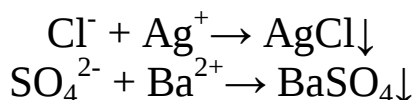


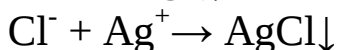
Precipitation Reactions and Titrations

A number of anions form slightly **precipitates** with certain ions and can be titrated with the metal ion solutions.

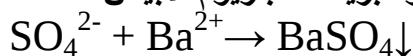


تُشكل عدد من الأنيونات السالبة **رواسبًا** قليلة الذوبان مع أيونات معينة، ويتم معايرتها (أي تسحيها) باستخدام محاليل تحتوي على أيونات موجبة معدنية

مثال: يترسب انيون الكلور السالب المجهول التركيز بعد تسحيحة مع ايون الفضة الموجب المعلوم التركيز وترسب ايون كلور على هيئة راسب ابيض هو كلوريد الفضة الابيض



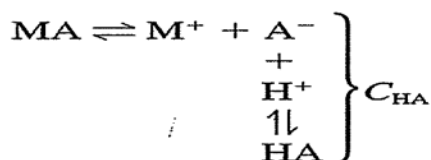
مثال: يترسب انيون الكبريتات السالب المجهول التركيز بعد تسحيحة مع ايون الباريوم الموجب المعلوم التركيز وترسب ايون الكبريتات على هيئة راسب ابيض هو كبريتات الباريوم الابيض



Effect of acidity on solubility of precipitates: (conditional solubility product).

(تأثير الحموضة على ذوبان الرواسب: (حاصل ذوبان مشروط

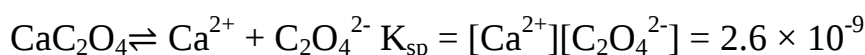
The **solubility of a precipitate** whose **anion is derived from a weak acid** will **increase in the presence of added acid** because the acid will lead to combine with the anion and thus remove the anion from solution in general, the precipitate MA that partially dissolves to give M^+ and A^- ions will exhibit the following.

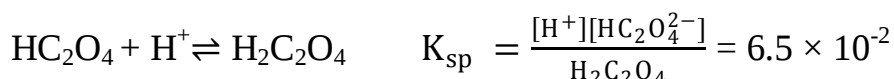
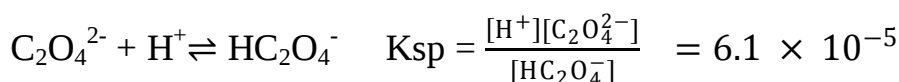


تزداد ذوبانية الراسب الذي يحتوي على **انيون سالب مشتق من حامض ضعيف** عند **اضافة حامض** لانه يؤدي الى اتحاد الحامض المضاف مع الانيون السالب وبالتالي يحدث ازالة للانيون السالب من المحلول ويختفي الراسب مثال: الراسب MA يتفكك الى انيونات M^+ و A^- ويذوب الراسب عند اضافة الحامض اتحاد مع الانيون السالب A^-

The anion A^- can combine with protons to increase the solubility of the precipitates. The combined equilibrium concentrations of A^- and HA make up the total analytical concentration (C_{HA}), which will be equal to $[\text{M}^+]$ from the dissolved precipitate (M^+ or A^- excess).

$$\alpha_2 = \frac{K_{a1} K_{a2}}{\{\text{H}^+\}^2 + \{\text{H}^+\} K_{a1} + K_{a1} K_{a2}} \quad \text{Effect of acidity on solubility of precipitates}$$





• زيادة الذوبانية:

- أكسالات الكالسيوم راسب شحيح و قليل الذوبان في الماء، لكنه يذوب بشكل ملحوظ في المحاليل الحمضية.
- يعود ذلك إلى أن أيونات الأكسالات ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) الموجودة في الراسب تتفاعل مع أيونات الهيدروجين (H^+) من الحمض.
- هذا التفاعل يحول أيونات الأكسالات إلى حمض الأكساليك ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) ، وهو مركب قابل للذوبان.
- نتيجة لذلك، يتفكك راسب أكسالات الكالسيوم ويزداد ذوبانه في المحلول.

• تأثير الأس الهيدروجيني (pH):

- كلما زادت حموضة المحلول (انخفض الرقم الهيدروجيني)، زادت ذوبانية أكسالات الكالسيوم.
- يعود ذلك إلى أن تركيز أيونات الهيدروجين (H^+) يصبح أعلى، مما يزيد من تفاعل أيونات الأكسالات وتكوين حمض الأكساليك.

• تكوين أنواع مختلفة من الأكسالات:

- في المحاليل الحمضية، تتواجد الأكسالات في عدة أشكال، بما في ذلك :
 - o أيونات الأكسالات ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$)
 - o أيونات الهيدروجين أو أكسالات (HC_2O_4^-)
 - o حمض الأكساليك ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$)
- يعتمد توزيع هذه الأنواع على قيمة الأس الهيدروجيني للمحلول.

- معادلة ألفا 2 (α_2) تساعدنا على حساب تركيز أيون الأكسالات ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) في المحلول عند أي قيمة أس هيدروجيني
- ثوابت التفكك (K_{a1}) و (K_{a2}) وثابت حاصل الإذابة (K_{sp}) ضرورية لإجراء هذه الحسابات.

The **solubility (S)** of CaC_2O_4 is equal to $[\text{Ca}^{2+}] = C_{\text{CaC}_2\text{O}_4}$, where $C_{\text{CaC}_2\text{O}_4}$ represents the concentrations of all the oxalate species in equilibrium = $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$.

$$C_{\text{CaC}_2\text{O}_4} = [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$$

We can substitute ($C_{\text{CaC}_2\text{O}_4}\alpha_2$) for $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$ in the K_{sp} ($K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$) expression:

$$K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}] C_{\text{CaC}_2\text{O}_4} \alpha_2$$

Where α_2 is the **fraction of the oxalate species** present as $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ($\alpha_2 = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] / C_{\text{CaC}_2\text{O}_4}$).

$$\alpha_2 = \frac{K_{a1}K_{a2}}{[\text{H}^+]^2 + K_{a1}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}}$$

We can write, then, that

$$\frac{K_{sp}}{\alpha_2} = K'_{sp} = [Ca^{2+}]C_{CaC2O4} = S^2$$

where K'_{sp} is the **conditional solubility product**

Note: The conditional solubility product value holds for only a specified pH.

حساب ذوبانية أوكسالات الكالسيوم (CaC_2O_4) **بعد اضافة الحامض** باستخدام ثابت حاصل الإذابة (K_{sp}) و معامل ألفا (α).

- ذوبانية (S) أوكسالات الكالسيوم: هي كمية CaC_2O_4 التي تذوب في لتر من الماء لتكوين محلول مشبع. في هذه الحالة، ذوبانية CaC_2O_4 تساوي تركيز أيونات الكالسيوم ($[Ca^{2+}]$) في المحلول المشبع.
- C_{CaC2O4} : يمثل التركيز الكلي لجميع أنواع الأوكسالات في حالة اتزان. بما أن حمض الأوكساليك ($H_2C_2O_4$) هو حمض ضعيف، فإنه يتفكك جزئيًا في الماء ليكون أيونات $HC_2O_4^-$ و $C_2O_4^{2-}$ لذلك، التركيز الكلي للأوكسالات يشمل جميع هذه الأنواع: $[H_2C_2O_4] + [HC_2O_4^-] + [C_2O_4^{2-}]$
- α_2 : هو الجزء المولي أو الكسري لأيونات الأوكسالات ($C_2O_4^{2-}$) من التركيز الكلي للأوكسالات ($CCaC_2O_4$).
- $K_{sp} = [Ca^{2+}] C_{CaC_2O_4} \alpha_2$ هذه المعادلة المعدلة لحساب K_{sp} لأوكسالات الكالسيوم. بما أن تركيز $C_2O_4^{2-}$ يساوي $(C_{CaC2O4})\alpha_2$ ، يتم التعويض به في تعبير K_{sp} الأصلي.

بمعنى آخر:

عند حساب ذوبانية أوكسالات الكالسيوم **بعد اضافة الحامض**، يجب أن نأخذ في الاعتبار أن الأوكسالات تتواجد بأشكال مختلفة في المحلول. لذلك، لا يمكننا استخدام تركيز $C_2O_4^{2-}$ مباشرة في معادلة K_{sp} . بدلاً من ذلك، نستخدم التركيز الكلي للأوكسالات ($CCaC_2O_4$) مضروباً في الجزء المولي α_2 للحصول على تركيز $C_2O_4^{2-}$ الفعلي.

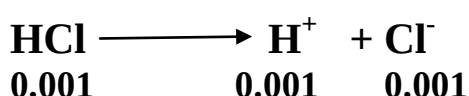
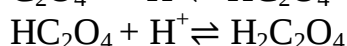
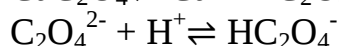
K'_{sp} حاصل الإذابة الشرطي، وهو قيمة تعتمد على الأس الهيدروجيني (pH) يتم استخدام حاصل الإذابة الشرطي لحساب ذوبانية الراسب **عند وجود الحامض**.

جدول القوانين والمصطلحات مهم تأثير الحامض

α_2	fraction species of anion الجزء المولي للانيون السالب
	$\alpha_2 = \frac{K_{a1}K_{a2}}{[H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2}}$
K_{a1}, K_{a2}	ثوابت تفكك حمض الأوكساليك ($H_2C_2O_4$).
$[H^+]$	تركيز أيون الهيدروجين، والذي يحدد حموضة المحلول
K_{sp}	ثابت حاصل الإذابة، وهو قيمة ثابتة عند درجة حرارة معينة وفي وسط متعادل . بعبارة أخرى، هو مقياس لمدى تحول الملح الصلب إلى أيونات مذابة في محلول مشبع كلما زادت قيمة K_{sp} ، زادت ذوبانية المركب.
solubility (S)	الذوبانية بوجود حامض $\frac{K_{sp}}{\alpha_2} = K'_{sp} = [Ca^{2+}]C_{CaC2O4} = S^2$
K'_{sp}	K'_{sp} حاصل الإذابة الشرطي ، وهو قيمة تعتمد على الأس الهيدروجيني (pH) يتم استخدام حاصل الإذابة الشرطي لحساب ذوبانية الراسب عند وجود الحامض . conditional solubility product $\frac{K_{sp}}{\alpha_2} = K'_{sp} = [Ca^{2+}]C_{CaC2O4} = S^2$

Example 1 : Calculate the **solubility** of CaC_2O_4 in a solution containing 0.001M HCl?
 $K_{a1} = 6.5 \times 10^{-2}$, $K_{a2} = 6.1 \times 10^{-5}$

Solution:



$$\alpha_2 = \frac{K_{a1} K_{a2}}{\{\text{H}^+\}^2 + \{\text{H}^+\} K_{a1} + K_{a1} K_{a2}}$$

$$\alpha_2 = \frac{(6.5 \times 10^{-2})(6.1 \times 10^{-5})}{(1 \times 10^{-3})^2 + (6.5 \times 10^{-2})(1 \times 10^{-3}) + (6.5 \times 10^{-2})(6.1 \times 10^{-5})}$$

$$= 5.7 \times 10^{-2}$$

$$S = \sqrt{K_{sp} / \alpha_2} = \sqrt{2.6 \times 10^{-9} / 5.7 \times 10^{-2}} = 2.1 \times 10^{-4}$$

This compares with a calculated solubility in water of 5.1×10^{-5} M (a 400% increase in solubility).

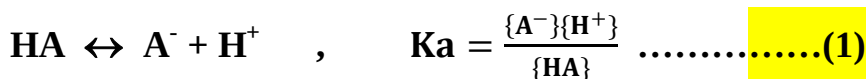
Homework : Calculate the solubility of CaC_2O_4 in a solution containing 0.002M HCl?
 $K_{a1} = 6.5 \times 10^{-2}$, $K_{a2} = 6.1 \times 10^{-5}$

Homework : Calculate the solubility of CaC_2O_4 in a solution containing 0.0025M HCl?
 $K_{a1} = 6.5 \times 10^{-2}$, $K_{a2} = 6.1 \times 10^{-5}$

طريقة اشتقاق

Method of deriving values of α_0 , α_1 and α_2

اشتقاق حامض احادي البروتون



$$\{\text{HA}\}_T = \{\text{HA}\} + \{\text{A}^-\} ,$$

$$\alpha_0 = \frac{\{\text{HA}\}}{\{\text{HA}\} + \{\text{A}^-\}} \quad , \quad \alpha_1 = \frac{\{\text{A}^-\}}{\{\text{HA}\} + \{\text{A}^-\}}$$

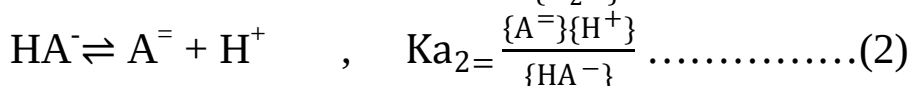
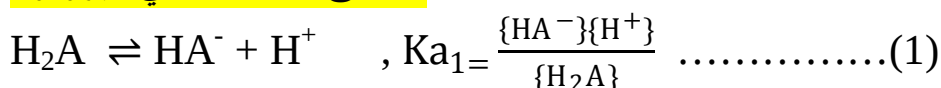
$$\text{From equation no 1 } \{\text{HA}\} = \frac{\{\text{A}^-\}\{\text{H}^+\}}{K_a}$$

$$\alpha_0 = \frac{\frac{\{\text{A}^-\}\{\text{H}^+\}}{K_a}}{\frac{\{\text{A}^-\}\{\text{H}^+\}}{K_a} + \{\text{A}^-\}} \times \frac{\frac{K_a}{\{\text{A}^-\}}}{\frac{K_a}{\{\text{A}^-\}}} = \frac{\{\text{H}^+\}}{\{\text{H}^+\} + K_a}$$

$$\alpha_0 = \frac{\{\text{H}^+\}}{\{\text{H}^+\} + K_a}$$

$$\text{In the same way } \alpha_1 = \frac{\{\text{A}^-\}}{\{\text{HA}\} + \{\text{A}^-\}} = \frac{K_a}{\{\text{H}^+\} + K_a}$$

اشتقاق حامض ثنائي البروتون



$$[\text{H}_2\text{A}]_T = [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + \{\text{A}^{2-}\} , \alpha_0 = \frac{\{\text{H}_2\text{A}\}}{\{\text{H}_2\text{A}\} + \{\text{HA}^-\} + \{\text{A}^{2-}\}}$$

$$\alpha_1 = \frac{\{\text{HA}^-\}}{\{\text{H}_2\text{A}\} + \{\text{HA}^-\} + \{\text{A}^{2-}\}} \quad , \quad \alpha_2 = \frac{\{\text{A}^{2-}\}}{\{\text{H}_2\text{A}\} + \{\text{HA}^-\} + \{\text{A}^{2-}\}}$$

$$\text{From equation no 1 } \{\text{H}_2\text{A}\} = \frac{\{\text{HA}^-\}\{\text{H}^+\}}{K_{a1}}$$

$$\alpha_0 = \frac{\frac{\{\text{HA}^-\}\{\text{H}^+\}}{K_{a1}}}{\frac{\{\text{HA}^-\}\{\text{H}^+\}}{K_{a1}} + \{\text{HA}^-\} + \{\text{A}^{2-}\}} \quad , \quad \text{from equation no 2 } \{\text{HA}^-\} = \frac{\{\text{A}^{2-}\}\{\text{H}^+\}}{K_{a2}}$$

$$\alpha_0 = \frac{\frac{\frac{\{\text{A}^{2-}\}\{\text{H}^+\}}{K_{a2}}\{\text{H}^+\}}{K_{a1}}}{\frac{\frac{\{\text{A}^{2-}\}\{\text{H}^+\}}{K_{a2}}\{\text{H}^+\}}{K_{a1}} + \frac{\{\text{A}^{2-}\}\{\text{H}^+\}}{K_{a2}} + \{\text{A}^{2-}\}} \quad , \quad \alpha_0 = \frac{\frac{\{\text{A}^{2-}\}\{\text{H}^+\}^2}{K_{a1}K_{a2}}}{\frac{\{\text{A}^{2-}\}\{\text{H}^+\}^2}{K_{a1}K_{a2}} + \frac{\{\text{A}^{2-}\}\{\text{H}^+\}}{K_{a2}} + \{\text{A}^{2-}\}} \times \frac{\frac{K_{a1}K_{a2}}{\{\text{A}^{2-}\}}}{\frac{K_{a1}K_{a2}}{\{\text{A}^{2-}\}}}$$

$$\alpha_0 = \frac{\{\text{H}^+\}^2}{\{\text{H}^+\}^2 + \{\text{H}^+\}K_{a1} + K_{a1}K_{a2}} ,$$

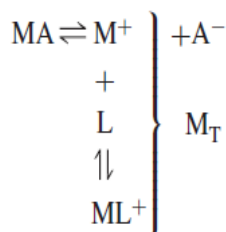
In the same way $\alpha_1 = \frac{\{H^+\}Ka_1}{\{H^+\}^2 + \{H^+\}Ka_1 + Ka_1Ka_2}$ and $\alpha_2 = \frac{Ka_1Ka_2}{\{H^+\}^2 + \{H^+\}Ka_1 + Ka_1Ka_2}$

Effect of Complexation on Solubility: (Conditional Solubility Product)

تأثير تكوين المعقدات على الذوبان: (حاصل الذوبان المشروط)

Effect of Complexation on Solubility: (Conditional Solubility Product)

Complexing agents can compete for the **metal ion** in a precipitate, just as acids compete for the anion. A precipitate MA that dissociates to give M^+ and A^- and where the metal complexes with the ligand L to form ML^+ would have the following equilibria:



"العوامل المعقدة (Complexing agents)" يمكن أن تتنافس مع أيون المعدن في الراسب ، أي ان العوامل المعقدة تتفاعل مع **الايون الموجب** في الراسب وبالتالي تزداد ذوبانية الراسب. مثال راسب يتكون من ايون موجب M^+ وايون سالب A^- فعند اضافة عامل تعقيد سوف يتفاعل هذا عامل التعقيد مع الايون الموجب M^+ وبالتالي تزداد ذوبانية الراسب

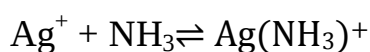
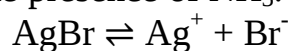
The sum of $[M^+]$ and $[ML^+]$ is the **analytical concentration M_T in equilibrium**, which is equal to $[A^-]$. Calculations for such a situation are handled in a manner completely analogous to those for the effects of acids on solubility.

$$[M^+] + [ML^+] = M_T = [A^-]$$

= التركيز الكلي التحليلي في حالة التوازن M_T

مثال: تأثير ذوبانية الراسب AgBr بوجود عامل تعقيد NH_3

Consider the solubility of AgBr in the presence of NH_3 . The equilibria are:



The **solubility s** of AgBr is equal to $[Br^-] = Ag_T$, where **Ag_T represents the concentrations of all the silver species in equilibrium** ($= [Ag^+] + [Ag(NH_3)^+] + [Ag(NH_3)_2^+]$).



حيث Ag_T يمثل تركيزات جميع أنواع الفضة في حالة التوازن .

As before, we can substitute $\text{Ag}_T \beta_o$ for $[\text{Ag}^+]$ in the K_{sp} expression, where α_M is the fraction of silver species present as Ag^+ :

$$K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{Br}^-] = C_{\text{Ag}} \beta_o [\text{Br}^-] = 4 \times 10^{-13}$$

Then,

$$\frac{K_{sp}}{\beta_o} = K'_{sp} = C_{\text{Ag}}[\text{Br}^-] = s^2$$

Where, K'_{sp} is again the **conditional solubility product**, whose value depends on the concentration of ammonia?

K'_{sp} حاصل الإذابة الشرطي، وهو قيمة تعتمد على وجود عامل التعقيد الامونيا مثلا يتم استخدام حاصل الإذابة الشرطي لحساب ذوبانية الراسب عند وجود عامل تعقيد.

Example 2/ Calculate the molar **solubility** of silver bromide AgBr in a 0.10 M ammonia solution NH_3 ? $K_{f1} = 2.5 \times 10^3$, $K_{f2} = 1 \times 10^4$

Solution

$$\beta_o = \frac{1}{K_{f1}K_{f2}[\text{NH}_3] + K_{f1}[\text{NH}_3] + 1}$$

$$\beta_o = \frac{1}{(2.5 \times 10^3)(1 \times 10^4)(0.1)^2 + (2.5 \times 10^3)(0.1)^2 + 1} = 0.00000399$$

$$\approx 4.0 \times 10^{-6}$$

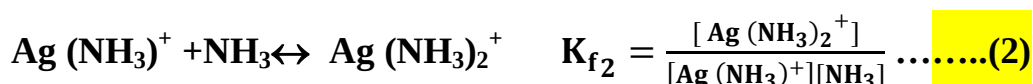
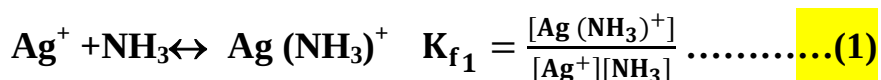
$$= \sqrt{\frac{K_{sp}}{\beta_o}} = \sqrt{4 \times 10^{-13} / 4 \times 10^{-6}} = 3.2 \times 10^{-4} \text{ M}$$

This compares with a solubility in water of $6 \times 10^{-7} \text{ M}$ (530 times more soluble).

Homework/ Calculate the molar solubility of silver bromide AgBr in a 0.2 M ammonia solution NH_3 ? $K_{f1} = 2.5 \times 10^3$, $K_{f2} = 1 \times 10^4$, $K_{sp} = 4 \times 10^{-13}$

جدول القوانين والمصطلحات مهم تأثير وجود عامل تعقيد

α_M	α_M is the fraction of silver species present as Ag^+ الجزء المولي للأيون الموجب مثل أيون الفضة
β_0	(β) تمثل الجزء المولي لأيونات الفضة الحرة (Ag) من التركيز الكلي للفضة في المحلول $\beta_0 = \frac{1}{K_{f1}K_{f2}[NH_3] + K_{f1}[NH_3] + 1}$
K_{f1}, K_{f2}	ثوابت تكوين المعقد
$[NH_3]$	تركيز الامونيا
K_{sp}	ثابت حاصل الإذابة، وهو قيمة ثابتة عند درجة حرارة معينة وفي وسط متعادل. بعبارة أخرى، هو مقياس لمدى تحول الملح الصلب إلى أيونات مذابة في محلول مشبع. كلما زادت قيمة K_{sp} ، زادت ذوبانية المركب.
solubility (S)	الذوبانية بوجود عامل تعقيد $\frac{K_{sp}}{\beta_0} = K'_{sp} = C_{Ag}[Br^-] = s^2$
K'_{sp}	K'_{sp} حاصل الإذابة الشرطي، وهو قيمة تعتمد على وجود عامل التعقيد الامونيا مثلاً يتم استخدام حاصل الإذابة الشرطي لحساب ذوبانية الراسب عند وجود عامل تعقيد. conditional solubility product $\frac{K_{sp}}{\beta_0} = K'_{sp} = C_{Ag}[Br^-] = s^2$

Method of deriving values of β_0 , β_1 and β_2 طرق الاشتقاقMethod of deriving values of β_0 , β_1 and β_2 

$$[\text{Ag}^+]_{\text{T}} = [\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$$

$$\beta_0 = \frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}, \quad \beta_1 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]}{[\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}$$

$$\beta_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}, \quad \text{From equation 2}$$

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = K_{f2}[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+][\text{NH}_3]$$

$$\beta_0 = \frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] + K_{f2}[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+][\text{NH}_3]}, \quad \text{From equation 1}$$

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] = K_{f1}[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]$$

$$\beta_0 = \frac{\{\text{Ag}^+\}}{[\text{Ag}^+] + K_{f1}[\text{Ag}^+][\text{NH}_3] + K_{f1}K_{f2}[\text{Ag}^+][\text{NH}_3][\text{NH}_3]}$$

$$\beta_0 = \frac{\{\text{Ag}^+\}}{[\text{Ag}^+] (1 + K_{f1}[\text{NH}_3] + K_{f1}K_{f2}[\text{NH}_3]^2)},$$

$$\beta_0 = \frac{1}{1 + K_{f1}[\text{NH}_3] + K_{f1}K_{f2}[\text{NH}_3]^2}$$

In the same way:

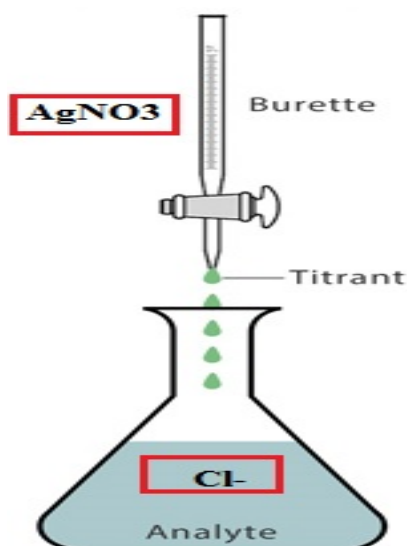
$$\beta_1 = \frac{K_{f1}\{\text{NH}_3\}}{1 + K_{f1}[\text{NH}_3] + K_{f1}K_{f2}[\text{NH}_3]^2} \quad \text{and}$$

$$\beta_2 = \frac{K_{f1}K_{f2}\{\text{NH}_3\}^2}{1 + K_{f1}[\text{NH}_3] + K_{f1}K_{f2}[\text{NH}_3]^2}$$

Precipitation Titrations (Argentometric Titration)

تسحيح الترسيب

Example 3/ Calculate pCl for the titration of 100.0mL of 0.1000 M Cl^- with 0.1000 M AgNO_3 for the addition of 0.00, 20.00, 99.00, 99.50, 100.00, 100.50, and 110.00mL AgNO_3 .
 $K_{sp} = 1 \times 10^{-10}$

**Solution**

1- At 0.00 mL: $pCl = -\log 0.1000 = 1.000$

2- At 20.00 mL:

$$\text{mmol} = V \times M$$

$$\text{mmol Cl}^- = 100.0 \text{ mL} \times 0.1000 \text{ mmol/mL} = 10.00 \text{ mmol}$$

$$\text{mmol Ag}^+ = 20.00 \text{ mL} \times 0.1000 \text{ mmol/mL} = 2.000 \text{ mmol}$$

لاستخراج التركيز الجديد بعد اضافة 20 مل نترات الفضة **اولا:** يجب ان نجمع الحجوم، **ثانيا:** نستخرج الفرق

$$M = \frac{\text{mmol}}{V} \quad \text{بالمليمول، ثالثا: نستعمل قانون}$$

$$V_{\text{total}} = 100 + 20 = 120 \text{ mL}$$

$$\text{Cl}^- \text{ left} = 10.00 - 2.00 = 8.00 \text{ mmol}$$

$$M = \frac{\text{mmol}}{V} \longrightarrow M = \frac{8.00 \text{ mmol}}{120.0 \text{ mL}} = 0.0667 \text{ M}$$

$$pCl = -\log 0.0667 = 1.18$$

3- At 99.00 mL:

$$\text{mmol Ag}^+ = 99.00 \text{ mL} \times 0.1000 \text{ mmol/mL} = 9.900 \text{ mmol}$$

$$V_{\text{total}} = 100 + 99 = 199 \text{ mL}$$

$$\text{Cl}^- \text{ left} = 10.00 - 9.90 = 0.10 \text{ mmol}$$

$$M = \frac{\text{mmol}}{V} \longrightarrow M = \frac{0.1 \text{ mmol}}{199 \text{ mL}} = 5.0 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$pCl = -\log (5.0 \times 10^{-4}) = 3.26$$

4- At 99.50 mL:

$$\text{mmol Ag}^+ = 99.50 \text{ mL} \times 0.1000 \text{ mmol/mL} = 9.950 \text{ mmol}$$

$$V_{\text{total}} = 100 + 99.5 = 199.5 \text{ mL}$$

$$\text{Cl}^- \text{ left} = 10.00 - 9.95 = 0.05 \text{ mmol}$$
$$M = \frac{\text{mmol}}{V} \longrightarrow M = \frac{0.05 \text{ mmol}}{199.5 \text{ mL}} = 2.5 \times 10^{-4} M$$

$$\text{pCl} = -\log (2.5 \times 10^{-4}) = 3.60$$

5-At 100.00 mL,

all the Cl^- is reacted with Ag^+ :

$$[\text{Cl}^-] = \sqrt{K_{\text{sp}}} = \sqrt{1 \times 10^{-10}} = 1 \times 10^{-5}$$

$$\text{pCl} = -\log (1.0 \times 10^{-5}) = 5.00$$

6- At 100.50 mL:

$$\text{mmol Ag}^+ = 100.50 \text{ mL} \times 0.1000 \text{ mmol/mL} = 10.05 \text{ mmol}$$

$$V_{\text{total}} = 100 + 100.5 = 200.5 \text{ mL}$$

$$\text{Ag}^+ \text{ left} = 10.05 - 10.00 = 0.05 \text{ mmol}$$
$$M_{\text{Ag}^+} = \frac{\text{mmol}}{V} \longrightarrow M = \frac{0.05 \text{ mmol}}{200.5 \text{ mL}} = 2.5 \times 10^{-4} M$$

$$[\text{Cl}^-] = K_{\text{sp}} / [\text{Ag}^+] = 1.0 \times 10^{-10} / 2.5 \times 10^{-4} = 4.0 \times 10^{-7} M$$
$$\text{pCl} = -\log (4.0 \times 10^{-7}) = 6.40$$

7- At 110.00 mL:

$$\text{mmol Ag}^+ = 110.00 \text{ mL} \times 0.1000 \text{ mmol/mL} = 11.00 \text{ mmol}$$

$$V_{\text{total}} = 100 + 110 = 210 \text{ mL}$$

$$\text{Ag}^+ \text{ left} = 11.00 - 10.00 = 1.00 \text{ mmol}$$

$$M_{\text{Ag}^+} = \frac{\text{mmol}}{V} \longrightarrow M = \frac{1 \text{ mmol}}{210 \text{ mL}} = 4.76 \times 10^{-3} M$$

$$[\text{Cl}^-] = K_{\text{sp}} / [\text{Ag}^+]$$
$$[\text{Cl}^-] = 1.0 \times 10^{-10} / 4.76 \times 10^{-3} = 2.1 \times 10^{-8} M$$
$$\text{pCl} = -\log (2.1 \times 10^{-8}) = 7.67$$

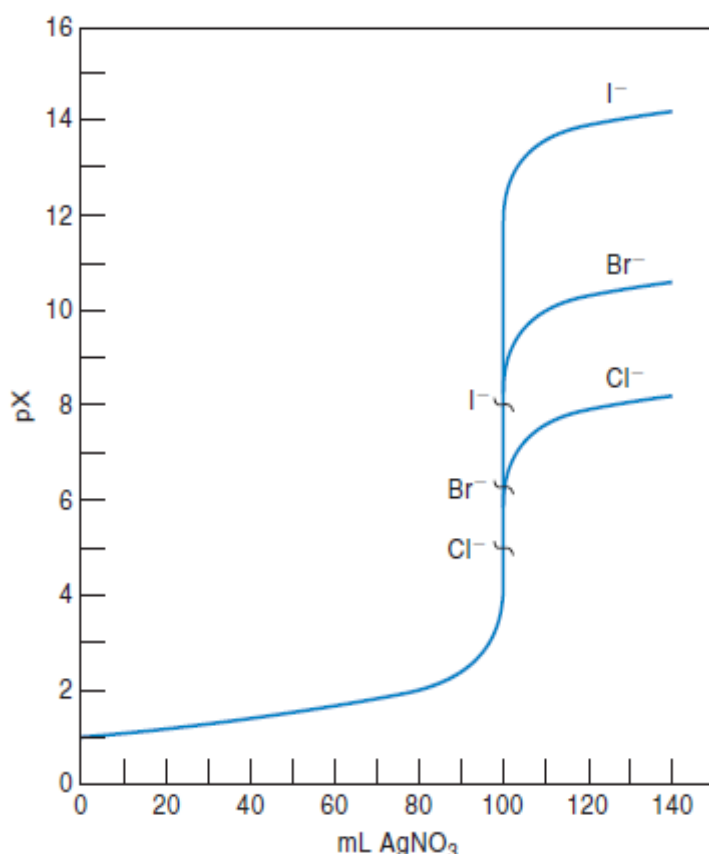


Fig. 1. Titration curves for 100mL 0.1 M chloride, bromide, and iodide solutions versus 0.1 M AgNO_3 .

Homework/ Calculate pCl for the titration of 150.0mL of 0.12 M Cl^- with 0.12 M AgNO_3 for the addition of 0.00, 25.00, 100.00, 150. 0, and 175.0 mL AgNO_3 .

The detection of the endpoint (indicators):

We can detect the endpoint by measuring either pCl or pAg with two types of Indicators:

(1) Indicators Reacting with the Titrant:

There are several examples of an indicator forming a colored compound with a titrant, two common methods were:

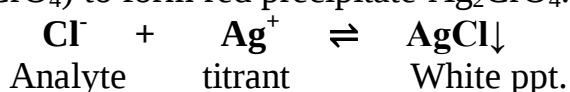
الكشف عن نقطة نهاية التفاعل (الدلائل)

يتم الكشف باستعمال طريقتين

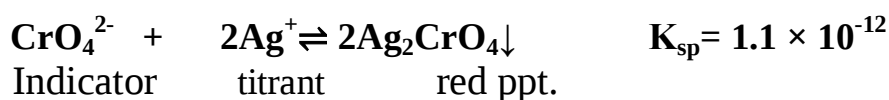
1- دلائل تتفاعل مع المحلول المعاير Titrant (المحلول الموجود بالسحاحة)

اكثر طريقتين استخداما هي طريقة مور وطريقة فولهارد

(a) Mohr Method: used for determining chloride ion, after chloride ion consumed by reacting with equal mmol of AgNO_3 , the excess (after drops) of AgNO_3 than reacting with the indicator (K_2CrO_4) to form red precipitate Ag_2CrO_4 .

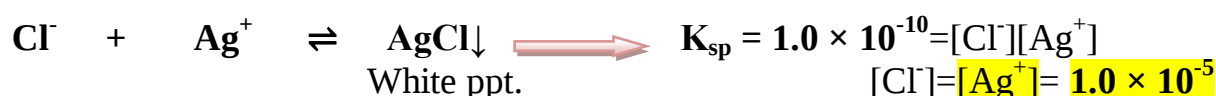


$$K_{\text{sp}} = 1.0 \times 10^{-10}$$



طريقة مور: تستخدم طريقة مور لتقدير الهاليدات (كلور وبروم ويود) (Br⁻ I⁻ Cl⁻) في مياه الشرب أو النهر أو البحر ، ويستعمل كرومات البوتاسيوم K₂CrO₄ كدليل ليعطي راسب احمر هو كرومات الفضة Ag₂CrO₄. تجري طريقة مور في محلول متعادل أو قاعدي ضعيف (pH≈8) (شاهد الصور التوضيحية). **العوامل المؤثرة** على طريقة مور هي تركيز [CrO₄²⁻] وحامضية المحلول pH

The concentration of the indicator is important. The Ag₂CrO₄ should just start precipitating at the equivalence point, where we have a saturated solution of AgCl. From K_{sp}, the concentration of Ag⁺ at the equivalence point is 10⁻⁵ M. (It is less than this before the equivalence point.). So, Ag₂CrO₄ should precipitate just when [Ag⁺] = 10⁻⁵ M.



لماذا تركيز (كرومات الفضة الاحمر - Ag₂CrO₄) يلعب دورًا مهما في دقة معايرة مور؟

لأن كرومات الفضة هو الذي يُشير إلى نقطة نهاية المعايرة بتكوين راسب احمر (Ag₂CrO₄) عند نقطة التكافؤ، أي عندما يتفاعل كل الكلوريد مع الفضة المضافة.

ما هو التركيز المثالي؟ يجب أن يبدأ ترسيب كرومات الفضة (Ag₂CrO₄) فقط عند نقطة التكافؤ. عند هذه النقطة، يكون لدينا محلول مشبع من كلوريد الفضة الابيض (AgCl)، وتركيز أيونات الفضة (Ag⁺) يكون 10⁻⁵ M

The solubility product of Ag₂CrO₄ is 1.1 × 10⁻¹². By inserting the Ag⁺ concentration in the K_{sp} equation for Ag₂CrO₄, we calculate that, for this to occur, [CrO₄²⁻] should be 0.011M:



$$\text{Red ppt.} \quad (10^{-5})^2 [\text{CrO}_4^{2-}] = 1.1 \times 10^{-12}$$

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = 1.1 \times 10^{-2} \text{ M} = 0.011 \text{ M}$$

If the concentration is greater than this, Ag₂CrO₄ will begin to precipitate when [Ag⁺] is less than 10⁻⁵ M (before the equivalence point). If it is less than 0.011 M, then the [Ag⁺] will have to exceed 10⁻⁵ M (beyond the equivalence point) before precipitation of Ag₂CrO₄ begins.

يجب ان يكون تركيز أيونات الكرومات ([CrO₄²⁻]) هو 0.011 M وتركيز (Ag⁺) 10⁻⁵ M حتى نحصل على ترسيب مثالي ودقيق .

ماذا يحدث إذا كان التركيز غير مناسب؟ تركيز عالي: إذا كان تركيز [CrO₄²⁻] أعلى من 0.011 M ، سيبدأ ترسيب Ag₂CrO₄ قبل نقطة التكافؤ ، مما يعطي نتائج غير دقيقة.

تركيز منخفض: إذا كان تركيز [CrO₄²⁻] أقل من 0.011 M ، سيحتاج الأمر إلى إضافة كمية أكبر من الفضة Ag⁺ بعد نقطة التكافؤ لبدء ترسيب Ag₂CrO₄ ، مما يؤدي أيضًا إلى نتائج غير دقيقة.

In actual practice, the indicator concentration is kept at 0.002 to 0.005 M. If it is much higher than this, the intense yellow color of the chromate ion obscures the red Ag_2CrO_4 precipitate color, and an excess of Ag^+ is required to produce enough precipitate to be seen. An indicator blank should always be determined and subtracted from the titration to correct for indicator error. Standardization of the titrant using the same titration also takes into account the indicator error.

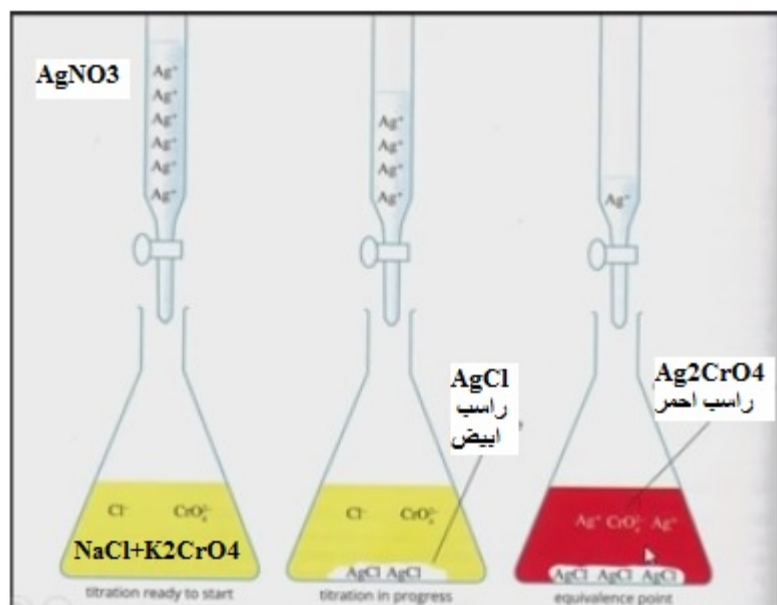
في التجارب العملية في المختبر يجب ان يكون تركيز الكرومات CrO_4^{2-} بين 0.002 M to 0.005 M. إذا كان التركيز أعلى من ذلك بكثير، سيقوم اللون الأصفر المكثف لأيونات الكرومات باخفاء لون الراسب الأحمر، مما يصعب من رؤية نقطة النهاية. لذلك بالعملي يجب القيام بخطوة (Error titration= Blank= indicator error) هي عملية تسحيح بقية مكونات النموذج ماعدا المادة المراد تقديرها لمعرفة ماتستهلكه هذه المكونات من المحلول القياسي نترات الفضة.

The Mohr titration must be performed at a pH of about 8. If the solution is too acidic (pH <6), then part of the indicator is present as HCrO_4^- , and more Ag^+ will be required to form the Ag_2CrO_4 precipitate. Above pH 8, silver hydroxide may be precipitated (at pH >10). The pH is properly maintained by adding solid calcium carbonate to the solution. (While the carbonate ion is a fairly strong Brønsted base, the concentration in a saturated calcium carbonate solution is just sufficient to give a pH about 8.) The Mohr titration is useful for determining chloride in neutral or unbuffered solutions, such as drinking water.

درجة الحموضة (pH) من العوامل المهمة المؤثرة على طريقة مور. يجب ان يكون (pH) قريب من 8 . في وسط حامضي (pH <6) سوف يتحول جزء من الدليل كرومات CrO_4^{2-} الى مادة اخرى جانبية هي HCrO_4^- وبالتالي لايتكون راسب احمر. في الوسط القاعدي (at pH >10) تترسب الفضة على هيئة هيدروكسيد الفضة AgOH ويتكون محلول اسود قبل الوصول الى نقطة نهاية التفاعل وبذلك لايمكن رؤية الراسب الاحمر ولايمكن تميز نقطة نهاية التفاعل. **للحفاظ على pH:** يُضاف كربونات الكالسيوم الصلبة CaCO_3 إلى المحلول.

لماذا كربونات الكالسيوم؟

لان أيون الكربونات (CO_3^{2-}) يعتبر قاعدة برونشترد قوية نسبياً، إلا أن تركيزه في محلول كربونات الكالسيوم المُشبع يكون كافياً فقط لإعطاء pH حوالي 8، وهي الدرجة المثالية لمعايرة مور.



قبل التسحيح محلول
NaCl + K₂CrO₄



بعد التسحيح مع نترات الفضة
يتكون راسب ابيض ضبابي
هو كلوريد الفضة

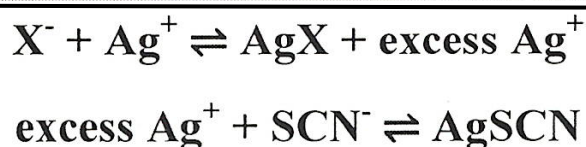


b) Volhard titration.

This is an indirect titration procedure for determining anions that precipitate with silver ($X^- = Cl^-, Br^-, SCN^-$), and it is performed in acidic (HNO_3) solution. In this procedure, we add a measured excess of $AgNO_3$ to precipitate the anion and then determine the excess Ag^+ by back-titration with standard potassium thiocyanate solution:

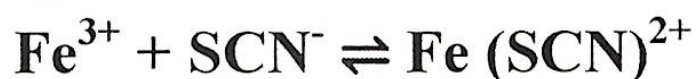
طريقة فولهارد: هي طريقة تسحيح غير مباشرة تستخدم لتقدير الانيونات السالبة ($X^- = Cl^-, Br^-, SCN^-$) بعد ترسيبها باستخدام نترات الفضة وفي محلول حمضي (حمض النيتريك). مبدا عمل هذه الطريقة ، يتم اضافة كمية زائدة ومعلومة من نترات الفضة لترسيب الانيون السالب وبعد ذلك يتم تقدير الزيادة من ايون الفضة Ag^+ بواسطة عملية التسحيح الرجوعي back-titration ، عن طريق استخدام محلول قياسي من (KSCN) potassium thiocyanate

التسحيح الرجوعي back-titration :- هي إحدى طرق التسحيح التي تختلف عن طريقة التسحيح المباشر وفيها يضاف زيادة من الكاشف الذي يتفاعل مع المادة المراد تقديرها والكمية الزائدة تسحج مع مادة قياسية باستخدام دليل مناسب.



We detect the end point by adding iron(III) as a ferric alum (ferric ammonium sulfate), which forms a **soluble red complex** with the first excess of titrant:

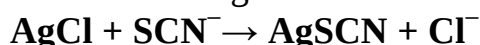
يتم الكشف عن نقطة نهاية التفاعل عن طريق اضافة ايون الحديد الثلاثي Fe^{3+} وهي كبريتات الحديدك الأمونيوم (Ferric Alum) حيث يتكون **معقد احمر ذائب**



Note: 1- If the precipitate, AgX , is less soluble than $AgSCN$ or is equally soluble, we do not have to remove the precipitate before titrating. Such is the case with I^- , Br^- , and SCN^- .

2- In the case of I^- , we do not add the indicator until all the I^- is precipitated, since it would be oxidized by the iron(III).

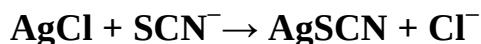
3- If the precipitate is more soluble than $AgSCN$, it will react with the titrant to give a high and diffuse end point. Such is the case with $AgCl$:



4-Therefore, we remove the precipitate by filtration before titrating. Obviously, these indicators must not form a precipitate with the titrant that is more stable than the titration precipitate, or the color reaction would occur when the first drop of titrant is added

ملاحظات هامة عن الراسب :

1. إذا كان راسب AgX أقل ذوباناً أو مساوياً لذوبان $AgSCN$ ، فلا داعي لإزالة الراسب قبل المعايرة. هذا هو الحال مع اليوديد (I^-) ، البروميد (Br^-) ، والثيوسيانات (SCN^-)
2. في حالة اليوديد يتم تأخير إضافة الدليل الى نهاية التفاعل لان اليوديد يتأكسد بواسطة الحديد الثلاثي
3. إذا كان راسب AgX أكثر ذوباناً من $AgSCN$ ، فستفاعل مع ثيوسيانات البوتاسيوم، مما يؤدي إلى نقطة نهاية غير دقيقة. في هذه الحالة، يجب إزالة الراسب بالترشيح قبل المعايرة. هذا هو الحال مع كلوريد الفضة ($AgCl$)



4. لذلك يجب ان نقوم بالترشيح لازالة الرواسب قبل التسحيح ، ويجب ان لا يكون الدليل راسب مع نترات الفضة لان هذا راسب يكون اكثر استقرار من راسب التسحيح ، او سيؤدي ذلك إلى ظهور اللون الأحمر (الذي يشير إلى نقطة النهاية) بمجرد إضافة أول قطرة من ثيوسيانات البوتاسيوم، مما يجعل المعايرة غير دقيقة.

First, Cl^- is precipitated by excess AgNO_3

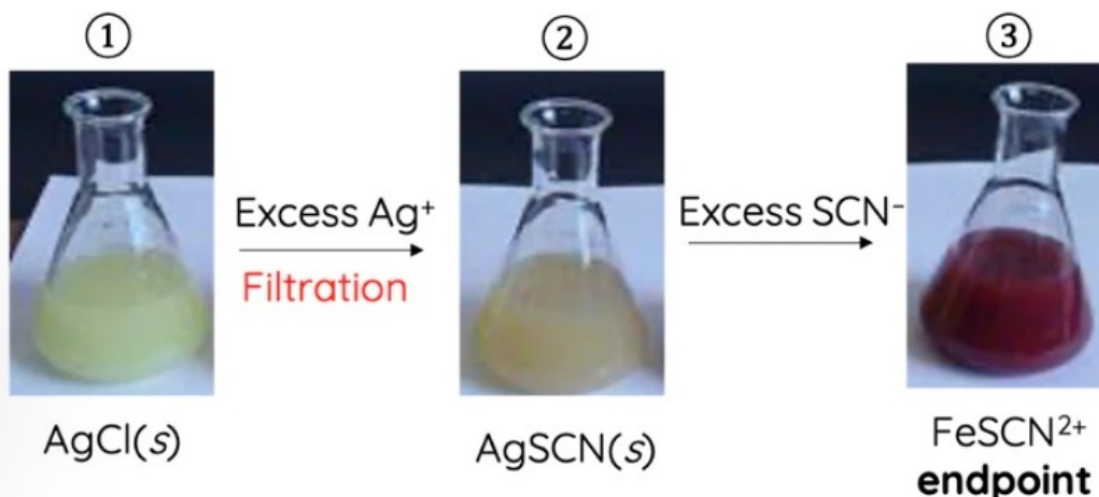


Removing $\text{AgCl}(\text{s})$ by filtration / washing

Excess Ag^+ is titrated with KSCN in the presence of Fe^{3+}



When Ag^+ has been consumed, a red complex forms as a result of:



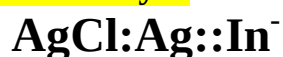
(2) Adsorption Indicators (Fijian's Method):

With adsorption indicators, the indicator reaction takes place on the surface of the precipitate. The indicator, which is a dye, exists in solution in the ionized form, usually an anion, In^- . To explain the mechanism of the indicator action, we must invoke the mechanism occurring during precipitation.

Consider the titration of Cl^- with Ag^+ . **Before the equivalence point**, Cl^- is in excess, and the **primary adsorbed layer** is Cl^- . This repels the indicator anion, and the more loosely held **secondary (counter) layer** of adsorbed ions is cations, such as Na^+ :



Beyond (after) the equivalence point, Ag^+ is in excess, and the surface of the precipitate becomes positively charged, with the **primary layer** being Ag^+ . This will now attract the indicator anion and adsorb it in the **counter layer**:

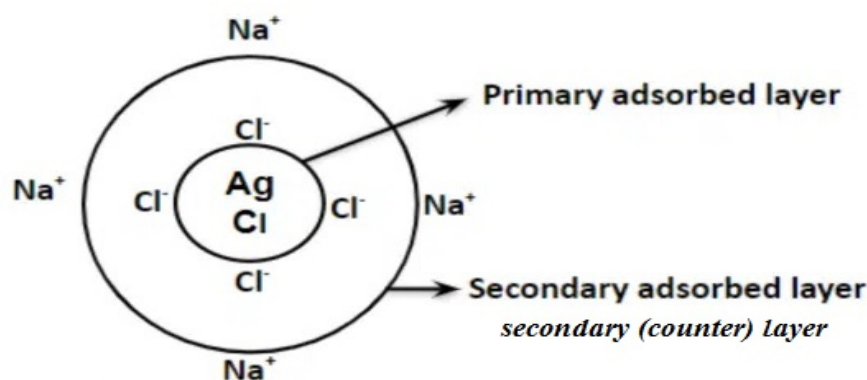


The color of the adsorbed indicator is different from that of the unadsorbed indicator, and this difference signals the completion of the titration. The more insoluble precipitates can be titrated in more strongly adsorbed indicator. We want maximum surface area for adsorption in contrast to gravimetry.

Coagulation decreases the surface area for absorption of the indicator, which in turn decreases the sharpness of the end point. We can **prevent coagulation** of silver chloride by adding some **dextrin** to the solution.

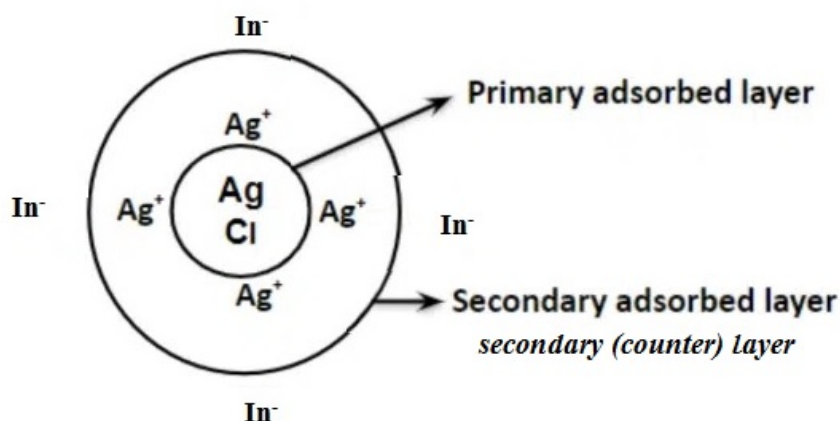
دلائل الامتزاز (طريقة فايان او طريقة فايجن): تعتمد هذه الطريقة على استخدام أصباغ تتغير ألوانها عند امتزازها على سطح الراسب المتكون أثناء عملية المعايرة. إن الدليل هنا هو عبارة عن صبغة موجودة بالمحلول على شكل ايونات بالمحلول على شكل (In^-) .

ميكانكية التفاعل: 1- قبل نقطة التكافؤ: يكون الكلوريد (Cl^-) موجودًا بكمية زائدة وتتكون الطبقة الممتزة الأولى *primary adsorbed layer* على الراسب هي أيونات الكلوريد السالبة (Cl^-) . هذه الطبقة السالبة تطرد أيون الدليل السالب (In^-) بعيدًا. أما الطبقة الثانية *secondary (counter) layer* تكون أيونات موجبة مثل الصوديوم (Na^+)



2- بعد نقطة التكافؤ: تكون أيونات الفضة (Ag^+) موجودة بكمية زائدة. و يصبح سطح الراسب موجب الشحنة، والطبقة الممتزة الأولى هي أيونات الفضة الموجبة (Ag^+) ، هذه الطبقة الموجبة تجذب أيون الدليل السالب (In^-) وتمتزه في الطبقة الثانية *counter layer*





□ **تغير اللون:** يختلف لون الدليل الممتز على سطح الراسب عن لون الدليل في المحلول غير الممتز، وكلما كان الراسب قليل الذوبان يحصل امتزاز قوي على سطح الراسب، كلما تزداد المساحة السطحية للراسب لكما الامتزاز اقوى، هذه الظاهرة عكس التحليل الوزني (بالتحليل الوزني يسعى لتجميع الراسب وتقليل مساحة سطحه). حيث يقوم التخنثر **Coagulation** من التقليل من المساحة السطحية لامتزاز الدليل على سطح الراسب، وبالتالي يصبح من الصعب تحديد نقطة نهاية التفاعل. لمنع تخنثر **prevent coagulation** الراسب كلوريد الفضة يتم اضافة مادة مانعة للتكتل هي الدكسترين **dextrin**

Homework : Calculate the solubility and conditional solubility product of CaC_2O_4 in a solution containing 0.002M HCl?

$$K_{a1} = 6.5 \times 10^{-2}, K_{a2} = 6.1 \times 10^{-5}, K_{sp} = 2.6 \times 10^{-9}$$

Homework : Calculate the solubility and conditional solubility of MgC_2O_4 in a solution containing 0.0025M HCl?

$$K_{a1} = 6.5 \times 10^{-2}, K_{a2} = 6.1 \times 10^{-5}, K_{sp} = 8.5 \times 10^{-5}$$

Homework Calculate the molar solubility of silver bromide AgBr in a 0.3 M ammonia solution NH_3 ? $K_{f1} = 2.5 \times 10^3$, $K_{f2} = 1 \times 10^4$, $K_{sp} = 4 \times 10^{-13}$

Homework Calculate the molar solubility of silver bromide AgI in a 0.25 M ammonia solution NH_3 ? $K_{f1} = 2.5 \times 10^3$, $K_{f2} = 1 \times 10^4$, $K_{sp} = 8.5 \times 10^{-17}$

Homework Calculate pI^- for the titration of 150.0 mL of 0.12 M I^- with 0.12 M AgNO_3 for the addition of 0.00, 50.00, 100.00, 150.0, and 175.0 mL AgNO_3 . $K_{sp} = 8.5 \times 10^{-17}$

Homework Calculate pBr^- for the titration of 125 mL of 0.2 M Br^- with 0.2 M AgNO_3 for the addition of 0.00, 50.00, 1250.00, and 150.0 mL AgNO_3 . $K_{sp} = 4 \times 10^{-13}$

1. Explain the effect of acidity on the solubility of calcium oxalate (CaC_2O_4) precipitates, including relevant equations.
2. What are the expressions for α_1 and α_0 in the derivation of a monoprotic acid?
3. What are the expressions for α_1 , α_2 , and α_0 in the derivation of a diprotic acid?
4. Explain the effect of the presence of ammonia (NH_3) on the solubility of silver bromide (AgBr), including relevant equations.
5. What is $[\text{Ag}^+]_T$?
6. what are deriving values of β_0 , β_1 and β_2 ?
7. Two common methods of an indicator forming a colored compound with a titrant are..... and
8. Define the **Mohr** method, including relevant equations.

9. What are the ideal concentrations of $[\text{CrO}_4^{2-}]$ and Ag^+ in the **Mohr** method? $K_{\text{sp}} \text{AgCl} = 1 \times 10^{-10}$ and $K_{\text{sp}} \text{Ag}_2\text{CrO}_4 = 1.1 \times 10^{-12}$

10. What is the effect of pH on the **Mohr** method?

11. Why is calcium carbonate added in the **Mohr** method?

12. Define the **Volhard** method, including relevant equations.

13. The adsorption indicator method is called _____.

14. Explain the effect of coagulation on the **Fijian's** method.

15. Explain the **Fijian's** method before the equivalence point.

16. Explain the **Fijian's** method beyond (after) the equivalence point