

## اختبار صحة قانون بير - لابليرت باستخدام مقياس الامتصاص الكهروضوئي

### القياسات البصرية والفوتومترية الطيفية في الكيمياء

تعد الطرق الفوتومترية من اكثر الطرق الطيفية اهمية في التحليل النوعي والكمي. فكمية الضوء المرئي او انواع الطاقة المشعة الاخرى الممتصة من قبل محلول معين يتم قياسها , ولما كان اعتمادها على تركيز المادة الماصة, لذا فمن الممكن تقدير الكمية الموجودة.

يشتمل اصطلاح "القياس اللوني" (Colorimetric) الأستدلال على تركيز المواد من خلال قدرتها على امتصاص الضوء الملون. تتضمن الطرق اللونية المرئية مقارنة محلول ملون مجهول او اكثر من المحاليل الملونة المعلومة التركيز. في حين ان الطرق الطيفية (Spectrophotometric) تتضمن قياس شدة الضوء الساقط والضوء النافذ عند طول موجي معين باستخدام مكشاف مثل الخلية الضوئية. كما يمكن استخدام طيف الامتصاص في التحليل النوعي للمواد الماصة.

### المقياس الفوتومتري الطيفي Spectrophotometry

ان مقياس الامتصاص هي اجهزة مستخدمة لمقارنة شدة الضوء المنفذ من قبل محلولين. ان المكونات الضرورية لجهاز مقياس الامتصاص الكهروضوئي هي مصدر الضوء مع مرشح لأعطاء ضوء احادي اللون, خلايا زجاجية للمحاليل او للمذيب, و خلية كهروضوئية مربوطة الى جهاز القياس وعليه يقاس الكهروضوئي الناتج من قبل الضوء بعد مروره خلال المذيب او المحلول, ويجب اجراء عملية معايرة (Calibration) للتأكد من ان جهاز مقياس الامتصاص الكهروضوئي يعمل بصورة صحيحة لذا يجب فحصه تحت ظروف مشابهة لأستخدامه.

### قوانين الكيمياء الضوئية

اول من وضع القانون الاول في الكيمياء الضوئية هما العالمان لامبرت وبيير وذلك في نهاية القرن التاسع عشر وقانون بيير-لامبرت يتكون في الاصل من قانونين

القانون الاول:

### قانون لامبرت Lambert's

وينص على ان كل وحدة طول لمادة يمر من خلالها الشعاع تمتص نفس الجزء من الاشعة.

حيث A : الامتصاصية (Absorbance)

l : طول مسار الضوء داخل المحلول (cm)

القانون الثاني:

## قانون بير Beer's

وينص على ان الزيادة في تركيز مذاب في محلول يمتص الأشعة له تأثير الزيادة التناسبية نفسه في مسار الأشعة الممتصة

C: تركيز المحلول (gm.L<sup>-1</sup>) or (mol.L<sup>-1</sup>)

عند سقوط ضوء على وسط متجانس فسوف ينعكس جزئيا ويمتص جزئيا, ونفذ خلالها جزئيا. وبالتالي تربط العلاقة بين شدة الضوء النافذ (I) بعد مروره خلال محلول بتركيز (C) (mol.L<sup>-1</sup>) وسمك الطبقة (L) (cm) وبين شدة الضوء الساقط (I<sub>0</sub>) بقانون بير-لامبرت

$$I = I_0 \cdot e^{-alc}$$

a ثابت يعتمد على طبيعة الضوء الممتص وتركيز المادة المتفاعلة.

$$A = \log \frac{I}{I_0} = \log \frac{1}{T}$$

T: نفاذية النموذج (Transmittance) وهو مقدار خالي من الوحدات

وعندما يعبر عن التركيز (c) بوحدات (gm.L<sup>-1</sup>) فإن a تدعى بالامتصاصية (Absorptivity) او معامل الاطفاء (Extinction Coefficient) وتكون وحدة قياسها (L.gm<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>) ويكون ثابت الامتصاصية مميذا للمادة الممتصة ومقياسا لدرجة امتصاص الأشعة. وعند التعبير عن التركيز (mol.L<sup>-1</sup>) فإن ثابت التناسب (a) يصبح (ε) ويدعى معامل الامتصاص المولاري (Molar absorptivity) وتكون وحدة قياسها (L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>) وفي مجال العمل المختبري نستخدم النسبة للنفاذية (percentage) (%T=I/I<sub>0</sub>x100) (transmittance) وتكون ملائمة جدا اذا كان الشعاع النافذ هو المرغوب اكثر من الطبيعة الكيميائية للمادة الماصة.

$$A = alc$$

$$A = εlc$$

ان معامل الامتصاص المولاري خاص لكل مادة عند طول موجي معين وهو لا يتغير مع التركيز ولكنه يتأثر بالمذيبات حيث ان لكل مذيب معامل امتصاص خاص به

## مصطلحات مهمة شائعة الاستخدام في تطبيقات الكيمياء الضوئية

وهناك مصطلح شائع الاستخدام في تطبيقات الكيمياء الضوئية وهو:

الطول الموجي (wave length) ويرمز له λ وهو المسافة بين قمتين متجاورتين لموجة في حزمة شعاعية. وتكون وحداته هي المايكروميتر (1μ=10<sup>-6</sup>m) (μm) والنانوميتر (nm; 1nm=10<sup>-9</sup>m) يستخدم الانكستروم (A<sup>0</sup>; 1A<sup>0</sup>=10<sup>-10</sup>m) في الدراسات الطيفية.

اعظم طول موجي ( $\lambda_{max}$ ) وهو يمثل الطول الموجي الذي له اعلى امتصاص للمادة.

### الهدف من التجربة:

- ايجاد  $\lambda_{max}$  لبرمنغنات البوتاسيوم
- ايجاد ( $\epsilon$ ) لبرمنغنات البوتاسيوم من خلال تطبيق قانون بير لامبيرت.

### طريقة العمل والحسابات:

#### الجزء الاول / ايجاد ( $\lambda_{max}$ )

1. من محلول قياسي حضر محاليل اضافية بالتخفيف لبرمنغنات البوتاسيوم (0.1M) في قناني حجمية سعة (100ml) وبتراكيز ( $1 \times 10^{-4}, 2 \times 10^{-4}, 4 \times 10^{-4}, 8 \times 10^{-4}$ ) M
2. عين الامتصاصية الاقل تركيز محضر في الخطوة الاولى مقابل نموذج الماء (water blank) مستخدما خلايا الجهاز المستخدم (Spectrophotometer) بالتعاقب في مدى الطول الموجي (400-600) نانوميتر وذلك بفاصل لكل 5 نانوميتر. لاحظ اعلى قيمة امتصاص يقرأها الجهاز وثبتها لتكون قيمتها = ( $\lambda_{max}$ ), اي ان في الجزء الاول من التجربة يثبت التركيز ويغير الطول الموجي لايجاد  $\lambda_{max}$
3. سجل النتائج التي حصلت عليها في جدول يحوي على قيم الطول الموجي وقيم الامتصاص بوحدة النانوميتر
4. ارسم رسما بيانيا للامتصاص مقابل الطول الموجي وعين  $\lambda_{max}$

#### ب- / الجزء الثاني / ايجاد الامتصاص المولاري ( $\epsilon$ )

1. ثبت قيمة ( $\lambda_{max}$ ) التي حصلت عليها من الخطوات السابقة
2. عين الامتصاص لكل محلول بالتعاقب.
3. سجل النتائج التي حصلت عليها في جدول يحوي على قيم التراكيز المحضرة وقيم الامتصاص بوحدة النانوميتر.
4. ارسم رسما بيانيا للامتصاص مقابل التركيز كما في الشكل البياني رقم (2.13) واستخرج قيمة معامل الامتصاص المولاري من قيمة الميل بتطبيق قانون بير لامبيرت.

يتكون معقد احمر -مزررق من تفاعل السيريوم (III) مع EDTA بمحيط حامضي ويمكن متابعة سرعة تكوين المعقد بواسطة مطياف الامتصاص المرئي عند الطول الموجي الاعلى (545nm) من المعادلة الكيميائية العامة للتفاعل:

$Cr^{+3}$  -EDTA  $\longrightarrow$  bluish red complex

توصف سرعة التفاعل بالمعادلة الآتية علما ان (R) هي سرعة التفاعل لتكوين المعقد

$$R = [Cr^{+3}]^{\alpha}[EDTA]^{\beta}[H]^{\gamma}$$

بما ان EDTA هو حامض عضوي ضعيف وشكله الايوني في المحلول يعتمد على دالة حامض المحيط (PH) لذلك تعتمد سرعة تكوين المعقد على تركيز المعقد وعلى تركيز أيونات الهيدروجين الحامضية كما في المعادلة ( ) وقد لوحظ عمليا ان المعقد الملون (احمر-مزررق) يتكون عند (PH=5.8-3.5) وكذلك وجد ان سرعة التفاعل تعتمد على تركيز السيريوم (III) وتركيز ايونات الهيدروجين الحامضية في حدود هذه الدالة الحامضية, لذلك توصف سرعة التفاعل بالمعادلة الآتية:

$$R = K[Cr^{+3}]^{\alpha}[H^{+}]^{\beta}$$

وبما ان التجربة تجري عند (PH) ثابتة خلال التفاعل فإن المعادلة اعلاه تصبح

$$R = K''[Cr^{+3}]^{\alpha}$$

ويؤخذ لو غارتم طرفي المعادلة (3) لتصبح

$$\log R = \log K + \alpha \log [Cr^{+3}] \dots\dots\dots(4)$$

حيث (α) هي مرتبة التفاعل, و K ثابت السرعة ويمكن رسم المعادلة (4) كما في الشكل رقم ( )

ومن المعادلة الاخيرة (4) يتضح بان الهدف من التجربة هو دراسة تأثير تركيز السيريوم (III) على سرعة تكوين المعقد الملون وايجاد الثوابت الفيزيائية كمرتبة التفاعل وثابت السرعة وطاقة التنشيط اللازمة لتكوين المعقد الملون.

#### طريقة العمل :

1. الجهاز المستعمل هنا هو مطياف الامتصاص المرئي Colourimeter عند الطول الموجي الاعلى (545nm)
2. خذ ثلاثة دوارق مخروطية زجاجية وضع في كل واحد منها (25 cm<sup>3</sup>) من محلول (EDTA) القياسي (0.1M) ثم اضع الى محلول الدورق الاول (3ml) من نترات السيريوم (0.1M) والى محلول الدورق الثاني (6ml) من نترات السيريوم والى الثالث (9ml) من نفس المحلول.
3. خذ قراءات قيم الامتصاص لكل محلول حالا بعد مرور خمس دقائق ولستة قراءات ولمدة نصف ساعة وفي درجة حرارة المختبر.
4. خذ دورق رابع وضع فيه (25ml) من محلول (EDTA) القياسي (0.1M) واطفئ اليه (3ml) من نترات السيريوم (0.1M) عند درجة حرارة (35 °C) في حمام مائي ثم خذ قراءات الامتصاص كل خمسة دقائق ولمدة نصف ساعة.

## الحسابات:

1. رتب جدولاً للناتج كما يلي:

Time (min)	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>3</sub>	A <sub>4</sub> (at 35 °C)

ملاحظة قيمة معامل الامتصاص المولاري (ε) للمعقد المتكون تكون (180 l.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>) وطول مسار الضوء خلال المحلول = (1cm)

2. حول قراءات الامتصاص التي حصلت عليها بدلالة التركيز باستخدام قانون بير-لامبرت التجربة السابقة) ولكل محلول في الدوارق الاربعة.
3. ارسم رسماً بيانياً للتركيز مقابل الزمن واستخرج قيمة (R) والتي تساوي قيمة الميل لكل محلول في الدوارق الاربعة كما في الشكل التالي:
4. استخرج تركيز السيريوم في كل دورق وذلك من خلال تطبيق قانون التخفيف

$$N_1 \cdot V_2 = N_2 \cdot V_1$$

$$(25+3) \times N_1 = 3 \times 0.1 \text{ for 1st flask}$$

$$(25+6) \times N_1 = 3 \times 0.1 \text{ for 2d flask}$$

$$(25+9) \times N_1 = 3 \times 0.1 \text{ for 3d flask}$$

5. استخرج مرتبة التفاعل (α) وثابت معدل السرعة (K) بتطبيق المعادلة رقم (4)

$$\log R = \log K + \alpha \log [Cr^{+3}] \dots\dots\dots(4)$$

ومن خلال الرسم البياني بين (logR) التي يمكن الحصول عليها من الخطوة (4) في طريقة العمل مقابل log[Cr<sup>+3</sup>] (التي يمكن الحصول عليها من الخطوة (5) في طريقة العمل) تحصل على خط مستقيم بميل قيمته تمثل مرتبة التفاعل وبتقاطع يمثل معدل السرعة كما في الشكل الاول

6. جد ثابت سرعة التفاعل للمعقد المتكون في الدورق الرابع طبق المعادلة رقم (4) من جديد.

7. استخدم معادلة ارينيوس لايجاد طاقة تنشيط المعقد :

$$\log \frac{K_4}{K} = \frac{Ea}{2.303R} \cdot \frac{\Delta T}{T_2 T_1}$$

K<sub>4</sub>: ثابت سرعة التفاعل عند 35°C

K: ثابت سرعة التفاعل عند 25°C (المستخرج من الرسم البياني في الخطوة رقم 5 من طريقة العمل)

T<sub>1</sub>: درجة حرارة المختبر

:6

$T_2$ : درجة حرارة الحمام المائي ( $35^{\circ}\text{C}$ )

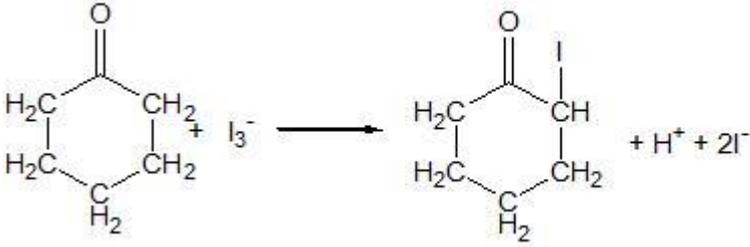
R: الثابت العام للغازات

Ea: طاقة التنشيط .

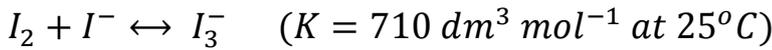
تعيين سرعة التفاعل لليود مع السايكلو هكسانون

النظرية :

ان تفاعل بين المحلول المائي للسايكلوهكسانون مع اليود ( $I_2, I_3^-$ ) بوجود حامض يمكن تمثيله كما يلي:



وفي المحلول المكون من ( $I_2$ ) مذاب في KI فان التوازن الاتي :



يحدث بصورة سريعة جدا وان كلا من ( $I_3^-, I_2$ ) هي في الحقيقة عوامل ليديونة (Iodinating) الكيتون وعليه فان تركيزهم الكلي يجب ان يكون معلوما كما ان كلا من الصبغتين يمتصان الاشعاع عند طول موجي (565) و(468) نانوميتر ويكون معمل امتصاصها متساوي وفي حالة وجود كل من ( $I_3^-, I_2$ ) في المحلول فان امتصاصهما عند هذه الاطوال الموجية يتناسب بشكل مباشر مع تراكيزهما.

ويمكن متابعة مسلك هذا التفاعل من قياس الامتصاص عند طول موجي ل احد نقاط التساوي وبما ان امتصاص ( $I_3^-$ ) عند منطقة (468 nm) يتغير بشكل سريع مع الطول الموجي لذا فقد وقع الاختيار في هذه التجربة على الطول الموجي (565 nm)

طريقة العمل:

1. جسر بدقة (100 ml) من محلول (0.46M) من الهكسانون الحلقي في الماء
2. حضر المحلول الذي ستستخدمه في خلية المرجع وذلك بمزج (واحد جزء من الهكسانون الحلقي مع جزء من الماء مع ثلاثة اجزاء من المحلول الحامضي).
3. حضر مزيج التفاعل في ورق مخروطي نظيف وجاف وذلك باضافة المحاليل بصورة مضبوطة وباستخدام الماصة على النحو التالي:

(5ml) من محلول الهكسانون + (10 ml) ماء مقطر +

(5 ml) من محلول حامض الهيدروكلوريك + (3 ml) من اليود في محلول اليوديد

وعندما تتم اضافة اليود امزج المزيج بشكل جيد

4. أحسب الزمن ثم املا خلية جهاز (المطياف) بالمحلول حالا وسجل الامتصاص عند طول موجي (565 nm)

5. استمر بالقياس كل دقيقتين الى ان يصل الامتصاص الى الصفر (قد يحدث في البداية تبعثر في القراءات)

الحسابات:

1. رتب جدولا للنتائج وكما يلي:

Time (min)	A	Log A

2. ارسم رسماً بيانياً بين A و t واحسب معامل الامتصاص عند ( $\lambda = 565 \text{ nm}$ )
3. ارسم رسماً بيانياً بين Log A مقابل الزمن واحسب قيمة ثابت سرعة التفاعل من القانون التالي:

$$\frac{Kt}{2.303} = \log \frac{A_0}{A}$$