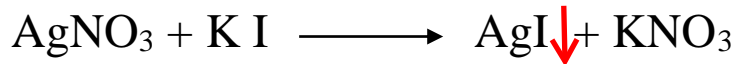
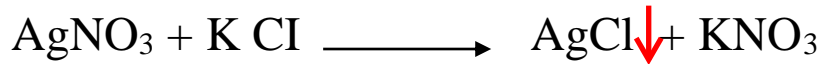


تفاعلات الترسيب وتكوين المترابكات

تعتمد هذه الطريقة على تشكل الرواسب في أثناء المعايرة الحجمية فعند معايرة أيونات الكلور مثلا أو البروم أو اليود بواسطة نترات الفضة $AgNO_3$ فإنه سيتشكل رواسب ولكي تكون هذه الطريقة من المعايرة دقيقة وذات نتائج مقبولة يجب أن تتوافر بعض الشروط كأن يكون الراسب المتكون قليل الانحلال في المحلول أما أن يكون حاصل الإذابة مساويا $K_{sp} = 10^{-10}$ وهذه بعض الأمثلة



$$K_{sp} (Ag I) = [Ag^+] [I^-] = 10^{-16}$$



$$K_{sp} .(AgCl) = [Ag^+] [Cl^-] = 10^{-10}$$

الشروط الضرورية في كلى تكون معايرات الترسيب دقيقة :

- أن يكون الراسب قليل الانحلال $K_{sp} = 10^{-10}$
 - أن يكون الترسيب سريعا
 - ألا تؤثر ظواهر الأدمصاص في نتائج المعايرة
 - أن تكون نقطة نهاية المعايرة محددة بطريقة ماء وبشكل دقيق دون التجاوز عن تلك النقطة أو التأخر عنها .
- يسمى هذا الفرع من التفاعلات بالتفاعلات الفضية لما تقدم به نترات الفضة $AgNO_3$ من دور مهم في مثل هذه المعايرات .

منحنى المعايرة :

منحنيات معايرات الترسيب تشبه منحنيات التعادل حيث يحصل عليها عن طريق رسم العلاقة $pM = - \log[M]$ وحجم المحلول القياسي المضاف V حيث يرمز بالرمز (M) للأيون المترسب ويمكن توضيح خطوات اشتقاق منحنى المعايرة بالمثال التالي :

مثال : اشتق منحنى المعايرة لـ ٥٠ مل من محلول 0.1 M من كلوريد الصوديوم مع محلول 0.1 M من نترات الفضة إذا علمت أن حاصل إذابة كلوريد الفضة عند ٢٥° م يساوي $K_{sp} = 1.82 \times 10^{-10} \text{ mole}^2/\text{l}^2$

ملاحظة :

يجب ملاحظة أن عملية حساب التغير في الـ P_{Ag} أو الـ p_{Cl} الحاصل عند الإضافات المختلفة لمحلول نترات الفضة حيث أن كلاهما يعطي منحنى المعايرة إلا أن هذا يعتمد على نوع الدليل المستخدم فإذا كان هذا الدليل حساسا لتركيز أيون الكلوريد فإننا نستعمل الـ p_{Cl} أما إذا حساسا لتركيز الفضة ففي هذه الحالة يستخدم P_{Ag} .

١- حساب الـ P_{M} قبل إضافة أي كمية من محلول الكاشف (نترات الفضة)

قبل إضافة أي كمية من نترات الفضة فإن تركيز أيونات الكلوريد والفضة في الدورق المعياري يساوي الآتي :

$$[Cl^-] = 1 \times 10^{-1} \text{ M}$$

$$[Ag^+] = 0.0 \text{ M}$$

$$P_{Cl} = - \log [Cl^-] = - \log 1 \times 10^{-1} = 1$$

$$P_{Ag} = - \log [Ag^+] = - \log 0.0 = \infty$$

٢- حساب الـ pM قبل نقطة التكافؤ

: عند أي نقطة قبل نقطة التكافؤ فمثلا بعد إضافة 10 مل منه نترات الفضة نلاحظ أن يتركز أيون الكلوريد يمكن حسابه كما يلي :

$$[Cl^-] = \frac{50 \times 0.1 - 10 \times 0.1}{60} = 6.7 \times 10^{-2} \text{ mole / l}$$

ولحساب قيمة $[Ag^+]$ يعوض عن قيمة $[Cl^-]$ في معادلة حاصل الإذابة :

$$[Ag^+] = \frac{K_{sp}}{[Cl^-]} = \frac{1.82 \times 10^{-10}}{6.7 \times 10^{-2}}$$

$$pAg^+ = \log 2.7 \times 10^{-9} = 8.57$$

٣- حساب الـ pM عند نقطة التكافؤ :

عند نقطة التكافؤ نجد أن 50 ml من محلول 0.1 M من نترات الفضة قد أضيفت إلى 50 ml من محلول 0.1 M من كلوريد الصوديوم وهذا يعني أن تركيز أيونات الكلوريد و الفضة في المحلول متساوية $[Cl^-] = [Ag^+]$ أي أن النظام عبارة عن محلول مشبع من كلوريد الفضة لذلك يمكن حساب كل من $[Ag^+]$ و $[Cl^-]$ من معادلة ثابت حاصل الإذابة هكذا

$$[Ag^+][Cl^-] = [Ag^+]^2 = 1.82 \times 10^{-10}$$

$$[Ag^+] = [Cl^-] = \sqrt{1.82 \times 10^{-10}} = 1.35 \times 10^{-5} \text{ mole/l}$$

$$pAg = pCl = -\log 1.35 \times 10^{-5} = 4.87$$

حساب الـ PM بعد نقطة التكافؤ :

بعد نقطة التكافؤ فإن زيادة من محلول نترات الفضة ستبقى ذائبة في محلول ورق المعايرة لذلك فإن التركيز الكلي لأيون الفضة في المحلول يساوي تركيز الزيادة من نترات الفضة بالإضافة إلى تركيز أيون الفضة الناتج من ذوبان راسب كلوريد الفضة إلا أن تمكين اعتبار التركيز الأخير صغيرا جدا بالنسبة للتركيز الأول خاصة في المناطق البعيدة عند نقطة التكافؤ لذلك يمكن إهماله لتبسيط الحسابات .

مثلا : عند إضافة 52.5 مل من محلول نترات الفضة يحسب التركيز الكلي لأيون الفضة في المحلول كما يلي :

$$[Ag^+] = \frac{(52.5 \times 0.1) - (50 \times 0.1)}{102.5} = 204 \times 10^{-3} \text{ mole/l}$$

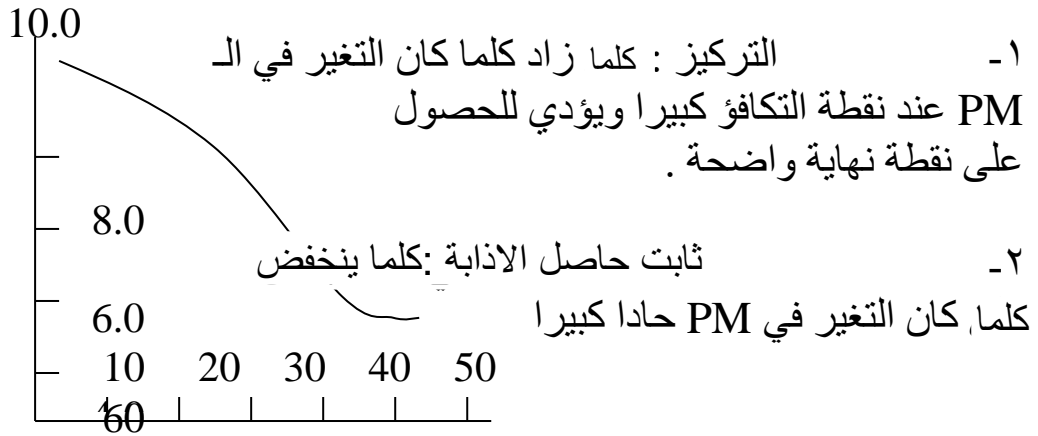
وبالتعويض عن قيمة تركيز أيون الفضة السابقة في معادلة ثابت حاصل الاذابة نحصل على قيمة تركيز ايوت الكلوريد هكذا

$$[Cl^-] = \frac{K_{sp}}{[Ag^+]} = \frac{1.82 \times 10^{-10}}{2.4 \times 10^{-3}} = 7.6 \times 10^{-8}$$

$$pAg + = \log 2.4 \times 10^{-3} = 2.62$$

$$pCl = \log 76 \times 10^{-8} = 7.12$$

العوامل المؤثرة على شكل منحنى المعايرة :



حجم محلول نترات الفضة المضاف 6

0.1M

0.1 m

المعايير التي تضمن الفضة Argentometry

يوجد ثلاث انواع للمعايرة ليستعمل فيها أيون الفضة هذه الطرق هي طريقة موهر وطريقة فولهارد وطريقة الأدلة الامتزازية

طريقة موهر Mohrs method

لـ مبدأ هذه الطريقة لتعتمد على تكوين راسب ثاني ذو لون مميز عند نقطة التكافؤ نتيجة لتفاعل الزيادة من الكاشف مع الدليل . و هذه الطريقة تستخدم لمعايرة أيونات الهاليدات بواسطة محلول قياس من نترات الفضة مع استعمال أيون الكرومات - CrO_4^{2-} كدليل .
 ٢- في بداية المعايرة فعند أي إضافة من نترات الفضة على محلول الكلوريد أو البروميد الذي يحتوي على الكرومات ستؤدي إلى ترسيب كلوريد الفضة أو بروميد الفضة ذات اللون الأبيض أولاً وذلك لأن حاصل الإذابة أقل من حاصل ذابة كرومات الفضة
 $K_{sp} = 16-12$ ويعد أن ترسيب كل أيون الكلوريد او البروميد من المحلول لما يذاب نقطة من محلول نترات الفضة ستعمل على ترسب كرومات الفضة الحمراء والتي تدل على نقطة النهاية .



طريقة فولهارد : Voulhard Methrd

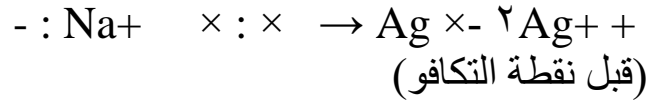
- ١- هذه الطريقة تعتمد على تكون مركب معقد عند نقطة التكافؤ حيث يعاير محلول الفضة بواسطة محلول قياسي من ثيوسيانات الصوديوم في وجود أيونات الحديد الثلاثي كدليل .
- ٢- في اثناء المعايرة تتفاعل أيونات الثيوسيانات مع أيونات الفضة ليتكون راسب ابيض من ثيوسيانات الفضة
تفاعل المعايرة $SCN^- + Ag^+ \leftrightarrow Ag SCN$
- ٣- عند نقطة التكافؤ كانت زيادة من الثيوسيانات لتفاعل مع أيونات الحديد الثلاثي لتكون مركب معقد احمر يميز نقطة النهاية .
(تفاعل الدليل) $SCN^- + Fe^{3+} \leftrightarrow Fe(SCN)_3$
- ٤- هذه المعايرة يجب أن يخزن في وسط حمضي وذلك لمنع التحليل المائي للحديد الثلاثي .
- ٥- في هذه الطريقة تعتبر أيونات الحديد الثلاثي حساسة جدا لتركيز خفيفة من الثيوسيانات مما يجعل الطريقة دقيقة .

طريقة فاجان : Fajans Method

تعرف هذه الطريقة ايضا بطريقة الادلة الامتزازية :
adsaption indicators method

وفيها يضاف محلول الفضة من الحاجة الى محلول المعايرة الذي يحتوى ايضا على أنيون الدليل هو عبارة عن حمض عضوى ضعيف .
فى بداية المعايرة وقبل نقطة التكافو نجد ان هاليد الفضة يترسب فى محلول يحتوى على زيادة من ايونات الهاليد وحيث ان معظم الرواسب تميل الى اختزان ايوناتها من ايونات اخرى فى المحلول نظرا لان ايون الاختزان الاولى ان الهاليد فى هذه الحالة يحمل شحنة سالبة فان ايون الدليل السالب ايضا يستبعد عن سطح الراسب بسبب التنافر .

تلكم معادلة شحنة الراسب عن طريق اتزان أيون موجب مثل Na^+ او H^+ الموجود فى المحلول والذي يسمى بالأيون المقابل counter ion ويمكن نمثل هذا الوضع بالمعادلة



عند نقطة التكافو فان اى زيادة من ايون التنقية ستحدث تغيرا حادا على سطح الراسب حيث ان الراسب الان يوجد فى محلول يحتوى على زيادة ايون الفضة لذلك هذه الحالة نجد ان ايون الفضة يمثل ايون الاتزان الاولى ويضاف على ذلك تصبح طبقة الاتزان الاولى مشحونة الشحنة موجبة عندم يحدث هذا فان ايونون الدليل السالب Im^- سوف يتميز على سطح الراسب كايون اتزان مقابل لذلك المعادلة
الشحنة للمعادلة :



لون (أ)

لون (ب)

اهم ادلة الاتزان :

الفلورسين Ce^- بواسطة Ag^+

بروموكريزول الاخضر Ce بواسطة Ag^+

ايوسين Br^- I^- S^- SCN^- بواسطة Ag^+