كلية العلوم

القسم : الكيمياء

السنة : الرابعة

المادة : تحليل الي١

المحاضرة : السادسة/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

* التحليل الكولونوميتري (كولون متري):

هو طريقة من طرق التحليل الآلي تعتمد على قياس كمية الكهرباء المصروفة على أكسدة أو إرجاع الشوارد المدروسة الخاضعة لعملية التحليل الكهربائي.

* تعتمد قوانين التحليل الكهربائي على قانوني فاراداي:

1- تناسب كمية الشوارد المترسبة على المهبط طرداً مع كمية الكهرباء المارة بالمحلول

2- كتر كميات محددة من الكهرباء مقدارها فاراداي F كميات من المادة تتناسب مع وزنها المكافئ.

$Q = I \cdot t$ ← كمية الكهرباء بالكولون

الزمن بالثانية s

شدة التيار بالأمبير A

من قانون فاراداي الثاني نحسب كمية المادة الخاضعة للتحليل من العلاقة:

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

M ← كمية المادة المدروسة بالغرام g

E: الوزن المكافئ

F: ثابت فاراداي = 96500

Q: كمية الكهرباء

n: عدد المبادلات

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

I: شدة التيار

t: الزمن

* هناك شروط يجب مراعاتها قبل البدء بالتحليل الكولوتحري :

1- يجب أن يتم صرف التيار بنسبة 100% على أكسدة أو إرجاع الشوارد المدروسة فقط .

2- تجنب حدوث تفاعلات ثانوية .

3- تجنب حدوث أكسدة الماء على المصعد .

4- اختيار كمون ثابت يوافق تيار النفوذ الإرتشاحي للمادة .

* الخلية هنا نوعها إلكتروكيميائية لأننا نقدم لها تيار .

* حركة الشوارد في المحلول : تقسم لثلاث أقسام :

1 حركة الهجرة (هجرة الشوارد) : تعني حركة الشوارد تحت تأثير التجاذب والتنافر فالشوارد السالبة تهجر للقطب الموجب والشوارد الموجبة تهجر للقطب السالب وينتج عن هذه الحركة تيار يسمى تيار الهجرة .

2 حركة الانتقال : تحدث نتيجة تحريك المحلول وينشأ عن هذه الحركة تيار يسمى تيار الانتقال .

3 حركة النفوذ : تحدث نتيجة الإختلاف في تركيز الشوارد بين قلب المحلول وسطح المرسب نتيجة لأكسدة أو إرجاع الشوارد عند سطح المادي بحيث يحصل تناقص في تركيز الشوارد في المنطقة القريبة من سطح المادي فيحصل إختلاف في التركيز بين قلب المحلول وعند سطح المادي فتنشأ حركة نفوذ الشوارد من قلب المحلول إلى سطح المادي (من مناطق التركيز المرتفع إلى التركيز المنخفض) فيحصل نتيجة لذلك تيار يسمى تيار النفوذ .

TEL:0931497960 - Facebook Group: A to Z مكتبة

* التركيز عند سطح المرتة Cs ، والتركيز عند قلب المحلول Cp :

في اللحظة صفر قبل بدء التحليل يكون : Cs = Cp

وعند بدء التحليل Cp > Cs

تيار النفوذ $I \approx (Cp - Cs)$

$I = k(Cp - Cs)$

وعند انتهاء التحليل:

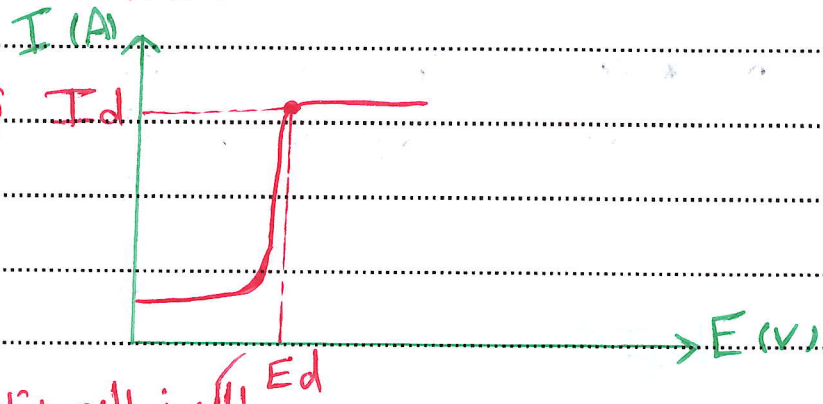
$Cs = 0 \Rightarrow I = k \cdot Cp$

تيار النفوذ الإشباعي $Id = k \cdot Cp$

* المخططات المستخدمة في التحليل الكولونومتري :

هي مخططات الفولط أمبيرو مثرية ، وهي تعبر عن العلاقة بين الكمون و التيار

وتكون على شكل إشارة تكاملية صحيحة أو مقلوبة :



تيار نفوذ الإشباعي Id

الكمون الذي يقابل تيار النفوذ الإشباعي

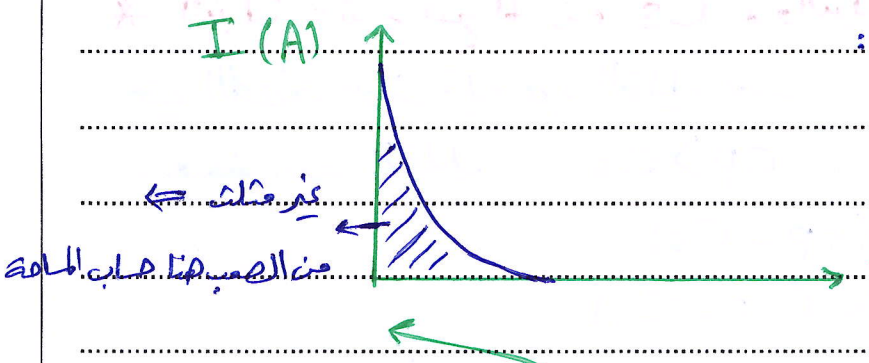
* تطبيقات التحليل الكولونومتري :

1 الطريقة المباشرة : تقسم إلى قسمين :

أ) التحليل الكولونومتري من كمون ثابت : يجري التحليل الكولونومتري بتطبيق كمون ثابت يوافق كمون تيار النفوذ الإشباعي للمادة الكاشفة للتحليل ومن ثم يتم حساب التيار من بدء التحليل حتى نهايته إذ نلاحظ أن التيار يتناقص من بداية التحليل حتى نهايته حيث يصل إلى الصفر ثم نرسم العلاقة بين

TEL:0931497960 - Facebook Group: A to Z مكتبة

التيار بالزمن على الشكل التالي :



نحسب كمية الكهرباء المصروفة على هذا التحليل من المساحة المحصورة تحت المنحنى السابق :

$$I = I_o \cdot e^{-k \cdot t}$$

I_o : شدة التيار لحظة بدء التفاعل

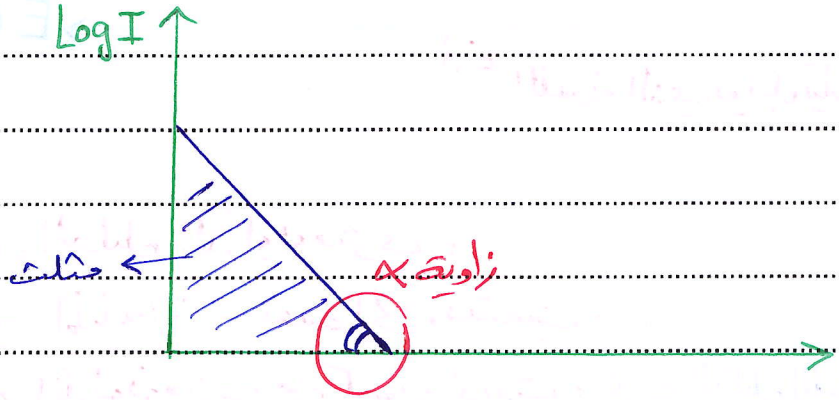
t : الزمن

k : ثابت يتعلق بنوع التفاعل

$$(\ln) * \ln I = \ln I_o - k \cdot t$$

$$\log I = \log I_o - \frac{k \cdot t}{2{,}3}$$

نرسم العلاقة بين $\log I$ و t :



نحسب من المثلث :

$$Q = \frac{I_o}{2{,}3 \cdot \tan \alpha}$$

$$M = \frac{E}{F} \cdot Q \qquad (96500 : F)$$

TEL:0931497960 - Facebook Group: A to Z مكتبة

(ب) التحليل الكولونومتري بتطبيق تيار ثابت:

يطبق تيار ثابت لوقت تيار الصعود الإيجابي للمادة المراد تحليلها ثم يحسب الزمن t من لحظة بدء التحليل حتى نهايته ونعوض في علاقة كمية الكهرباء:

$$(Q = I \cdot t)$$

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

* تطبيق: تم استخدام تيار ثابت شدته $I = 0,9\ A$ لترسيب الفاز على المصعد في خلية تحليل كهربائي.

احسب عدد الغرامات لكل من الفاز والأكسجين في $t = 16\ min$:

$$Q = I \cdot t = 0,9 \times 16 \times 60 = 864\ C\ (coLon)$$

$$M = \frac{E}{F} \cdot Q = \frac{\text{وزن ذري}}{F \cdot n} \cdot Q$$

$$2e^- + Cu^{+2} \longrightarrow Cu \Rightarrow n = 2$$

$$M \text{ للنحاس} = \frac{63,5}{96500 \times 2} \times 864 = 0,28\ g$$

أكسدة الماء:

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

أو

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

$$M \text{ للأكسجين} = \frac{E}{F} \cdot Q = \frac{16}{2 \times 96500} \times 864 = 0,07\ g$$

أو

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

TEL:0931497960 - Facebook Group: A to Z مكتبة

2 التحليل الكولونومتري بالطرق غير المباشرة (معايرات كولونومترية):

تتميز هذه المعايرة بعدم الحاجة إلى حلحلة وحدوث الحاجة لتحضير مادة كاشفة. حيث تعتمد المعايرة الكولونومترية على توليد المادة القياسية على المرئ من الشوارد التي تكون موجودة في المحلول بتركيز كبير، وبمعرفة كمية الأمبير المصروفة لتوليد المادة القياسية التي تتفاعل مع كمية مكافئة من الشوارد المدروسة فيتم عندها معرفة كمية المادة الخاضعة للتحليل.

ويمكن تطبيق هذه المعايرة في جميع أنواع التفاعلات الكيميائية؟
(تفاعلات ترسيب - تعديل - أكسدة وإرجاع - تعقيد)

① تفاعلات الترسيب: مثال: تفاعل شوارد الكلوريد مع شوارد الفضة:

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

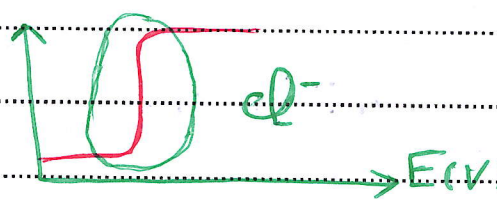
$$\{Ag \longrightarrow Ag^+ + e^-\}$$

$$Ag \longrightarrow Ag^+ + e^-$$

- تفاعل توليد المادة الكاشفة:

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

تفاعل المعايرة:

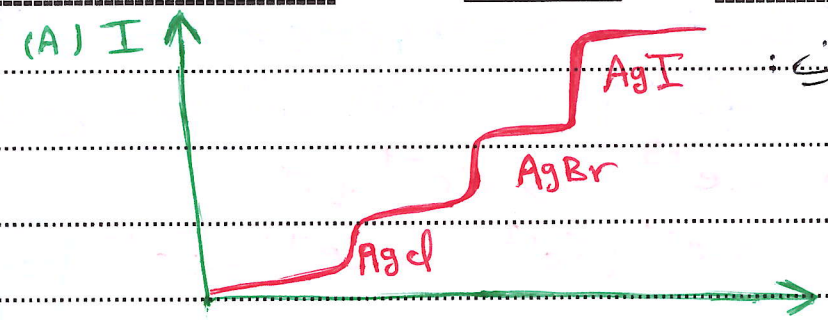


وفي حال كان لدينا مزيج من الشوارد نصنف تفاعلاتها:

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

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

TEL:0931497960 - Facebook Group: A to Z مكتبة



ويصبح الخط البياني :

وبعد ذلك :

من الجهاز $M = \frac{E}{F}$ ...

(2) تفاعلات التحليل (حمض أساس) :

يمكن تحليل غاز الهيدروجين من حالة معايرة الأحماض وتحليل غاز الأكسجين من حالة معايرة الحموض .

من حالة معايرة الأحماض :

تفاعل التحليل : $2H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- + H_2$

تفاعل المعايرة : $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$

من حالة معايرة الأسس :

تفاعل التحليل : $H_2O \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^-$

تفاعل المعايرة : $OH^- + H^+ \rightarrow H_2O$

(3) تفاعلات الأكسدة والإرجاع :

مثال : معايرة الحديد الثنائي مع غاز البرمنغنات :

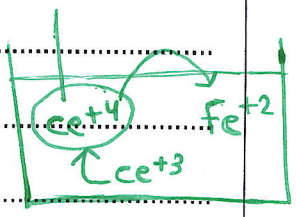
يمكن تواجد في البداية داخل المحلول غاز حديد ثنائي Fe^{+2} الذي نزيد كميتها عن طريق أكسدتها لغاز حديد الثلاثي Fe^{+3} مع العلم أنه يوجد في المحلول تركيز عالي من غاز البرمنغنات الثلاثي .

TEL:0931497960 - Facebook Group: A to Z مكتبة

يتم توليد شوارد سيريوم رباعي عن سطح المرن التي فورت تكلها تتفاعل مع شوارد الحديد الثنائي Fe^{+2} المتواجدة في المحلول.

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

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



(4) تفاعلات المعقدات (التعقيد):

تتم هذه المعايرة في هذه التفاعلات باستخدام الـ (EDTA) الذي يملك الأشكال التالية (($Y^{-4} - HY^{-3} - H_2Y^{-2} - H_3Y^- - H_4Y$)) وهنا سنستخدم الشكل HY^{-3} لأنه يشكل معقدات أثبتت في هذه التفاعلات حيث يتم في هذه المعايرة توليد الشوارد HY^{-3} ثم يتم استخدامها في المعايرة لتشكل معقد مع الشاردة المدروسة.

يتم توليد شوارد الـ EDTA عن طريق معقد أمين الزئبقي لـ EDTA: $HgNH_3Y^{-3}$ معايرة Ca^{+2} مع EDTA.

في البداية تتواجد في المحلول شوارد الـ Ca^{+2} وتركيز عالي من معقد الأمين الزئبقي لـ EDTA وعند بدء التحليل تفكك معقد الأمين الزئبقي لـ EDTA نحو المرن ويتحرر الـ EDTA بالشكل HY^{-3} هب التفاعل:

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

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

$M = \frac{E}{F} \cdot Q \Rightarrow Ca^{+2} + 2e^- \longrightarrow Ca \Rightarrow n = 2$

$\Rightarrow M = \frac{\text{الوزن الذري لـ } Ca^{+2}}{96500 \times 2} \cdot Q \rightarrow$ من الحساب

(انتهى المحاضرة)

TEL:0931497960 - Facebook Group: A to Z مكتبة

مكتبة A to Z