الإشعاع المستخدم احادي الطول الموجي (Monochromatic Radiation) ولكن بعض الاجهزة التي تمرر حزمة اشعاع متعددة الطول الموجي (حزمة عريضة) تسبب انحراف عن قانون بيير ويزداد هذا الانحراف بازدياد عرض الحزمة ويعزى ذلك الى الاسباب التالية :-

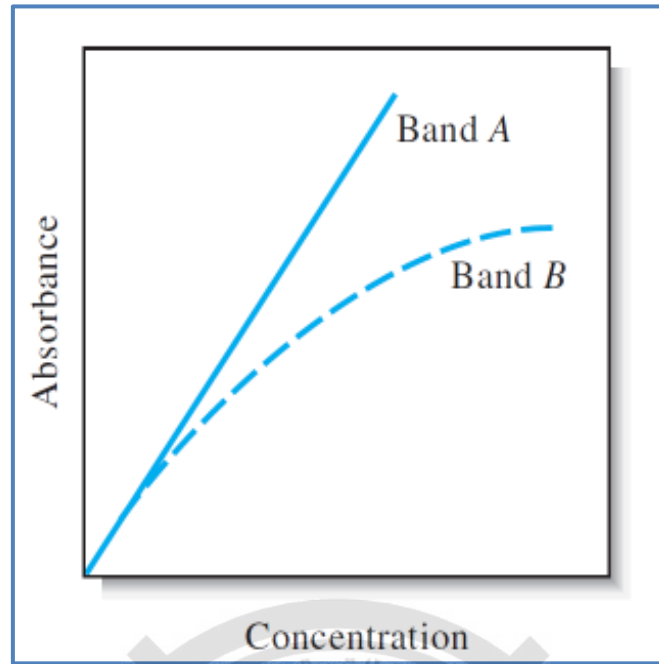
1. ان الامتصاص المقاس لا يمكن ان يكون هو المعدل الحقيقي للامتصاص ضمن مدى الاطوال الموجية المارة ما لم تكن قيم الامتصاصية المولية ( $\epsilon$ ) ثابتة ضمن هذا المدى المستعمل.
2. ومن ناحية اخرى فإن اجهزة القياس التي تمرر حزمة متعددة الطول الموجي تقيس الاشعة النافذة لجميع الاطوال الموجية مجتمعة وهذا كثيراً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



شكل يوضح تأثير عرض حزمة محدودة على الإمتصاص المقاس:

- مكون واحد بتركيزين.
- منحني معايرة خطي عند  $\lambda_1$ .
- منحني معايرة غير خطي عند  $\lambda_2$ .

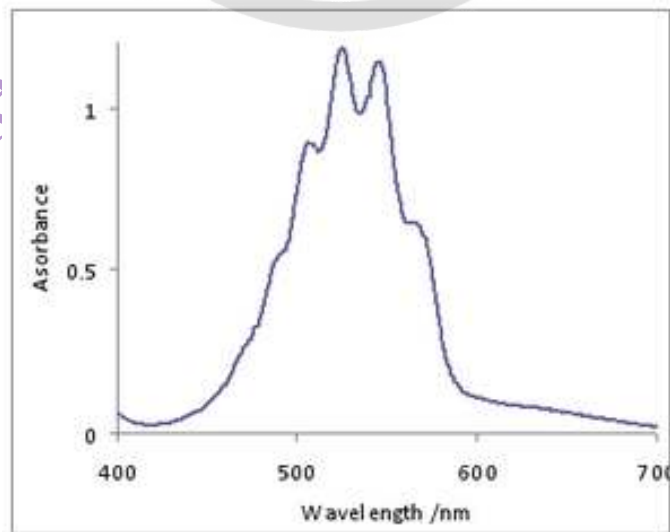




ان افضل طول الموجي للتحليل الكمي هو:

- 1- هو الطول الموجي الذي عنده الامتصاصية المولية ثابتة نسبيا ضمن مدى معين من الاطوال الموجية وفي هذه الحالة نحصل على منحنى معايرة مستقيم.
- 2- ان التغير في قيمة الامتصاص مع التركيز يكون على اعظمه.

**ملاحظه :-** لغرض رسم علاقة خطية للامتصاص مع التركيز لنظام معين يجب استعمال جهاز قادر على فصل حزمة اشعاعية ضيقة جدا من ناحية الطول الموجي , ومثل هذا الجهاز يسمى بالمطياف **Spectrophotometer**.



شكل يوضح طيف امتصاص برمنغنات البوتاسيوم ( $KMnO_4$ ) في الماء .

أجهزة القياس الطيفي ومكوناتهاInstrumentation for Spectrophotometry and its Componentsيعرف القياس الضوئي Photometry

هو القياس الذي يشمل قياس الامتصاص والانبعث للإشعاع الكهرومغناطيسي .

أجهزة المقارنة المرئية وذلك للمقارنة بين امتصاص محلولين عن طريق العين المجردة مثل انابيب نسلر Nessler tubes ومقارن ديوبسك Dubescq comparator وان هذه الاجهزة تسبب خطأ قدره اكثر من  $(\pm 5\%)$ .

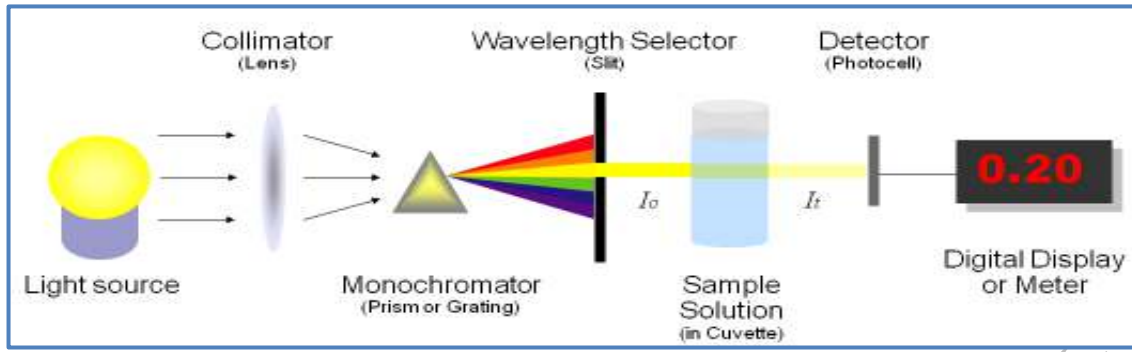
أجهزة القياس اللوني أو أجهزة القياس الضوئي حيث تحتوي هذه الاجهزة على المرشحات كمسيطرات الطول الموجي بالإضافة الى الخلايا الضوئية للكشف عن الامتصاص بدل من العين المجردة

أجهزة القياس الطيفي Spectrophotometers التي تستخدم لدراسة امتصاص أو انبعث الإشعاع الكهرومغناطيسي كدالة للطول الموجي والتي من الممكن إستخدامها في المناطق مافوق البنفسجية والمرئية وماتحت الحمراء من الطيف الكهرومغناطيسي (هذه الاجهزة مشابهة لأجهزة القياس اللوني من حيث المكونات الأساسية الا أنها اكثر كفاءة من سابقتها في التحكم والسيطرة على الطول الموجي .

مكونات وتركيب أجهزة القياس الطيفي:

تستند طرائق القياس الطيفي على ظواهر الإمتصاص أو الإنبعاث أو التآلق أو الإستطارة. وبالرغم من وجود بعض الفروق في الأجهزة الخاصة بدراسة كل من هذه الظواهر من حيث التركيب أو الترتيب ، إلا إنها تتشابه من حيث المكونات الأساسية إضافة إلى إن الخصائص العامة للمكونات وعملها متشابهة بغض النظر فيما إذا استخدمت في المنطقة مافوق البنفسجية أو المرئية أو ماتحت الحمراء.

1. مصدر ثابت للطاقة الإشعاعية.
2. مسيطر على الطول الموجي (موحد اللون).
3. وعاء شفاف لوضع النموذج.
4. مجس (مكشاف) للإشعاع الذي يحول الطاقة الإشعاعية الى اشارة.
5. منظومة قراءة على شكل مقياس أو آلة تسجيل.



### مصادر الطاقة الإشعاعية Sources of Radiant Energy

تتكون مصادر الطاقة الإشعاعية من مواد تثار الى حالات طاقة عالية باستخدام التفريغ الكهربائي ذي فرق الجهد العالي أو عن طريق التسخين الكهربائي) وعند عودة هذه المواد الى حالتها الساكنة(الهامة) فأنها تبعث فوتونات ذات طاقة معينة ( $\Delta E$ ) تمثل الفرق بين حالي الاثارة والسكون(الهمود).

**ان مصدر الطاقة الإشعاعية المثالي لقياسات الامتصاص يجب ان تتوفر فيه الشروط التالية :-**

- 1- ان يبعث طيفا مستمرا يحتوي على جميع الاطوال الموجية في منطقة استخدامه.
- 2- ان يكون ذا شدة ثابتة ضمن مدى الطول الموجي برمتهمما يجعل كشفه وقياسه ممكناً (وللتغلب على اختلاف شدة الاشعاع للمصدر مع اختلاف الطول الموجي, صممت اجهزة تعطي حزمتين من نفس المصدر) تسمى (اجهزة ثنائية الحزمة) يتم فيها قياس شدة الإشعاع الساقط والنافذ في آن واحد ومقارنتهما آنيا.

أما أجهزة أحادية الحزمة فيلزم إستخدام مجهز قدرة مستقر .

### المصادر المولدة لإشعاع ما فوق البنفسجية Sources of Ultraviolet Radiation

#### 1- مصباح الهيدروجين (Hydrogen Lamp)

#### 2- مصباح الديتريوم (Deuterium lamp)

#### 3- مصباح تفريغ الزينون (Xenone)

مصباح الهيدروجين والديتريوم يصنعان من قطبين موضوعين في انبوب زجاجي محكم مجهز بشباك من الكوارتز ومملوء بغاز الهيدروجين أو غاز الديتريوم تحت ضغوط واطنة، وعند تسليط فرق جهد مستقر يحدث تفريغ كهربائي وتتهيج الكترونات في جزيئات الغاز لمستويات طاقة عالية وعند عودتها الى الحالة الهامدة تبعث إشعاعاً مستمراً في المنطقة

(160-375)nm .

أن مصابيح الهيدروجينية التي تعتمد على تسليط فولتية عالية (6000-2000 فولت) تكون اقطابها من الالمنيوم , اما التي فولتيها (40) فولت كافية للحصول قوس كهربائي بينهما فتكون اقطابها من فلز أو خويط لأكسيد ساخن .



يمتاز مصباح الديتريوم على نظيره مصباح الهيدروجين ببعثه اشعاعاً مستمراً ذا شدة اعلى تحت نفس الظروف .

#### 3- مصباح تفريغ الزينون (Xenon):

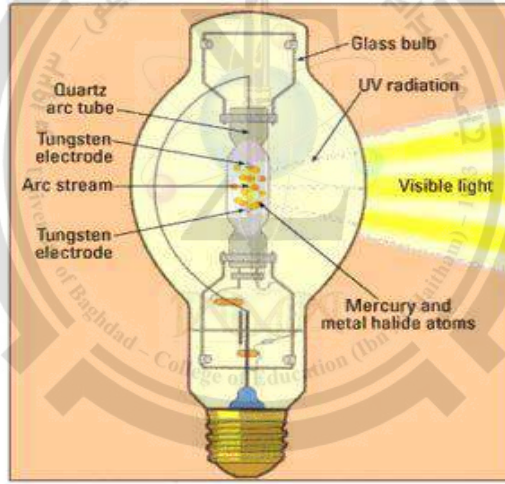
يمكن إستخدامه كمصدر لإشعاع ما فوق البنفسجية ، بالرغم من انه ينتج اشعاعاً ذو شدة عالية ، إلا انه ليس مستقراً مثل مصباح الهيدروجين كما انه يبعث اشعاعاً مرئياً قد يؤثر في تطبيقات ما فوق البنفسجية ، لهذه الاسباب فهو قليل الاستخدام .



### المصادر المولدة لإشعاع المنطقة المرئية

#### 1. مصباح خويط التنكستن

يعتبر خويط التنكستن الرخيص الثمن المصدر الشائع في المنطقة المرئية وتحت الحمراء القريبة. تعتمد الطاقة الإشعاعية من هذا المصدر على درجة حرارة خويط التنكستن، وفي هذا المصباح تصل درجة حرارة الخويط الـ (2870°k) التي تبعث عندها أشعة متصلة في المنطقة المحصورة بين (320-2500nm) ولكي نصل إلى هذه الدرجة الحرارية يتطلب استخدام جهاز طاقة يعمل بتيار مستمر ليسخن الخويط. أو يستخدم نضيدة لهذا الغرض.



#### 2. مصباح الزينون ومصدر قوس الكربون:

يعطي مصباح الزينون إشعاعاً ذا شدة عالية يشغل طيفاً مستمراً ضمن المنطقة (250-600)nm نتيجة مرور تيار كهربائي خلال جو من غاز الزينون. أما قوس الكربون فيولد إشعاعاً مرئياً أكثر شدة من مصباح التنكستن. كلاهما قليل الاستخدام مقارنة بمصباح التنكستن رغم أنهما يبعثان أشعاعاً ذا شدة عالية.

### المصادر المولدة لإشعاع ما تحت الحمراء

وهي تلك المصادر الشائعة الاستخدام في منطقة تحت الحمراء الوسطية المحصورة (2.5-50)µm: وهي عبارة عن اجسام صلبة خاملة تسخن كهربائياً إلى درجة حرارة بين (1800-1100)م° تقريباً.

المزايا: توجهها في الهواء نتيجة تسخينها كهربائياً من دون الحاجة إلى تغطيتها بغلاف خارجي  
قد يمتص إشعاع ما تحت الحمراء.

عيوب: تظهر أعظم شدة للإشعاع عند الأطوال الموجية القصيرة من هذه المنطقة ثم تتصل على الشدة لتصبح حوالي (1%) من قيمتها العظمى بالقرب من الطول الموجي  $15\mu\text{m}$ .

أولاً:- متوهج نيرنست :- ويتكون من إسطوانة مجوفة مصنوعة من مزيج من أكاسيد الأتربة النادرة مثل الزركونيوم والايثريوم والايربيوم حيث تسخن إلى 1500مئوي ويبعث اشعاعاً متصلاً ( $0.4-20\ \mu\text{m}$ ) **ويمتاز** هذا المصباح بشدة عالية ولكن **عيوبه** هي سرعة سخونته وتلفه .



ثانياً:- مصدر كلوبر:- عبارة عن اسطوانة قطرها حوالي 5ملم وطوله 50ملم مصنوع من كربيد السيلكون، ويبعث اشعاعاً متصلاً ( $1-40\ \mu\text{m}$ ) ويسخن إلى حوالي 1200مئوي. **يمتاز** هذا المصباح بثباته نسبة إلى متوهج نيرنست **إلا** أنه يحتاج إلى تبريد .



ثالثاً :- المصادر السلكية المتوهجة:- من أمثلتها مصدر النيكرام وهو عبارة عن سلك ملفوف بترافف شديد يسخن إلى 1100مئوي عن طريق تيار كهربائي، وكذلك مصدر الروديوم الذي هو سلك من الروديوم المسخن والمغلف بإسطوانة من السيراميك. **تمتاز** هذه المصابيح بأن شدتها أوطأ من نيرنست وكلوبر إلا أن عمرها أطول وغالباً ما تستخدم لأجهزة القياس الطيفية الرخيصة المعتمدة لأغراض التحليل الإعتيادية .





**مسيطرات الطول الموجي Wavelength Control**

إن مصادر الإشعاع المستعملة تبعث إشعاعاً مستراً يغطي مدى واسعاً من الأطوال الموجية ، وحيث أن النموذج يمتص أطوالاً موجية محددة يصبح من الضروري عزل هذه الأطوال الموجية دون غيرها ، ويتم ذلك عملياً باستخدام مسيطرات الطول الموجي.

أن مسيتر الطول الموجي يقوم بتحكم في عرض حزمة الإشعاع المنبعثة من المصدر. ويفضل ان تكون حزمة ضيقة من الإشعاع أو اشعاع احادي اللون لأنها تعطي الفوائد التالية :-

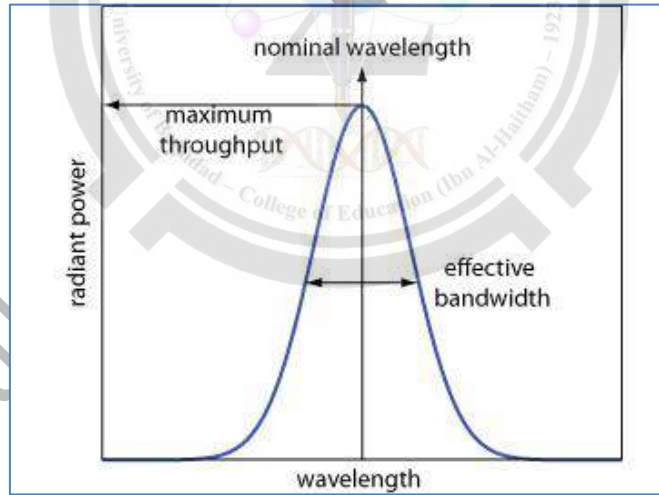
- 1- ازدياد مطاوعت القياسات الطيفية لقانون بيير وذلك لأن الاشعاع الممكن امتصاصه في هذه الحالة هو الذي سيتم قياسه فقط.
- 2- إستبعاد تأثير مداخلات العناصر الأخرى التي تمتص بعض الأطوال الموجية في حالة إستعمال حزمة عريضة.
- 3- باستخدام حزمة ضيقة من الاشعاع يمكن قياس ذروة الامتصاص وبهذا تزداد حساسية القياس .

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

(1) المرشحات (Filters)

(2) موحّدات اللون Monochromators

(1) المرشحات (Filters) :- وهي التي تسمح بنفاذ اطوال موجية معينة في حين تمتص الاطوال الموجية الاخرى , وتوصف المرشحات بعرض الحزمة المؤثر ويعرف ((بأنه مدى الطول الموجي الذي صممه تكون النفاذية نصف قيمتها القصوى على الاقل وكلما قل عرض الحزمة المؤثر ازدادت كفاءة المرشح)).



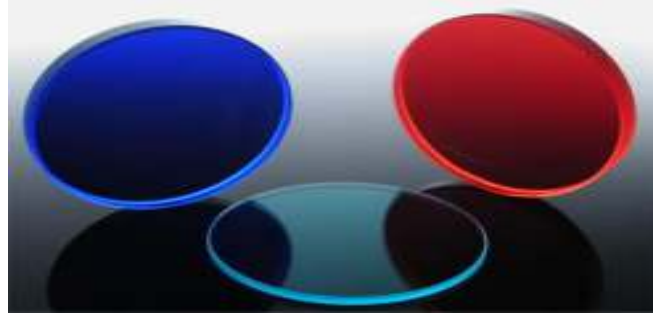
شكل يوضح عرض الحزمة المؤثر (النطاق) المؤثر لحزمة من الإشعاع.

والمرشحات نوعين اساسيين هما:-

1- مرشحات الامتصاص Absorption Filter

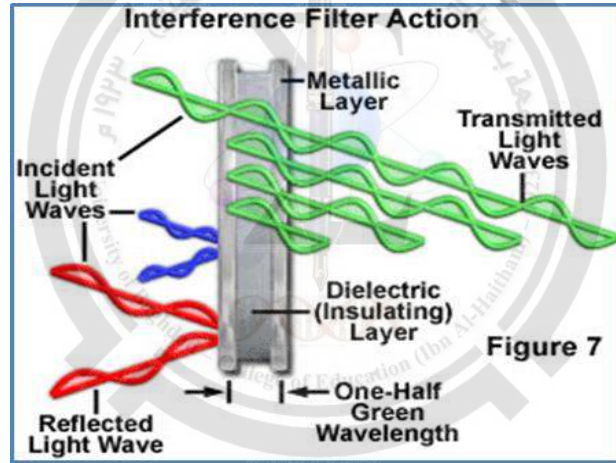
وتكون ملونة وتستخدم في المنطقة المرئية من الطيف وتصنع من قطع زجاجية ملونة أو من صبغة عالقة في الجلاتين المحصور بين صفائح زجاجية. تمتاز بمايأتي:

1. عرض الحزمة المؤثر لها يتراوح  $(20-250)\text{nm}$ .
2. أداؤها أقل من مرشحات التداخل.
3. تمتص جزءاً من الأشعة المطلوبة ولها نفاذية مقدارها 0.1 أو أقل عند قمة الحزمة.



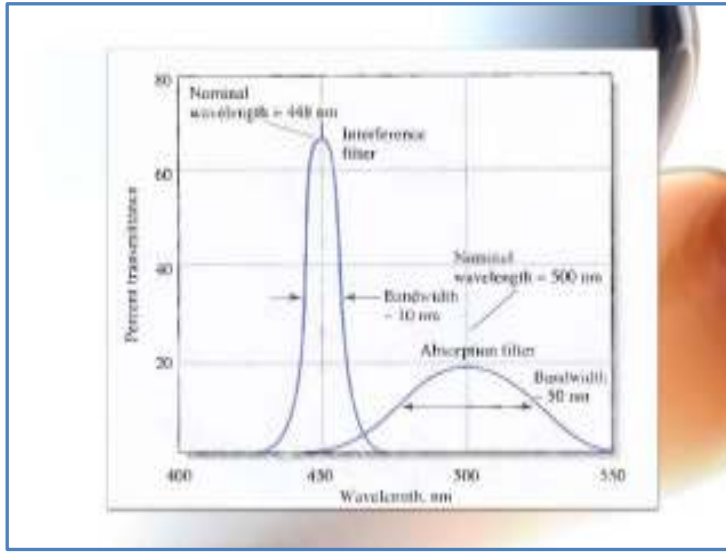
## 2- مرشحات التداخل Interference filters

هذا النوع أكثر تطوراً من مرشحات الإمتصاص . وتستند في عملها على مبدأ التداخلات البصرية ، حيث بإمكانها عزل حزم أشعاعية ضيقة نسبياً قد تصل في عرضها المؤثر الى  $10\text{nm}$  .



يعمل المرشح التداخلي بأن يطلى السطوح الداخلية لصفحتين 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 الأفلام الثلاثة بين صفيحتي الزجاج لتكون مرشحاً تداخلياً يمتاز بما يأتي

1. أكثر تطوراً من مرشحات الإمتصاص.
2. تستخدم في المناطق الثلاثة (المرئية وما فوق البنفسجية وتحت الحمراء) بعد استخدام مواد التصنيع الملائمة لكل منطقة.
3. بإمكانها عزل حزم اشعاعية ضيقة نسبياً قد تصل في عرضها المؤثر  $10\text{nm}$ .
4. شفافيتها اكبر من مرشحات الامتصاص .



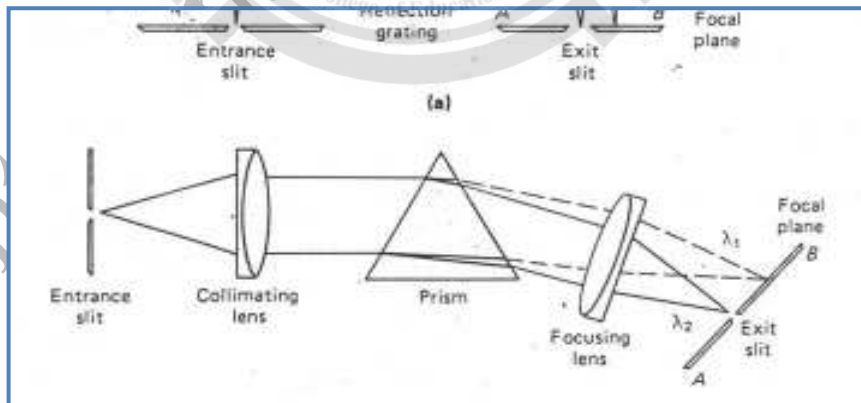
شكل يوضح مقارنة لعرض الحزمة المؤثرة والشفافية لمرشح إمتصاصي آخر تداخلي.

مايؤخذ على المرشحات المستخدمة كمسيطرات على الطول الموجي في أجهزة القياس اللوني:

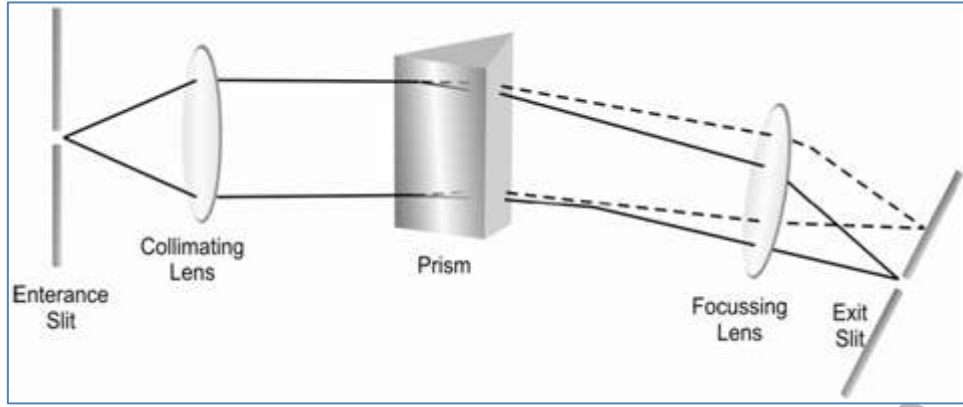
1. عدم حساسيتها لكثير من الإمتصاصات نظراً لأنها تعزل حزمة إشعاعية عريضة نسبياً. ولذا لا يمكن إيجاد منحنى حقيقي للإمتصاص بما يقود إلى عدم تطابق قانون بيير .
2. الإمتصاص الظاهري لا يتغير مع التركيز فقط وإنما يتغير من جهاز إلى آخر.

## (2) موحّدات اللون Monochromators

وهو أداة يمكن بواسطتها عزل حزم مختارة ذات أطوال موجية محددة ويتم التحكم في عمله يدوياً أو أوتوماتيكياً .



مخطط لموحد لون موشوري



أن مكونات موحد اللون تشمل :-

- (1) شق دخول الإشعاع من المصدر.
- (2) وسيلة لتسديد الأشعة وتكون إما عدسة أو مرآة.
- (3) وسيلة لتفريق الإشعاع إلى أطوال الموجية الأساسية وهي إما موشور أو محرز.
- (4) عدسة أو مرآة تركيز بؤري.
- (5) شق لخروج الإشعاع المتفرد.

**\*\*** تثبت هذه الأجزاء داخل صندوق محكم لا ينفذ منه أو إليه إشعاع .

**ملاحظة :-** ان موحّدات اللون المستخدمة في أجهزة مافوق البنفسجية والمرئية وماتحت الحمراء تتشابهة في التركيب الميكانيكي (اي لها نفس الأجزاء) إلا ان المواد التي تصنع منها سوف تعتمد على منطقة الطول الموجي المراد استخدامها فيها .

وبصورة عامة يجب ان تظهر المواد التي تصنع منها العدسات تغييراً طفيفاً لمعامل الإنكسار مع التردد، وهذا يقلل من الزيغ اللوني للإشعاع، وبالمقابل يكون عكس ذلك مع الموشير، (حيث ان التفريق يعتمد على معدل التغير لمعامل الإنكسار مع التردد. إن اختيار مواد مكونات موحد اللون يجب ان تتصف أيضاً بمقاومتها للتأثيرات الميكانيكية والجوية والأبخرة المختبرية.

تتمكن موحّدات اللون من عزل حزم لها عرض مؤثر يتراوح بين (0.1- 35nm) ويعتمد ذلك على عدة عوامل من أهمها :- نوع وشكل أداة التفريق وعرض شقي دخول وخروج الأشعة.

### (2) الموشور Prism

وهو أداة تقوم بفصل الإشعاع في (موحدّات اللون) إلى حزم ضيقة جداً ذات أطوال موجية محددة تكون خارجة منه بزوايا مختلفة . ولغرض الحصول على حزمة الإشعاع الضيقة (في الحقيقة يكون مركز هذه الحزمة هو الطول الموجي المطلوب) من شق الخروج ، يدور الموشور أي أن يتم توجيه الحزمة وتركيزها على شق الخروج لتنفذ منه وتسقط على وعاء الإمتصاص. ويصنع الموشور من مواد شفافة ، وإمكانية

استخدامه عملياً تتوقف على قابلية تشتيته (تفريقه) للإشعاع. ويوصف الموشور بأنه ذو تفريق عالي للحزم الموجية حينما تكون قيمة تشتيته الزاوي  $(d\theta / d\lambda)$  على اعظمها.



يمكن كتابة التشتت الزاوي على النحو الآتي:-

$$(d\theta / d\lambda) = d\theta / d\eta \cdot d\eta / d\lambda$$

حيث تمثل:

$d\theta / d\eta$  : التغير في زاوية الانحراف بالنسبة لمعامل الانكسار.

$d\eta / d\lambda$  : التغير في معامل الإنكسار مع الطول الموجي ويعتمد على مادة صنع الموشور.

أحسن تشتيت للموشور يكون قرب منطقة إمتصاصه، فمثلا ان سرعة الزيادة في معامل إنكسار الزجاج دون  $400\text{n.m}$  يقابلها زيادة حادة في الإمتصاص التي تمنع إستخدام هذه المادة كمواشير دون  $350\text{n.m}$ . وعلى نفس الأسس يتم انتقاء مادة الموشور الملائمة لموحدات اللون المستخدمة في مناطق مافوق البنفسجية والمرئية وماتحت الحمراء.

وتصنع المواشير في

**المنطقة مافوق البنفسجية** من مادة السليكا  $\text{SiO}_2$  والكوارتز (الصيغة المتبلورة للسليكا) وكذلك السليكا المنصهرة التي تسمح بنفاذ الإشعاع الى حدود  $200\text{n.m}$ , كما إن هناك صنف ممتاز من السيليكا يسمح بنفاذ الإشعاع لغاية  $185\text{n.m}$ .

**مافوق البنفسجية المفرغة** يستخدم الفلورايت  $(\text{CaF}_2)$ .

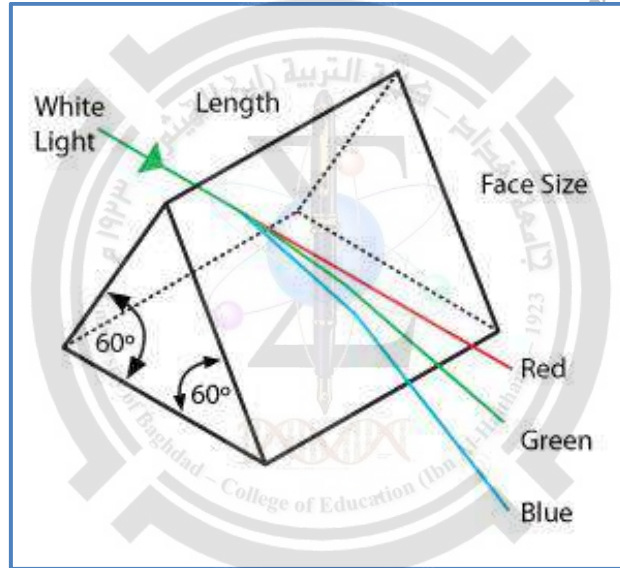
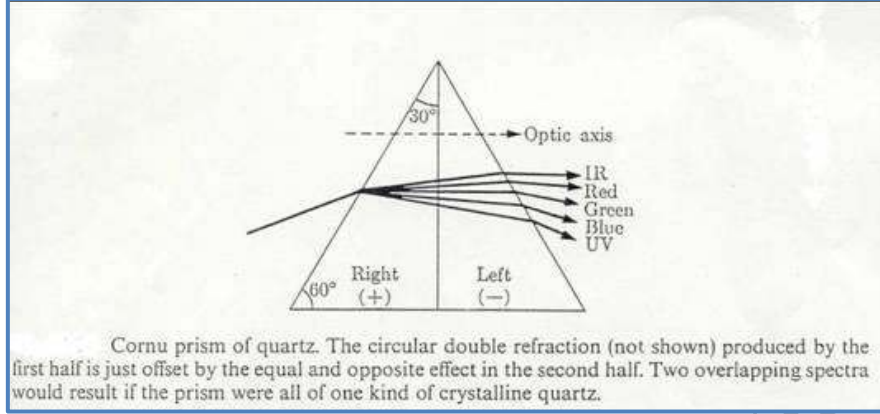
**أما في المنطقة المرئية وما تحت الحمراء القريبة** فتصنع من مادة الزجاج الصوان المحتوي في تركيبه على الرصاص.

**منطقة ماتحت الحمراء** التي يزيد طولها الموجي عن  $(3\mu\text{m})$ .

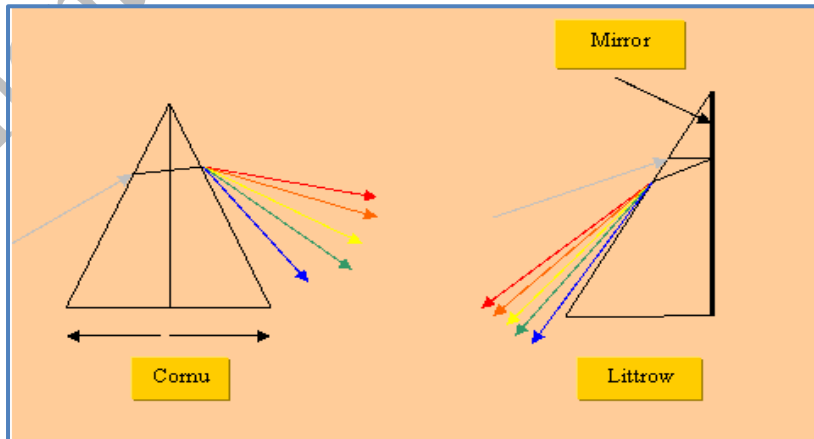
تعتبر مواد ال  $\text{KBr}$  و  $\text{NaCl}$  و  $\text{CsBr}$  من المواد الملائمة لصناعة المواشير

**يوجد نوعين من المواشير:-**

- 1- **موشور كورنو:-** هو موشور مصنوع من مادة الكوارتز ذي الزاوية  $60^{\circ}$  , احد نصفيه مصنوع من مادة الكوارتز ميامن (ذات فعالية بصرية +) ونصفه الاخر من الكوارتز مياسر(-) ويتم لصق جزئيه الموشور ببعضهما ذلك لاستبعاد استقطاب الاشعة المنبعثة.



- 2- **موشور ليترو:-** وهو موشور ذي زاوية  $30^{\circ}$  مع مرآة في الخلف تعمل على امرار الاشعاع في باتجاهين وذلك بعكسه من وجه المرآة . (هي عاكس مطلي بالالمنيوم).



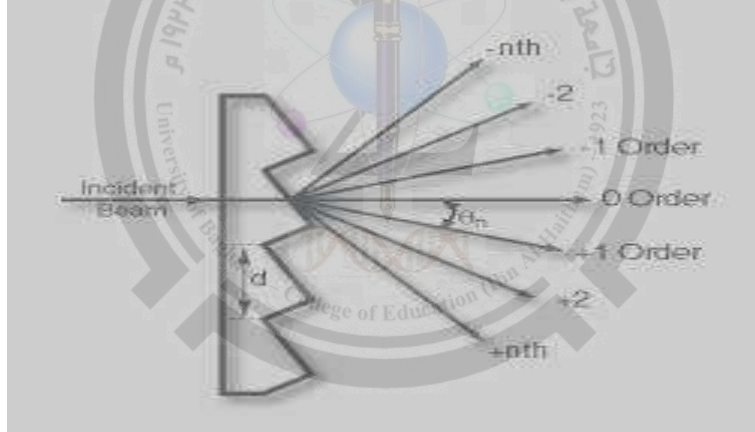
مساوي استخدام الموشير :-

- 1- تأثر درجة التشتت بتغير الطول الموجية ، فعند أطوال موجية تكون درجة التفريق عالية وفي اطوال موجية اخرى تكون واظنة.
- 2- تأثير مادة صنع الموشور بالاشعاع المار عليه ،قد تمتص بعض الاطوال الموجية .
- 3- تتأثر مادة الموشور بالعوامل الجوية (درجة الحرارة وبخار الماء) أحياناً مما يضعف من كفاءتها ويعرضها للتلف .

## (2) المحرز Grating

يستخدم المحرز بصورة شائعة كأداة تفريق ,حيث يتألف المحرز من عدد من الاخاديد المستقيمة والمتوازية والمحفورة على سطح صقيل ويتطلب المحرز في صنعه مهارة ودقة عالية وهو غالي الثمن ويحتوي كل 1mm على (2000-6000) اخدود في المنطقة المرئية **ومافوق البنفسجية** , في حين يحتوي كل 1mm على (20-30) اخدود في المنطقة **ماتحت الحمراء**.

يخضع تفريق الأشعاع بواسطة المحرزات الى قوانين التشتت المتعلقة بتقوية الإشعاع (التداخل البناء) وتحطيمه واعتماد زاوية التفريق على الطول الموجي للإشعاع.



ويوجد نوعين من المحرزات هما :-

- 1- **محرز نفاذ :-** حيث تكون نفاذا للأشعة الساقطة عليه وتكون الاخاديد فيه محفورة على سطح زجاجي أو اي مادة اخرى تسمح بنفاذ الاشعاع .
- 2- **محرز الانعكاسي :-** وهو اكثر شيوعا في الاستخدام من محرز النفاذ حيث ينعكس الاشعاع الساقط عليه ويصنع هذا المحرز بتحزيز سطح معدن لماع أو بواسطة تبخير فلم رقيق من الالمنيوم على سطح صورة طبق الأصل لمحرز.

ينتشتت الاشعاع الساقط على اي من الاخاديد في المحرز وينتشر بزوايا واتجاهات مختلفة يعبر عنها بالمعادلة الاتية :-

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

حيث ان :-

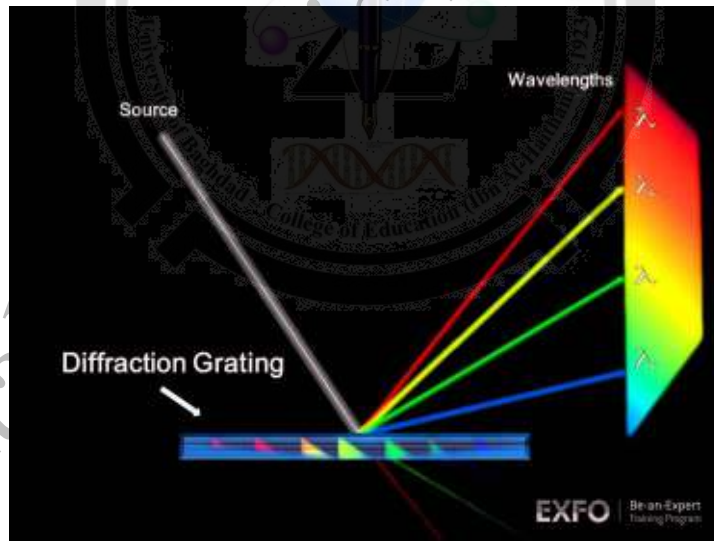
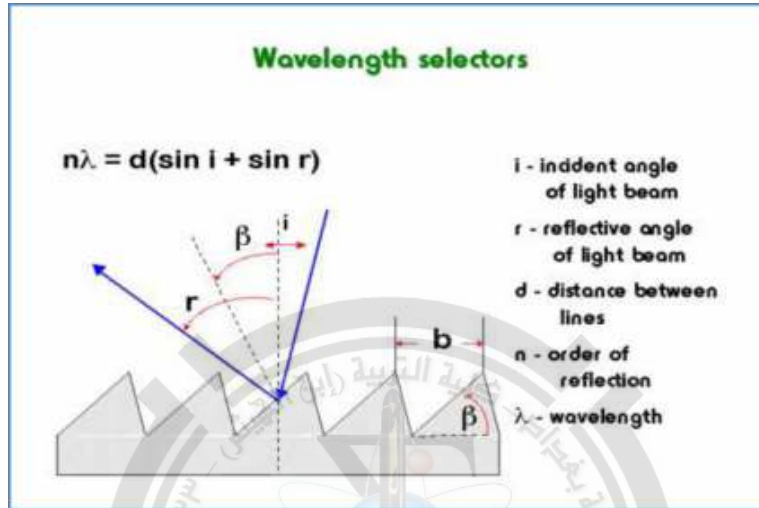
$d$  = المسافة بين اخدودين متتاليين.

$n$  = رتبة الاشعاع وهو عدد صحيح.

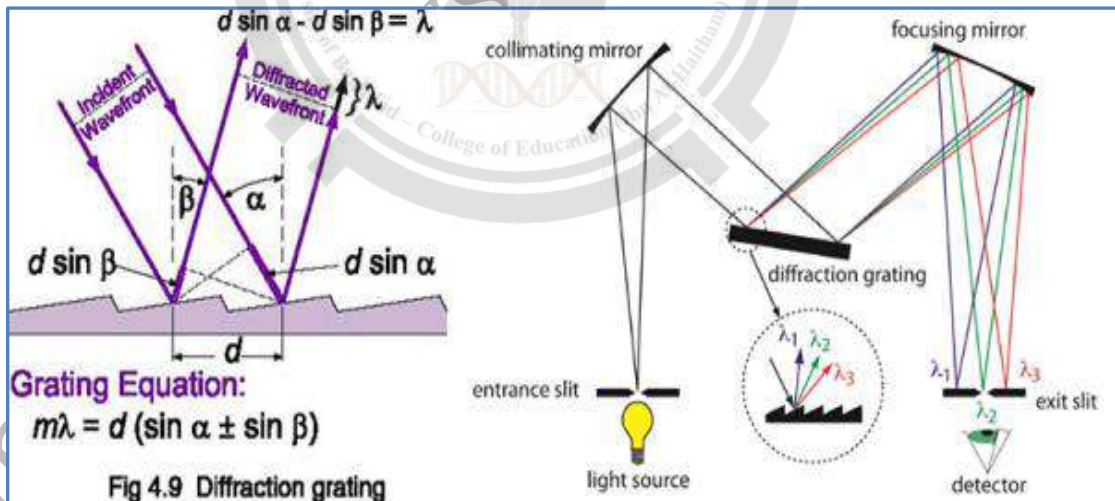
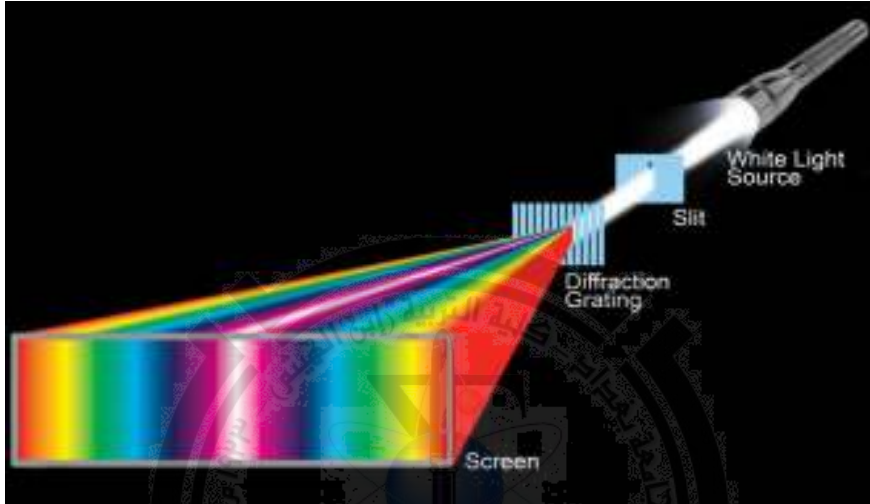
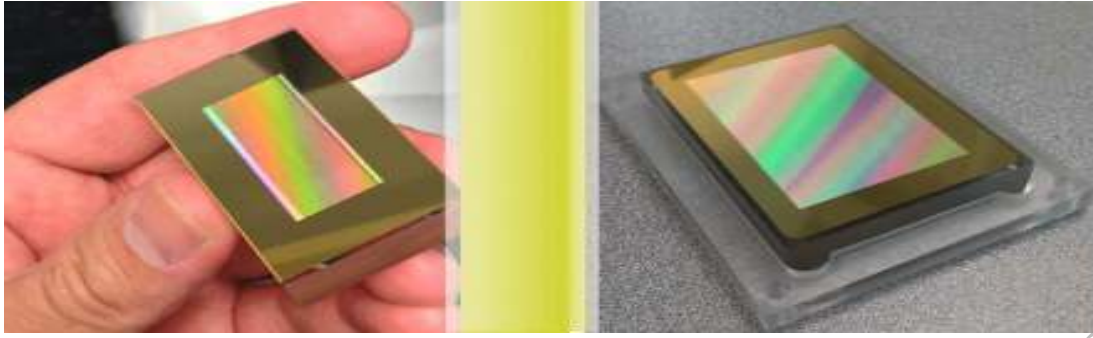
$\lambda$  = الطول الموجي .

$i$  = زاوية سقوط الاشعاع .

$\theta$  = الزاوية التي يتفرق بها الاشعاع.







وتستعمل الإشارة السالبة (-) حينما يكون زاويتا السقوط للإشعاع وزاوية الانكسار على جانب واحد من العمود النازل على المحرز .

وعندما زاوية السقوط (i) = صفر فعندها تكون المعادلة:-

$$n\lambda = d \sin \Theta$$

يمكن التعبير عن قدرة المحرز على الفصل Resolution بالمعادلة:

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

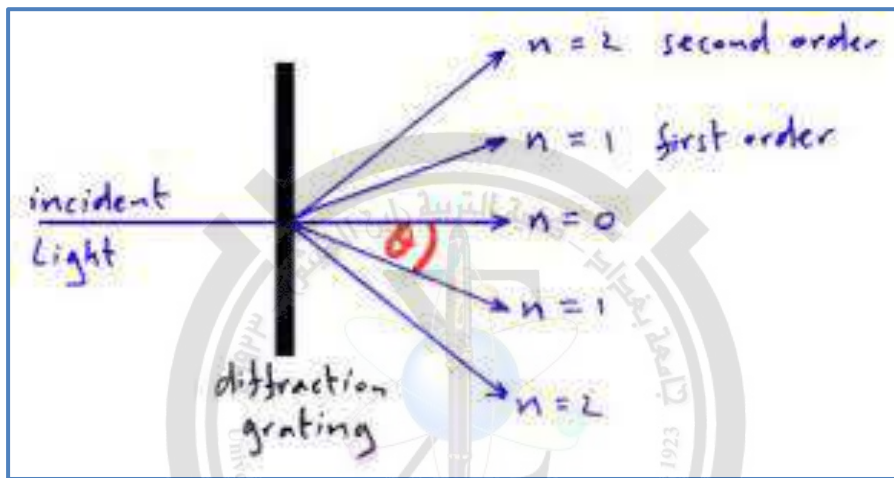
$R$  = قدرة المحرز على الفصل.

$\lambda$  = معدل الطول الموجي للطولين الموجيين المفصولين.

$\Delta\lambda$  = الفرق بين الطولين الموجيين .

$N$  = العدد الكلي للأخاديد.

$n$  = رتبة الأشعاع وهو عدد صحيح.



مثلاً محرز التفريق الذي له (2000) أخدود في السنتيمتر الواحد سيفرق الأشعة الساقطة عمودياً على المحرز خلال زاوية تفريق ( $6^\circ$ ) بأطوال موجية تعطي بالعلاقة :

$$n\lambda = d \sin \theta$$

$$d = \frac{1}{\text{عدد الأخاديد}}$$

$$d = \frac{1}{2000} = (5 \times 10^{-4}) \text{ cm}$$

$$\lambda = \frac{d \sin \theta}{n} = \frac{(5 \times 10^{-4})(\sin \theta)}{n}$$

$$\sin 6^\circ = 0.1045$$

وبذا فإن  $\lambda$  للرتبة الأولى ( $n=1$ ) ستكون مساوية الى :

$$\lambda = \frac{d \sin \theta}{n} = \frac{(5 \times 10^{-4})(0.1045)}{1} = 522.5 \text{ nm}$$

(n=2) ستكون مساوية الى:

$$\lambda = \frac{d \sin \theta}{n} = \frac{(5 \times 10^{-4})(0.1045)}{2} = 261.2 \text{ nm}$$

(n=3) ستكون مساوية الى:

$$\lambda = \frac{d \sin \theta}{n} = \frac{(5 \times 10^{-4})(0.1045)}{3} = 174.2 \text{ nm}$$

مثال: ما طول المحرز الذي يحتوي السنتيمتر منه على 500 اخدود الذي يمكن عن طريقة عزل خطي الصوديوم D- 589.5 عن 589.0 للترتبة الأولى من الإشعاع؟

الحل:

طول المحرز = العدد الكلي للأخاديد/عدد الأخاديد في سم الواحد

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

$$R = \frac{(589.0 + 589.5)/2}{(589.5 - 589.0)} = nN$$

$$R = \frac{(589.25)}{(0.5)} = 1178.5 = nN$$

وبما ان n=1

$$N = \frac{1178.5}{1} = 1178.5$$

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

للمحزرات فوائد تمتاز بها على المواشير كوسائل تشتيت من أهمها:

- 1- يمكن الحصول على اعلى درجة تفريق او افضل للأطوال الموجية باختيار قيمة ل d.
- 2- التشتت يكون ثابت تقريبا مع الطول الموجي.
- 3- لايعتمد التفريق بواسطة المحرز على طبيعة مادة المحرز بقدر مايعتمد على شكله الهندسي، وبذا فإنه يفضل على الموشور الذي يعتمد على مادة صنعة الى درجة ما.
- 4- باستخدام المحزرات العاكسة ليس هنالك فقدان في شدة الاشعاع بسبب الامتصاص من قبل المادة البصرية.
- 5- تكون المحزرات اقل تأثرا بدرجة الحرارة والرطوبة .

## حاويات (خلايا) النموذج

هي الاوعية (الحاوية) التي توضع فيها النماذج المعرضة للفحص أو المذيب أو وسط التفاعل (blank). وتكون على عدة اشكال وحجوم تختلف باختلاف هندسة الجهاز والغاية من استخدامه.

يجب صنع هذه الأوعية (الخلايا) من مواد تسمح بفاذ الأشعة في المنطقة الطيفية المطلوبة للفحص.

**المنطقة المرئية** ودونها تصنع خلايا النموذج فيها من الزجاج (2000nm - 350) أو البلاستيك. **ما فوق البنفسجية** (200-350nm) فالخلايا تصنع من الكوارتز أو السيليكا المنصهرة.

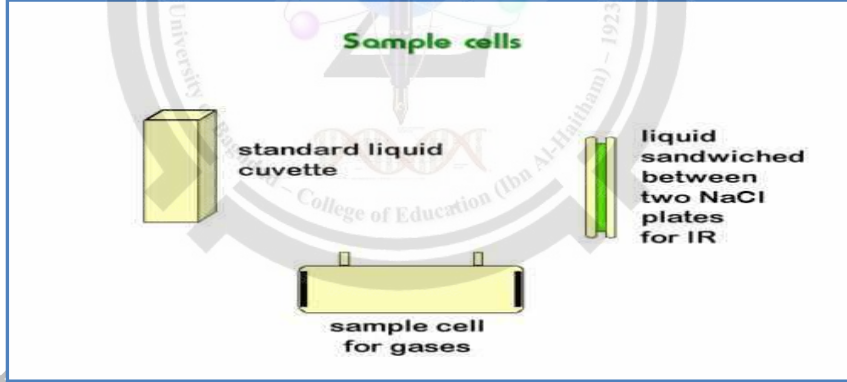
**ماتحت الحمراء** تصنع الخلايا من بلورات كلوريد الصوديوم أو بروميد البوتاسيوم أو فلوريد الكالسيوم.

**س/** ان أفضل ترتيب للوعاء هو أن تكون حزمة الإشعاع الساقط عمودية تماماً على وجه الخلية؟

**س/** تفضل الخلايا على شكل متوازي مستطيلات على الخلايا الاسطوانية ؟

**ج/** لتقليل الخسارة في الأشعة الناتجة عن الانعكاس والانعكاس.

ان اختيار العرض الداخلي للخلية (طول ممر الإشعاع) يعتمد على حساسية النموذج للإشعاع وعلى دقة فصل الجهاز , اكثر الخلايا المستعملة في **منطقتي (UV-Vis)** ذات الطول (1cm) بالإضافة الى توفر خلايا ذات الاطوال تتراوح بين (0.1cm أو أقصر) الى (10cm). ويكون للخلايا التي تستخدم لدراسة المحاليل والسوائل في منطقة **ماتحت الحمراء** طول ممر إشعاع أقل من (1ملم) في حين تتراوح بين عدة سنتيمترات وعدة أمتار في الخلايا المخصصة لدراسة المواد في الحالة الغازية.



وتعمد دقة قياسات الإمتصاص من بين أمور على طريقة الإستخدام والإعتناء. (يجب تنظيف خلايا الانموذج قبل وبعد الاستخدام، كما لا يجوز تجفيفها بتاتا بالتسخين أو فوق اللهب).

## المكشافات Detectors

**المكشاف** هو جزء الجهاز الذي بقيس شدة الإشعاع الساقط عليه بعد نفاذه من وعاء الانموذج , ويتم ذلك من خلال امتصاص المكشاف لطاقة الفوتونات الساقطة عليه وتحويلها الى كمية قابلة للتحسس أو القياس (اشارة) مثل:

1. تسويد صفيحة فوتوغرافية.
2. تغيير في درجة الحرارة.
3. طاقة كهربائية (تيار كهربائي).

معظم المكشافات الحديثة يكون مردود (Output) أشارتها الكهربائية في آخر الأمر تشغيل مقياس أو مسجل.

ولكي يكون المكشاف جيداً يجب توفر المتطلبات الآتية فيه:

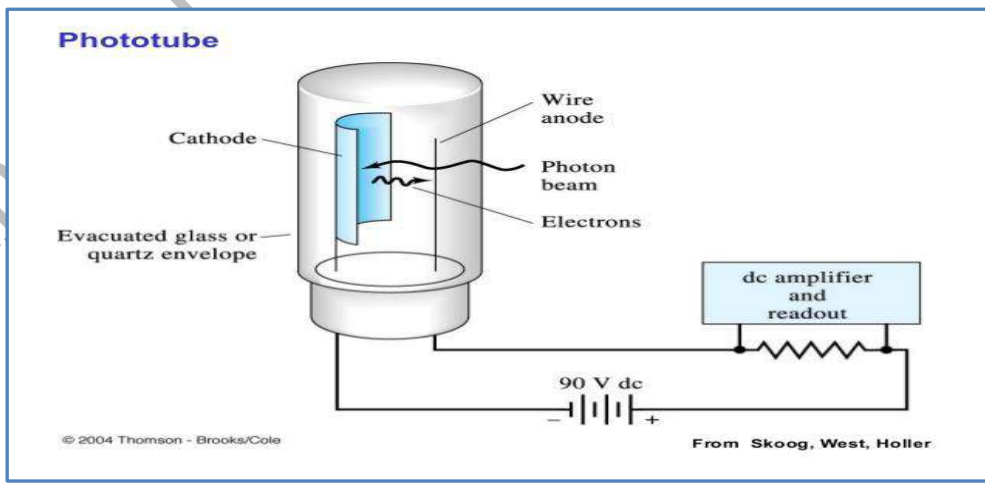
1. أن تتناسب الإشارة الناتجة منه طردياً مع الطاقة الإشعاعية المصدمة به.
2. أن يكون ذا حساسية عالية بغية الكشف عن المستويات الواطنة للقدرة الإشعاعية.
3. أن تكون إستجابته على مدى واسع من الأطوال الموجية.
4. ثباتية عالية وزمن أستجابة سريع.
5. أشارته الكهربائية يمكن تضخيمها بسهولة.
6. له مستوى ضوضاء (noise level) واطى نسبياً (تحدث هذه الضوضاء بسبب تيار الإظلام او نتيجة التأثيرات الكهربائية المجاورة للمكشاف).

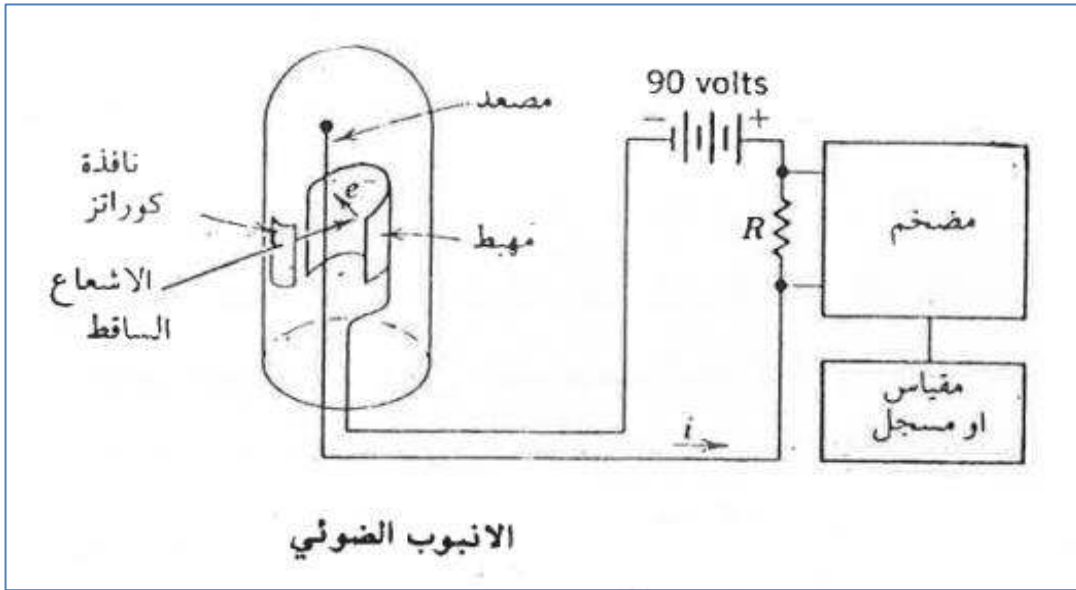
### مكشافات مافوق البنفسجية والمرئية :

يستند عمل مكشافات اشعاع مافوق البنفسجية والمرئية وحتى قرب ماتحت الحمراء على التأثير المتبادل للإشعاع مع السطح الفعال للمكشاف ، إذ تمتلك فوتونات هذه الأشعة طاقة كافية لإنتاج الكترونات عند إصطدامها بسطوح معاملة بأنواع من المواد الحساسة للإشعاع . كما قد يسبب امتصاصها أيضاً ازاحة الألكترونات ضمن الحزم غير الموصلة الى حزم موصلة في بعض اشباه الموصلات. كلتا العمليتين تولد طاقة كهربائية تتناسب مع القدرة الإشعاعية للفوتونات الممتصة . تدعى هذه المكشافات بالمكشافات الكهروضوئية (Photoelectric detectors).

### 1. الانابيب الضوئية Phototubes

يتكون الانبوب الضوئي من غلاف زجاجي مفرغ (مزود بنافاذة من الكوارتز للاستعمال في منطقة ما فوق البنفسجية يحتوي في داخله **كاثود** (مهبط) و**أنود** (مصعد)، و**الكاثود** عبارة عن نصف اسطوانة طويلة مطلي سطحها المقعر بمادة ذات ميل كبير لفقدان الالكترونات (**لها دالة شغل واطنة**) عند تعرضها للطاقة الإشعاعية ، اما **الأنود** فعبارة عن سلك فلزي يتمركز داخل الغلاف يعمل على جمع الالكترونات المنبعثة من الكاثود بسبب الإشعاع ، كما وانه يكون عند جهد موجب يمكنك من تسليط جهد يقرب من (90v) عند القطبين بواسطة جهاز قدرة .





أن التيار الموجود في الانبوب الضوئي قليل جدا ويقدر ب  $10^{-11}$  A حيث يتم تضخيم هذا التيار وتسجيله.

وهناك تيار ضئيل يصاحب هذا النوع من المكشافات يسمى **تيار الاظلام (Dark current)** نتيجة الانبعاث العشوائي للإلكترونات من سطح الكاثود ويزداد هذا التيار مع ازدياد مساحة سطح الكاثود وارتفاع درجة الحرارة. وعندما يزداد فرق الجهد بين قطبي الانبوب الضوئي سوف يزداد عدد الإلكترونات الواصلة إلى الأنود إلى أن تصل إلى حالة الاستقرار. إن فرق الجهد عند هذه النقطة يسمى **بفرق جهد الإشباع (Saturation voltage)** وهو يمثل النقطة التي تتجمع فيها الإلكترونات الانبعاث الضوئي بكفاءة 100%.

س/ماهي المواد التي تستخدم لطلاء الكاثود في الأنابيب الضوئية؟

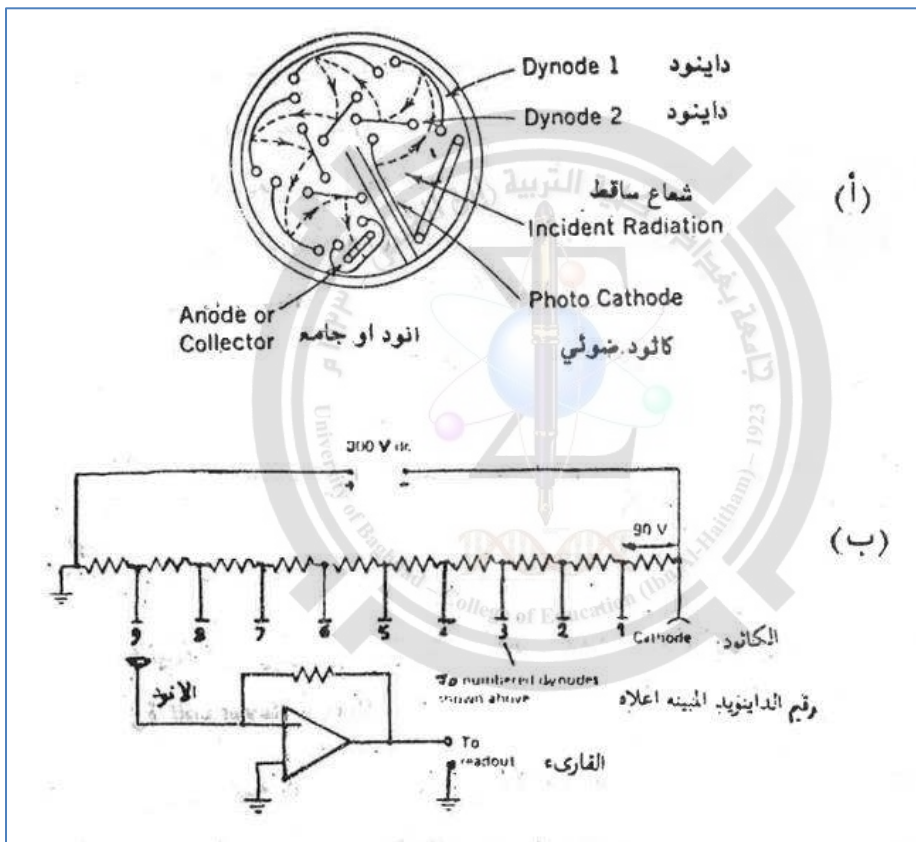
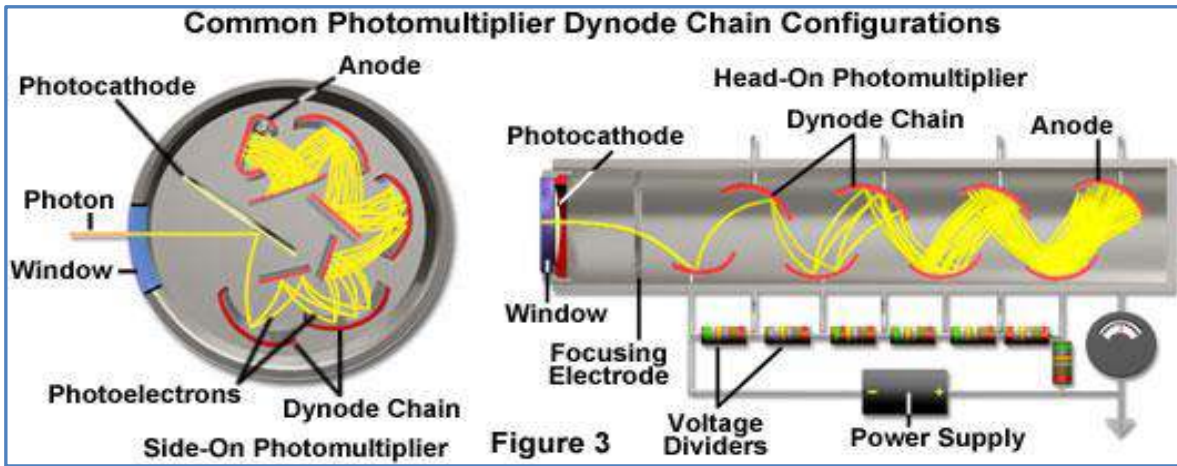
ج/ تستخدم أنواع مختلفة من المواد لطلاء الكاثود في عموم الأنابيب الضوئية ويتم اختيارها طبقاً لمنطقة الإشعاع التي يسعمل فيها الأنبوب الضوئي. يتألف البعض منها من:

1. واحد أو أكثر من أكاسيد العناصر القلوية أو القلوية الترابية و أكسيد الفضة.
2. يحتوي على مواد شبه موصلة كالتطبقات الرقيقة الشائعة الاستخدام المكونة من  $Cs_3Sb$  أو  $K_2CsSb$  أو  $Na_2KSb$  م أو مترسب عليها بصورة متتابعة فضة-أو أكسجين-سيزيوم.

إن مدى الأطوال الموجية الذي تتحسسها الأنابيب الضوئية يتراوح بين  $(200-1200)nm$  أي  $(0.2-1.2)\mu m$ .

## 2. الأنابيب الضوئية المضاعفة The Photomultiplier Tubes

تعود هذه الأنابيب إلى الأنابيب الضوئية نفس العمل ولكن (المضاعفة) تتميز بمضاعفتها للتيار الناتج وشدة حساسيتها ويتم تضخيم التيار فيه بالاستفادة من ظاهرة الانبعاث الإلكتروني الثانوي حيث يمكن تعجيل الإلكترونات المتحررة من الكاثود بتأثير المجال الكهربائي حيث تكتسب طاقة وبالتالي تتحرر إلكترونات جديدة من سطح آخر وتكرر هذه العملية عدة مرات.



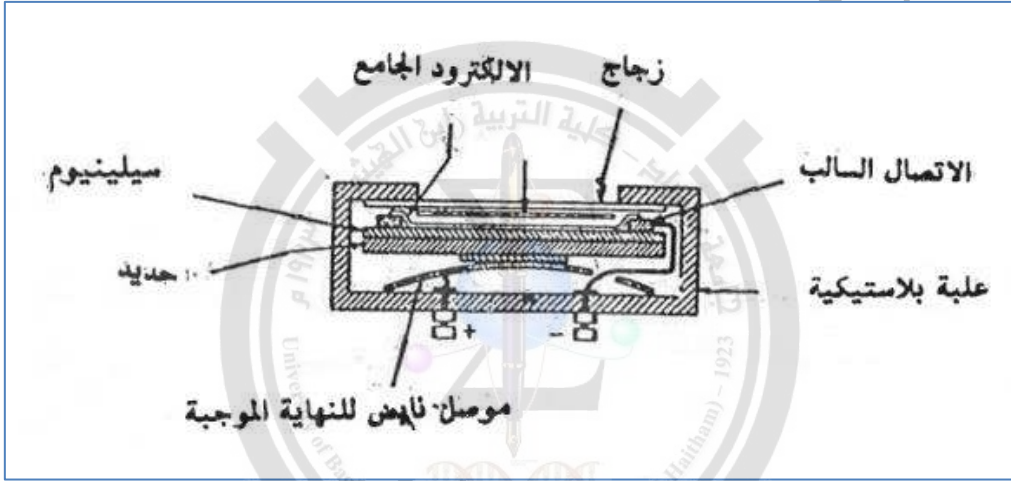
تعرف كل صفيحة من صفائح لبعث الالكترونات في المضاعف الضوئي بأسم الداينود (Dynode) وتكون كل واحدة منها عند جهد كهربائي يزيد عن سابقه ب(90v) حيث يحدث تضخيم للفوتون الاصلي وبعد تسع مراحل فإن الفوتون الواحد يتضخم بمقدار  $10^6$  الى  $10^7$  امبير، ويستخدم هذا النوع من المكشافات لغرض قياس الاشعاعات الواطئة وبعكسه فإنها تظهر درجة عالية من عدم الإستقرارية .

### 3. الخلية الضوئية الفولتائية أو خلية الطبقة الحاجزة

#### Photovoltaic cell (or) Barrier – Layer cell

تستخدم هذه الخلية لكشف وقياس الإشعاع في المنطقة المرئية. وتبدي أعلى إستجابة عند الطول الموجي 350nm تقريباً، وتنخفض هذه الإستجابة مع زيادة الطول الموجي لتصل إلى 10% من القيمة العظمى تقريباً عند الطول الموجي 750nm. وتتكون من قطب ساند من الحديد أو النحاس يرسب فوقه طبقة من مادة شبه موصلة مثل السلينيوم أو اوكسيد النحاسوز ثم تغطي هذه الطبقة بفلم رقيق من فلز جيد التوصيل للكهربائية مثل الفضة أو الذهب أو الرصاص والذي يكون قطب جامع للالكترونات وتحاط هذه الخلية بطبقة من الزجاج تحيطها طبقة من مادة بلاستيكية وذلك للمحافظة عليها تتميز هذه الخلية بأنها :

1. تستخدم هذه الخلية لكشف وقياس الإشعاع في المنطقة المرئية.
2. وتبدي أعلى إستجابة عند الطول الموجي 350nm تقريباً، وتنخفض هذه الإستجابة مع زيادة الطول الموجي لتصل إلى 10% من القيمة العظمى تقريباً عند الطول الموجي 750nm.
3. رخيصة الثمن ومتينة كما انها لا تحتاج الى مصدر خارجي للطاقة الكهربائية.



أما ما يعاب عليها :

1. المقاومة الداخلية الواطنة لهذا النوع من الخلايا يجعلها غير مناسبة لعملية تضخيم التيار الخارج .
2. إضافة الى انعدام حساسيتها تجاه المستويات الواطنة من الإشعاع.
3. الإعياء الذي يصيبها عند استمرار عملية الإضاءة المتواصلة مما يقلل من التيار الخارج بصورة تدريجية .
4. كما ان استعمالها مقيد عموماً بالإجهزة التي تسمح بنفاذ حزمة عريضة من الإشعاع نسبياً علاوة على تأثرها بالحرارة.

### مكشافات ماتحت الحمراء Infrared Detector

المكشافات المستخدمة في منطقة ماتحت الحمراء القريبة:

1. مكشافات المرئية وما فوق البنفسجية: يمكن استخدامها عند الأطوال الموجية القصيرة (0.75-1.20 $\mu\text{m}$ ).
2. خلايا الموصلات - الضوئية: وهي أكثر المكشافات حساسية للكشف عن إشعاعات ماتحت الحمراء القريبة (0.75-4.5 $\mu\text{m}$ ).



المكشافات المستخدمة في منطقة ماتحت الحمراء الوسطية والبعيدة (المكشافات الحرارية):

1. مكشاف المزدوج الحراري. Thermocouple Detector.
2. البولوميتر (مقياس الطاقة الحرارية الإشعاعية). Bolometer.
3. مكشاف كولي (مكشاف الحرارة الغازي). Golay Detector.
4. المكشاف الكهربائي الحراري. Pyroelectric Detector.

القارئ (أو مسجل) إشارة المكشاف :

هو جزء الجهاز الذي يحول الإشارة الكهربائية المتولدة في المكشاف الى هيئة تفسيرها والإستفادة منها في التحليل، كأن تقرأ على شكل قراءة مطلقة أو إمتصاص أو نفاذية ... الخ وقد يكون المسجل مقياساً ذا مؤشر أو مقياساً ضوئياً يعطي أرقاماً بإشارات ومضية أو كمسجل خطي أوتوماتيكي .  
وتتم معالجة الإشارة المتولدة في المكشاف عادة :

1. مساعدة واستخدام المضخمات (Amplifiers) ومقاييس شدة التيار ومقاييس الجهد.
2. مسجلات القياس الجهدية .
3. إستخدام وسائل ربما لتغيير الإشارة من dc الى ac او العكس.
4. إجراء عمليات رياضية على الإشارة مثل التفاضل او التكامل او التحويل الى اللوغارتمات.

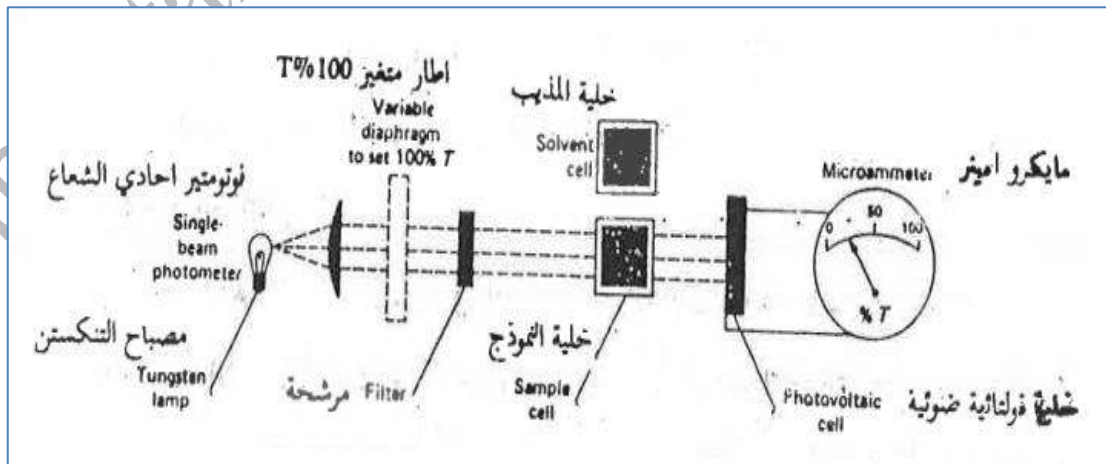
أمثلة على أجهزة القياس اللوني والظفي النموذجية:

- يتوفر العديد من الأجهزة التجارية الخاصة بقياس الإمتصاص ، وجميع هذه الأجهزة يمكنها ان تعمل أماك
1. بنظام الحزمة المنفردة (Single – beam).
  2. بنظام الحزمة المزدوجة (Double – beam) والتي تكون أعقد من الأولى غي انها تفوقها في الدقة.

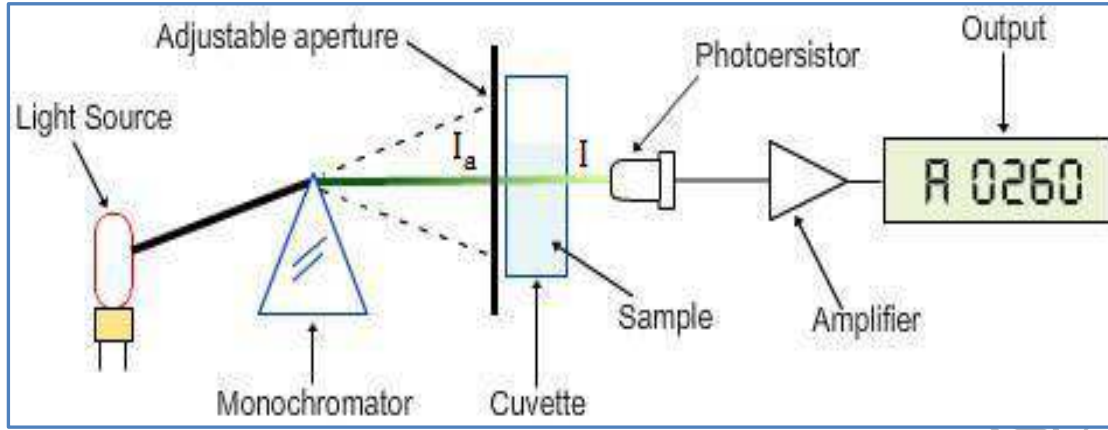
اجهزة القياس اللوني الضوئية النموذجية: Filter Photometers Colorimeters:

اجهزة القياس اللوني ذات الحزمة المنفردة (Single beam Colorimeters (Photometers)

يتكون الجهاز من مصدر اشعاع (خويط التنكستن) وعدسة توفر مرور اشعة متوازية المصدر وحاجز متحرك يعمل على التحكم في كمية الاشعاع المار خلال المرشح ووعاء لاحتواء الانموذج أو المذيب وخليية فولتائية (مكشاف) تولد تيارا كهربائيا تتناسب شدته مع شدة الاشعاع الواصل اليها وترتبط الخليية الضوئية الفولتائية بمقياس مايكروميتر (مايكروميتر) بمثابة مسجل يتحسس بمقدار التيار المتولد ويكون تدرجه بين الصفر والمائة. من الأمثلة الشائعة على الأجهزة المنفردة الحزمة جهاز Eel-Colorimeter وجهاز Unicam Colorimeter.



مخطط توضيحي لجهاز قياس لوني ذو حزمة منفردة



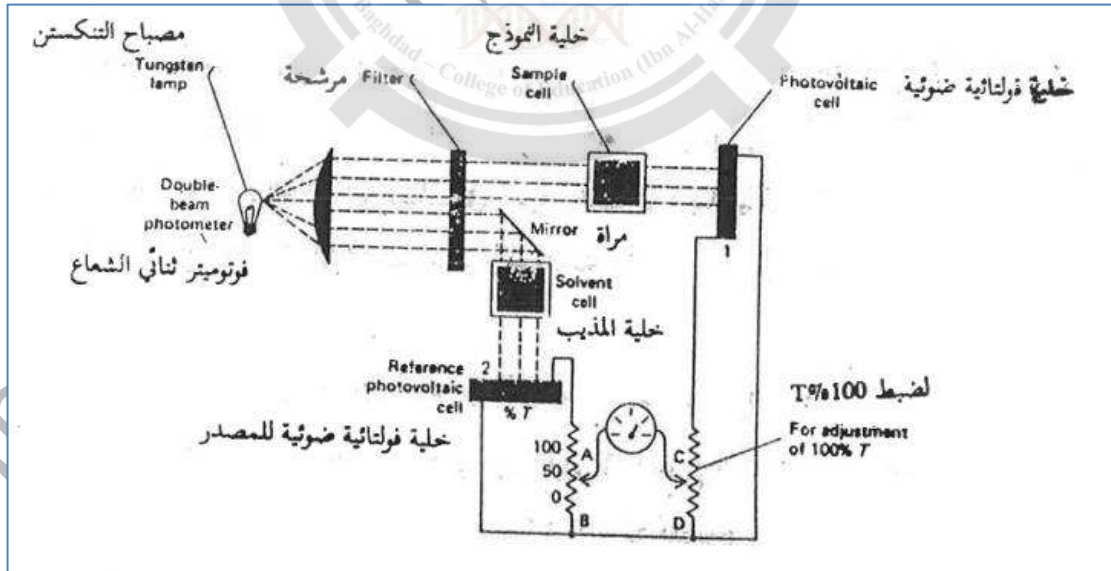
تتميز هذه الاجهزة بالبساطة

الا انها تعاني من عيب مهم سببه:

1. تغير قراءتها بتغير شدة مصدر الاشعاع الذي يتغير مع تغير درجة حرارة المصباح أو تغير الفولتية .
2. ويعاب ايضا بعدم توفر امكانية المقارنة مع المذيب المستخدم آنيا .

### اجهزة القياس اللونية الضوئية ذات الحزمة المزدوجة: Double-beam Colorimeters (Photometers)

يتألف من مصدر للإشعاع هو خويط التنكستن الوهاج الذي تنعكس اشعته بواسطة عاكس الى عدسة توازي تعمل على فصل هذه الاشعة الى حزمتين , تمر احدهما خلال خلية الانموذج ومن ثم الى خلية ضوئية فولتائية (مكشاف) تسمى بالخلية الضوئية العاملة , اما الحزمة الاخرى فتوجه بواسطة مرآة متحركة الى خلية ضوئية فولتائية اخرى (مكشاف اخر) مشابهة الى الاولى وتسمى بالخلية الضوئية المقايسة بعد مروره من خلال خلية المذيب . من الأمثلة الشائعة على الأجهزة المزدوجة الحزمة جهاز Klett-Summerson .



مخطط توضيحي لجهاز قياس لوني ذو حزمة مزدوجة

ان التيار الناتج من الخلية الضوئية العاملة يقارن بذلك الصادر عن الخلية المقايسة عن طريق دائرة كهربائية مصممة لهذا الغرض .

**مميزاتها:-**

1. تعتبر ادوات بسيطة ومتينة ورخيصة الثمن نسبيا .
2. كما ان استخدامها للمرشحات كمسيطرات للطول الموجي يجعلها سهلة الادامة .
3. وكذلك يمكن استخدامها لاغراض التحليل عندما تكون الدقة غير مهمة للطريقة .
4. ويمكن بواسطة هذه الاجهزة قراءة امتصاص محاليل معلومة التراكيز ومن ثم رسم العلاقة البيانية بين قيم الامتصاص والتراكيز ومن ثم معرفة تركيز المادة المجهولة من نفس النوع وتحت نفس الظروف التجريبية .

**اجهزة القياس الطيفي Spectrophotometers**

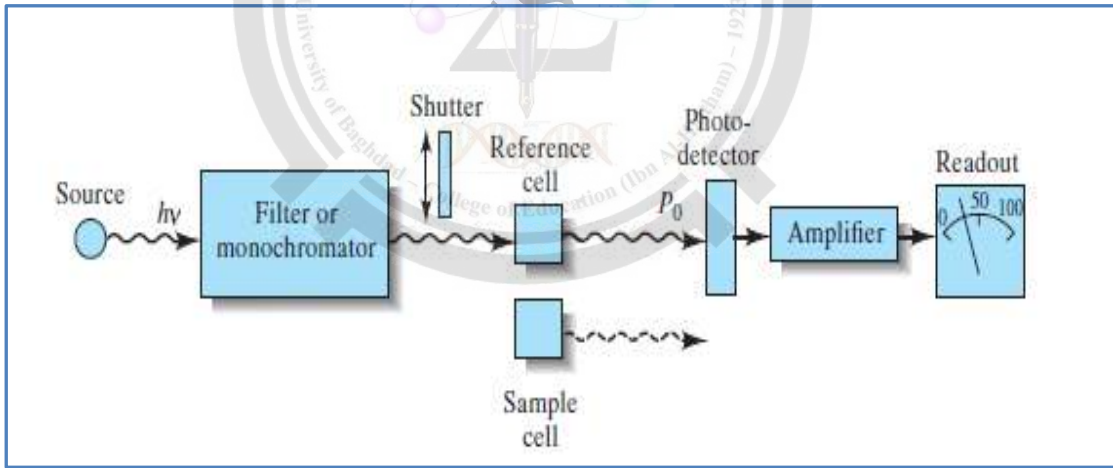
توفر المصادر التجارية اعداداً كبيرة متنوعة من اجهزة القياس الطيفي التي يمكن استخدامها في مناطق المرئية ومافوق البنفسجية وماتحت الحمراء تتباين في دقتها وثمنها. ان مكونات هذه الاجهزة مشابهة لمكونات اجهزة القياس اللوني, الا انها تستخدم انظمة المواشير او المحزرات كمسيطرات اساسية على الطول الموجي والمتطور منها وسائل تسجيل متطورة .

وتقسم الى نوعين تبعا الى المناطق الطيفية التي تستخدم فيها:-

- a- اجهزة القياس الطيفي للمناطق المرئية أو ما فوق البنفسجية ذات الحزمة المنفردة.
- b- اجهزة القياس الطيفي يستخدم في المنطقة المرئية وما فوق البنفسجية ذو حزمة مزدوجة.

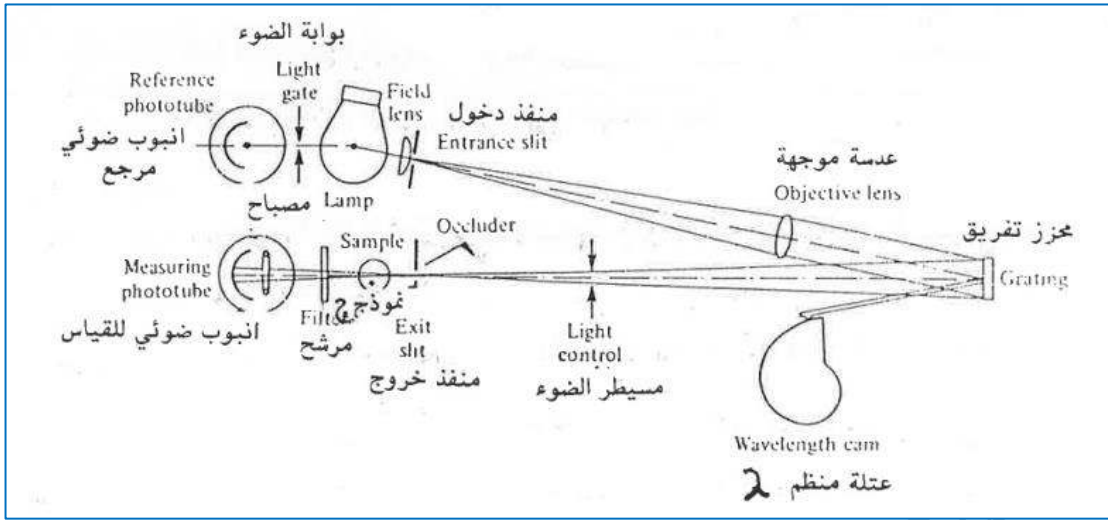
**(a) اجهزة القياس الطيفي للمناطق المرئية أو ما فوق البنفسجية ذات الحزمة المنفردة:**

في هذا النوع يوجد ممر واحد للإشعاع يبدأ من مصدر وينتهي بالمكشاف ثم المسجل, يعمل هذا النوع من الاجهزة عند طول موجي يثبت يدويا ويتطلب استقرار في مصدر الإشعاع.



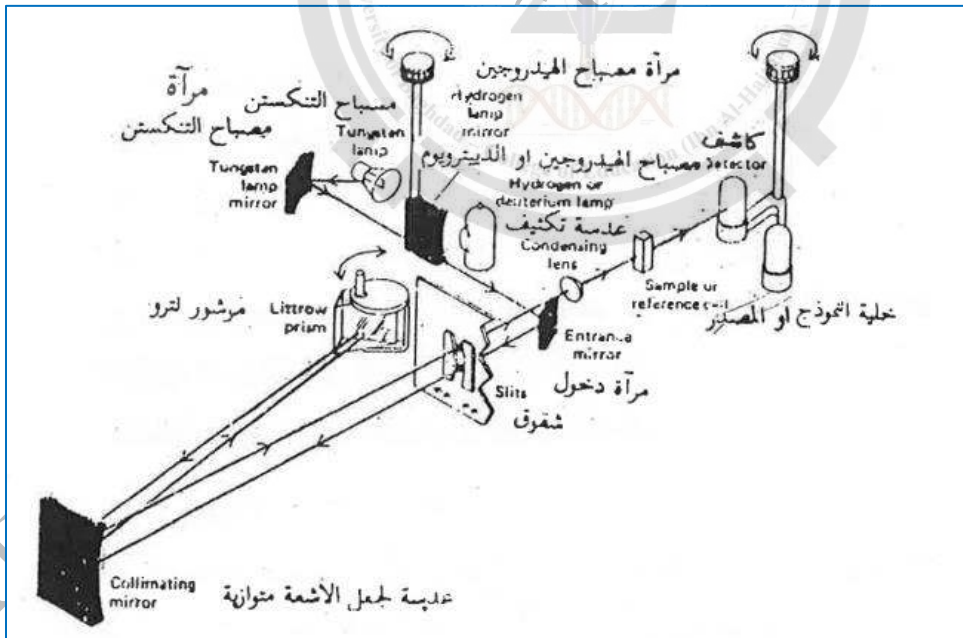
ومن الامثلة الشائعة هما:

1. **جهاز بوش ولومب الذي يصلح للمنطقة المرئية**, يتألف من مصدر للإشعاع (مصباح تنكستن) الذي تسقط اشعته من خلال عدسة موجهة, وشق الدخول على محزز التفريق لتخرج منفردة الى الاطوال الموجية المختلفة المطلوبة. تمر الاشعة ذات الطوال الموجية المحددة خلال شق الخروج لتسقط على وعاء الانموذج واخيرا يسقط الشعاع النافذ خلال الانموذج على المكشاف الانبوب الضوئي والذي يقوم بدوره بتحويل الطاقة الضوئية الى تيار يرسل الى المقياس (ميتر).



مخطط توضيحي لمطياف بوش ولومب-20

2. مطياف بكمان دي يو-2، فلا يختلف في اساسه عن مطياف بوش ولومب - 20 سوى انه مصمم للاستخدام في المنطقة المرئية وما فوق البنفسجية، وذلك لاحتوائه على مصدري اشعاع احدهما مصباح الديتريوم (او الهيدروجين) ملائم لمنطقة ما فوق البنفسجية، وثانيهما مصباح التنكستن للمنطقة المرئية مما يتبعه وجود مكشافين يمكن التحكم في استخدام الصالح للعمل في المنطقة المعينة. ويجهز هذا المطياف ببصريات من الكوارتز تجعله قابل للاستخدام في منطقتي المرئية وما فوق البنفسجية، كما ان هذا المطياف يكون قسم خلية الانموذج فيه عبارة عن اربع خلايا مستطيلة ( $1b=1cm$ ) يمكن التحكم في وضعها بواسطة حامل متحرك لهذا الغرض.



مخطط تصميم لمطياف بكمان دي يو-2

1. مساوي اجهزة القياس الطيفي ذات الحزمة المنفردة :-  
1. انها تحتاج الى عملية مقايسة للجهاز وباستعمال المذيب (الخلب) لوحده كلما اردنا تغير الطول الموجي .

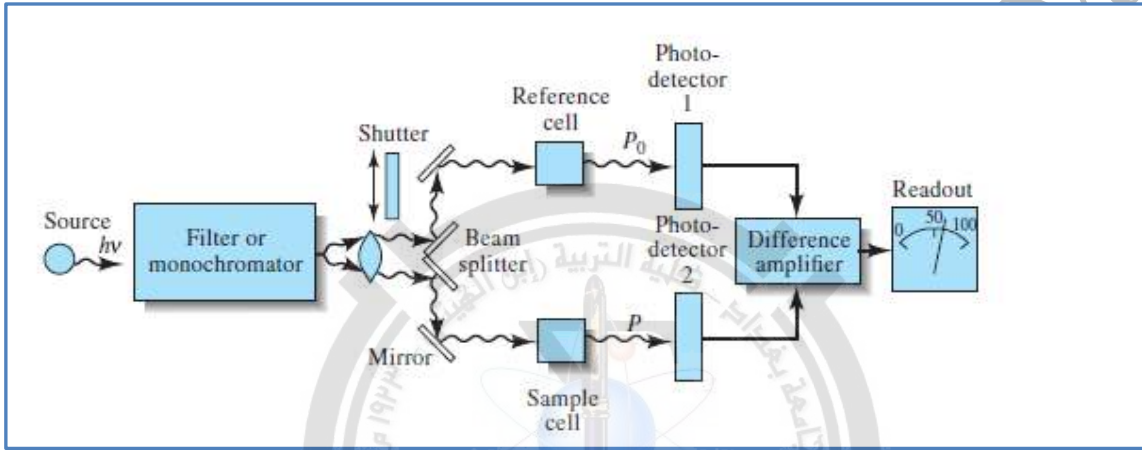
2. كما ان حساسية المكشاف تتغير بتغير درجة الحرارة أو تغير في مصدر الضوء نتيجة تذبذب مصدر القوة الكهربائية الرئيسي.

**اجهزة القياس الطيفية ذات الحزمة المزدوجة لمناطق المرئية – فوق البنفسجية وماتحت الحمراء**

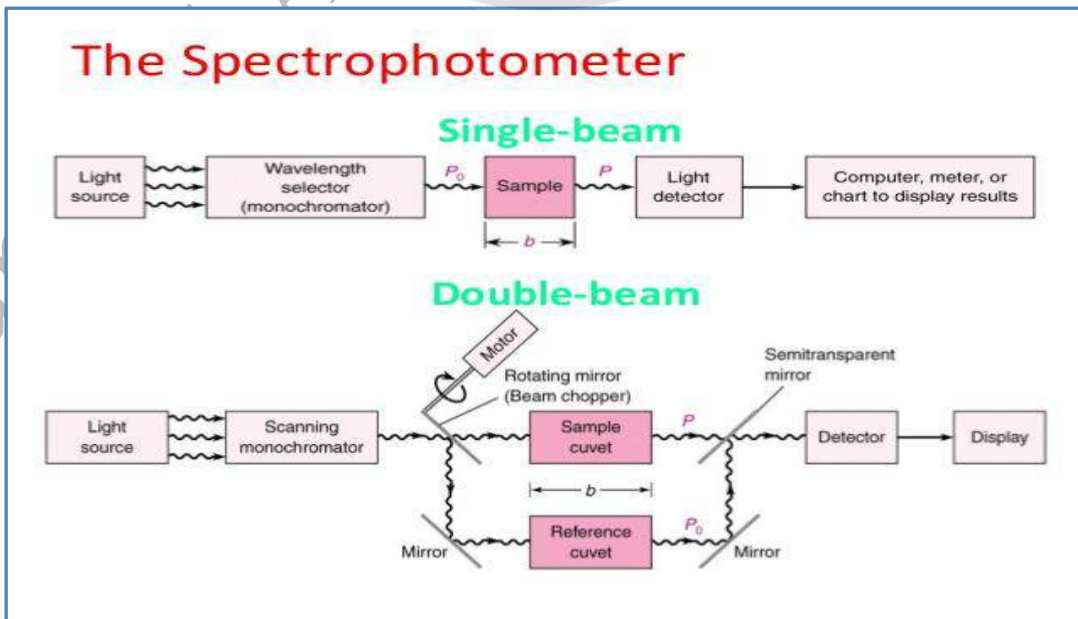
في هذه الاجهزة يتم تفريق حزمة الاشعاع الى قسمين قبل مرورها على خلية الامتصاص :-  
**الاول:** يمر خلال خلية امتصاص المذيب (او الخلب) .

**والثاني:** يمر خلال خلية امتصاص المحلول المراد فحصه ثم تتم مقارنة الاشعة النافذة من كلتا الخليتين اما بصورة مستمرة او متناوبة ولعدة مرات خلال الثانية الواحدة .

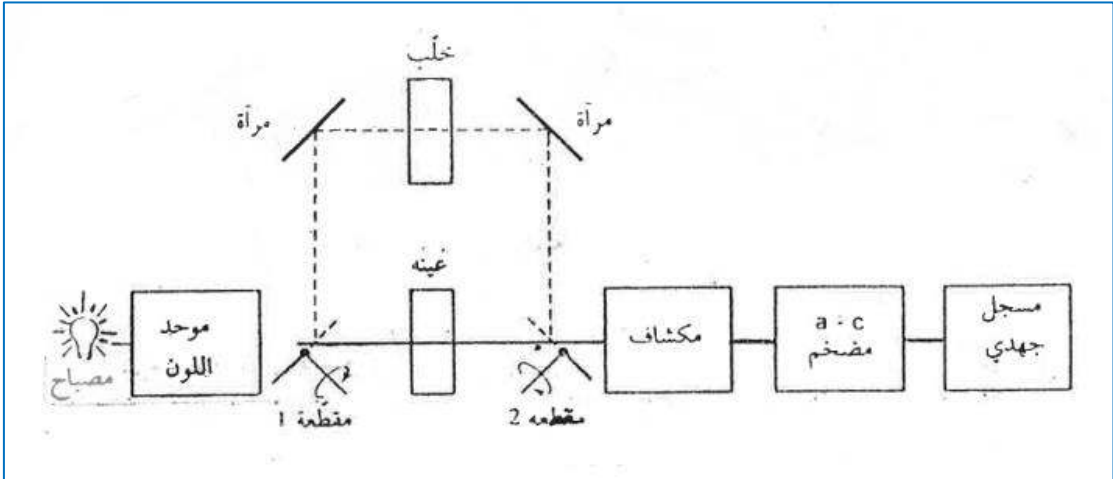
**مخاسنها:-** المقارنة آنية للاشعاعين السابقين تعني امكانية تجاوز المساوي المصاحبة للاجهزة ذات الحزمة المنفردة والمتمثلة في التقلبات الحاصلة في شدة مصدر الاشعاع واستجابة المكشاف.



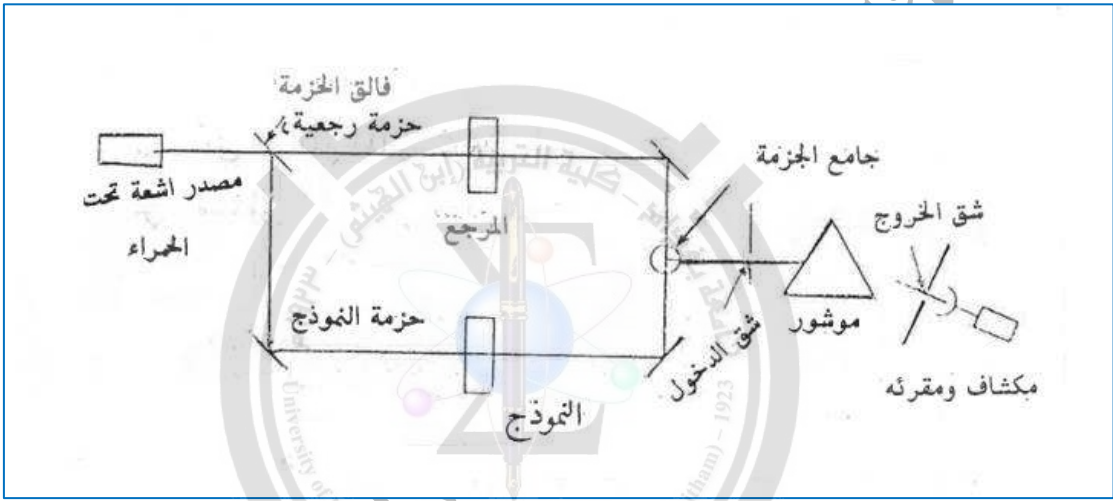
ان شدة الاشعاع الساقط على المكشاف يتناسب مع شدة الاشعاع النافذ من كل خلية وبعدها يتم تسجيل النسبة بين الاشارة الكهربائية الناتجة من عن خلية المذيب و خلية الامنودج على المسجل (بتدرج متطابق الى (T%) , فعندما تكون الطاقة الإشعاعية الصادرة من كلتي الخليتين متساوية فإن المؤشر لن يعطي اية اشارة دلالة على ان فرق الجهد الناتج مساوي للصفر , اما في حالة اختلافهما بسبب حدوث امتصاص في خلية النموذج فإن فرق الجهد الحاصل يسجل اوتوماتيكيا على المسجل الذي يحدد قراءته قيمة ( A ) او (T%) .



مطياف ذو حزمة مزدوجة يستخدم في منطقتي المرئية ومافوق البنفسجية.



مطياف ذو حزمة مزدوجة يستخدم في منطقة ماتحت الحمراء.



ملاحظة مهمة: إن جميع مطياف ماتحت الحمراء هي من نوع الحزمة المزدوجة ؟؟؟؟

ج/ لأنه بهذا التصميم يمكن التغلب على الأخطاء الناتجة عن التغير في شدة مصدر الأشعاع مع مرور الزمن بسبب طاقته الواطئة وما يتبعه من خطأ في قياس قيمة النفاذية  $(I_t/I_0)$ .

س/ لماذا توضع خلايا الامتصاص أو الانموذج في منطقة ماتحت الحمراء قبل موحد اللون ؟

ج/ وذلك لأن موحد اللون في مطياف ماتحت الحمراء تقوم بإزالة معظم الاشعة الشاردة التي تتولد في خلية الانموذج أو المرجع.

س/ توضع خلايا الامتصاص عادة بعد موحد اللون في اجهزة المرئية ومافوق البنفسجية ؟

ج/ وذلك لتقليل احتمال التفكك الفوتوكيميائي والتألق الذين قد تسببهما الاطوال الموجية لأشعة ما فوق البنفسجية.

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

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

**س/** يصارالي دراسة المنطقتين مافوق البنفسجية والمرئية سويا ؟  
**س/** تصمم الأجهزة التجارية المنتجة غالباً للعمل ضمن المنطقتين مافوق البنفسجية والمرئية؟  
**ج/** وذلك لأن طاقة اشعاعات هاتين المنطقتين لها القدرة ذاتها على إثارة الكترونات التكافؤ في الذرات والجزينات .  
**+** يتم التعبير عن الطول الموجي في هاتين المنطقتين بوحدات النانوميتر (nm) غالباً وبوحدات الإنكستروم (Å) أحياناً  
**+** تتمثل إشعاعات مافوق البنفسجية بمنطقتين:-

1 - القريبة أو ماتسمى بمنطقة الكوارتز (200-380nm).

2- البعيدة وتسمى أحياناً بمنطقة فراغ مافوق البنفسجية (Vacuum UV) (100-200nm).

**س/** تسمى منطقة مافوق البنفسجية بين (100-200nm) بالبعيدة أو المفرغة؟

**ج/** لأن العمل بها يتطلب تفريغ مسالك الإشعاع 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 .

**س/** تصنع الأجهزة التجارية الشائعة للعمل في منطقتي المرئية ومافوق البنفسجية القريبة فقط؟

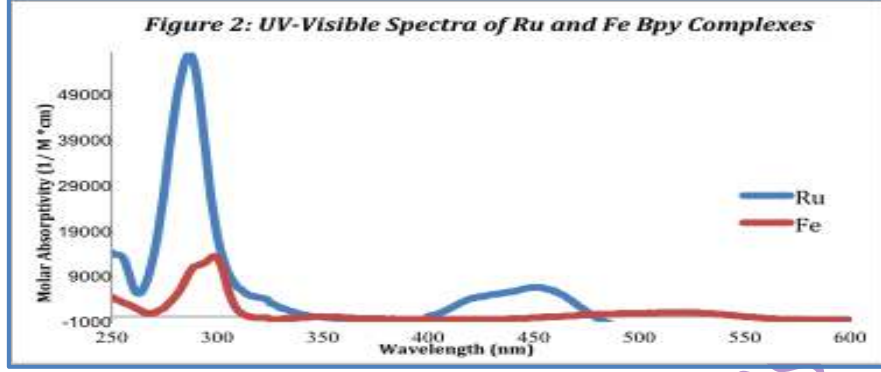
**ج/** لأن العمل في منطقة مافوق البنفسجية البعيدة أو المفرغة بين (100-200nm) يتطلب تفريغ مسالك الإشعاع من الهواء الجوي (الاوكسجين بالذات) الذي يمتص عند الطول الموجي (200nm) ودون هذا الرقم يتطلب استخدام نوع خاص من السليكا لصنع اوعية الامتصاص وبصريات الجهاز .

يوجد العديد من التقنيات التحليلية التي يركز عملها على صفة تداخل اشعاعات مافوق البنفسجية والمرئية مع المادة ، التي أبرزها:

1. الإمتصاص الذري .
2. الإنبعاث الذري.
3. والقياس الضوئي للهب .
4. و الإنبعاث البلازمي.
5. الإمتصاص الجزيئي .
6. الإنبعاث الجزيئي (التفلور والفسفرة الجزيئية).

يعبر عن نتائج دراسة امتصاص مادة معينة ضمن هاتين المنطقتين باستخدام مطياف ملائم بطرائق عديدة من أكثرها شيوعاً (طيف الإمتصاص).

**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 ولو غار يتم الامتصاصية المولارية logE أو الامتصاصية المولارية (E).



### الفصائل الماصة للإشعاع Absorbing Species



س/ يعتبر طيف امتصاص منطقتي مافوق البنفسجية والمرئية وسيلة مهمة لتشخيص المجاميع الفعالة في الجزيئة؟

ج/ لأن الإمتصاص يتسبب في إثارة الكترونات التآصر في الجزيئة الماصة للإشعاع وبالتالي يمكن ربط الأطوال الموجية لقمم الإمتصاص مع أنواع الأواصر الموجودة في الفصائل .

يعتمد امتصاص الطاقة الإشعاعية في منطقتي مافوق البنفسجية والمرئية من قبل فصائل المواد العضوية واللاعضوية على عدد وترتيب الاكترونات الموجودة فيها (جزيئات أو ايونات) حيث يحصل ما يسمى بالامتصاص الانتخابي **(Selective) Absorption** حيث ينتج عنه انتقال الكتروني من مستويات الهمود الى مستويات الاثارة.

هنالك ثلاثة انواع من الانتقالات الالكترونية :-

- 1- انتقالات الكترونات  $\delta$  و  $\pi$  و  $n$ .
- 2- انتقالات الكترونات  $d$  و  $f$ .
- 3- انتقال الشحنة في المعقدات.

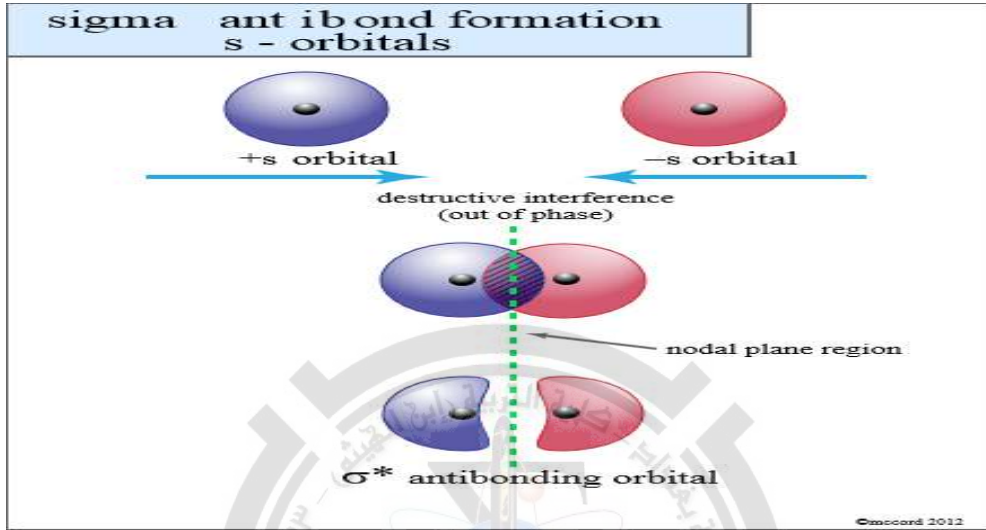
### الفصائل الحاوية على الكترونات $\delta$ و $\pi$ و $n$

يمثل هذا النوع كل الايونات والجزيئات والايونات العضوية وكذلك العديد من الايونات السالبة اللاعضوية .

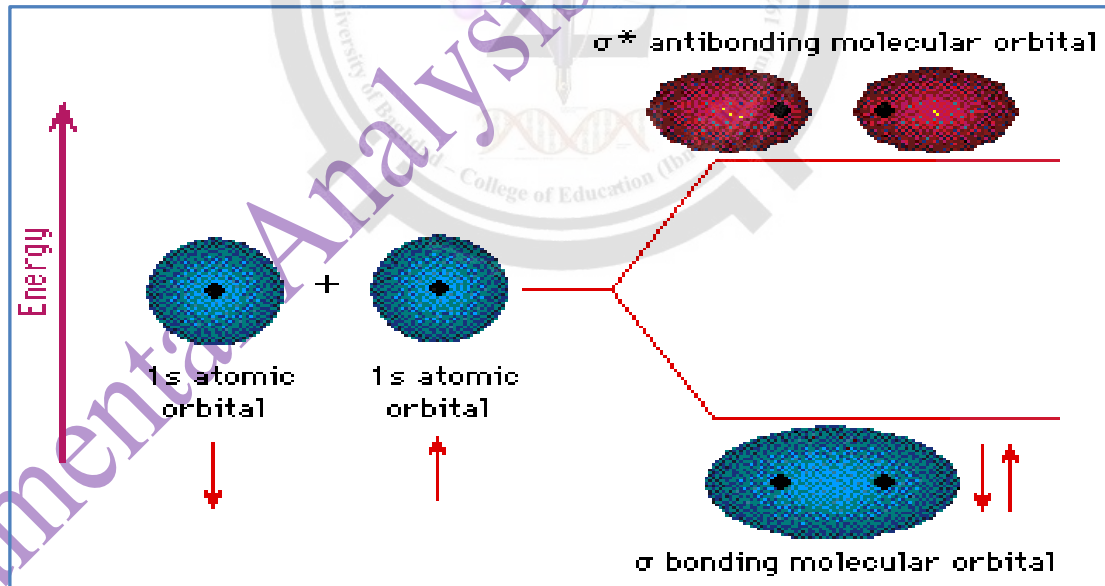
ان الالكترونات المعنية بالامتصاص هي :-



**A-** الإلكترونات التي تكون اواصر من نوع سكما (Sigma)  $\delta$  تتكون أصرة سكما التساهمية بين ذرتين نتيجة تلاحم اوربتالهما رأساً برأس بشكل يقلل التنافر بين نواتين ويتميز الاوربيتال التآصر الجزيئي بتناظره حول المحور الذي يربط الذرتين وتمثل الأصرة ( $\delta$ ) حالة السكون في الجزيئة لكن اثاره الجزيئة هذه الى اوربيتال ذي طاقة عالية يعرف بالاوربيتال المضاد للتآصر ويرمز له ( $\delta^*$ ).

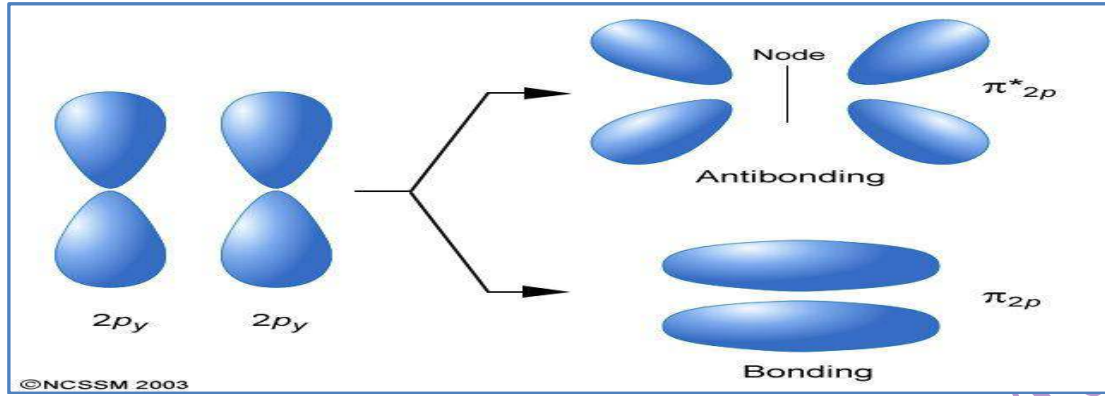


الأوربيتال سكما التآصري واللاتآصري



### اوربيتال $\pi$

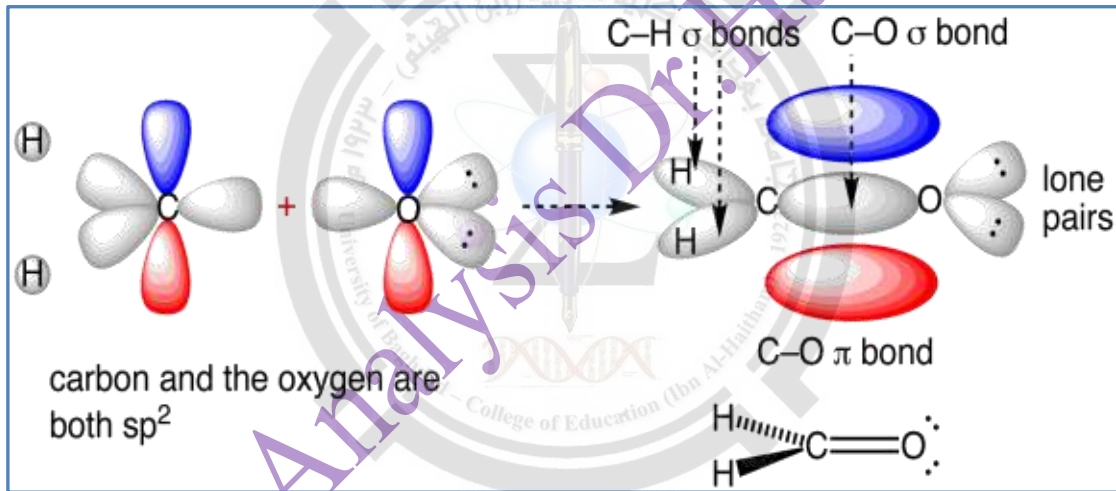
ان الأصرة باي تتكون من تلاحم متوازي لاوربيتالين من نوع (P) من كل ذرة اعلى واسفل احداثي تآصرهما وبذلك تتكثف الشحنة الالكترونية على هيئة مستويين متوازيين اعلى وأسفل الاحداثي وفي حالة اثاره هذه الأصرة الى اوربيتال نقيض التآصر ( $\pi^*$ ) ذي الطاقة الاعلى تتوزع الشحنة حول نواتي الذرتين تكونان الأصرة بشكل عقد (Nodals), لذلك وحسب نظرية الاوربيتال الجزيئي فأن كل اوربيتال تآصري يرافقه اوربيتال نقيض التآصر .



### B- الإلكترونات اللاتآصرة (Non bonding) n:

المقصود بها الكتلونات التكافؤ التي لا تشارك في التآصر الكيميائي في الجزيئة ويرمز لها (n) ففي الجزيئات العضوية توجد الكتلونات (n) في الاوربيتالات الذرية الخارجية للذرات مثل النتروجين، الاوكسجين، الكبريت، الهالوجينات، الفسفور الخ

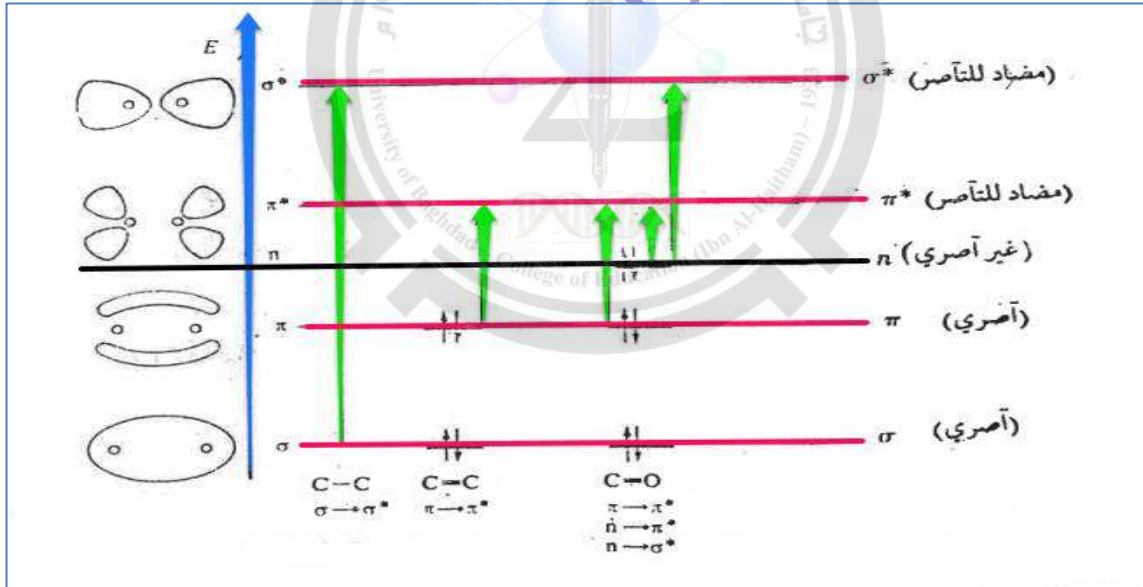
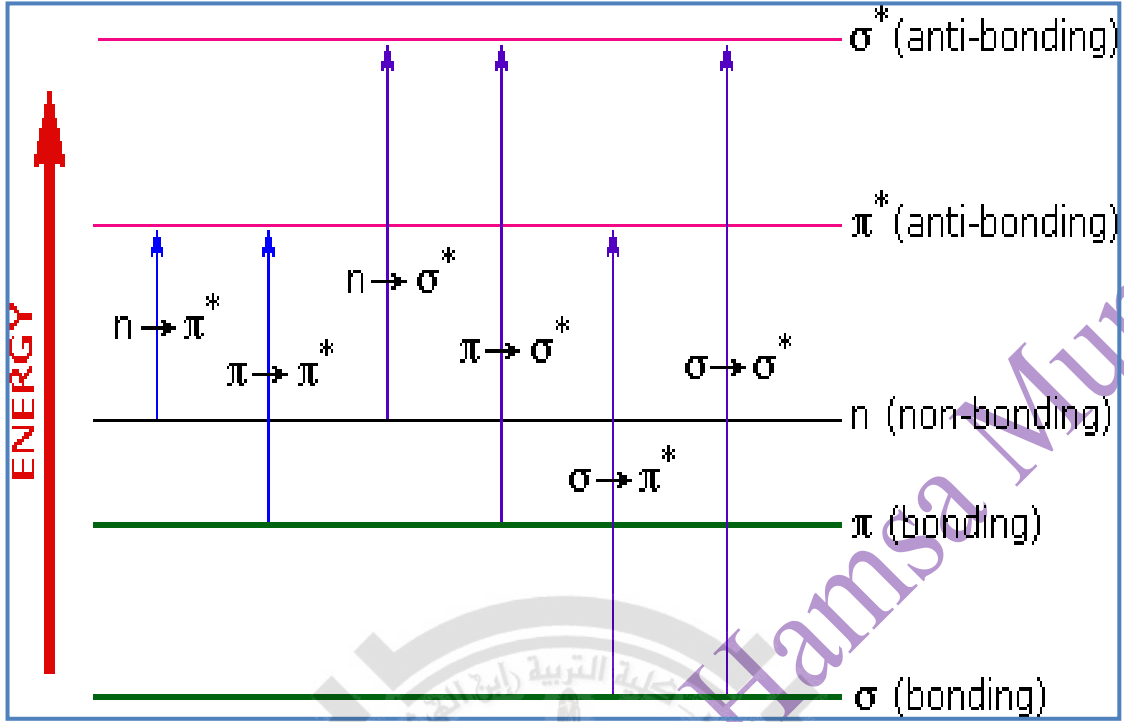
مثال :- لجزيئة الفورمالديهايد  $\text{HCHO}$  (يحتوي اصرة سكما وباي و n)



### انواع الانتقالات

#### 1- انتقالات $\sigma \rightarrow \sigma^*$

تتضمن اثاره الكتلون  $\sigma$  المتآصر في الجزيئة الى اوربيتال مضاد التآصر  $\sigma^*$  عند امتصاص الاشعاع المطلوب، عندها توصف الجزيئة بأنها في حالة الاثارة من نوع  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ . ان هذا النوع من الانتقالات يحتاج الى طاقة عالية وهذه الطاقة متوفرة في المنطقة ما فوق البنفسجية المفرغة (البعيدة). مثال ذلك :- الهيدروكاربونات العضوية المشبعة والتي لا تمتلك ازواج الكتلونية (n) ولها اواصر سكما فقط مثل :- الميثان حيث تمتص الاطوال الموجية (125nm).



مخطط لمستويات الطاقة النسبية للأوربيتالات الجزيئية الإلكترونية

س/يختلف الطول الموجي الذي يمتص عنده الميثان عما للإيثان في منطقة فراغ مافوق البنفسجية؟

س/اعظم امتصاص للميثان يكون عند الطول الموجي 125nm أما الإيثان فإن اعظم امتصاص له يكون عند الطول الموجي 135nm ؟

ج/وذلك لأنه في الإيثان تشارك الكترونات الأصرة C-C في الإثارة ولأن قوة هذه الأصرة أقل من قوة الأصرة C-H في الميثان لذلك فإنها تحتاج الى طاقة أقل (أي طول موجي أطول).

س/ إن الإمتصاصات الناتجة عن إنتقالات  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  لن تلاحظ مطلقاً في منطقة مافوق البنفسجية الإعتيادية(القريبة) وتدرس فقط في منطقة فراغ مافوق البنفسجية ؟

ج/ لأن هذا النوع من الانتقالات يحتاج الى طاقة كبيرة جداً لاتوفرها منطقة مافوق البنفسجية الإعتيادية (القريبة) ولاتوفرها الا منطقة ما فوق البنفسجية المفرغة (البعيدة) فقط.

## 2- انتقالات $n \rightarrow \sigma^*$

يحدث هذا النوع للمركبات العضوية المشبعة التي تحتوي على ذرة أو ذرات لها أزواج غير مشتركة من الإلكترونات (الكترونات لا تأصيرية) , يحتاج هذا النوع من الانتقالات الى طاقة أقل من الطاقة اللازمة للانتقال  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  , يتم امتصاص الاشعاعات التي تتراوح اطوالها الموجية بين (- 150 250nm). وتتراوح قيم الإمتصاصية المولارية (E) التي ترافق هذا النوع من الإمتصاص (-1000 3000)L/mole.cm

ملاحظة:- اي مركب يحتوي على نتروجين أو اوكسجين أو كبريت وغيرها ولا يحتوي على أصرة مزدوجة يحصل بها الانتقال  $n \rightarrow \sigma^*$  .

## 3- انتقالات $n \rightarrow \pi^*$ و $\pi \rightarrow \pi^*$

تعتمد معظم تطبيقات الامتصاص للمركبات العضوية في المنطقتين المرئية وما فوق البنفسجية على هذه الانواع من الاثارة بسبب احتياجها لطاقة قليلة مقارنة بغيرها من الإنتقالات ,ومثل هذه الطاقة تتوفر في منطقة الطيف التي تتراوح اطوالها الموجية(180 – 700nm). وان هذه الانتقالات تتطلب وجود مجموعة فعالة غير مشبعة لتوفير اوربينالات  $\pi$  وتسمى مثل هذه المجموعة **بالكروموفور Chromophore** وتعرف: بأنها اي مجموعة مهينة غير مشبعة ليست في تبادل مع اية مجموعة اخرى تظهر امتصاصاً ذا طبيعة مميزة في المنطقة المرئية أو ما فوق البنفسجية .

مثل :- مجاميع النيترو O-N=O ومجاميع الكربونيل C=O والاثيلين C=C ( $n \rightarrow \pi^*$ )

مثل مركب butadiene - C=C-C=C ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )

إن ما يميز الإنتقال  $\pi \rightarrow \pi^*$  عن  $n \rightarrow \pi^*$  هو:

1. أن الإمتصاص المسبب عن  $\pi \rightarrow \pi^*$  يحدث عند طول موجي اقصر (طاقة اعلى) وان شدة امتصاصه اكبر وقيم امتصاصية مولارية عالية تتراوح بين (1000 و 10000) لتر/ مول .سم.
2. في حين انتقال ( $n \rightarrow \pi^*$ ) يحدث عند طول موجي اطول (طاقة أقل) وشدة امتصاص اقل وقيم امتصاصية مولارية واطنة تتراوح بين (10 و 100) لتر / مول .سم .

\*\* يختلف الطول الموجي للإشعاع الممتص اللازم لإثارة كروموفور معين من مركب الى اخر نتيجة عوامل وتأثيرات عديدة من اهمها :-

(A) تأثير المذيب Solvent Effect

(B) تأثير وجود مجاميع كروموفورية متقارنة

(C) تأثير وجود مجاميع الاوكسوكروم

وسوف نوضح كل عامل أدناه

### A - تأثير المذيب

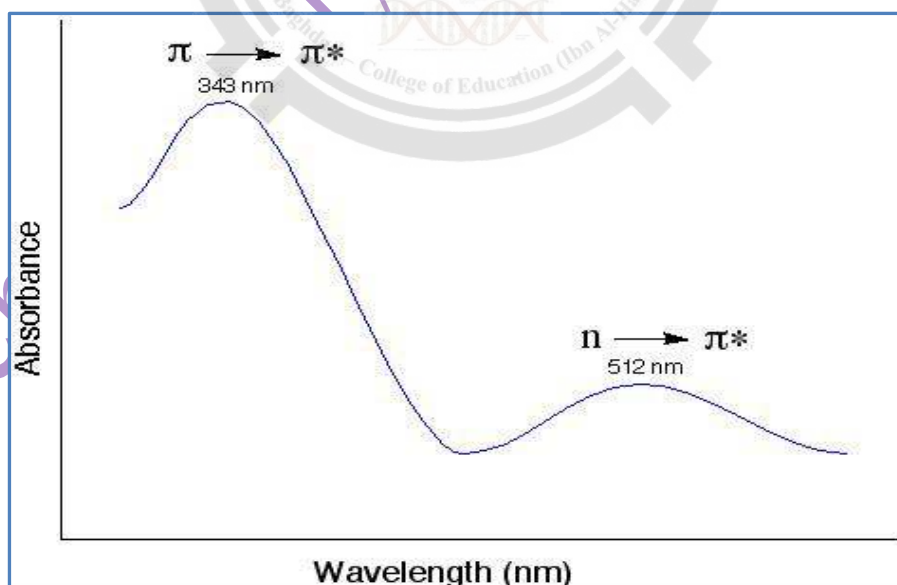
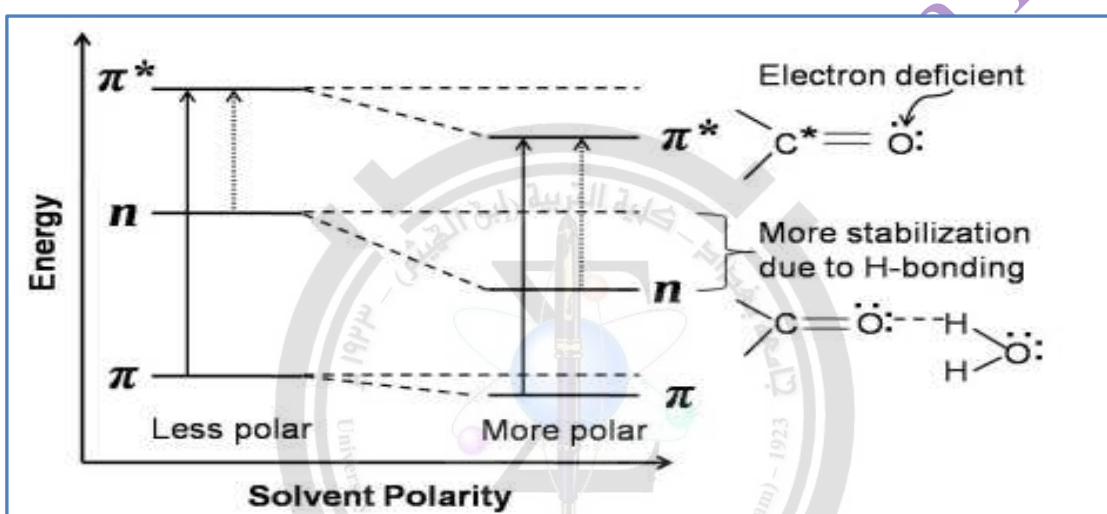
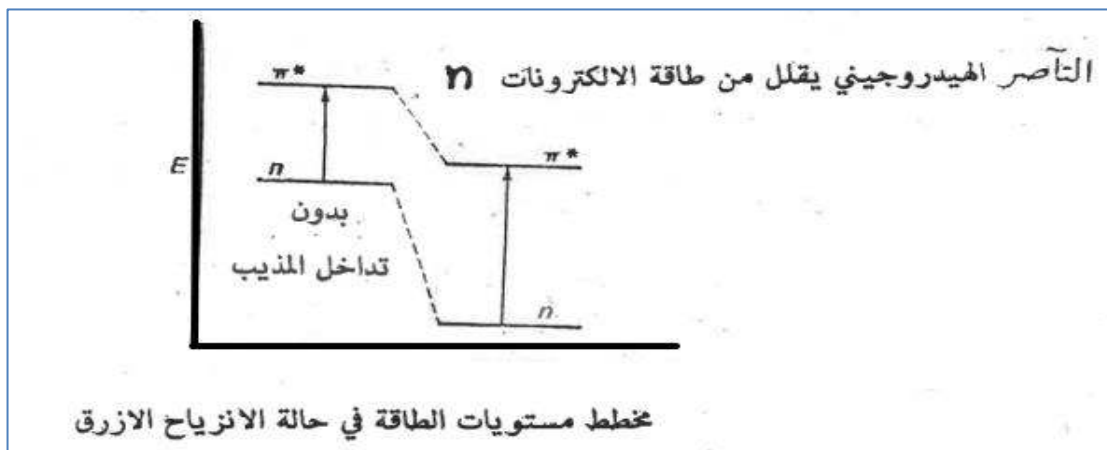
يعمل المذيب القطبي على خفض مستويات طاقة الجزيئة المذابة وتتسبب الزيادة في قطبية المذيب المستخدم في:

1. ازاحة الطول الموجي الذي يحدث عنده الامتصاص  $n \rightarrow \pi^*$  الى طول موجي اقصر وهذا ما يعرف بالانزياح الازرق (Blue Shift) (HYPOCHROMIC) في حين يحدث العكس عادة وليس دائما بالنسبة للانتقال ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) حيث تتسبب الزيادة في قطبية المذيب في انزياح قمة الامتصاص الى طول موجي اطول وهذا ما يعرف بالانزياح الاحمر (BATHOCHROMIC) (Red Shift).
2. في حين يحدث العكس عادة وليس دائما بالنسبة للانتقال ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) حيث تتسبب الزيادة في قطبية المذيب في انزياح قمة الامتصاص الى طول موجي اطول وهذا ما يعرف بالانزياح الاحمر (BATHOCHROMIC) (Red Shift).

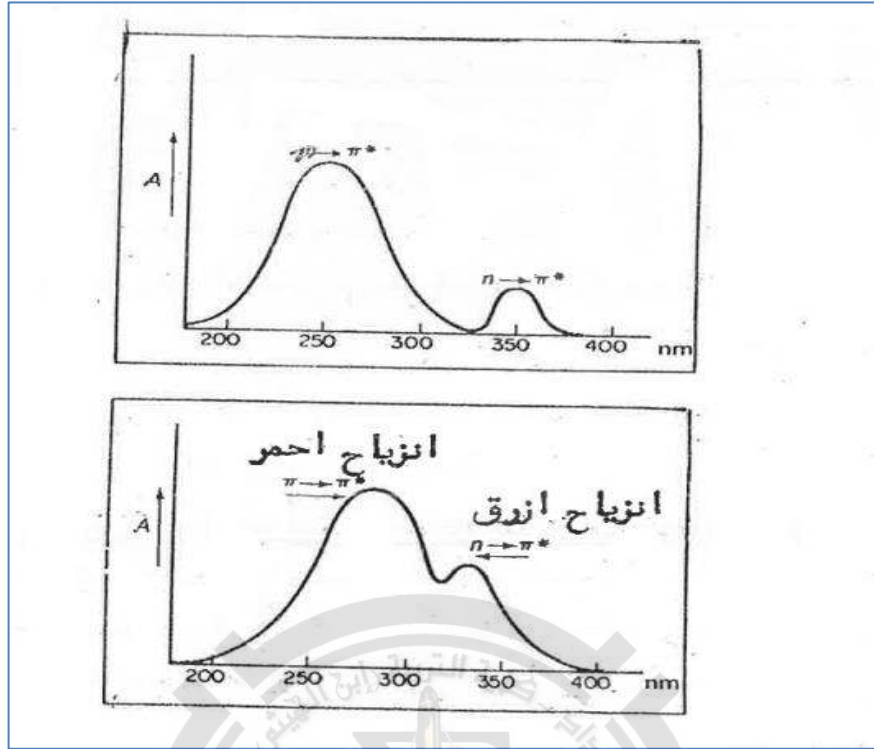
ويمكن تفسير الانزياح الاحمر :- ان الكترونات الاوربيتال  $\pi^*$  عادة اكثر قطبية من الكترونات الاوربيتال  $\pi$  ولذلك فان اذابة جزيئة تحوي اوربيتالات  $\pi$  في مذيب قطبي مثل الكحول سينتج عنه خفض طاقة مستوى اوربيتال  $\pi^*$  بمقدار اكبر من خفض طاقة  $\pi$  وعليه يصبح الفرق الطاقوي اقل بوجود المذيب القطبي بالمقارنة في حالة غيابه (اي يزاح الطول الموجي الى قيمة اكبر).



اما بالنسبة للانزياح الازرق فإنه من المعروف ان الالكترونات  $n$  اللاتأصلية لها الميل لتكوين الاواصر الهيدروجينية يفوق تأصر الكترونات اوربيتالات  $\pi$  مع المذيبات القطبية البروتونية وعليه فإن طاقة مستوى  $n$  تنخفض اكبر مما تنخفض طاقة المستوى  $\pi^*$  عند وجود مذيب من هذا النوع.



رسم مخطط مستويات الطاقة في الانزياح الاحمر والازرق ص158

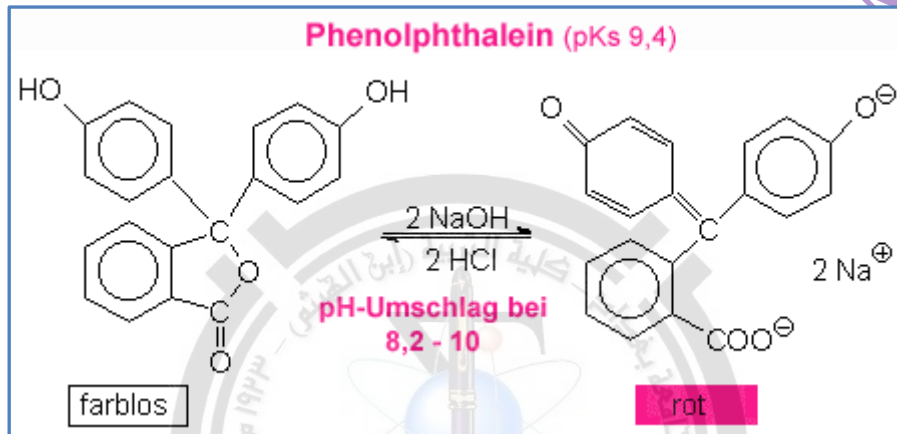
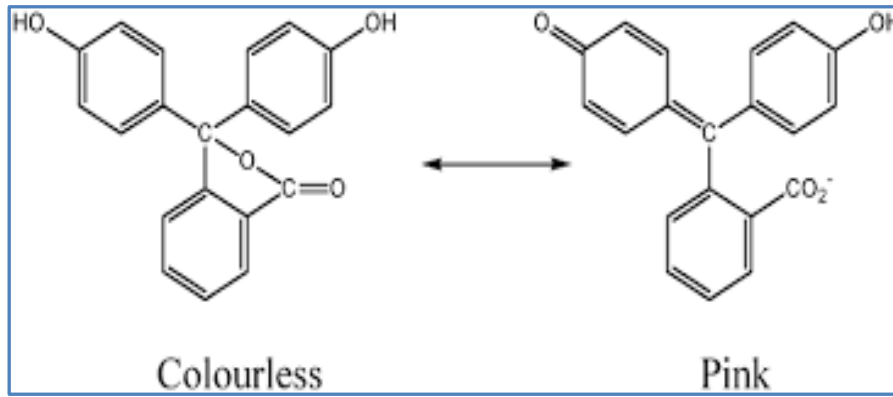


شكل يوضح طيف الإمتصاص لجزيئة تحصل فيها إنتقالات  $\pi \rightarrow \pi^*$   $\pi^* \rightarrow \pi$  مذابة في  
أ مذيب غير قطبي ب-مذيب قطبي.

### B- تأثير وجود مجاميع كروموفورية متقارنة

يقصد بعملية التقارن :- هو وجود اواصر مزدوجة متناوبة مع اخرى منفردة , مثل التقارن الحاصل في التركيب (C=C-C=O) حيث تتسبب عملية التقارن في انتشار شحنة  $\pi$  الالكترونية على طول الجزيئة وبذلك تنخفض طاقة الاوربيتال نقيض التأصر  $\pi^*$  ونتيجة لذلك يزاح الامتصاص المسبب ل ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) الى طول موجي اطول (انزياح احمر), ولقد وجد ان تأثير وجود مجموعين كروموفوريتين متقارنتين على الطول الموجي فعل جمعي . يؤدي وجود تقارن بين الاصرة المزدوجة لاوكسجين مجاميع الالديهيد أو الكيتون أو الحوامض الكربوكسيلية والاصرة المزدوجة للاوليفين الى سلوك مماثل .

مثال:يمتص دليل الفينولفتالين في الوسط الحامضي بطول موجي قصير في منطقة ما فوق البنفسجية ويكون عديم اللون , اما في الوسط القاعدي فإن احدى حلقاته تتحول الى تركيب الكيتون الذي ينتج عنها إمتداد للتقارن بحيث يشمل ذرة الكربون المركزية والحلقتين الاخرتين ويكون لونه وردي . أو بتعبير آخر يكون الأيون السالب كروموفور حامل للون (الوردي) في الوسط القاعدي.



Chemical structure of [beta-carotene](#)

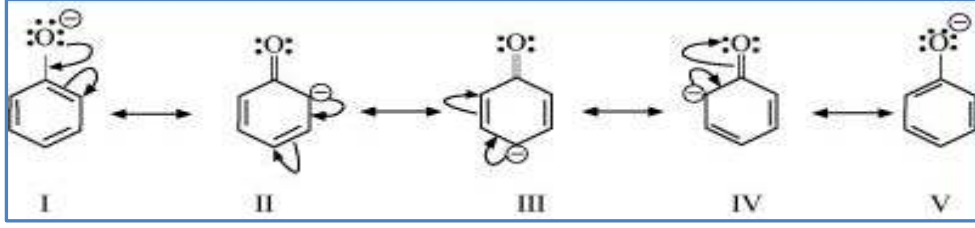
[beta-carotene](#) المحتوية على عدة اواصر مزدوجة متبادلة مما يزيح الامتصاص الى المنطقة المرئية فتبدو ملونة , اذ تمتص بطول موجي اكبر من 400nm.

### C- تأثير وجود مجاميع الاوكسوكروم

الاوكروروم Auxochrome هو مجموعة فعالة لا تظهر من تلقاء نفسها امتصاصا انتخابيا في منطقة ما فوق البنفسجية الي تزيد اطوالها الموجية عن 200nm , الا ان وجودها في الجزيئة الي جانب الكروموفور بسبب انزياح قمم امتصاص الكروموفور الي اطوال موجية اطول (ازاحة حمراء), ومن المجاميع الاوكزوكرومية الشائعة هي الهيدروكسيل , الامين , وبعض الهالوجينات والسلفهايدريل , وجميعا تمتلك زوجا واحدا من الالكترونات على الاقل له قابلية على دخول رنين (تأثير متبادل) مع الكترونات  $\pi$  للكروموفور حيث يعمل هذا التأثير المتبادل بين الكترونات  $n$  للأوكزوكروم مع الكترونات  $\pi$  للكروموفور على خفض طاقة مستوى  $\pi^*$  مما يزيحها نحو الطول الموجي الأطول.



س: يظهر ايون الفينوكسايد ( $C_6H_5O^-$ ) عند طول موجي اعلى من الفينول؟



الجواب :- بسبب وفرة الالكترونات فيه , حيث ان المزدوج الألكتروني يدخل في حالة رنين مع الحلقة مما يزيد من استقراريتها فتتخفف الطاقة ويزاح الإمتصاص نحو طول موجي أطول.

1- يمتص الفينول عند طول موجي اطول من البنزين. بسبب دخول المزدوج الألكتروني على ذرة اوكسجين مجموعة ال OH في حالة رنين مع الحلقة مما يزيد من استقراريتها فتتخفف الطاقة ويزاح الإمتصاص نحو طول موجي أطول على العكس من البنزين الذي لايملك اية مجموعة اوكسوكرومية فيمتص عن طول موجي أقصر

س/ امتصاص ايون الانيلينيوم يكون مشابهها لامتصاص كروموفور البنزين تقريبا ؟

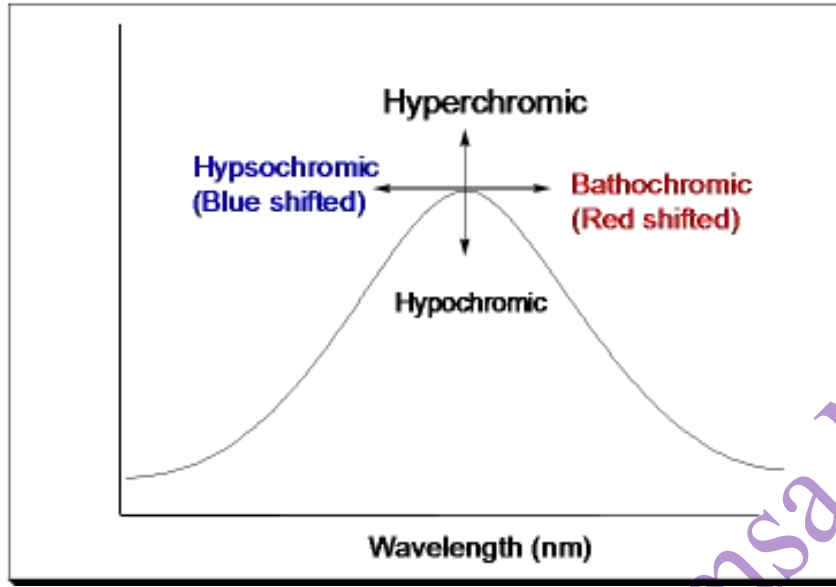
ج/ السبب هو انشغال زوج الالكترونات الموجودة على مجموعة ( $NH_2$ ) بالبروتون في ( $-NH_3^+$ ).



ان فعل وجود الاوكزوكروم بجانب الكروموفور لا يقتصر على الازاحة الحمراء وانما يزيد ايضا من شدة قمة الامتصاص وهو يطلق عليه **HYPERCHROMIC EFFECT** : تاثير ينتج عنه زيادة في شدة الامتصاص وهو نقيض **HYPOCHROMIC EFFECT** : تاثير ينتج عنه نقصان شدة الامتصاص

ان المجاميع المعوضة تعطي اربعة انواع من التأثير في تغيير موقع الامتصاص وشدة وكما يلي :-

- 1- Bathochromic shift (red shift) – a shift to lower energy or lower wavelength.
- 2- Hypsochromic shift (blue shift) – a shift to high energy or shorter wavelength.
- 3- Hyperchromic effect – an increase in intensity.
- 4- Hypochromic effect – a decrease in intensity.



### الفصائل الحاوية على إلكترونات d و f

تميل معظم ايونات العناصر الانتقالية وعناصر اللانثايد والاكثنايد لامتصاص الإشعاع في المنطقتين المرئية وما فوق البنفسجية من الطيف, وتكون الانتقالات الالكترونية للمدارات 4d,3d مسؤولة عن امتصاص العناصر الانتقالية أما 5f,4f لعناصر اللانثايد والاكثنايد .

### (1) الامتصاص بواسطة ايونات الفلزات لسلسلة العناصر الانتقالية الاولى والثانية :-

تميل جميع ايونات ومعقدات الفلزات القلوية في هاتين السلسلتين 4d,3d لامتصاص الاشعاع المرئي في احدى حالاتها التأكسدية ان لم يكن في جميع حالاتها التأكسدية . وتتميز هذه العناصر بأن لها خمسة اوريبتالات من نوع d مشغولة جزئيا بالالكترونات (3d للسلسلة الاولى و4d للسلسلة الثانية).

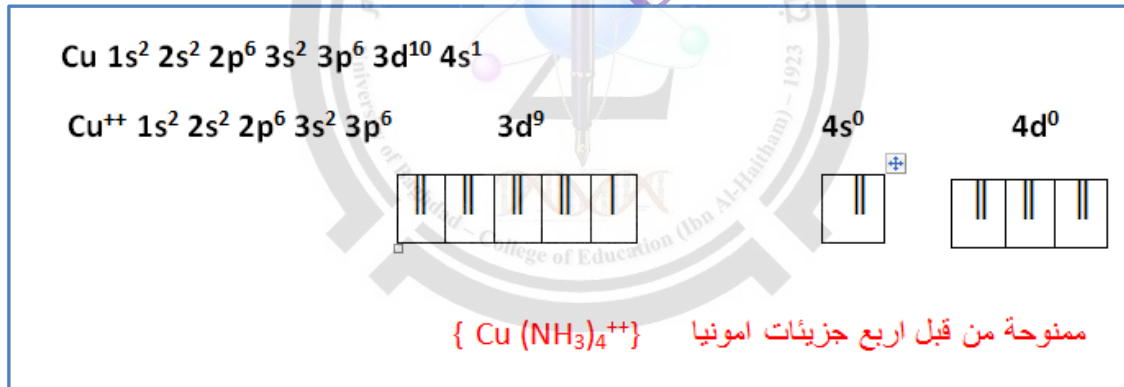
Periodic Table of the Elements																																																																															
1 H	2 He											11 Na	12 Mg	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	35 Br	36 Kr	53 I	54 Xe	85 At	86 Rn	101 Uut	102 Uuq	103 Uup	104 Uuq	105 Uuq	106 Uuq	107 Uuq	108 Uuq	109 Uuq																																													
3 Li	4 Be											19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	61 La	62 Ce	63 Pr	64 Nd	65 Pm	66 Sm	67 Eu	68 Gd	69 Tb	70 Dy	71 Ho	72 Er	73 Tm	74 Yb	75 Lu	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn	91 Ac	92 Th	93 Pa	94 U	95 Np	96 Pu	97 Am	98 Cm	99 Bk	100 Cf	101 Es	102 Fm	103 Md	104 No	105 Lr
s-block		d-block										p-block										f-block																																																									

21 Sc 3d <sup>1</sup> 4s <sup>2</sup>	22 Ti 3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup>	23 V 3d <sup>3</sup> 4s <sup>2</sup>	24 Cr 3d <sup>5</sup> 4s <sup>1</sup>	25 Mn 3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup>	26 Fe 3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>	27 Co 3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup>	28 Ni 3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>	29 Cu 3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup>	30 Zn 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup>	→ 3d - Series
39 Y 4d <sup>1</sup> 5s <sup>2</sup>	40 Zr 4d <sup>2</sup> 5s <sup>2</sup>	41 Nb 4d <sup>4</sup> 5s <sup>1</sup>	42 Mo 4d <sup>5</sup> 5s <sup>1</sup>	43 Tc 4d <sup>5</sup> 5s <sup>2</sup>	44 Ru 4d <sup>7</sup> 5s <sup>1</sup>	45 Rh 4d <sup>8</sup> 5s <sup>1</sup>	46 Pd 4d <sup>10</sup>	47 Ag 4d <sup>10</sup> 5s <sup>1</sup>	48 Cd 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup>	→ 4d - Series
57 La 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	72 Hf 4f <sup>14</sup> 5d <sup>2</sup> 6s <sup>2</sup>	73 Ta 5d <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>	74 W 5d <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>	75 Re 5d <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>	76 Os 5d <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	77 Ir 5d <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	78 Pt 5d <sup>9</sup> 6s <sup>1</sup>	79 Au 5d <sup>10</sup> 6s <sup>1</sup>	80 Hg 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	→ 5d - Series
89 Ac 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>	104 Rf 6d <sup>2</sup> 7s <sup>2</sup>	105 Db 6d <sup>3</sup> 7s <sup>2</sup>	106 Sg 6d <sup>4</sup> 7s <sup>2</sup>	107 Bh 6d <sup>5</sup> 7s <sup>2</sup>	108 Hs 6d <sup>6</sup> 7s <sup>2</sup>	109 Mt 6d <sup>7</sup> 7s <sup>2</sup>	110 Ds 6d <sup>8</sup> 7s <sup>2</sup>	111 Rg 6d <sup>9</sup> 7s <sup>1</sup>	112 Uub 6d <sup>10</sup> 7s <sup>2</sup>	→ 6d - Series

يحدث الامتصاص الانتقالي لايونات هذه العناصر عندما ينشأ مستوى طاقي غير مشبع ويحميه ويغلفه مستوى الكتروني اخر ثابت يتكون عادة عن طريق التعاضد مع ذرات أو جزيئات اخرى .

مثال:- مركب النحاس الامونياكي :- (العدد الذري للنحاس 29)

لايوجد أيون النحاسيك بالشكل الحر في محلوله المائي ويرمز له بالرمز (Cu<sup>++</sup>) لأن له ميل كبيراً 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 الألكترونية في كثر من الجزيئات والأيونات كالماء ، الأمونيا ، السيانيد، الهالوجينات، ايون النترو،الهيدروكسيل،الثايسيانيد،داي أثيل أمين ، وغيرها.



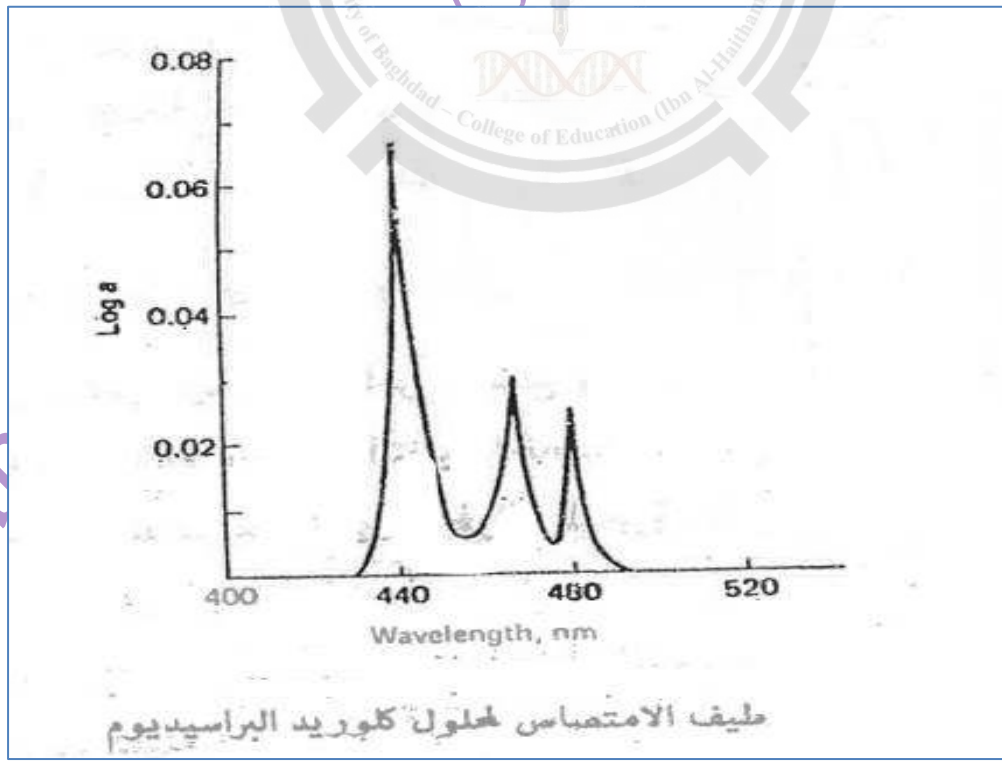
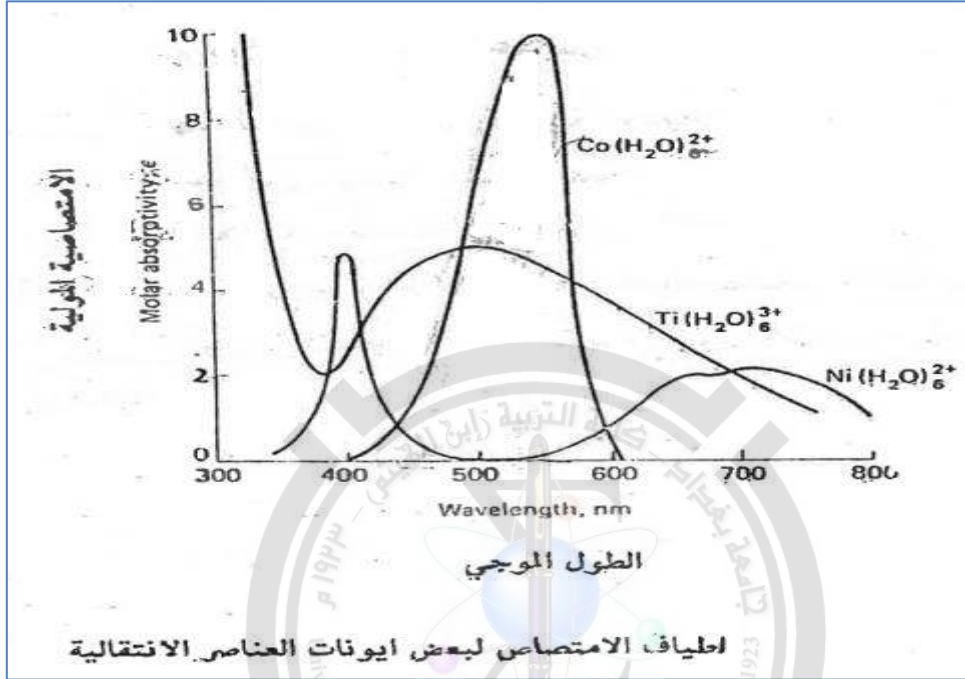
حيث يتبين ان ايون النحاسيك له اربع اوربيتالات ثانوي شاغرة احدهما 4S وثلاثة من نوع 4P لها استعداد لتقبل اربع جزيئات تعاضدية من الامونيا وهذه لها استعداد لان تمنح ايون النحاسيك زوج من الالكترونات من كل جزيئة امونيا ينتج عنه مستوى طاقي خارجي ثابت يحمي في داخله اوربيتال 3d غير مشبع . تتميز حزم امتصاص العناصر الانتقالية بكونها عريضة وبتأثرها بعوامل البيئة الكيميائية.

س/ بم تتميز حزم الامتصاص للعناصر الإنتقالية ؟

ج/ تتميز بكونها عريضة غالباً وبتأثرها بعوامل البيئة الكيميائية بصورة كبيرة (مثلاً يتحول اللون الأزرق الشاحب لأيون النحاسيك المائي الى اللون الأزرق الغامق عند إضافة الأمونيا اليه).

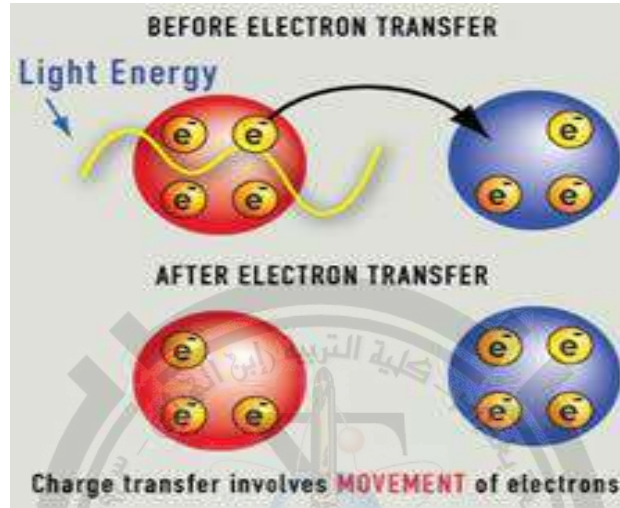
### الامتصاص بواسطة ايونات عناصر اللانثانيد والاكثنايد

ان الانتقالات المسؤولة عن الامتصاص في منطقة (UV-Vis) لعناصر اللانثانيد والاكثنايد ناتجة عن اختلاف مستويات الطاقة للالكترونات 4f و 5f على التوالي . تكون حزم الامتصاص في عناصر اللانثانيد والاكثنايد متميزة وضيقة نسبياً.

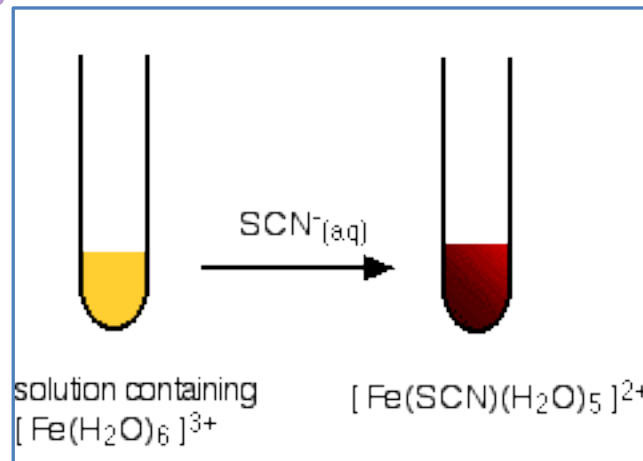


### امتصاص فصائل انتقال الشحنة

تظهر العديد من المعقدات اللاعضوية وبعض المعقدات العضوية امتصاصا مميزا سببه انتقال الشحنة (**Charge – Transfer**) ولكي يظهر المعقد طيف انتقال الشحنة، فإنه من الضروري ان يكون لأحد مكونات المعقد خاصية هبة الالكترونات وللأخرى خاصية استقبالها. وتتضمن عملية امتصاص الأشعة من قبل معقد انتقال الشحنة (إثارة) الالكترون من المكون الواهب الى اوربيتال المكون المتقبل، وكأنها (الإثارة) **عملية اكسدة واختزال داخلي**. وهي بذلك تختلف عن الإثارة في الكروموفور العضوي الذي تكون إثارة الألكترون فيه ضمن الأوربيتال الجزيئي المتكون من ذرتين أو أكثر.



معقدات الحديد مع الثايوسيانات أو الفينولك أو معقد اليود لجزيئة اليود. ففي إمتصاص إنتقال الشحنة في معقد ثايوسيانات الحديد (III) يؤدي أمتصاص الفوتونات الى انتقال الألكترون من  $(SCN^-)$  الى الأوربيتال المرافق لأيون الحديد (III) وتكون حصيلة الإمتصاص هي الفصائل المثارة التي تتضمن على الأغلب الحديد (II) وجذر الثايوسيانات المتعادل  $(SCN)$ .



أهم النواحي التقنية:

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

**كتحضير المحلول أو اختيار المذيب الملائم وكذلك المطياف القادر على تجهيز اطوال موجية مطلوبة واوعية النماذج (الخلايا الامتصاص) الملائمة.**

**س) ما الاعتبارات التي تؤخذ بنظر الاعتبار عند اختيار المذيب ؟**

**ج)**

1- ان يذيب العينة .

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

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

**ملاحظة مهمة:-** عند اذابة عينة في مذيب لاقطبي مثل الهيدروكربونات المشبعة نلاحظ تراكم دقيقة في طيف الامتصاص ويقترب الطيف في شكله طيف المادة في حالتها الغازية , اما اذابة العينة في مذيب قطبي (كالكحول أو الماء) فتعمل على إزالة التراكيب الدقيقة من طيف الامتصاص والمتأتية من التأثيرات الاهتزازية .

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

تستخدم في المجالات الصناعية والطبية والصيدلانية وغيرها.

يمكن تقسيم هذه الاستخدامات الى صنفين اساسيين من صنوف التحليل هما :-

**(1) التشخيص الوصفي للمجاميع الفعالة في المركبات العضوية**

### **(2) التحليل الكمي Quantitative Analysis**

**(1) التشخيص الوصفي للمجاميع الفعالة في المركبات العضوية**

إن المواد التي تمتص الإشعاع في المنطقتين مافوق البنفسجية والمرئية عادة هي المركبات التي لها اوربيتالات  $\pi$  (الاروماتية أو الاوليفينات) أو اوربيتالات  $\pi$  والكربونات  $n$  ( المركبات الكربونيلية).

**س/ان مطيافية الامتصاص في المنطقتين مافوق البنفسجية والمرئية تكون قليلة الاهمية لاغراض التشخيص النوعي (الوصفي)؟؟**

**ج/ وذلك لأن ان مركبات الصنف الواحد غالباً ما تكون ضمن مدى متقارب من الأطوال الموجية كما أن حزم الامتصاص غالباً ماتكون عريضة وقليلة العدد .**

ولكن يمكن الكشف عن وجود بعض المجاميع الفعالة (الكروموفورات) المتصلة بالمركب بغض النظر عن الهيكل العام للجزيئة أو التحقق من بنية الجزيئة بأتباع اكثر من اسلوب :-

1- مطابقة بعض قمم الامتصاص مع جداول خاصة موجودة في المكتبات.

2- الاستعانة بالمعلومات الطيفية الاخرى واقتربها مع طيف المادة : للتعرف على بعض المجاميع الوظيفية وبنية الجزيئات مثل طيف **I.R,NMR,Mass**.

3- المقارنة المباشرة لطيف امتصاص المركب المجهول بأطياف مركبا نموذجية معروفة للحصول على بعض المعلومات حول بنية المركب.

## (2) التحليل الكمي Quantitative Analysis

على الرغم من محدودية استخدام الامتصاص لمناطق مافوق البنفسجية والمرئية لاغراض التحليل النوعي (الوصفي) , الا انها احدى أهم الوسائل لاغراض التحليل الكمي وهذا يعود الى عدة اسباب من اهمها :-

- ✚ **الحساسية العالية :-** اذ يمكن الكشف عن التراكيز تتراوح في مداه بين  $10^{-4}$ ,  $10^{-5}$  مولاري ضمن هاتين المنطقتين وقد تصل الى  $10^{-6}$ ,  $10^{-7}$  مولاري بعد ادخال بعض التطويرات.
- ✚ امكانية الاستجابة الكثير من الفصائل اللاعضوية والعضوية للامتصاص ضمن هاتين المنطقتين . بالإضافة الى امكانية تحويل العديد من الفصائل التي ليس لها قابلية إمتصاص الى فصائل ماصة للإشعاع من خلال معاملة كيميائية ملائمة.
- ✚ القدرة على التحكم في انتقائية الامتصاص عند وجود اكثر من فصيل ماص للإشعاع , وذلك من معرفة الطول الموجي الذي يمتص عنده الفصيل المعني بالتحليل فقط وبذلك يمكن تجاوز خطوة الفصل .
- ✚ الدقة الجيدة: حيث نسبة الخطأ من (1-3)% ويمكن تقليلها عندما يولى العمل عناية أكثر .
- ✚ السهولة والسرعة في الاداء التحليلي عند استخدام الاجهزة الحديثة .

### التطبيقات لأغراض التحليل الكمي :-

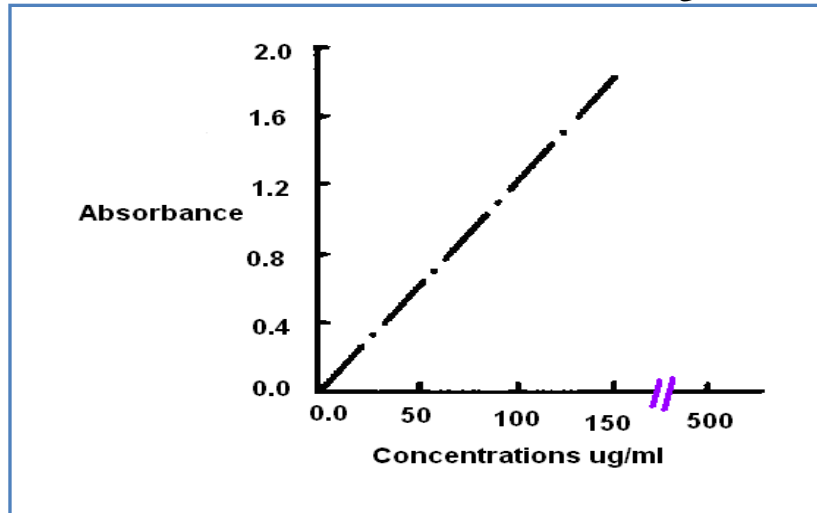
#### 1. ايجاد تركيز مادة معينة أو مادتين في آن واحد باستخدام قانون الامتصاص العام (قانون بير - لامبرت):-

Determination the concentration of unknown (analyte)

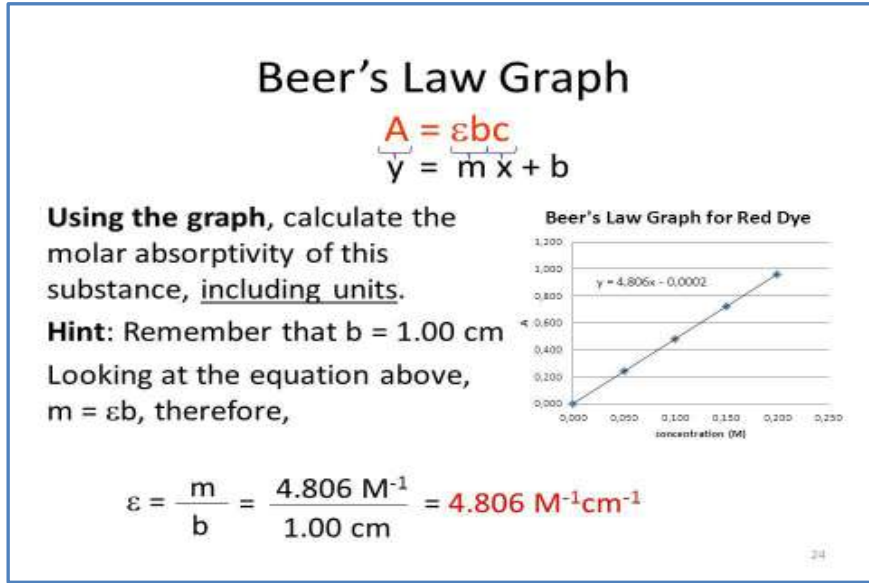
$$A = abc \quad \text{---} \quad \log T = A = abc$$

$$A = E b c$$

يتطلب ذلك معرفة الطول الموجي الذي يحصل عنده أعلى إمتصاص للمادة ( $\lambda_{max}$ ) ومن ثم دراسة تغير الإمتصاص مع التركيز عند ذلك الطول الموجي لرسم منحنى تدريجي (Calibration Curve) يستفاد منه في معرفة تركيز مادة مجهولة بقياس إمتصاصها عند نفس الطول الموجي كما موضح في الشكل. ويمكن الرجوع الى تطبيق قانون بير على النظام الواحد وعلى الأنظمة متعددة المكونات .



منحنى تدريجي لعلاقة الإمتصاص بالتركيز لمكون واحد عند  $\lambda_{max}$  للمكون:  
 $A = \text{إمتصاص المجهول}$  ,  $C = \text{تركيز المجهول}$ .  
 الميل  $E = A/bC$  عندما  $b=1$ .



اما الفصائل الغير ماصة للاشعاع مالفوق البنفسجية والمرئية والتي يتعذر تعيين تركيزها , يمكن مفاعلتها مع كواشف ملانمة وتحويلها الى نواتج لها القابلية على امتصاص قوية في هاتين المنطقتين .مثل تعيين الحديد أو الكوبلت أو المولبدينيوم بتكوينها معقدات مع كاشف ايون الثاوسيانيت وتعيين التيتانيوم والفلاديوم أو الكروم بوجو أنيون بيروكسيد الهيدروجين وإستخدام ثنائي مثيل الكلايوكسيم ككاشف مخلبي عضوي لتقدير النيكل.

## 2. دراسة الايونات المعقدة طيفيا :-

القياسات الطيفية هي احدى أهم الوسائل لتوضيح صفة المعقدات الايونية في المحاليل (ايجاد عدد الايونات المتعادلة مع ذرة العنصر المركزية), اضافة الى معرفة ثوابت تكوينها . طرائق دراسة المعقدات طيفيا وهي :-

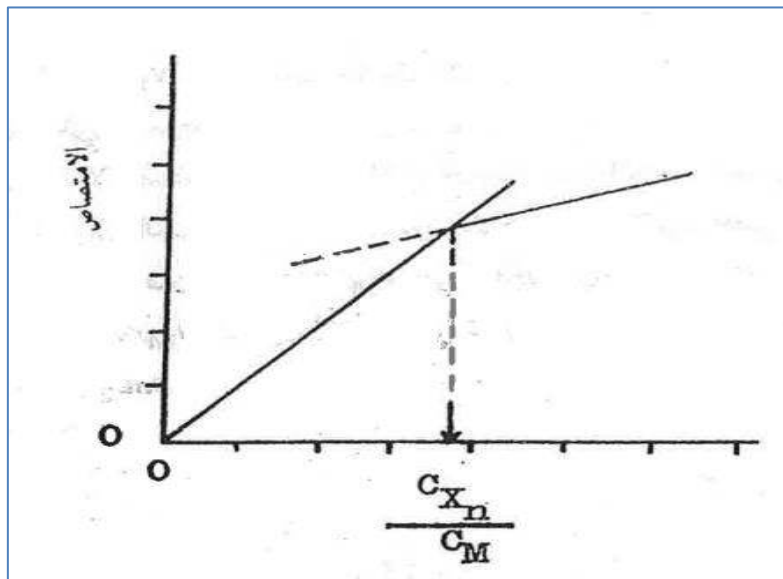
### A-طريقة النسبة المولية ( Mole ratio )

يتم تحضير سلسلة من المحاليل ذات تركيز مولي ثابت بالنسبة لأيون العنصر ( $C_M$ ) وتراكيز متزايدة بالنسبة للايون المخلبي (Ligand)  $C_{X1}, C_{X2}, \dots, C_{Xn}$ . يتم بعدها قياس الامتصاص ( $A$ ) للمحاليل في الطول الموجي الذي يحصل عنده اعلى امتصاص للاشعاع من قبل المعقد الناتج , ولا يحدث عنده امتصاص للايون المخلبي لوحده أو لأيون العنصر لوحده. وثم يتم رسم النسبة المولية للايون المخلبي الى تركيز العنصر:

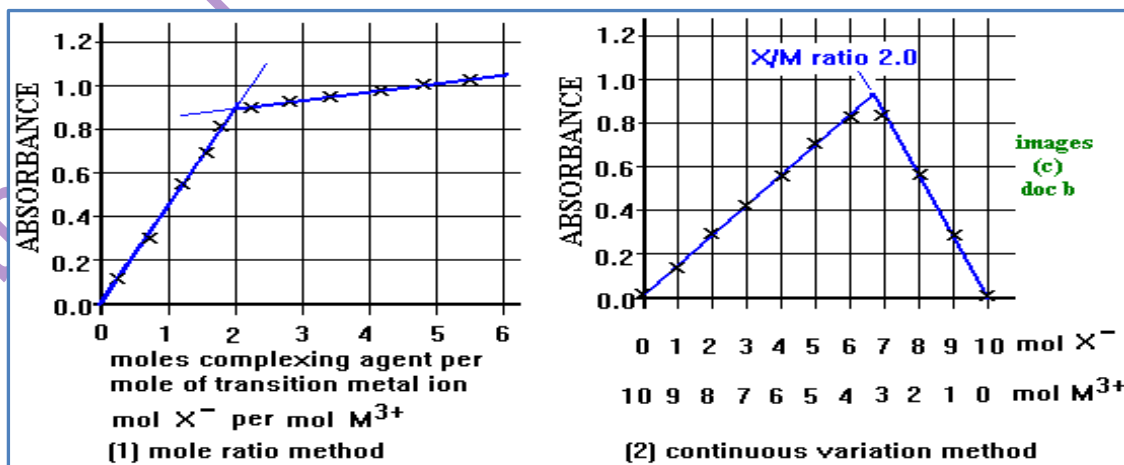
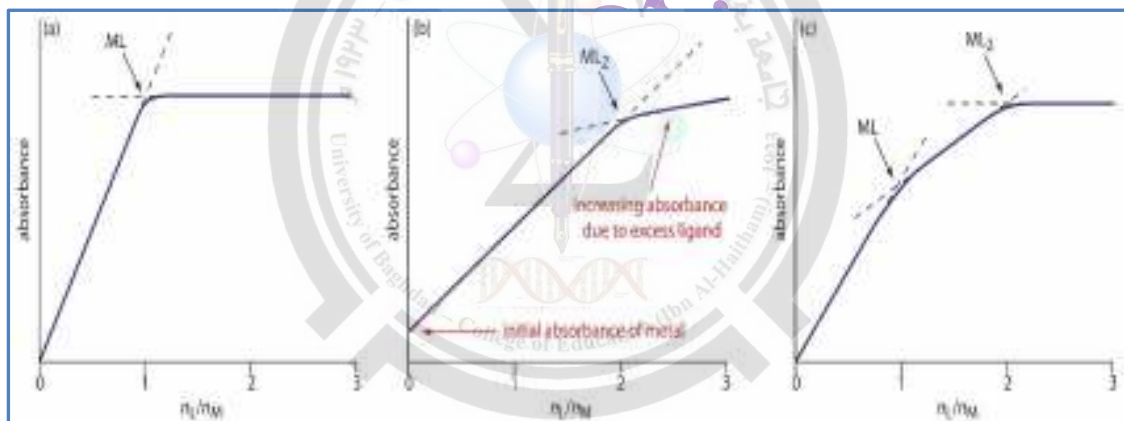
$$\left( \frac{C_{Xn}}{C_M}, \dots, \frac{C_{X3}}{C_M}, \frac{C_{X2}}{C_M}, \frac{C_{X1}}{C_M} \right)$$

ضد الامتصاص شرط ان يكون ثابت التكوين للمعقد محتمل الحصول وعند ذلك نحصل على خطين مستقيمين مماسهما بميلين مختلفين . تمثل نقطة التقاطع لما النسبة المولية لتكوين المعقد المخلبي .





شكل يوضح علاقة النسبة المولية للمعدن مع الإمتصاص.



B-طريقة التغيرات المستمرة

في هذه الطريقة تحضر محاليل متعددة لها نفي الحجم النهائي وذلك بمزج حجوم مختلفة من محلول الايون (العنصر المركزي) مع محلول الايون المخلبي على ان تكون التراكيز المولية لمحلول الايون ومحلول الايون المخلبي متساوية ,يتم بعدها قياس الامتصاص لكل من المحاليل المحضرة في الطول الموجي الملائم ويصحح بالنسبة الى امتصاص المواد غير المتفاعلة . يرسم الامتصاص المصحح مع الكسر الحجمي والمساوي الى الكسر المولي في حالة للايون المركزي أو للايون المخلبي أي

$$V_m / (V_m + V_L)$$

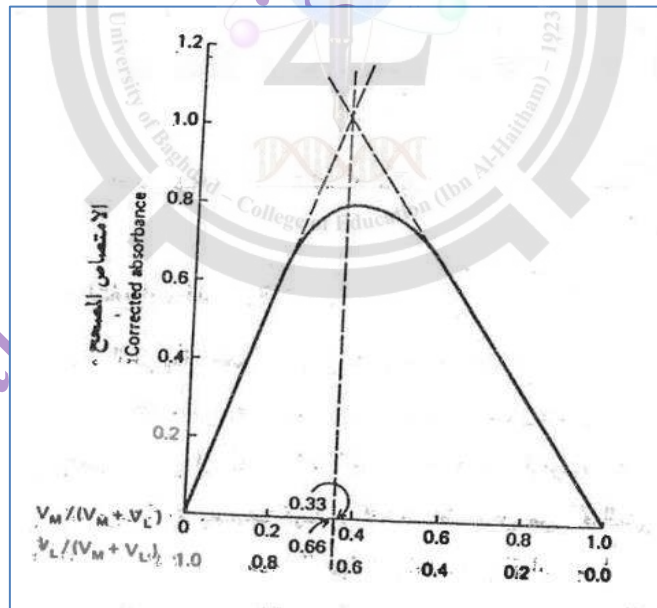
$$V_L / (V_m + V_L)$$

$V_m$  = حجم محلول الايون الموجب

$V_L$  = حجم محلول الايون المخلبي

$V_m / V_L$  = الكسر الحجمي

ومن هذا الرسم يمكننا معرفة الصيغة الوضعية للمعقد المخلبي:



مخطط التغيرات المستمرة

إن قمة الإمتصاص في الشكل تحدث عند الكسر الحجمي  $V_m/V_L$

والتي تعزى إلى النسبة الإتحادية للايون المركزي مع الأيون المخلبي في المعقد وفي الشكل  $V_m/(V_m+V_L)$  هي 0.33 و  $V_m/(V_m+V_L)$  فإن هي 0.66

وعليه فإن  $V_m/V_L$  تساوي 0.33/0.66 والتي تفترض أن المعقد المخلي له صيغة  $ML_2$  هي.

### 3. تعيين ثوابت التفكك للدلائل ( Determination of pKa of the Indicator )

ان الدلائل هي حوامض أو قواعد يرمز لها  $HIn$  أو  $HOIn$  حيث يشير الرمز  $In$  الى مختصر كلمة الدليل . يتفكك الدليل (وليكن  $HIN$  حسب المعادلة الآتية):



The equilibrium expression would be:

$$K_a = \frac{[H^+][In^-]}{[HIn]} \quad (1)$$

$pK_a = -\log$  of the  $K_a$ .

Taking the log of equation 1 above gives:

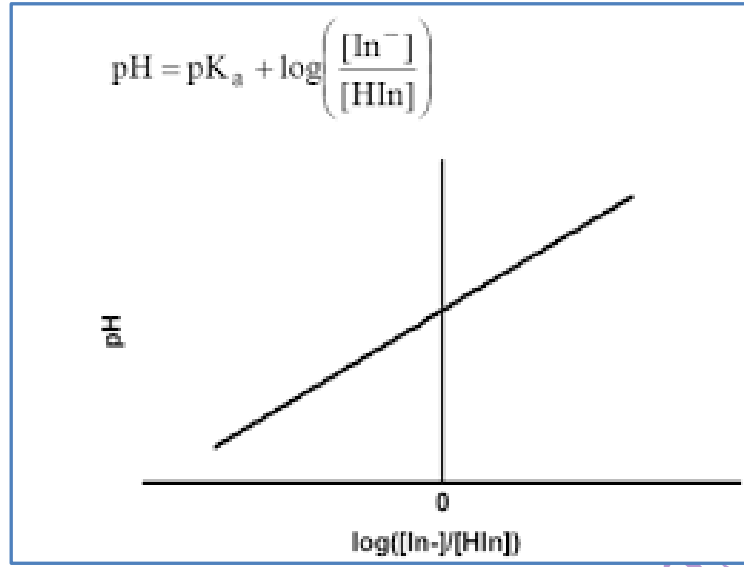
$$\log(K_a) = \log([H^+]) + \log\left(\frac{[In^-]}{[HIn]}\right)$$

Rearrangement gives:

$$-\log([H^+]) = -\log(K_a) + \log\left(\frac{[In^-]}{[HIn]}\right)$$

or

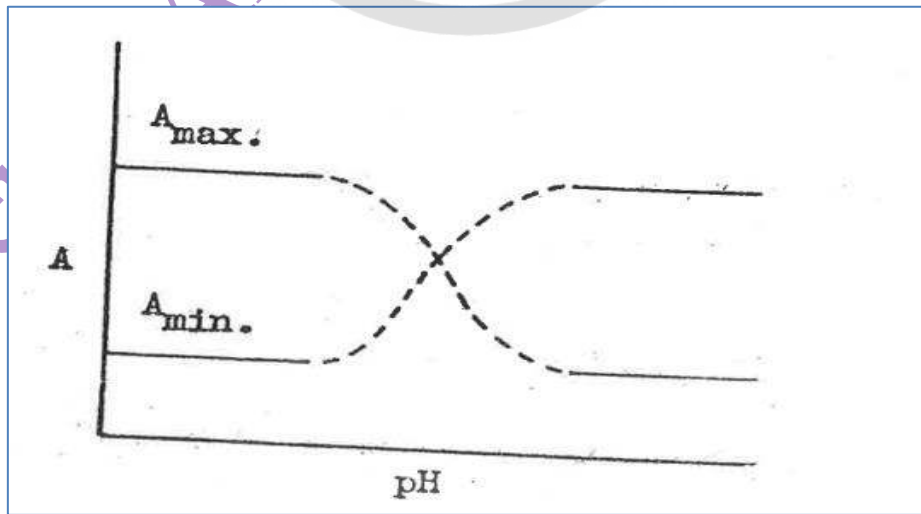
$$pH = pK_a + \log\left(\frac{[In^-]}{[HIn]}\right) \quad (2)$$



هذه المعادلة تربط قياس الدالة الحامضية مع ثابت التفكك للدلائل

نحصل على الشكل التالي. pH لحلول الدليل عند قيم مختلفة ل (A) أما عند رسم قيم الإمتصاص تقع  $A_{max}$  وذلك لأن (In) هو تركيز أيونات  $A_{max}$  وإن التركيز السائد أو الطاغي عند قيم وتوجه (H) مع (OH) ضمن الدالة القاعدية العالية (المحلول القاعدي)، حيث تتفاعل أيونات تقع  $A_{min}$  ، وذلك لأن (HIn) فإن التركيز السائد هو تركيز  $A_{min}$  التفاعل نحو اليمين. أما في مما يؤدي (In) ضمن الدالة الحامضية الواطنة (المحلول الحامضي) أي إن البروتون يتفاعل مع HIn يكون  $A_{max}$  والعكس يصح بالنسبة للخط المخطط، حيث HIn إلى الإسراع في تكوين يمثل  $A_{min}$  و  $A_{max}$  هو السائد . وإن متوسط المسافة بين In يكون  $A_{min}$  هو السائد. وفي أو HIn و In إمتصاص محلول يحوي على تراكيز متساوية من

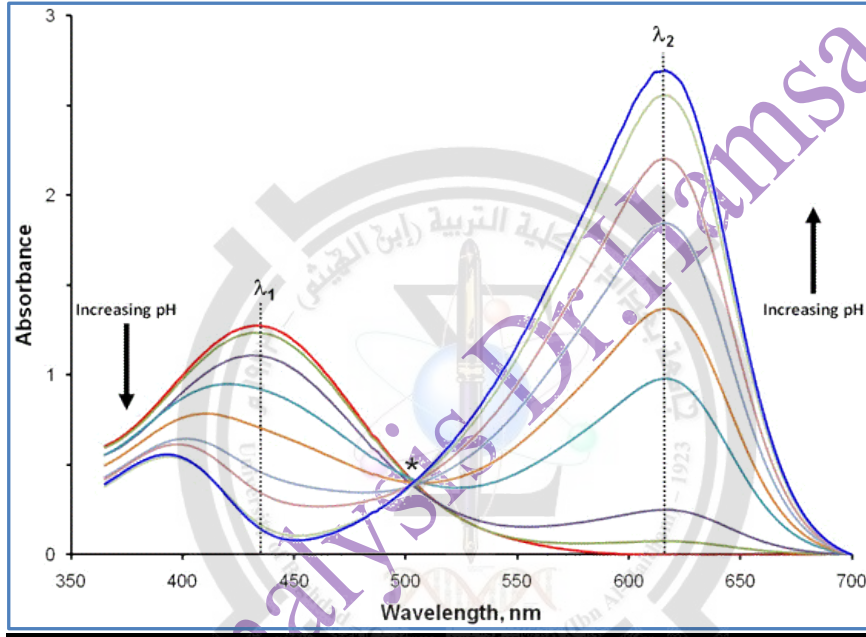
$$[HIn]=[In^-]$$



وبالرجوع الى المعادلة السابقة تكون قيمة  $pK_a$  مساوية لقيمة pH أي :

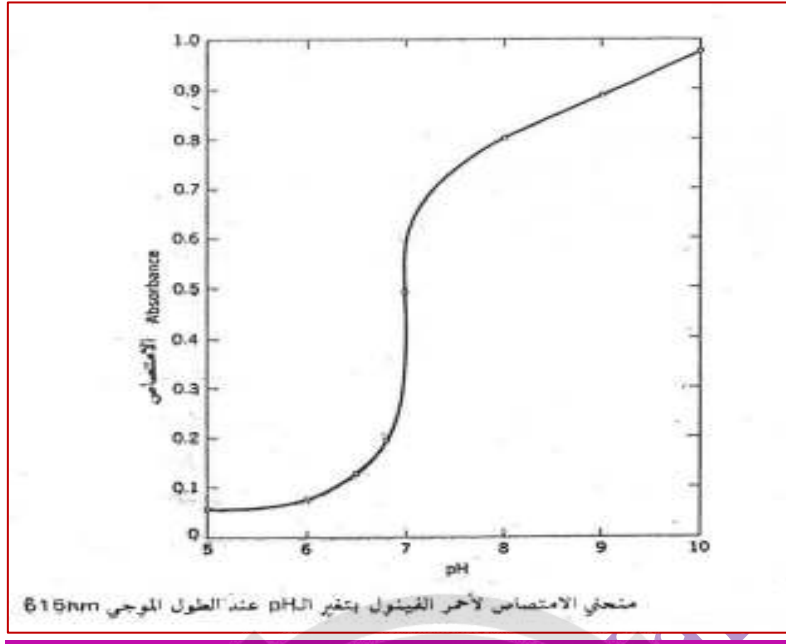
$$pH=pK_a$$

وكمثال تطبيقي على ماتقدم يبين الشكل التالي تغير منحنيات الإمتصاص لدليل أحمر الفينول Phenol red عند قيم مختلفة لـ pH. ويلاحظ من هذه المنحنيات أن الإمتصاص يزداد في الطول الموجي nm615 مع إزداد قيم الـ pH ، بينما ينخفض الإمتصاص مع الزيادة في الطول الموجي nm430 . كما يلاحظ بأن هذه المنحنيات تتقاطع في نقطة مشتركة تقريبا تقع في الطول الموجي nm495 وتسمى هذه النقطة بنقطة تشابه أو تماثل الإمتصاص Isoabsorptive point أو Isobestic point وهي نقطة خاصة بالنظام الذي يتألف من تركيبين حاملين للون ، يتحول أحدهما إلى الآخر بحيث تكون الكمية الكلية لهما ثابتة.



منحنيات الامتصاص للفينول الأحمر عند قيم pH مختلفة.

وإذا مارست العلاقة بين شدة الإمتصاص A عند الطول الموجي nm615 مقابل الـ pH سيتم الحصول على منحنى بهيئة حرف S كما في الشكل التالي . وفيه يقابل الجزء الأفقي الى اليسار من المنحنى الشكل الحامضي للدليل، ويقابل الجزء العلوي الى اليمين تحولاً تاماً للشكل القاعدي وبما أن pKa التي يكون فيها نصف الدليل بشكل قاعدي ونصفه الآخر بشكل حامضي ، فإن هذه النقطة تتعين بتقاطع المنحنى مع الخط الأفقي في نقطة في منتصف المسافة بين الجزئين الأيمن والأيسر وتكون pH مساوية الى 7 (أي ان  $pK_a=7$ ).



#### 4. التسحيح الفوتومتري (تسحيحات القياسات الضوئية) Photometric Titration

يتم في التسحيح الفوتومتري قياس امتصاص المحلول بعد كل اضافة للساحوح (المادة المضافة من السحاحة Titrant) ثم رسم قيم الامتصاص مقابل حجم الساحوح المضاف , وبعد ذلك يستدل على حجم الساحوح اللازم للوصول الى نقطة انتهاء التفاعل من منحنى التسحيح . ان نقطة انتهاء التفاعل في التسحيح الفوتومتري المباشر هي نتيجة للتغير في تركيز المادة المتفاعلة أو الساحوح أو ناتج التفاعل , حيث يكون احدهما على الاقل ماص للإشعاع عند الطول الموجي الذي يجري عنده التسحيح . يتم اختيار الطول الموجي (في المطياف أو جهاز القياس اللوني) الذي تجري عنده عملية التسحيح استنادا الى عاملين :-

**اولهما:-** استبعاد مداخلات امتصاص المكونات الاخرى التي قد تكون موجودة في المحلول .

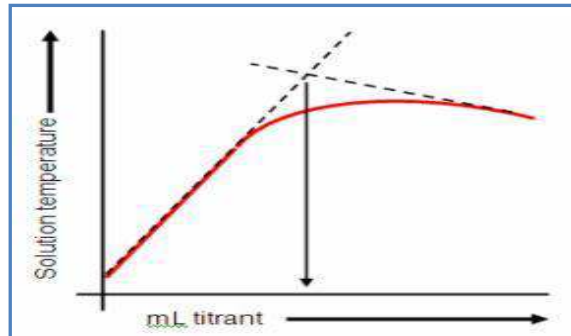
**ثانيهما:-** تغير واضح لقيم E ضمن حدود نقطة انتهاء التفاعل .

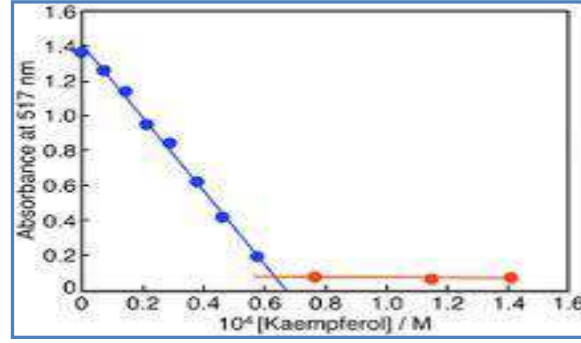
يحتاج التسحيح الفوتومتري الى اجهزة تسحيح ملائمة خاصة اكثر مما تحتاجه طرق التسحيح الاعتيادية .



### مميزات التسحيح الفوتومتري

- \*\*قلة احتمال وجود مداخلات العناصر الاخرى طالما هنالك تغيير في قيم الامتصاص
- \*\*استعمال عدد كبير من القياسات في تحديد تركيز عنصر أو مكون واحد .
- \*\* لا يشترط في هذا النوع من التسحيح ان يكون المركب الناتج ثابت تفكك عال كما هو الحال في الانواع الاخرى من التسحيح .
- \*\*امكانية استخدامها للتسحيحات التي يكون فيها التسحيح اللوني صعبا , وخاصة عند تسحيح الحوامض والقواعد الضعيفة او يكون التسحيح غير ممكن.
- \*\*نتائجها اكثر دقة من نتائج التسحيحات الاعتيادية .
- ان منحنى التسحيح الفوتومتري عبارة عن رسم بياني للامتصاص المصحح كدالة لحجم الساحب , وباختيار الشروط الملائمة للتسحيح , فان المنحنى سوف يتألف من جزئين لخطين مستقيمين ذوي ميل مختلف يظهر المستقيم الاول عند مطلع التسحيح ويظهر الاخر بعد نقطة التكافؤ , اما انتهاء التفاعل فتؤخذ عند تقاطع امتداد المستقيمين .

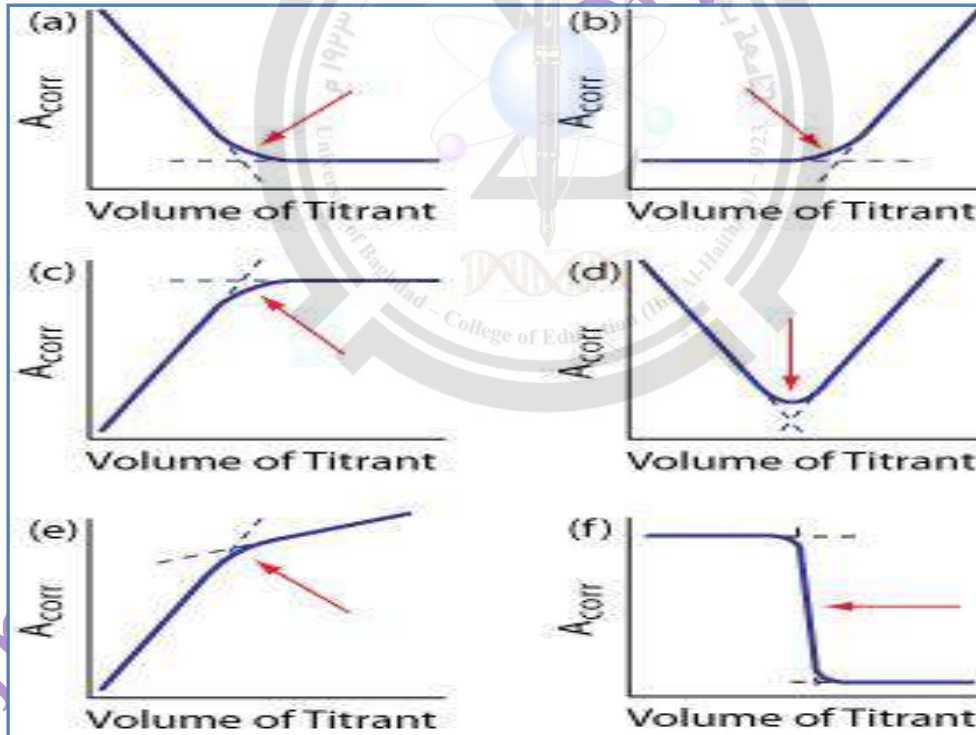




ولأجل الحصول على نقطة انتهاء تفاعل فوتومترية صحيحة , يجب ان تخضع الانظمة الماصة للإشعاع لقانون بير , وإلا سوف يفقد منحنى التسحيح صفته الخطية اللازمة لمعرفة نقطة انتهاء التفاعل .

وفي العادة تكون التسحيحات الفوتومترية على نوعين :-

- 1- تسحيحات فوتومترية بوجود دليل
  - 2- تسحيحات ذاتية الدليل (Self – indicating)
- الاشكال الاتية توضح لبعض انواع النموذجية لمنحنيات التسحيح الفوتومتري



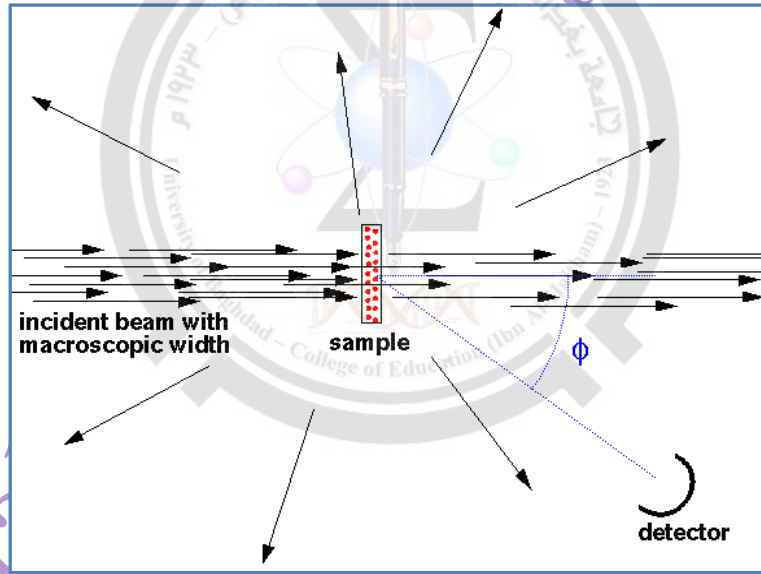
المنحني a يحصل عندما تتحول المادة المتفاعلة الماصة للإشعاع الى ناتج غير ملون  
المنحني b, c, التسحيح الفوتومتري لتكوين معقدات لها امتصاصات مختلفة  
المنحني e يشير الى تسحيح نظام تكون المادة الناتجة هي الماصة للإشعاع  
المنحني d يمثل الى التسحيح الذي يتحول فيه مركب ملون الى ناتج غير ملون بأضافة مادة ملونة .



## الفصل السادس التحليل بقياس الاستطارة وقياس التعكيرة Nephelometry and Turbidimetry Analysis

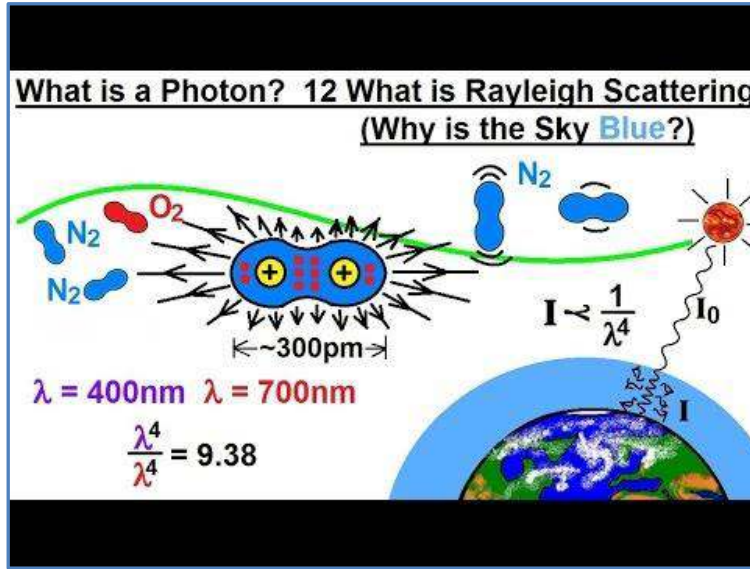
تستخدم قياسات الاستطارة وقياسات التعكيرة بدراسة وتحليل أنظمة العوالق . وتستند طريقتا الاستطارة والتعكيرة على خاصية واحدة هي **استطارة أو بعثرة (Scattering) الإشعاع بواسطة دقائق (أو جسيمات) العالق والتي لها معامل انكسار يختلف عن معامل الوسط المنتشرة فيه.**

- تتضمن تقنية الاستطارة قياس شدة الإشعاع المستطار عادة (وليس دائما) عند زاوية قائمة بالنسبة للإشعاع الساقط .
- في حين يتضمن التعكيرة قياس شدة الإشعاع النافذ خلال النظام العالق (نلاحظ ان أجهزة القياس اللوني والطيفي له علاقة بهذه التقنيتين).



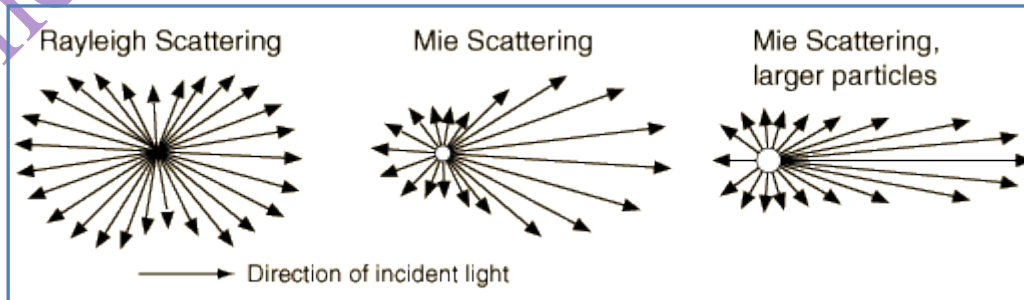
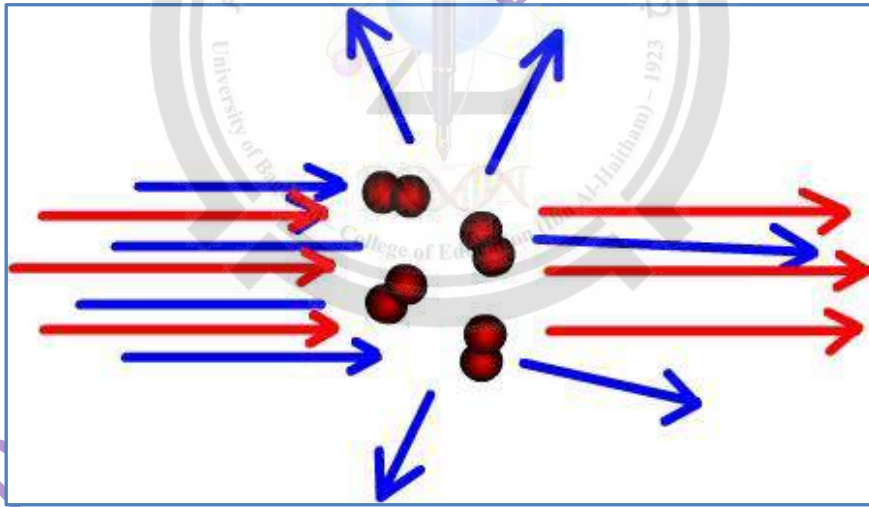
### الاسس النظرية :-

ان استطارة الضوء (باعتباره فوتونات) المرافقة لقياسات الاستطارة والتعكيرة تعني الى حد كبير التغير العشوائي في اتجاهات انتشاره بدون ان يكون اختلاف بين تردد الإشعاع المستطار وتردد الإشعاع الساقط وهو ما يدعى استطارة رايلي ( Rayleigh Scattering) فقد بين هذا العالم ((ان الإشعاع الساقط على جسيم ذي حجم صغير بالمقارنة مع طول الموجة الساقطة يحدث عزمًا ازدواجيا كهربائيا يجب ان يتذبذب بتردد مساو لتردد الإشعاع الساقط , وعليه فان هذا العزم المتذبذب يعمل وكأنه مصدر ضوئي يشع بنفس التردد في جميع الاتجاهات)).



ان شدة الاشعاع المستطار تتضمن ميكانيكية معقدة معتمدة على:

1. الطول الموجي للإشعاع الساقط (يدعى احيانا بالإشعاع الاولي).
2. وعلى شكل وحجم الدقائق أو الجزيئات و احيانا ترتيبها الهندسي الفراغي.
3. وكذلك على معاملات الانكسار للدقائق والوسط الذي يحتويها.



سيقتصر الشرح هنا على المحاليل:

- شبه الغروية للجسيمات الصلبة (العواقق **Suspensoid**).
- والمحاليل شبه الغروية السائلة (المستحلبة **Emulsoid**).

تجري قياسات تراكيز الدقائق في مثل هذه المحاليل بامرار ضوء مرئي في محلول الانموذج .

عندما يمر ضوء شدته  $I_0$  خلال محلول يحتوي على دقائق قادرة على استطارة الضوء ،فسيلحظ ان قسم من الضوء المار يستطير بانعكاسه بزوايا معينة من على سطوح الجسيمات وبشده مقدارها  $I_r$  ، كما سيلحظ ضوءا نافذا من الوعاء بشده اقل من شدة الضوء الساقط الاولي نتيجة الامتصاص والاستطارة ويرمز له  $I_t$  . ان دراسة شدة الضوء المستطار  $I_r$  هو ما يعني قياس الاستطارة ، في حين يعني قياس التعكير بدراسة شدة الضوء النافذ  $I_t$  .

ان شدة الاشعاع المستطار  $I_r$  من قبل الدقائق والتي يسجلها المكشاف عند وضعه بزواوية معينة (عادة  $90^0$ ) بالنسبة للإشعاع الساقط  $I_0$  ، تعين باستخدام معادلة رايلي التالية:-

$$I_r = I_0 \left[ \frac{\eta_1^2 - \eta^2}{\eta^2} \times \frac{NV^2}{\lambda^4 r^2} (1 + \cos^2 \beta) \right]$$

$\eta, \eta_1$  هما معاملا انكسار العالق والوسط على التوالي

$N$  العدد الكلي للجسيمات العالقة أو شبه الغروية

$V$  حجم جسيم واحد من شبه الغروي او العالق

$\lambda$  الطول الموجي للإشعاع الساقط (الاولي)

$r$  المسافة بين المكشاف والخلية الزجاجية

$\beta$  الزاوية التي يشغلها الاشعاع المستطار والإشعاع الساقط

وفي دراسة الاستطارة تبقى القيم  $(\beta, r, \eta, \eta_1)$  ثابتة وعليه اعادة كتابة معادلة رايلي اعلاه بالصورة المبسطة الاتية:-

$$I_r = I_o K \left[ \frac{NV^2}{\lambda^4} \right]$$

حيث ان ثابت K يمثل قيم الثوابت المعادلة السابقة  
من معادلة رايلي يتبن مايلي:-

أ- ان شدة الاشعاع المستطار تتناسب طرديا مع عدد الدقائق (الجسيمات) العالقة (اي تتناسب طرديا مع التركيز) اي يمكن تعيين تراكيز النماذج المجهولة بعد رسم منحنى معايرة لمحاليل قياسية من نفس النوع.

ب- تتأثر شدة الضوء المستطار بحجم الدقائق العالقة ايضا.

س/ العزوف عن استخدام طريقة Nephelometry (الإستطارة) للأغراض التحليل إلا ما ندر؟؟

ج/ لأنه وحسب معادلة رايلي للإستطارة:

$$I_r = I_o K \left[ \frac{NV^2}{\lambda^4} \right]$$

فإن شدة الاشعاع المستطار تتأثر بحجم الدقائق العالقة، ويمثل هذا أحد عوامل الضعف في استعمال هذه الطريقة في التحليل لأنه يعتمد على تعقيدها.

ج- يشير المعامل  $(1/\lambda^4)$  الى ان شدة الاشعاع المستطار تزيد بسرعة مع النقص في الطول الموجي للإشعاع الاولي، وبناءا عليه يفضل الضوء الأزرق في هذه العمليات .

س/ يفضل الضوء الأزرق كمصدر إشعاع في أجهزة قياس الإستطارة؟

ج/ وذلك لأن الضوء الأزرق ذو طول موجي قصير ، وحسب معادلة رايلي للإستطارة:

$$I_r = I_o K \left[ \frac{NV^2}{\lambda^4} \right]$$

شدة الاشعاع المستطار تزداد بسرعة مع النقص في الطول الموجي للإشعاع الاولي. بمعنى تزداد تزداد شدة الاشعاع المستطار مع إنخفاض الطول الموجي للإشعاع الساقط.

اما في القياسات التعكيرية فإن  $I_t$  تحسب من المعادلة الاتية :-

$$\log \frac{I_0}{I_t} = K \frac{Cbd^3}{d^4 + \alpha \lambda^4}$$

حيث ان:

$I_0$  شدة الاشعاع الساقط.

$I_t$  شدة الاشعاع النافذ .

C تركيز الدقائق العالقة المؤثرة على الاشعاع في المحلول (العالقة) مقدرا بالغرام/لتر.

b سمك طبقة المحلول العالق الماص للإشعاع .

d الوسط الحسابي لقطر جسيمات العالق.

K و  $\alpha$  ثابتان يعتمدان على طبيعة العالق وطريقة القياس.

$\lambda$  الطول الموجي للإشعاع الساقط (الاولي).

وعند ثبات كل من قيم  $\lambda, K, \alpha, d$  تصبح المعادلة اعلاه على النحو الاتي :-

$$S = \log \frac{I_0}{I_t} = Kbc$$

حيث S يمثل التعكير Turbidity

K يسمى بمعامل التعكيرية المولية Molar Turbidity Coefficient يلاحظ ان هذه المعادلة مشابهة لقانون بيير - لامبرت في التحليل الإمتصاصي .

ويتم الحصول على العلاقة بين  $\log (I_0/I_t)$  والتركيز مع نماذج قياسية ، ثم يستخدم منحنى المعايرة لتعيين تراكيز النماذج المجهولة.

س/ماهي الشروط الواجب توفرها لتطبيق معادلة قياسات التعكيرية بصورة دقيقة؟

ج/ يتطلب ان تكون المحاليل المدروسة **مخففة** وذلك بسبب انه عندما يزداد التركيز C تزداد الاستطارة الاشعاع فتصل كميات كبيرة منه الى المكشاف مسببة تسجيل قيم غير دقيقة S, ومن جهة اخرى فان المحاليل التي يكون تخفيفها عالياً جداً تسبب هي الأخرى

خطا في قياس التعكيرية **S** بسبب تقارب قيمتي **I<sub>t</sub> , I<sub>0</sub>** مما يصعب على المكشاف التمييز بينهما بدقة .

### النواحي العملية

عند تحليل بواسطة تقنيتي الاستطارة والتعكير ينبغي مراعاة مايلى للحصول على قياسات موثوقة :-

- 1- ان تكون دقائق العالق او المستحلب ذات قابلية ذوبان قليلة او مهملة نسبياً في الماء .
- 2- يجب ان يكون العالق مخفف لا يتجاوز تركيزه (100mg/L) ضمانا للحفاظ على بقاء دقائق المادة العالقة مدة من الزمن كافية لأجراء الفحص .
- 3- ان جزء الاشعاع المستطار عند اية زاوية يعتمد على حجم وشكل الدقائق المسؤولة عن عملية الاستطارة ، لذلك

ينبغي ان تؤخذ بنظر الاعتبار العوامل التالية التي تتوقف قيمته عليها:-

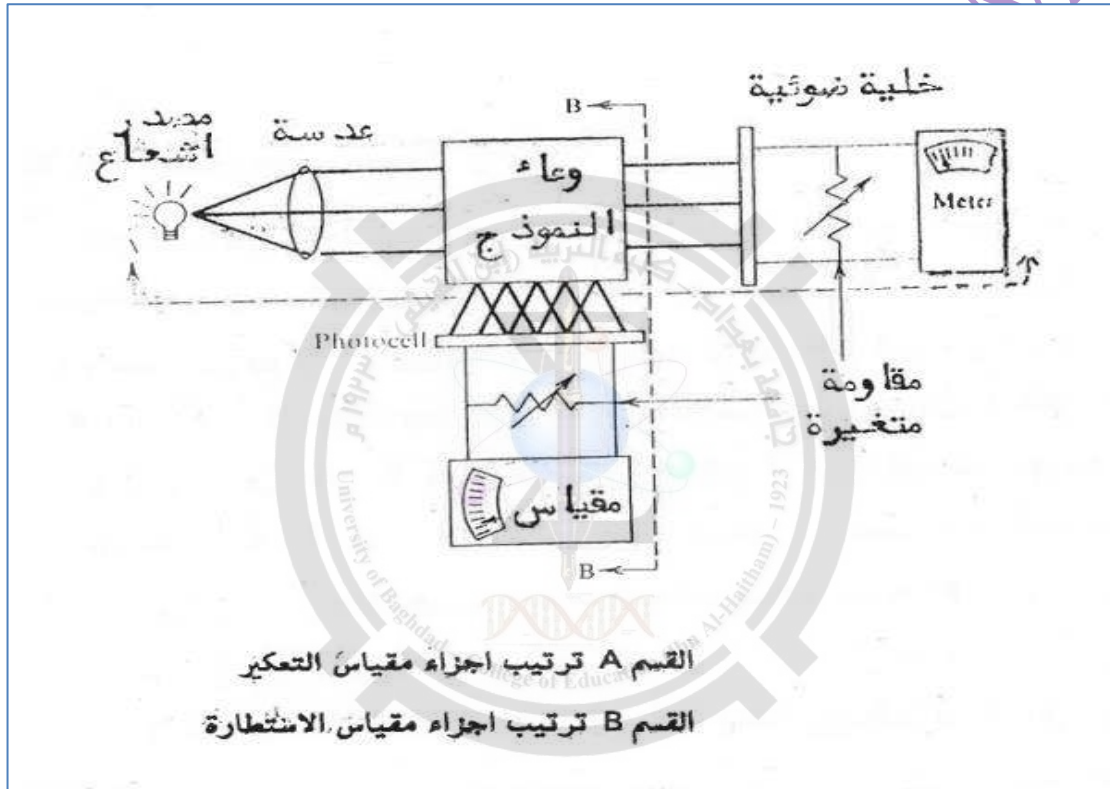
- أ- تركيز الايونات او الكواشف .
- ب- سرعة وطريقة المزج ،
- ت- زمن بقاء المحلول قبل القراءة ،
- ث- وجود الكتروليت خارجي ،
- ج- درجة الحرارة ،
- ح- الدالة الحامضية والقوة الايونية.
- خ- المواد المضافة للحفاظ على غروية المحلول) .

4- ان تكون دقائق العالق لا بلورية (Amorphous) وذلك لأن الدقائق البلورية تترسب بسرعة ، كما ويجب ان تكون العوالق ثابتة خلال فترة القياس ومستقرة بمرور الزمن دون ترسيب . إن ذلك يتطلب إضافة مايسمى **(بالمحلول المعدل)**: وهو عبارة عن مواد شبه غروية واقية (الجلاتين او خليط من الكحول والكليسرين) إضافة الى مزيج مشبغر مكون من كلوريد الصوديوم وحامض الهيدروكلوريك ( تضاف الى العوالق لأبقائها ثابتة ومستقرة خلال فترة القياس).

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 معينة مثلاً 45°, 60°, 90°, 135° . في حين الأوعية الاسطوانية سوف يعمل سطحها المحدب كعدسة لتفريق الاشعاع الساقط وبذلك تصبح زوايا الاستطارة غير ثابتة ومعتمدة على معاملات الانكسار للدقائق والوسط مم يؤدي الى خطأ في القياس .

اجهزة قياس التعكيرية

يمكن استخدام اي جهاز لقياس الامتصاص لقياس التعكيرية مثل المطياف اللونية كأتابيب نسلر او المقارن ديوبسك , ولكن مقياس التعكيرية لا يتضمن موحد لون اذ وجوده غير ضروري ويستعاض عنه بمرشح ملائم وعادة نختار المرشحات التي تمرر الموجة الزرقاء او القريبة من مافوق البنفسجية وذلك لغرض الحصول على حساسية عالية هذا في حالة الجسيمات العالقة والوسط عديمي اللون . ام اذا كان المحلول ملون فبتم اختيار الموجة الملائمة بأسلوب (الخطأ والصواب) .





(النظام البصري)(Turbidimeter)

مقياس الاستطارة

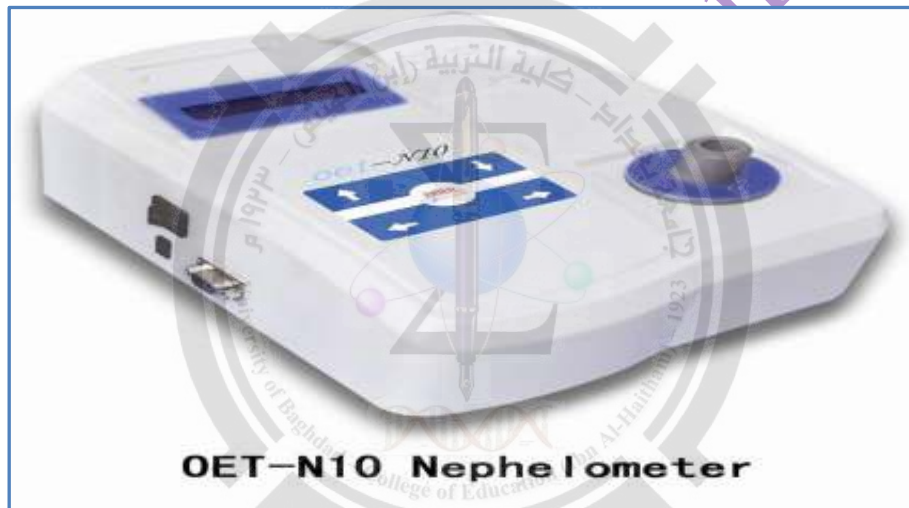


تتميز بالدقة والحساسية , ويختلف عن مقياس التعكيرية في ان مكشافه عادة يكون متعامدا بزاوية (90<sup>0</sup>) مع الاشعاع الساقط , اما المتطلبات الاخرى فهي نفسها في مقياس التعكيرية.

س/تستخدم في مقاييس التعكير والاستطارة اوعية نماذج تظلى جدرانها باللون الاسود تماما (بأستثناء المساحات التي تنفذ من خلالها الاشعة)؟

ج/ وذلك لازالة الاشعاعات المنعكسة غير مطلوبة من الوصول الى المكشاف .

ان النسبة  $I_t/I_0$  المقاسة في اجهزة قياس التعكير تنخفض مع زيادة عدد الدقائق الضرورية او العالقة (التركيز) , بينما تزداد النسبة  $I_r/I_0$  المقاسة في اجهزة قياس الاستطارة مع زيادة التركيز .



## تطبيقات طرائق قياسات الاستطارة والتعكيرية

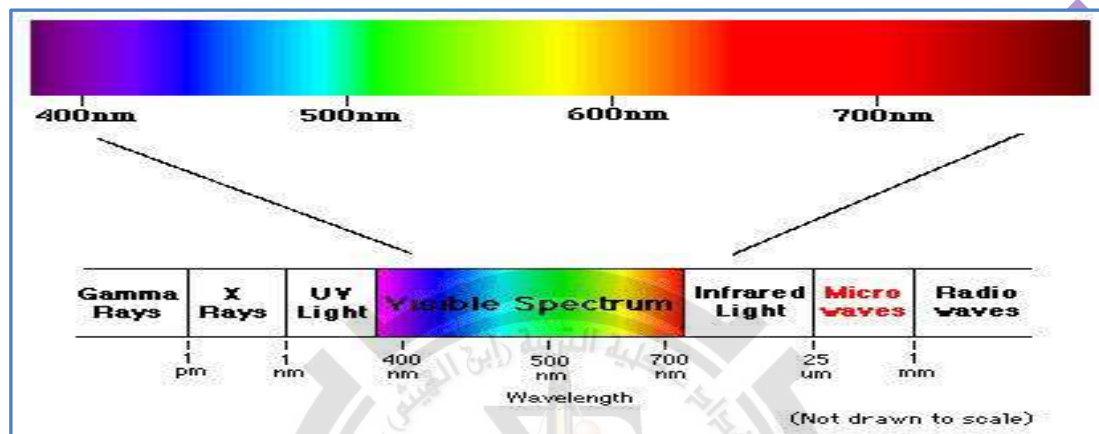
- 1- معرفة نقاوة الماء وذلك بتعين كمية الكلوريد (على هيئة كلوريد الفضة)، والكبريتات (على هيئة كبريتات الباريوم) .
- 2- قياس تركيز عدد كبير من الايونات في المحاليل وذلك باستخدام الكاشف المرسب المناسب وإختيار الظروف العملية التي تجعل الطور الصلب عالقا غروياً مستقراً ، كما في الكشف عن الفوسفور (بشكل فوسفات) بحدود جزء واحد من 300 مليون جزء من الماء بترسيبه مع مولبيدات الستركنين، والكشف عن جزء من الأمونيا في 160 مليون جزء من الماء بواسطة كلوريد الزئبقيك (محلول نسلر).
- 3- استخدام قياسات التعكيرية في تعيين نقطة النهاية في بعض تسحيحات الترسيب وفيها يتم رسم التعكيرية (S) مقابل حجم الساحوح المضاف . وتزداد قيم (S) بإزدياد تكون الراسب ، حيث يمكن حساب حجم الساحوح المكافئ للوصول الى نقطة التكافؤ من التغير المحسوس فس شكل المنحني.
- 4- تعيين نقاوة الهواء .
- 5- تعيين الاوزان الجزئية في البوليمرات .
- 6- تقدير قطر الدقائق للعوالق .

## الفصل السابع

### مطيافية امتصاص ماتحت الحمراء

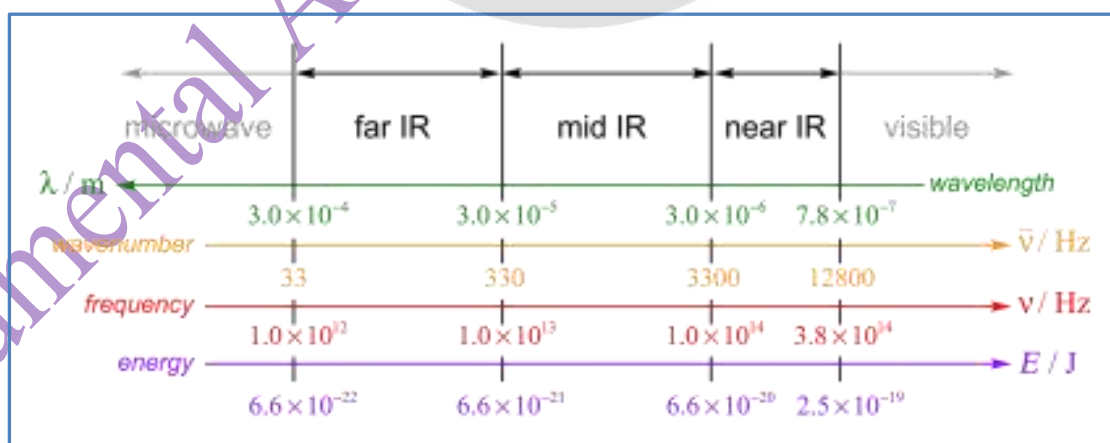
### Infrared Absorption Spectroscopy

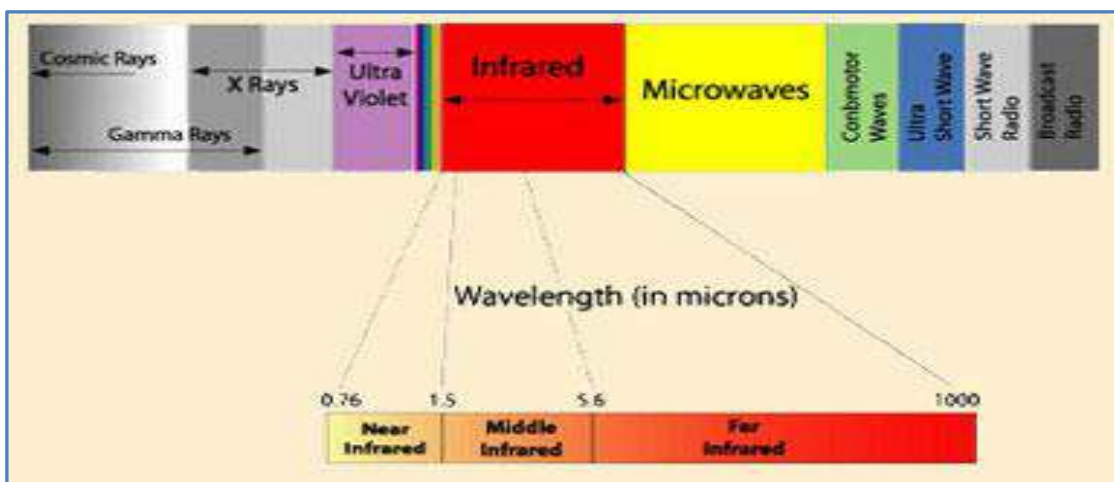
الأشعة تحت الحمراء infrared rays هي المنطقة التي تقع بين الجزء المرئي والجزء المايكروني للطيف الكهرومغناطيسي .



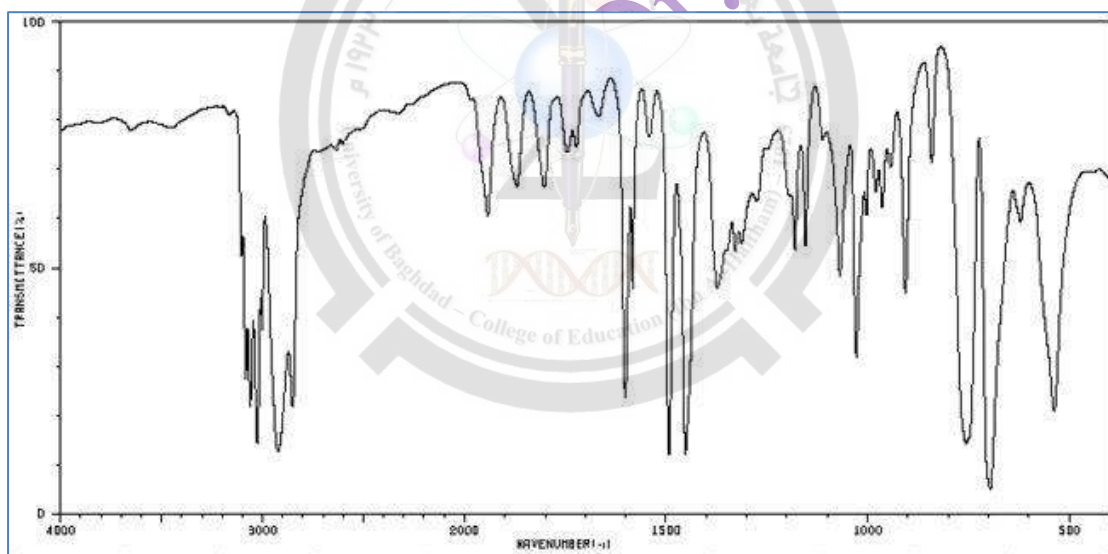
وتمتاز هذه المنطقة بمايلي:

1. هي منطقة واسعة من الطيف الكهرومغناطيسي.
2. تتضمن اشعاعات تتراوح اطوالها الموجية بين (1000um-0.78um) او بدلالة اعدادها الموجية ( $10-12800\text{cm}^{-1}$ ).
3. ولسعة منطقة ماتحت الحمراء تصنف اشعاعاتها الى :-  
منطقة ما تحت الحمراء القريبة والوسطية والبعيدة.





4. تعتمد معظم التطبيقات العملية على المنطقة الوسطية.
5. تحدث فيها إنتقالات طاقةية إهتزازية ودورانية ولاتحدث فيها إنتقالات الكترونية.
6. تستخدم في التحليل الكمي والنوعي للمركبات.
7. يمثل طيف الإمتصاص لها العلاقة بين % للنفاذية مقابل العدد الموجي.



شكل يوضح طيف إمتصاص ماتحت الحمراء ل (Polystyrene)

مناطق الأشعة ماتحت الحمراء

لسعة منطقة ماتحت الحمراء تصنف اشعاتها الى ثلاث مناطق هي :

### 1. ماتحت الحمراء القريبة Near infrared

وهذه الأشعة هي الأقرب إلى الأشعة المرئية وبالتحديد الطيف الأحمر في النطاق المرئي وتعمل هذه الأشعة في المدى التالي:

$$0.75 - 2.5 \mu\text{m} \quad \text{or} \quad 12800 - 4000 \text{ cm}^{-1}$$

## 2. الأشعة تحت الحمراء الوسطى Mid infrared

وهذه الأشعة تقع بين الأشعة تحت الحمراء القريبة والأشعة تحت الحمراء البعيدة وتعمل في المدى التالي:

$$2.50 - 50.00 \mu\text{m} \quad \text{or} \quad 4000 - 200 \text{ cm}^{-1}$$

## 3. الأشعة تحت الحمراء البعيدة Far infrared

وهذه الأشعة هي الأبعد من الأشعة المرئية ولكنها الأقرب إلى أشعة المايكروويف وتعمل في المدى التالي:

$$50 - 1000 \mu\text{m} \quad \text{or} \quad 200 - 10 \text{ cm}^{-1}$$

**ملاحظة:** إن المنطقة الأكثر استخداماً بين هذه المناطق الثلاث والمفيدة في تطبيقات الأشعة ماتحت الحمراء تبدأ من المنطقة الوسطية وجزء من المنطقة البعيدة التي تتراوح أطوالها الموجية  $2.5-15 \mu\text{m}$  أو بدلالة العدد الموجي  $4000-667 \text{ cm}^{-1}$ .

**س/** يتم دراسة مطيافية منطقة ماتحت الحمراء كوحدة مستقلة من حيث الأسس النظرية والعملية؟

**ج/** وذلك لأن دراسة إمتصاص إشعاعات ماتحت الحمراء تخضع إلى أسس فيزيائية تختلف تماماً عن تلك التي تعود إلى إمتصاص إشعاعات مافوق البنفسجية والمرئية ولعدم توفر مطياف موحد يغطي قياسات المناطق الثلاث مافوق البنفسجية والمرئية وماتحت الحمراء.

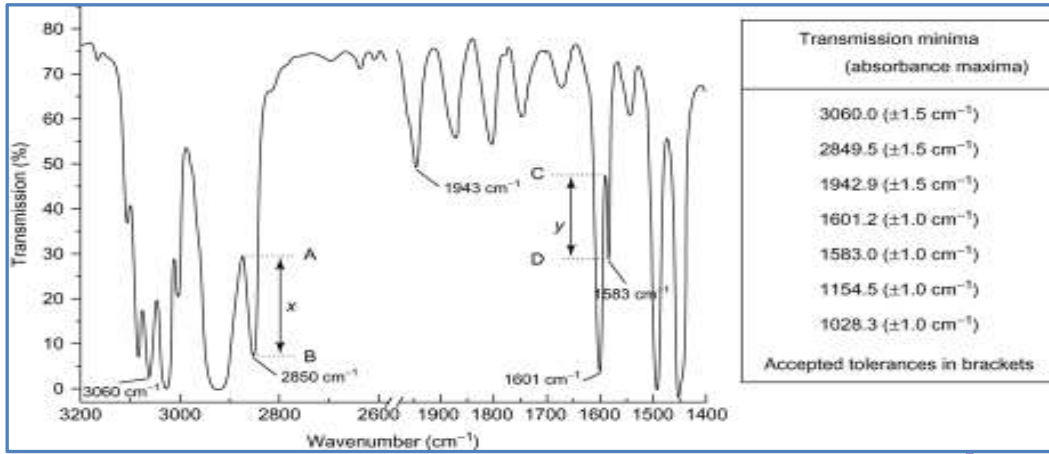
النواحي النظرية

## رسم أطياف ماتحت الحمراء IR Spectral Plots

تكون حصيلة فحص نموذج في مطياف ماتحت الحمراء في العادة الحصول على رسم

يسمى طيف الإمتصاص في منطقة ماتحت الحمراء **IR Absorption Spectrum**.

طيف إمتصاص ماتحت الحمراء **IR Absorption Spectrum** :- هو رسم للعلاقة بين النسبة المئوية للنفاذية ( المحور الصادي) مقابل الطول الموجي او العدد الموجي (المحور السيني). وتظهر فيه قمم إمتصاص (Peaks) عليا ودنيا متعددة ، على عكس عدد القمم في أطياف إمتصاص مناطق مافوق البنفسجية والمرئية التي تكون قليلة نسبياً.



يمكن تحويل من وحدات العدد الموجي الى وحدات الطول الموجي وبالعكس بالعلاقة التالية:-

$$\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) \times \lambda(\mu\text{m}) = 10000$$

$$10000 = (\mu\text{m}) \times \text{العدد الموجي}(\text{cm}^{-1})$$

**س)** لماذا يفضل التعبير عن مواقع الامتصاص بدلالة العدد الموجي عن التعبير عنها بدلالة الطول الموجي ؟

**ج)** يعزى هذا الى التناسب المباشر بين العدد الموجي وكل من الطاقة والتردد , وكذلك الى المدى الواسع لتدرجات هذا القياس مما يتيح التمييز بين الامتصاصات بدقة اكبر مما لو استخدم مقياس الطول الموجي .

✚ اما اذا استخدم مقياس التردد كمحور سيني بدلا من العدد الموجي او الطول الموجي فهو نادر جدا ان لم يكن مستحيلا بسبب القيم الكبيرة جدا غير الملائمة لوحداته .

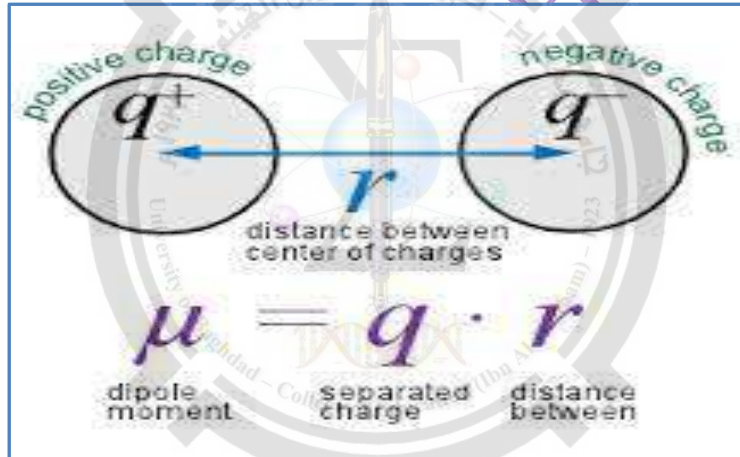
### نظرية امتصاص الأشعة تحت الحمراء:

**أشرنا سابقا** ان الانتقالات الكترونية تتطلب امتصاص طاقات ضمن منطقتي UV – Vis من الطيف الكهرومغناطيسي, في حين امتصاص الجزيئات لطاقة IR فانها تؤدي الى زيادة الطاقة الاهتزازية (**Vibration energy**) والدورانية (**Rotation Energy**) المرتبطة بالالكترونات المكونة للاواصر التساهمية للجزيئات (او يطلق عليها بالانتقالات **transitions** الاهتزازية والدورانية وهذه تتطلب طاقة اقل مما تتطلبها الانتقالات الالكترونية .

ولكي تمتص الجزيئة طاقة اشعاع ماتحت الحمراء يجب ان تعاني الجزيئة تغير في قيمة عزم ثنائي القطب (**dipole moment**) كنتيجة للحركات الاهتزازية والدورانية مما يتولد عنه مجال كهربائي له تردد يضا هي تردد المجال الكهربائي لاشعاع ماتحت الحمراء المسلط وبذا يمكن ان يحصل تأثير متبادل بين المجالين مسببا تغيرا في سعة احدى

الحركات الاهتزازية والدورانية (اي يحصل امتصاص) . وتبعاً لذلك فإن غالبية الجزيئات التي تتضمن ذرات مختلفة مرتبطة بأواصر تساهمية تظهر درجات متفاوتة من الإمتصاص الإنتقائي لهذه الأشعة ، وفي اللحظة التي يحصل فيها لإمتصاص طاقي سوف تنتقل الكترونات الأصرة من مستوى إهتزازي أو دوراني واطئ الى مستوى إهتزازي أو دوراني على . وعند فقدان الطاقة ورجوع الكترونات الأصرة الى مستوى اهتزازها الأصلي يحصل إنبعث طاقة ينتج عنه إشارة كهربائية يتحسسها المكشاف وتسجل من قبل المسجل على ورق بياني تمثل صورة لطيف أشعة ماتحت الحمراء.

مثل جزيئة كلوريد الهيدروجين. حيث يلاحظ أن توزيع الشحنة حول الجزيئة يكون غير متماثل حيث أن للكور كثافة الكترونية أعلى مما للهيدروجين ، وبذا يكون له عزم ثنائي قطب ملحوظ ذي تردد منتظم وينشأ عن ذلك مجال كهربائي يكون له تأثير متبادل مع المجال الكهربائي لإشعاع ماتحت الحمراء المار مؤديا إلى حدوث إمتصاص لإشعاع ماتحت الحمراء . ويعين عزم ثنائي القطب من مقدار (الفرق في الشحنة والمسافة بين مركزي الشحنتين).



س/الجزيئات المتناظرة مثل  $O_2, H_2, Cl_2, N_2$  غير فعالة في منطقة ماتحت الحمراء ولا تمتص أشعاع ماتحت الحمراء في الظروف الاعتيادية؟

ج/ان الجزيئات المتماثلة النويات مثل  $O_2, H_2, Cl_2, N_2$  فلا يحصل لها تغير في قيمة عزم ثنائي القطب اثناء اهتزاز عناصر جزيئاتها ولذلك لا يحصل تداخل للمجال الكهربائي لإشعاع IR ومثل هذه الجزيئات لا يمكنها ان تمتص اشعاع ماتحت الحمراء في الظروف الاعتيادية (اي تعتبر غير فعالة اتجاه IR), اما عند وجود هذه الجزيئات تحت ضغوط عالية وتصادمها مع بعضها مما يتسبب في حصول تشويهاات في تناظرها وبالتالي يؤدي الى استقطابها وقابليتها على امتصاص اشعاع ماتحت الحمراء .

### الانتقالات الدورانية والانتقالات الإهتزازية – الدورانية

من المعروف ان الذرات المؤلفة للجزيئ تنتقل سوية في حركة إنتقالية مستقيمة ، كما إنها في الوقت نفسه تهتز وتدور بصورة دورية حول مركز ثقلها .ويرجع سبب الحركات

الاهتزازية و الدورانية الى وجود قوتين متضادتين هما قوة التناثر لنوى الذرات المؤلفة للاصرة ومايحيط بها من مدارات الكترونية مشبعة وقوة التآصر التساهمي الناتجة عن الكترونات التكافؤ.

الانتقالات الاهتزازية	الانتقالات الدورانية
الطاقة اللازمة لحدوث مثل هذا الانتقال اعلى,تتوفر في IR الوسطية للاطوال الموجية	الطاقة اللازمة لحدوث مثل هذا الانتقال قليلة جدا,تتوفر في IR البعيدة للاطوال الموجية
تميزاطيف امتصاص الغازات في هذه المنطقة بظهور سلسلة من الخطوط ذات المسافات المتقاربة جدا	تميزاطيف امتصاص الغازات في هذه المنطقة بظهور خطوط واضحة مميزة بين هذه المستويات الدورانية النقية بسبب كونها مستويات مكنمة.
اما في حالة المواد السائل والصلبة ونتيجة لتقيد الدوران لذلك تختفي الخطوط الاهتزازية – الدورانية المتقطعة مخلقة قمما عريضة نوعا ما في اطيف الامتصاص.	اما في حالة السوائل والمواد الصلبة فنلاحظ اتساع في عرض خطوط الامتصاص بسبب التصادم الجزيئي الداخلي والتأثيرات المتبادلة

## أنواع الاهتزازات الجزيئية Types of molecular vibrations

ليست الجزيئة مجموعة صلدة من الذرات الساكنة وإنما يمكن لهذه الذرات أن تغير مواقعها النسبية لكونها غير وثيقة الترابط بعضها ببعض وبذلك تكون لها القدرة على الإهتزاز من مواقعها . ومع إمكانية أستنتاج عدد وأنواع هذه الإهتزازات وتصنيفها في الجزيئات ثنائية أو ثلاثية الذرات وفيما اذا تؤدي هذه الإهتزازات الى إمتصاص إشعاع ال IR فإن هذا الإستنتاج يصبح صعباً ومعقداً جداً إن لم يكن مستحيلاً للجزيئات المتعددة الذرات (أكثر من ثلاث ذرات) بسبب العدد الكبير لمراكز الإهتزاز وطذلك بسبب التأثيرات المتبادلة بين هذه المراكز.

وتقع الإهتزازات ضمن صنفين أساسيين:

### 1. الاهتزاز (الامتطاطية) Stretching vibrations

وهي الإهتزازات التي تتضمن تغيراً مستمراً للمسافة الداخلية بين الذرات على طول محور التآصر بينهما، اي تزداد المسافة بين الذرات المتذبذبة أو تنقص مع بقاء الذرات على محور التآصر نفسه وبدون أن يؤثر ذلك على زاوية التآصر.

وينقسم الاهتزاز الإمتطاطي على نوعين:

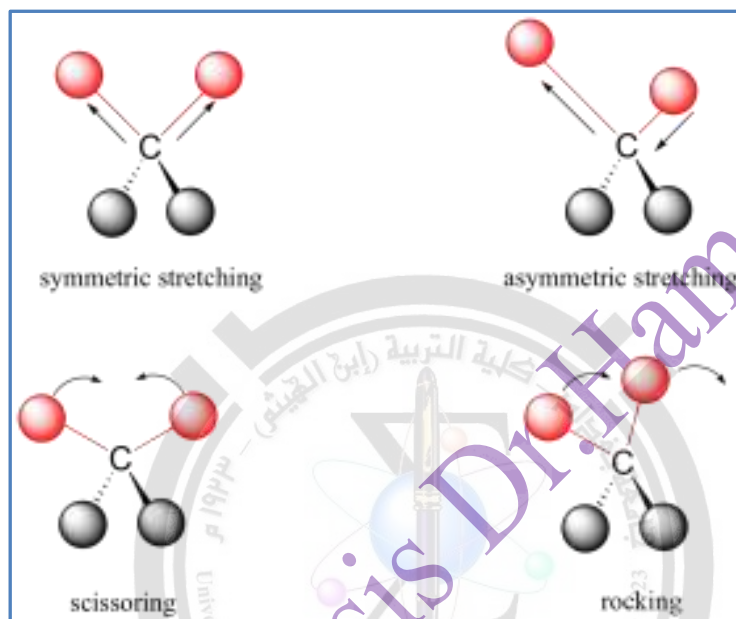
#### 1- اهتزاز أمتطاطي منفصل Isolated stretching



هذا النوع يشمل تمدد رابطة واحدة فقط ، مثل: الرابطة الفردية في جزيء حمض الهيدروكلوريك H-Cl أو الرابطة الكربونيلية C=O - في الأسيتون.

## 2- اهتزاز أمتطاطي مزدوج (مثل -CH<sub>2</sub>) **coupled stretching**

هذا النوع يشمل تمدد رابطتين أو أكثر في نفس الوقت ، مثل: تمدد الرابطتين في جزيء المثلين H-C-H حيث نجد ذرة كربون ترتبط بذرتي هيدروجين أي رابطتين.



وهنا يحدث نوعين من التمدد والانكماش الاهتزازي المزدوج:

- اهتزاز أمتطاطي مزدوج متماثل (**symmetrical stretching** (v<sub>s</sub>) وفيه يحدث تمدد أو انكماش للرابطين في نفس الوقت .
- اهتزاز أمتطاطي مزدوج غير متماثل (**Asymmetrical stretching** (v<sub>As</sub>) وفيه تتمدد احدى الروابط بينما تنكمش الأخرى في نفس اللحظة وبطريقة متزامنة كما يتضح من شكل

## 2. الاهتزازات الانحنائية **Bending vibrations** او الاهتزازات التشويهية

وتتميز بالتغير المستمر للزاوية بين أصرتين ، أي أن يتغير موقع الذرة بالنسبة الى محور التأصر .

وينقسم الاهتزاز بالانحناء الى أربعة أنواع:

(I) تقع ضمن مستوى التوازن للذرات وهي نوعين:-

### أ - حركة مقص (اهتزازات مقصية) Scissoring

حيث تتقارب وتتباعد الذرتان الغير مرتبطتان سويا بالنسبة لبعضهما بحركة تشبه حركة المقص في نفس مستوى الاتزان, يرمز لها (S).

### ب - اهتزاز التآرجحيه Rocking

حيث تتأرجح الوحدة التركيبية الى الخلف والى الأمام في نفس مستوى الاتزان, ويرمز لها (p).

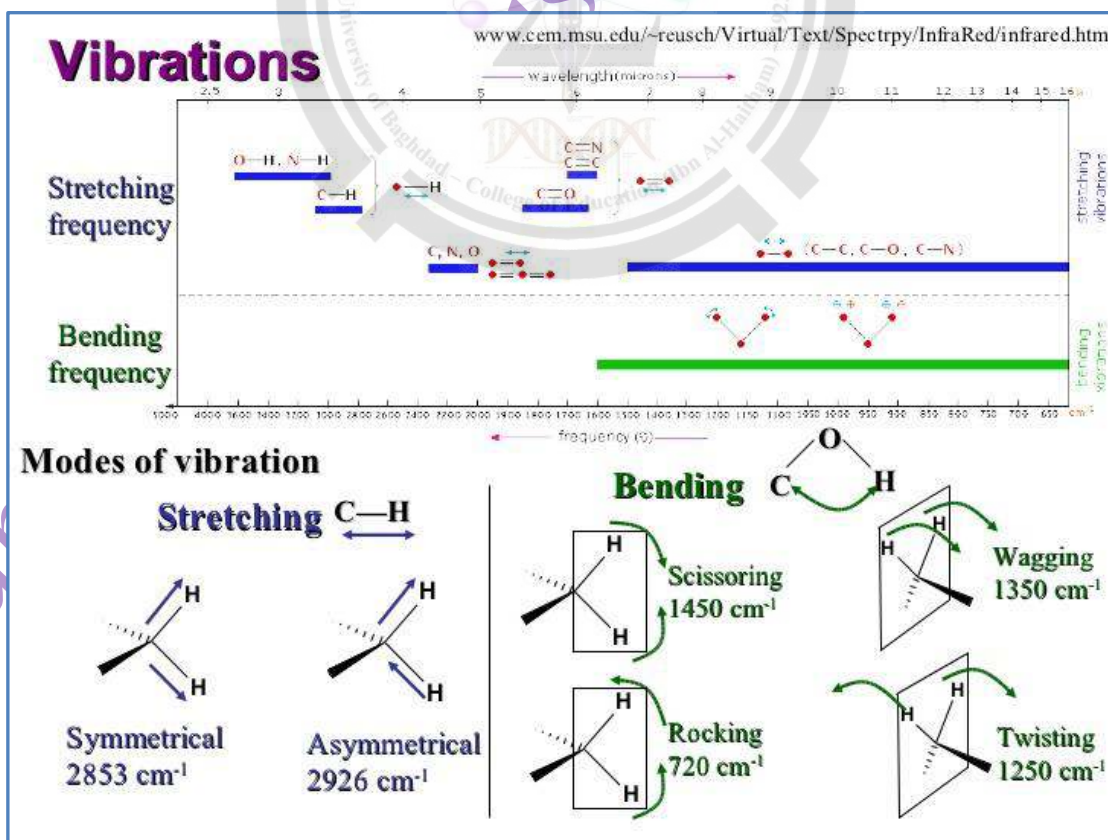
(II) تقع خارج مستوى التوازن :-

### ا - اهتزازات الارتجاجية Wagging يرمز (ω)

حيث تتأرجح الوحدة التركيبية (الغير خطية) ثلاثية الذرة الى الخلف والى الأمام خارج مستوى الاتزان المشكل من الذرة وروابطها.

### ب - اهتزازات التوائية Twisting يرمز (τ)

حيث تلف الذرات حول الرابطة بينها وبين باقى الجزيء خارج مستوى الاتزان .



### حساب طاقة الاهتزاز الامتطاطي

يمكن حساب تردد الاهتزاز الامتطاطي للاصرة بين ذرتين بصورة تقريبية من العلاقة الاتية :-

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}}$$

حيث ان:

$$V = \text{التردد (sec}^{-1}\text{)}.$$

$$\pi : \text{النسبة الثابته } 3.14.$$

$$K = \text{ثابت قوة الاصرة بوحدات (dynes/cm),}$$

$$\mu = \text{الكتلة المختزلة}$$

ويمكن حساب قيمة الكتلة المختزلة والتي تمثل المتوسط التوافقي لكتلتي الذرتين  $m_1$  و  $m_2$  المعنيتين بالاصرة كل على حدا من العلاقة الاتية :-

$$\mu = \frac{m_1 \times m_2}{m_1 + m_2}$$

حيث ان:  $m_1, m_2$  هما كتلة الذرة الاولى والثانية بالغرام.

ان التعبير عن مواقع الامتصاص في طيف IR يكون بدلالة العدد الموجي وهو الشائع لذا تصبح العلاقة اعلاه :-

$$\nu = \frac{1}{2\pi C} \sqrt{\frac{K}{\mu}}$$

حيث ان C سرعة الضوء في الفراغ  $3 \times 10^{10}$  cm/sec

نستنتج من العلاقة ان طاقة اهتزاز الاصرة تزداد بزيادة قوة الاصرة (علاقة طردية) وتقل

بزيادة الكتلة المختزلة للنظام (علاقة عكسية).

Q- ما هو العدد الموجي والطول الموجي التقريبي لقمة الامتصاص الاساسية للاهتزازات الامتطاطية لمجموعة الكربونيل (C=O) علما ان قيمة قوة الاصرة C=O يساوي  $1 \times 10^6 \text{ dyne/cm}$  تقريبا وان كتلة ذرة الكربون تساوي

$(2 \times 10^{-23}) \text{g}$  وكتلة الاوكسجين  $(2.7 \times 10^{-23}) \text{g}$  ؟

الحل:

$$\hat{\nu} = \frac{1}{2\pi C} \sqrt{\frac{K}{\mu}}$$

$$\mu = \frac{m_1 \times m_2}{m_1 + m_2}$$

$$\mu = \frac{2 \times 10^{-23} \times 2.7 \times 10^{-23}}{2 \times 10^{-23} + 2.7 \times 10^{-23}} = \frac{5.4 \times 10^{-46}}{4.7 \times 10^{-23}} = 1.149 \times 10^{-23}$$

$$\hat{\nu} = \frac{1}{2\pi C} \sqrt{\frac{K}{\mu}}$$

$$\hat{\nu} = \frac{1}{2 \times 3.14 \times 3.0 \times 10^{10}} \sqrt{\frac{1 \times 10^6}{1.149 \times 10^{-23}}}$$

$$\hat{\nu} = 1.566 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$$

$$\lambda = \frac{1}{\hat{\nu}} = \frac{1}{1.566 \times 10^3} = 6.386 \times 10^4 \text{ cm}$$

$$\lambda = 6.386 \times 10^{-4} \times 10^4 = 3.686 \mu\text{m}$$

## اجهزة القياس في منطقة ما تحت الحمراء تمت توضيحها في الفصل الرابع

### تقنيات التعامل مع الانموذج

#### 1-النماذج الغازية :

يتم الحصول على طيف IR للنموذج الغازي او بخار لسائل ذي درجة غليان واطنة يجعل النموذج يتمدد في خلية امتصاص الغاز المفرغة من الهواء. وتكون خلايا الامتصاص على شكل انبوب زجاجي اسطواني ذي نوافذ من مادة شفافة لإشعاع IR مثل اقراص NaCl, KBr, CaF<sub>2</sub>

#### 2- المحاليل والسوائل النقية

ان استخدام النماذج السائلة (المحاليل) شائع في هذه التقنية اذ يمكن التعرف على حزم الامتصاص للمذاب بشكل دقيق بعد التحكم بالتركيز وطول مسار الاشعاع وعادة يكون تركيز المذاب من نصف الى عشرة بالمائة وزنا. ولا يستعمل الماء او الكحولات كمذيب لانه يمتص الاشعة ما تحت الحمراء بشدة وكذلك يتلف الماء خلايا الانموذج لان جدران هذه الخلايا مصنوعة من هاليدات الاتربة القلوية. ويستعمل لهذا الغرض رابع كلوريد الكربون او ثاني كبريتيد الكربون او الكلوروفورم كمذيب .

#### 3- المواد الصلبة : وتوجد ثلاث طرائق لفحصها :-

طريقة عمل المسحوق او العجينة:- وذلك يتم بسحق (2-5 غم) من الانموذج بواسطة هاون مع قطرة من النوجل الذي هو زيت هايدروكاربوني ثقيل ويتم حصر العجينة بين قرصي خلية الامتصاص الاعتيادية .

طريقة قرص بروميد البوتاسيوم وتتم بسحق 1- 5مليغرام من المادة الصلبة مع كمية مناسبة من بروميد البوتاسيوم النقي جدا ومن ثم عمل قرص شفاف من العالق المتكون بعد كبسه باستخدام جهاز خاص لهذا الغرض .

طريقة الافلام الصلبة وذلك عن طريق ترسيب فلم من محلول مادة مذيبها متطاير على اقراص خلية الامتصاص ويضاف المحلول قطرة فقطرة الى القرص وتركها لتجف قبل القياس حتى يتكون فلم رقيق صلب من المادة قيد الفحص .

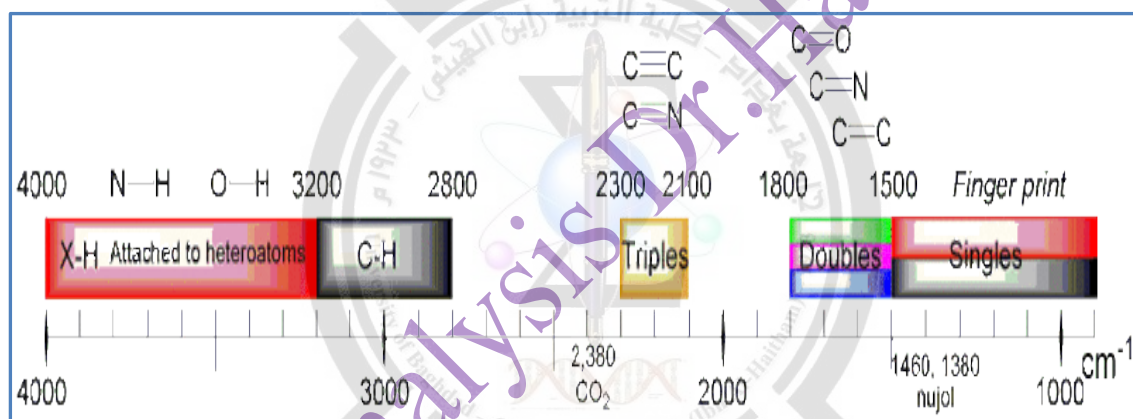
استخدامات التحليل الطيفي في منطقة ما تحت الحمراء :-

1- التحليل النوعي :- يمثل طيف امتصاص ما تحت الحمراء لمركب عضوي احد الخواص الفيزيائية المميزة لاحتوائه على قمم متعددة يمكن استخدامها لأغراض المقارنة ومن ثم الافصاح عن البنية الجزيئية للمركب. لكن من الناحية النظرية لا يوجد مركبان عضويان يمتصان الاشعة بنفس الطريقة تماما باستثناء المتشبهات البصرية (الايزومرات) لنفس المركب. وقد وجد ان هنالك ارتباط وثيق بين قمم الامتصاص الاهتزازي وتركيب المجاميع

الوظيفية المسؤولة عن هذا الامتصاص ,ومنه يمكن الاستدلال على وجود هذه المجاميع في المركب حيث ان لكل من هذه المجاميع حزم امتصاص او ترددات معينة تدل عليها ويتم تشخيص المركب العضوي بالاعتماد على منطقتين متميزتين في طيف المادة هما منطقة ترددات المجاميع ومنطقة بصمة الاصابع .

a- **منطقة المجاميع الفعالة:-** تقع عند العدد الموجي  $(1400-4000)cm^{-1}$  ويكون الامتصاص ناتجا عن مجاميع تتكون من ذرتين فقط وليس امتصاص الجزيئة ككل وهذه الاهتزازات تكون من النوع الامتطاطي وتستخدم للكشف عن هذه المجاميع ويمكن ان يتأثر موقع المجموعة الواحدة في هذه المنطقة حسب موقع المجموعة او المجاميع المجاورة لها وكذلك العوامل الفراغية .

b- **منطقة طبع الاصابع :-** تقع عند العدد الموجي  $(1500-650)cm^{-1}$  وهي اهتزازات انحنائية ويكون الامتصاص الناتج عن اهتزاز الجزيئة ككل وتستخدم هذه المنطقة لاثبات هوية الجزيئة او المركب كليا .



## 2- التحليل الكمي :-

تعتبر استخدامات ال IR مهمة بسبب انتقائية الطريقة التي تجعل اجراء الحسابات الكمية للمادة في خليط معقد دون اجراء عملية الفصل , كما في تحليل الملوثات الجوية الناتجة من العمليات الصناعية .

يهدف التحليل الكمي في منطقة ما تحت الحمراء الى ايجاد تركيز مكون واحد نقي او عدة مكونات ويمكن تطبيق قانون بيير على منطقة ما تحت الحمراء القريبة وبدون صعوبة بسبب امكانية استخدام محاليل مخففة من الانموذج وبتراكيز مختلفة لتحضير المنحني التدريجي او منحني المعايرة .

**س/**ملا اسباب التي تجعل التحليل الكمي لمطيافية ما تحت الحمراء (الوسطية والبعيدة) ليس بدقة وسهولة المنطقة المرئية او فوق البنفسجية :

**ج/**

- 1- التعقيد الكبير لاطياف ما تحت الحمراء في هذه المنطقة مما يؤدي الى صعوبة اجراء القياسات الطيفية الدقيقة التي تقود الى الانحراف عن قانون بيير.
  - 2- عدم توفر عدد من المذيبات الملائمة لعموم المنطقة مما يتحتم على استخدام خلايا ذات ممر صغير جدا وزيادة تراكيز النماذج.
  - 3- لا يمكن قياس الامتصاص A بشكل دقيق بسبب امتصاص الخلفية المتسببة من المذيب والخلية.
- وللتغلب على مشكلة عدم قياس الامتصاص بشكل دقيق (في الفقرة 3) تستخدم عدة طرائق للقياس منها:-
- A- **طريقة خط الاساس:-** وتفترض هذه الطريقة ان نفاذية المذيب ثابتة او على الاقل تتغير خطيا مع اكتاف حزمة الامتصاص.
  - B- **طريقة خلية حاضرة - خلية غائبة:-** وفيها يتم الحصول على اطياف المذيب والانموذج على التعاقب نسبة الى حزمة المرجع غير محجوبة وباستخدام نفس

## التحليل بالطرائق الكهروكيميائية

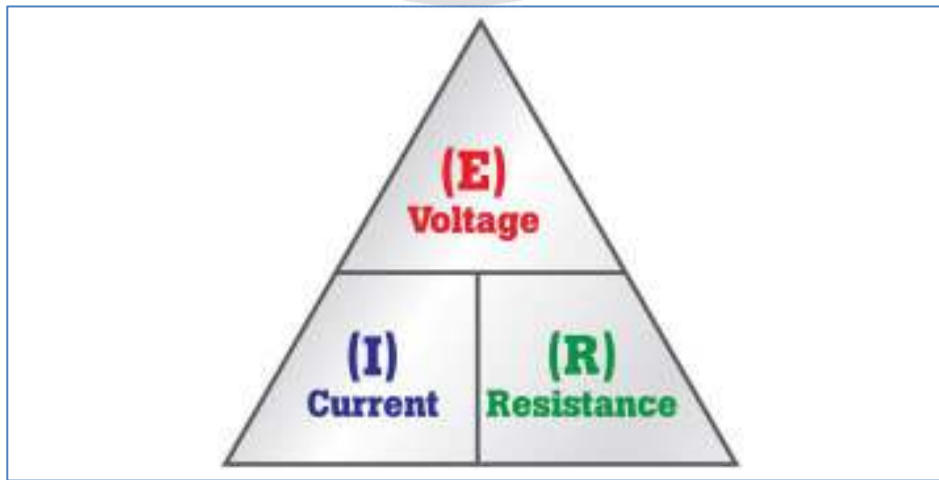
### Analysis by Electrochemical Methods

#### مدخل الى الكيمياء الكهروتحليلية

ان الكيمياء الكهروتحليلية تهتم بدراسة طرائق التحليل الكمي المستندة الى الخواص الكهربائية للمادة (**عناصر كانت أو مركبات**) عندما تكون جزءا من خلية كهروكيميائية . ويتناول موضوع الكيمياء الكهروتحليلية بصورة اساسية تحليل العناصر في محالها المائية بحساسية عالية تصل إلى وحدات (**ppm**) وفي حالات معينة إلى (**bbm**) وذلك عند مضاعفة الحساسية، كما إن الموضوع يمتد إلى مجالات أخرى تتعلق بتحليل المركبات اللاعضوية والعضوية بهدف الحصول على معلومات حول التركيب الجزيئي لها وفي الأوساط اللامائية أيضاً.

**س/ماهي المدلولات الكهربائية التي تعتمد عليها الحسابات التحليلية للطرائق التحليلية؟**

**ج/ تستند إلى المدلولات الكهربائية كالفولتية أو التيار أو المقاومة المتولدة في الخلية الكهروكيميائية تحت ظروف معينة وعلى تركيز العنصر أو المركب المعني بالتحليل الذي تتوقف عليه قيم هذه المدلولات .**



قانون اوم



وحيث إن معظم تطبيقات الطرائق الكهروتحليلية تتضمن الخلايا الكهروكيميائية ، فمن المفيد بادئ ذي بدء التطرق الى الأسس النظرية والنواحي العملية لها في هذا الفصل.

## الخلية الكهروكيميائية Electrochemical Cell

عند غمر فلز في محلول ايوناته ينشأ فرق جهد بين الفلز والمحلول بسبب ميل (نزعة) ذرات الفلز للنزول الى المحلول بشكل ايونات موجبة مخلقة الكترونياتها على سطح الفلز لإعطائه شحنة سالبة . ان مثل هذا النظام يمثل نصف الخلية (**Half Cell**) ويطلق على الفلز في محلول ايوناته بالقطب (**Electrode**) .

يمثل ( $M^0$ ) الفلز , التفاعل يمكن تمثيله على النحو الآتي :-



إن هذا التفاعل هو تفاعل أكسدة ويسمى القطب الذي حصلت عنده عملية الأكسدة بالأنود (**Anode**) . يجب ملاحظة كون التفاعل هو تفاعل عكوس إن حالة من التوازن تستتب عملياً بين مكونات النظام ( $M^0, M^{n+}, e$ ) .

ولقد وجد أن أيونات بعض الفلزات تميل لأكتساب الألكترونات مكونة ذرات الفلز في عملية معاكسة للتفاعل السابق :

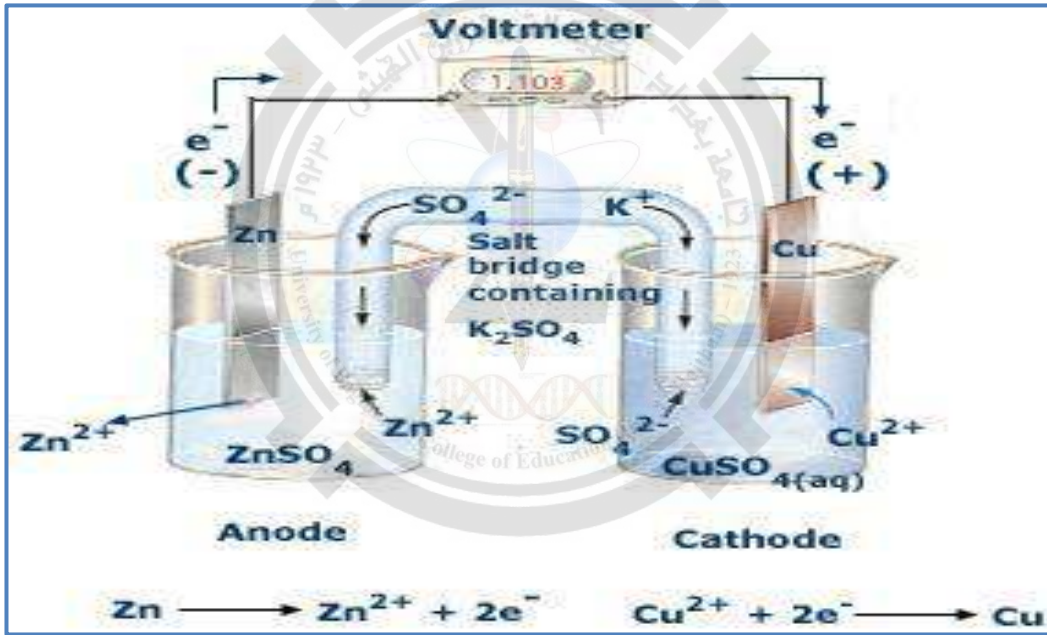


إن هذا التفاعل هو تفاعل إختزال إذ إن الأيون الفلزي ( $M^{N+}$ ) الموجود أصلاً في المحلول إكتسب الكترونات من القطب وتحول إلى ذرة متعادلة ( $M^0$ ) تترسب على القطب . ويسمى القطب الذي حصلت عنده عملية الإختزال بالكاثود (**Cathode**) .

من الضروري ملاحظة كون التفاعلين السابقين من نوع التفاعلات العكوسة وإن حالة من التوازن تستتب عملياً بين مكونات النظام الواحد الذي يمثل نصف خلية بحد ذاتها.

ليس بالإمكان قياس فرق الجهد بين الفلز ومحلولة في نصف الخلية الواحدة مباشرة، أما ربط نصفي خلية مع بعضهما خلال إتصال يسمح بهجرة الأيونات بين محلولي نصفي الخلية فيولد خلية كهروكيميائية كاملة مع نشوء فرق جهد يمكن قياسه من خلال سريان تيار كهربائي في الموصل الخارجي بين القطبين.

الشكل التالي يبين خلية نموذجية تفاعل نصفي الخلية فيها على النحو الآتي:



وإن التفاعل الكلي هو مجموع تفاعل نصفي الخلية كما في المعادلة:



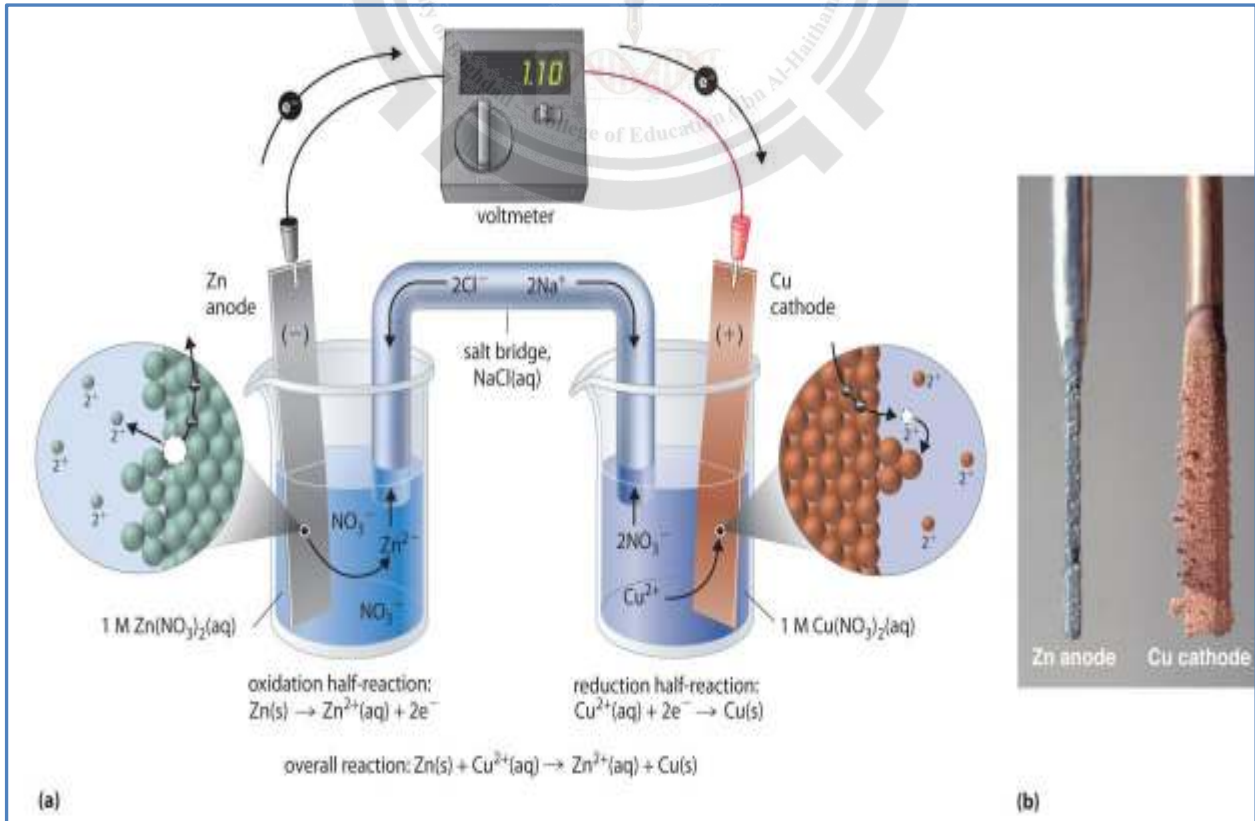
إن إكمال الدائرة وسريان التيار لا يتم في هذه الخلية إلا بوجود الموصل الخارجي بين القطبين.

**الخلايا الكهروكيميائية:** تتألف الخلايا الكهروكيميائية من نصفين (قطبين) مغمورين في محلول أيوناتهما). إن إكمال الدائرة وسريان التيار لا يتم إلا بوجود الموصل الخارجي بين القطبين.

لا يمكن قياس جهد نصف الخلية بصورة مطلقة مالم يربط الى نصف خلية آخر أي إن الجهد المقاس هو **جهد نسبي**، حيث إن ربط نصف خلية مع بعضها خلال إتصال يسمح بهجرة الأيونات من قطب إلى آخر مولداً بذلك دائرة كهربائية متكاملة يمكن من خلالها قياس فرق الجهد المتولد بواسطة جهاز فولتميتر.

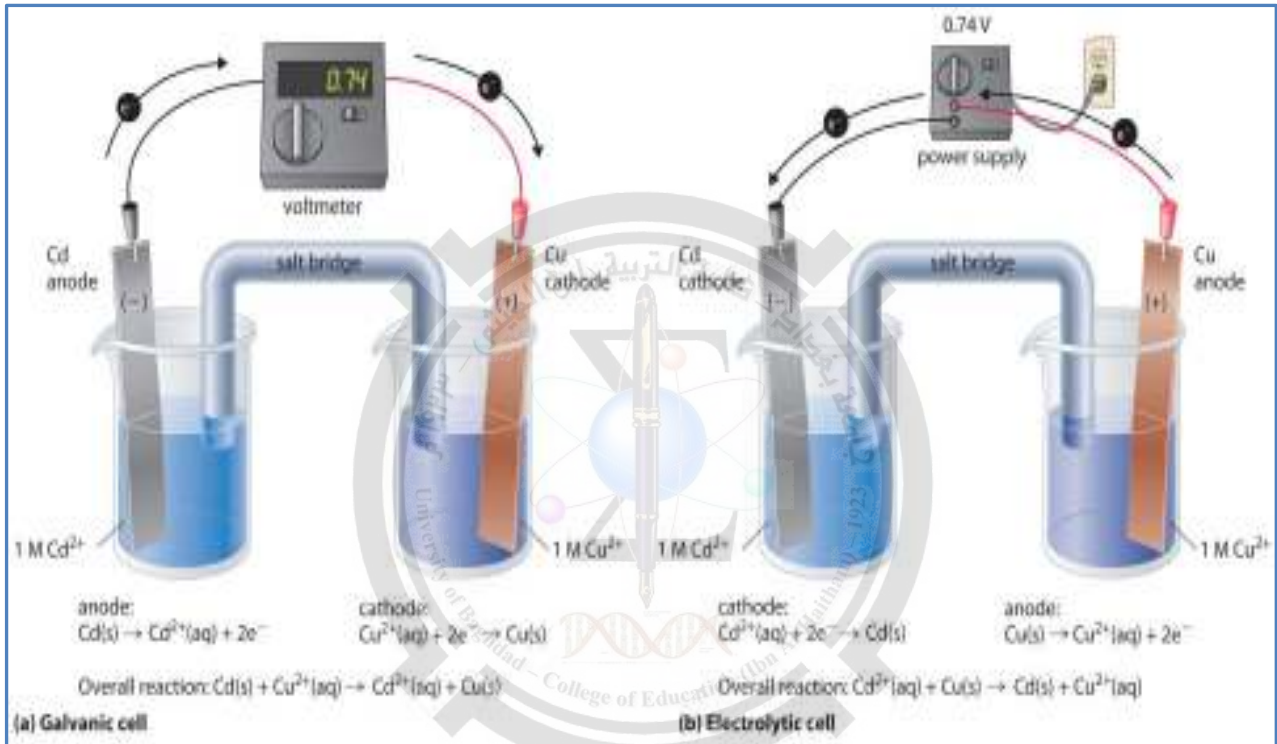
**أنواع الخلايا الكهروكيميائية:**

1. **الخلية الكلفانية Galvanic Cell:** هي تلك الخلية التي يتولد فيها تيار كهربائي نتيجة تفاعلات كيميائية عند قطبي الخلية (الكاثود والانود). مثل البطارية الجافة وبطارية السيارات وتكون هذه الخلايا ذات تفاعلات تلقائية.



2. **الخلايا الالكتروليتيّة Electrolytic Cell**: وهي تلك الخلايا التي تحدث فيها تفاعلات كيميائية عند القطبين بسبب مرور تيار كهربائي فيها من مصدر خارجي أو فولتية خارجية . وتكون تفاعلاتها لا تلقائية مثل خلية التحليل الكهربائي و خلية الطلاء الكهربائي.

⚡ ان كلا النوعين من الخلايا تحدث فيها تفاعلات (فقدان الكترونات) اكسدة و(اكتساب الكترونات) اختزال .



## ملتقيات السوائل Liquid Junctions

كما ذكرنا أنه لكي يتم إكمال الدائرة الكهربائية في الخلية يجب أن يكون هناك إتصال بين محلولي نصفي الخلية لكي يسمح بهجرة الكاتيونات والأنيونات بين المحلولين لغرض نقل الشحنة وفي نفس الوقت يمنع التفاعل المباشر بين محلولي النصفين مما يقلل من كفاءة بسبب الترسيب كما في ترسب النحاس مباشرة على الخارصين ولتولد جهد على السطح البيني بين محلولي الألكتروليتيين يسمى بجهد الملتقى (Junction potential).

ولتحقيق هجرة الأيونات دون إمتزاج المحاليل لنصفي الخلية، تستخدم عدة تقنيات منها مايسمى **الجسر الملحي**.

### جهد الملتقى Junction potential

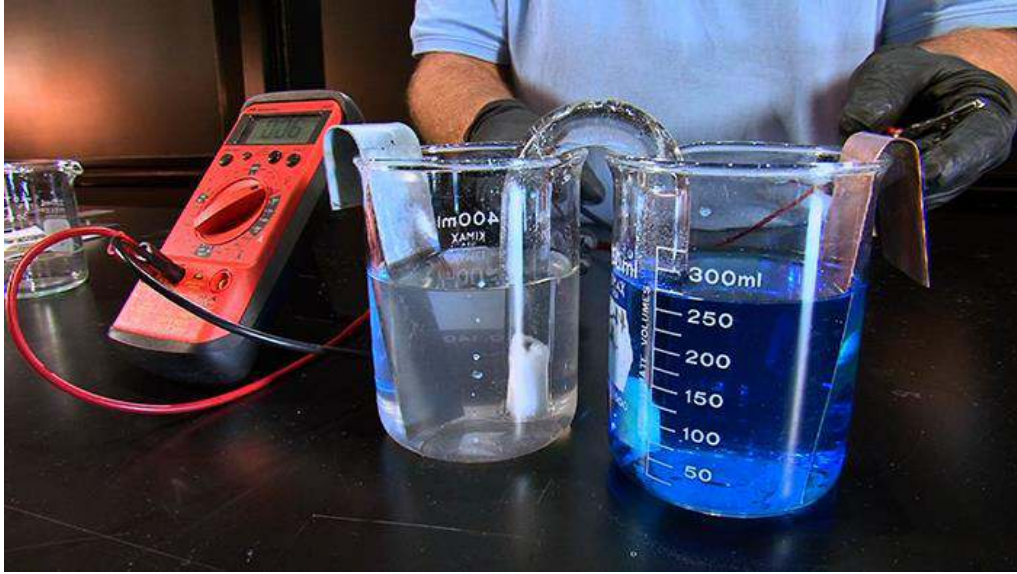
وهو ذلك الجهد الذي يتولد على السطح البيني بين محلولين الكتروليتين كما في خلية الخارصين والنحاس .

### الجسر الملحي Salt – Bridge

وهو احد انواع ملتقيات السوائل ويعمل عادة بأذابة الكتروليت مثل كلوريد البوتاسيوم في مادة هلامية الاكار الساخن (**Agar gel**) ثم صب المحلول الناتج في انبوب زجاجي على شكل حرف (**U**) يصبح بعد تبريده جسرا ملحيا يوفر اتصالا كهربائيا ثابتا ويمتاز بقوة فيزيائية جيدة .

توضع كل نهاية من نهايتي الجسر الملحي في تماس مع محلول نصف الخلية مؤدياً إلى ربط نصفي الخلية والسماح بهجرة الايونات بينهما.





**جهد ملتقى السوائل Liquid Junction Potential:** هو فرق الجهد الناشئ عند منطقة التقاء محلول الجسر الملحي مع محلول نصف الخلية.

✚ إن الجهد الناتج من إلتقاء السائل يعمل على التقليل من كفاءة الخلية وعليه يجب جعل قيمة هذا الجهد أقل مايمكن من خلال إستعمال محلول عالي التركيز من KCl والسبب في ذلك هو تساوي سرعة أنتشار أيونات  $K^+$  و  $Cl^-$  تقريباً.

✚ يمكن فصل محلولي نصف الخلية بطريقة أخرى هي إستخدام الغشاء المسامي أو القرص المسامي الذي يعمل عمل الجسر الملحي.



### س :- وظيفة الجسر الملحي؟

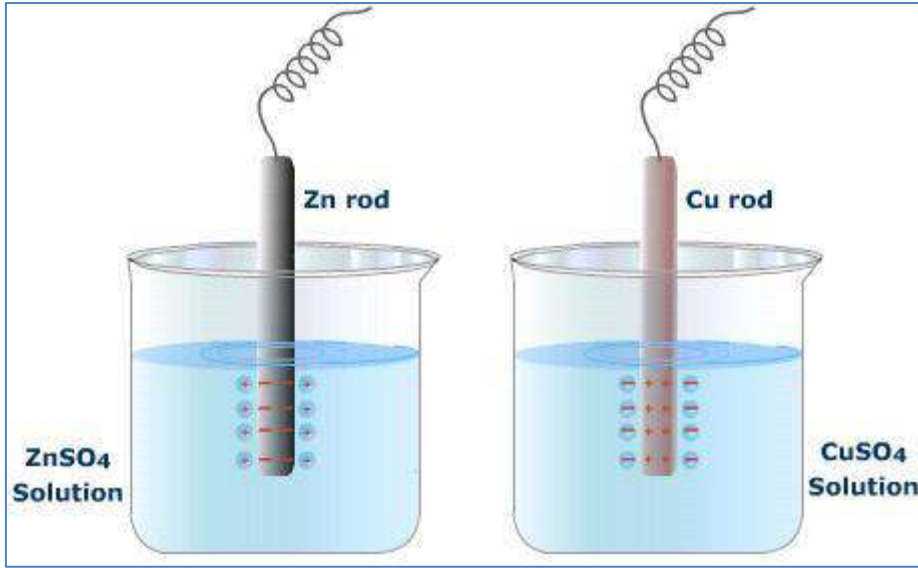
ج/ان الجسر الملحي يعتبر مخزناً لأيونات الموجبة والسالبة ووسيلة لانتقال الأيونات من أحد القطبين إلى الآخر لغرض الحفاظ على حالة التوازن الكهربائي في المحلولين والذي يعتبر شرطاً أساسياً لاستمرار سريان التيار الكهربائي . (لماذا الجسر الملحي) لاكمال الدائرة الكهربائية وللسماع بانتقال الأيونات من وإلى المحلولين.

### بعض انصاف الخلايا النموذجية

#### 1- فلز – ايون الفلز

نوع شائع من انصاف الخلايا يتألف من قطب فلزي مغمور في محلول يحتوي على احد ايوناته .

مثل :  $Pb^{0(s)} / Pb^{2+}$  حيث ان  $Pb^{0(s)}$  فلز صلب وعدد تأكسده مساو لصففر , و/ يمثل الحد الفاصل بين الفلز الصلب والمحلول الحاوي على الايونات , ان فرق الجهد الناشئ بين فلز الرصاص وايوناته هو اساس الكهربائية لنصف الخلية .



## 2- قطب خامل في اتصال مع ايونات عنصر اخر في حالات تأكسد مختلفة

مثال ذلك :-  $Pt | Fe^{3+}, Fe^{2+}$

وفيه تكون كلا هيتي العنصر المؤكسة والمختزلة للأكتروليت . ويتم استخدام قطب خامل (عادة البلاتين) ليكون بمثابة ناقل للألكترونات بين الألكتروليت والدائرة الخارجية. إن جهد نصف الخلية يعتمد على تركيز  $Fe^{3+}$  و  $Fe^{2+}$  .

## 3- غاز – ايون

مثال :- نصف الخلية الهيدروجينية  $Pt, H_2 | H^+$

وفي هذا النوع يكون المحلول مشبع عند ضغط معين بالغاز الذي يقع فوق سطح قطب من فلز خامل، إن سلك البلاتين خامل ولذا لا يتفاعل مع غاز  $H_2$  أو مع الأيونات ولكنه مع ذلك يوفر الوسيلة لنقل أو استقبال الألكترونات من النظام والجهد الناشئ في هذا النوع هو بين أيونات  $H^+$  وغاز  $H_2$  .

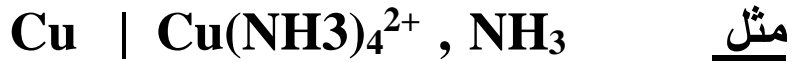
## 4 – فلز مغطى بطبقة صلبة من ملحه غير ذائب في ايوناته السالبة

مثال ذلك :- نصف خلية -  $Ag | AgCl, Cl^-$



5- ملغم – ايون

وفيها يتم ملغمة فلز فعال بحيث يتم تقليل التفاعل الكيميائي المباشر مع المذيب الى أدنى حد.

6- فلز – ايون معقد

وفيه تضاف زيادة من العامل المعقد للتأكد من تكون المعقد المستقر .

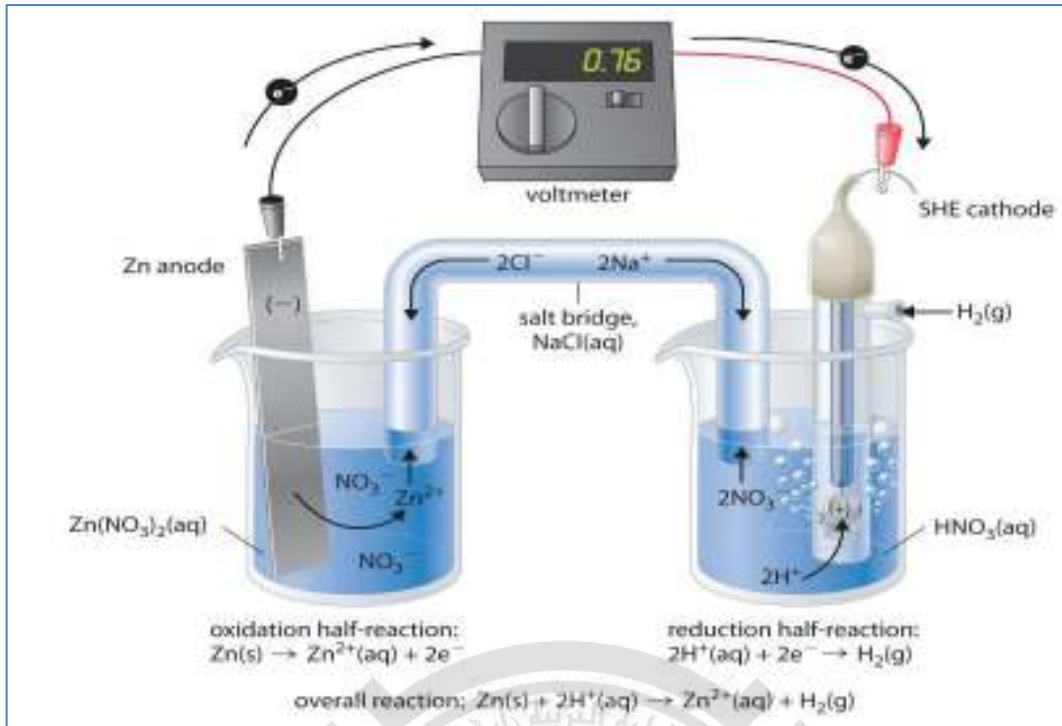
قياس الجهود النسبية لانصاف الخلايا (قياس جهود الاقطاب)

**س/** لا يمكن قياس الجهد المطلق لنصف الخلية بذاتها (أي للقطب المنفرد)؟

**ج/** لأن جهاز قياس الفولتية (الجهد) يقيس فرق الجهد وليس الجهد. ولذلك يربط القطب الى قطب آخر (نصف خلية) ذو جهد معلوم وثابت يسمى بالقطب القاسي أو المرجعي لكي يقاس جهد القطب المطلوب نسبة اليه.

أعتبر قطب الهيدروجين القياسي (**S.H.E**) المرجع العالمي لحساب جهود انصاف الخلايا النسبية ، حيث يمثل نصف خلية يربط الى نصف الخلية الآخر الحاوي على القطب المراد قياس جهده.

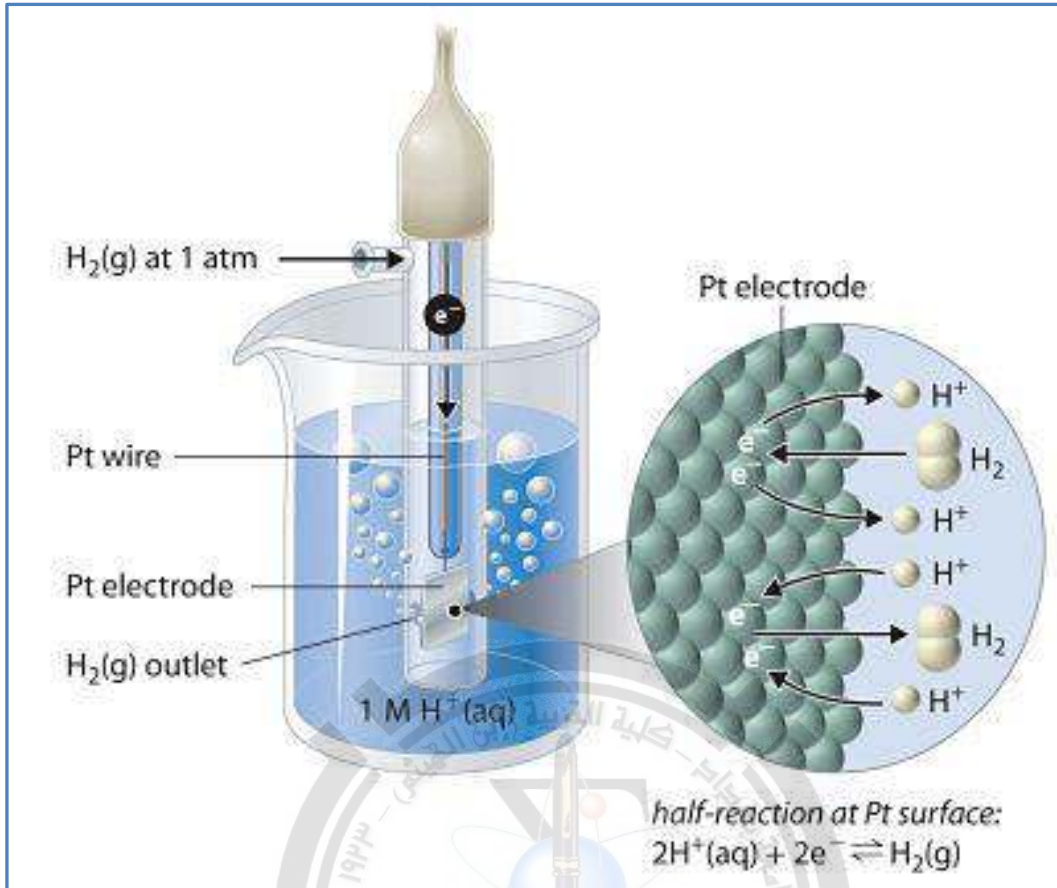
وأعتبر أن جهد قطب الهيدروجين القياسي (فرق الجهد بين الهيدروجين وايون الهيدروجين في القطب تحت ظروف قياسية هو الصفر على نحو افتراضي . وعليه فإن جهود الأقطاب المقاسة نسبة اليه تعتبر جهود قياسية يرمز لها بالرمز  $E^\circ$  وتسمى الجهود القياسية للأقطاب . وقد رتبت هذه الجهود في جداول خاصة تسمى جداول الجهود أو سلسلة للفعالية.



**على سبيل المثال:** إذا كان الجهد الكلي المتولد من ربط نصف خلية الهيدروجين مع نصف خلية خارصين في محلول أيوناته يساوي (+0.76V) تحت ظروف قياسية فإن جهد نصف خلية خارصين سيكون (-0.76V) لأن جهد (S.H.E) يساوي صفراً.

**س/م** يتألف قطب الهيدروجين القياسي؟

**ج/** يتألف قطب الهيدروجين القياسي (S.H.E) من رقيقة من البلاتين المطلي بمسحوق البلاتين الأسود لزيادة المساحة السطحية التي يحصل عليها تفاعل نصف الخلية ويضخ على هذا السطح تيار من غاز الهيدروجين تحت ضغط (1 atm) بصورة ثابتة ومستمرة ويغمر في محلول يحتوي على أيونات الهيدروجين وبتركيز (1M). إن جهد هذا القطب يساوي صفر ويمكن أن يعمل ككاثود أو أنود اعتماداً على نصف الخلية الذي يربط اليه.



وباستخدام انصاف خلايا ذات جهود معلومة يمكن تعيين الجهود النسبية لانصاف خلايا اخرى بعد قياس فرق الجهد الكلي المتولد بين نصفي الخلية .

**على سبيل المثال:** إذا كان فرق الجهد المتولد بين نصفي الخليتين التاليتين هو (+1.10V) ومن معرفتنا لجهود نصف خلية خارصين في محلول أيوناته والذي يساوي (-0.76V) نستنتج أن نصف خلية النحاس سيكون (+0.34).



أصطلاحات الإشارات والتمثيل التقليدي للخلايا:

بحسب توصيات الإتحاد الدولي للكيمياء الصرفة والتطبيقية - IUPAC

International Union of Pure and Applied Chemistry ...

1. تكتب جميع تفاعلات أنصاف الخلايا كتفاعلات إختزال ، مثل تفاعلات نصفية الخلية السابقتين وعلى النحو الآتي:



2. تظهر العناصر التي لها قوة إختزال أعظم من الهيدروجين (ميل كبير للتأكسد) جهوداً سالبة، والعناصر التي لها قوة إختزال أقل من الهيدروجين (ميل كبير للإختزال) جهوداً موجبة .

مثلاً:

$$\text{Zn}_{(s)} / \text{Zn}^{2+} = -0.76V$$

$$\text{Cu}_{(s)} / \text{Cu}^{2+} = +0.34$$

3. جهد القطب القياسي ( $E^{\circ}$ ) : هو جهد القطب المقاس نسبة الى قطب الهيدروجين القياسي (S.H.E) عندما تكون جميع الاصناف المشتركة فيه في حالاتها القياسية وكما يلي:

(a) الحالة القياسية لأيون ما في محلول هي عندما تكون فعاليته مساوية واحد . ويمكن إعتبار الفعالية مساوية للتركيز المولاري الواحد خصوصاً في المحاليل المخففة. وعليه فالحالة القياسية لأيون ما هي عندما تكون درجة تركيزه المولاري مساوية ل (1M).

(b) الحالة القياسية للغاز هي عندما يكون ضغه الجزيئي ضغطاً جويّاً واحداً (1atm).

(c) الحالة القياسية للفلز في صورته الصفرية (الحرّة).

ولتبسيط وصف الخلايا نتبع مايلي:

i. إن لجهد القطب والشحنة التي عليه (+أو-) والقوة الدافعة لنصف التفاعل القيمة العددية نفسها والإشارة نفسها.

**ii.** يعبر عن الخلية كتابة كالاتي:

يوضع الأنود والمعلومات المتعلقة بالمحلول المغمور فيه على اليسار ويرمز لجهده ب ( $E_L$ ) ويوضع الكاثود والمعلومات المتعلقة بالمحلول المغمور فيه على اليمين ويرمز لجهده ب ( $E_R$ ). ويعبر عن الجسر الملحي بخطين متوازيين (||). ويوضع بين القطب ومحلوله خط واحد (|).

مثال: خلية الخارصين والنحاس:



$$E_L$$

$$E_R$$

**iii.** إن جهد الخلية الكلي (القوة الدافعة الكهربائية) (e.m.f) هي محصلة الفرق الجبري بين جهدي القطبين وتؤخذ دائماً بالاتجاه:

$$E_{Cell} = E_R - E_L$$

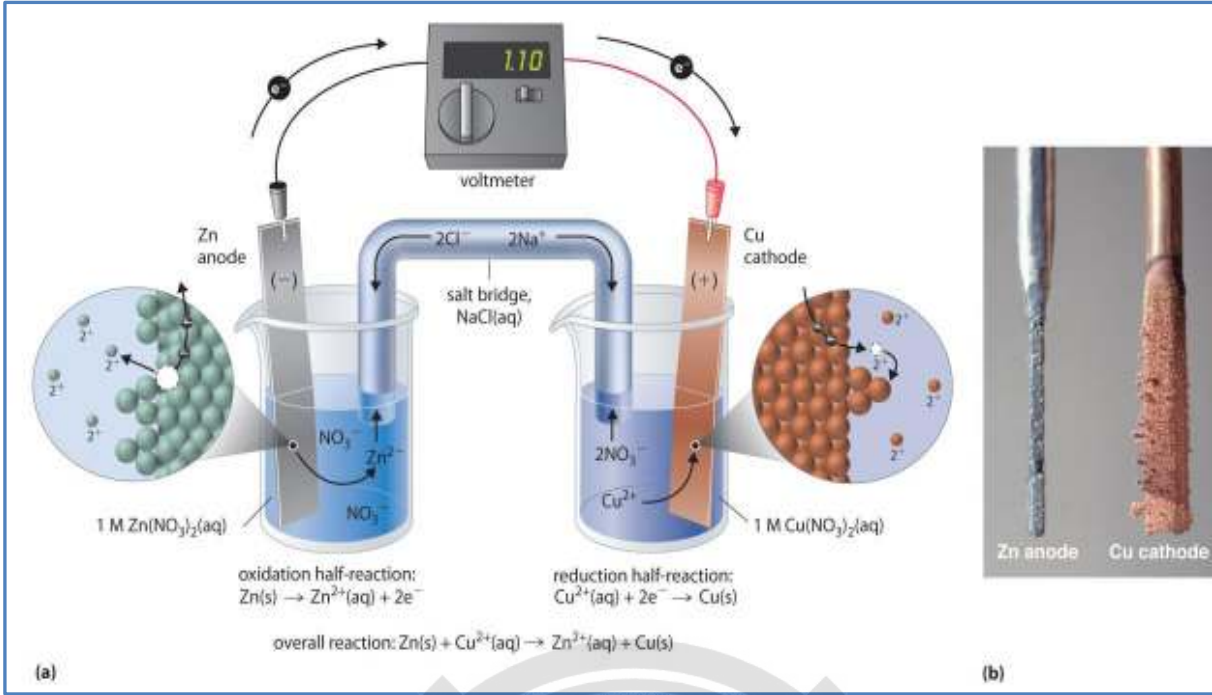
إن تفاعل الخلية الكلي لا يمكن أن يولد أو يستهلك الإلكترونات بل يمكن نقلها فقط ، وعليه فإن تفاعل نصفي الخلية يجب أن يكونا متساويين بعدد الإلكترونات (n) وإن لم يكونا متساويين يجب ضرب أحد التفاعلين أو كليهما بعامل مناسب لحذف الألكترونات.

**iv.** تشير قيمة الفولتية الموجبة لخلية مثل خلية الرصاص والنحاس على ان جريان الالكترونات في الدائرة الخارجية هو من اليسار الى اليمين . وإن للقطب الأيمن (الكاثود) جهد أكثر موجبية من الأنود وتحدث عليه (عملية إختزال). القطب الأيسر (الآنود) جهد أقل موجبية من الكاثود وتحدث عليه (عملية أكسدة) عند تشغيل الخلية تلقائياً.



$$E_L$$

$$E_R$$



## معادلة نيرنست The Nernst Equation

وجد عمليا ان هناك متغيرات معينة تؤثر في قيمة جهد نصف الخلية , وهذه المتغيرات تتضمن:

1. درجة الحرارة .
2. تركيز الايونات في المحلول .
3. عدد الالكترونات المنتقلة .

وقد تم التعبير عن العلاقة بين جهد نصف الخلية (القطب) والمتغيرات المذكورة اعلاه بصيغة رياضية سميت بمعادلة نيرنست (**Nernst equation**) .

معادلة نيرنست لنصف خلية من فلز في تماس مع محلول ايوناته هو :-



$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Products]}{[Reactants]}$$

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

حيث ان :-

$E$  = جهد نصف الخلية (القطب) أو (قوة دافعة كهربائية) بالفولت.

$E^{\circ}$  = جهد نصف الخلية القياسي تحت الظروف القياسية (مقاسة ضد قطب الهيدروجين القياسي) بالفولت.

$R$  = ثابت الغاز (  $8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mole}^{-1}$  )

$T$  = درجة الحرارة المطلقة (K)

$n$  = عدد الالكترونات المنتقلة خلال التفاعل (ويساوي أيضاً التغير في عدد تأكسد العنصر).

$F$  = عدد فراادي =  $9648533289 \text{ C mol}^{-1} \sim 69500$

$[\ ]$  = التراكيز المولارية.

وعند إدخال قيم  $R$  و  $T$  عند  $(25^{\circ}\text{C})$  و  $F$  و تحويل  $\ln$  الى  $\log$  تصبح المعادلة الى :

$$E = E^{\circ} - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[Products]}{[Reactants]}$$

وبدلالة صورتى التأكسد والإختزال يمكن إعادة كتابة المعادلة على النحو الآتي:

$$E = E^{\circ} - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[M^{\circ}]}{[M^{n+}]}$$

وعلى ذلك فإن جهد القطب يعتمد على النسبة بين درجة تركيز الصورة المختزلة  $[M^0]$  والصورة المؤكسدة  $[M^{n+}]$  في نصف التفاعل . إن لهذه العلاقة أهمية كبيرة بسبب كونها أساساً لتقنيات تحليلية عديدة.

مثال:- احسب جهد قطب البلاتين المغمور في محلول يحتوي على القصدير الرباعي بتركيز  $(0.10)M$  وعلى القصدير الثنائي بتركيز  $(0.01)M$  مع العلم ان قيمة  $E^0$  لاختزال القصدير الرباعي الى الثنائي تساوي  $(+0.15V)$ ؟

$$\text{Sn}^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$$

$$E = E^{\circ} - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Sn}^{4+}]}$$

$$E = 0.15 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[0.01]}{[0.1]}$$

$$E = 0.18 \text{ Volt}$$

### العلاقة بين الفعالية والتركيز:

ذكرنا أن 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 التي تربط الفعالية ( $a_M$ ) مع التركيز المولاري  $[M]$  هي :

$$a_M = f_M [M]$$

حيث تشير  $f_M$  إلى معامل الفعالية (Activity Coefficient) للصف الممعي في تفاعل نصف الخلية . وتختلف 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 الى الفسح المحدودة التي تحتلها الأصناف المتنوعة وأغلفة التمدوب لها.

إن الشرح المسهب لمعاملات الفعالية الأيونية وطريقة حسابها حسب قانون ديبياي – هيكل معطى في كتب الكيمياء الفيزيائية . وإن مايعنينا هو إنه في حالة المحاليل المخففة جداً حيث تكون الشدة الأيونية بحدها الأدنى يصبح مقدار معامل الفعالية مساوياً الى واحد وتصبح الفعالية مماثلة للتركيز عددياً أي إن :

$$a_M = f_M[M]$$

$$a_M = [M]$$

على العموم فإن إستخدام الفعالية هو أكثر صحة من التركيز . تتضمن تفاعلات أنصاف الخلايا أحياناً إختلافاً في عدد مولات الأصناف المؤكسدة والمختزلة كما في التفاعل العام الآتي :



تمثل الحروف الكبيرة صيغ الفصائل المتفاعلة (أما بشحنة أو بدونها) بينما تمثل الحروف الصغيرة عدد مولات كل فصيل (بضمنها الألكترونات) المشتركة في تفاعل الخلية النصفية . وتمثل e الالكتران. وعليه تكون الصيغة العامة لمعادلة نيرنست هي:

$$E = E^\circ - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[R]^r [S]^s}{[P]^p [Q]^q}$$

حيث إن [] لأي من الأصناف المذكورة في المعادلة تعني الضغط الجزئي بوحدة الجو (atm) إذا كانت المادة غازاً ويساوي التركيز (المولاري) إذا كانت المادة مذابة وتساوي واحدا (1.00) إذا كانت المادة صلبة نقية أو سائبة في فيض من المذيب .

مثال: في التفاعل



تسبب قيمة E كما يأتي:

$$E = E^\circ - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[Products]}{[Reactants]}$$

$$E = E^\circ - \frac{0.0592}{2} \log \frac{PH_2}{[H^+]^2}$$

مثال: في التفاعل



تسبب قيمة E لنصف الخلية كما يأتي:

$$E = E^\circ - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[Products]}{[Reactants]}$$

$$E = E^\circ - \frac{0.0592}{6} \log \frac{[Cr^{3+}]^2}{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}}$$

**جهد القطب القياسي ( $E^\circ$ ) وسلسلة الفعالية:**

عند التمعن في معادلة نيرنست يتضح أن الثابت ( $E^\circ$ ) يساوي جهد الخلية النصفية عندما يكون مقدار حد اللوغارتم مساوياً لواحد . لقد ذكرنا في موضوع تمثيل الخلايا إن بالمستطاع حساب قيمة الثابت ( $E^\circ$ ) لتفاعل الخلية النصفية مقابل (S.H.E) عنما تتواجد جميع المواد المتفاعلة والنتيجة بتراكيز مساوية لواحد (أو بفعالية مساوية لواحد) . وباعتبار جهد القطب القياسي قيمة ثابتة فيزيائياً تشير كميّاً الى القوة الدافعة

الكهربائية النسبية لتفاعل الخلية النصفية فمن الضروري مراعاة الحقائق التالية في هذا الجانب:

**أولاً:-** ان  $E^{\circ}$  (جهد نصف الخلية القياسي) تعتمد على درجة الحرارة التي تمت القياسات فيها.

**ثانياً :-** ان  $E^{\circ}$  هي كمية نسبية بالنسبة الى الأنود الذي أعتبر قطب الهيدروجين القياسي كقطب مرجعي وقياسي وان جهده مساويا الى الصفر فولت .

**ثالثاً :-** ان اشارة  $E^{\circ}$  مماثلة لأشارة الموصل المغمور في الخلية النصفية تحت الدراسة للخلية الكلفانية . بينما تكون الخلية النصفية الأخرى عبارة عن (S.H.E).

**رابعاً :-** يعتبر جهد نصف الخلية القياسي مقياساً لشدة القوة الدافعة للخلية النصفية .

### جداول الجهود القياسية للأقطاب (أنصاف الخلايا) $E^{\circ}$ :

تبين جداول الجهود أن جميع تفاعلات أنصاف الخلايا قد سجلت كتفاعلات إختزال ضد قطب الهيدروجين القياسي (الذي جهده يساوي صفر) في درجة  $25^{\circ}\text{C}$  وأن جميع تراكيز أو فعاليات جميع المتفاعلات والنواتج مساوية الى واحد بحالتها القياسية .

إن قيمة  $E^{\circ}$  تعتمد على درجة الحرارة وهو مقياس لشدة القوة الدافعة لتفاعل القطب .

إن قيم ال  $E^{\circ}$  في أعلى الجداول تكون قيم موجبة وكبيرة مما يدل على إن هذه التفاعلات أسهل إختزلاً ولذا فهي تعتبر عوامل مؤكسدة وكلما إتجهنا إلى الأسفل تقل قيم الجهود حتى تصل الى الصفر وهي قيمة جهد الهيدروجين ثم تبدأ قيم الجهود السالبة مما يدل على إن التفاعل كما هو

مكتوب غير تلقائي إي أن التفاعل الأكثر احتمالاً هو الأكسدة وعليه فإنها تعتبر عوامل مختزلة .

**TABLE 17.1 Standard Reduction Potentials at 25 °C**

	Reduction Half-Reaction	$E^\circ$ (V)	
<b>Stronger oxidizing agent</b> ↑	$F_2(g) + 2e^- \rightarrow 2F^-(aq)$	2.87	<b>Weaker reducing agent</b> ↓
	$H_2O_2(aq) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow 2H_2O(l)$	1.78	
	$MnO_4^-(aq) + 8H^+(aq) + 5e^- \rightarrow Mn^{2+}(aq) + 4H_2O(l)$	1.51	
	$Cl_2(g) + 2e^- \rightarrow 2Cl^-(aq)$	1.36	
	$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14H^+(aq) + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+}(aq) + 7H_2O(l)$	1.33	
	$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \rightarrow 2H_2O(l)$	1.23	
	$Br_2(aq) + 2e^- \rightarrow 2Br^-(aq)$	1.09	
	$Ag^+(aq) + e^- \rightarrow Ag(s)$	0.80	
	$Fe^{3+}(aq) + e^- \rightarrow Fe^{2+}(aq)$	0.77	
	$O_2(g) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2O_2(aq)$	0.70	
	$I_2(s) + 2e^- \rightarrow 2I^-(aq)$	0.54	
	$O_2(g) + 2H_2O(l) + 4e^- \rightarrow 4OH^-(aq)$	0.40	
	$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$	0.34	
	$Sn^{4+}(aq) + 2e^- \rightarrow Sn^{2+}(aq)$	0.15	
	<b><math>2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(g)</math></b>	<b>0</b>	
<b>Weaker oxidizing agent</b> ↓	$Pb^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Pb(s)$	-0.13	<b>Stronger reducing agent</b> ↓
	$Ni^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Ni(s)$	-0.26	
	$Cd^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cd(s)$	-0.40	
	$Fe^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Fe(s)$	-0.45	
	$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Zn(s)$	-0.76	
	$2H_2O(l) + 2e^- \rightarrow H_2(g) + 2OH^-(aq)$	-0.83	
	$Al^{3+}(aq) + 3e^- \rightarrow Al(s)$	-1.66	
	$Mg^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Mg(s)$	-2.37	
	$Na^+(aq) + e^- \rightarrow Na(s)$	-2.71	
	$Li^+(aq) + e^- \rightarrow Li(s)$	-3.04	

Table 17-1 Chemistry, 5/e

© 2008 Pearson Prentice Hall, Inc.

## الخلية العكوس و غير العكوس

يعتبر تفاعل الخلية النصفية من الناحية الكيميائية غير عكوس إذا كانت نواتجه لا تتفاعل مع بعضها البعض أو إنها تتفاعل لتكون موادا غير المواد الأصلية المتفاعله . أما من الناحية الكيميائية الكهربائية فيمكن إيضاح ذلك بدراسة الخلية الآتية التي لا تتضمن ملتقى للسائل وإنما يكون الوسط هو محلول HCl لنصفية الخلية .



فإذا تم 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:



يلاحظ مما تقدم أن قطب الفضة – كلوريد الفضة هو قطب عكوس ، في حين أن قطب الخارصين – حامض الهيدروكلوريك غير عكوس ، يمكن القول أن الخلية (القطب) الذي يسبب تغير إتجاه التيار المار بها إلى عكس التفاعل الكيميائي تسمى بالخلية العكوس (**Reversible Cell**) وتسمى الخلايا

التي يتسبب إنعكاس التيار فيها الى حدوث تفاعلات مختلفة على أحد القطبين أو على كليهما بالخلايا غير العكوسة (**Irreversible Cells**).

**الخلايا العكوسة**: هي الخلايا أو الأقطاب التي يسبب تغير اتجاه التيار المار بها إلى عكس التفاعل الكيميائي.

**الخلايا الغير العكوسة** : هي الخلايا أو الأقطاب التي يسبب إنعكاس التيار المار بها إلى حدوث تفاعلات مختلفة على أحد القطبين أو كليهما.

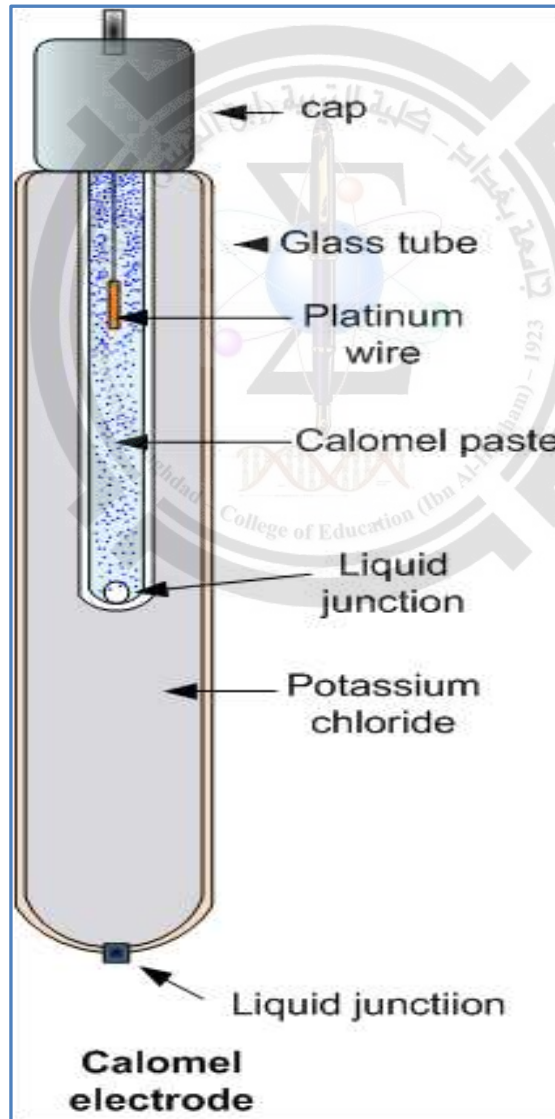
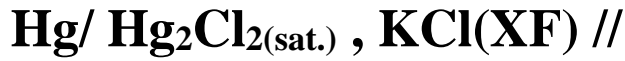
### أنصاف الخلايا (الأقطاب) المرجعية (**Reference Half – Cell**)

لغرض قياس جهد (**ق.د.ك**) الخلية النصفية لأي تفاعل يتحتم مقارنته مع جهد خلية نصفية يكون بمثابة مرجع ، ثم قياس الجهد الناتج (فرق الجهد) من الخلية الكلية . وعلى الرغم من أن قطب الهيدروجين (**S.H.E**) يعتبر مرجعاً كما أسلفنا ، فإنه من الناحية العملية لا يكون ملائماً دائماً وعلى هذا الأساس فقد أبتكرت أقطاب أخرى (تسمى أحياناً بالأقطاب المرجعية) أكثر ثباتاً لهذا الغرض . وكمبدأ عام فإن أي نظام فلز في أيوناته تحت ظروف مسيطر عليها يصلح أن يكون نصف خلية مرجع أو قياسية. وعملياً لا يمكن توظيف هذا المبدأ دائماً لأسباب كثيرة منها ، مثلاً :

1. إن الفلزات الفعالة (**K,Na**) تكون عرضة للتفاعل مع الألكتروليت.
2. إن فلزات أخرى (مثل الحديد) يصعب الحصول عليها بصورة نقية .
3. تكون الحالة الأيونية لبعض الفلزات غير ثابتة تجاه تعرضها للهواء والحرارة .
4. صعوبة السيطرة على تراكيز الألكتروليتات بصورة دقيقة. ولهذه الأسباب وغيرها فإنه توجد أنظمة قليلة تتصف بمواصفات نصف الخلية المرجع الثابتة .

## Calomel Electrode (1) قطب الكالوميل

عبارة عن عجينة من الزئبق المشبع بكلوريد الزئبقوز  $Hg_2Cl_2$  وكلوريد  $KCl$  توضع في أنبوبة زجاجية ويوضع فوقها محلول  $KCl$  ويوجد في نهاية الأنبوبة الزجاجية فتحة صغيرة تغلق بقرص مسامي لضمان إنتقال الأيونات ويغمر في العجينة سلك موصل يربط إلى جهاز قياس الفولتية ويعبر عن تفاعل نصف الخلية:



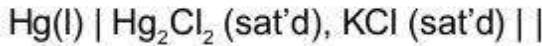
وإن تفاعل القطب هو :

## Reference electrode

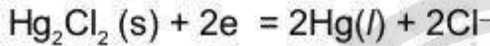
: maintains a fixed potential :

a half cell having a known electrode potential

### 1) Saturated calomel electrode (S.C.E.)



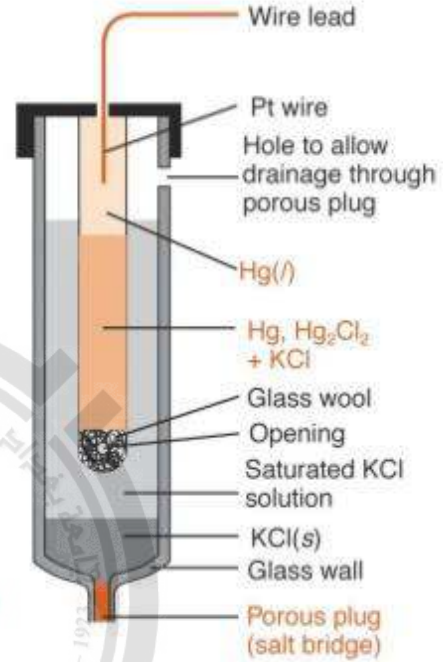
electrode reaction in calomel hal-cell



$$E^\ominus = + 0.268\text{V}$$

$$E = E^\ominus - (0.05916/2) \log[\text{Cl}^-]^2 = 0.244 \text{ V}$$

Temperature dependent



و بتطبيق معادلة نيرنست :

$$E = E^\ominus - \frac{0.0591}{2} \log \frac{[\text{Hg}]^2 [\text{Cl}^-]^2}{[\text{Hg}_2\text{Cl}_2]}$$

وعندما تكون  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}$  في الحالة القياسية تكون النتيجة :-

$$E = E^\ominus - \frac{0.0591}{2} \log [\text{Cl}^-]^2$$

✚ إن جهد قطب الكالوميل يعتمد على تركيز أيونات  $\text{Cl}^-$  الفورمالي (XF) وعليه يجب ذكر هذه الكمية مع مواصفات القطب .

وعلى سبيل المثال:



Calomel Electrode	V
Saturated	+0.241V
0.1F	+0.280V
1.0F	+0.334V

س/يفضل عادة قطب الكالوميل ذو المحلول المشبع من KCl على القطب الذي يحتوي تركيز محدد من محلول KCl ؟

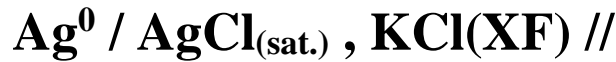
ج/وذلك لسرعة تحضيره ولقلة تأثيره بدرجة الحرارة .

يشير الخط المزدوج في تمثيل القطب الى النقطة التي ترتبط بها نصف الخلية مع نصف الخلية الآخر. على سبيل المثال :



## (2) قطب الفضة – كلوريد الفضة : Silver-Silver Chloride Electrode

هذا القطب اقل شيوعا من قطب الكالوميل , ولكن نظام تكوينه مماثل له . ويتكون من سلك فلز الفضة مغمور في محلول كلوريد البوتاسيوم المشبع بكلوريد الفضة :

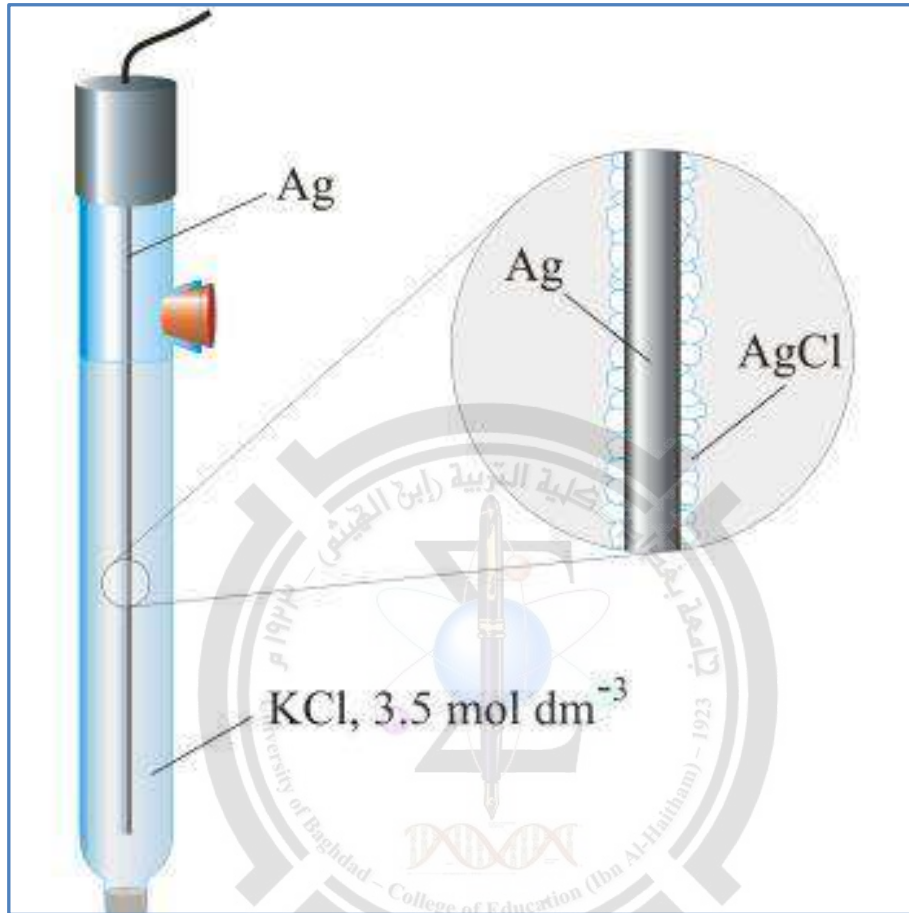


ان تفاعله النصفى هو :-



هو عبارة عن سلك من الفضة المطلي بكلوريد الفضة AgCl مغمور في محلول KCl بتركيز معين ومشبع بـ AgCl وإن جهد هذا القطب يعتمد

على تركيز أيونات الكلوريد في  $KCl$  ويكون القطب موضوع في أنبوبة زجاجية بقطر 1cm تغلق إحدى نهايتها بقرص مسامي بينما توصل النهاية الأخرى ذات السلك  $AgCl/Ag$  إلى جهاز قياس الفولتية .



## Reference electrodes

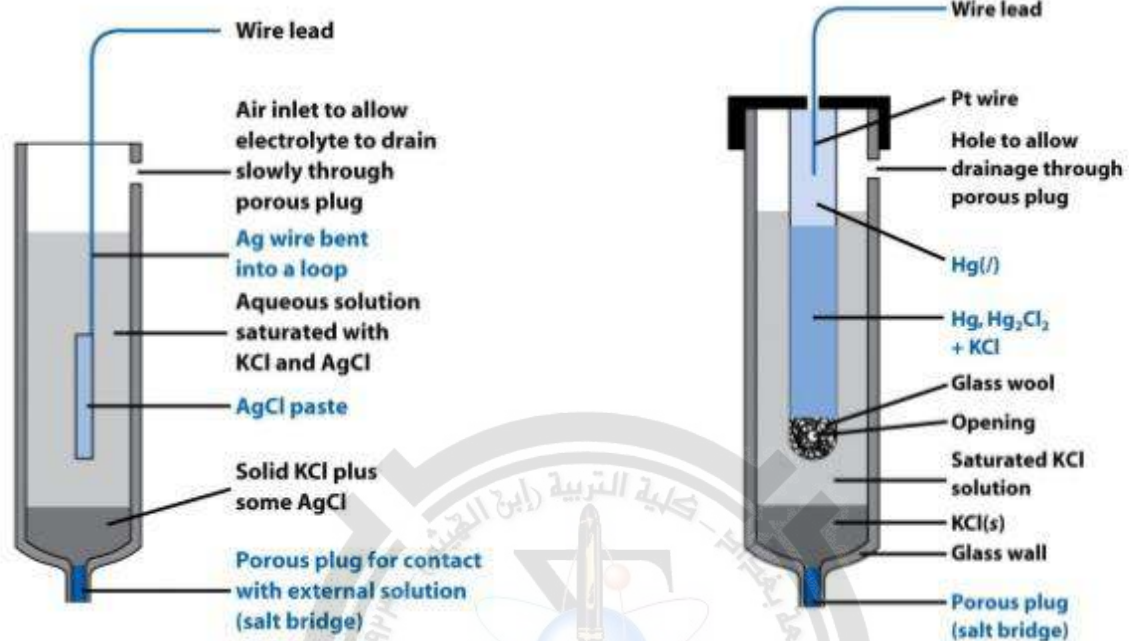


Figure 15-3  
Quantitative Chemical Analysis, Seventh Edition  
© 2007 W. H. Freeman and Company

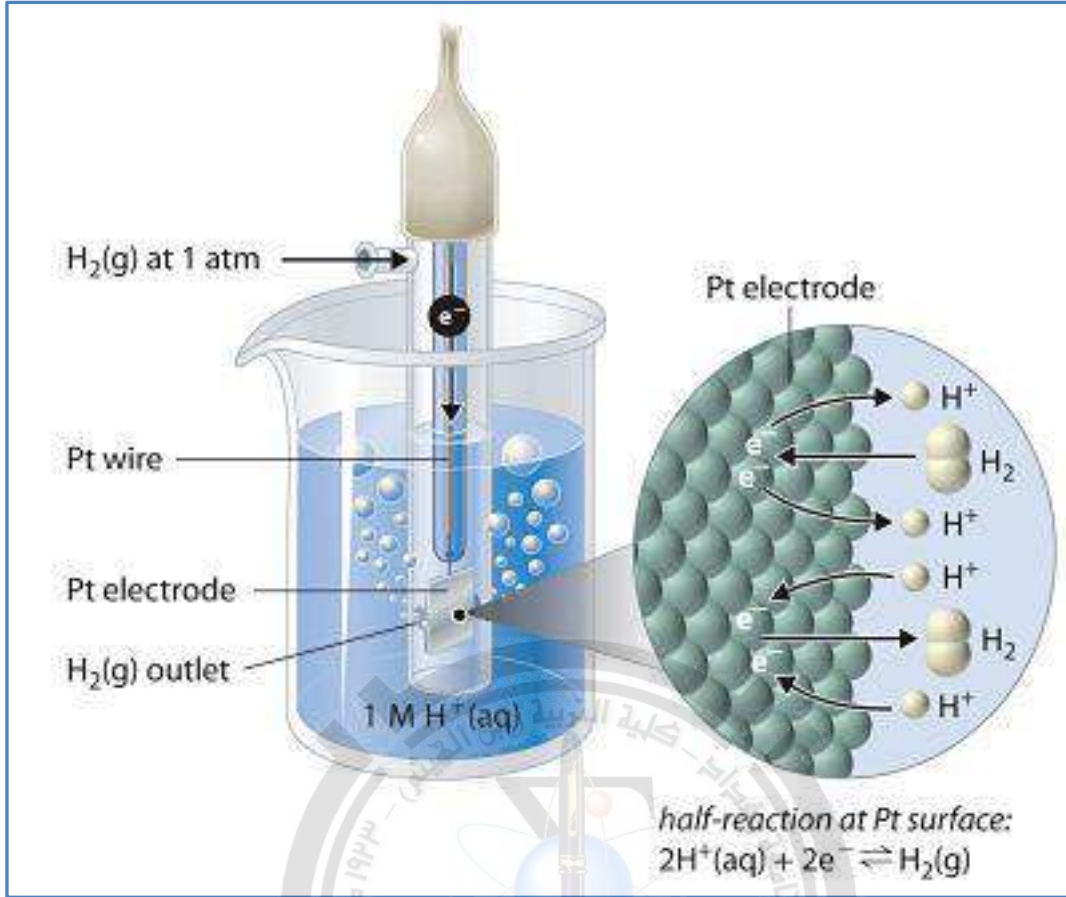
**Silver-Silver Chloride  
Reference Electrode**

Figure 15-5  
Quantitative Chemical Analysis, Seventh Edition  
© 2007 W. H. Freeman and Company

**Calomel electrode**

### (3) قطب الهيدروجين القياسي

قطب مرجع يعتبر جهده مساويا الى صفر فولت في جميع درجات الحرارة. ويتكون من صفيحة بلاتينية مطلية بطبقة من البلاتين المحبب (تسمى بالبلاتين الاسود الاسفنجي) وهو ناتج من تفاعل سريع او اختزال كهروكيميائي لمحلول حامض الكلوروبلاتينيك ( $H_2PtCl_6$ ), الغاية منها زيادة المساحة السطحية التي تتضمن تفاعلا سريعا وعكوسا. ويمرر على سطح الصفيحة البلاتينية المطلية غاز الهيدروجين بضغط جزئي مقداره واحد جو ويكون القطب مغمورا في محلول فعالية ايون الهيدروجين (تركيزه المولاري) فيه مساوية للواحد.



وصف نظام قطب الهيدروجين على النحو التالي:-



ويمكن أن يكون عمله كقطب أنود أو قطب كاثود مرجع اعتماداً على الخلية النصفية التي يقترن بها لتكون خلية كاملة. لقد أستخدم هذا القطب أيضاً بكثرة كقطب مرجعي دليلي لقياس pH المحاليل إضافة إلى فائدته العامة كمرجع لأنصاف الخلايا الأخرى.

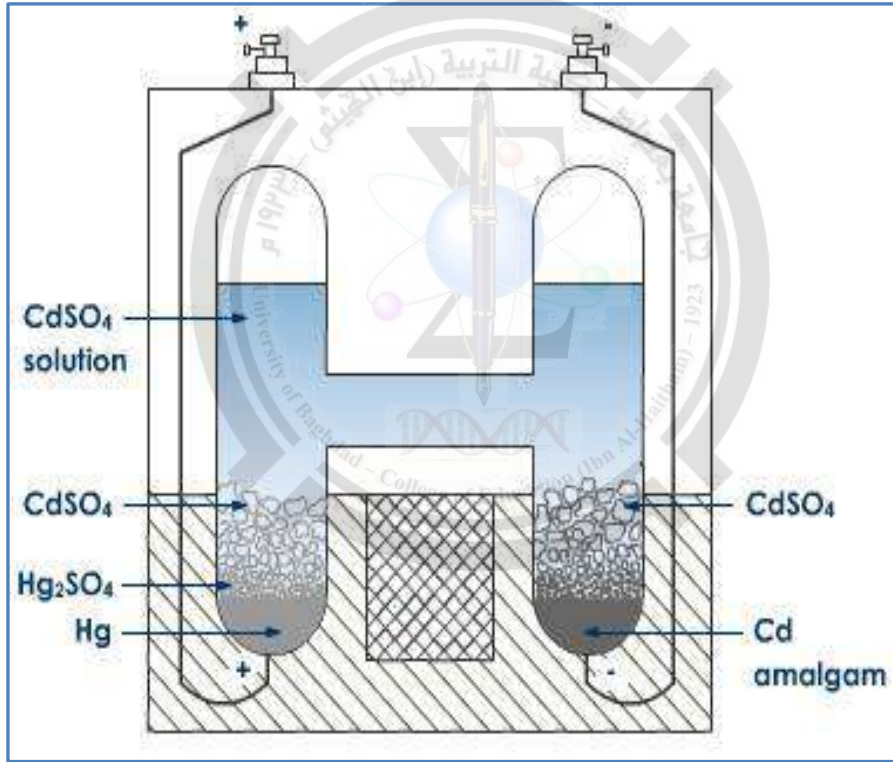
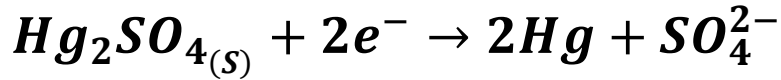
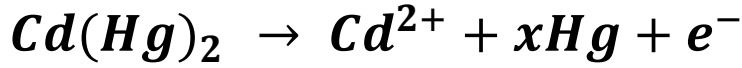
### خلية ويستون القياسية (Standard Weston Cell)

تمتاز هذه الخلية بان لها قوة دافعة كهربائية معلومة القيمة ومضبوطة , وتستخدم الخلية دائما عندما يراد اجراء قياسات مضبوطة في بعض العمليات الكهربائية. وتتألف من قطبين احدهما قطب الكادميوم مع ملغم الكادميوم (10-12% وزناً من الكادميوم) يغطيه محلول كبريتات الكادميوم

المشبع الحاوي على كمية وافرة من بلورات الكاديوم لتترسب على سطح الملغم لضمان التشبع في جميع درجات الحرارة. أما القطب الاخر عبارة عن زئبق نقي تغطيه طبقة من كبريتات الزئبقوز الصلبة .



يمكن أن تكون تفاعلات الخلية النصفية على النحة الآتي :



وعند 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 سحب تيارات عالية منها. ان الجهد النظري لخلية ويستون النموذجية يساوي 1.0181 V عند درجة حرارة 25°C . ويمكن لهذه القيمة أن تتغير

قليلاً بتغير درجات الحرارة بسبب التغير في ذوبانية كبريتات الكاديوم وإن معامل التغير الحراري يساوي  $-0.04\text{mV}/^\circ\text{C}$ .

### طرائق التحليل الكهربائية

لقد ظهر عدد ليس بالقليل من التقنيات التليلية المستندة على الخواص الكهربائية للعناصر ( الفالزية منها بشكل خاص) ومحاليلها الأيونية ، وإن أكثر هذه الطرائق شيوعاً هي:

**1- القياسات الجهدية (المجهدية) Potentiometry**

**2- الترسيب الكهربائي والقياس الكولومي Electrodeposition**

**and Coulometry**

**3- القياسات الفولتية والبولاروغرافيا ومعايرات القياس الأمبيري**

**Polarography and Amperometric Titrations**

**4- قياسات التوصيل ( التوصيلية) Conductimetry**

