

الباب السابع

نظرية المعايرة الترسينية

الباب السابع

" نظرية المعايرة الترسيبية "

Theory of Precipitation Titration

تفاعلات الترسيب : Precipitation Reactions

يعد استعمال نترات الفضة بوصفه عامل معايرة في التحليلات العيارية من أكثر العمليات الترسيبية أهمية ولهذا تسمى هذه العملية في أحيان عديدة بالتفاعلات الفضية . Argentimetric Processes

وإذا أخذنا بنظر الاعتبار ما يحدث من تبدلات في التركيز الأيوني في أثناء معايرة 100 سم³ من محلول 0.1 M NaCl مع 100 سم³ من محلول 0.1 M AgNO₃ علماً بأن ثابت إذابة كلوريد الفضة بدرجة حرارة المختبر يساوي 1.2×10^{-10} .

بما أن التركيز الابتدائي لأيون الكلوريد Cl^- يساوي 0.1 مول/لتر فإن تركيز $\text{PCl} = 1$ وكما يأتي :

$$\text{PCl} = -\text{Log } 0.1 = -\text{Log } 10^{-1} = 1$$

وإذا ما زدنا 50 سم³ من محلول 0.1 M Ag فإنها ستتفاعل مع 50 سم³ من محلول 0.1 M NaCl وهذا يعني أن 50 سم³ من محلول 0.1 M NaCl قد بقيت فقط من الكلوريد في حجم كلي للمحلول قدرة 150 سم³ ولهذا فإن

$$[\text{Cl}^-] = \frac{0.1 \times 50}{150}$$

$$\text{PCl} = -\text{Log } 3.33 \times 10^{-2}$$

$$= 1.48$$

وفي حالة زيادة 90 سم³ من محلول نترات الفضة المذكور فإن ما يتبقى عندنا من كلوريد في المحلول يحسب كما يأتي :

$$[\text{Cl}^-] = \frac{0.1 \times 10}{190}$$

$$p\text{Cl}^- = -\text{Log } 5.3 \times 10^{-3}$$

$$= 2.28$$

ولما كان

$$K_{sp\text{AgCl}} = a_{\text{Ag}^+} \times a_{\text{Cl}^-} = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-]$$

$$= 1.2 \times 10^{-10}$$

$$p\text{Ag}^+ + p\text{Cl}^- = p\text{AgCl}$$

$$= 9.92$$

ولأن $p\text{Cl}^-$ كما ظهر من حساباتنا المذكورة آنفاً تساوي 1.48 فإن

$$p\text{Ag}^+ = 9.92 - 1.48$$

$$= 8.44$$

وبإمكاننا علي وفق هذه الطريقة حساب التراكيز المختلفة للكلوريد والفضة إلي أن تصل نقطة التكافؤ وعندها يكون

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = \sqrt{K_{sp\text{AgCl}}}$$

$$p\text{Ag}^+ + p\text{Cl}^- = \frac{1}{2} p\text{AgCl}$$

إن هذا معناه وجود محلول مشبع من كلوريد الفضة ولا توجد زيادة من أيوناتها في المحلول عن حد الإشباع .

فإذا أردنا 100.1 سم³ من محلول نترات الفضة فهذا يعني أن :

$$[\text{Ag}^+] = \frac{0.1 \times 0.1}{200.1}$$

$$= 5 \times 10^{-5}$$

$$\text{pAg}^+ = - \text{Log } 5 \times 10^{-5} = 4.30$$

$$\text{pAgCl} = \text{pCl}^- - \text{pAg}^+$$

$$= 9.92 - 4.30 = 5.62$$

لقد وضعت القيم المحسوبة باستعمال حجوم من محلول 0.1 M AgNO_3 إلي حد 110 سم³ من محلول 0.1 M AgNO_3 بهذه الطريقة في الجدول التالي والذي يمثل التبدلات في P Ag^+ بين 10 % قبل و 10 % بعد نقطة التكافؤ في معايرة 0.1 M NaCl و 0.1 M KI علي التوالي مقابل 0.1 M AgNO_3 كما أن الجدول يعطي نتائج مماثلة لقيم معايرة 100 سم³ من محلول 0.1 M KI مقابل 0.1 M AgNO_3 ومن فحص نتائج قيم الأس الفضي **Silver – Ion exponents** بأن هناك تبديلاً حاداً من تركيز أيون الفضة بجدار نقطة التكافؤ (بين 99.8 سم³ و 100.2 سم³) . وبسبب أن ثابت حاصل إذابة كلوريد الفضة أكبر بحوالي 10^6 ليوريد الفضة فإن التبدل أكثر بروزاً ليوريد الفضة مما هو عليه عند كلوريد الفضة ولهذا يوجد تبدل حاد لتركيز أيون الفضة وهو ما يبدو واضحاً عند النظر الي المنحني العياري التالي الذي يمثل التبدلات في P Ag^+ و PI^- بين 10 % قبل و 10 % بعد نقطة التكافؤ في معايرة 0.1 M NaCl و 0.1 M KI علي التوالي مقابل 0.1 M

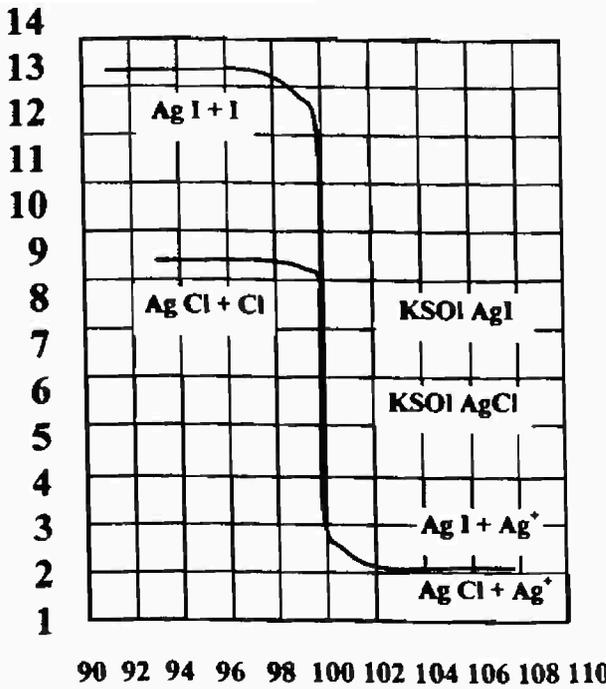
$AgNO_3$ ويمكن الحصول غالباً على المنحني البياني نفسه باستعمال طريقة المعايرة بمقياس الجهد **Potentiometric titration** باستعمال القطب الفضي **Silver electrode** ويمكن حساب قيم P_{Ag^+} من قيم القوة الكهربية الدافعة **e.m.f** وكذلك بطريقة حسابات الـ **pH**.

| معايرة اليوديد | | معايرة الكلوريد | | سم ³ من $MAgNO_3$ 0.1 |
|----------------|------------|-----------------|------------|--|
| PI^- | P_{Ag^+} | PCI^- | P_{Ag^+} | |
| 1.0 | - | 1.0 | - | 0 |
| 1.5 | 14.3 | 1.5 | 8.4 | 50 |
| 2.3 | 13.5 | 2.3 | 7.6 | 90 |
| 2.6 | 13.2 | 2.6 | 7.3 | 95 |
| 3.0 | 12.8 | 3.0 | 6.9 | 98 |
| 3.3 | 12.5 | 3.3 | 6.6 | 99 |
| 3.7 | 12.1 | 3.7 | 6.2 | 99.5 |
| 4.0 | 11.8 | 4.0 | 5.9 | 99.8 |
| 4.3 | 11.5 | 4.3 | 5.6 | 99.9 |
| 7.9 | 7.9 | 5.0 | 5.0 | 100.0 |
| 11.5 | 4.3 | 5.6 | 4.3 | 100.1 |
| 11.8 | 4.0 | 5.9 | 4.0 | 100.2 |
| 12.2 | 3.6 | 6.3 | 100.5 | |
| 12.5 | 3.3 | 6.6 | 3.3 | 101 |
| 12.8 | 3.0 | 6.9 | 3.0 | 102 |
| 13.2 | 2.6 | 7.3 | 2.6 | 105 |
| 13.5 | 2.4 | 7.6 | 2.3 | 110 |

معايرة 100 سم³ من 0.1 M NaCl و 100 سم³ من 0.1 M KI بالتعاقب مقابل
مطلول من 0.1 M $AgNO_3$ لن

$$K_{spAgNO_3} = 1.2 \times 10^{-10}$$

$$K_{spKI} = 1.7 \times 10^{-16}$$



المشكل 1 المتحنينات البياتية لمعايرة 100 سم³ من 0.1 M NaCl و 100 سم³ من 0.1 M KI مع 0.1 M AgNO₃ على التوالي حسابياً

تعيين نقطة الانتهاء في التفاعلات الترسيبية :

Detection of End Point In Precipitation Reactions

هناك عدة طرق يمكن استعمالها لتعيين نقطة انتهاء التفاعلات الترسيبية نذكر منها

فيما يأتي الطرق الأكثر أهمية :

1- تكوين راسب ملون :

تتمثل بطريقة مور Mohr ويمكن توضيحها في تعيين الكلوريد والبروميد . فعند معايرة محلول متعادل من أيونات الكلوريدات مقابل محلول نترات الفضة مثلاً ، تزداد كمية قليلة من محلول كرومات البوتاسيوم بوصفها دليلاً مكونة عند نقطة انتهاء التفاعل كرومات الفضة اللون الأحمر الشحيح الذويان نتيجة لاتحاد أيون الكرومات مع أيونات

الفضة وما يحدث في هذه الحالة ليس إلا نوع من الترسيب التجزيئي
Fractional precipitation للملحين الضعيفي النوبان - كلوريد الفضة =
 $(1.2 \times 10^{-10} K_{sp})$ وكرومات الفضة $(K_{sp} = 1.7 \times 10^{-12})$ وبسبب من تركيز
 الكلوريد العالي ولأن كلوريد الفضة هو الملح الأقل نوباناً فإن كلوريد الفضة سيترسب
 أولاً ومن ثم تترسب كرومات الفضة الحمراء ، علي أن كرومات الفضة تبدأ بالترسيب
 في البداية وفي هذه الحالة يكون الملحان في حالة توازن مع المحلول .

$$[Ag^+][Cl^-] = K_{sp}AgCl \quad 1.2 \times 10^{-10}$$

$$[Ag^+][CrO_4^{2-}] = K_{sp}Ag_2CrO_4 \quad 1.7 \times 10^{-12}$$

$$[Ag^+] = \sqrt{\frac{K_{sp}AgCl}{Cl^-}} = \sqrt{\frac{K_{sp}Ag_2CrO_4}{CrO_4^{2-}}}$$

$$\frac{[Cl^-]}{[CrO_4^{2-}]} = \sqrt{\frac{K_{sp}AgCl}{K_{sp}Ag_2CrO_4}}$$

ويكون تركيز الكلوريد عند نقطة التكافؤ مساوياً لما يأتي :

$$[Cl^-] = \sqrt{K_{sp}AgCl}$$

وإذا ما رغبتنا في أن تترسب كرومات الفضة عند هذا التركيز من أيون الكلوريد وجب
 أن يكون

$$[CrO_4^{2-}] = \left(\frac{Cl^-}{2.9 \times 10^{-5}} \right)^2$$

$$[CrO_4^{2-}] = \left(\frac{1.1 \times 10^{-5}}{2.9 \times 10^{-5}} \right)^2 = 104 \times 10^{-2} \quad \text{لتر / مول}$$

بمعنى أنه يجب أن يكون تركيز محلول كرومات البوتاسيوم M 0.014 وفي التطبيق يستعمل عادة محلول من كرومات الفضة أكثر تخفيفاً ($0.003 - 0.005 N$) لأن محلول الكرومات الذي تركيزه بين M 0.01 إلى M 0.02 يعطي المحلول لوناً برتقالياً عميقاً وهذا يسبب صعوبة في الكشف عند الظهور الأولي لراسب كرومات الفضة الأحمر ،

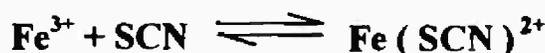
2- تكوين ملون ذائب :

تمثل هذه الحالة بطريقة فولهارد لمعايرة أيون الفضة بوجود حامض النتريك الحر مقابل محلول ثيوسيانات الأمونيوم أو البوتاسيوم القياسي ويستعمل محلول نترات الحديدك أو كبريتات الأمونيوم الحديدك قليلاً في هذه الحالة . أن إضافة محلول الثايوسيانات يعطي أولاً راسب ثيوسيانات الفضة

$$K_{sp} AgSCN = 7.1 \times 10^{-13}$$



وعندما يكتمل هذا التفاعل فإن قليلة من الثايوسيانات تعطي لوناً أحمر مسمر بسبب تكون أيونات معقد :



ويمكن تطبيق هذه الطريقة في تعيين الكلوريدات والبروميديات واليودات في محاليل حامضية إذا تضاف كمية زائدة عن الحاجة من محلول نترات الفضة القياسي إلى محاليل هذه المواد فنترسب ثم يعاير الزائد من نترات الفضة معايرة رجوعياً **Back titration** مقابل محلول ثيوسيانات الأمونيوم أو البوتاسيوم القياسي بوجود أيون الحديدك بوصفة قليلاً . ففي حالة معايرة الكلوريد مثلاً تحدث الإترانات الآتية :



$$K_{sp \text{ AgCl}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$



$$K_{sp \text{ AgSCN}} = [\text{Ag}^+][\text{SCN}^-]$$

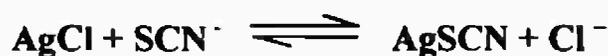
ولأن هذين الملحيتين الضعيفي الذوبان يكونان في حالة توازن مع المحلول فلذلك يكون

$$\frac{K_{sp \text{ AgCl}}}{K_{sp \text{ AgSCN}}} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{Ag}^+][\text{SCN}^-]}$$

$$\frac{[\text{Cl}^-]}{[\text{SCN}^-]} = \frac{1.2 \times 10^{-10}}{7.1 \times 10^{-13}} = 169$$

فإذا ما تفاعلت الزيادة من الفضة ، فقد يتفاعل الثايوسيانات مع كلوريد الفضة لأن

ثيوسيانات الفضة أقل ذوبانية إلي أن يتم الوصول إلي النسبة $\frac{[\text{Cl}^-]}{[\text{SCN}^-]}$ في المحلول وهي



ويحدث هذا قبل أن يحدث التفاعل مع أيون الحديدك في المحلول .

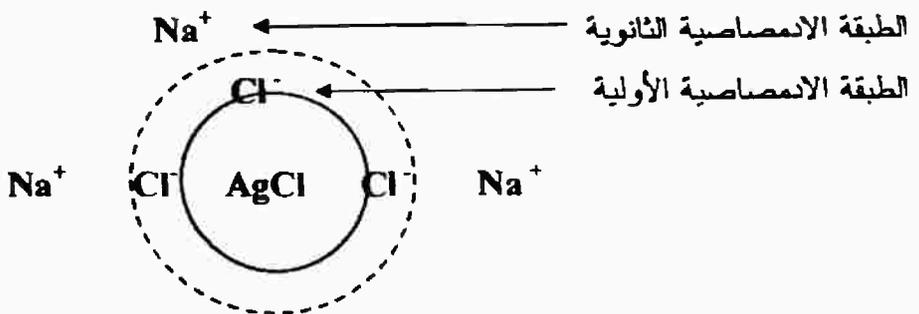
3- استعمال الأداة الإمتزازية :

أدخل فاجان **K. Fajan** نتيجة لدراسته علي طبيعة الإمتزاز ضرباً مفيداً من الدلائل في تفاعلات الترسيب . ويعود إدخال هذه الدلائل إلي حقيقة إمتزازها علي سطح الراسب . ويحدث تبدل في الدليل عند نقطة التكافؤ وفي أثناء عملية الإمتزاز

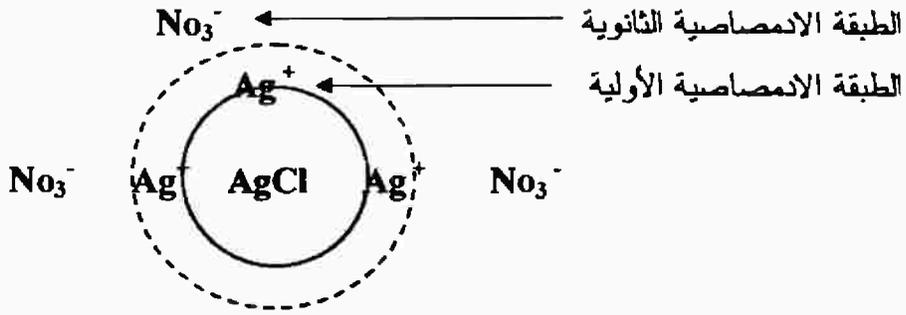
، يؤدي لتكوين مادة ذات لون مختلف ولذلك سميت هذه المواد بالدلائل الإمتزازية .

والمواد المستعملة لهذه الغاية أما أصباغ حامضية **Acid dyes** مثل سلسلة الفلورسينات كالفلورسينين **Fluorescein** والأبوسين **Eosin** التي تستعمل علي شكل أملاح الصوديوم وإما أصباغ قاعدية **Basic dyes** مثل سلسلة الرودامينات **Rhodamine series** كالرودامين التي تستعمل أملاحها الهلوجينية **Halogen salts** لهذا الغرض .

تستند نظرية عمل هذه الدلائل علي صفات الغرويات **Colloids** فعندما يعاير محلول كلوريد مقابل نترات الفضة ، فإن راسب كلوريد الفضة يميز علي سطحه أيون الكلوريد (لأن للراسب ميلاً لإمتزاز أيوناته المشتركة) وهو ما يسمى بالطبقة الإمتزازية الأولية **Primary adsorption Payer** ، تمسك بطبقة إمتزازية ثانية **Secondary adsorption Payer** من الأيونات المعاكسة الشحنة كما هو مبين في الشكل الأول وعند الوصول إلي النقطة الكمية **Stoichiometric point** أو نقطة التكافؤ ينتهي وجود أيون الكلوريد في المحلول وتحدث زيادة قليلة في أيونات الفضة تمتاز عندئذ علي سطح الراسب بوصفها طبقة إمتزازية إذ يكون النترات في هذه الحالة هو الطبقة الإمتزازية الثانوية كما هو مبين في الشكل الثاني وعند الوصول إلي نقطة التساوي الكمية .



ترسيب **AgCl** بوجود زيادة من **Cl⁻** أثناء المعايرة



ترسيب AgCl بوجود زيادة من Ag^+ عند الوصول لنقطة التكافؤ

ولما كان الفلورسسين الأصفر اللامع موجوداً أيضاً في المحلول فإن أيون الفلورسسين السالب الذي له قابلية أكبر علي الإمتزاز من أيون النترات السالب يميز حالاً علي سطح الراسب معطياً لوناً آخر (أرجواني وردي معقد للفضة وأيون الفلورسسين المحرر علي سطح الراسب حالما يوجد أثراً لزيادة من الفضة في المحلول) ولأن التغير اللوني هذا يحدث علي سطح الراسب لذا فإن زيادة كمية أخرى من الكلوريد إلي المعلق يزيد هما هو موجود من أيونات الفضة يؤدي إلي عودة اللون الأخضر المصفر مرة أخرى .

وتتحكم الشروط أو الظروف الآتية في اختيار الدليل الإمتزازي الملائم :

1- يجب أن لا يكون المحلول مخففاً جداً ، لأن كمية الراسب المتكون ستكون صغيرة ويكون التبدل اللوني ضعيفاً بالنسبة لقسم من الدلائل .

2- أن ينفصل الراسب بأسرع ما يمكن إلي الخالة الغروية . ويجب تجنب وجود كميات كبيرة من الأملاح المتعادلة ، خاصة الأيونات ذات التكافؤ المتعدد بسبب تأثيرها التخثري **Coagulant effect** .

3- أن يكون أيون الدليل ذا شحنة معاكسة لأيون الراسب .

4- يجب أن يمتز الدليل قبل أن يكتمل تماماً ترسب المادة ، ولكن يجب أن يمتز بقوة حالاً بعد نقطة التكافؤ وليس قبل نقطة التكافؤ . لأن إمتزاز الدليل في الحالة الأخيرة يكون طبقة أولية لا تحدث بعد الوصول إلى نقطة التكافؤ .

جدول يوضح عدد من الدلائل المهمة وصفاتها واستعمالاتها .

| الوسيط المفضل | التبدل اللوني عند نقطة النهاية | الاستعمال | الدليل |
|--|---|---|---|
| المحلول متعادل أو قاعدي ضعيف pH = 4.4 - 7 | من أصفر مخضر إلى أرجواني وردي أصفر أخضر إلى أحمر | I^- , Br^- , Cl^- مقابل Ag^+ | 1- الفلورسئين Fluorescein |
| | | BO_3^- , Br^- , Cl^- مقابل Ag^+ | 2- ثنائي كلوروفلورسئين Dichloro (R)Fluorescein |
| مفضل في محلول حامض الخاليك pH = 2 - 1 | أرجواني وردي إلى أحمر بنفسجي | CN^- , Br^- , I^- مقابل Ag^+ | 3- الأيوسين Eosin |
| أرق في حالة إضافة كبرونات الأمونيوم | أحمر إلى بنفسجي | I^- بوجود Cl^- مقابل Ag^+ | 4- روز بنغال Rose Bengal Dichloro-P-tetraiodo R-Fluorescein |
| | من عدم اللون إلى أخضر | I^- مقابل Ag^+ $Cl^- + I^-$ بزيادة Ag^+ ومعبرة رجوعي | 5- الترترازين Tartrazine |
| محلول متعادل | أصفر إلى أرجواني وردي | $Fe(CN)_6^{4-} MoO_4^{2-}$ مقابل Pb^{2+} | 6- الأليزارين الأحمر Alizarin Red S |
| مفضل في محلول حمضي 0.3 M HNO_3 | برتقالي أرجواني إلى أحمر بنفسجي | Ag^+ مقابل Br^- | 7- الرودامين Rhodamine 6G |
| حامضي ضعيف | راسب أحمر إلى أزرق راسب أزرق في أحمر | Cl^- و Br^- مقابل Ag^+ Ag^+ مقابل Br^- | 8- الفينون سافرانين Phenosafranin |

حاصل الإذابة : Solubility Product

إن للمواد الصلبة في الماء درجة محدودة من الذوبان ، فعندما يصل تركيز المواد الصلبة في المحلول إلى هذه الدرجة فإننا نحصل على محلول مشبع منها ، ولا يزداد تركيز المحلول هذا بإضافة مزيد من تلك المادة لأن ما يزيد منها تترسب ولا تنوب بمعنى أن حاصل تركيز الأيونات في المحلول ثابت عند درجة حرارة ثابتة يسمى هذا الحاصل بحاصل الإذابة **Solubility Product** ويرمز له بالرمز **Ksp** ويعرف حاصل الإذابة بأنه حاصل ضرب التركيز الجزيئي للأيونات في المحلول المشبع مع رفع كل تركيز إلى قوة تساوي عدد الأيونات الناتجة في المعادلة الأيونية المتزنة . وذلك كما يلي :



$$K_{sp} = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] = 10^{-10}$$



$$K_{sp} = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] = 2 \times 10^{-12}$$

الذوبان : Solubility

فيعبر عن كمية المادة التي تنوب في حجم معين أو في وزن معين من المحلول المشبع عند درجة حرارة معينة ، ويعبر عن الذوبان بعدة وحدات أهمها النسبة المئوية بالوزن (جرام من المادة في 100 جرام محلول) أو المذاب من المادة بالجرام أو بالمليجرام في اللتر ، أو كما يعبر عنه بالذوبان المولي **Molar Solubility** (مول من المادة في لتر من المحلول المشبع) ويمكن حساب الذوبان بأحد الوحدات :

مثال (1)

احسب ذوبان **AgCl** (بالمول في اللتر أو بالمليجرام / لتر) إذا كان حاصل الإذابة 10^{-10} .

الحل :

الذوبان المولي لـ AgCl (يرمز له ب S) .

يساوي تركيز AgCl ففي المحلول المشبع ولما كان كل مول من الملح يعطي مولاً من أيونات الفضة ومول من أيونات الكلور فإن :

$$S = [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = [\text{AgCl}]$$

$$K_{sp} = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] = 10^{-10}$$

ومن حاصل الإذابة فإن :

$$K_{sp} = S \times S = 10^{-10}$$

$$S = \sqrt{10^{-10}} = 10^{-5} \text{ M / L}$$

أي أن ذوبان AgCl هو 10^{-5} مول في اللتر . وإذا أريد حسابه بالوزن فإننا نضرب الذوبان في الوزن الجزيئي الجرامي لـ AgCl أي في وزن المول الواحد :

$$143.3 \times 10^{-5} = 1.433 \times 10^{-3} \text{ g/L} = 1.433 \text{ mg/L}$$

مثال (2)

كم مليجرام من يودات الباريوم تنوب في 150 مل من الماء عند درجة حرارة 25° م إذا كان حاصل الإذابة 1.57×10^{-9}

الحل :

من المعادلة :



نجد أن تركيز الملح الذائب بالمول = تركيز أيونات الباريوم الناتجة = نصف تركيز

أيونات اليودات IO_3^- بمعنى أن تركيز IO_3^- = ضعف تركيز الملح = ضعف تركيز Ba^{++} فإذا رمزنا للذوبان S نجد أن :

$$S = [\text{Ba}(\text{IO}_3)_2] = [\text{Ba}^{++}]$$

$$[\text{IO}_3^-] = 2 [\text{Ba}^{++}] = 2 [\text{Ba}(\text{IO}_3)_2] = 2S$$

ولما كان حاصل الإذابة بالتعريف هو

$$K_{sp} = [\text{Ba}^{++}] [\text{IO}_3^-]^2$$

$$K_{sp} = S \times (2S)^2 = 4S^3 = 1.57 \times 10^{-9}$$

$$S^3 = \frac{1.57 \times 10^{-9}}{4} = 0.392 \times 10^{-9} = 382 \times 10^{-12}$$

$$S = 7.3 \times 10^{-4} \text{ mol / L}$$

أي أن الذوبان المولي = $7.3 \times 10^{-4} \text{ mol / L}$

الكمية الذائبة بالجرام باللتر = $7.3 \times 10^{-4} \times 487$

تساوي الكمية المذابة بالمليجرام في المليون

الكمية الذائبة بالمليجرام في 150 مل = $150 \times 487 \times 7.3 \times 10^{-4} = 53$ ملج

أهم العوامل المؤثرة علي الذوبان :

1- تأثير الأيون المشترك : Common Ion Effect

يمكن توضيح الأيون المشترك من المعادلة التالية لذوبان AgCl



حيث أن زيادة تركيز أيونات الـ Cl^- أو أيونات Ag^+ في المحلول يجبر التفاعل علي الميل لليسار أي علي ترسيب AgCl ستؤدي إلي ترسيب كمية من AgCl وذلك للمحافظة علي قيمة حاصل الإذابة الذي هو حاصل ضرب تركيز أيونات الفضة في المحلول المشبع .

ونحصل علي نفس النتيجة السابقة إذا أضفنا KCl حيث تكون أيونات الكلور هي الأيون المشترك ، ويمكن حساب درجة الذوبان الجديدة ، إذا عرفنا تركيز الأيون المشترك المضاف كما في المثال التالي :

مثال (3) :

ما هو التأثير الذي تحدثه إضافة 10 مليمول KCl إلي لتر من محلول مشبع من AgCl وذلك علي ذوبان AgCl إذا كان حاصل الإذابة له = 10^{-10} .

الحل :

تم حساب ذوبان AgCl في المثال السابق ووجد أنه = 10^{-5} مول / لتر - 1.433 ملج / لتر .

ولحساب الذوبان بعد إضافة KCl نحسب تركيز الأيونات بعد الإضافة :

$$\text{تركيز KCl في المحلول} = 10 \text{ مليمول / لتر} = \frac{10}{1000} = 10^{-2} \text{ مول / لتر}$$

تركيز Cl^- بعد إضافة KCl = تركيز أيونات Cl^- من AgCl + تركيز أيونات Cl من KCl

$$[Cl^-] = [Cl^-]_{AgCl} + [Cl^-]_{KCl}$$

ونظراً لأن KCl يتأين كلية في المحلول فإن :

$$[Cl^-]_{KCl} = 10^{-2} \text{ M}$$

ولأن كل أيون Ag^+ ينتج معه أيون Cl^- من AgCl فإن :

$$[Ag^+] = [Cl^-]_{AgCl}$$

وبذلك يكون :

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

وبتعويض التركيز الجديد لأيون الكلور في معادلة حاصل الإذابة نحصل علي :

$$K_{sp} = 10^{-10} = [Ag^+] \times \left(\frac{[Ag^+ + 10^{-2}]}{Cl^-} \right)$$

وبحل هذه المعادلة من الدرجة الثانية يمكن إيجاد تركيز أيونات الفضة والذي يساوي الذوبان بعد الإضافة .

ولكن الطريقة التقريبية الأبسط تمكن في معرفتنا بأن تركيز Ag^+ سيكون حتماً أقل من 10^{-5} (وهو التركيز قبل الإضافة) وذلك بسبب تأثير أيون Cl^- المشترك المضاف . وحتى قيمتها القصوي وهي 10^{-5} فإنه يمكن إهمالها بالنسبة لـ 10^{-2} في حالة جمعها (داخل القوس) وبذلك يكون :

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

$$[Ag^+] = \frac{10^{-10}}{10^{-2}} = 10^{-8} \text{ M}$$

وبالفعل فإن القيمة التقريبية الناتجة 10^{-8} أثبتت أنها ممكنة الإهمال عند جمعها مع 10^{-2} .

إن فالذوبان الجديد لـ AgCl = تركيز الفضة Ag^+ لأن كل مول من أيون Ag^+ ينتج عن مول من AgCl وبذلك يكون الذوبان قد انخفض من 10^{-5} إلى 10^{-8} M (أي ألف مرة) وذلك نتيجة إضافة الأيون المشترك .

أو بعبارة أخرى أن زيادة تركيز أيونات الكلور ألف مرة (من 10^{-5} إلى 10^{-2}) قد خفض الذوبان بنفس المقدار . فكمية AgCl الذائبة / لتر بعد الإضافة = $10^{-8} \times 143.3 = 1.433 \times 10^{-6}$ جرام / لتر = 1.433×10^{-3} ملج / لتر .

نستنتج من ذلك أنه يمكن الاستفادة من تأثير الأيون المشترك في تفاعلات الترسيب بتقليل ذوبان الراسب وبالتالي إقلال نسبة الخطأ عند فصله ووزنه كميًا .

2- تأثير تشكل الأيونات المعقدة :

يتضح لنا من تأثير الأيون المشترك أن إضافة زيادة من KCl إلى محلول مشبع من AgCl يعمل علي ترسيب AgCl لسبب زيادة تركيز أيون الـ Cl^- ولكن ما يحصل عملياً في هذه الحالة هو أن الاستمرار في إضافة الزيادة من KCl يسبب ذوبان AgCl ثانية ، ويعزي ذلك إلى تشكل أيونات معقد نواب في المحلول من الكلور والفضة هو AgCl_2^- وهذه الظاهرة معروفة في الكيمياء التحليلية بأن كثير من الرواسب تميل نحو الإتحاد مع أيوناتها (أو مع أيونات أخرى) عند زيادة تركيز الأيونات في المحلول مكونة أيونات معقدة نوابية .

والأمثلة التالية توضح ذلك :

(أ) عند إضافة سيانيد البوتاسيوم (K^+CN^-) إلى محلول نترات الفضة (AgNO_3) يتشكل سيانيد الفضة (Ag^+CN^-) القليل الذوبان والذي يترسب بسبب زيادة تركيز

حاصل ضرب أيونات السيانيد وأيونات الفضة $[Ag^+][CN^-]$ في المحلول عن
حاصل الإذابة :

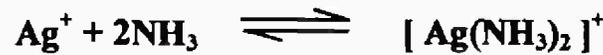
$$K_{sp} (AgCN) = [Ag^+][CN^-] = 2 \times 10^{-16}$$

فعند إضافة زيادة من سيانيد البوتاسيوم KCN نجد أن الراسب يبدأ في الذوبان
ويزيد ذوبانه بزيادة KCN المضاف (وذلك عكس ما هو متوقع طبقاً لتأثير الأيون
المشترك) وتفسر ذلك إلى تشكل أيون معقد ذوب في زيادة من السيانيد CN^- حسب
المعادلة :



ولا يقتصر تشكل مثل هذه الأيونات المعقدة علي الفضة ولكنها كثيرة الحدوث .
ونذكر من أشهر أيونات السيانيد المعقدة أيون فروسيانيد $[Fe(CN)_6]^{4-}$ وأيون فري
سيانيد $[Fe(CN)_6]^{3-}$.

ب) كلوريد الفضة AgCl ملح قليل الذوبان في الماء كما يدل ذلك حاصل الإذابة
 $K_{sp} = 10^{-10}$ ولكنه جيد الذوبان في محلول الأمونيا ، وسيفسر ذلك بتكوين أيون
أمونيوم الفضة المعقدة حسب المعادلة :



وينطبق نفس الأمر علي أملاح الفضة الأخرى قليلة الذوبان كهيدروكسيد
وبروسيد الفضة AgOH , AgBr أي أن الأمونيا تزيد من ذوبان أي ملح نظراً لتشكل
الأيون المعقد .

ومن أمثلة أيونات الأمونيوم المعقدة أيضاً ، أيونات النحاس $[Cu(NH_3)_4]^{++}$
وأيونات الكوبلت $[Co(NH_3)_6]^{+3}$ ويجب أن نشير إلي أن الأيونات المعقدة تفكك
جزئياً كما يلي :



وإن ثابت التفكك هو :

$$K = \frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2]^+}$$

ويعبر عكسياً عن مدى استقرار الأيون المعقد أو عن مدى ثباته فكلما صغر ثابت التفكك كلما كان الأيون المعقد مستقراً أو ثابت ويستفاد عادةً من قدرة بعض المواد علي تشكيل أيونات معقدة كوسيلة لنوبانها والتخلص منها عند وجودها مع مادة أخرى لا تشكل أيونات معقدة فيمكن ترسيبها وفصلها .

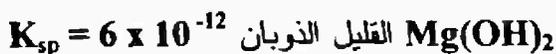
3- تأثير تركيز أيون الهيدروجين :

يؤثر تركيز أيون الهيدروجين علي نوبان الرواسب بإحدى طريقتين مباشرة أو

غير مباشرة :

الطريقة المباشرة :

تنتج عن تأثير الأيون المشترك كما في حالة بعض الهيدروكسيدات مثل



حيث يتضح أن نوبان الراسب أو اتجاه التفاعل لليمين يقل كلما زاد تركيز أيون الهيدروكسيل أو أقل تركيز أيون الهيدروجين $[H^+]$ حيث يميل التفاعل إلي اليسار ، ويزيد الذوبان كلما زاد تركيز أيون الهيدروجين في المحلول (لأنه يتفاعل مع أيونات الهيدروكسيد ويميل التفاعل بالتالي نحو اليمين فيزيد الذوبان) .

الطريقة غير المباشرة :

فتتضح في محاليل الأحماض الضعيفة كما في فلوريد الكالسيوم CaF_2 مثلاً :



فعند ارتفاع تركيز أيون الهيدروجين H^+ في المحلول فإن أيونات F^- تتفاعل معه لتعطي HF (حمض ضعيف التآين) ويتبع ذلك زيادة تآين ملح CaF_2 ليحافظ علي قيمة حاصل الإذابة أي أن نوبانه يزيد بارتفاع تركيز أيون الهيدروجين ولذلك يتم تسبب مثل هذه الأملاح في وسط قلوي ضعيف ، وتفسر هذه الحالة نوبان معظم أملاح الكربونات والفسفات والكرومات والأكزلات في الأوساط الحمضية .

4- تأثير العوامل الأخرى :

تؤثر عوامل أخرى علي نوبان الرواسب ويكفي أن نذكر هنا نون شرح وهي طبيعة الراسب نفسه وطبيعة المذيب (قطبي أو غير قطبي) ودرجة الحرارة والقوة الأيونية للمحلول .

أمثلة وتطبيقات علي تفاعلات الترسيب :

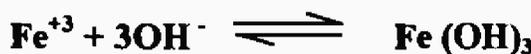
تستخدم تفاعلات الترسيب بسهولة في التحاليل الحجمية عنها في التحاليل الوزنية ففي التحاليل الوزنية يجب أن يكون الراسب خالياً من جميع المواد الذائبة في المحلول أما في التحاليل الحجمية فلا يهمننا إذا أمتز الراسب بعض المواد الذائبة في المحلول طالما أن الكاشف يتفاعل كميًا مع المادة المعيارية .

ومن أهم تفاعلات الترسيب :

1- ترسيب أيونات الباريوم والكالسيوم كميًا بواسطة الكبريتات :



2- ترسيب أيونات الحديد والألمونيوم بواسطة أيون الهيدروكسيد :



3- ترسيب أيونات الكالسيوم بواسطة الأوكزالات :



4- ترسيب أيونات الفوسفات لوجود أيون NH_4^+ , Mg^{++}



5- يرسب أيون الكربونات CO_3^{2-} جميع الكاتيونات عدا NH_4^+ , K^+ , Na^+

6- ترسيب أملاح الفضة الغير ذائبة :



ويعرف هذا التفاعل بالمعايرات الفضية **Argentimetric**

7- ترسيب الهاليدات علي هيئة أملاح الزئبقوز باستخدام أيون الزئبقوز



ويعرف هذا النوع من التفاعلات بطريقة التفاعلات بطريقة القياس الزئبقي

Mercurimetry ومن الأمثلة السابقة علي تفاعلات الترسيب سندرس بالتفصيل

طريقة المعايرة الفضية أو الأرجنتومترية **Argentimetry** .

المعايرة الفضية : Argentimetric Titrations

في تفاعلات الترسيب هذه يستخدم محلول قياسي لنترات الفضة ومنحني المعايرة في تفاعلات الترسيب يشبه تماماً منحنيات المعايرة في تفاعلات التعادل ويمكن أن يرسم المنحني من $pCl = (-\text{Log } Cl^-)$. وحجم نترات الفضة المضافة .

نفترض أننا نعاير 100 مل من محلول 0.1 عياري كلوريد الصوديوم بمحلول 0.1 عياري نترات الفضة .

(أ) قبل بدء المعايرة :

$$Cl^- = \frac{100 \times 0.1}{100} = 0.1$$

$$pCl = 1 \quad \text{جرام مكافئ / لتر}$$

(ب) أثناء المعايرة وقبل نقطة التكافؤ :

عند إضافة 10 مل من نترات الفضة

$$Cl^- = 90 \times 0.1 / 110 = 8.2 \times 10^{-2}$$

$$pCl = -\text{Log } 8.2 \times 10^{-2}$$

$$pCl = 1.1$$

عند إضافة 50 مل من نترات الفضة :

$$Cl^- = 50 \times 0.1 / 150 = 3.33 \times 10^{-2}$$

$$pCl = 1.48$$

عند إضافة 90 مل من نترات الفضة :

$$Cl^- = 10 \times 0.1 / 190 = 5.3 \times 10^{-3}$$

$$pCl = 2.28$$

عند إضافة 99.8 مل من نترات الفضة :

$$Cl^- = 0.2 \times 0.1 / 199.8 = 1.0 \times 10^{-4}$$

$$pCl = 4$$

ج) أثناء المعايرة وقبل نقطة التكافؤ :

عند إضافة 100 مل من نترات الفضة 0.1 عياري إلى 100 مل من كلوريد

الصوديوم 0.1 عياري يتكون محلول مشبع من كلوريد الفضة حيث يكون :

$$[Ag^+] = [Cl^-]$$

حيث أن :

حاصل إذابة كلوريد الفضة

$$[Ag^+] [Cl^-] = K_{sp_{AgCl}}$$

$$[Ag^+] [Cl^-] = 1.2 \times 10^{-10}$$

$$(- \text{Log} [Ag^+]) - (- \text{Log} [Cl^-]) = - \text{Log} 1.2 \times 10^{-10}$$

$$pAg^+ + pCl^- = 9.92$$

أي أنه عند نقطة التكافؤ يكون :

$$pAg^+ = pCl^- = \frac{1}{2} pAgCl = 9.92 / 2 = 4.96$$

د) بعد نقطة التكافؤ :

عند إضافة 100.2 مل من نترات الفضة :

$$[\text{Ag}^+] = 0.2 \times 0.1 / 200.2 = 1 \times 10^{-4}$$

$$\text{pAg} = - \text{Log} [\text{Ag}^+] = - \text{Log} 10^{-4} = 4$$

$$\text{pCl} = 9.92 - 4 = 5.92$$

عند إضافة 101 مل من نترات الفضة :

$$[\text{Ag}^+] = 1 \times 0.1 / 201$$

$$\text{pAg} = 3.3 \quad \text{pCl} = 6.6$$

عند إضافة 110 مل من نترات الفضة :

$$[\text{Ag}^+] = 10 \times 0.1 / 210$$

$$\text{pAg} = 2.3 \quad \text{pCl} = 7.6$$

" أمثلة محلولة "

مثال (1)

إذا علمت أن $[X^{+3}]$ في محلول $(OH)_3$ المشبع هو 10^{-3} مول / لتر فاحسب حاصل الإذابة لهيدروكسيد العنصر ؟

الحل :

يتفكك $(OH)_3$ في المحلول المشبع التالي :



عند الاتزان

$$K_{sp} = [OH^{-}]^3 [X^{+3}]$$

حيث أن عدد مولات أيونات $OH^{-} = 3$ أضعاف عدد مولات أيونات

$$[OH^{-}] = 3 [X^{+3}] = 3 \times 10^{-3} \text{ mol / L}$$

$$K_{sp} = [X^{+3}] [OH^{-}]^3$$

$$K_{sp} = 10^{-3} \times (3 \times 10^{-3})^3 = 2.7 \times 10^{-11}$$

مثال (3)

أذيب 1.425 جرام من كلوريد الفضة لنحصل علي محلول مشبع حجمه 10 لتر احسب حاصل الإذابة لكلوريد الفضة .

الحل :

يتفكك $AgCl$ في المحلول المشبع كالتالي :



عند الاتزان يكون

$$K_{sp} = [Ag^{+}] [Cl^{-}]$$

الوزن الجزيئي لـ AgCl يساوي

$$= 108 + 35.5 = 143.5$$

$$0.01 = \frac{1.435}{143.5} = \frac{\text{وزن المادة المذابة}}{\text{الوزن الجزيئي}} = \text{عدد المولات}$$

$$0.01 = \frac{0.01}{10} = \frac{\text{عدد المولات}}{\text{الحجم باللتر}} = \text{التركيز (بالمول / لتر)}$$

∴ تركيز الأيون بالمول / لتر = عدد مولات الأيون \times التركيز (المول / لتر)

$$[\text{Ag}^+] = 1 \times 10^{-3} \text{ مول / لتر}$$

$$[\text{Cl}^-] = 1 \times 10^{-3} \text{ مول / لتر}$$

$$K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

$$K_{sp} = 1 \times 10^{-3} \times 1 \times 10^{-3} = 10^{-6}$$

مثال (3)

إذا كان حاصل الإذابة لمُحِ يوديدات الرصاص $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ يساوي 2.5×10^{-13} احسب تركيز أيون اليوديدات في المحلول المشبع؟

الحل :



نفترض أن إذابة الملح = x مول / لتر

$$[\text{Pb}^{+2}] = 1 \times X = X$$

$$[\text{IO}_3^-] = 2 \times X = 2X$$

$$K_{sp} = [\text{Pb}^{+2}] [\text{IO}_3^-]^2$$

$$2.5 \times 10^{-13} = X \times (2X)^2 = 4 X^3$$

$$X^3 = \frac{2.5 \times 10^{-13}}{4} = 0.625 \times 10^{-13}$$

$$X = \sqrt[3]{62.5 \times 10^{-15}}$$

$$X = 3.96 \times 10^{-5}$$

$$[\text{IO}_3^-] = 2 \times 3.69 \times 10^{-5} = 7.92 \times 10^{-5}$$

مثال (4)

إذا كان تركيز Ag^+ في محلول AgCl المشبع = 2.5×10^{-5} مول / لتر عند درجة حرارة معينة أوجد قيمة تركيز أيون الكلوريد بعد إضافة أيونات الفضة بحيث يزيد تركيزها بمقدار 1×10^{-5} مول / لتر ؟

الحل :



من المعادلة يتضح أن

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = 2.5 \times 10^{-5} \text{ مول / لتر}$$

$$K_{sp} = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-]$$

$$K_{sp} = 2.5 \times 10^{-5} \times 2.5 \times 10^{-5}$$

$$= 6.25 \times 10^{-10}$$

بما أن قيمة K_{sp} ثابتة إذن عند زيادة تركيز أيونات الفضة سوف يقل تركيز أيون الكلوريد ويصبح حاصل الإذابة

$$K_{sp} = [Ag^+] [Cl^-]$$

$$6.25 \times 10^{-10} = (2.5 \times 10^{-5} + 1 \times 10^{-5})$$

$$[Cl^-] = \frac{6.25 \times 10^{-10}}{3.50 \times 10^{-5}} = 1.78 \times 10^{-5}$$

مثال (5)

أضيفت 100 مل من محلول نترات الرصاص $Pb(NO_3)_2$ تركيزه 0.003 مول / لتر إلى 400 مل من محلول كبريتات الصوديوم تركيزه 0.4 مول / لتر . هل يترسب كبريتات الرصاص أم لا ؟ ولماذا ؟ علماً أن حاصل الإذابة K_{sp} لكبريتات الرصاص $K_{sp} = 2 \times 10^{-8}$ عند 25° م .

الحل :

عند خلط المحلولين يكون الحجم الكلي = 500 مل يتفكك $PbSO_4$ في المحلول المشبع كالآتي :



∴ عند الاتزان

$$K_{sp} = [Pb^{2+}] [SO_4^{2-}]$$

أولاً : حساب $[Pb^{2+}]$ وذلك بمعرفة تركيز نترات الرصاص بعد الخلط :

$$X \times \frac{500}{1000} - \frac{100}{1000} \times 0.003 = \text{عدد مولات } \text{Pb(NO}_3)_2 \text{ قبل الخلط}$$

عدد مولات $\text{Pb(NO}_3)_2$ بعد الخلط

$$X \text{ تركيز } \text{Pb(NO}_3)_2 \text{ بعد الخلط} = 6 \times 10^{-4} = \frac{100 \times 0.003}{500} \text{ مول / لتر}$$



تركيز الأيون بالمول / لتر = عدد مولات الأيون \times التركيز بالمول / لتر

$$\therefore [\text{Pb}^{2+}] \text{ بعد الخلط} = 6 \times 10^{-4} = 1 \times 6 \times 10^{-4} \text{ مول / لتر}$$

ثانياً : حساب $[\text{SO}_4^-]$ بمعرفة تركيز كبريتات الصوديوم بعد الخلط :

عدد مولات Na_2SO_2 قبل الخلط =

عدد مولات Na_2SO_2 قبل الخلط

$$Y = \frac{500}{1000} \times 0.04 \times \frac{400}{1000}$$

$$Y = \frac{400 \times 0.04}{500} = 0.032 \text{ M / L}$$



تركيز الأيون بالمول / لتر = $1 \times 0.32 = 0.032$ مول / لتر

\therefore حاصل ضرب الأيونات $[\text{Pb}^{2+}] [\text{SO}_4^-]$

$= 6 \times 10^{-4} \times 0.032$ في المحلول PbSO_4

$$K_{sp} = 1.92 \times 10^{-5}$$

∴ يترسب PbSO_4 لأن حاصل ضرب تركيز الأيونات في المحلول أكبر من حاصل

$$\text{الذوبان } 1.92 \times 10^{-5} > 2 \times 10^{-8}$$

أسئلة

- 1- إذا كان إذابة يوديد الرصاص في الماء يساوي 2×10^{-3} مول / لتر . أحسب حاصل الإذابة لهذا الملح ؟
- 2- عند تحليل متزن من راسب كبريتيد الفضة وجد أنه يحتوي على 3.6×10^{-18} مول / لتر من S^{-2} ، 1.26×10^{-17} مول / لتر Ag^{+} أوجد حاصل الإذابة ؟
- 3- أضيفت 50 مل من محلول نترات الرصاص تركيزه 0.002 مول / لتر الي 50 مل من محلول كلوريد البوتاسيوم تركيزه 0.004 مول / لتر هل يتسبب كلوريد الرصاص أم لا ولماذا ؟ علماً بأن K_{sp} لكلوريد الرصاص 1.6×10^{-5} عند درجة 25° م .
- 4- إذا كان حاصل الإذابة لمحلول يوديد الفضة AgI هو 6.4×10^{-13} احسب وزن يوديد الفضة المذابة في 10 لتر .
- 5- إذا علمت أن الـ pH لمحلول مشبع متزن من هيدروكسيد الكالسيوم $Ca(OH)_2$ يساوي يساوي 12 فأحسب حاصل الإذابة لهيدروكسيد الكالسيوم
- 6- هيدروكسيد البريليوم له حاصل إذابة يساوي 5×10^{-10} كم يكون الرقم الهيدروجيني لمحلول هيدروكسيد البريليوم .
- 7- تركيز أيون الباريوم $[Ba^{+2}]$ في محلول مشبع من كربونات الباريوم $BaCO_3$ هو 9×10^{-5} مول / لتر عند درجة 25° م كم يكون تركيز أيون الكربونات $[CO_3]$ بعد إضافة 1.8×10^{-4} مول / لتر من أيونات الباريوم الي المحلول السابق .

8- كم مليجرام من يوديدات الباريوم $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ تنوب في 150 مل من الماء عند درجة 25 م إذا كان حاصل الإذابة = 1.57×10^{-9}

9 - احسب نوبان كلوريد الفضة (بالمول / لتر وبالمليجرام / لتر) إذا كان حاصل الإذابة 10^{-10}

10- ما هو التأثير الذي يحدثه إضافة 10 مليون من كلوريد البوتاسيوم الي لتر من محلول مشبع من كلوريد الفضة وذلك علي نوبان كلوريد الفضة إذا كان حاصل الإذابة له 10^{-10} .