كلية العلوم

القسم : الكيمياء

السنة : الرابعة

المادة : تحليل الي١

المحاضرة : الثالثة/نظري/

{{ مكتبة A to Z }}

Facebook Group : مكتبة A to Z

2026

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

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

* طرائق التحليل بقياس الكمون (التحليل كموني):

- التحليل الكموني: يعتمد على قياس كمون المرجع العامل المغمور في المحلول المدروس، والذي بدوره يعتمد على تركيز المواد المدروسة في المحلول (Volt).

* ظهرت هذه الطرائق بعد أن صاغ العالم نيرنست علاقته الشهيرة:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Red]}{[ox]} \Rightarrow \boxed{E = E^{\circ} - \frac{0,059}{n} \log \frac{[Red]}{[ox]}}$$

حيث يمكننا هذا التحليل استخدام مرجع من النوع الأول مثلاً مرجع الفضة فتكون معادلة نيرنست له:

$E = E^{\circ}_{Ag^+/Ag} - \frac{0,059}{1} \log \frac{1}{[Ag^+]}$ مرجع من النوع الأول

أو نستخدم مسارياً من النوع الثالث ← $E = E^{\circ}_{Pt\uparrow Fe^{+3}/Fe^{+2}} - \frac{0,059}{1} \log \frac{[Fe^{+2}]}{[Fe^{+3}]}$ مرجع من النوع الثالث

* تطبيقات التحليل الكموني:

[1] طريقة مباشرة: تعتمد على قياس الكمون مباشرةً عن طريق عمر المرجع الكاشف (العامل) من المحلول المدروس، والذي بدوره يعطينا قيمة الكمون الذي يتعلق بالتركيز حيث نحصل على التركيز عبر تطبيق علاقة نيرنست.

مثلاً: لقياس محلول يحوي شوارد الكلوريد نستخدم مرجع كلوريد لقياس الكمون ومن علاقة نيرنست نحسب التركيز المجهول:

$$E = E^{\circ}_{Cl/Cl^-} - \frac{0,059}{1} \log \frac{[Cl^-]}{1}$$ حيث $Cl^- \rightarrow Cl + e^-$ ، $(n=1)$

E°: نجدها من الجدول / E هي التي نقيسها ويبقى $[Cl^-]$ هو التركيز المجهول/

- مثال آخر: بيّن كيف نحسب شوارد الكبريت S^{-2} من مرجع انتقالي للكبريت ونقيس ومن القانون:

$$E = E^{\circ}_{S/S^{-2}} - \frac{0,059}{2} \log \frac{[S^{-2}]}{1}$$

($n=2$:∴)

$$S^{-2} \rightarrow S + 2e^-$$

- مثال آخر للبوتاسيوم:

$$E = E^{\circ}_{K^+/K} - \frac{0,059}{1} \log \frac{1}{[K^+]}$$

(٧٠) * سؤال وهم للامتحان: استنتج وارسم العلاقة بين الكمون والتركيز والعلاقة بين الكمون و pM^{+n}: (الشوارد الموجبة):

نعلم أن: $pH = -\log[H^+]$ ، $pOH = -\log[OH^-]$

$\Rightarrow pM^{+n} = -\log[M^{+n}]$ للشوارد الموجبة:

وتكون علاقة نيرنست للشوارد الموجبة:

$$E = E^{\circ}_{M^{+n}/M} - \frac{0,059}{n} \log \frac{1}{[M^{+n}]}$$

TEL:0931497960 - Facebook Group: A to Z مكتبة

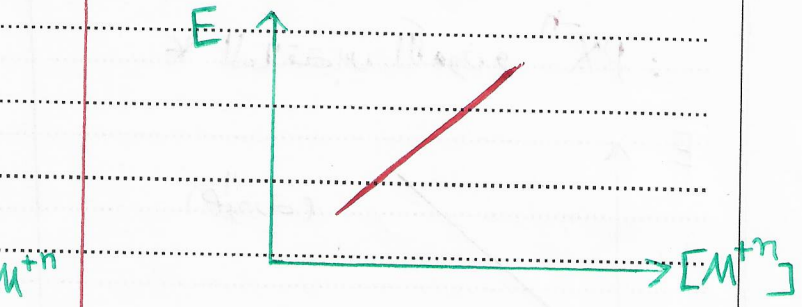
(يصبح الإشارة موجبة عند قلب الـ log)

$$\Rightarrow E = E^{\circ}_{M^{+n}/M} + \frac{0,059}{n} \log[M^{+n}] \quad ; \quad pM^{+n} = -\log[M^{+n}]$$

$$\Rightarrow E = E^{\circ}_{M^{+n}/M} - \frac{0,059}{n} pM^{+n}$$

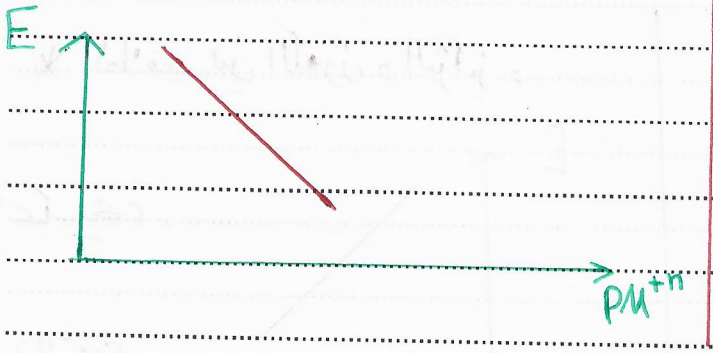
* العلاقة بين الكمون و التركيز:

(علاقة طردية بين E و $[M^{+n}]$)



* العلاقة بين الكمون و pM^{+n}:

(علاقة عكسية)



* مثال لـ k^{+}:

$$E = E^{\circ}_{k^{+}/k} - \frac{0,059}{1} \log \frac{1}{[k^{+}]} = E^{\circ}_{k^{+}/k} + 0,059 \log[k^{+}]$$

$$\Rightarrow E = E^{\circ}_{k^{+}/k} - 0,059\, pk^{+}$$

* ماسبق كان يخص الشوارد الموجبة M^{+n} و السؤال القادم حول عن الشوارد السالبة X^{-n}.

TEL:0931497960 - Facebook Group: A to Z مكتبة

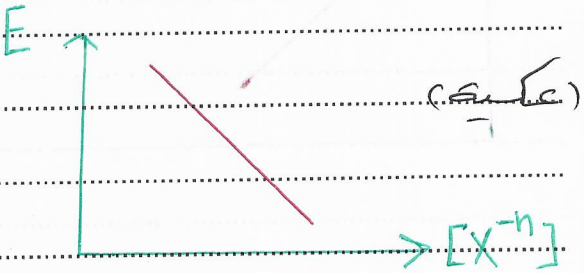
* سؤال وهم الامتحان (١٨) :

استنتج وارسم العلاقة بين الكمون و التركيز ، وبين الكمون و pX^{-n} : (للشوارد السالبة)

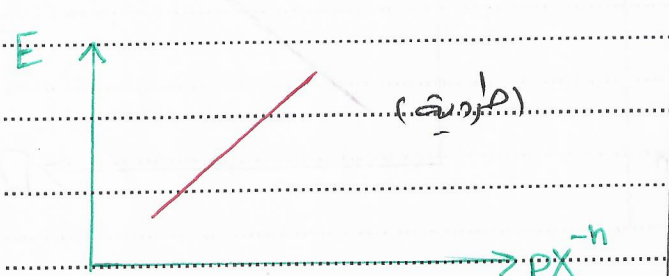
$$pOH = -\log[OH^-] \Rightarrow pX^{-n} = -\log[X^{-n}]$$

$$E = E^\circ_{X/X^{-n}} - \frac{0,059}{n}\log\frac{[X^{-n}]}{1} \Rightarrow E = E^\circ_{X/X^{-n}} + \frac{0,059}{n}pX^{-n}$$

* العلاقة بين الكمون و التركيز :



* العلاقة بين الكمون و pX^{-n} :



* مثال عن سابقة الـ cl :

$$E = E^\circ_{cl/cl^-} - \frac{0,059}{1}\log\frac{[cl^-]}{1}$$

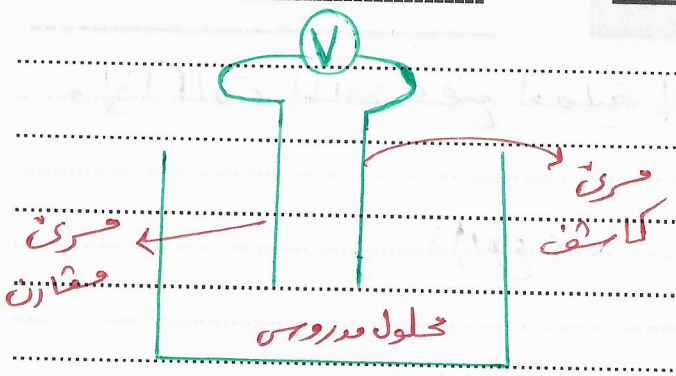
$$E = E^\circ_{cl/cl^-} + 0,059\ pcl^-$$

* مما تتألف الخلية الكمونية :

1. جسر ملحي (عامل كاشف)
2. جرة مقادير (كالوميل أو حفنة)
3. المحلول المدروس
4. مقياس الكمون

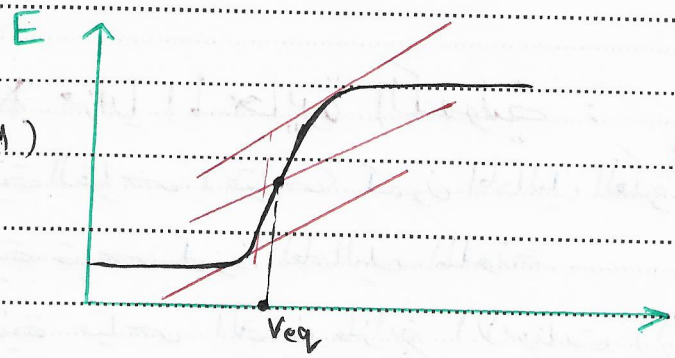
TEL:0931497960 - Facebook Group: A to Z مكتبة

ملاحظة:
الخلية هنا غلفانية
أي مولدة للطاقة



2) طريقة غير مباشرة: (المعايرة الكمونية):
هي عبارة عن متابعة كمون المحلول المدروس بعد كل إضافة محدودة من الكاشف القياسي حتى الوصول لنقطة نهاية المعايرة حيث عدد المكافئات الغرامية للمادة المدروسة يساوي عدد المكافئات الغرامية للمادة العيارية

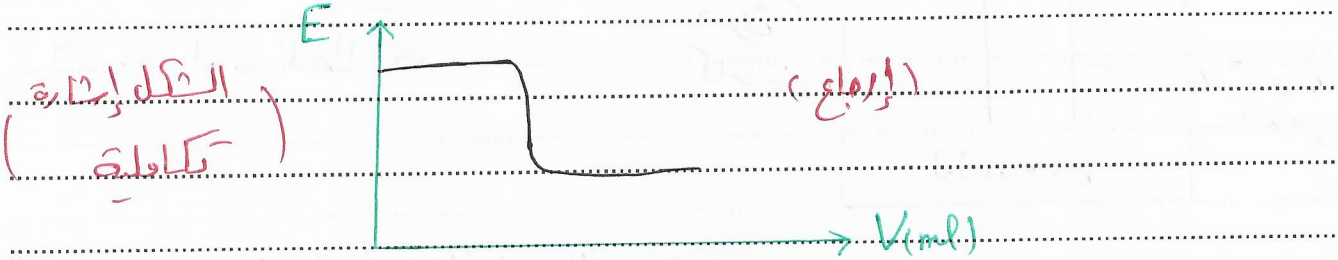
* ماهي أشكال منحنيات المعايرة الكمونية:
المنحنيات التكاملية وهي العلاقة بين الكمون وحجم الكاشف القياسي المضاف ويكون على شكل إشارة تكاملية إما صحيحة أو معكوسة حسب نوع المادة المدروسة.
مثلاً: إذا كان الحديث عن المادة المدروسة عملية أكسدة يكون شكل المنحني:



(الشكل إشارة تكاملية)
(عملية أكسدة)

TEL:0931497960 - Facebook Group: A to Z مكتبة

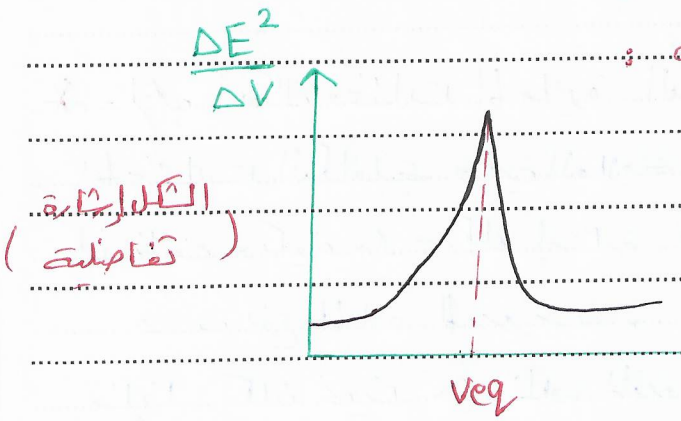
وإذا كانت المادة تخضع لعملية إرجاع يكون شكل المنحنى:



* حيث الشكل الأول هو إشارة تكاملية كما في الرسمتين السابقتين.

والشكل الثاني هو شكل الإشارة التفاضلية:

(وهي عبارة عن العلاقة بين مشتق الكمون بالنسبة للحجم و حجم الكاشف المضاف.)



* ملاحظة هامة:
الشكل التفاضلي أدق بالقياس من الشكل التكاملي

* مزايا المعايرة الكمونية:

1. إمكانية القياس (قياس) كمون المحاليل العكرة دون الحاجة لتصفيتها.
2. إمكانية قياس كمون المحاليل الملونة.
3. إمكانية قياس الكمون لمزايج الأيونات (إمكانية تحليل أكثر من أيون دون الحاجة لعملية الفصل).
4. إمكانية تطبيق هذه المعايرة على جميع أنواع التفاعلات (أكسدة وإرجاع، تشديد، ترسيب، تعقيد).

TEL:0931497960 - Facebook Group: A to Z مكتبة

5) إمكانية استخدام أكثر من مرجع واحد.

* تطبيقات المعايرة الكمونية:

تطبق المعايرة الكمونية على جميع أنواع التفاعلات الكيميائية:

1) تفاعلات التعديل:

نستخدم في هذه التفاعلات المرجع الزجاجي كمرجع عامل وذلك لقياس قيمة الـ pH. استنتج العلاقة بين الـ pH والكمون:

$$pH = -\log[H^+]$$

$$E = E^\circ_{H^+/H} - \frac{0,059}{1}\log\frac{1}{[H^+]}$$

$$E = E^\circ_{H^+/H} + 0,059\log[H^+] \Rightarrow E = E^\circ_{H^+/H} - 0,059 \cdot pH$$

$$\Rightarrow pH = -\frac{(E - E^\circ)}{0,059} \Rightarrow \boxed{pH = \frac{E^\circ - E}{0,059}}$$

ولحساب تركيز شوارد الهيدروجين:

$$pH = -\log[H^+] \Rightarrow [H^+] = 10^{-pH}$$

2) تفاعلات الترسيب: نستخدم لهذه التفاعلات مرجعين من النوع الأول:

* مثال: ترسيب شوارد الكلور بواسطة كاشف نترات الفضة:

(نستخدم هنا مرجع الفضة)

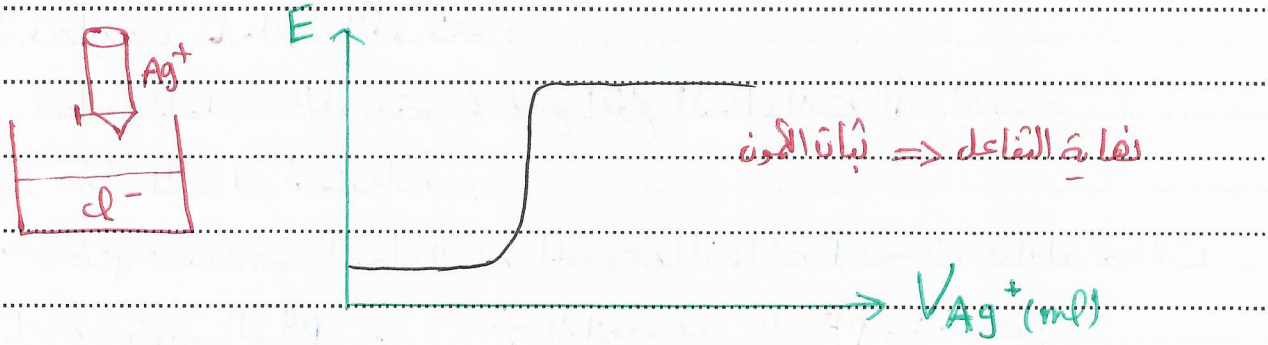
* علاقة نيرنست لمرجع الفضة:

$$E = E^\circ_{Ag^+/Ag} - \frac{0,059}{1}\log\frac{1}{[Ag^+]}$$

TEL:0931497960 - Facebook Group: A to Z مكتبة

الشاردة المدروسة: Cl^-

$Ag^+ + Cl^- \longrightarrow AgCl\downarrow$ راسب أبيض



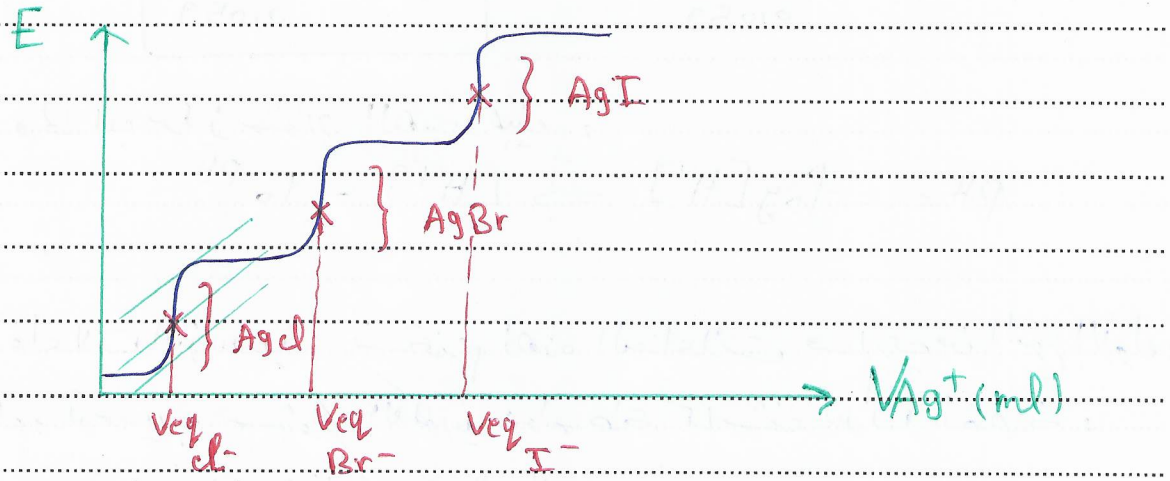
* وضح كيف يتم معايرة مزيج من الهالوجينات: Cl^-, Br^-, I^- مع نترات الفضة وذلك بالطريقة الكمونية:

نستخدم مرى الفضة:

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

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

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



وبعد إيجاد Veq نطبق علاقة مور لإيجاد التراكيز المجهولة للشوارد المطلوب كل على حدى.

TEL:0931497960 - Facebook Group: A to Z مكتبة

(3) تفاعلات الأكسدة والإرجاع:

نستخدم هنا معايرات النوع الثالث (معايرات الأكسدة والإرجاع) وهي عبارة عن سلك بلاتين مغمور في محلول كوي ثنائية الأكسدة والإرجاع المطلوب المعايرة.

* سؤال وهم للامتحان (M):

معايرة شوارد الحديد الثنائية Fe^{+2} بشوارد السيريوم الرباعية Ce^{+4}:

يتغير هنا جرس البلاتين كمسرى عاملي.

قبل نقطة نهاية المعايرة تكون الثنائية العاملة هي ثنائية الحديد Fe^{+3}/Fe^{+2}

ومعادلة نيرنست لها:

$$E = E^{\circ}_{Fe^{+3}/Fe^{+2}} - \frac{0{,}059}{1} \log \frac{[Fe^{+2}]}{[Fe^{+3}]}$$

$$Fe^{+2} \rightarrow Fe^{+3} + e^- \quad (n=1)$$

بعد نقطة نهاية المعايرة تكون الثنائية العاملة هي: Ce^{+4}/Ce^{+3}

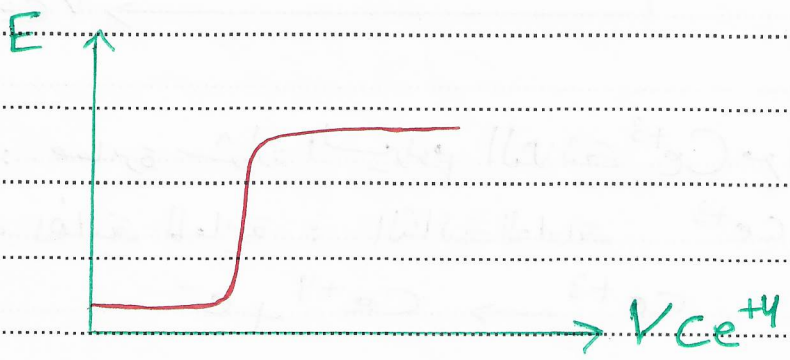
ومعادلة نيرنست لها:

$$E = E^{\circ}_{Ce^{+4}/Ce^{+3}} - \frac{0{,}059}{1} \log \frac{[Ce^{+3}]}{[Ce^{+4}]}$$

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

التفاعل الكلي:

$$Fe^{+2} + Ce^{+4} \rightarrow Fe^{+3} + Ce^{+3}$$



TEL:0931497960 - Facebook Group: A to Z مكتبة

* سؤال وطم الاقتران (٢٨) :

تفاعل معايرة الحديد الثلاثي Fe^{+3} مع Ce^{+3} (السيريوم الثلاثي) :

قبل نقطة نهاية المعايرة : الثنائية العاملة هي : Fe^{+3}/Fe^{+2}

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

ومعادلة نيرنست لها :

$$E = E^\circ_{Fe^{+3}/Fe^{+2}} - \frac{0,059}{1} \log \frac{[Fe^{+2}]}{[Fe^{+3}]}$$

بعد نقطة نهاية المعايرة : الثنائية العاملة هي : Ce^{+4}/Ce^{+3}

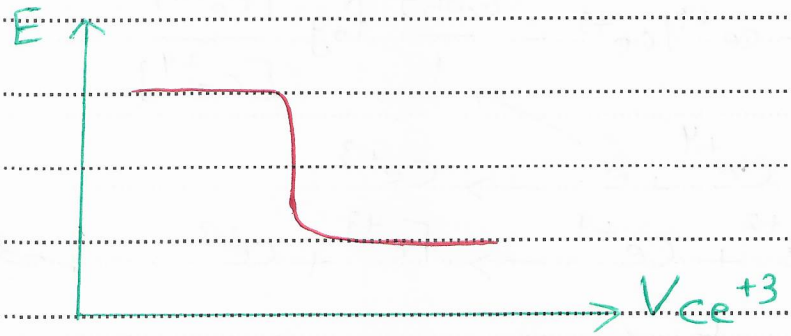
$$Ce^{+3} \longrightarrow Ce^{+4} + e^-$$

معادلة نيرنست لها :

$$E = E^\circ_{Ce^{+4}/Ce^{+3}} - \frac{0,059}{1} \log \frac{[Ce^{+3}]}{[Ce^{+4}]}$$

التفاعل الكلي :

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



* سؤال وطم (٢٩) : معايرة محلول السيريوم الثلاثية Ce^{+3} مع الحديد الثلاثي Fe^{+3} :

قبل نقطة نهاية المعايرة : الثنائية العاملة Ce^{+4}/Ce^{+3}

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

TEL:0931497960 - Facebook Group: A to Z مكتبة

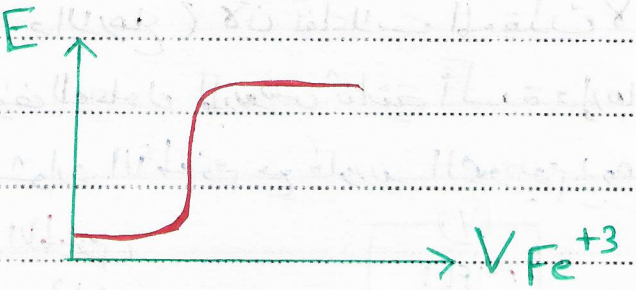
معادلة نيرنست : $E = E^{\circ}_{Ce^{+4}/Ce^{+3}} - \frac{0,059}{1} \log \frac{[Ce^{+3}]}{[Ce^{+4}]}$

الثنائية العاملة : Fe^{+3}/Fe^{+2} بعد نقطة نهاية المعايرة.

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

$$E = E^{\circ}_{Fe^{+3}/Fe^{+2}} - \frac{0,059}{1} \log \frac{[Fe^{+2}]}{[Fe^{+3}]}$$

التفاعل الكلي: $Ce^{+3} + Fe^{+3} \longrightarrow Fe^{+2} + Fe^{+4}$



* معايرة سيريوم رباعي Ce^{+4} مع ستاندرد الحديد الثنائي :

الثنائية العاملة هي : Ce^{+4}/Ce^{+3} قبل نقطة نهاية المعايرة.

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

معادلة نيرنست :

$$E = E^{\circ}_{Ce^{+4}/Ce^{+3}} - \frac{0,059}{1} \log \frac{[Ce^{+3}]}{[Ce^{+4}]}$$

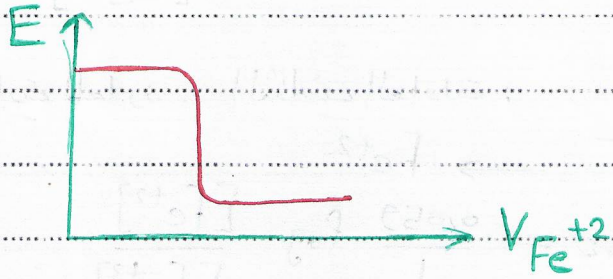
الثنائية العاملة : Fe^{+3}/Fe^{+2} بعد نقطة نهاية المعايرة.

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

معادلة نيرنست : $E = E^{\circ}_{Fe^{+3}/Fe^{+2}} - \frac{0,059}{1} \log \frac{[Fe^{+2}]}{[Fe^{+3}]}$

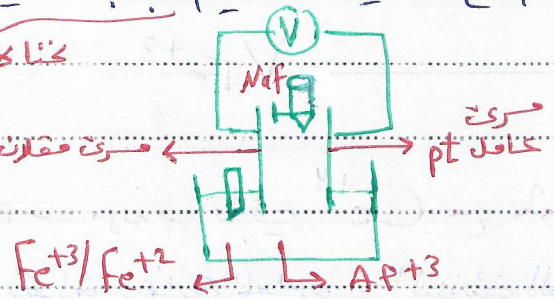
TEL:0931497960 - Facebook Group : A to Z مكتبة

التفاعل الكلي: $Ce^{+4} + Fe^{+2} \rightarrow Ce^{+3} + Fe^{+3}$



(4) تفاعلات المعقدات (التعقيد): نستخدم هنا دارئ من النوع الثالث (دارئ الأكسدة والإرجاع) لأن تفاعلات المعقدات لا تملك دارئ خاصة بها في هذه الحالة نضيف للمحلول المدروس ثنائية أكسدة وإرجاع.

* مثال: معايرة شوارد الألمينوم مع فلوريد الصوديوم بوجود ثنائية الحديد Fe^{+3}/Fe^{+2}:



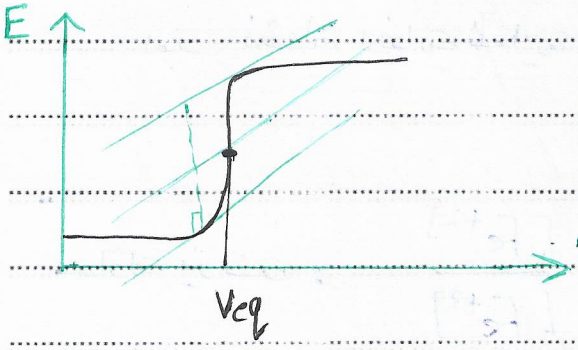
(معقد فلوريد الألمينوم)

$Ap^{+3} + NaF \rightarrow APF_6^{-3}$

عند معايرة شوارد الألمينوم Ap^{+3} مع فلوريد الصوديوم NaF يتشكل معقد APF_6^{-3} وعند انتهاء شوارد الـ Ap^{+3} في المحلول (نقطة نهاية المعايرة) يتشكل معقد هديد بين الحديد الثلاثي الذي في المحلول وبين فلوريد الصوديوم: (معقد فلوريد الحديد)

$Fe^{+3} + NaF \rightarrow FeF_6^{-3}$

وبعد ذلك تحل السنبة بين ثنائية الحديد وبالتالي يتحسس جهاز الأوم عم هذا التغير ويسجل قيمة الأوم عند كل إضافة وعند نهاية المعايرة:



$(NaF)\ M.V = M.V\ (Ap^{+3})$

معلوم — V_{eq} — مجهول — معلوم

zzz انتهت المحاضرة

TEL:0931497960 - Facebook Group: A to Z مكتبة

مكتبة A to Z