كلية العلوم

القسم : الكيمياء

السنة : الرابعة

المادة : تحليل الي١

المحاضرة : الخامسة/نظري/

{{ مكتبة A to Z }}

Facebook Group : مكتبة A to Z

2025

يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر (What's app-Telegram) على الرقم 0931497960

التحليل الكولونومتري:

هو طريقة من طرق التحليل الآلي تعتمد على قياس كمية الكهرباء اللازمة لأكسدة أو إرجاع المواد المدروسة المراد تحليلها بالتحليل الكهربائي

تعتمد قوانين التحليل الكهربائي على قانون فاراداي

القانون الأول: تتناسب كمية المواد المترسبة على المهبط مع كمية الكهرباء المارة بالمحلول

القانون الثاني: تحرر كميات محددة من الكهرباء مقدارها فاراداي F

كميات من المادة تتناسب مع وزنها المكافئ $E = \frac{\text{الوزن الجزيئي}}{n}$

$$\bar{e} + Ag^{+} \longrightarrow Ag \Rightarrow E = \frac{107}{1} = 107$$

- واحد فاراداي يحرر 107 مكافئ غرامي من الفضة وفق الآتي

$$\bar{e} + Ag^{+} \longrightarrow Ag$$

$$E = \frac{107}{1} = 107$$

$$2\bar{e} + Cu^{+2} \longrightarrow Cu$$

$$E = \frac{63,5}{2} = 31,7$$

يحرر فاراداي 31,7 مكافئ غرامي من النحاس

تحاسب كمية الكهرباء بالقانون

الزمن t — $Q = I \cdot t$ — كمية الكهرباء (كولوم)

شدة التيار

الكولوم: كمية الكهرباء الناتجة عن استخدام تيار شدته واحد أمبير لمدة واحد ثانية.

حسب قانون فاراداي الثاني يتم حساب كتلة المادة المترسبة الخامضة إلى الترسيب على المصعد من العلاقة:

$$M = \frac{E}{F} Q$$

M: وزن المادة المترسبة (g)

E: الوزن المكافئ

F: ثابت فاراداي

Q: كمية الكهرباء

$$M = \frac{\text{الوزن الجزيئي}}{n \times 96500} \cdot I \cdot t$$

هناك شروط يجب مراعاتها قبل البدء بعملية الأولوميتري:

1. يجب أن يتم مرور التيار بنسبة 100% على أحد أو إرجاع المواد فقط.
2. تجنب حدوث تفاعلات ثانوية.
3. تجنب حصول أكسدة الماء على المصعد.
4. اختيار كمون ثابت يوافق تيار

والمطلوب: أنواع مركبات إلى المحلول:

تقسم إلى ثلاثة أقسام:

1. مركبة الهجرة (هجرة الأيون) وتضم مركبة المواد تحت تأثير الحاجز والتأثير الكهربائي على المواد السالبة تتجه نحو المصعد والموجبة نحو المهبط ويتبع عن هذه المركبة تيار يسمى تيار الهجرة.
2. مركبة الانتقال تحدث نتيجة تبلل المحلول ويتأتى تيار يسمى تيار الانتقال.

TEL:0931497960 - Facebook Group: A to Z مكتبة

3. حركة العقوذ تنشأ نتيجة الاختلاف في تركيز الشوارد بين قلب المحلول وعند سطح المرئ نتيجة أكسدة على الشوارد على سطح المرئ حيث تتأكسد بتركيز هذه الشوارد بالمنطقة القريبة من المرئ فيحصل اختلاف بالتراكيز بين قلب المحلول وعند سطح المرئ فتنشأ حركة بعقوذ الشوارد في قلب المحلول إلى سطح المرئ (حركة بعقوذ مناطق تركيز كبيرة إلى مناطق تركيز منخفض) فيحصل نتيجة ذلك تيار سمي تيار العقوذ

قبل بداية التحليل يكون

تركيز شوارد على سطح المرئ C_s = تركيز شوارد بقلب المحلول C_p

عند بدء التحليل الكهربائي يصبح تركيز الشوارد بقلب المحلول أكبر من تركيز الشوارد عند سطح المرئ نتيجة لذلك ينشأ تيار العقوذ I

$$C_p > C_s$$

$$I \approx (C_p)$$

$$I = K(C_p - C_s)$$

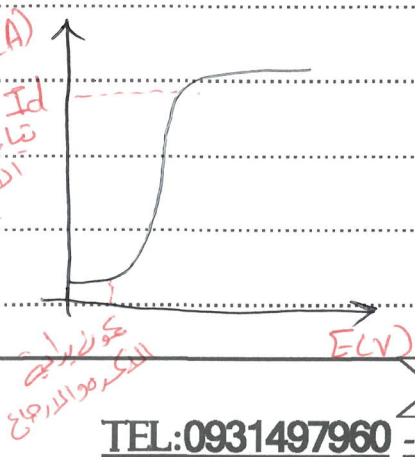
وعند انتهاء عملية التحليل الكهربائي يصبح تقريبا $C_s = 0$ بالتالي يصبح علاقة التيار بالشكل التالي ونطلق على التيار I_d تيار العقوذ الاستنادي

$$I_d = KC_p$$

منحنيات التحليل الكولونومتري (العلاقة بين شدة التيار والكمون المطبق)

$I = f(E)$

A ↙ ↘ V



TEL:0931497960 - Facebook Group: A to Z مكتبة

تحليلات المثيل الكولوجيري.

١. الطريقة المباشرة.

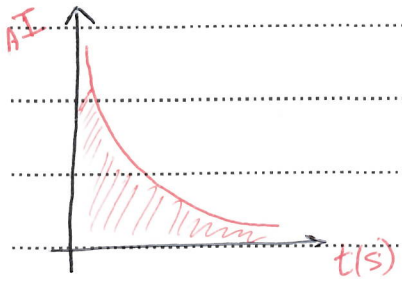
تقسم إلى قسمين

- المثيل الكولوجيري بكمية كون ثابت
- المثيل الكولوجيري بكمية تيار ثابت.

أولاً: المثيل الكولوجيري بكمية كون ثابت.

يجري المثيل الكولوجيري بكمية كون ثابت بوقت كون تيار الاستجابة المادة الخاضعة للمثيل ويتم حساب التيار عن لحظة بدء المثيل من بداية المثيل حتى نهايته حتى يصل إلى الصفر

نرسم العلاقة بين التيار والزمن



* حسب كمية الكهرباء من المساحة المحورة تحت المنحنى

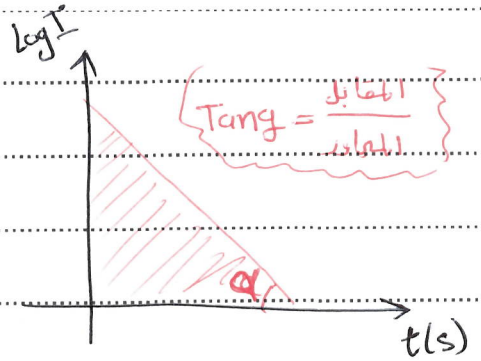
$$Q = I.t$$

$$I = I_0 . e^{-kt}$$

I_0 شدة التيار الابتدائي

$$\ln I = \ln I_0 - kt$$

$$\log I = \log I_0 - \frac{kt}{2.3}$$



$$Q = \frac{I_0}{2.3 . Tan\alpha}$$

TEL:0931497960 - Facebook Group: A to Z مكتبة

ومنه نحسب وزن المادة من علاقة فاراداي

$$M = \frac{\text{الوزن الجزيئي}}{n F} Q$$

ومنه العوامل نحسب كتلة M

ثانياً: التحليل الكولوني يجري بتطبيق تيار ثابت:

نطبق تيار ثابت يوافق تيار العقوذ الإستهلاكي للمادة ومنه نحسب الزمن من لحظة بدء التحليل حتى نهايته ونحوض من علاقة كمية الكهرباء $Q = I.t$ ومنه نحسب كتلة المادة من علاقة فاراداي

11 تطبيق 11

تم استخدام تيار ثابت شدته 0.9A لترسيب النحاس على المهبط وأكسدة الماء على مصعد خلية تحليل كهربائي أحسب عدد الغرامات لكل من النحاس والأكسجين في زمن قدره 16min

الحل:

$$Q = I.t$$

$$Q = 0.9 \times 16 \times 60 = 864 \text{ colon}$$

$$M = \frac{\text{الوزن الجزيئي}}{n.F} \cdot Q$$

نكتب معادلة الأكسدة والإرجاع

$$2\bar{e} + Cu^{+2} \longrightarrow Cu$$

$$M = \frac{63.5}{2 \times 96500} \cdot 864 = 0.28\ g$$

$$H_2O \longrightarrow \frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2\bar{e}$$

$$M = \frac{16}{2 \times 96500} \times 864 = 0.07\ g$$

TEL:0931497960 - Facebook Group: A to Z مكتبة

$$2H_2O \longrightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$$

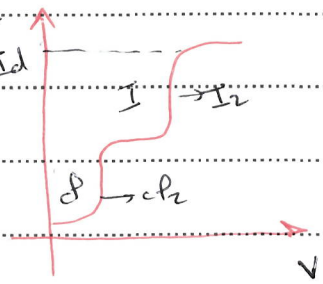
$$M = \frac{32}{4 \times 96500} \times 864 = 0,07g$$

أهمية التحليل الكهربائي بالطريقة المباشرة:

أهم ميزة بهذا التحليل هي الانتقائية وهي إمكانية انتقاء كاتيون معين أو مادة معينة دون أن تؤثر على المواد الأخرى الموجودة بالمحلول.

مثال:

لكي نستطيع فصل كومة على شوارد الكلوريد واليوديد يمكن تحليل الكلوريد دون التأثير على اليوديد فيمكن تطبيق تحت توافق التيار الصعود الإستباقي للكلوريد



ثانياً: التحليل الكهربائي بالطريقة غير المباشرة (المعايرات الكهربائية)

تعتمد المعايرة الكهربائية على تواجد المادة الكاشفة المضافة على المرء أو من المرء ومن الشوارد التي تكون موجودة بتركيز عالي بالمحلول ومن معرفة كمية الكهرباء المصروفة على تواجد هذه المادة القياسية والتي تفاعل مع كمية وكافية من الشوارد المدروسة يتم معرفة كمية المادة الكاشفة التحليل ويمكن تصنيف المعايرة الكهربائية بحسب المعادلات:

TEL:0931497960 - Facebook Group: A to Z مكتبة

تفاعلات التأكسيد (كلوريد، بروميد، يوديد)

حيث يتم على المصعد توليد ستواد الفضة

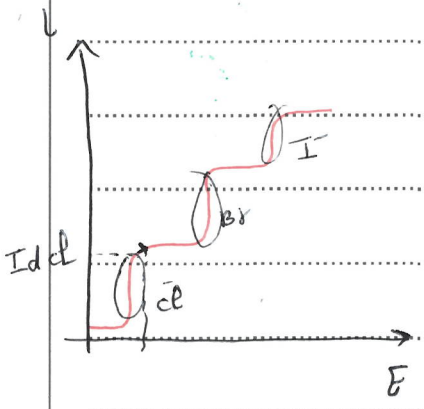
تفاعل التوليد $Ag \longrightarrow Ag^+ + \bar{e}$

حساب الجهد $E = E^\circ - \frac{0.059}{1} \log \frac{1}{[Ag^+]}$

تفاعل المعايرة $Cl^- + Ag^+ \longrightarrow AgCl\downarrow$

$Br^- + Ag^+ \longrightarrow AgBr\downarrow$

$I^- + Ag^+ \longrightarrow AgI\downarrow$



2) تفاعلات المهبل (عند الصعب)

حيث يتم توليد ستواد الهيدروجين حالة معايرة الأساس

ويتم توليد ستواد الهيدروكسيد حالة معايرة الحمض

في حالة معايرة الأحماض

تفاعل توليد $2\bar{e} + 2H_2O \longrightarrow 2OH^- + H_2$

تفاعل المعايرة $H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O$

في حالة معايرة الأساس.

يتم توليد الهيدروجين

تفاعل التوليد $H_2O + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow 2H^+ + 2\bar{e}$

تفاعل المعايرة $OH^- + H^+ \longrightarrow H_2O$

TEL:0931497960 - Facebook Group: A to Z مكتبة

تفاعلات الأكسدة والإرجاع

معايرة الحديد الثنائي مع ستوادد السيريوم الرباعي حيث يتواجد داخل المحلول بالبداية والحديد كمية عن طريق أكسدة الحديد الثنائي مع ستوادد السيريوم الرباعي لنعلم أنه يتواجد في المحلول تركيز عالي لستوادد السيريوم الثنائي

يتم توليد ستوادد السيريوم الرباعي على سطح المصعد والتي حيث تتكافأ تفاعل مع ستوادد الحديد الثنائي في المحلول

تفاعل توليد $Ce^{+3} \longrightarrow Ce^{+4} + e^-$

تفاعل معايرة $Ce^{+4} + Fe^{+2} \longrightarrow Ce^{+3} + Fe^{+3}$

$e^- + Ce^{+4} \longrightarrow Ce^{+3}$

$Fe^{+2} \longrightarrow Fe^{+3} + e^-$

تفاعلات المعايرة

EDTA $(HY^{-3}, H_2Y^{-2}, HY^{-3}, Y^{-4})$

يتم المعايرة بهذه التفاعلات باستخدام EDTA حيث يتم توليد ستوادد EDTA (HY^{-3}) ومن ثم يتم استخدامه بالمعايرة لتشكيل معقد المادة المدروسة حيث يتم توليد ستوادد EDTA عن طريق وجود أمين الزئبق لـ EDTA $(HgNH_3Y^{-3})$

مثال: معايرة ستوادد الكالسيوم مع EDTA

تفاعل التوليد

$HgNH_3Y^{-3} + NH_4^+ \longrightarrow Hg + 2NH_3 + HY^{-3}$

تفاعل المعايرة $HY^{-3} + Ca^{+2} \longrightarrow CaY^{-2} + H^+$

$$M_{Ca^{+2}} = \frac{\text{الوزن الجزيئي } Ca^{+2}}{2 \times 96500} \cdot \Omega$$

TEL:0931497960 - Facebook Group: A to Z مكتبة

(التحليل المولطر أمبيرومتري)

هو طريقة من طرق التحليل الآلي يعتمد على قياس التيار المتدفق على المرئ العامل المغمور بالمحلول المدروس الذي يحوي الشوارد المدروسة وذلك عندما يتم المسح الكموني على المحلول

ثم تتألف خلية التحليل المولطر أمبيرومتري،

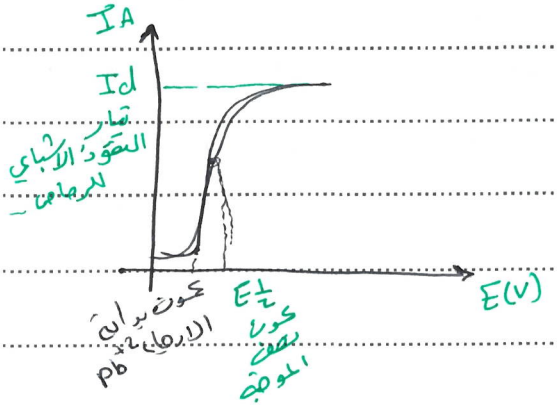
تتألف من الكهرلين المدروس (محلول يحوي على الشوارد المدروسة)

* مرئي عامل (كاشف) إما أن يكون مرتب من الكربون أو البلاتين، الذهب، أو مكون من البزيقة المعلقة)
* المرئي المقارن إما فضة كلوريد فضة أو كالوميل
* المرئي المساعد (الموصل)
* يوجد أنبوب داخل المحلول لمرور غاز النيتروجين داخل المحلول

والوظيفة:

يوجد داخل المحلول المدروس تركيز عالي من الكهرلين الخامل الداعم (الناقل) والوظيفة: الكمون المطبق يطبق بين المرئي العامل والمقارن والتيار الناتج ينشأ بين المرئي الكاشف والمساعد

تحليل الرصاص بطريقة المولطر أمبيرومترية



TEL:0931497960 - Facebook Group: A to Z مكتبة

مبدأ التحليل الفولطأميروميتري :

نفترض أننا لدينا محلول يحوي شوارد الرصاص Pb^{+2} والتي سوف تخضع للإرجاع على سطح المرئ العامل وعندما يصل الكمون إلى كمون بداية الإرجاع لشوارد الرصاص سوف يبدأ سيل شوارد الرصاص من قلب المحلول إلى سطح المرئ العامل ويتم عليها الإرجاع حسب المعادلة

$$2\bar{e} + Pb^{+2} \longrightarrow Pb$$

يبدأ تصغير التراكيز بين قلب المحلول وسطح المرئ حيث تنشأ لدينا تيار الموج وهو التيار الذي يقيس التحليل الفولطأميروميتري

المكتنيات الفولطأميروميترية

هي عبارة عن العلاقة بين التيار والكمون وتكون على شكل إشارة تكاملية في التحليل الكمي يتم حيث يتم تعيين قيمة الـ Id تيار الموج الإستنادي للمادة المدروسة من العلاقة $Id = Kc$ يتم حساب تركيز المادة المدروسة

أما بالتحليل النوعي يتم عن طريق حساب كمون نصف الموجة ومن ثم مقارنته بالجداول المرجعية

المراحل المؤدية على التحليل الفولطأميرومتري

١- الكهلية الداعم أو المساند

لكي نتخلص من تيار الهجرة الذي يتسبب به التحليل الفولطأميرومتري نضيف للمحلول تركيز عالي من مادة خاملة مثل نترات البوتاسيوم وكلوريد البوتاسيوم حيث يتم هجرة الشوارد المضافة على سطح المرئ بدل من هجرة الشوارد المدروسة على سطح المرئ

TEL:0931497960 - Facebook Group: A to Z مكتبة

يجب أن يتمتع الكهرليت المستخدم بالخصائص التالية:

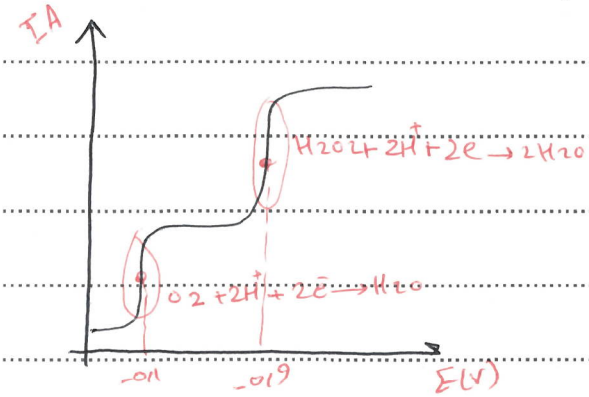
1) تركيزه أكبر بكثير من تركيز الشوارد المرجعة
2) يجب أن لا تتفاعل مع تيار المعدن للشوارد المرجعة
3) يجب أن يكون فاعل

2) تأثير الأكسجين المذاب بالمحلول:

يجب أن نتخلص من الأكسجين المنحل بالمحلول قبل بدء التحليل وذلك بتمرير غاز خامل لكي المرجعين داخل المحلول المدروس وذلك لأن الأكسجين يتفاعل في كثير أغلب الشوارد لأنه يرجع على مرحلتين المرحلة الأولى: يرجع الأكسجين إلى الماء الأكسجين حسب التفاعل

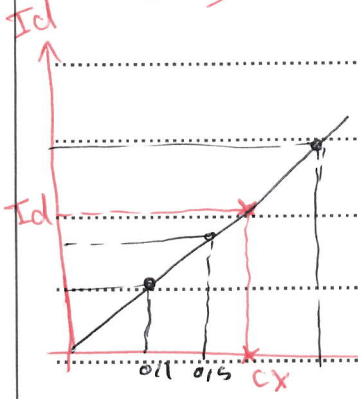
$$O_2 + 2H^+ + 2\bar{e} \rightarrow H_2O_2 \qquad E = 0.1V$$

$$2H^+ + H_2O_2 + 2\bar{e} \rightarrow 2H_2O \qquad E = 0.9V$$



TEL:0931497960 - Facebook Group: A to Z مكتبة

أيضية حساب التراكيز بالتحليل المتعدد أجهزة حركي بالطرق القياسية



1) طريقة المنحني القياسي:

نحضر عدة محاليل قياسية للمادة المدروسة

ونحسب تيار الصعود الاستباقي لكل واحد ثم

نرسم العلاقة بين تيار الصعود الاستباقي

والتركيز (المنحني القياسي)

فينشأ لدينا خط مستقيم مار من المبدأ ومن ثم نقيس تيار الصعود الاستباقي

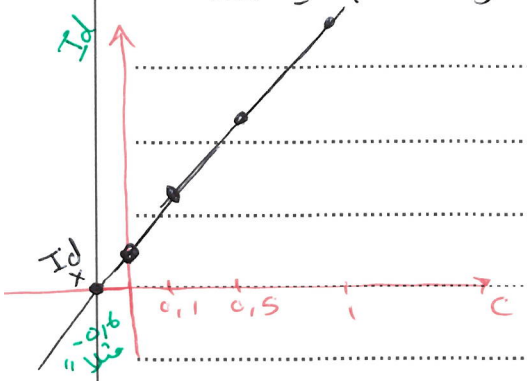
للمادة المدروسة ونسقطه على الخط البياني ثم نسقطه على محور التراكيز فنحصل

على Cx تركيز المادة المجهولة

2) الطريقة البيانية (الأدق):

نحضر سلسلة محاليل عيارية للمادة المدروسة ونقيس تيار الصعود الاستباقي Id

للمادة المدروسة



نقيس تيار الصعود الاستباقي للمادة المدروسة

مجهولة التركيز ثم نضيف عدد محدد من هذه المحاليل

من الأصغر إلى الأكبر إلى حاوية المحاليل التي تحوي

المادة المدروسة ونسجل تيار الصعود الاستباقي

في كل مرة نضيف على إضافة

ثم نرسم العلاقة بين Id والتركيز

ينتج لدينا خط مستقيم نقاطعه مع محور التراكيز

بالجهة السالبة نحصل على تركيز المادة المجهولة

لا يوجد تركيز سالب بأخذ المقدار فقط ⇒ Cx = 0,6

انتهت بإذن الله

TEL:0931497960 - Facebook Group: A to Z مكتبة

مكتبة A to Z