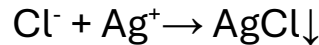
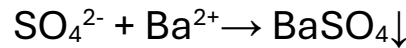


Precipitation Reactions and Titrations

يترسب ايون الكلوريد السالب Cl^- بوجود ايون الفضة الموجب Ag^+ ويتكون راسب ابيض هو كلوريد الفضة $\text{AgCl}\downarrow$ شحيح (قليل) الذوبان بالماء - (أي بمعنى راسب على شكل ملح لا يذوب عند إضافة الماء).



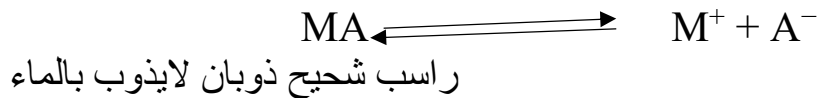
مثال اخر : يترسب ايون الكبريتات السالب SO_4^{2-} بوجود الباريوم الموجب Ba^{2+} ويتكون راسب ابيض هو كبريتات الباريوم الابيض $\text{BaSO}_4\downarrow$ شحيح (قليل) الذوبان بالماء - (أي بمعنى راسب على شكل ملح لا يذوب عند إضافة الماء).



العوامل المؤثرة على ذوبانية الراسب شحيح الذوبان

1- تأثير الحامض على ذوبانية الراسب شحيح الذوبان

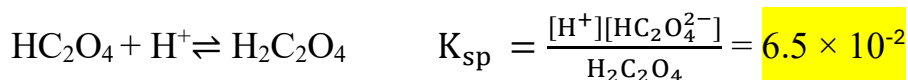
إضافة حامض يزيد ذوبانية الراسب لأن أيون (H^+) للحامض يتحد مع الأيون السالب (A^-) للراسب، وبالتالي تزداد ذوبانية الراسب:



س- ماهو تأثير الحامضية على ذوبانية الراسب او كزالات الكالسيوم؟

What is the Effect of Acidity on the Solubility of Calcium Oxalate (CaC_2O_4)?

ج- او كزالات الكالسيوم راسب شحيح الذوبان بالماء , لكن عند وجود الحامض مثل HCl يزداد ذوبانيته وكما في المعادلات التالية :

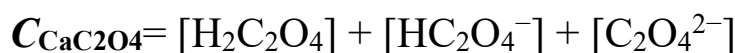


كلما زادت قيمة K_{sp} تزداد ذوبانية الملح او كزالات الكالسيوم ، أما في حالة "تأثير الحامض" فالذوبانية تزداد لأن الأيون الهيدروجيني (H^+) يستهلك أيونات الراسب السالبة لتكوين حامض ضعيف، مما يخل بالتوازن ويدفع الملح او كزالات الكالسيوم لمزيد من التفكك والذوبان لتعويض النقص. لذا، العلاقة بين الحامضية والذوبانية **solubility طردية** (كلما زادت الحامضية زاد الذوبان)

Summary: * \uparrow Acidity ($[H^+]$) \Rightarrow \uparrow Solubility (S).

• لهذا السبب أعلاه سوف يتواجد التركيز الكلي لاوكزالات الكالسيوم بالمحلول في عدة أشكال، وهي:

- أيونات الأكسالات ($C_2O_4^{2-}$)
- أيونات الهيدروجين أو كسالات ($HC_2O_4^-$)
- حمض الأكساليك ($H_2C_2O_4$)



واشتقاق القوانين نحصل على

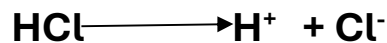
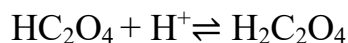
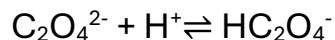
$$\frac{K_{sp}}{\alpha_2} = K'_{sp} = [Ca^{2+}]C_{CaC_2O_4} = S^2$$

جدول القوانين والمصطلحات مهم تأثير الحامض

α_2	fraction species of anion الجزء المولي للانيون السالب $\alpha_2 = \frac{K_{a1}K_{a2}}{[H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2}}$
K_{a1}, K_{a2}	ثوابت تفكك حمض الأكساليك ($H_2C_2O_4$).
$[H^+]$	تركيز أيون الهيدروجين، والذي يحدد حموضة المحلول
K_{sp}	ثابت حاصل الإذابة، وهو قيمة ثابتة عند درجة حرارة معينة وفي وسط متعادل. بعبارة أخرى، هو مقياس لمدى تحول الملح الصلب إلى أيونات مذابة في محلول مشبع. كلما زادت قيمة K_{sp} ، زادت ذوبانية المركب.
solubility (S)	الذوبانية بوجود حامض $\frac{K_{sp}}{\alpha_2} = K'_{sp} = [Ca^{2+}]C_{CaC_2O_4} = S^2$
K'_{sp}	K'_{sp} حاصل الإذابة الشرطي ، وهو قيمة تعتمد على الأس الهيدروجيني (pH) يتم استخدام حاصل الإذابة الشرطي لحساب ذوبانية الراسب عند وجود الحامض. conditional solubility product $\frac{K_{sp}}{\alpha_2} = K'_{sp} = [Ca^{2+}]C_{CaC_2O_4} = S^2$

Example 1 : Calculate the solubility of CaC_2O_4 in a solution containing 0.001M HCl? $K_{a_1} = 6.5 \times 10^{-2}$, $K_{a_2} = 6.1 \times 10^{-5}$, $K_{sp} = 2.6 \times 10^{-9}$

Solution:



0.001 0.001 0.001

$$\alpha_2 = \frac{K_{a_1} K_{a_2}}{\{\text{H}^+\}^2 + \{\text{H}^+\}K_{a_1} + K_{a_1} K_{a_2}}$$

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

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

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

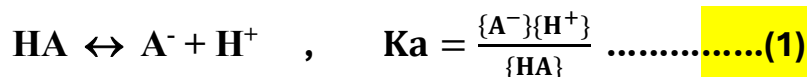
This compares with a calculated solubility in water of 5.1×10^{-5} M (a 400% increase in solubility).

Homework : Calculate the solubility of CaC_2O_4 in a solution containing 0.002M HCl? $K_{a_1} = 6.5 \times 10^{-2}$, $K_{a_2} = 6.1 \times 10^{-5}$, $K_{sp} = 2.6 \times 10^{-9}$

Homework : Calculate the solubility of CaC_2O_4 in a solution containing 0.0025M HCl? $K_{a_1} = 6.5 \times 10^{-2}$, $K_{a_2} = 6.1 \times 10^{-5}$, $K_{sp} = 2.6 \times 10^{-9}$

Q- What are the derived values of α_0 and α_1 for a monoprotic acid?

اشتقاق حامض احادي البروتون



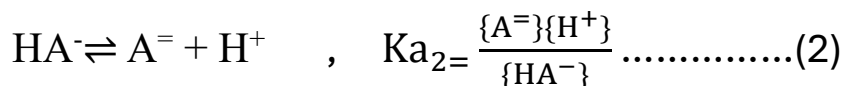
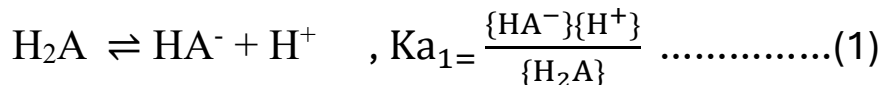
$$\{\text{HA}\}_T = \{\text{HA}\} + \{\text{A}^-\} ,$$

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

$$\alpha_1 = \frac{\{\text{A}^-\}}{\{\text{HA}\} + \{\text{A}^-\}} = \frac{K_a}{\{\text{H}^+\} + K_a}$$

Q- What are the derived values of α_0 , α_1 and α_2 for a dinoprotic acid?

اشتقاق حامض ثنائي البروتون



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

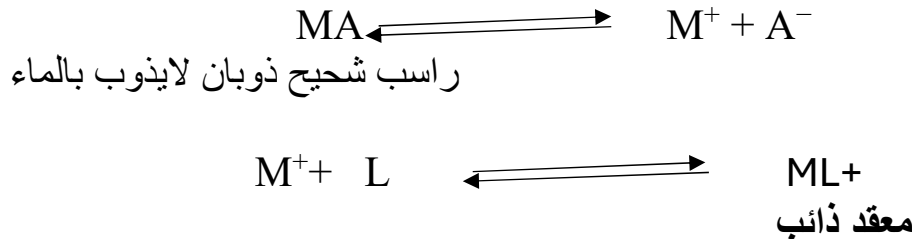
$$\alpha_0 = \frac{\{\text{H}^+\}^2}{\{\text{H}^+\}^2 + \{\text{H}^+\}K_{a1} + K_{a1}K_{a2}} ,$$

$$\alpha_1 = \frac{\{\text{H}^+\}K_{a1}}{\{\text{H}^+\}^2 + \{\text{H}^+\}K_{a1} + K_{a1}K_{a2}}$$

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

2- تأثير تكوين المعقدات على ذوبانية الراسب شحيح الذوبان

عند إضافة عوامل تعقيد (Complexing agents) تسمى الليكند (L=ligand) تقوم بالارتباط مع الايون الموجب M^+ في الراسب شحيح الذوبان وتساعد على زيادة ذوبان هذا الراسب وتكوين معقد ذائب



analytical concentration MT in equilibrium

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

= التركيز الكلي التحليلي في حالة التوازن MT

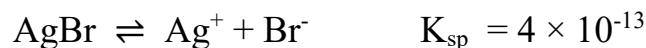
مثال: تأثير ذوبانية الراسب AgBr بوجود عامل تعقيد NH_3

Q- What is the Effect of AgBr precipitate solubility in the presence of the complexing agent NH_3 ?

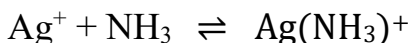
لدينا راسب شحيح ذوبان هو AgBr لكن بوجود عامل تعقيد NH_3 الامونيا يتكون ايون معقد ذائب على مرحلتين

تفاعلات التوازن: (Equilibria)

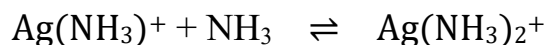
1. توازن التفكك: (Dissolution) : هو التفاعل الطبيعي لملاح شحيح الذوبان في الماء، حيث يعطي أيونات الفضة وأيونات البروميد



2. تفاعلات تكوين المعقدات: (Complex Formation) : المرحلة الأولى: يتفاعل أيون الفضة الحر مع جزيء أمونيا لتكوين معقد أحادي:



○ المرحلة الثانية: يتفاعل المعقد الأحادي مع جزيء أمونيا آخر لتكوين المعقد الثنائي المستقر:



ايون معقد ذائب

كيف تزداد الذوبانية ذوبانية الراسب AgBr بوجود عامل تعقيد NH₃؟

- استهلاك الأيون الموجب (Ag⁺): تعمل الأمونيا كعامل تعقيد (Ligand)؛ فهي تبحث عن أيونات الفضة (Ag⁺) الحرة في المحلول وترتبط بها بقوة لتكوين معقدات ذائبة.
- إزاحة التوازن: هذا الارتباط يقلل بشكل كبير من تركيز أيونات الفضة الحرة (Ag⁺) و يضطر راسب AgBr الصلب إلى التفكك وإذابة المزيد من جزيئاته.
- النتيجة النهائية: وجود الأمونيا NH₃ يجعل بروميد الفضة AgBr يذوب بكميات أكبر في الماء النقي

الخلاصة: كلما زاد تركيز الأمونيا، زاد تكوين المعقد Ag(NH₃)₂⁺، وبالتالي زادت ذوبانية AgBr

Summary: Effect of Complexation on AgBr Solubility

↑ Ammonia ([NH₃]) ⇒ ↑ Complex Formation ([Ag(NH₃)₂⁺]) ⇒ ↓ Free Silver Ions ([Ag⁺]) ⇒ ↑ Solubility of AgBr (S)

لهذا السبب أعلاه سوف يتواجد التركيز الكلي للفضة Ag_T بالمحلول في عدة أشكال، وهي:

$$-1 \quad [\text{Ag}^+]$$

$$-2 \quad [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]$$

$$-3 \quad [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$$

$$\text{AgBr} = [\text{Br}^-] = \text{Ag}_T$$

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

حيث Ag_T يمثل تركيزات جميع أنواع الفضة في حالة التوازن .

As before, we can substitute Ag_T β₀ for [Ag⁺] in the K_{sp} expression, where α_M is the fraction of silver species present as Ag⁺:

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

Then,

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

Example 2/ Calculate the molar **solubility** of silver bromide AgBr in a 0.10 M ammonia solution NH₃? $K_{f1} = 2.5 \times 10^3$, $K_{f2} = 1 \times 10^4$

Solution

$$\beta^{\circ} = \frac{1}{K_{f1}K_{f2}[NH_3]^2 + K_{f1}[NH_3] + 1}$$

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

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

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

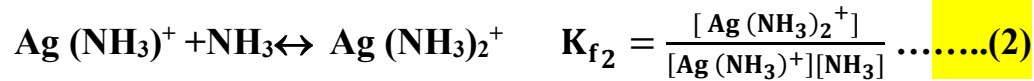
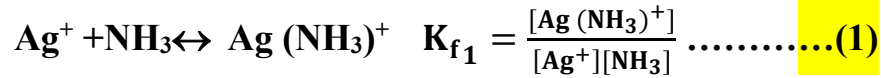
This compares with a solubility in water of 6×10^{-7} M (530 times more soluble).

Homework/ Calculate the molar solubility of silver bromide AgBr in a 0.2 M ammonia solution NH₃? $K_{f1} = 2.5 \times 10^3$, $K_{f2} = 1 \times 10^4$, $K_{sp} = 4 \times 10^{-13}$

جدول القوانين والمصطلحات مهم تأثير وجود عامل تعقيد

α_M	α_M is the fraction of silver species present as Ag^+ الجزء المولي للأيون الموجب مثل أيون الفضة
β_0	(β) تمثل الجزء المولي لأيونات الفضة الحرة (Ag^+) من التركيز الكلي للفضة في المحلول $\beta_0 = \frac{1}{K_{f1}K_{f2}[NH_3] + K_{f1}[NH_3] + 1}$
Kf1, Kf2	ثوابت تكوين المعقد
[NH3]	تركيز الامونيا
Ksp	ثابت حاصل الإذابة، وهو قيمة ثابتة عند درجة حرارة معينة وفي وسط متعادل. بعبارة أخرى، هو مقياس لمدى تحول الملح الصلب إلى أيونات مذابة في محلول مشبع. كلما زادت قيمة K_{sp} ، زادت ذوبانية المركب.
solubility (S)	الذوبانية بوجود عامل تعقيد $\frac{K_{sp}}{\beta_0} = K'_{sp} = C_{Ag}[Br^-] = s^2$
K'_{sp}	K'_{sp} حاصل الإذابة الشرطي، وهو قيمة تعتمد على وجود عامل التعقيد الامونيا مثلا يتم استخدام حاصل الإذابة الشرطي لحساب ذوبانية الراسب عند وجود عامل تعقيد. conditional solubility product $\frac{K_{sp}}{\beta_0} = K'_{sp} = C_{Ag}[Br^-] = s^2$

Q- What are the derived values of β_0 , β_1 and β_2 for AgBr?



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

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

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

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