التحليل الوزني / المرحلة الثانية

Gravimetric analysis :

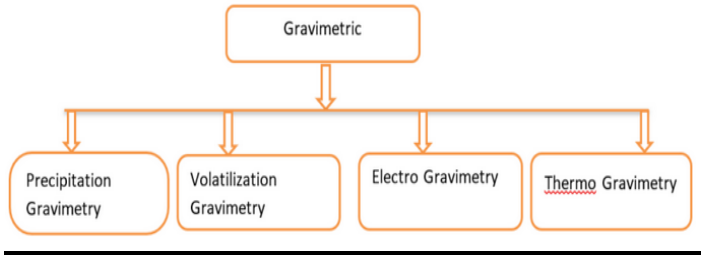
Gravimetric analysis is an analytical technique used for the quantitative determination of an analyte based on the mass of solid. Gravimetric Analysis is based on the principle the mass of the ion present in the pure compound can be determined by estimating the mass percentage of the same ion in the known quantity of an impure compound. The element to be identified is precipitated from a solution using this method of analysis by the addition of a suitable precipitating agent. The precipitate should either have a known composition or, through heating, should be changed into another compound with a known composition. For example, to determine the sulphate ions $(SO_4)^{2-}$ contained in ammonium sulphate $(NH4)_2SO_4$ solution, the solution is treated with barium chloride $(BaCl_2)$ first. When all sulphate ions have precipitated as barium sulphate $(BaSO_4)$, the precipitate of barium sulphate is filtered, washed, dried, ignited, and finally weighed. By knowing the weight of the precipitate, $BaSO_4$, the amount of sulphate ion present in the given volume of ammonium sulphate can be determined using a suitable stiochiometric relationship.

التحليل الوزني:

هو تقنية تحليلية تستخدم للتقدير الكمي للمادة المراد تقديرها بناءً على كتلة المادة الصلبة. يعتمد التحليل الوزني على مبدأ أنه يمكن تحديد كتلة الأيون الموجود في المركب النقي من خلال تقدير النسبة المئوية لكتلة الأيون في وزن معين معروف من العينة التي تحتوي على المركب غير النقي. يتم ترسيب العنصر المراد تقديره من محلول العينة عن طريق إضافة عامل مرسب مناسب. يجب أن يكون للراسب إما تركيبة كيميائية معروفة واذا لم يكن كذلك فيجب تغييره من خلال التسخين أو الحرق إلى مركب آخر بتركيبة كيميائية معروفة.
على سبيل المثال، لتقدير أيونات الكبريتات $(SO_4)^{-2}$ الموجودة في محلول كبريتات الأمونيوم$(NH_4)_2SO_4$ ، يتم مفاعلة محلول العينة بمحلول كلوريد الباريوم $(BaCl_2)$ أولاً. عندما تترسب جميع أيونات الكبريتات على هيئة كبريتات الباريوم$(BaSO_4)$ ، يتم ترشيح راسب كبريتات الباريوم وغسله وتجفيفه، وإحراقه، وأخيراً، وزنه. من خلال معرفة وزن الراسب، $BaSO_4$، يمكن تحديد كمية أيونات الكبريتات الموجودة في العينة من خلال الحجم المعطى من كبريتات الأمونيوم باستخدام علاقة مولية مناسبة.

Classification of Gravimetric Analysis

Gravimetric analysis is broadly classified into following types:



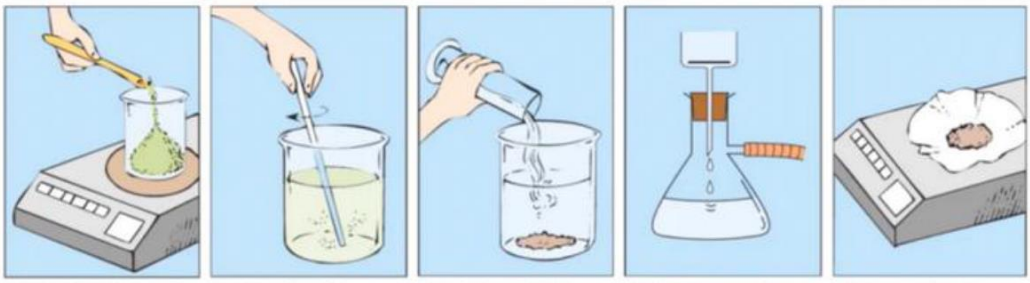
تصنيف التحليل الوزني:

يصنف التحليل الوزني بشكل عام الى الأنواع التالية :
1- التحليل الوزني الترسيبي 2- التحليل الوزني التطايري 3- التحليل الوزني الكهربائي 4- التحليل الوزني الحراري

Precipitation gravimetry:

Precipitation gravimetric analysis separates ions from a solution by using the precipitation process (the reaction that creates an insoluble solid product from the reaction of two soluble solid products). The chemical responsible for precipitate formation in the precipitation reaction is referred to as the precipitating agent. For instance, the white precipitate of silver chloride is produced when aqueous silver nitrate and sodium chloride solutions react. Sodium chloride is utilized as a precipitating agent in this process.

$$AgNO_3 + NaCl \rightarrow AgCl + NaNO_3$$



(a) Weighing the sample to be analysed | (b) Dissolving this sample in water | (c) Adding a suitable chemical to form a precipitate | (d) Filtering to collect the precipitate | (e) Repeated drying and weighing until a constant mass of precipitate is obtained

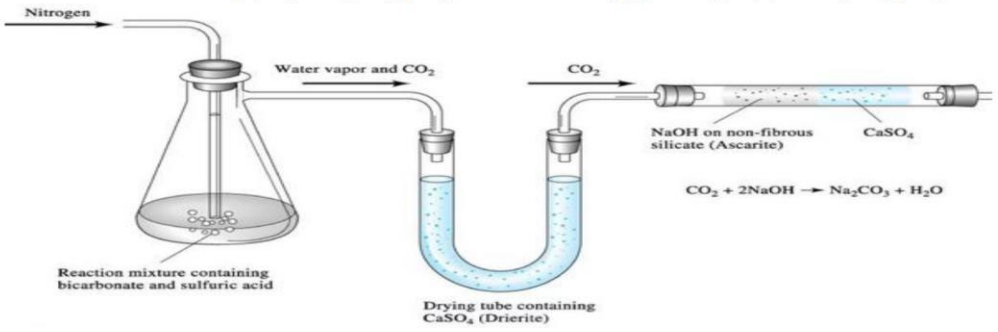
التحليل الوزني الترسيبي:

في طريقة التحليل الوزني الترسيبي يتم فصل الأيونات عن المحلول باستخدام عملية الترسيب (التفاعل الذي ينتج عنه منتج صلب غير قابل للذوبان من تفاعل مادتين صلبتين قابلين للذوبان). يشار إلى المادة الكيميائية المسؤولة عن تكوين الرواسب في تفاعل الترسيب باسم عامل الترسيب. على سبيل المثال، يتم إنتاج الرواسب البيضاء من كلوريد الفضة عندما يتفاعل محلول نترات الفضة المائي مع كلوريد الصوديوم. يتم استخدام محلول كلوريد الصوديوم كعامل ترسيب في هذه العملية.

Volatilization gravimetry

The analytical technique of gravimetric volatilization separates the masses using thermal or chemical energy to determine their masses. In this method solid reactant molecules are converted into gaseous molecules using thermal or chemical energy. Different volatile gases (that can be easily evaporative), like carbon dioxide, chlorine, etc., can be separated with the help of volatilization gravimetry. For example, the aqueous solution of sulphuric acid helps to separate carbon dioxide gas (a volatile gas) molecules from sodium bicarbonate.

$$2NaHCO_3\,(aq) + H_2SO_4\,(aq) \rightarrow 2CO_2\,(g) + 2H_2O\,(l) + Na_2SO_4\,(aq)$$



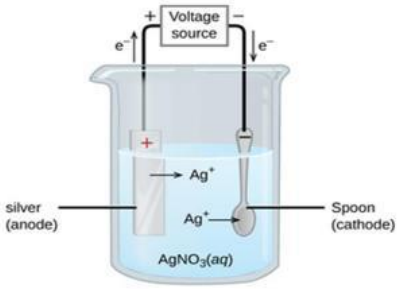
التحليل الوزني التطايري:

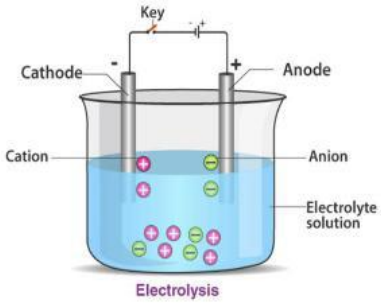
تقوم تقنية التحليل الوزني التطايري بفصل الكتل باستخدام الطاقة الحرارية أو الكيميائية لتقديرها وتحديد تركيبها الكيميائي. في هذه الطريقة يتم تحويل جزيئات المواد الصلبة المتفاعلة إلى جزيئات غازية باستخدام الطاقة الحرارية أو الكيميائية. يمكن فصل الغازات المتطايرة المختلفة (التي يمكن أن تتبخر بسهولة)، مثل ثاني أكسيد الكربون والكلور وما إلى ذلك، بمساعدة التطاير الوزني. على سبيل المثال، يساعد المحلول المائي لحمض الكبريتيك في فصل جزيئات غاز ثاني أكسيد الكربون (غاز متطاير) عن بيكربونات الصوديوم. كما في الرسم اعلاه .

Electrogravimetry:

Electrogravimetry is a method used to separate and quantify ions of a substance, usually a metal. It is similar to conventional gravimetric analysis. However, in electrogravimetry the product is deposited quantitatively on an electrode by an electrolytic reaction and the amount of the product is determined by weighing the electrode before and after electrolysis. The material is deposited on an electrode by the application of a potential instead of chemical precipitation from a solution. Hence the name electrogravimetry (weighing of the product after electrolysis).

When a current is passed through a solution containing two or more electroactive species, the electrochemical process with the most positive reduction potential will occur first at the cathode. For example, if the solution contains copper, hydrogen, and cadmium ions, copper will deposit first. As copper deposits, the electrode potential becomes more negative until it reaches a point where hydrogen ions are reduced and hydrogen gas is formed at the cathode





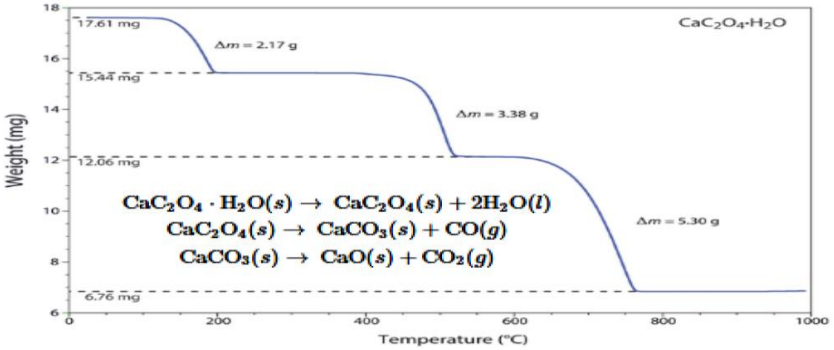
التحليل الوزني الكهربائي:

التحليل الوزني الكهربائي هو طريقة تستخدم لفصل وتحديد كمية أيونات مادة ما، وعادة ما تكون بشكل معدن. وهو يشبه التحليل الكهربي التقليدي. ومع ذلك، في التحليل الوزني الكهربائي يتم ترسيب المنتج كميًا على قطب كهربائي بواسطة تفاعل كهربائي ويتم تحديد كمية المنتج عن طريق وزن القطب الكهربائي قبل وبعد التحليل الكهربائي. يتم ترسيب المادة على قطب كهربائي عن طريق تطبيق جهد بدلاً من الترسيب الكيميائي من المحلول. ومن هنا جاء اسم التحليل الوزني الكهربائي (وزن المنتج بعد التحليل الكهربائي).

عند مرور تيار عبر محلول يحتوي على نوعين أو أكثر من المواد النشطة كهربائيًا، تحدث العملية الكهروكيميائية ذات جهد الاختزال الأكثر إيجابية أولاً عند الكاثود. على سبيل المثال، إذا كان المحلول يحتوي على أيونات النحاس والهيدروجين والكادميوم، فسوف يترسب النحاس أولاً. ومع ترسب النحاس، يصبح جهد القطب الكهربائي أكثر سلبية حتى يصل إلى نقطة يتم فيها اختزال أيونات الهيدروجين ويتكون غاز الهيدروجين عند الكاثود.

Thermogravimetry:

Thermogravimetric analysis is a type of thermal analysis in which the mass of a sample is determined as a result of temperature change. It gives information on both physical and chemical phenomena, such as phase transitions, absorption, thermal degradation, and so on.



التحليل الوزني الحراري:

التحليل الوزني الحراري هو نوع من التحليل الحراري حيث يتم تحديد كتلة العينة نتيجة لتغير درجة الحرارة. وهو يعطي معلومات عن الظواهر الفيزيائية والكيميائية، مثل التحولات الطورية، والامتصاص، والتحلل الحراري، وما إلى ذلك.

Gravimetric analysis steps (precipitation)	خطوات التحليل الوزني (الترسيبي)
1.Preparation of the sample solution	1. تحضير محلول العينة
2.Precipitation process	2. عملية الترسيب
3.Digestion	3. الهضم
4.Filtration and washing	4. الترشيح والغسل
5.Drying and Igniting	5. تجفيف وحرق الراسب
6.Weighing	6. الوزن
7.Calculation	7. الحساب

1- Preparation of the sample solution:

This may involve several steps including adjustment of the pH of the solution in order for the precipitate to occur quantitatively and get a precipitate of desired properties, removing interferences, adjusting the volume of the sample to suit the amount of precipitating agent to be added.

1- تحضيرمحلول العينة:

قد يتضمن ذلك عدة خطوات بما في ذلك ضبط درجة حموضة المحلول للحصول على راسب بصورة كمية وبخصائص مرغوبة، وإزالة التداخلات، وضبط حجم العينة لتناسب كمية عامل الترسيب المراد إضافته.

2- Precipitation:

This requires addition of a precipitating agent solution to the sample solution. Upon addition of the first drops of the precipitating agent, supersaturation occurs, then nucleation starts to occur where every few molecules of precipitate aggregate together forming a nucleous. At this point, addition of extra precipitating agent will either form new nuclei or will build up on existing nuclei to give a precipitate.

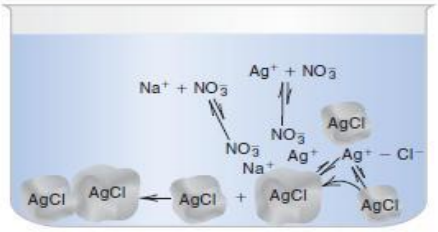
2- الترسيب:

يتطلب ذلك إضافة محلول العامل المرسب إلى محلول العينة. عند إضافة القطرات الأولى من عامل الترسيب، يحدث التشبع الفائق، ثم تبدأ عملية التبلور حيث تتجمع كل بضع جزيئات من الراسب معًا لتكوين نواة. عند هذه النقطة، ستؤدي إضافة عامل ترسيب إضافي إما إلى تكوين نوى جديدة أو ستتراكم على النوى الموجودة لإعطاء راسب.

3- Digestion of the precipitate:

The precipitate is left hot (below boiling) for 30 min to 1 hour in order for the particles to be digested. Digestion involves dissolution of small particles and reprecipitation on larger ones resulting in particle growth and better precipitate characteristics. This process is called Ostwald ripening.

Ostwald ripening is the phenomenon in which molecules on the surface of a small particle dissolve and then crystallize on the surface of a larger particle.



An important advantage of digestion is observed for colloidal precipitates where large amounts of adsorbed ions cover the huge area of the precipitate. Digestion forces the small colloidal particles to agglomerate which decreases their surface area and thus adsorption. The precipitate often contains ions that were trapped when the precipitate was formed. This is mostly a problem for crystalline precipitates. If the trapped ions are not volatile, then their presence will corrupt the weighing step. Concentration of interfering species may be reduced by digestion. Unfortunately, post precipitation as we will see later will increase during digestion.

3 - هضم الرواسب:

يُترك الرواسب ساخنة (أقل من درجة الغليان) لمدة 30 دقيقة إلى ساعة حتى يتم هضم الجسيمات. تتضمن عملية الهضم إذابة الجسيمات الصغيرة وإعادة الترسيب على الجسيمات الأكبر مما يؤدي إلى نمو الجسيمات وتحسين خصائص الرواسب. تسمى هذه العملية نضج أوستوالد.

نضج أوستوالد هو الظاهرة التي تذوب فيها الجزيئات الموجودة على سطح الجسيم الصغير ثم تتبلور على سطح الجسيم الأكبر. لوحظت ميزة مهمة للهضم في الرواسب الغروية حيث تغطي كميات كبيرة من الأيونات الممتصة مساحة ضخمة من الرواسب. يجبر الهضم الجسيمات الغروية الصغيرة على التكتل مما يقلل من مساحة سطحها وبالتالي الامتزاز. غالبًا ما يحتوي الرواسب على أيونات كانت محاصرة عند تكوين الرواسب. هذه مشكلة في الغالب للرواسب البلورية. إذا لم تكن الأيونات المحاصرة متطايرة، فإن وجودها سيؤدي إلى إفساد خطوة الوزن. قد ينخفض تركيز الأنواع المتداخلة عن طريق الهضم. ومن المؤسف أن تراكيز رواسب الترسيب اللاحق سوف تزداد أثناء الهضم كما سنرى لاحقًا.

4- Filtration and washing:

Problems with surface adsorption may be reduced by careful washing of the precipitate. With some precipitates, peptization occurs during washing. Each particle of the precipitate has two layers, in primary layer certain ions are adsorbed and in the outer layer other ions of opposite charge are adsorbed . This situation makes the precipitate settle down. If the outer layer ions are removed then all the particles will have the same charge so the particles will be dissonant .This is called peptization. This results in the loss of part of the precipitate because the colloidal form may pass through on filtration. , in case of colloidal precipitates we should not use water as a washing solution since peptization would occur. In such situations dilute volatile electrolyte such as nitric acid, ammonium nitrate, or dilute acetic acid may be used.

4- الترشيح والغسيل:

يمكن تقليل مشاكل الامتصاص السطحي عن طريق غسل الرواسب باعتناء ودقة. لان بعض الرواسب، تحدث ظاهرة الببتيت (peptization) أثناء الغسيل. وتحدث هذه الظاهرة لان كل جسيم من الرواسب له طبقتان، في الطبقة الأولية يتم امتصاص أيونات معينة وفي الطبقة الخارجية يتم امتصاص أيونات أخرى ذات شحنة معاكسة. هذا الوضع يجعل الرواسب تترسب. إذا تمت إزالة أيونات الطبقة الخارجية، فسيكون لجميع الجسيمات نفس الشحنة وبالتالي ستكون الجسيمات متنافرة. هذا ما يسمى بالببتيت(peptization). هذا يؤدي إلى فقدان جزء من الرواسب لتحوله الى الشكل الغرواني لأن الشكل الغرواني قد يمر عبر فتحات ورقة الترشيح. لذلك في حالة الرواسب الغروية، يجب ألا نستخدم الماء كمحلول غسيل لأن البتيت (peptization) سيحدث. في مثل هذه الحالات، يمكن استخدام إلكتروليت متطاير على شكل محاليل مخففة مثل حمض النيتريك أو نترات الأمونيوم أو حمض الأسيتيك المخفف.

5- Drying and ignition

If the collected precipitate is in a form suitable for weighing, it must be heated to remove water and to remove the adsorbed electrolyte from the wash liquid. This drying can usually be done by heating at 110 to 120C° for 1 to 2 h. Ignition at a much higher temperature (>250 C^0) is usually required if a precipitate must be converted to a more suitable form for weighing. For example, magnesium ammonium phosphate, $MgNH_4PO_4$, is decomposed to the pyrophosphate, $Mg_2P_2O_7$, by heating at 900C°. Hydrous ferric oxide, $Fe_2O_3.xH_2O$, is ignited to the anhydrous ferric oxide. Many metals that are precipitated by organic reagents (e.g., 8-hydroxyquinoline) or by sulfide can be ignited to their oxides.

5-- التجفيف والإحراق:

إذا كان الراسب الذي تم جمعه في شكل مناسب للوزن، فيجب تسخينه لإزالة الماء وإزالة الإلكترو ليت الممتص من سائل الغسيل. يمكن إجراء هذا التجفيف عادةً عن طريق التسخين عند درجة حرارة تتراوح من 110 إلى 120 درجة مئوية لمدة تتراوح من ساعة إلى ساعتين. عادةً ما يكون الاحراق عند درجة حرارة أعلى بكثير (>250 درجة مئوية) إذا كان من الضروري تحويل الراسب إلى شكل أكثر ملاءمة للوزن. على سبيل المثال، يتم تحويل فوسفات الأمونيوم والمغنيسيوم، $MgNH_4PO_4$، إلى بيروفوسفات، $Mg_2P_2O_7$، عن طريق التسخين عند درجة حرارة 900 درجة مئوية. يتم احراق أكسيد الحديديك المائي، $Fe_2O_3.xH_2O$، إلى أكسيد الحديديك اللامائي. يمكن احراق العديد من المعادن التي يتم ترسيبها بواسطة الكواشف العضوية (على سبيل المثال، 8-هيدروكسي كوينولين) أو بواسطة الكبريتيد إلى أكاسيدها.

6- Weighing:

The precipitate cannot be weighed with the necessary accuracy in place on the filter Paper; nor can the precipitate be

completely removed from the filter paper in order to weigh it. The precipitate can be carefully heated in a crucible until the filter paper has burned away; this leaves only the precipitate. (As the name suggests, "ashless" paper is used so that the precipitate is not contaminated with ash). If you use Goosh crucible then after the precipitate is allowed to cool (preferably in a desicator to keep it from absorbing moisture), it is weighed (in the crucible). The mass of the crucible is subtracted from the combined mass, giving the mass of the precipitated analyte. Since the composition of the precipitate is known, it is simple to calculate the mass of analyte in the original sample.

6—الوزن:

لا يمكن وزن الراسب بالدقة اللازمة في مكانه على ورقة الترشيح؛ ولا يمكن إزالة الراسب تمامًا من ورقة الترشيح من أجل وزنه. يمكن تسخين الراسب بعناية في بوتقة حتى يحترق ورق الترشيح؛ وهذا يترك الراسب فقط. (كما يوحي الاسم، يتم استخدام ورق "خالٍ من الرماد" ("ashless") حتى لا يتلوث الراسب بالرماد.) إذا كنت تستخدم بوتقة جوش(Goosh crucible)، فبعد السماح للراسب بالتبريد (يفضل في مجفف لمنعه من امتصاص الرطوبة)، يتم وزنه (في البوتقة). يتم طرح كتلة البوتقة من الكتلة المجمعة، مما يعطي كتلة المحلل المترسب. نظرًا لأن تركيبة الراسب معروفة، فمن السهل حساب كتلة المحلل في العينة الأصلية.

Precipitant or precipitating agent:

Precipitant or precipitating agent refers to the chemical that is used to cause precipitation. Ideally, a gravimetric precipitating agent should react specifically or at least selectively with the analyte. **Specific reagents**, which are rare, react only with a single chemical species. It is important to understand that the term specificity is used to tell something about the method's ability responding to one single analyte only, while selectivity is used when the method is able to respond to several different analytes in the sample.

Specifically react only with a single chemical species, i.e., Dimethylglyoxime – Ni^{+2}

Selectively react with a limited number of species, i.e., $AgNO_3$ - Cl^-, Br^-, I^- and SCN^-

Selective reagents, which are more common, react with a limited number of species. In addition to specificity and selectivity, the ideal precipitating reagent would react with the analyte to give a product that is:

1. easily filtered and washed free of contaminants
2. of sufficiently low solubility that no significant loss of the analyte occurs during filtration and washing
3. unreactive with constituents of the atmosphere
4. of known chemical composition after it is dried or, if necessary, ignited

المرسب أو عامل الترسيب:

المرسب أو عامل الترسيب يشير إلى المادة الكيميائية المستخدمة للتسبب في الترسيب. ومن الناحية المثالية، يجب أن يتفاعل عامل الترسيب الوزني بشكل خاص أو على الأقل بشكل انتقائي(selectively) مع المحلل (المادة المراد تقديرها). الكواشف الخاصة (**Specific reagents**) ، والتي هي نادرة، تتفاعل فقط مع نوع كيميائي واحد. من المهم أن نفهم أن مصطلح **الخصوصية** يستخدم لإخبار شيء ما عن قدرة الطريقة على الاستجابة لمحلل (صنف كيميائي) واحد فقط، بينما يتم استخدام **الانتقائية** عندما تكون الطريقة قادرة على الاستجابة لعدة اصناف كيميائية مختلفة في العينة. الخصوصية **Specifically** تتفاعل بشكل خاص فقط مع نوع كيميائي واحد، مثال تفاعل ثنائي ميثيل كلايوكسيم مع Ni^{+2}

الانتقائية **Selectively** تتفاعل بشكل انتقائي مع عدد محدود من الأنواع، مثل $AgNO_3$ مع Br^- و I^- وCl^- وSCN^- .

الكواشف الانتقائية**Selective reagents** وهي أكثر شيوعًا، تتفاعل مع عدد محدود من الأنواع.

بالإضافة إلى الخصوصية والانتقائية، فإن الكاشف المرسب المثالي سوف يتفاعل مع المحلل لإعطاء منتج:(مواصفات الراسب الجيد)

1. يتم ترشيحه بسهولة وغسله خاليًا من الملوثات

2. ذو قابلية ذوبان منخفضة بدرجة كافية بحيث لا يحدث فقدان كبير للمحلل أثناء الترشيح والغسيل
3. غير متفاعل مع مكونات الغلاف الجوي
4. ذو تركيبة كيميائية معروفة بعد تجفيفه أو إشعاله إذا لزم الأمر

Inorganic precipitating agents:

Common inorganic precipitants can be used to determine several cations and anions. In some cases, the formation of the same precipitate can be used to determine the cation and the anion. For example, the reaction of barium and chromate ions to give barium chromate is used to determine both barium and chromate. However, precipitates such as hydroxides, oxalates, and metal ammonium phosphates are first converted to a weighable form. Precipitation methods can also be applied to determine organic functional groups such as organic halides, carbonyl, alkoxy groups, aromatic nitro, azo, and phosphate.

عوامل الترسيب غير العضوية:

يمكن استخدام عوامل الترسيب غير العضوية الشائعة لتحديد العديد من الكاتيونات والأنيونات. في بعض الحالات، يمكن استخدام تكوين نفس الراسب لتحديد الكاتيون والأنيون. على سبيل المثال، يتم استخدام تفاعل أيونات الباريوم والكرومات لإنتاج كرومات الباريوم لتحديد كل من الباريوم والكرومات. ومع ذلك، يتم تحويل الرواسب مثل الهيدروكسيدات والأكسالات وفوسفات الأمونيوم المعدنية أولاً إلى شكل قابل للوزن. يمكن أيضًا تطبيق طرق الترسيب لتحديد المجموعات الوظيفية العضوية مثل الهاليدات العضوية والكربونيل والمجموعات الألكوكسية والنيترو الاروماتي , والأزو والفوسفات.

Some Inorganic Precipitating Agents

Precipitating Agent	Element Precipitated*
$NH_3(aq)$	**Be** (BeO), **Al** (Al_2O_3), **Sc** (Sc_2O_3), Cr (Cr_2O_3)†, **Fe** (Fe_2O_3), Ga (Ga_2O_3), Zr (ZrO_2), **In** (In_2O_3), Sn (SnO_2), U (U_3O_8)
H_2S	Cu (CuO)†, **Zn** (ZnO or $ZnSO_4$), **Ge** (GeO_2), As (As_2O_3 or As_2O_5), Mo (MoO_3), Sn (SnO_2)†, Sb (Sb_2O_3), or Sb_2O_5), Bi (Bi_2S_3)
$(NH_4)_2S$	Hg (HgS), Co (Co_3O_4)
$(NH_4)_2HPO_4$	**Mg** ($Mg_2P_2O_7$), Al ($AlPO_4$), Mn ($Mn_2P_2O_7$), Zn ($Zn_2P_2O_7$), Zr ($Zr_2P_2O_7$), Cd ($Cd_2P_2O_7$), Bi ($BiPO_4$)
H_2SO_4	Li, Mn, **Sr**, **Cd**, **Pb**, **Ba** (all as sulfates)
H_2PtCl_6	K (K_2PtCl_6 or Pt), Rb (Rb_2PtCl_6), Cs (Cs_2PtCl_6)
$H_2C_2O_4$	Ca (CaO), Sr (SrO), **Th** (ThO_2)
$(NH_4)_2MoO_4$	Cd ($CdMoO_4$)†, Pb ($PbMoO_4$)
HCl	**Ag** (AgCl), Hg (Hg_2Cl_2), Na (as NaCl from butyl alcohol), Si (SiO_2)
$AgNO_3$	**Cl** (AgCl), Br (AgBr), I(AgI)
$(NH_4)_2CO_3$	**Bi** (Bi_2O_3)
NH_4SCN	Cu [$Cu_2(SCN)_2$]
$NaHCO_3$	Ru, Os, Ir (precipitated as hydrous oxides, reduced with H_2 to metallic state)
HNO_3	Sn (SnO_2)
H_5IO_6	Hg [$Hg_5(IO_6)_2$]
NaCl, $Pb(NO_3)_2$	F (PbClF)
$BaCl_2$	SO_4^{2-} ($BaSO_4$)
$MgCl_2$, NH_4Cl	PO_4^{3-} ($Mg_2P_2O_7$)

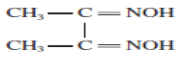
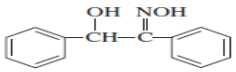
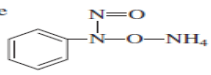
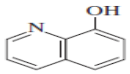
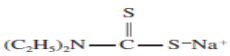
Organic precipitating agent :

Organic precipitating agents have the advantages of giving precipitates with very low solubility in water and a favorable gravimetric factor. Most of them are chelating agents that form slightly soluble, uncharged chelates with metal ions. A chelating agent is a type of complexing agent that has two or more groups capable of complexing with a metal ion. The complex formed is called a chelate. Since chelating agents are weak acids, the number of elements precipitated, and thus the selectivity, can usually be regulated by adjustment of the pH. Some of these precipitates are not stoichiometric, and more accurate results are obtained by igniting them to form the metal oxides.

عوامل الترسيب العضوية:

تتميز عوامل الترسيب العضوية بإعطاء رواسب ذات قابلية ذوبان منخفضة للغاية في الماء وعامل وزني مناسب. معظمها عوامل مخلبية تشكل مركبات مخلبية قابلة للذوبان قليلاً وغير مشحونة مع أيونات المعدن. عامل التمخلب chelating agents وهو نوع من عوامل التعقيد التي تحتوي على مجموعتين أو أكثر قادرة على التعقيد مع أيون معدني. يسمى المركب المتكون مخلبًا. نظرًا لأن عوامل التمخلب عبارة عن أحماض ضعيفة، فيمكن عادةً تنظيم عدد العناصر المترسبة، وبالتالي الانتقائية، عن طريق تعديل (التحكم) بالرقم الهيدروجيني للمحلول. بعض هذه الرواسب ليست متكافئة المولات (not stoichiometric نسب المولات)، ويتم الحصول على نتائج أكثر دقة عن طريق إحراقها لتكوين أكاسيد معدنية.

Some Organic Precipitating Agents

Reagent	Structure	Metals Precipitated
Dimethylglyoxime		Ni(II) in NH_3 or buffered HOAc; Pd(II) in HCl $(M^{2+} + 2HR \rightarrow \underline{MR_2} + 2H^+)$
α -Benzoinozime (cupron)		Cu(II) in NH_3 and tartrate; Mo(VI) and W(VI) in H^+ $(M^{2+} + H_2R \rightarrow \underline{MR} + 2H^+;\ M^{2+} = Cu^{2+}, MoO_2^{2+}, WO_2^{2+})$ Metal oxide weighed
Ammonium nitrosophenylhydroxylamine (cupferron)		Fe(III), V(V), Ti(IV), Zr(IV), Sn(IV), U(IV) $(M^{n+} + nNH_4R \rightarrow \underline{MR_n} + nNH_4^+)$ Metal oxide weighed
8-Hydroxyquinoline (oxine)		Many metals. Useful for Al(III) and Mg(II) $(M^{n+} + nHR \rightarrow \underline{MR_n} + nH^+)$
Sodium diethyldithiocarbamate		Many metals from acid solution $(M^{n+} + nNaR \rightarrow \underline{MRn} + nNa^+)$
Sodium tetraphenylboron	$NaB(C_6H_5)_4$	K^+, Rb^+, Cs^+, Tl^+, Ag^+, $Hg(I)$, $Cu(I)$, NH_4^+, RNH_3^+, $R_2NH_2^+$, R_3NH^+, R_4N^+. Acidic solution $(M^+ + NaR \rightarrow \underline{MR} + Na^+)$
Tetraphenylarsonium chloride	$(C_6H_5)_4AsCl$	$Cr_2O_7^{2-}$, MnO_4^-, ReO_4^-, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}, ClO_4^-, I_3^-. Acidic solution $(A^{n-} + nRCl \rightarrow R_nA + nCl^-)$

Errors in Gravimetric analysis:

There are different causes of errors in gravimetric analysis these are as follows:

•Inaccurate weighing.

•Incomplete and imperfect precipitation.

•Ignition of precipitate at either too low or too high temperature.

•Exposure of ignited precipitate to the atmosphere.

•Use of sub standard reagent and apparatus.

•Haste and impatience.

الأخطاء في التحليل الوزني:

هناك أسباب مختلفة للأخطاء في التحليل الوزني وهي كما يلي:

- الوزن غير الدقيق.
- الترسيب غير الكامل وغير الجيد.
- حرق الرواسب عند درجة حرارة منخفضة جدًا أو مرتفعة جدًا.
- تعرض الرواسب المحروقة لعوامل الغلاف الجوي.
- استخدام الكواشف والأجهزة دون المستوى الجيد.
- التسرع وعدم الصبر.

Precaution to avoid the errors in gravimetric analysis:

Gravimetric analysis has several possible causes of error, however, a careful analyst with adequate technical skill would avoid frequent mistakes. For a successful gravimetric analysis, the following precaution should be used.

1 - Since gravimetric analysis is a lengthy and tedious process, each step must be conducted with considerable patience.

2 -Dilute solutions should be used for the precipitation since they prevent co-precipitation.

3 - The precipitant should be slowly introduced with constant stirring. This helps in large crystal growth, and the level of super-saturation is also decreased.

4 - Precipitation should be performed under hot conditions since precipitation is most effective in hot solutions.

5 - A slight excess of the precipitant should be added throughout the precipitation process, but significant excess must be avoided since they will contaminate the precipitate.

الاحتياطات اللازمة لتجنب الأخطاء في التحليل الوزني:

التحليل الوزني له عدة أسباب محتملة للخطأ، ومع ذلك، فإن المحلل الدقيق ذو المهارة الفنية الكافية سيتجنب الأخطاء المتكررة. للحصول على تحليل وزني

ناجح، يجب استخدام الاحتياطات التالية.
1- نظرًا لأن التحليل الوزني عملية طويلة ومملة، فيجب إجراء كل خطوة بصبر كبير.
2 - يجب استخدام المحاليل المخففة للترسيب لأنها تمنع الترسيب المشترك.
3 - يجب إدخال المادة المترسبة ببطء مع التحريك المستمر. يساعد هذا في نمو البلورات الكبيرة، كما يتم تقليل مستوى التشبع الفائق.
4 - يجب إجراء الترسيب في ظروف ساخنة لأن الترسيب يكون أكثر فعالية في المحاليل الساخنة.
5 - يجب إضافة فائض طفيف من المادة المترسبة طوال عملية الترسيب، ولكن يجب تجنب الفائض الكبير لأنها ستلوث الرواسب.

Advantages of gravimetric analysis:

1.Although there are numerous sources of inaccuracy in gravimetric analysis, when conducted correctly, this method remains the most accurate method for chemical analysis.
2.his procedure employs low-cost equipments.
3.It allows for very little instrumental error and does not necessitate a set of standards to calculate the constituent to be determined.
4.It is an analytical method that helps to determine the quantity of analyte based on the density of the solid.
5.This approach has been developed and standardized for practically all cations and anions.
6.This technique can also be used with neutral species like iodine, carbon dioxide, water, and sulfur dioxide.
7.This method has been successfully used to estimate a wider range of organic compounds, including lactose in milk products, salicylates in medications, nicotine in pesticides, and cholesterol in cereals, among others.
8.Possible sources of error i.e. presence of impurities can be checked easily.

مزايا التحليل الوزني:

1. على الرغم من وجود العديد من مصادر عدم الدقة في التحليل الوزني، إلا أنه عند إجرائه بشكل صحيح، تظل هذه الطريقة هي الطريقة الأكثر دقة للتحليل الكيميائي.
2. يستخدم من التحليل معدات منخفضة التكلفة.
3. يسمح بحدوث خطأ بسيط للغاية في الأجهزة ولا يتطلب مجموعة من المعايير لحساب المكون المراد تحديده.
4. إنها طريقة تحليلية تساعد في تحديد كمية المحلل بناءً على كثافة المادة الصلبة.
5. تم تطوير هذا النهج وتوحيده عمليا لجميع الكاتيونات والأنيونات تقريبًا.
6. يمكن أيضًا استخدام هذه التقنية مع الأنواع المتعادلة (لاتحمل شحنة) مثل اليود وثاني أكسيد الكربون والماء وثاني أكسيد الكبريت.
7. تم استخدام هذه الطريقة بنجاح لتقدير مجموعة أوسع من المركبات العضوية، بما في ذلك اللاكتوز في منتجات الألبان، والسلسليت في الأدوية، والنيكوتين في المبيدات الحشرية، والكوليسترول في الحبوب، وغيرها.
8.يمكن التحقق بسهولة من مصادر الخطأ المحتملة مثل وجود الشوائب.

Disadvantages of gravimetric analysis:

1.It is a macroscopic approach since a large amount of sample is needed.
2.The study of a single element or small group of elements may generally only be done via gravimetric analysis at one time.
3.The steps in this method are frequently complex, and a single mistake in the process can frequently cause trouble for the study.
4.This method is time-consuming and difficult because it requires so many steps.

عيوب التحليل الوزني:

1. إنه نهج ضخم حيث يتطلب كمية كبيرة من العينة.
2. قد لا تتم دراسة عنصر واحد أو مجموعة صغيرة من العناصر إلا من خلال التحليل الوزني في وقت واحد.
3. غالبًا ما تكون الخطوات في هذه الطريقة معقدة، وقد يتسبب خطأ واحد في العملية في حدوث مشكلات في الدراسة ككل.
4. هذه الطريقة تستغرق وقتًا صعبا و طويلاً لأنها تتطلب العديد من الخطوات.

Requirements of gravimetric analysis:

1.The component that needs to be estimated must be fully precipitated.

2.The precipitate should be pure before it weighs.

3.The precipitate must be suitable for handling, such as filtering, washing, weighing, etc.

4.The most fundamental requirement for the gravimetric analysis is the selection of an insoluble precipitate of the constituent to be determined which has sufficient stability and is suitable for manipulation.

متطلبات التحليل الوزني:

1. يجب ترسيب المكون المراد تقديره بالكامل.
2. يجب أن يكون الراسب نقيًا قبل وزنه.
3. يجب أن يكون الراسب مناسبًا للتعامل، مثل الترشيح والغسيل والوزن وما إلى ذلك.
4. المتطلب الأساسي للتحليل الوزني هو اختيار راسب غير قابل للذوبان للمكون المراد تحديده والذي يتمتع بثبات كافٍ ومناسب للتعامل معه.

Gravimetric factor (GF):

Gravimetric factor (GF), which represents the weight of analyte per unit weight of precipitate. It is obtained from the ratio of the formula weight of the analyte to that of the precipitate, multiplied by the moles of analyte per mole of precipitate obtained from each mole of analyte, that is,

$$\text{GF} = \frac{\text{fw analyte (g/mol)}}{\text{fw precipitate (g/mol)}} \times \frac{a}{b}(\text{mol analyte/mol precipitate})$$

$$= \text{g analyte/g precipitate}$$

العامل الوزني :(GF):

العامل الوزني (GF) ، الذي يمثل وزن المحلل لكل وحدة وزن من الراسب. يتم الحصول عليه من نسبة وزن الصيغة للمحلل إلى وزن الصيغة للراسب مضروبًا في عدد مولات المحلل لكل مول من الراسب الناتج . هذا يعني -المعادلة.

Example 1

Calculate the grams of analyte per gram of precipitate for the following conversions:

احسب عدد جرامات المحلل لكل جرام من الراسب (العامل الوزني) للتحويلات التالية

Analyte	*Precipitate*
P	Ag_3PO_4
K_2HPO_4	Ag_3PO_4
Bi_2S_3	$BaSO_4$

Solution

$$\text{g P/g } Ag_3PO_4 = \frac{\text{at wt P (g/mol)}}{\text{fw } Ag_3PO_4 \text{ (g/mol)}} = \frac{1}{1}(\text{mol P/mol } Ag_3PO_4)$$

$$\text{GF} = \frac{30.97 \text{ (g P/mol)}}{418.58 \text{ (g } Ag_3PO_4\text{/mol)}} \times \frac{1}{1} = 0.07399 \text{ g P/g } Ag_3PO_4$$

$$\text{g } K_2HPO_4/\text{g } Ag_3PO_4 = \frac{\text{fw } K_2HPO_4 \text{ (g/mol)}}{\text{fw } Ag_3PO_4 \text{ (g/mol)}} \times \frac{1}{1} \text{ (mol } K_2HPO_4/\text{mol } Ag_3PO_4)$$

$$\text{GF} = \frac{174.18 \text{ (g } K_2HPO_4/\text{mol)}}{418.58 \text{ (g } Ag_3PO_4/\text{mol)}} \times \frac{1}{1} = 0.41612 \text{ g } K_2HPO_4/\text{g } Ag_3PO_4$$

$$\text{g } Bi_2S_3/\text{g } BaSO_4 = \frac{\text{fw } Bi_2S_3 \text{ (g/mol)}}{\text{fw } BaSO_4 \text{ (g/mol)}} \times \frac{1}{3} \text{ (mol } Bi_2S_3/\text{mol } BaSO_4)$$

$$\text{GF} = \frac{514.15 \text{ (g } Bi_2S_3/\text{mol)}}{233.40 \text{ (g } BaSO_4/\text{mol)}} \times \frac{1}{3} = 0.73429 \text{ g } Bi_2S_3/\text{g } BaSO_4$$

$$\begin{aligned}\text{Weight of substance sought (g)} &= \text{weight of precipitate (g)} \\ &\quad \times \frac{\text{fw substance sought (g/mol)}}{\text{fw precipitate (g/mol)}} \\ &\quad \times \frac{a}{b} \text{ (mol substance sought/mol precipitate)} \\ &= \text{weight of precipitate (g)} \\ &\quad \times \text{GF (g sought/g precipitate)}\end{aligned}$$

$$\%\ \text{A} = \frac{g_A}{g_{sample}} \times 100\%$$

$$\%\ \text{sought} = \frac{\text{weight of precipitate (g)} \times \text{GF (g sought/g precipitate)}}{\text{weight of sample (g)}} \times 100\%$$

Example-2:

Orthophosphate **(PO_4^{3-})** is determined by weighing as ammonium phospho-molybdate, **$(NH_4)PO_4.12MoO_3$**. calculate the percent **P** in the sample and the percent **P_2O_5** if **1.1682 g** precipitate (**ppt**) were obtained from a **0.2711 g** sample. Perform the **%P** calculation using the gravimetric Factor and just using dimensional analysis.

يتم تقديرايون الفوسفات **(PO_4^{3-})** عن طريق التحليل الوزني على شكل فوسفو موليبدات الأمونيوم، **$(NH_4)PO_4.12MoO_3$**.احسب النسبة المئوية للفوسفور في العينة. ومن ثم احسب النسبة المئوية لخامس اوكسيد الفوسفورفي العينة **P_2O_5** إذا تم الحصول على **1.1682 جرام** من راسب فوسفو موليبدات الأمونيوم (ppt) من عينة تزن **0.2711 جرام**.

قم بإجراء حساب النسبة المئوية للفوسفور%P باستخدام العامل الوزني (GF) واستخدام التحليل البعدي فقط.

- **أدناه حل السؤال.**

Example 2

Orthophosphate (PO_4^{3-}) is determined by weighing as ammonium phosphomolybdate, $(NH_4)PO_4 \cdot 12MoO_3$. Calculate the percent P in the sample and the percent P_2O_5 if 1.1682 g precipitate (ppt) were obtained from a 0.2711-g sample. Perform the % P calculation using the gravimetric factor and just using dimensional analysis.

$$\%\ P = \frac{1.1682\ g\ ppt \times \frac{P}{(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3}\ (g\ P/g\ ppt)}{0.2711\ g\ sample} \times 100\%$$

$$= \frac{1.1682\ g \times (30.97/1876.5)}{0.2711\ g} \times 100\% = 7.111\%$$

$$\%\ P_2O_5 = \frac{1.1682\ g\ ppt \times \frac{P_2O_5}{2(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3}\ (g\ P_2O_5/g\ ppt)}{0.2711\ g\ sample} \times 100\%$$

$$= \frac{1.1682\ g \times [141.95/(2 \times 1876.5)]}{0.2711\ g} \times 100\%$$

$$= 16.30\%$$

Let's do the same calculation using dimensional analysis for the % P setup.

$$\%\ P = \frac{1.982\ g\ (NH_4)_2PO_4 \cdot 12MoO_3 \times (30.97/1867.5)g\ P/g\ (NH_4)_2PO_4 \cdot 12MoO_3}{0.2771\ g\ sample} \times 100\%$$

$$= (7.111\ g\ P/g\ sample) \times 100\% = 7.111\%\ P$$

Note that the $(NH_4)_2PO_4 \cdot 12MoO_3$ species cancel one another (dimensional analysis), leaving only g P in the numerator.

Example 3:

An ore is analyzed for the manganese content by converting the manganese to **Mn_3O_4** and weighing it. If a **1.52 g** sample yields **Mn_3O_4** weighing **0.126 g** what would be the percent **Mn_2O_3** in the sample? The percent manganese?

ترجمة المثال 3 :

يتم تحليل خام ما لمعرفة محتواه من المنجنيز عن طريق تحويل المنجنيز إلى **Mn_3O_4** ووزنه. إذا كانت العينة التي **تزن 1.152 جرام** تعطي وزن **0.126 جرام** من **Mn_3O_4** فما هي نسبة **Mn_2O_3** في العينة؟ وماهي نسبة المنجنيز في العينة؟

Example 3

An ore is analyzed for the manganese content by converting the manganese to Mn_3O_4 and weighing it. If a 1.52-g sample yields Mn_3O_4 weighing 0.126 g, what would be the percent Mn_2O_3 in the sample? The percent Mn?

Solution

$$\%\ Mn_2O_3 = \frac{0.126\ g\ Mn_3O_4 \times \frac{3Mn_2O_3}{2Mn_3O_4}\ (g\ Mn_2O_3/g\ Mn_3O_4)}{1.52\ g\ sample} \times 100\%$$

$$= \frac{0.126\ g \times [3(157.9)/2(228.8)]}{1.52\ g} \times 100\% = 8.58\%$$

$$\%\ Mn = \frac{0.126\ g\ Mn_3O_4 \times \frac{3Mn}{Mn_3O_4}\ (g\ Mn/g\ Mn_3O_4)}{1.52\ g\ sample} \times 100\%$$

$$= \frac{0.126\ g \times [3(54.94)/228.8]}{1.52\ g} \times 100\% = 5.97\%$$

Example-4 :

what weight of pyrite ore **(impure FeS_2)** must be taken for analysis so that the **$BaSO_4$** precipitate weight obtained will be equal to one-half that of the percent **S** in the sample?

ترجمة المثال 4:

ما هو وزن خام البيريت (**FeS_2 غير النقي**) الذي يجب أخذه للتحليل حتى يكون وزن راسب **$BaSO_4$** الناتج مساويًا لنصف نسبة S% في العينة؟

Example 4

What weight of pyrite ore (impure FeS_2) must be taken for analysis so that the $BaSO_4$ precipitate weight obtained will be equal to one-half that of the percent S in the sample?

Solution

If we have A% of S, then we will obtain $\frac{1}{2}$ A g of $BaSO_4$. Therefore,

$$A\%\ S = \frac{\frac{1}{2}A(\text{g } BaSO_4) \times \frac{S}{BaSO_4}(\text{g S/g } BaSO_4)}{\text{g sample}} \times 100\%$$

or

$$1\%\ S = \frac{\frac{1}{2} \times \frac{32.064}{233.40}}{\text{g sample}} \times 100\%$$

$$\text{g sample} = 6.869\ \text{g}$$

Example 5:

A mixture containing only **$FeCl_3$** and **$AlCl_3$** weighs **5.95 g** the chlorides are converted to the hydrous oxides and ignited to **Fe_2O_3** and **Al_2O_3**. The oxide mixture weighs **2.62 g**. Calculate the percent **%Fe** and **%Al** in the original mixture.

ترجمة المثال 5:

خليط يحتوي فقط على **$FeCl_3$** و**$AlCl_3$** يزن **5.95 جرامًا**، يتم تحويل الكلوريدات إلى أكاسيد مائية ومن ثم تحويلها إلى أكاسيد **Fe_2O_3** و**Al_2O_3** بالحرق. يزن خليط الأكاسيد **2.62 جرامًا**. احسب النسبة المئوية للحديد **Fe%** والالمنيوم **Al%** في الخليط الأصلي.

Example 5

A mixture containing only $FeCl_3$ and $AlCl_3$ weighs 5.95 g. The chlorides are converted to the hydrous oxides and ignited to Fe_2O_3 and Al_2O_3. The oxide mixture weighs 2.62 g. Calculate the percent Fe and Al in the original mixture.

Solution

There are two unknowns, so two simultaneous equations must be set up and solved. Let x = g Fe and y = g Al. Then, for the first equation,

$$\text{g } FeCl_3 + \text{g } AlCl_3 = 5.95 \text{ g} \quad (1)$$

$$x\left(\frac{FeCl_3}{Fe}\right) + y\left(\frac{AlCl_3}{Al}\right) = 5.95 \text{ g} \quad (2)$$

$$x\left(\frac{162.21}{55.85}\right) + y\left(\frac{133.34}{26.98}\right) = 5.95 \text{ g} \quad (3)$$

$$2.90x + 4.94y = 5.95 \text{ g} \quad (4)$$

$$\text{g } Fe_2O_3 + \text{g } Al_2O_3 = 2.62 \text{ g} \quad (5)$$

$$x\left(\frac{Fe_2O_3}{2Fe}\right) + y\left(\frac{Al_2O_3}{2Al}\right) = 2.62 \text{ g} \quad (6)$$

$$x\left(\frac{159.69}{2 \times 55.85}\right) + y\left(\frac{101.96}{2 \times 26.98}\right) = 2.62 \text{ g} \quad (7)$$

$$1.43x + 1.89y = 2.62 \text{ g} \quad (8)$$

Solving (4) and (8) simultaneously for x and y:

$\mathbf{1.43x = 2.62 - 1.89y}$ **.....(8),,,,,,,,,** $\boldsymbol{x = \frac{2.62-1.89y}{1.43}}$ **.....(9)**

We substitute in equation (4)

$\mathbf{\{2.9(\frac{2.62-1.89y}{1.43}) + 4.94y = 5.95\}*(1.43)}$

(2.9*2.62-2.9*1.89y+1.43*4.94y = 5.95*1.43)

=7.598-5.481y+7.064y = 8.508 ,,,,,,,,,, 7.064y-5.481y = 8.508-7.598

1.583y = 0.91 ,,,,,,,,,y = 0.91/1.583 = 0.58 g (Al)

We substitute in equation (8)

1.43x=2.62-1.89y,,,,,,1.43x=2.62-1.89*0.575

1.43x=2.62-1.087,,,,,,,,1.43x=1.533,,,,,,,,x=1.533/1.43=1.07g (Fe)

$$x = 1.07 \text{ g}$$

$$y = 0.58 \text{ g}$$

$$\% \text{ Fe} = \frac{1.07 \text{ g}}{5.95 \text{ g}} \times 100\% = 18.0\%$$

$$\% \text{ Al} = \frac{0.58 \text{ g}}{5.95 \text{ g}} \times 100\% = 9.8\%$$

Mechanism of Precipitation (how particles are formed?)

- Supersaturated solution formed ... *The ionic product of concentrations ≥ the solubility product.*
- *Nucleation...a few atoms, ions or molecules join together to give a stable solid called nuclei.*
- *Particle growth ...the process where more ions are added to the nucleus to form colloids with sizes in the range of 1-100nm in diameter.*

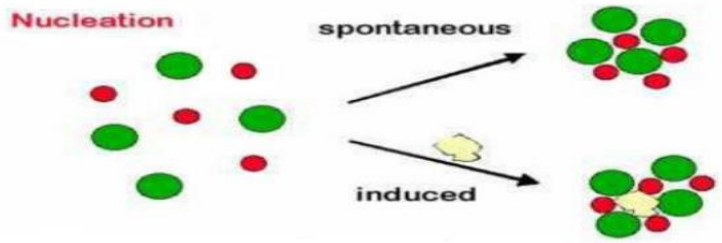
آلية الترسيب (كيف تتكون الجسيمات؟) مراحل تكون الراسب

- **المرحلة الأولى - تكوين المحلول فوق المشبع** ... عندما يكون حاصل ضرب التراكيز الأيونية ≤ حاصل الذوبان.
- **المرحلة الثانية التنويه...** تتحد بعض الذرات أو الأيونات أو الجزيئات معًا لتكوين مادة صلبة مستقرة تسمى النوى.
- **المرحلة الثالثة نمو الجسيمات**... العملية التي يتم فيها إضافة المزيد من الأيونات إلى النواة لتكوين غرويات بأحجام تتراوح بين 1 إلى 100 نانومتر في القطر.

When a solution of a precipitating agent is added to a test solution to form a precipitate, such as in the addition of **$AgNO_3$** to a chloride solution to precipitate **AgCl**, the actual precipitation occurs in a series of steps. The precipitation process involves heterogeneous equilibria and, as such, is not instantaneous. First, supersaturation occurs, that is, the solution phase contains more of the dissolved salt than it can carry at equilibrium. This is a metastable condition, and the driving force will be for the system to approach equilibrium (saturation). This is started by nucleation.

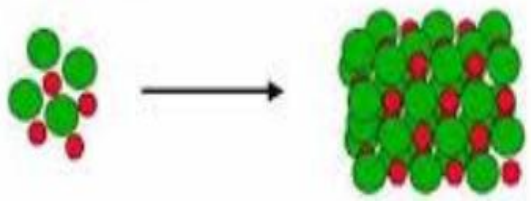
عندما يضاف محلول من عامل ترسيب إلى محلول اختبار لتكوين راسب، كما في إضافة **$AgNO_3$** إلى محلول كلوريد لترسيب **AgCl**، يحدث الترسيب الفعلي في **سلسلة من الخطوات**. تنطوي عملية الترسيب على توازنات غير متجانسة، وبالتالي، فهي ليست لحظية. **أولاً**، يحدث التشبع الفائق، أي أن طور المحلول يحتوي على كمية من الملح المذاب أكبر مما يمكنه حمله في حالة التوازن. هذه حالة غير مستقرة، وستكون القوة الدافعة للنظام هي الاقتراب من التوازن (التشبع). يبدأ هذا بالتنويه.

For nucleation to occur, a minimum number of particles must come together to produce microscopic nuclei of the solid phase. The higher the degree of supersaturation, the greater the rate of nucleation. The formation of a greater number of nuclei per unit time will ultimately produce more total crystals of smaller size. The total crystal surface area will be larger, and there will be more danger that impurities will be adsorbed. Although nucleation should theoretically occur spontaneously, it is usually induced, for example, on dust particles, scratches on the vessel surface, or added seed crystals of the precipitate (not in quantitative analysis).



ولكي تحدث التنويه، فلابد من اجتماع عدد أدنى من الجسيمات لإنتاج نوى مجهرية من الطور الصلب. وكلما زادت درجة التشبع الفائق، زاد معدل التنويه. وسوف يؤدي تكوين عدد أكبر من النوى لكل وحدة زمنية في النهاية إلى إنتاج المزيد من البلورات الكلية ذات الحجم الأصغر. وسوف تكون مساحة سطح البلورة الكلية أكبر، وسوف يكون هناك خطر أكبر من امتصاص الشوائب. ورغم أن التنويه من المفترض أن تحدث من الناحية النظرية تلقائيًا، لا كنها عادة تحدث بسبب عوامل **حث** خارجي، على سبيل المثال، **جزيئات الغبار**، أو **الخدوش على سطح الوعاء**، أو **بلورات البذور** المضافة للرواسب (**ليس في التحليل الكمي**) * **لان في التحليل الكمي هذه العوامل تسبب أخطاء وزنية تؤثر على دقة التقدير**.

Following nucleation, the initial nucleus will grow by depositing other precipitate particles to form a crystal of a certain geometric shape. Again, the greater the supersaturation, the more rapid the crystal growth rate. An increased growth rate increases the chances of imperfections in the crystal and trapping of impurities.



بعد التنوية، ستنمو النواة الأولية عن طريق ترسيب جزيئات مترسبة أخرى لتكوين بلورة ذات شكل هندسي معين. مرة أخرى، كلما زاد التشبع الفائق، زادت سرعة معدل نمو البلورة. ويزيد معدل النمو المتزايد من فرص ظهور عيوب في البلورة واحتجاز الشوائب.

How particle size is controlled ?

1. Precipitate from dilute solution. This keeps Q low.

2. Add dilute precipitating reagents slowly, with effective stirring. This also keeps Q low. Stirring prevents local excesses of the reagent.

3. Precipitate from hot solution. This increases S. The solubility should not be too great or the precipitation will not be quantitative (with less than 1 part per thousand remaining). The bulk of the precipitation may be performed in the hot solution, and then the solution may be coold to make the precipitation quantitative.

4. Precipitate at as low a pH as is possible to maintain quantitative precipitation. Many precipitates are more soluble in acid medium, and this slows the rate of precipitation. They are more soluble because the anion of the precipitate (which comes from a weak acid) combines with protons in the solution.

كيف يتم التحكم في حجم حبيبات الراسب؟

1 - الترسيب من محلول مخفف. هذا يحافظ على قيمة **Q** منخفضًا.

2. أضافة كواشف الترسيب المخففة ببطء، **مع التحريك الفعال**. هذا يحافظ أيضًا على قيمة **Q** منخفضًا. **ويمنع الزيادة الموضعية لكاشف الترسيب**.

3. الترسيب من محلول ساخن. هذا يزيد من قيمة .S (الذوبانية) يجب ألا تكون الذوبانية كبيرة جدًا وإلا فلن يكون الترسيب كميًا (بأقل من جزء واحد لكل ألف متبقي). يمكن إجراء الجزء الأكبر من الترسيب في المحلول الساخن، ثم يمكن تبريد المحلول لجعل الترسيب كميًا.

4. الترسيب عند أقل درجة حموضة ممكنة للحفاظ على الترسيب الكمي. لان العديد من الرواسب تزداد قابلية ذوبانها في المحاليل الحامضية، وهذا يبطئ سرعة الترسيب.

إن الزيادة في قابلية ذوبان الرواسب (أملاح شحيحة الذوبان) يعود الى أن الأيون السالب للملح شحيح الذوبان (يأتي من حمض ضعيف) يتحد مع البروتونات في المحلول الحامضي.

VonWeimarn discovered that the particle size of precipitates is inversely proportional to the relative supersaturation of the solution during the precipitation process:

Where:

Q is the concentration of the mixed reagents before precipitation occurs, S is the solubility of the precipitate at equilibrium, **Q − S** is the degree of supersaturation. The ratio, **(Q − S)/S,** relative supersaturation, is also called the VonWeimarn ratio.

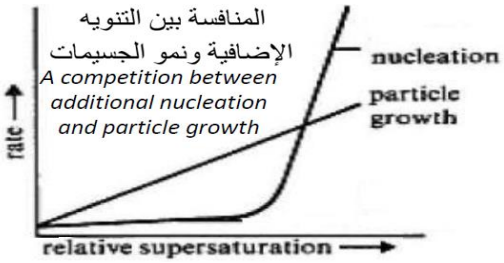
فون فايمارن عالم روسي اكتشف أن حجم جسيمات الرواسب يتناسب عكسياً مع قيمة التشبع الفائق النسبي للمحلول أثناء عملية الترسيب:

حيث:

Q هو تركيز الكواشف المختلطة قبل حدوث الترسيب، **S** هي قابلية ذوبان الرواسب عند التوازن، **Q − S** هي درجة التشبع الفائق.

وتسمى النسبة (Q − S) /S، التشبع الفائق النسبي، وأيضًا تسمى بنسبة فون فايمارن.

When a solution is supersaturated, it is in a state of metastable equilibrium, and this favors rapid nucleation to form a large number of small particles. That is, Obviously, then, we want to keep *Q low and S high during precipitation*



عندما يكون المحلول مشبعًا بشكل مفرط، فإنه يكون في حالة توازن غير مستقر، وهذا يساعد على التنوية السريعة لتكوين عدد كبير من الجسيمات الصغيرة. وهذا يعني، من الواضح، أننا نريد الحفاظ على **Q** منخفضًا و **S**مرتفعًا أثناء الترسيب.

-Solubility of the precipitate... *Increase solubility by precipitating from hot solution or adjusting the pH*

-Relative Supersaturated (RSS) *...as small as possible*

-RSS = (Q-S)/S (Von Weimarn ... Particles size inversely RSS)

-Q: conc. of the solute

-S: equilibrium solubility

- **(Q-S)** is a measure of the degree of supersaturation

-قابلية ذوبان الراسب... زيادة قابلية الذوبان بالترسيب من المحلول الساخن أو التحكم بقيمة الرقم الهيدروجيني.

-التشبع النسبي الفائق (RSS)...جعله أصغر ما يمكن

RSS = (Q-S)/S (فون فايمارن ... حجم الجسيمات تتناسب عكسيا مع RSS)

Q: تركيز المذاب

S: قابلية الذوبان في حالة التوازن

(Q-S) هو مقياس لدرجة التشبع الفائق.

-Solutions *...as diluted as possible*

Addition of precipitating agent...as slow as possible

Large particle size (crystalline solid) ⇨ S ↑ + RSS ↓ + Q ↓ (dil. & slow)

Small particle size (colloid) ⇨ S ↓ + RSS ↑ + Q ↑ (conc. & fast)

المحاليل.. مخففة قدر الإمكان
إضافة عامل الترسيب... ببطء قدر الإمكان

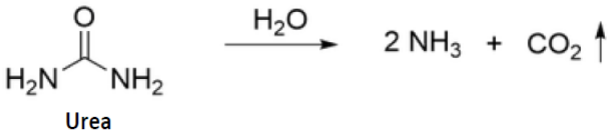
حجم حبيبات كبير (صلب بلوري) ⇨ S ↑ + RSS ↓ + Q ↓ (مخفف & وبطيء)

حجم حبيبات صغير (غروي) ⇨ S ↓ + RSS ↑ + Q ↑ (مركز & وسريع)

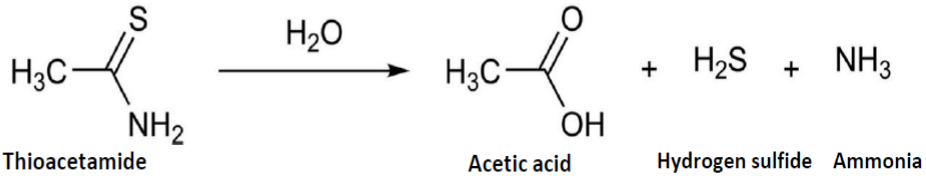
Precipitation from homogeneous solution:

Homogeneous precipitation is a process in which a precipitate is formed by slow generation of an precipitating reagent homogeneously throughout a solution. Solids formed by homogeneous precipitation are generally purer and larger in size.

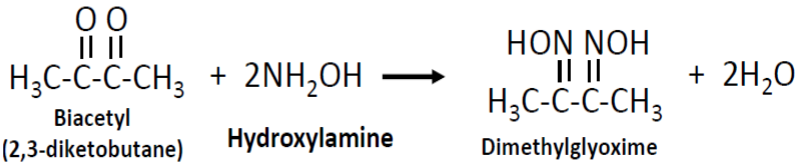
▶ **Hydrolysis of urea**



▶ **Hydrolysis of thioacetamide**



▶ **Formation of DMG**



الترسيب من محلول متجانس:

الترسيب المتجانس هو عملية يتم فيها تكوين راسب عن طريق التوليد البطيء لكاشف ترسيب بشكل متجانس في جميع أنحاء المحلول. المواد الصلبة (الرواسب) المتكونة من الترسيب المتجانس تكون عمومًا أنقى وأكبر حجمًا. *الأمثلة على ذلك كما في المعادلات أعلاه.

الجدول أدناه يبين طرق توليد الكواشف المرسبة بشكل متجانس داخل محلول الترسيب

TABLE 12-1

Methods for Homogeneous Generation of Precipitating Agents

Precipitating Agent	Reagent	Generation Reaction	Elements Precipitated
OH^-	Urea	$(NH_2)_2CO + 3H_2O \rightarrow CO_2 + 2NH_4^+ + 2OH^-$	Al, Ga, Th, Bi, Fe, Sn
PO_4^{3-}	Trimethyl phosphate	$(CH_3O)_3PO + 3H_2O \rightarrow 3CH_3OH + H_3PO_4$	Zr, Hf
$C_2O_4^{2-}$	Ethyl oxalate	$(C_2H_5)_2C_2O_4 + 2H_2O \rightarrow 2C_2H_5OH + H_2C_2O_4$	Mg, Zn, Ca
SO_4^{2-}	Dimethyl sulfate	$(CH_3O)_2SO_2 + 4H_2O \rightarrow 2CH_3OH + SO_4^{2-} + 2H_3O^+$	Ba, Ca, Sr, Pb
CO_3^{2-}	Trichloroacetic acid	$Cl_3CCOOH + 2OH^- \rightarrow CHCl_3 + CO_3^{2-} + H_2O$	La, Ba, Ra
H_2S	Thioacetamide*	$CH_3CSNH_2 + H_2O \rightarrow CH_3CONH_2 + H_2S$	Sb, Mo, Cu, Cd
DMG†	Biacetyl + hydroxylamine	$CH_3COCOCH_3 + 2H_2NOH \rightarrow DMG + 2H_2O$	Ni
HOQ‡	8-Acetoxyquinoline§	$CH_3COOQ + H_2O \rightarrow CH_3COOH + HOQ$	Al, U, Mg, Zn

Types of precipitates

There are two types of precipitates, according to the size of the formed particles
1.colloidal (1- 100 μm diameter) or amorphous.
2.crystalline (> 100 μm diameter) precipitates

Colloidal particles are very small (1 to 100 nm) and have a very large surface to-mass ratio, which promotes surface adsorption. They are formed by virtue of the precipitation mechanism. As a precipitate forms, the ions are arranged in a fixed pattern.

Primary adsorption layer:

- It will have a positive or negative charge, depending on the excess reagent.
- If the excess reagent is the cation of the solute, then the overall charge will be positive. For example, excess silver nitrate added to sodium chloride. The primary adsorption layer will be predominately silver ions.

Counter-ion layer:

- Because of the overall charge of the adsorption layer, a second layer called the counter-ion layer forms.
- This is also composed of the excess reagent along with other ions in solution.
- It will impart the opposite overall charge to the entire colloidal particle.
- So if the adsorption layer is positive, the counter-ion layer will be negative.

Electrical double layer:

Together, the two layers comprise what is called an electrical double layer surrounding a solid core.

أنواع الرواسب

هناك نوعان من الرواسب، وفقًا لحجم الجسيمات المتكونة

1. غرواني (قطر 1- 100 نانومتر) أو غير متبلور.
2. رواسب بلورية (قطر > 100 نانومتر)

الجسيمات الغروانية صغيرة جدًا (من1 إلى 100 نانومتر) ولها نسبة سطح إلى كتلة كبير جدًا، مما يعزز الامتزاز السطحي. تتشكل بحكم آلية الترسيب. عندما يتشكل الراسب، يتم ترتيب الأيونات في نمط ثابت.

طبقة الامتزاز الأولية: • سيكون لها شحنة موجبة أو سالبة، اعتمادًا على الكاشف الزائد.

• إذا كان الكاشف الزائد هو كاتيون المذاب، فإن الشحنة الكلية ستكون موجبة. على سبيل المثال، نترات الفضة الزائدة المضافة إلى كلوريد الصوديوم. ستكون طبقة الامتزاز الأولية في الغالب أيونات الفضة.

طبقة الأيونات المضادة: • بسبب الشحنة الكلية لطبقة الامتزاز، تتشكل طبقة ثانية تسمى طبقة الأيونات المضادة.

• تتكون هذه الطبقة أيضًا من الكاشف الزائد مع أيونات أخرى في المحلول.

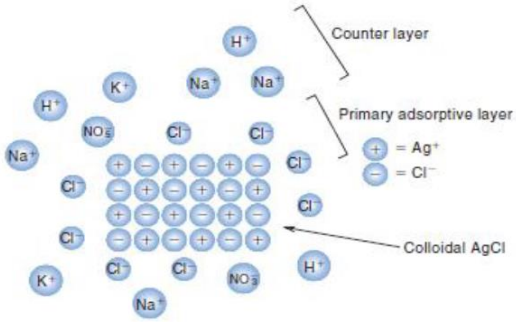
• ستنتقل الشحنة الكلية المعاكسة إلى الجسيم الغرواني بأكمله

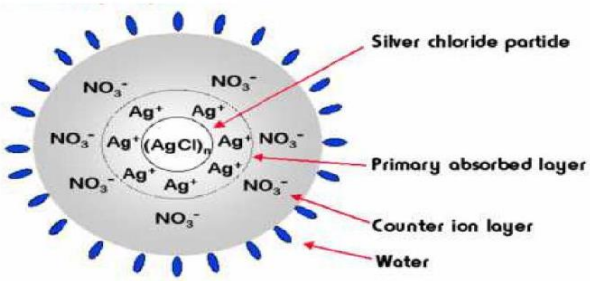
• لذا إذا كانت طبقة الامتزاز موجبة، فإن طبقة الأيونات المضادة ستكون سالبة.

الطبقة المزدوجة الكهربائية: تشكل الطبقتان معًا ما يسمى بالطبقة المزدوجة الكهربائية المحيطة بالنواة الصلبة.

In AgCl, for example, there will be alternating Ag^+ and Cl^- ions on the surface (see figures below). While there are localized + and − charges on the surface, the net surface charge is zero. However, the surface does tend to adsorb the ion of the precipitate particle that is in excess in the solution, for example, Ag^+ if precipitating Cl^- with an excess of Ag^+; this imparts a charge. (With crystalline precipitates, the degree of such adsorption will generally be small in comparison with particles that tend to form colloids.) The adsorption creates a **primary layer** that is strongly adsorbed and is an integral part of the crystal. It will attract ions of the opposite charge in a **counter layer or secondary layer** so the particle will have an overall neutral charge. There will be solvent molecules interspersed between the layers. Normally, the counter layer completely neutralizes the primary layer and is close to it, so the particles will collect together to form larger particles; that is, they will **coagulate**. However, if the secondary layer is loosely bound, the primary surface charge will tend to repel like particles, maintaining a colloidal state.

في AgCl، على سبيل المثال، سيكون هناك أيونات Ag+ وCl− متناوبة على السطح (انظر الأشكال أدناه). وبينما توجد شحنات موجبة وسالبة موضعية على السطح، فإن الشحنة السطحية الصافية تساوي صفرًا. ومع ذلك، يميل السطح إلى امتزاز أيون الجسيم المترسب الذي يزيد في المحلول، على سبيل المثال، Ag+ إذا ترسب Cl− مع فائض من Ag+؛ وهذا يضفي شحنة. (مع الرواسب البلورية، ستكون درجة هذا الامتزاز صغيرة عمومًا بالمقارنة مع الجسيمات التي تميل إلى تكوين الغرويات.) يخلق الامتصاص **طبقة أولية** يتم امتصاصها بقوة وهي جزء لا يتجزأ من البلورة. ستجذب أيونات الشحنة المعاكسة في **طبقة مضادة أو طبقة ثانوية** بحيث يكون للجسيم شحنة محايدة بشكل عام. ستكون هناك جزيئات مذيب متناثرة بين الطبقات. عادةً، تحيد الطبقة المضادة الطبقة الأولية تمامًا وتكون قريبة منها، لذلك ستتجمع الجسيمات معًا لتكوين جسيمات أكبر؛ أي أنها سوف **تتخثر**. ومع ذلك، إذا كانت الطبقة الثانوية مرتبطة بشكل فضفاض، فإن الشحنة السطحية الأولية سوف تميل إلى التنافر مثل الجسيمات، مع الحفاظ على الحالة الغروانية.





Crystalline precipitates are generally more easily filtered and purified than are coagulated colloids. In addition, the size of individual crystalline particles, and thus their filterability, can be controlled to some extent.

إن الرواسب البلورية تكون بشكل عام أسهل في الترشيح والتنقية من الغرويات المتخثرة. بالإضافة إلى ذلك، يمكن التحكم في حجم الجسيمات البلورية الفردية، وبالتالي قدرتها على الترشيح، إلى حد ما.

Impurities in Precipitates

Precipitates tend to carry down from the solution other constituents that are normally soluble, causing the precipitate to become contaminated. This process is called **coprecipitation.** The process may be equilibrium based or kinetically controlled.

There are a number of ways in which a foreign material may be coprecipitated.

الشوائب في الرواسب:

تميل الرواسب إلى حمل مكونات أخرى من المحلول تكون قابلة للذوبان عادةً، مما يتسبب في تلوث الرواسب. وتسمى هذه العملية **بالترسيب المشترك**. وقد تكون العملية قائمة على التوازن أو خاضعة للتحكم الحركي. وهناك عدد من الطرق التي قد يتم بها ترسيب مادة غريبة.

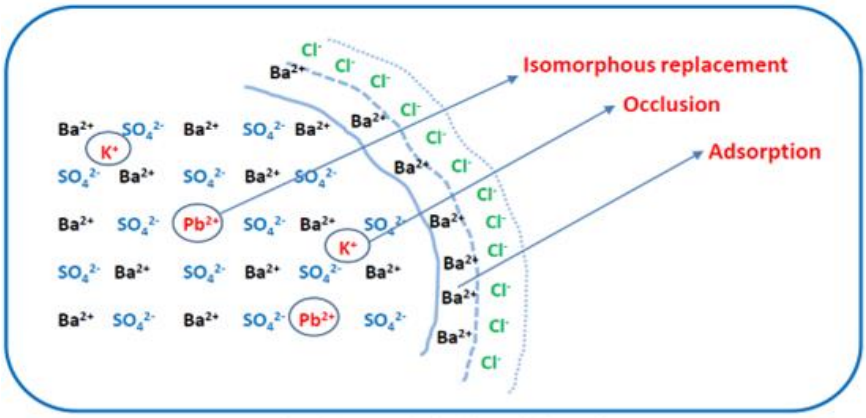
1 - Co-precipitation:

- Inclusion ... *trap a pocket of solution*
- *Occlusion ...impurities trapped inside the growing crystal*
- *Surface adsorption ...on the surface*
- *Isomorphous replacement (mixed crystal) ...occupy crystal lattice*

1- الترسيب المشترك:

-التضمين ... حبس جيب من المحلول
-الانسداد ... الشوائب المحاصرة داخل البلورة النامية
-الامتزاز السطحي ... على السطح
-الاستبدال المتماثل (بلورة مختلطة) ... تشغل الشبكة البلورية

الشكل ادناه يوضح الترسيب المشترك لكبريتات الرصاص مع راسب كبريتات الباريوم



An example of Co-precipitation of $PbSO_4$ in $BaSO_4$

Occlusion

In the process of occlusion, material that is not part of the crystal structure is trapped within a crystal. For example, water may be trapped in pockets when AgCl crystals are formed, and this can be removed to a degree by dissolution and recrystallization. If such mechanical trapping occurs during a precipitation process, the water will contain dissolved impurities.

الانسداد

في عملية الانسداد، يتم حبس المواد التي لا تشكل جزءًا من البنية البلورية داخل البلورة. على سبيل المثال، قد يتم حبس الماء في جيوب عندما تتشكل بلورات AgCl، ويمكن إزالة هذا إلى حد ما عن طريق التحلل وإعادة التبلور. إذا حدث مثل هذا الانحباس الميكانيكي أثناء عملية الترسيب، فسوف يحتوي الماء على شوائب مذابة.

Inclusion

Inclusion occurs when ions, generally of similar size and charge, are trapped within the crystal lattice (isomorphous inclusion, as with K_+ in NH_4MgPO_4 precipitation). These are not equilibrium processes.

Occluded or included impurities are difficult to remove. Digestion may help some but is not completely effective. The impurities cannot be removed by washing. Purification by dissolving and re-precipitating is helpful.

الاحتواء

يحدث الاحتواء عندما يتم حبس أيونات، ذات حجم وشحنة متشابهة عمومًا، داخل الشبكة البلورية (احتواء متماثل، كما هو الحال مع K+ في ترسب NH_4MgPO_4). هذه ليست عمليات توازن. من الصعب إزالة الشوائب المحجوبة أو المتضمنة. قد يساعد الهضم بعض الشيء ولكنه ليس فعالًا تمامًا. لا يمكن إزالة الشوائب بغسل الراسب. التنقية عن طريق الذوبان وإعادة الترسيب تكون مفيدة.

Surface adsorption

The surface of the precipitate will have a primary adsorbed layer of the lattice ions in excess. This results in surface adsorption, the most common form of contamination. For example, after barium sulfate is completely precipitated, the lattice ion in excess will be barium, and this will form the primary layer. The counter ion will be a foreign anion, for example, nitrate two for each barium. The net effect then is an adsorbed layer of barium nitrate, an equilibrium-based process. These adsorbed layers can often be removed by washing, or they can be replaced by ions that are readily volatilized. Gelatinous precipitates are especially troublesome, though. Digestion reduces the surface area and, therefore, the adsorbed amount.

الامتزاز السطحي

يكون سطح الرواسب محتويًا على طبقة أولية ممتزة من أيونات الشبكة الزائدة. هذه الطبقة تسبب الامتزاز السطحي، وهو الشكل الأكثر شيوعًا للتلوث. على سبيل المثال، بعد ترسيب كبريتات الباريوم بالكامل، سيكون أيون الشبكة الزائد عبارة عن ايون الباريوم، وسيشكل هذا الطبقة الأولية. سيكون الأيون المضاد عبارة عن أنيون غريب، على سبيل المثال، نترات اثنان لكل باريوم. يكون التأثير الصافي بعد ذلك عبارة عن طبقة ممتزة من نترات الباريوم، وهي عملية تعتمد على التوازن. يمكن إزالة هذه الطبقات الممتزة غالبًا عن طريق الغسيل، أو يمكن استبدالها بأيونات تتطاير بسهولة. ومع ذلك، فإن الرواسب الجيلاتينية مزعجة بشكل خاص. يقلل الهضم من مساحة السطح، وبالتالي كمية الامتزاز.

Isomorphous replacement

Two compounds are said to be isomorphous if they have the same type of formula and crystallize in similar geometric forms. When their lattice dimensions are about the same, one ion can replace another in a crystal, resulting in a mixed crystal. This process is called isomorphous replacement or isomorphous substitution. For example, in the precipitation of Mg^{2+} as magnesium ammonium phosphate, K^+ has nearly the same ionic size as NH_4^+ and can replace it to form magnesium potassium phosphate. Isomorphous replacement, when it occurs, causes major interference, and little can be done about it. Precipitates in which it occurs are seldom used analytically.

الاستبدال المتماثل

يقال عن مركبين أنهما متماثلان إذا كان لهما نفس نوع الصيغة ويتبلوران في أشكال هندسية متشابهة. عندما تكون أبعاد شبكتهما متماثلة تقريبًا، يمكن لأيون واحد أن يحل محل أيون آخر في البلورة، مما ينتج عنه بلورة مختلطة. تسمى هذه العملية الاستبدال المتماثل أو التعويض المتماثل. على سبيل المثال، في ترسيب Mg^{2+} على شكل فوسفات أمونيوم مغنيسيوم، يكون لـ K^+ نفس الحجم الأيوني تقريبًا لايون NH_4^+ ويمكن أن يحل محله لتكوين فوسفات البوتاسيوم والمغنيسيوم. يتسبب الاستبدال المتماثل، عندما يحدث، في تداخل كبير، ولا يمكن فعل الكثير حيال ذلك. نادرًا ما يتم استخدام الرواسب التي يحدث فيها هذا النوع من الاستبدال في التحليل.

2. Post-precipitation

Sometimes, when the precipitate is allowed to stand in contact with the mother liquor, a second substance will slowly form a precipitate with the precipitating reagent. This is called **postprecipitation.** For example, when calcium oxalate is precipitated in the presence of magnesium ions, magnesium oxalate does not immediately precipitate because it tends to form supersaturated solutions. But it will precipitate if the solution is allowed to stand too long before being filtered. Similarly, copper sulfide will precipitate in acid solution in the presence of zinc ions without zinc sulfide being precipitated, but eventually zinc sulfide will precipitate.

2. الترسيب اللاحق

في بعض الأحيان، عندما يُترك الراسب على اتصال مع المحلول الأم لفترة طويلة دون ترشيح ، فإن مادة ثانية ستتفاعل مع الكاشف وتترسب بشكل بطيء. وهذا ما يسمى **بالترسيب اللاحق**. على سبيل المثال، عندما يتم ترسيب ايونات الكالسيوم على شكل أكسالات الكالسيوم في وجود أيونات المغنيسيوم، فإن أكسالات المغنيسيوم لا تترسب على الفور لأنها تميل إلى تكوين محاليل مشبعة. ولكنها ستترسب إذا ترك المحلول لفترة طويلة قبل ترشيحه. وبالمثل، سيترسب ايون النحاس على شكل كبريتيد النحاس في محلول حمضي في وجود أيونات الزنك دون ترسيب كبريتيد الزنك، ولكن سيترسب كبريتيد الزنك بمرحلة لاحقة إذا ترك المحلول لفترة طويلة دون ترشيح.

Solubility and solubility product

Solubility ... is the **maximum amount** of solute that can be dissolved in a solvent at a given temperature at a given volume at equilibrium.

الاذابة وحاصل الاذابة

الذوبانية ... هي **الحد الأقصى** لكمية المذاب التي يمكن إذابتها في مذيب عند درجة حرارة معينة في حجم معين في حالة التوازن.

Equilibrium ... when the concentrations of products and reactants have become equal after the reaction has taken place

التوازن ... عندما تصبح تراكيز النواتج والمتفاعلات متساوي بعد حدوث التفاعل

Concentration ... is the amount of solute that can be dissolved in a solvent at a given volume

التركيز ... هو كمية المذاب التي يمكن إذابتها في المذيب عند حجم معين

Solubility product constant(Ksp) ...

is the product of the equilibrium concentrations of the ions in a saturated solution of a salt. Each concentration is raised to the power of their stoichiometric coefficients in the balanced equation.

$$PbCl_{2\,(s)} \rightleftharpoons Pb^{2+}_{(aq)} + 2\,Cl^{-}_{(aq)}$$

$$Ksp = [Pb^{2+}]\,[Cl^{-}]^2$$

ثابت حاصل الذوبان ... (Ksp) هو حاصل تراكيز الأيونات المتوازنة في محلول مشبع من الملح. يتم رفع كل تركيز إلى قوة معاملاته المتكافئة في المعادلة المتوازنة.

Ksp is considered unitless because it is derived from the ratio of activities or concentrations that cancel out, reflecting the equilibrium state of the system without specific units.

⇨ **Shortcut method of Ksp expression (without ion common)**

$AB_{(s)} \rightarrow Ksp = x^1 * x^1 = x^2$ **(ratio 1:1)**
$AB_{2\,(s)} \rightarrow Ksp = x^1 * (2x)^2 = 4x^3$ **(ratio 1:2)**
$AB_{3\,(s)} \rightarrow Ksp = x^1 * (3x)^3 = 27x^4$ **(ratio 1:3)**
$A_3B_{2\,(s)} \rightarrow Ksp = (3x)^3 * (2x)^2 = 108x^5$ **(ratio 3:2)**

تعتبر Ksp بلا وحدات لأنها مشتقة من نسبة الأنشطة أو التراكيز التي تلغي بعضها البعض، مما يعكس حالة التوازن للنظام بدون وحدات محددة.

Calculating molar solubility from Ksp — حساب الذوبان المولي من Ksp

Example 6

Calculate the molar solubility of $CaF_2(s)$ in its saturated solution, given that $ksp_{CaF2} = 3.2*10^{-11}$

$CaF_2 \leftrightarrow Ca^{2+} + 2F^- \quad K_{sp} = [Ca^{2+}]\,[F^-]^2 \quad 3.2 * 10^{-11} = [x][2x]^2 = 4x^3$

$$x = \sqrt[3]{\frac{3.2*10^{-11}}{4}} = 0.0002\ \frac{mol}{L}$$

مثال 6

احسب الذوبانية المولارية لـ $CaF_{2(s)}$ في محلوله المشبع، مع العلم أن $ksp\ CaF_2 = 3.2*10^{-11}$ ..... **الحل كما في اعلاه**

Calculating Ksp from molar solubility — حساب Ksp من الذوبانية المولارية

Example 7

The solubility of Ag_2S in water is $8x10^{-15}$g/L, calculate the solubility product (Ksp), given that the M.wt of Ag_2S is 248 gm/mole $\quad \frac{g}{L} = M\ \frac{\cancel{mol}}{L} * M.wt\ \frac{g}{\cancel{mol}}$

$$M = \frac{g/L}{M.wt} = \frac{8 * 10^{-15}\ \cancel{g}/L}{248\ \cancel{g}/mol} = 3.226 * 10^{-17}\ mol/L \quad Ag_2S \leftrightarrow 2Ag^+ + S^{2-} \quad K_{sp} = [Ag^+]^2[S^{2-}]$$

$$K_{sp} = [2x]^2\,[x] = 4x^3 \quad K_{sp} = 4(3.226 * 10^{-17})^3 = 1.34 * 10^{-49}$$

مثال 7:

ذوبان كبريتيد الفضة Ag_2S في الماء هو $8x10^{-15}$g/L، احسب حاصل الذوبان (Ksp) لـه ، مع العلم أن الوزن الجزيئي لـ Ag_2S هو 248 g/mol....**الحل موضوح اعلاه.**

Solubility depends on the stoichiometry

The molar solubility is not necessarily directly proportional to the Ksp value since it depends on the stoichiometry of the salt.

The K_{sp} of AgI is 5×10^{15} larger than that of $Al(OH)_3$, but its molar solubility is only twice that of $Al(OH)_3$. That is, a 1:1 salt has a lower solubility than a non-symmetric salt for a given Ksp.

Solubility Product Constants of Selected Slightly Soluble Salts

Salt	K_{sp}	Solubility, s (mol/L)
$PbSO_4$	1.6×10^{-8}	1.3×10^{-4}
AgCl	1.0×10^{-10}	1.0×10^{-5}
AgBr	4×10^{-13}	6×10^{-7}
AgI	1×10^{-16}	1×10^{-8}
$Al(OH)_3$	2×10^{-32}	5×10^{-9}
$Fe(OH)_3$	4×10^{-38}	2×10^{-10}
Ag_2S	2×10^{-49}	4×10^{-17}
HgS	4×10^{-53}	6×10^{-27}

تعتمد الذوبانية على النسب المولية

لا تتناسب الذوبانية المولية بالضرورة بشكل مباشر مع قيمة Ksp لأنها تعتمد على النسب المولية للملح. إن قيمة Ksp لـ AgI أكبر بمقدار 5×10^{15} من قيمة $Al(OH)_3$، لكن ذوبانيتها المولارية ضعف ذوبان $Al(OH)_3$ فقط. أي أن الملح بنسبة 1:1 له ذوبان أقل من الملح غير المتماثل (اكبر من 1:1) لقيمة Ksp معينة.

Example 8

Calculate the molar solubility of $PbSO_4$ and compare it with that of PbI_2.

$$PbSO_4 \rightleftharpoons Pb^{2+} + SO_4^{2-} \qquad [Pb^{2+}][SO_4^{2-}] = 1.6 \times 10^{-8}$$

$$(s)(s) = 1.6 \times 10^{-8} \qquad s = 1.3 \times 10^{-4}\ M$$

Although the Ksp of PbI_2 (7.1×10^{-9}) is smaller than that of $PbSO_4$ (1.6×10^{-8}), the solubility of PbI_2 is greater, due to the non-symmetrical nature of the precipitate.

مثال 8

احسب الذوبانية المولارية لـ $PbSO_4$ وقارنه مع الذوبانية المولارية لـ PbI_2.

$$PbSO_4 \rightleftharpoons Pb^{2+} + SO_4^{2-} \qquad [Pb^{2+}][SO_4^{2-}] = 1.6 \times 10^{-8}$$

$$(s)(s) = 1.6 \times 10^{-8} \qquad s = 1.3 \times 10^{-4}\ M$$

على الرغم من أن Ksp لـ PbI_2 (7.1×10^{-9}) أصغر من Ksp لـ $PbSO_4$ (1.6×10^{-8}) فإن قابلية ذوبان PbI_2 أكبر، بسبب الطبيعة غير المتماثلة للرواسب.

For electrolytes of the same valence type, the order of solubility will be the same as the order of the corresponding solubility products. But when we compare salts of different valence type, the order may be different. Compound AB will have a smaller molar solubility than compound AC_2 when both have identical Ksp values.

A smaller Ksp with a non-symmetrical precipitate does not necessarily mean a smaller solubility compared to a symmetrical one.

بالنسبة للإلكتروليتات من نفس نوع التكافؤ، سيكون ترتيب الذوبان هو نفسه ترتيب نواتج الذوبان المقابلة. ولكن عندما نقارن الأملاح من نوع تكافؤ مختلف، فقد يكون الترتيب مختلفًا. سيكون للمركب AB ذوبان مولاري أصغر من المركب AC_2 عندما يكون لكل منهما قيم Ksp متطابقة. لا يعني Ksp الأصغر مع راسب غير متماثل بالضرورة قيمة ذوبانيّة أصغر مقارنة بذوبانية راسب متماثل.

Predicting precipitation [*Ionic product (Q) Vs solubility product (Ksp)*]

The *ionic product (Q)* of a salt is the product of the concentrations of the ions in solution raised to the same powers as in the solubility product expression. It is analogous to the reaction quotient (*Q*) for gaseous equilibria. Whereas K_{sp} describes equilibrium concentrations, the ion product describes concentrations that are not necessarily equilibrium concentrations. An ion product can in principle have *any* positive value, depending on the concentrations of the ions involved. Only in the special case when its value is identical with K_s does it become the solubility product. A solution in which this is the case is said to be *saturated* .

Thus when $[Ag^+]^2\,[CrO_4^{-2}]=2.76\times10^{-12}$

at the temperature and pressure at which this value *Ksp* of applies, we say that the "solution is saturated in silver chromate".

The Relationship between Q and K_{sp}. If Q is less than K_{sp}, the solution is unsaturated and more solid will dissolve until the system reaches equilibrium ($Q = K_{sp}$). If Q is greater than K_{sp}, the solution is supersaturated and solid will precipitate until $Q = K_{sp}$. If $Q = K_{sp}$, the rate of dissolution is equal to the rate of precipitation; the solution is saturated, and no net change in the amount of dissolved solid will occur.

The process of calculating the value of the ion product and comparing it with the magnitude of the solubility product is a straightforward way to determine whether a solution is unsaturated, saturated, or supersaturated. More important, the ion product tells chemists whether a precipitate will form when solutions of two soluble salts are mixed.

$$BaSO_{4\,(s)} \underset{\text{Precipitation}}{\overset{\text{Dissolution}}{\rightleftharpoons}} Ba^{2+}_{(aq)} + SO_4^{2-}{}_{(aq)}$$

$$Ksp = [Ba^{2+}]_{eq}\,[SO_4^{2-}]_{eq}$$

$$Q = [Ba^{2+}]_{0}\,[SO_4^{2-}]_{0}$$

➡ Ksp at equilibrium, Q at anytime

Q < Ksp	⟶	*Dissolution*	... the solution is *unsaturated* **(C < S)**
Q = Ksp	⇌	*Equilibrium*	... the solution is *saturated* **(C = S)**
Q > Ksp	⟵	*Precipitation*	... the solution is *supersaturated* **(C > S)**

التنبؤ بالترسيب [الناتج الأيوني (Q) مقابل حاصل الذوبان (Ksp)]

الناتج الأيوني (Q) للملح هو حاصل تراكيز الأيونات في المحلول مرفوعة لنفس القوى كما في تعبير حاصل الذوبان. وهو مماثل لحاصل التفاعل (Q) للتوازنات الغازية. في حين يصف Ksp تراكيز التوازن، يصف حاصل الأيونات التراكيز التي ليست بالضرورة تراكيز توازن. يمكن أن يكون لمنتج الأيون من حيث المبدأ أي قيمة موجبة، اعتمادًا على تراكيز الأيونات المعنية. فقط في الحالة الخاصة عندما تكون قيمته متطابقة مع Ksp يصبح حاصل الذوبان. يقال عن المحلول الذي تكون فيه هذه الحالة مشبعًا. وبالتالي عندما $[Ag+]^2\,[CrO_4^{-2}]=2.76\times10^{-12}$ عند درجة الحرارة والضغط التي تنطبق عليها هذه القيمة Ksp، نقول إن "المحلول مشبع بكرومات الفضة".

العلاقة بين Q وKsp. إذا كانت Q أقل من Ksp، يكون المحلول غير مشبع وسوف تذوب المزيد من المواد الصلبة حتى يصل النظام إلى حالة التوازن

(Q = Ksp). إذا كانت Q أكبر من Ksp، يكون المحلول مشبعًا بشكل مفرط وسوف تترسب المواد الصلبة حتى Q = Ksp. إذا كانت Q = Ksp، فإن معدل الذوبان يساوي معدل الترسيب؛ يكون المحلول مشبعًا، ولن يحدث أي تغيير صافٍ في كمية المواد الصلبة المذابة. إن عملية حساب قيمة حاصل الأيون ومقارنتها بحجم حاصل الذوبان هي طريقة مباشرة لتحديد ما إذا كان المحلول غير مشبع أو مشبع أو مشبع بشكل مفرط. والأهم من ذلك، أن حاصل الأيون يخبر الكيميائيين ما إذا كان سيتشكل راسب عند خلط محاليل أملاح قابلة للذوبان.

$$BaSO_{4\,(s)} \underset{\text{ترسيب}}{\overset{\text{تحلل}}{\rightleftharpoons}} Ba^{2+}_{(aq)} + SO_4^{2-}{}_{(aq)}$$

$$Ksp = [Ba^{2+}]_{eq}\,[SO_4^{2-}]_{eq}$$
$$Q = [Ba^{2+}]_0\,[SO_4^{2-}]_0$$

في اي وقت Q , في حالة التوازن Ksp

Q < Ksp	⟶	المحلول غير مشبع ..... تحلل	(C < S)
Q = Ksp	⟺	محلول مشبع ..... توازن	(C = S)
Q > Ksp	⟵	محلول فوق التشبع ..... ترسيب	(C > S)

Example 9

What must be the concentration of added Ag^+ to just start precipitation of AgCl in a 1.0×10^{-3} M solution of NaCl?

$$[Ag^+](1.0 \times 10^{-3}) = 1.0 \times 10^{-10}$$
$$[Ag^+] = 1.0 \times 10^{-7}\ M$$

The concentration of Ag^+ must, therefore, just exceed 10^{-7} M to begin precipitation.
In reality supersaturation is needed before precipitation begins. In practice it is unlikely that precipitation will begin when Ag^+ just exceeds 10^{-7} M

مثال 9

ماهو تركيز محلول ايون +Ag الواجب اضافته الى محلول NaCl تركيزه $1.0*10^{-3}$ M ليبدأ ترسيب AgCl ؟ $Ksp(AgCl)=1.0*10^{-10}$

$$[Ag^+](1.0 \times 10^{-3}) = 1.0 \times 10^{-10}$$
$$[Ag^+] = 1.0 \times 10^{-7}\ M$$

لذلك، يجب أن يتجاوز تركيز+Ag 10^{-7} M لبدء الترسيب. في الواقع، يلزم التشبع الفائق قبل بدء الترسيب. من الناحية العملية، من غير المرجح أن يبدأ الترسيب عندما يتجاوز+Ag 10^{-7} M فقط

Example 10

Ten milliliters of 0.20M $AgNO_3$ is added to 10 mL of 0.10M NaCl. Calculate the concentration of Cl^- remaining in solution at equilibrium, and the solubility of the AgCl.

The final volume is 20 ml the millimoles Ag^+ added equal 0.2 *10= 2.0 mmol. the millimoles Cl^- taken equal 0.1*10=1.0 mmol. therefore, the millimoles excess Ag^+ equals (2.0-1.0) = 1.0 mmol. we see that the Ag^+ concentration contributed from the precipitate as a small, that is on the order of 10^{-5} mmol/mL in the absence of a common ion. this will be even smaller in the presence of excess Ag^+ since the solubility is suppressed. therefore, we can neglect the amount of Ag^+ contributed from the precipitate compadre to the excess Ag^+ Hence the final concentration of Ag^+ is 1.0 mmol/20 mL=0.050 M, and

$$(0.050) * [Cl^-] = 1.0 * 10^{-10}$$

$$[Cl^-] = 2.0 * 10^{-9}\ M$$

The Cl^- concentration again equals the solubility of the AgCl and so solubility is $2.0 * 10^{-9}$ M.

Because the Ksp product always holds, precipitation will not take place unless the product of $[Ag^+]$ and $[Cl^-]$ exceeds the ksp. If the product is just equal to Ksp, all the Ag^+ and Cl^- remains in solution.

- The solubility product must be exceeded for precipitation to occur.

مثال 10

تمت إضافة عشرة مليلتر من $AgNO_3$ بتركيز 0.20 مولاري إلى 10 مليلتر من NaCl بتركيز 0.10 مولاري. احسب تركيز Cl^- المتبقي في المحلول عند التوازن، مع حساب ذوبانية AgCl.

حل السؤال:

الحجم النهائي هو 20 مل، عدد ميلي مول +Ag المضافة تساوي 0.2 * 10 = 2.0 ملي مول. ميلي مول Cl^- المأخوذ يساوي 0.1 * 10 = 1.0 ملي مول. وبالتالي، فإن ميلي مول +Ag الزائدة تساوي (2.0-1.0) = 1.0 ملي مول. نرى أن تركيز +Ag المساهم به من الراسب صغير، أي في حدود 10^{-5} ملي مول/مل في حالة عدم وجود أيون مشترك. سيكون هذا أصغر في وجود زيادة في +Ag حيث يتم قمع الذوبان. وبالتالي، يمكننا إهمال كمية +Ag المساهمة من الراسب مقارنة بزيادة +Ag وبالتالي فإن التركيز النهائي لـ +Ag هو 1.0 ملي مول/20 مل = 0.050 مولاري، و

$$(0.050) * [Cl^-] = 1.0 * 10^{-10}$$

$$[Cl^-] = 2.0 * 10^{-9}\ M$$

مرة أخرى، تركيز Cl^- يساوي قابلية ذوبان AgCl وبالتالي فإن قابلية الذوبان هي $2.0 * 10^{-9}$ M.

بسبب ان حاصل ضرب Ksp ثابت دائمًا، فلن يحدث الترسيب إلا إذا كان حاصل ضرب [+Ag] و[-Cl] أكبر من ksp. اما إذا كان الحاصل مساويًا لـ Ksp، فإن كل Ag^+ وCl^- يظل تركيزهن ثابت بحالة توازن في المحلول. يجب أن تتجاوز (تزداد) قيمة حاصل الذوبان قيمة Ksp لحدوث الترسيب.

Factors effecting solubility

1. Effect of temperature on solubility

Temperature has a significant impact on the solubility of substances in solvents, and its effects can vary depending on the nature of the solute and solvent involved. Here are the key effects of temperature on solubility:

1. **Increased Solubility of Solids**: For most solid solutes, solubility tends to increase with an increase in temperature. This is because higher temperatures provide more kinetic energy to the molecules, allowing them to overcome intermolecular forces and dissolve more readily. For example, sugar dissolves more easily in hot water than in cold water.

2. **Decreased Solubility of Gases**: In contrast to solids, the solubility of gases in liquids generally decreases with an increase in temperature. As temperature rises, gas molecules gain kinetic energy and are more likely to escape from the liquid phase into the gas phase. This is why carbonated beverages lose their fizz more quickly when warmed.

3. **Endothermic vs. Exothermic Dissolution**: The effect of temperature on solubility can also depend on whether the dissolution process is endothermic (absorbs heat) or exothermic (releases heat):
- **Endothermic Dissolution**: If the dissolution process absorbs heat, increasing the temperature will increase solubility. An example is ammonium nitrate, which dissolves endothermically.
- **Exothermic Dissolution**: If the dissolution process releases heat, increasing the temperature may decrease solubility. An example is calcium sulfate, which dissolves exothermically.

4. **Equilibrium Considerations**: According to Le Chatelier's principle, if a system at equilibrium is subjected to a change in temperature, the equilibrium will shift to counteract that change. For endothermic dissolutions, increasing temperature shifts the equilibrium to favor more solute dissolving, while for exothermic dissolutions, it shifts to favor the formation of solid.

العوامل المؤثرة على الذوبانية

1-- تأثيردرجة الحرارة على الذوبانية

تؤثر درجة الحرارة بشكل كبير على قابلية ذوبان المواد في المذيبات، ويمكن أن تختلف تأثيراتها اعتمادًا على طبيعة المذاب والمذيب المعنيين. فيما يلي التأثيرات الرئيسية لدرجة الحرارة على القابلية للذوبان

1. **زيادة قابلية ذوبان المواد الصلبة:** بالنسبة لمعظم المواد الصلبة المذابة، تميل القابلية للذوبان إلى الزيادة مع زيادة درجة الحرارة. وذلك لأن درجات

الحرارة المرتفعة توفر المزيد من الطاقة الحركية للجزيئات، مما يسمح لها بالتغلب على القوى بين الجزيئات والذوبان بسهولة أكبر. على سبيل المثال، يذوب السكر بسهولة أكبر في الماء الساخن مقارنة بالماء البارد.

2. **انخفاض قابلية ذوبان الغازات:** على عكس المواد الصلبة، تقل قابلية ذوبان الغازات في السوائل عمومًا مع زيادة درجة الحرارة. مع ارتفاع درجة الحرارة، تكتسب جزيئات الغاز طاقة حركية وتكون أكثر عرضة للهروب من الطور السائل إلى الطور الغازي. وهذا هو السبب في أن المشروبات الغازية تفقد فورانها بسرعة أكبر عند تسخينها.

3. **الذوبان الماص للحرارة مقابل الطارد للحرارة:** يمكن أن يعتمد تأثير درجة الحرارة على الذوبان أيضًا على ما إذا كانت عملية الذوبان ماصة للحرارة (تمتص الحرارة) أو طاردة للحرارة (تطلق الحرارة):

- **الذوبان الماص للحرارة:** إذا كانت عملية الذوبان تمتص الحرارة، فإن زيادة درجة الحرارة ستزيد من الذوبان. ومن الأمثلة على ذلك نترات الأمونيوم، التي تذوب ماصة للحرارة.
- **الذوبان الطارد للحرارة:** إذا أطلقت عملية الذوبان حرارة، فإن زيادة درجة الحرارة قد تقلل من الذوبان. ومن الأمثلة على ذلك كبريتات الكالسيوم، التي تذوب طاردة للحرارة.

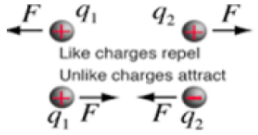
4. **اعتبارات التوازن:** وفقًا لمبدأ لوشاتيليه، إذا تعرض نظام في حالة توازن لتغير في درجة الحرارة، فإن التوازن سيتحول لمقاومة هذا التغيير. بالنسبة للذوبان الماص للحرارة، فإن زيادة درجة الحرارة تحول التوازن لصالح إذابة المزيد من المواد المذابة، بينما بالنسبة للذوبان الطارد للحرارة، فإنه يتحول لصالح تكوين المواد الصلبة.

2. Effect of solute's nature on solubility

When ionic charge increases, the attraction between ions increases, and this leads to decrease the solubility.

Small ions are less soluble than large ions, as the bond between small ions is stronger that the bond between large ions with the same charge (see coulomb's law below).

The higher the charges on the ions, the stronger their electrostatic attraction for each other, and the harder it is for the solvent (i.e., water) to pull them apart. For example, if the calcium carbonate in marble were to dissolve too easily, think of how many buildings and statues would dissolve in the rain.

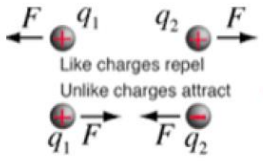


$$F = \frac{kq_1q_2}{r^2} = \frac{q_1q_2}{4\pi\varepsilon_0 r^2}$$

2-- تأثير طبيعة المذاب على الذوبان

عندما تزداد الشحنة الأيونية، تزداد قوة الجذب بين الأيونات، وهذا يؤدي إلى انخفاض الذوبان.

الأيونات الصغيرة أقل قابلية للذوبان من الأيونات الكبيرة، حيث أن الرابطة بين الأيونات الصغيرة أقوى من الرابطة بين الأيونات الكبيرة التي تحمل نفس الشحنة (انظر قانون كولومب أدناه).



$$F = \frac{kq_1q_2}{r^2} = \frac{q_1q_2}{4\pi\varepsilon_0 r^2}$$

كلما زادت الشحنات على الأيونات، زادت قوة الجذب الكهروستاتيكي بينها، وأصبح من الصعب على المذيب (أي الماء) فصلها عن بعضها البعض. على سبيل المثال، إذا كانت كربونات الكالسيوم الموجودة في الرخام تذوب بسهولة كبيرة، فتخيل عدد المباني والتماثيل التي ستذوب في المطر.

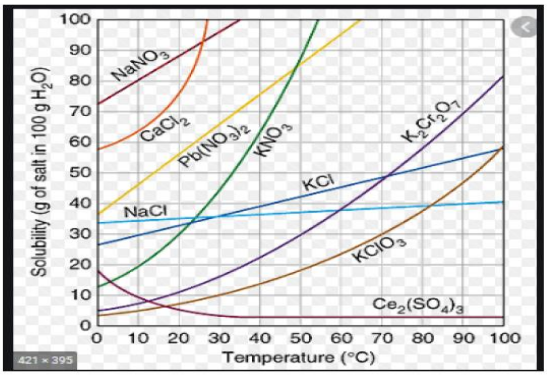
Example 11

Based on the diagram, answer the following questions:

⇨ Which substance is least soluble at 0°C? $KClO_3$

⇨Which substance is the most soluble at 0°C? $NaNO_3$

⇨What is the solubility of $K_2Cr_2O_7$ at 30°C? 15gm



3. Effect of solvent's nature on solubility

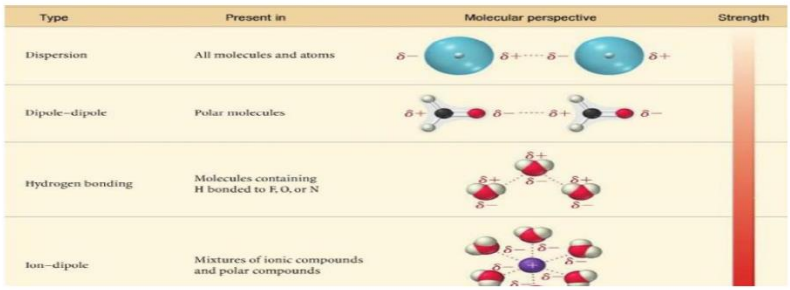
"Like dissolves like"

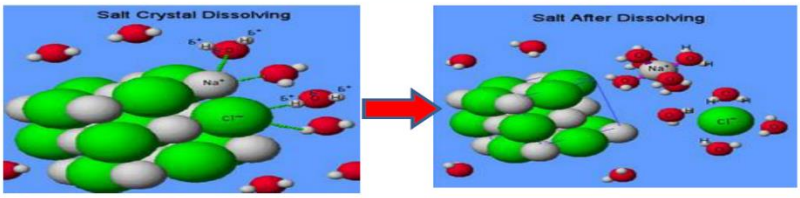
⇨Substances that exhibit similar types of intermolecular force dissolve in each other.

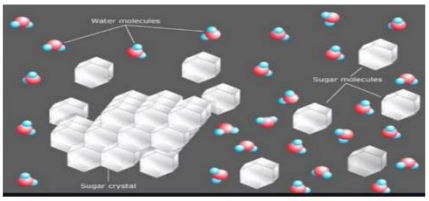
⇨Polar molecules and ionic compounds (like salt) will be more soluble in polar solvents (like water).

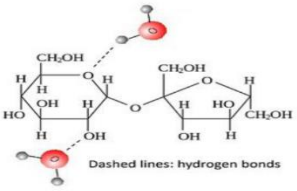
⇨Nonpolar molecules (like oil) will be more soluble in nonpolar solvents (like hexane).

If you introduce a solute into a solvent where it is not compatible, it may not dissolve effectively.









Sucrose dissolved in water

3-- تأثير طبيعة المذيبات على الذوبان (الشبيه يذيب الشبيه)

--- المواد التي تظهر أنواعًا مماثلة من القوة بين الجزيئات تذوب في بعضها البعض.

--- الجزيئات القطبية والمركبات الأيونية (مثل الملح) ستكون أكثر قابلية للذوبان في المذيبات القطبية (مثل الماء).

--- الجزيئات غير القطبية (مثل الزيت) ستكون أكثر قابلية للذوبان في المذيبات غير القطبية (مثل الهكسان).

إذا قمت بإدخال مادة مذابة في مذيب غير متوافق، فقد لا تذوب بشكل فعال.

---- الصور اعلاه توضح حالات من الاذابة المختلفة .

4. Effect of common ion on solubility

The common ion effect refers to the decrease in solubility of an ionic compound when a common ion is added to the solution. This happens due to Le Chatelier's principle, which states that a system at equilibrium will shift to counteract changes. For example, consider the solubility of silver chloride (AgCl) in water. Without any common ions, AgCl has a certain solubility. If you add sodium chloride (NaCl), which provides a common ion (Cl^-), the equilibrium of AgCl dissociation shifts left, resulting in less AgCl dissolving in the solution. So, if the solubility of AgCl is 0.001 mol/L in pure water, adding NaCl could reduce its solubility to 0.0005 mol/L, effectively demonstrating the common ion effect.

4--- تأثير الأيون المشترك على الذوبان

يشير تأثير الأيون المشترك إلى انخفاض قابلية ذوبان مركب أيوني عند إضافة أيون مشترك إلى المحلول. يحدث هذا بسبب مبدأ لوشاتيليه، الذي ينص على أن النظام في حالة التوازن سوف يتحول لمواجهة التغييرات. على سبيل المثال، ضع في اعتبارك قابلية ذوبان كلوريد الفضة (AgCl) في الماء. بدون أي أيونات مشتركة، يتمتع AgCl بذوبان معين. إذا أضفت كلوريد الصوديوم (NaCl)، الذي يوفر أيونًا مشتركًا (Cl^-)، فإن توازن تفكك AgCl يتحول إلى اليسار، مما يؤدي إلى ذوبان أقل لـ AgCl في المحلول. لذا، إذا كانت قابلية ذوبان(AgCl 0.001 M (moL/L في الماء النقي، فإن إضافة NaCl يمكن أن تقلل من قابلية ذوبانه إلى 0.0005 M (mol/L) ، مما يوضح بشكل فعال تأثير الأيون المشترك.

Example 12

The Ksp for $BaSO_4$ is $1*10^{-10}$, calculate the solubility of barium sulphate $BaSO_4$ in a D.W and 0.002M $BaCl_2$.

In D.W

$$BaSO_4 \leftrightarrow Ba^{2+} + SO_4^{2-}$$

$$K_{sp} = [Ba^{2+}]\,[SO_4^{2-}]$$

$$1 * 10^{-10} = [x][x] = x^2$$

$$x = [Ba^{2+}] = [SO_4^{2-}] = \sqrt[2]{1 * 10^{-10}} = 1 * 10^{-5}\ \frac{mol}{L}$$

In 0.002M $BaCl_2$

$$BaSO_4 \leftrightarrow Ba^{2+} + SO_4^{2-}$$

I	0.002	0
C	+x	+x
E	0.002+x	x

Use the concentration of the common ion as the initial concentration

you can only ignore **X** when it is being added or subtracted

$$K_{sp} = [Ba^{2+}]\,[SO_4^{2-}]$$

$$1 * 10^{-10} = [0.002 + x][x]$$

$$1 * 10^{-10} = 0.002x$$

$$x = \frac{1 * 10^{-10}}{0.002} = 5 * 10^{-8}\ mol/L$$

Note that the solubility of $BaSO_4$ has been decreased by 200 times due to the affect of common ion Ba^{2+}

5. Effect of pH on solubility

pH can influence solubility by means of:

Acid-Base Reactions: For solutes that are weak acids or weak bases, pH can significantly impact solubility.

Weak Acids: The solubility of weak acids typically increases in a more basic (high pH) environment. This is because the weak acid (HA) dissociates into its conjugate base (A^-) and hydrogen ions (H^+). In a basic solution, the concentration of H^+ is lower, so the equilibrium shifts to produce more of the conjugate base, which enhances the solubility of the weak acid.

Weak Bases: Conversely, the solubility of weak bases generally increases in a more acidic (low pH) environment. Weak bases (B) accept protons to form their conjugate acids (BH^+). In an acidic solution, there are more H^+ ions available, which shifts the equilibrium to form more of the conjugate acid and increases the solubility of the weak base.

Salt Solubility: For salts formed from a strong acid and a strong base (like NaCl), pH usually doesn't have a significant effect on solubility because both the acid and base completely dissociate in water. However, for salts formed from a weak acid and a strong base (or vice versa), pH can impact solubility:

Salts of Weak Acids: Salts formed from weak acids and strong bases (like sodium acetate) can become more soluble in acidic solutions because the added H^+ ions shift the equilibrium to dissolve more of the salt to counteract the increase in H^+.

Salts of Weak Bases: Salts formed from weak bases and strong acids (like ammonium chloride) can become more soluble in basic solutions because the added OH^- ions react with the H^+ ions, reducing the concentration of H^+ and shifting the equilibrium to dissolve more of the salt.

Overall :

Increased pH (more basic): Generally increases the solubility of weak acids and decreases the solubility of weak bases.

Decreased pH (more acidic): Generally increases the solubility of weak bases and decreases the solubility of weak acids.

5. تأثير الرقم الهيدروجيني على الذوبان

يمكن أن يؤثر الرقم الهيدروجيني على الذوبان من خلال:

تفاعلات الحمض والقاعدة: بالنسبة للمواد المذابة التي هي أحماض ضعيفة أو قواعد ضعيفة، يمكن أن يؤثر الرقم الهيدروجيني بشكل كبير على الذوبان.

الأحماض الضعيفة: تزداد قابلية ذوبان الأحماض الضعيفة عادةً في بيئة أكثر قاعدية (درجة حموضة عالية). وذلك لأن الحمض الضعيف (HA) يتفكك إلى قاعدته المترافقة (A^-) وأيونات الهيدروجين (H^+). في المحلول القاعدي، يكون تركيز H^+ أقل، وبالتالي يتحول التوازن لإنتاج المزيد من القاعدة المترافقة، مما يعزز قابلية ذوبان الحمض الضعيف.

القواعد الضعيفة: وعلى العكس من ذلك، تزداد قابلية ذوبان القواعد الضعيفة عمومًا في بيئة أكثر حمضية (درجة حموضة منخفضة). تقبل القواعد الضعيفة (B) البروتونات لتكوين أحماضها المترافقة (BH^+). في المحلول الحمضي، يتوفر المزيد من أيونات H^+، مما يغير التوازن لتكوين المزيد من الحمض المترافق ويزيد من قابلية ذوبان القاعدة الضعيفة.

قابلية ذوبان الملح: بالنسبة للأملاح المتكونة من حمض قوي وقاعدة قوية (مثل كلوريد الصوديوم)، لا يكون للرقم الهيدروجيني عادةً تأثير كبير على القابلية للذوبان لأن الحمض والقاعدة يتفككان تمامًا في الماء. ومع ذلك، بالنسبة للأملاح المتكونة من حمض ضعيف وقاعدة قوية (أو العكس)، يمكن أن يؤثر الرقم الهيدروجيني على القابلية للذوبان:

أملاح الأحماض الضعيفة: يمكن أن تصبح الأملاح المتكونة من أحماض ضعيفة وقواعد قوية (مثل أسيتات الصوديوم) أكثر قابلية للذوبان في المحاليل الحمضية لأن أيونات H^+ المضافة تغير التوازن لإذابة المزيد من الملح لمواجهة الزيادة في H^+.

أملاح القواعد الضعيفة: يمكن أن تصبح الأملاح المتكونة من قواعد ضعيفة وأحماض قوية (مثل كلوريد الأمونيوم) أكثر قابلية للذوبان في المحاليل القاعدية لأن أيونات OH^- المضافة تتفاعل مع أيونات H^+، مما يقلل من تركيز H^+ ويغير التوازن ليذيب المزيد من الملح.

بشكل عام:

زيادة الرقم الهيدروجيني (أكثر قاعدية): يزيد بشكل عام من قابلية ذوبان الأحماض الضعيفة ويقلل من قابلية ذوبان القواعد الضعيفة.

انخفاض الرقم الهيدروجيني (أكثر حمضية): يزيد بشكل عام من قابلية ذوبان القواعد الضعيفة ويقلل من قابلية ذوبان الأحماض الضعيفة.

pH effect on solubility (illustration)

- Occurs when one of the ions in the salt is an acid or base $Mg(OH)_2 \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2OH^-$
- Occurs when the salt is a conjugated base of a weak acid (BaC_2O_4, $CaCO_3$, ...)

➡ If the anion (A-) of the salt/precipitate is that of a weak acid, the salt/precipitate will dissolve more when in a strong acid (H+ ions will form HA with A^-)

➡ However, if the anion of the precipitate is that of a strong acid, adding a strong acid will have no effect on the precipitate dissolving more.

The stronger the acid, the weaker the conjugate base

A conjugate base of a strong acid (**weak base**) (e.g. Cl^-)	⇒ **no effect**
A conjugate base of a weak acid (**strong base**) (e.g. S^{2-})	⇒ **S ↑**

e.g. How would the addition of HCl affect the solubility of $PbCl_2$? *No effect*

e.g. Predict the effect on solubility of adding a strong acid? *Increase ($CaCO_3$ & $Ca(OH)_2$), no effect on AgCl*

$$CaCO_{3(s)} \rightleftharpoons Ca^{2+}_{(aq)} + CO_3^{2-}{}_{(aq)}$$
$$AgCl_{(s)} \rightleftharpoons Ag^{+}_{(aq)} + Cl^{-}_{(aq)}$$
$$Ca(OH)_{2(s)} \rightleftharpoons Ca^{2+}_{(aq)} + 2OH^{-}_{(aq)}$$

تأثير الرقم الهيدروجيني على الذوبان (توضيح)

--يحدث تأثير عندما يكون أحد الأيونات في الملح حمضًا أو قاعدة $Mg(OH)_2 \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2OH^-$

-- يحدث تأثير عندما يكون الملح قاعدة مترافقة لحمض ضعيف $(BaC_2O_4, CaCO_3, \ldots)$

--إذا كان الأنيون (A-) للملح/الراسب هو حمض ضعيف، فإن الملح/الراسب سوف يذوب أكثر عندما يكون في حمض قوي (ستتحد أيونات H^+ مع A^- لتكوين HA)

---**ومع ذلك**، إذا كان أنيون الراسب هو حمض قوي، فإن إضافة حمض قوي لن يكون لها تأثير على ذوبان الراسب أكثر.

كلما كان الحمض أقوى، كانت القاعدة المترافقة أضعف

A conjugate base of a strong acid (**weak base**) (e.g. Cl^-)	⇨ **no effect**
A conjugate base of a weak acid (**strong base**) (e.g. S^{2-})	⇨ **S** ↑

e.g. How would the addition of HCl affect the solubility of $PbCl_2$? *No effect*
e.g. Predict the effect on solubility of adding a strong acid? *Increase ($CaCO_3$ & $Ca(OH)_2$), no effect on AgCl*

على سبيل المثال، كيف تؤثر إضافة حمض الهيدروكلوريك على قابلية ذوبان كلوريد الرصاص $(PbCl_2)$؟ لا يوجد تأثير

على سبيل المثال، توقع تأثير إضافة حمض قوي على قابلية ذوبان $(CaCO_3$ & $Ca(OH)_2)$؟ الجواب زيادة بالاذابة , بينما لا يوجد تأثير على ذوبانية AgCl.

$$CaCO_{3(s)} \rightleftharpoons Ca^{2+}_{(aq)} + CO_3^{2-}{}_{(aq)}$$
$$AgCl_{(s)} \rightleftharpoons Ag^{+}_{(aq)} + Cl^{-}_{(aq)}$$
$$Ca(OH)_{2(s)} \rightleftharpoons Ca^{2+}_{(aq)} + 2OH^{-}_{(aq)}$$

Example 13
The Ksp value of $Mg(OH)_2$ is 8.9×10^{-12}, what is the pH of a saturated solution of $Mg(OH)_2$?

$$Mg(OH)_2 \leftrightarrow Mg^{2+} + 2OH^-$$

I	0	0
C	+x	+2x
E	x	2x

$$K_{sp} = [Mg^{2+}]\,[OH^-]$$
$$8.9 * 10^{-12} = [x][2x]^2 = 4x^3$$
$$x = 1.305 * 10^{-4}\ \frac{mol}{L}$$
$$[OH] = 2x = 2 * 1.305 * 10^{-4} = 2.61 * 10^{-4}$$
$$pH = 14 - pOH = 14 - 3.583 = 10.4$$

Example 14
What pH is required to just precipitate iron (III) hydroxide from a 0.10M FeCl3 solution?

$$Fe(OH)_3 \rightleftharpoons Fe^{3+} + 3OH^-$$
$$[Fe^{3+}][OH^-]^3 = 4 \times 10^{-38}$$
$$(0.1)[OH^-]^3 = 4 \times 10^{-38}$$
$$[OH^-] = \sqrt[3]{\frac{4 \times 10^{-38}}{0.1}} = 7 \times 10^{-13}\ M$$
$$pOH = -\log 7 \times 10^{-13} = 12.2$$
$$pH = 14.0 - 12.2 = 1.8$$

$Fe(OH)_3$ actually precipitates in acid solution due to the small K_{sp}.
Note: that precipitation generally will not begin exactly at the calculated pH, as supersaturation is needed.

Applications of pH effect on solubility

Limestone cave in Nerja, Málaga, Spain.

Limestone is mostly $CaCO_3$ (K_{sp} = 3.3x10^{-9}).

Ground water rich in CO_2 trickles over $CaCO_3$, causing it to dissolve. This gradually carves out a cave.

Water containing HCO_3^- and Ca^{2+} ions drips from the cave ceiling. The air has a lower P_{CO2} than the soil, causing CO_2 to come out of solution. A shift in equilibrium results in the precipitation of $CaCO_3$ to form stalagmites and stalactites.

If limestone ($CaCO_3$) deposit is near surface...sinkhole

Figure 62. Spectacular, sudden collapse of the land surface commonly accompanies the formation of a sinkhole, such as this one that formed at Winter Park, just north of Orlando, Fla., in 1981.

6. Effect of complex-ion formation on solubility

A complex ion forms from a metal ion and a ligand because of a Lewis acid–base interaction. The positively charged metal ion acts as a Lewis acid, and the ligand, with one or more lone pairs of electrons, acts as a Lewis base.

When a solute forms a complex ion with a ligand, the solubility of the original solute can increase. This is often because the complex ion is more stable in solution than the individual ions.

Consider a metal salt like silver chloride (AgCl), which is only sparingly soluble in water. When chloride ions (Cl^-) are present, they can form complex ions with silver ions (Ag^+) in the presence of a complexing agent (such as ammonia, NH_3).

The complex ion formed $[Ag(NH_3)_2]^+$ can increase the solubility of AgCl in the solution because the formation of the complex ion effectively reduces the concentration of free Ag^+ ions, shifting the dissolution equilibrium of AgCl to dissolve more of the solid.

Practically NH_3 dissolves only AgCl which has relatively large K_{sp} value because the value of K_f for $Ag(NH_3)^{2+}$ is small.

The larger the K_{sp} value of the salt and the value of K_f of the metal complex the more the effect of the complexing agent on dissolving the salt and vice versa.

تأثير تكوين الأيونات المعقد على الذوبان

يتكون الأيون المعقد من أيون معدني وربيطة بسبب تفاعل حمض-قاعدة لويس. يعمل الأيون المعدني المشحون إيجابيا كحمض لويس، ويعمل الربيطة، مع زوج أو أكثر من أزواج الإلكترونات المنفردة، كقاعدة لويس. عندما يشكل المذاب أيونًا معقدًا مع ربيطة، يمكن أن تزيد قابلية ذوبان المذاب الأصلي. غالبًا ما يكون هذا لأن الأيون المعقد أكثر استقرارًا في المحلول من الأيونات الفردية. فكر في ملح معدني مثل كلوريد الفضة (AgCl)، والذي يذوب في الماء بشكل ضئيل فقط. عندما تكون أيونات الكلوريد (Cl^-) موجودة، يمكنها تكوين أيونات معقدة مع أيونات الفضة (Ag^+) في وجود عامل تعقيد (مثل الأمونيا، NH_3). يمكن للأيون المعقد المتكون $[Ag(NH_3)_2]+$ أن يزيد من قابلية ذوبان AgCl في المحلول لأن تكوين الأيون المعقد يقلل بشكل فعال من تركيز أيونات Ag^+ الحرة، مما يحول توازن إذابة AgCl لإذابة المزيد من المادة الصلبة. عمليًا، يذيب NH_3 فقط AgCl الذي له قيمة Ksp كبيرة نسبيًا لأن قيمة Kf لـ $Ag(NH_3)_2+$ صغيرة. كلما زادت قيمة Ksp للملح وقيمة Kf للمركب المعدني، زاد تأثير عامل التعقيد على إذابة الملح والعكس صحيح.

Example 15

Calculate the molar solubility of AgCl (Ksp = 1.8 x10^{-10}) in pure water and in 3M NH_3?

$$AgCl_s \leftrightarrow Ag^+ + Cl^-$$

I	0	0
C	+x	+x
E	x	x

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

$$1.8 * 10^{-10} = [x][x] = x^2$$

$$x = \sqrt[2]{1.8 * 10^{-10}} = 1.3 * 10^{-5}\ \frac{mol}{L}$$

$$Ag^+ + 2NH_3 \leftrightarrow Ag(NH_3)_2^+ \qquad K_f = 1.6x10^7$$

$$AgCl_s \leftrightarrow Ag^+ + Cl^- \qquad K_{sp} = 1.8x10^{-10}$$

$$AgCl_s + 2NH_{3\,(aq)} \leftrightarrow Ag(NH_3)^+_{2(aq)} + Cl^-_{(aq)} \qquad K = K_{sp} * K_f = 2.9x10^{-3}$$

I	3.0	0	0
C	-2x	+x	+x
E	3.0-2x	x	x

$$k = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]^1[Cl^-]^1}{[NH_3]^2}$$

$$2.9x10^{-3} = \frac{[x]^1[x]^1}{[3.0-2x]^2}$$

$$x = 0.14\ M$$

Note that the solubility of AgCl has been increased due to the affect of complex-ion formation

The NH_3 ligand remove Ag^+ and shifts the equilibrium to the right, increasing the solubility of AgCl

مثال 15

احسب الذوبانية المولية لـ AgCl (Ksp = 1.8 × 10^{-10}) في الماء النقي وفي 3 مولاري من NH_3 ؟

$$AgCl_s \leftrightarrow Ag^+ + Cl^-$$

I	0	0
C	+x	+x
E	x	x

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

$$1.8 * 10^{-10} = [x][x] = x^2$$

$$x = \sqrt[2]{1.8 * 10^{-10}} = 1.3 * 10^{-5}\ \frac{mol}{L}$$

$$Ag^+ + 2NH_3 \leftrightarrow Ag(NH_3)_2^+ \qquad K_f = 1.6x10^7$$

$$AgCl_s \leftrightarrow Ag^+ + Cl^- \qquad K_{sp} = 1.8x10^{-10}$$

$$AgCl_s + 2NH_{3\,(aq)} \leftrightarrow Ag(NH_3)^+_{2(aq)} + Cl^-_{(aq)} \qquad K = K_{sp} * K_f = 2.9x10^{-3}$$

I	3.0	0	0
C	-2x	+x	+x
E	3.0-2x	x	x

$$k = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]^1[Cl^-]^1}{[NH_3]^2}$$

$$2.9x10^{-3} = \frac{[x]^1[x]^1}{[3.0-2x]^2}$$

$$x = 0.14\ M$$

ملاحظة أن ذوبان كلوريد الفضة قد ازداد بسبب تأثير تكوين أيونات معقدة.

يزيل ليكاند NH_3 أيون Ag^+ وينقل التوازن إلى اليمين، مما يزيد من ذوبانية كلوريد الفضة.