كلية العلوم

القسم : **الكيمياء**

السنة : **الثانية**

المادة : كيمياء تحليلية٢

المحاضرة :الثامنة/نظري/

{{ مكتبة A to Z }}

Facebook Group : مكتبة A to Z

2025

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

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

معايرة هذلرد:

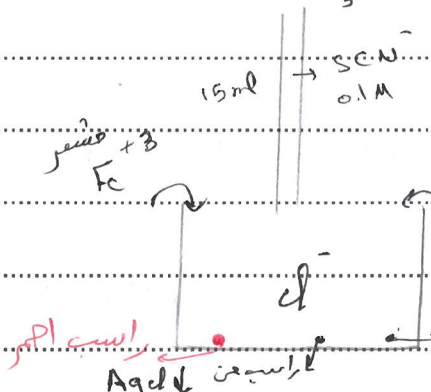
نستخدم في هذه الطريقة مشعر شب الحديد (أي املاح الحديد الثلاثي) ويتم تعيين هذه المعايرة بطريقتين.

1/ الطريقة المباشرة:

في هذه الطريقة يستخدم محلول الثيوسيانات المائي للكشف عن العتمة فعند نقطة التكافؤ أي اضافة من الثيوسيانات سوف تتفاعل مع ايونات الفضة الموجودة في المحلول ويتشكل راسب ابيض من ثيوسيانات الفضة. التفاعل الحاصل

وعند نقطة التكافؤ (نقطة نهاية المعايرة) أي بعد ترسيب كل ايونات الفضة في المحلول فإن أول قطرة زائدة من ايونات الثيوسيانات سوف تتفاعل مع ايونات المشعر (الدليل) ويتشكل لدينا الراسب الأحمر الذي يدل على نهاية المعايرة.

راسب احمر قاني $Fe(SCN)_3$ عند نقطة المعايرة $SCN^- + Fe^{+3} \rightarrow Fe(SCN)_3$



غير المباشرة:

2/ المعايرة بنترات الفضة: راسب ابيض $Ag^+ + SCN^- \rightarrow AgSCN\downarrow$

$M_{Ag} V_{Ag} = M_{SCN} V_{SCN}$

$0.1 \times V = 0.1 \times 15 \Rightarrow V = 15\ ml$ الحجم الذي تفاعل مع SCN^-

الحجم الذي تفاعل مع Br^-

$M_{Br} V_{Br} = M_{Ag} V_{Ag} \Rightarrow 40 \times 15 = 25\ ml$

$N = \frac{M}{n}$ النظامية $2.0\ M = 0.1 \times 25 \Rightarrow M_{Br} = \frac{25 \times 0.1}{20} = 0.125$

← تستخدم لمعايرة الهاليدات مثل الكلوريد Cl^- والبروميد Br^- وفي هذه الطريقة تضاف كمية زائدة من نترات/نيترات الفضة لمحلول العينة المدروسة (الكلوريد) وتكون كم نترات الفضة أكبر مما يحتاجه الكلوريد للترسيب ويتم التفاعل التالي: راسب ابيض $Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl\downarrow$

ثم تعاير نترات الفضة الفائضة بواسطة كاشف مناسب من ثيوسيانات البوتاسيوم/الامونيوم حسب التفاعل: راسب ابيض $Ag^+ + SCN^- \rightarrow AgSCN\downarrow$

وعند نقطة التكافؤ فإن اول قطرة زائدة من ايون الثيوسيانات سوف تتفاعل مع مشعر سبب الحديد (ايون الحديد الثلاثي Fe^{+3}) مشكلاً راسب احمر اللون دليل على نهاية المعايرة حسب التفاعل

راسب احمر $Fe^{+3} + SCN^- \rightarrow Fe(SCN)_3\downarrow$

• شروط معايرة حلول نترات الفضة: ① تتم معايرة حلول نترات الفضة في وسط حمضي ② وذلك لمنع تشكل حمض وكسيد الفضة الذي يعيق التفاعل ③ وايضاً حتى لا يشكل ايون الحديد

$Ag^+ + OH^- \rightarrow AgOH$ / $Fe^{+3} + OH^- \rightarrow Fe(OH)_3$

② يجب ان تتم في محاليل باردة ④ لان الحرارة سوف تذيب الراسب

مشعر ثيوسيانات الحديد الثلاثي على شكل حمض وكسيد الحديد الذي يعطي لون احمر مشابه للون الراسب الاحمر $Fe(SCN)_3$ عايمة المعايرة

TEL:0931497960 - Facebook Group: A to Z مكتبة

معايرة هاجداب: (مسحرات الامتزاز) عبارة عن اضافة عنوية كج ض او اسس ضعيفة والتي تتأين بالمحلول لتعطي ايون المؤشر In^- : $HIn \rightleftharpoons H^+ + In^-$

او المؤشر In^+ $InOH \rightleftharpoons OH^- + In^+$

وذلك بسبب اللون المشع او اساسي ، حيث يمتز هذا المشعر على سطح الراسب او يمتز عند نقطة التكافؤ ويزيد ذلك تغير إما في لون الراسب او في لون المحلول دليلاً على نهاية المعايرة.

مثال: معايرة نيترات الفضة بواسطة محلول مائي من $AgNO_3$ باستخدام دليل الفلوريسين (وهو من الأدلة التي تمتز على سطح الراسب عند نقطة التكافؤ):

أيونية	In^-	In^-	In^-	طبقة ممتزة ثانوية	Ag^+	Ag^+	Ag^+
أولية	Ag^+	Ag^+	Ag^+	طبقة ممتزة أولية	Cl^-	Cl^-	Cl^-
لون الراسب وردي	$Ag.cl$	$Ag.cl$	$Ag.cl$		$Ag.cl$	$Ag.cl$	$Ag.cl$
	لنقطة التكافؤ			سطح الراسب أبيض			قبل نقطة التكافؤ أطياف

بداية المحاضرة الثامنة:

مسألة: أدرس مخنى معايرة 100ml من محلول NaCl تركيزه 0.1M بمحلول $AgNO_3$ تركيزه 0.1M وذلك بعد الإضافات التالية من الكاشف:

1) 0ml ② 10ml ③ 50ml ④ 90ml ⑤ 99ml

⑥ 99.9ml ⑦ 100ml ⑧ 100.1ml

علماً أن جداء انحلال الراسب $ksp = 1.82 \times 10^{-10}$

$P_{Cl} = -\log[Cl^-] \quad / \quad P_{Ag} = -\log[Ag^+]$

$Cl^- + Ag^+ \rightarrow AgCl \Rightarrow ksp = [Cl^-][Ag^+]$

TEL:0931497960 - Facebook Group: A to Z مكتبة

① 10ml من $0.1M\ Ag^+$

تفاعل كامل $NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$

0.1 0.1 0.1

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

② 10ml من $0.1M\ Ag^+$ مضاف ... $n.mmol(Ag) = n.mmol(Cl)$ عند التكافؤ ... $n.mmol(Cl) = n.mmol(Ag)$

$M.V = M.V = M.V \Rightarrow 0.1 \times 110 = M \times 0.1 = 0.1 \times 10 \Rightarrow M = 8.2 \times 10^{-2} M$

$pCl = -\log[8.2 \times 10^{-2}] = 1.09 \quad pAg = -\log[2.2 \times 10^{-9}] = 8.66$

$K_{sp} = [Cl^-][Ag^+] \Rightarrow [1.82 \times 10^{-10}] = [8.2 \times 10^{-2}][Ag^+]$

$\Rightarrow [Ag^+] = 2.2 \times 10^{-9} M$

③ 50ml من $0.1M\ Ag^+$ مضاف ... $n.mmol(Ag) = n.mol(Cl)$ عند التكافؤ ... $n.mmol(Cl)$

$M.V = M.V = M.V \Rightarrow 0.1 \times 150 = M \times 0.1 = 0.1 \times 10 \Rightarrow M = 3.3 \times 10^{-2} M$

$pCl = -\log[3.3 \times 10^{-2}] = 1.48 \quad / K_{sp} = [Cl^-][Ag^+] \Rightarrow [Ag^+] = \frac{K_{sp}}{[Cl^-]} = \frac{1.82 \times 10^{-10}}{3.3 \times 10^{-2}}$

$pAg = -\log[5.47 \times 10^{-9}] = 8.26 \Leftarrow [Ag^+] = 5.47 \times 10^{-9} M$

④ 90ml من $0.1M\ Ag^+$ مضاف ... $n.mmol(Cl^-) = n.mmol(Ag^+)$ عند التكافؤ ... $n.mmol(Cl^-)$

$M.V = M.V = M.V \Rightarrow 0.1 \times 190 = M \times 0.1 = 0.1 \times 90 \Rightarrow M = 5.3 \times 10^{-3} M$

$[Ag^+] = \frac{1.82 \times 10^{-10}}{5.3 \times 10^{-3}} = 3.43 \times 10^{-8} M \Rightarrow pCl = 2.3$

$\Rightarrow pAg = -\log[Ag^+] = 7.46$

TEL:0931497960 - Facebook Group: A to Z مكتبة

n.mmol(Cl^-) متبقي = n.mmol(Cl^-) كلي − n.mmol(Ag^+) المضاف من 0.1M Ag^+ حجمه 99ml (5)

$M_1V_1 + M_2V_2 = M_3V_3 \Rightarrow 0.1\times 199 + M\times 0.1 = 0.1\times 99 \Rightarrow M = 5.03\times10^{-3}\ M$

$pCl = -\log[5.03\times10^{-3}] = 3.3$ / $K_{sp} = [Cl^-][Ag^+] \Rightarrow [Ag^+] = \frac{K_{sp}}{[Cl^-]} = \frac{1.82\times10^{-10}}{5.03\times10^{-3}}$

$pAg = -\log[3.62\times10^{-7}] = 6.44$ ⟸ $= 3.62\times10^{-7}\ M$

n.mmol(Cl^-) متبقي = n.mmol(Cl^-) كلي − n.mmol(Ag^+) المضاف من 0.1M Ag^+ حجمه 99.9ml (6)

$M_1V_1 + M_2V_2 = M_3V_3 \Rightarrow 0.1\times 199.9 + M\times 0.1 = 0.1\times 99.9 \Rightarrow M = 5\times10^{-5}\ M$

$pCl = -\log[5\times10^{-5}] = 4.3$ / $K_{sp} = [Cl^-][Ag^+] \Rightarrow [Ag^+] = \frac{K_{sp}}{[Cl^-]} = \frac{1.82\times10^{-10}}{5\times10^{-5}}$

$pAg = -\log[3.64\times10^{-6}] = 5.44$ ⟸ $= 3.64\times10^{-6}\ M$

0.1M Ag^+ حجمه 100ml (7)

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

$K_{sp} = [Cl^-][Ag^+] \Rightarrow [Cl^-] = [Ag^+] = \sqrt{K_{sp}} = 1.35\times10^{-5}$

$\Rightarrow pCl = pAg = -\log[1.35\times10^{-5}] = 4.87$

n.mmol(Ag^+) المضاف = n.mmol(Ag^+) الكلي − n.mmol(Ag^+) المتبقي من 0.1M Ag^+ حجمه 100.1ml (8)

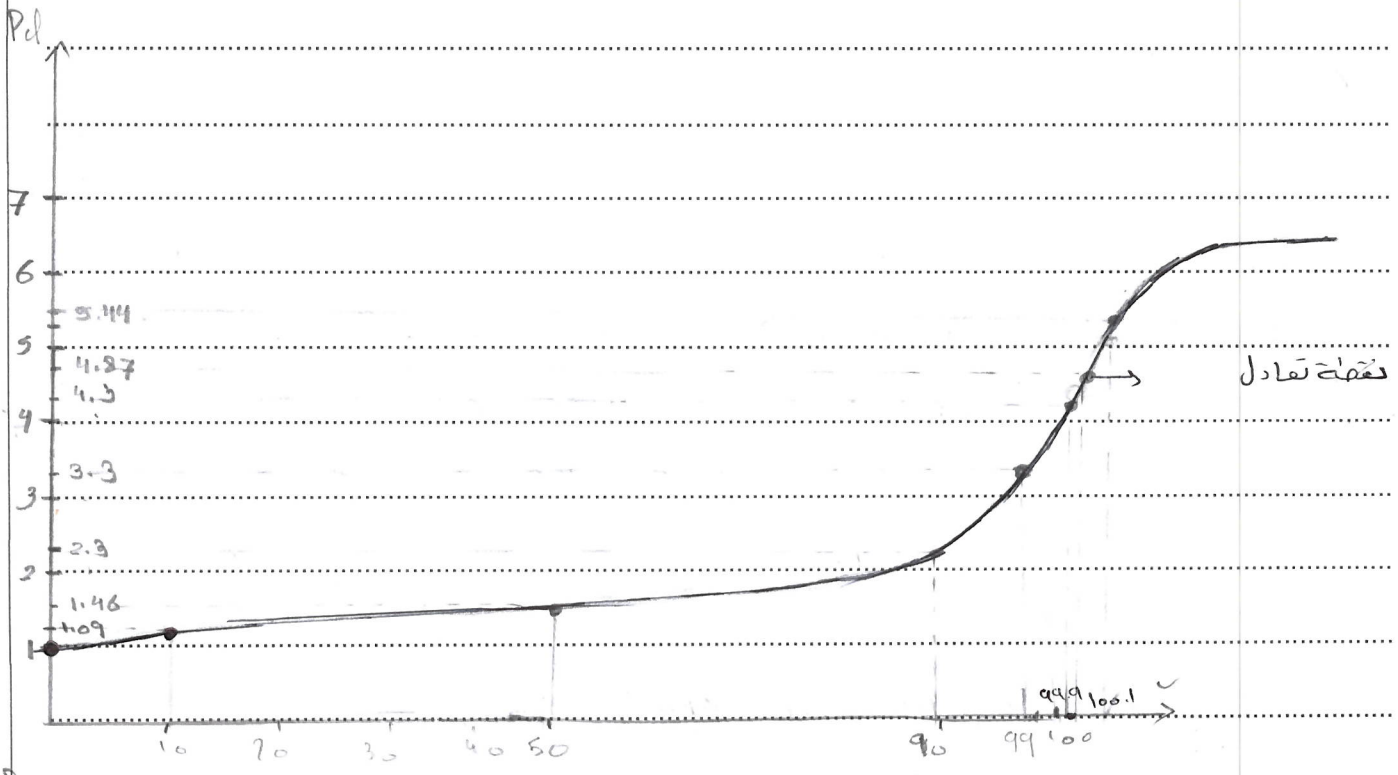
$M_1V_1 = M_2V_2 = M_3V_3 \Rightarrow M_{Ag^+}\times 200.1 = 0.1\times 100.1 = 0.1\times 100 \Rightarrow M_{Ag^+} = 5\times10^{-6}\ M$

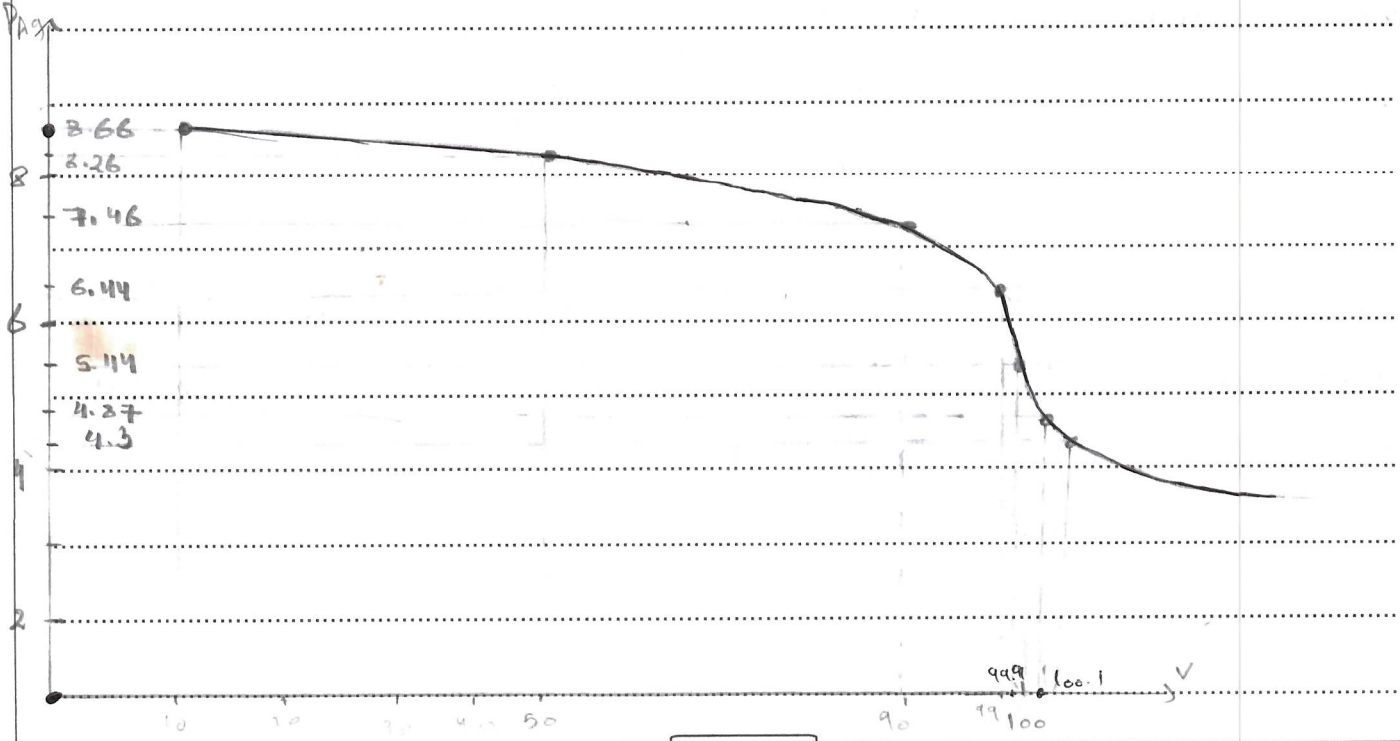
$pAg = -\log[5\times10^{-5}] = 4.3$ / $K_{sp} = [Cl^-][Ag^+] \Rightarrow [Cl^-] = \frac{K_{sp}}{[Ag^+]} \Rightarrow [Cl^-] = 3.64\times10^{-6}\ M$

$\Rightarrow pCl = 5.44$

TEL:0931497960 - Facebook Group: A to Z مكتبة

W_{Ag}	0	10	50	90	99	99.9	100	100.1
P_{Cl}	1	1.09	1.46	2.3	3.3	4.3	4.87	5.44
P_{Ag}	0	8.66	8.26	7.46	6.44	5.44	4.87	4.3





TEL:0931497960 - Facebook Group: A to Z مكتبة

مكتبة A to Z