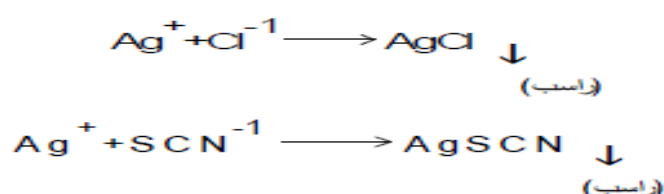


معايير الترسيب

معايير الترسيب هي طرق التحليل بالمعايرة والتي تركز على تكوين راسب شحيح الذوبان في الماء. وتعتبر أكثر سهولة من طرق التحليل الوزني التي تعتمد على تكوين الرواسب أيضاً، وذلك لأنه في معايير الترسيب لا يؤثر إدمصاص الرواسب لبعض المواد الذائبة والشوائب على الراسب المتكون طالما أن الكاشف يتفاعل كمياً مع المادة المراد تقديرها، علاوة على قصر الوقت اللازم لإجراء التجربة وكذلك بساطة الأدوات المستخدمة في معايير الترسيب.



تفاعلات الترسيب

تتوقف هذه التفاعلات على إتحاد الأيونات السالبة والموجبة لتكوين راسب محدد التركيب الكيميائي وهذه التفاعلات لا يحدث فيها تغيير في تكافؤ المواد المتفاعل وتستخدم هذه التفاعلات بسهولة في التحليل الكمي الحجمي فليس مهم فصل الراسب إذا كان الكاشف يتفاعل كمياً مع المادة المراد تقديرها. وفي هذه التفاعلات يشترط أن يكون الوصول إلى حالة الاتزان بين الراسب وإيوناته في المحلول بسرعة لأن البطء في الوصول إلى حالة الاتزان يؤدي إلى زيادة حجم المعاير (المحلول القياسي) وهذا بدوره يؤدي إلى شرط مهم جداً وأساسي في تفاعل الترسيب وهو يجب أن يكون حاصل الادابة للراسب اقل من 10^{-10} يعنى حاصل الادابة للراسب صغير جداً مما يؤدي إلى بطئ ذوبان الراسب (ناتج التفاعل).

كما يجب تحديد نقطة نهاية التفاعل بسهولة ودقة ويجب أن تكون واضحة لأن نقطة التكافؤ هي العامل الحاسم والأساسي في معايير الترسيب، وهناك العديد من تفاعلات الترسيب التي أصبحت معروفة إلا أنها ليست جميعها مناسبة لمعايير الترسيب والسبب في ذلك هو عدم تحقيق شرط أو أكثر من شروط تفاعلات الترسيب، إن أكثر معايير الترسيب استعمالاً في التطبيقات العملية هي معايير الهاليدات أو الهالوجينيات (اليود والبروم والكلور)، وأشباه الهاليدات (أيون السيانييد والثايوسبانات والكبريتيد) مع أيون الفضة أو العكس، وكذلك معايرة أيون الكبريتات مع أيون الباريوم أو العكس.

الطرق المستخدمة في معايير الترسيب

يمكن تقسم طرق معايير الترسيب تبعاً لنوع العامل المرسب

1. القياسي الفضي (المعايير الفضية)
2. القياسي الزئبقي (المعايير الزئبقية).
3. القياسي السيانيدي (المعايير السيانيديّة).

وتتم معايرة المادة المراد تحليلها في هذه الطرق بواسطة محلول قياسي ككاشف ومرسب وهذه الطرق لها عدة شروط أهمها:

1. أن يكون الترسيب سريعاً.
2. أن يكون الراسب غير قابل للذوبان في وسط الترسيب.
3. ألا تتأثر النتائج بعملية الامتزاز التي يمكن أن تحدث.
4. أن يكون هناك دليل مناسب للكشف عن نقطة النهاية.

1. القياسي الفضي:

وهي المعايير التي يستخدم فيها محلول قياسي من نترات الفضة AgNO_3 كعامل ترسيب، وتستخدم هذه الطرق لمعايرة الهاليدات (كلور، بروم، يود)، وأشباه الهاليدات (السيانييد، والكبريتيد، والثايوسيانات) ويمكن أيضاً تعيين الفضة في محاليلها باستعمال محلول قياسي من كلوريد الصوديوم أو البوتاسيوم، وتنقسم معايير الفضة إلى قسمين:

1. معاير مباشرة.
2. معاير غير مباشرة.

ويتم في النوع الأول معايرة محلول الهاليد مباشراً مع محلول نترات الفضة القياسي حتى الوصول إلى نقطة النهاية.

أما النوع الثاني فيتم بإضافة زيادة من محلول نترات الفضة القياسي تم يتم معايرة الزيادة من نترات الفضة القياسي بواسطة محلول قياسي من (ثايوسيانات البوتاسيوم أو ثايوسيانات الأمونيوم).

تحديد نقطة التكافؤ في معايرات الترسيب

أن تعين نقطة التكافؤ لمعايرة الترسيب هو العامل الحاسم والمهم في هذه المعايرة وهناك عدة طرق لتحديد نقطة التكافؤ (نقطة نهاية التفاعل) فيمكن أن نحدد هذه النقطة باستخدام أدلة اللون أو بالطرق الآلية وذلك عن طريق قياس فرق الجهد، وتعتبر الطرق الآلية أفضل الطرق بشكل عام للتعرف على نقطة التكافؤ، وتتم هذه الطريقة باستخدام قطب مناسب وجهاز مقياس الجهد أما بالنسبة لأدلة اللون فيستخدم نوعان من الدلائل: النوع الأول دلائل تكون مركبات ملونة مع المعايير عند وجوده في حالة الزيادة، أما النوع الثاني فيسمى أدلة الادمصاص أو أدلة الامتزاز وهذه الأدلة يحدث لها امتزاز أو ادمصاص فجأة على سطح الراسب عند نقطة التكافؤ وذلك بسبب خواص الراسب عند نقطة التكافؤ ويتغير لون الدليل عند الادمصاص

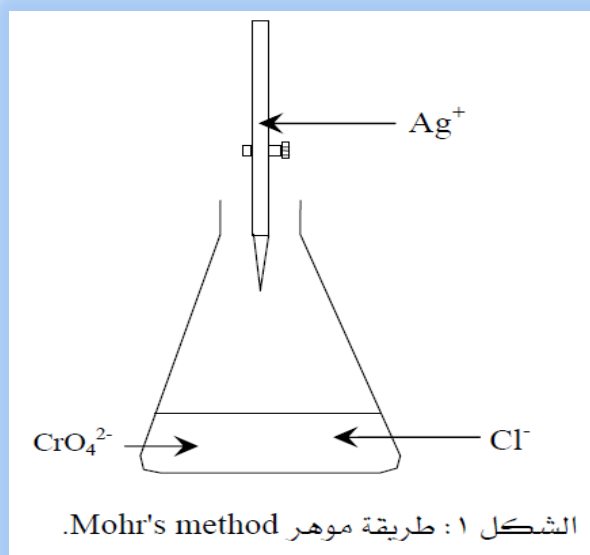
طرق معايرات القياس الفضي

هناك ثلاثة طرق رئيسية لمعايرات القياس الفضي وتعتمد هذه الطرق الثلاث على نوع الدليل المستخدم في تحديد نقطة التكافؤ.

1- طريقة مور Mohr's method

تستخدم هذه الطريقة في تقدير الكلوريد أو البروميد وذلك بمعايرتها بمحلول قياسي من محلول نترات الفضة وتعتمد هذه الطريقة على تكوين راسب آخر له لون مميز عند نقطة التكافؤ. ويستخدم أيون الكرومات كدليل، وتعرف نقطة التكافؤ بظهور راسب كرومات الفضة ذو اللون الأحمر لا تترسب كرومات الفضة في البداية رغم أن ثابت حاصل الإذابة لها أصغر من ثابت حاصل الإذابة لكلوريد الفضة ويعود السبب إلى أن كمية

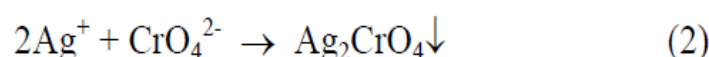
أيونات الفضة اللازمة لترسيب أيونات الكلوريد أقل بكثير من كمية أيونات الفضة اللازمة لترسيب أيونات الكرومات وبالتالي لا تترسب الكرومات إلا بعد ترسيب أيونات الكلوريد كما في الشكل



. قبل نقطة التكافؤ، فإن أي إضافة من نترات الفضة (في السحاحة) على محلول الكلوريد مثلاً (في الدورق) يؤدي إلى ترسيب كلوريد الفضة ذات اللون الأبيض. و يترسب كلوريد الفضة أولاً



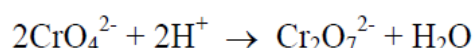
. عند نقطة التكافؤ، أي بعد ترسيب كل أيونات الكلوريد من المحلول فإن أول قطرة زائدة من أيونات الفضة سوف ترسب أيونات الكرومات (الدليل) على هيئة كرومات الفضة (راسب أحمر) و التي تدل على نقطة النهاية علماً بأن المعادلة رقم (1) تمثل تفاعل المعايرة و المعادلة رقم (2) تمثل تفاعل الدليل.



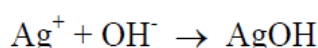
ملاحظات هامة عن طريقة موهر:

يجب إنجاز هذه الطريقة في رقم هيدروجيني $pH = 7-8$ وذلك للأسباب التالية:

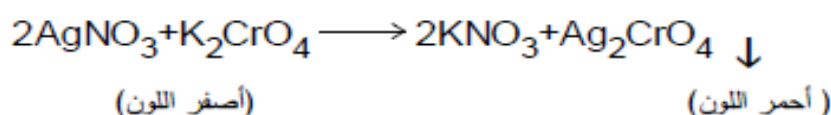
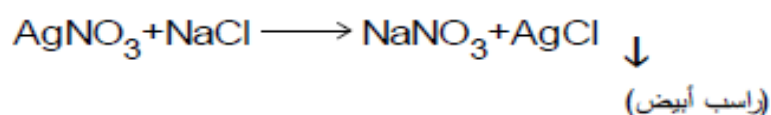
أ. إذا كان المحلول حمضيا يحدث التفاعل الجانبي التالي حيث يتحول الدليل إلى مادة أخرى و هي البيكرومات مما يؤدي إلى نقصان في كمية الدليل.



ب. إذا كان المحلول قاعديا نجد أن أيونات الفضة تترسب على هيئة هيدروكسيد الفضة و هذا بالطبع يؤثر على أداء المحلول المعاير و يعطي نتائج سلبية. و يمكن إضافة كربونات الكالسيوم للحفاظ على الرقم الهيدروجيني.



والمعادلات التالية توضح التفاعلات التي تتم في هذه الطريقة

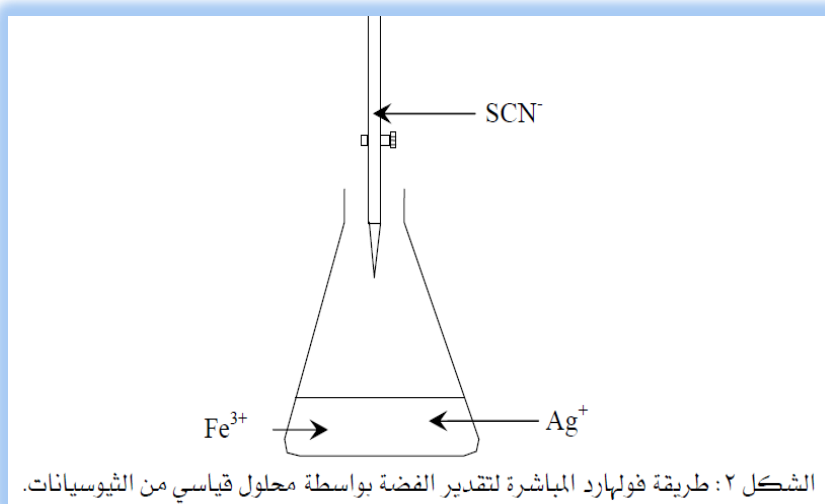


2 - طريقة فولهارد Villard's method

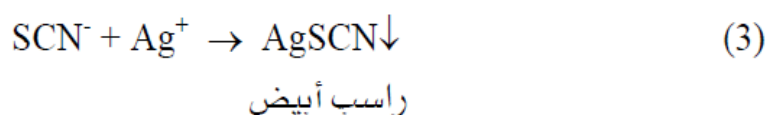
يستخدم في هذه الطريقة دليل الحديد الثلاثي Fe^{3+} للكشف عن نقطة النهاية و الذي يتفاعل مع أيونات الثيوسيانات Thiocyanate ion, SCN^- (المضاف من السحاحة) و عند نهاية المعايرة يتكون راسب أحمر قائم مع أول قطرة زائدة من أيون الثيوسيانات. تجري معايرات فولهارد في وسط حامضي لمنع ترسب الحديد على شكل هيدروكسيد.

الطريقة المباشرة

في هذه الطريقة يستخدم أيون الثيوسيانات القياسي لتقدير الفضة (الشكل ٢).



أ. قبل نقطة التكافؤ ، فإن أي إضافة من أيون الثيوسيانات (في السحاحة) يتفاعل مع أيونات الفضة Ag^+ و يتكون راسب أبيض من ثيوسيانات الفضة.



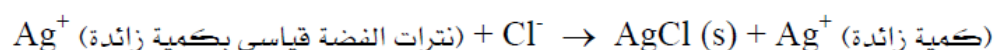
ب. عند نقطة التكافؤ ، أي بعد ترسيب كل أيونات Ag^+ في المحلول فإن أول قطرة زائدة من أيون الثيوسيانات سوف تتفاعل مع أيونات Fe^{3+} (الدليل) حسب التفاعل التالي:



علما بأن المعادلة رقم (٣) تمثل تفاعل المعايرة والمعادلة رقم (٤) تمثل تفاعل الدليل

الطريقة غير المباشرة

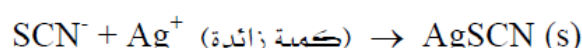
ولعل أهم تطبيق لطريقة فولهارد هو التقدير غير المباشر للهاليدات حيث تضاف في هذه الطريقة كمية زائدة ومعلومة من محلول نترات الفضة القياسي إلى محلول الهاليد ثم تعابير الزيادة من الفضة بمحلول الثيوسيانات القياسي



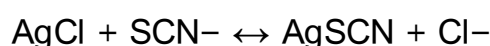
و هذا التفاعل يمثل التفاعل الأول في المعايرة..

الكمية الزائدة من التفاعل أعلاه تعابير بمعايرة خلفية Back titration من أيون الثيوسيانات القياسي.

- تفاعل المعايرة الخلفية :



. وحيث أن كلوريد الفضة أكثر ذوباناً من ثيوسيانات الفضة فإن الثيوسيانات قابلة للتفاعل مع كلوريد الفضة وفقاً للمعادلة التالية:



وتكون النتيجة عند معايرة الهاليدات بوجود الكلوريد أنه كلما وصلنا إلى نقطة التكافؤ يبهت اللون بعد لحظات نظراً لتفاعل الزيادة من الثيوسيانات مع كلوريد الفضة المترسب وهذا بالطبع سوف يؤثر على حساب تركيز الكلوريد في المحلول ويمكن التغلب على هذه الصعوبة بإحدى الطرق التالية:

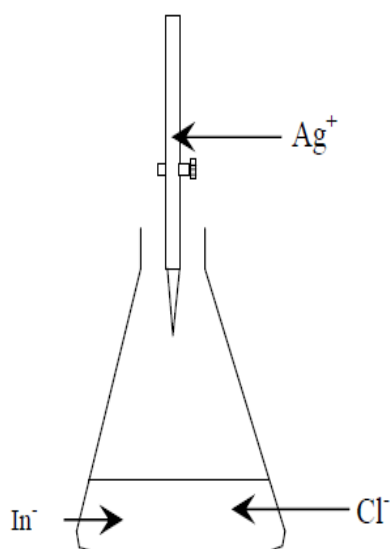
١ - فصل الراسب المتكون قبل معايرة الفضة الزائدة.

٢ - تسخين المحلول الذي يحتوي على الراسب بغرض تجميع الراسب الذي يصبح أقل قابلية للتفاعل مع الثيوسيانات.

٣ - إضافة قليل من النيتروبنزين الذي يغطي الراسب بطبقة خفيفة عازلة تمنع تفاعله مع الثيوسيانات.

3- طريقة فاجان Fajan's method

الدليل المستخدم هنا (دليل الفلوريسين) Fluorescein indicator من الأدلة التي تمتز على سطح الراسب عند نقطة التكافؤ ولا يحدث له تفاعل مع المحلول المعيار كما في حالة أدلة طريقة موهر و فولهارد (الشكل ٣).



الشكل ٣: طريقة فاجان لتقدير الكلوريد بواسطة محلول قياسي من نترات الفضة

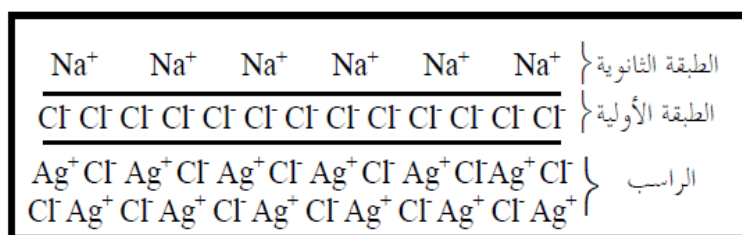
ولتفسير ما يحدث أثناء المعايرة وكيفية ظهور الراسب ملوناً فإن هناك حقيقتين يجب أن تؤخذ بعين الاعتبار بالنسبة لتأثير الإدمصاص على الرواسب ذات الطبيعة الغروية أو شبه الغروية.

الحقيقة الأولى: أن حبيبات الراسب الدقيقة تميل إلى إدمصاص الأيونات الموجودة في الوسط المحيط بها وبذلك تصبح حاملة لشحنة كهربائية سالبة أو موجبة.

الحقيقة الثانية: أن رواسب الأملاح تميل إلى إدمصاص أحد أيونات الراسب إذا وجدت في المحلول . فمثلاً كلوريد الفضة له ميل لإدمصاص أيونات الفضة أو أيونات الكلوريد أكبر من ميله لإدمصاص أيونات أخرى مثل الصوديوم أو النترات أو أيونات أخرى موجودة في المحلول.

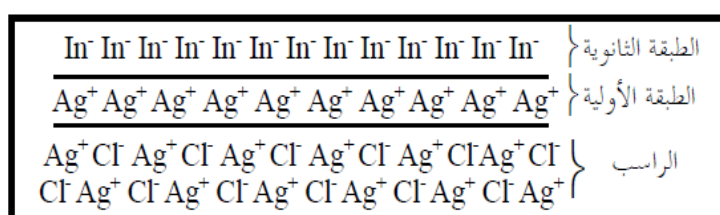
- يضاف محلول نترات الفضة القياسي من السحاحة على محلول الكلوريد مثلا في دورق المعايرة الذي يحتوي أيضا على أنيون الدليل In^- .

- قبل نقطة التكافؤ: يوجد الكلوريد بكثرة في دورق المعايرة لذا تكون Cl^- هي الطبقة الأولية الممتزة Adsorbed على سطح راسب كلوريد الفضة و التي تتنافر مع أنيون الدليل ، و عليه تكون الطبقة الثانوية الممتزة هي أيونات موجبة كالصوديوم (الشكل ٤).



الشكل ٤ : ترتيب الطبقات قبل نقطة التكافؤ

- بعد نقطة التكافؤ مباشرة و عند تفاعل كل الكلوريد و ترسيبه على شكل AgCl فإن أول قطرة زائدة مضافة من Ag^+ من السحاحة تكون في حالة زائدة و يصبح سطح الراسب مشحونا بشحنة موجبة ، لذا تكون أيونات الدليل In^- هي الطبقة الثانوية الممتزة (الشكل ٥).



الشكل ٥ : امتزاز الدليل على سطح الراسب بعد نقطة التكافؤ

و بما أن لون الدليل الممتز يختلف عن لون الدليل غير الممتز ، نجد أن الفرق بين اللونين يمثل نقطة التكافؤ.

وفي بداية المعايرة نجد أن أيون الفلوريسين غير قابل للإدمصاص على سطح كلوريد الفضة بل على العكس فإنه يبتعد عن حبيبات الراسب نظراً لأنها تحمل شحنة سالبة ناتجة عن إدمصاص أيون الكلوريد على سطحها. أما بعد نقطة التكافؤ مباشرة فإن حبيبات الراسب تدمص على سطحها أيونات الفضة الفائضة وتصبح موجبة الشحنة وبذلك تجذب أيونات الفلوريسين السالبة إليها ويتلون كلوريد الفضة بلون فلوريسينات الفضة الوردي والذي يشير إلى نقطة التكافؤ. ومن الأمثلة الأخرى على أدلة الإدمصاص دليل الأيوسين وثنائي كلوريد الفلوريسين.

مقارنة مختصرة بين طرق القياس الفضي

طريقة فولهارد	طريقة فاجان	طريقة مور	
Cl^- , Br^- , I^- , SCN^-	Cl^- , Br^- , I^- , SCN^-	Cl^- , Br^-	المواد التي تقدر
أيونات الحديدك الثلاثي	الفلوريسين	الكرومات	الدليل المستخدم
أحمر بني	يتحول من أخضر إلى وردي	أحمر طوبى من كرومات البوتاسيوم	اللون عند نقطة التكافؤ
حمضي	حمضي	متعادل	الوسط
نترات الفضة	نترات الفضة	نترات الفضة	المحلول القياسي
مباشرة وغير مباشرة	مباشرة	مباشرة	نوع المعايرة

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 **K_{sp}** 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 :



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



$$K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2$$

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

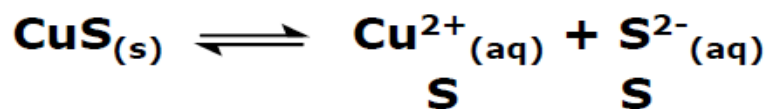
الكمية الذائبة بالجرام باللتر = $7.3 \times 10^{-4} \times 487$

تساوي الكمية المذابة بالمليجرام في المليون

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

احسب ثابت الإذابة لكبريتيد النحاس الثنائي إذا علمت أن ذوبانيته هي 8.5×10^{-17} جرام/لتر الكتلة المولية لـ CuS هي 95.6

$$S_{\text{mol/L}} = 8.5 \times 10^{-17} / 95.6 = 8.9 \times 10^{-19} \text{ M}$$



$$K_{sp} = S^2 = (8.9 \times 10^{-19})^2 = 7.9 \times 10^{-37} \text{ (mol/L)}^2$$

"منحنيات معايرات القياس الفضي"

أن منحنيات المعايرة مفيدة جداً لأنها توضح الظروف السائدة عند نقطة التكافؤ أو قرب نقطة التكافؤ كما توضح مقدار الخطأ المتوقع عند استعمال دليل معين ويمكن رسم منحنيات معايرات الترسيب كما رسمت سابقاً منحنيات معايرات التعادل ويتم رسم المنحنى بين علاقة (p_x) مع حجم الكاشف المرسب (المحلول القياسي المعاير) أو حجم المحلول القياسي المضاف و (p_x) ، هي دالة الأيون المراد تقديره ، ويمكن تعريفها بأنها اللوغاريتم السالب لتركيز أيون الهاليد أو الهالوجين

$$p_x = -\log [x]$$

مثال . ارسم منحنى معاير 50 مل من محلول كلوريد البوتاسيوم (0.1N) مع محلول قياسي

من نترات الفضة (0.1N) علماً بأن $K_{sp}(AgCl) = 1.82 \times 10^{-10} \text{ mol}^2 / \text{L}^2$ عند درجة حرارة 25

1 . عند نقطة البداية أي عند إضافة 0 مل من محلول نترات الفضة

تركيز الفضة = 0

$$pCl = -\log [Cl^-] = -\log 0.1 = 1$$

2 . عند إضافة 10 مل من محلول نترات الفضة

$$[Cl^-] = \frac{0.1 \times 50 - 0.1 \times 10}{60} + [Ag^+] \quad \text{تركيز الكلوريد}$$

تركيز الكلوريد $\therefore [Cl^-] = 6.7 \times 10^{-2} \text{ mol / L}$

$$\therefore pCl = -\log [Cl^-] = -\log 6.7 \times 10^{-2} = 1.17$$

3 . عند إضافة 35 مل من محلول نترات الفضة

$$[Cl^-] = \frac{0.1 \times 50 - 0.1 \times 35}{85} + [Ag^+] \quad \text{تركيز الكلوريد في الحجم الكلي}$$

يُهمل تركيز $[Ag^+]$ لأنه صغير جداً

$$\therefore [Cl^-] = \frac{1.5}{85} = 0.0176 \text{ mol / L} \quad \text{تركيز الكلوريد في الحجم الكلي}$$

$$\therefore pCl = -\log [Cl^-] = -\log (0.0176) = 1.754$$

4 . عند إضافة 49.95 مل من محلول نترات الفضة

$$[Cl^-] = \frac{0.1 \times 50 - 0.1 \times 49.95}{99.95} + [Ag^+] \quad \text{تركيز الكلوريد في الحجم الكلي}$$

يُهمل تركيز $[Ag^+]$ لأنه صغير جداً بالنسبة لتركيز الكلوريد

$$\therefore [Cl^-] = \frac{0.005}{99.95} = 5 \times 10^{-5} \text{ mol / L} \quad \text{تركيز الكلوريد في الحجم الكلي}$$

$$\therefore pCl = -\log [Cl^-] = -\log (5 \times 10^{-5}) = 4.301$$

5. عند نقطة التكافؤ إلى عند إضافة 50 مل من محلول نترات الفضة

حاصل الاذابة = تركيز الكلوريد × تركيز الفضة $K_{sp} = [Cl^{-1}] \times [Ag^{+1}]$

عند نقطة التكافؤ نجد إن $[Cl^{-1}] = [Ag^{+1}] = K_{sp}$

$$\therefore [Cl^{-1}] = [Ag^{+1}] = 1.35 \times 10^{-5}$$

$$\therefore [Cl^{-1}] = \sqrt{K_{sp}}$$

$$\therefore [Cl^{-1}] = \sqrt{1.82 \times 10^{-10}} = 1.349 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$\therefore pCl = -\log[Cl^{-1}] = -\log(1.349 \times 10^{-5}) = 4.869$$

6. عند إضافة 55 مل من محلول نترات الفضة

$$[Ag^{+1}] = \frac{0.1 \times 55 - 0.1 \times 50}{105} + [Cl^{-1}]$$

تركيز الفضة في الحجم الكلي

يهمل تركيز الكلوريد $[Cl^{-1}]$ لأن كل الكلوريد تمت معادلة عند نقطة التكافؤ وتحول إلى كلوريد فضة

$$[Ag^{+1}] = \frac{0.5}{105} = 4.761 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$\therefore K_{sp} = [Cl^{-1}] \times [Ag^{+1}]$$

$$\therefore [Cl^{-1}] = \frac{K_{sp}}{[Ag^{+1}]}$$

$$[Cl^{-1}] = \frac{1.82 \times 10^{-10}}{4.761 \times 10^{-3}} = 3.8 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$$

تركيز الكلوريد

$$\therefore pCl = -\log[Cl^{-1}] = -\log(3.8 \times 10^{-8}) = 7.417$$

7. عند إضافة 70 مل من محلول نترات الفضة

$$[Ag^{+1}] = \frac{0.1 \times 70 - 0.1 \times 50}{120} + [Cl^{-1}]$$

تركيز الفضة في الحجم الكلي

يهمل تركيز الكلوريد $[Cl^{-1}]$ لأنه صغير نظراً لتعادلة عند نقطة التكافؤ

$$[Ag^{+1}] = \frac{2}{120} = 0.0166 \text{ mol/L}$$

تركيز الفضة

$$\therefore [Cl^{-1}] = \frac{K_{sp}}{[Ag^{+1}]} = \frac{1.82 \times 10^{-10}}{0.0166} = 1.096 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$$

تركيز الكلوريد في المحلول

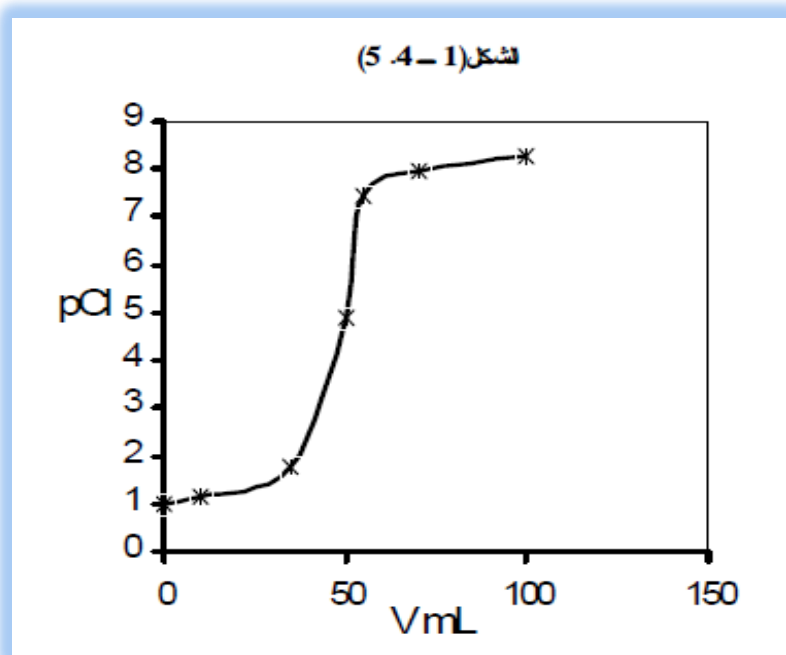
$$\therefore pCl = -\log[Cl^{-1}] = -\log(1.096 \times 10^{-8}) = 7.960$$

بعد رسم المنحنى من البيانات المتحصل عليها سابقاً والذي يوضحه الشكل (1.4.5) يمكن التنبؤ بنقطة

النهاية حيث يكون التغير في شكل المنحنى بطيئاً في بداية المعايرة إلى أن نصل نقطة التكافؤ أي عند

النقطة التي عندها قيمة K_{sp} كالاتي $K_{sp} = [Cl^{-1}] = [Ag^{+1}]$ ، وهي النقطة التي يحدث فيها تغير مفاجئ

في قيمة (pCl) وبعد نقطة التكافؤ يرجع التغير بطيئاً كما هو واضح علي المنحنى.



العوامل المؤثرة على شكل منحنى المعايرة:

١ - تركيز المحلول (تركيز المواد الداخلة في التفاعل):

كلما زاد تركيز المواد المتفاعلة كلما تم تقدير نقطة التكافؤ بوضوح وكلما قل الخطأ الناتج عن الدليل المستخدم

٢ - إكمال التفاعل:

وهذا يعتمد على قيمة حاصل الإذابة للرواسب المتكونة فكلما قلت قيمة حاصل الإذابة كلما كان التفاعل يسير إلى النهاية. وكلما أمكن تحديد نقطة التكافؤ.