

# كيمياء تحليلية (Analytical Chemistry II)

. طرق التحليل الوزني (Gravimetric Analysis)

. طرق التحليل الكهربى (Electroanalytical Methods)

## References:

1. Analytical Chemistry, Gary D. Christian, John Wiley & Sons
2. Fundamental Of Analytical Chemistry, Skoog, THOMSON – BROOKS/COLE

# : التحليل الكمي الوزني Gravimetric Analysis

## التحليل الكمي الوزني

- هي إحدى طرق التحليل الكمي التي تعتمد على قياس كتلة المادة المراد تقديرها أو أحد مركباته المستقرة.
- الميزان هو أداة القياس.
- تعتبر من طرق التحليل العينية Macro-analysis
- لا تحتاج إلى محاليل قياسية من أجل حساب كمية المادة المجهولة

## هناك نوعان من طرق التحليل الوزني

- طريقة التبخير Volatilization Methods

يتم فصل المكون المراد تقديره عن باقي مكونات العينة عن طريق تحويله إلى غاز معروف التركيب. ومن خلال وزن الغاز المتصاعد يتم معرفة تركيز المكون المراد تقديره.

- طريقة الترسيب Precipitation Methods

يتم فيها فصل المكون المراد تقديره من محلول العينة على صورة مركب ضعيف الذوبان ( Precipitate ) ومن ثم يتم تحويله إلى مركب مستقر ومعروف التركيب ثم يوزن.

## خطوات التحليل الوزني بالترسيب

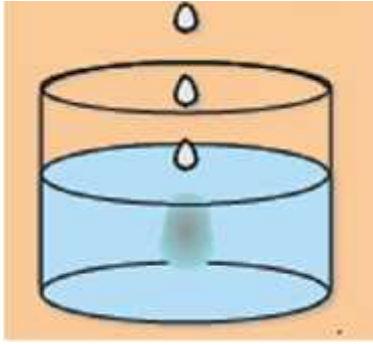
- إذابة العينة
- تجهيز محلول العينة
- الترسيب Precipitation
- التهضيم Digestion
- الترشيح Filtration
- Washing
- التجفيف أو الحرق Drying or Ignition
- Weighing
- Calculation

## . إذابة العينة .

يجب إذابة العينة لأن الترسيب يتم من المحاليل.  
المذيب المستخدم يذيب كامل العينة بسرعة وسهولة

## . تجهيز محلول العينة .

- أهم المتغيرات:
- تركيز المكون المراد تقديره –
- قيمة pH



## الترسيب Precipitation .

هو العملية التي يتكون من خلالها عن طريق إضافة مادة مرسبة (كاشف الترسيب Precipitating Agent) مادة صلبة ضعيفة الذوبان داخل المحلول.

### Precipitate

تكون الراسب يتم من خلال تفاعل الترسيب



الأيون المراد تقديره:  $\text{Cl}^-$  كاشف الترسيب:  $\text{AgNO}_3$

- أن تكون ضعيفة الذوبان ( $K_{sp} 10^{-8}$ )
- سهولة الترشيح وخالية من الشوائب
- لا تتأثر بالظروف الجوية المحيطة
- أن تكون مركب كيميائي ذو صيغة معروفة
- يحتوي على نسبة بسيطة من الأيون المراد تقديره



# خواص كاشف الترسيب ( ) Precipitating Agent (Precipitant)

- يتفاعل بشكل إنتقائي مع المكون المراد تقديره
- (Selective Reagent): يتفاعل مع عدد محدد من مكونات العينة
- (Specific Reagent): يتفاعل مع مكون واحد من مكونات العينة
- أن يكون سهل التطاير

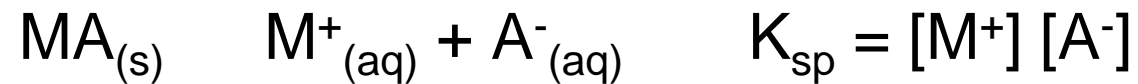
## متى يحدث الترسيب

:(Saturated Solution)

هو المحلول الذي يحصل فيه حالة إتران بين أيونات الراسب الذائبة في المحلول و الراسب غير

حاصل ضرب تركيز الأيونات في هذه الحالة يساوي مقدار ثابت ( ).

ثابت الإتران لهذه العملية يسمى حاصل الإذابة (Solubility Product) ويعطى الرمز  $K_{sp}$ :

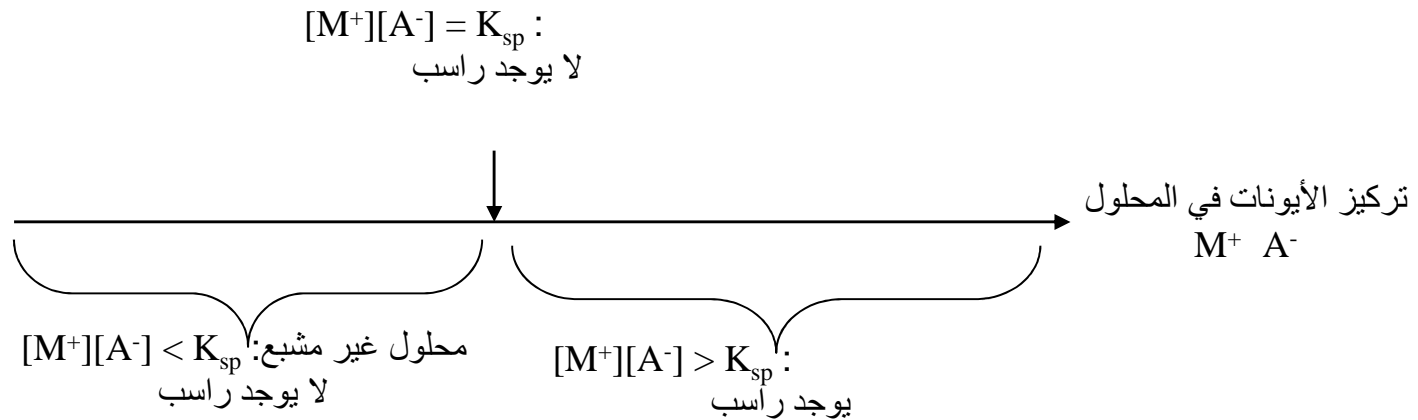


## :(Supersaturated Solution)

هو المحلول الذي يكون فيه حاصل ضرب تركيز الأيونات في المحلول أكبر من قيمة حاصل الإذابة

$$K_{sp} < [M^+] [A^-]$$

يحصل الترسيب في هذه الحالة.



:

. المركبات الأيونية تتشابه في كونها تتأين بالكامل عند ذوبانها، ولكن تختلف في مقدار ذوبانيتها.

الذوبانية (Solubility): هي أقصى كمية من المذاب يمكن أن تذوب في كمية معينة من المذيب عند درجة حرارة معينة. وهي تمثل كمية المذاب في المحلول المشبع.

. المركبات غير الذائبة (Insoluble) تمتلك ذوبانية منخفضة (يطلق عليها مركبات ضعيفة الذوبان

(Slightly Soluble) فهي تمتلك ذوبانية عالية. (Soluble)

مركبات ضعيفة الذوبان مثل:  $AgCl$ ,  $CaC_2O_4$ ,  $Al(OH)_3$ , .....

مركبات ذات ذوبانية عالية مثل:  $NaCl$ ,  $KNO_3$ ,  $NaOH$ , .....

. حاصل الإذابة هو قيمة ثابتة خاصة بالمركبات ضعيفة الذوبان. أي أن المركبات ذات الذوبانية العالية لا يحسب لها هذا الثابت.

## أمثلة على حساب الذوبانية

- 1) What is the concentration of  $\text{Ag}^+$  and  $\text{CrO}_4^{2-}$  in a saturated solution of  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  ( $K_{\text{sp}} = 1.1 \times 10^{-12}$ )
- 2) How many grams of  $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$  (487 g/mol) can be dissolved in 500 mL of water? ( $K_{\text{sp}} = 1.57 \times 10^{-9}$ )
- 3) At what pH will  $\text{Al}(\text{OH})_3$  begin to precipitate from 0.10 M  $\text{AlCl}_3$ ?  $K_{\text{sp}} = 2 \times 10^{-32}$
- 4) What must be the concentration of  $\text{PO}_4^{3-}$  to just start precipitation of  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  in a 0.10 M  $\text{AgNO}_3$  Solution?  $K_{\text{sp}} = 1.3 \times 10^{-20}$
- 5) The solubility product of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  is  $1 \times 10^{-97}$  and that of  $\text{HgS}$  is  $4 \times 10^{-53}$   
Which is the least soluble?

# ميكانيكية الترسيب وحجم حبيبات الراسب Mechanism of Precipitation and Particles Size

يحدث الترسيب بطريقتين:

. تكون الأنوية (Nucleation):

تجمع عدد معين من أيونات المركب لتكون نواة

.

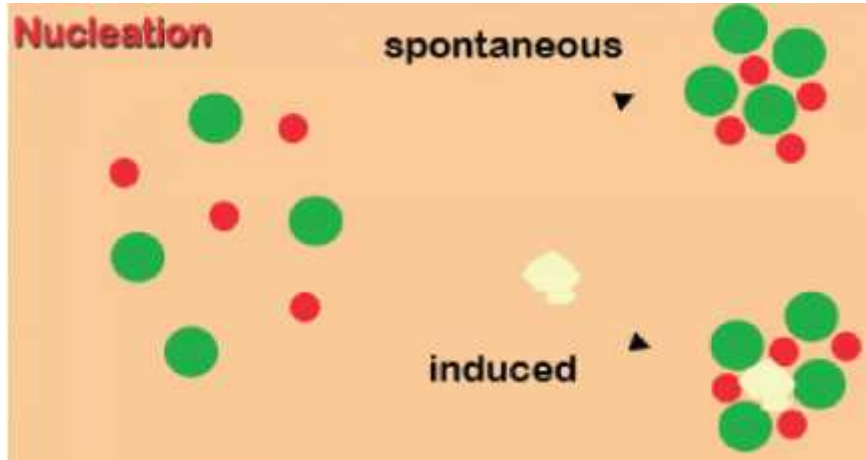
كلما زاد تركيز الأيونات في المحلول كلما زاد

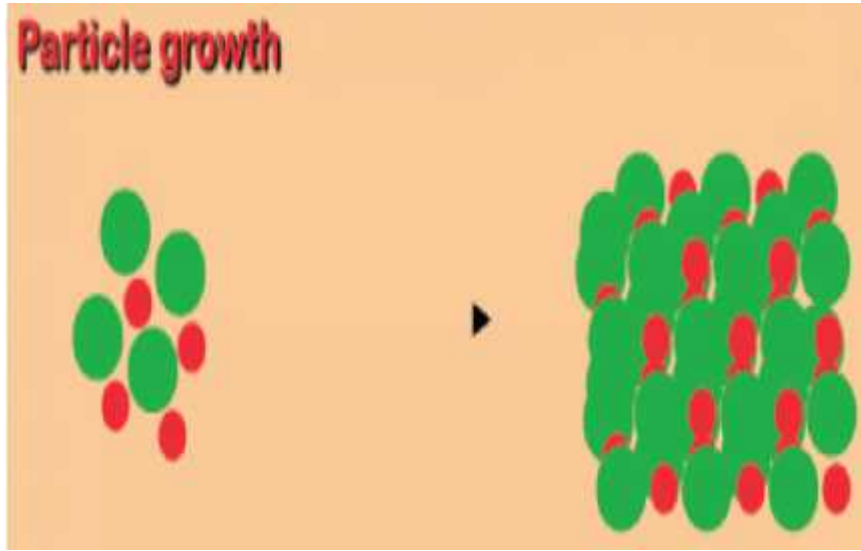
معدل تكون الأنوية.

إذا كانت هذه العملية هي السائدة فهذا يؤدي إلى

راسب حجم حبيباته دقيق له القدرة على

إمتزاز الشوائب ويصعب ترشيحه





. نمو الحبيبات (Particle Growth):

تجمع الأنوية المتكونة في البداية لتكون بلورات ذات حجم مرئي وشكل هندسي.

كلما زاد تركيز الأيونات في المحلول زاد معدل نمو الحبيبات.

إذا كانت هذه العملية هي السائدة فهذا يؤدي إلى

راسب ذو حجم حبيبات كبير نقي نسبيا )

للشوائب ضعيف) يسهل ترشيحه

## كيف يمكن التحكم في حجم حبيبات الراسب

حجم حبيبات الراسب يعتمد على: ذوبانية الراسب، تركيز المتفاعلات في المحلول، درجة الحرارة، معدل خلط المتفاعلات، كذلك يعتمد على نوع الراسب.

**وجد فون فايمارن (von Weimarn) :**

حجم حبيبات الراسب يتناسب عكسيا مع فوق التشبع النسبي

$$\frac{Q-S}{S} =$$

حيث: Q: تركيز الأيونات قبل بداية الترسيب، S: الذوبانية

يجب أن يبقى فوق التشبع النسبي منخفضا خلال عملية الترسيب للحصول على راسب حجم حبيباته كبير.



## كيف يمكن عمليا تقليل فوق التشبع النسبي

- . الترسيب من المحلول المخفف
  - . إضافة كاشف الترسيب ببطء مع التحريك
  - . الترسيب من المحلول الساخن
  - . الترسيب عند pH أقل مايمكن (بحيث لا تؤثر على الترسيب الكمي للمادة)
- هناك العديد من الرواسب لا تتكون في صورة بلورية تحت هذه الظروف (رواسب غروية Colloidal Precipitates) لأنها تمتلك ذوبانية منخفضة جدا (  $\text{Al(OH)}_3$  ).
- عملية التهضيم تساعد أيضا في تحسين خواص الراسب (الحديث عنها لاحقا)

# (Types of Precipitates)

## . رواسب بلورية (Crystalline Precipitates)

حجم حبيباته كبير نسبيا ( )؛ مما يسهل ترشيحه ويقلل نسبة تلوثه، يميل إلى الترسب ( ).  
يمكن تحسين حجم حبيبات الراسب عن طريق التحكم في فوق التشبع النسبي خلال عملية الترسيب.  
تهضيم الراسب (بدون تحريك) يحسن أيضا من خواصه.

## . رواسب غروية (Colloidal Precipitates)

ذات حجم صغير نسبيا (دقيق)؛ مما يصعب عملية ترشيحها، لا تميل إلى الترسب لأن حبيبات الراسب  
تكون مشحونة بشحنات متشابهة (تنافر كهربى بين الحبيبات). يجب غسلها بمحلول  
إلكتروليتي.

## شحنة الرواسب الغروية

مساحة السطح النوعية (Specific Surface Area)

النسبة بين مساحة السطح إلى الكتلة ( / ).

كلما قل حجم حبيبات الراسب كلما زادت مساحة سطحه النوعية.

زيادة مساحة السطح النوعية يزيد من قدرة حبيبات الراسب على الإمتزاز (Adsorption). لهذا

السبب قابلية الرواسب الغروية للتلوث أكبر من الرواسب البلورية.

تميل حبيبات الراسب الغروي إلى إمتزاز أحد أيوناتها الموجودة في المحلول بكمية وافرة –

طبقة من الأيونات الملاصقة لسطح الراسب تسمى: طبقة الإمتزاز الأولية ( Primary

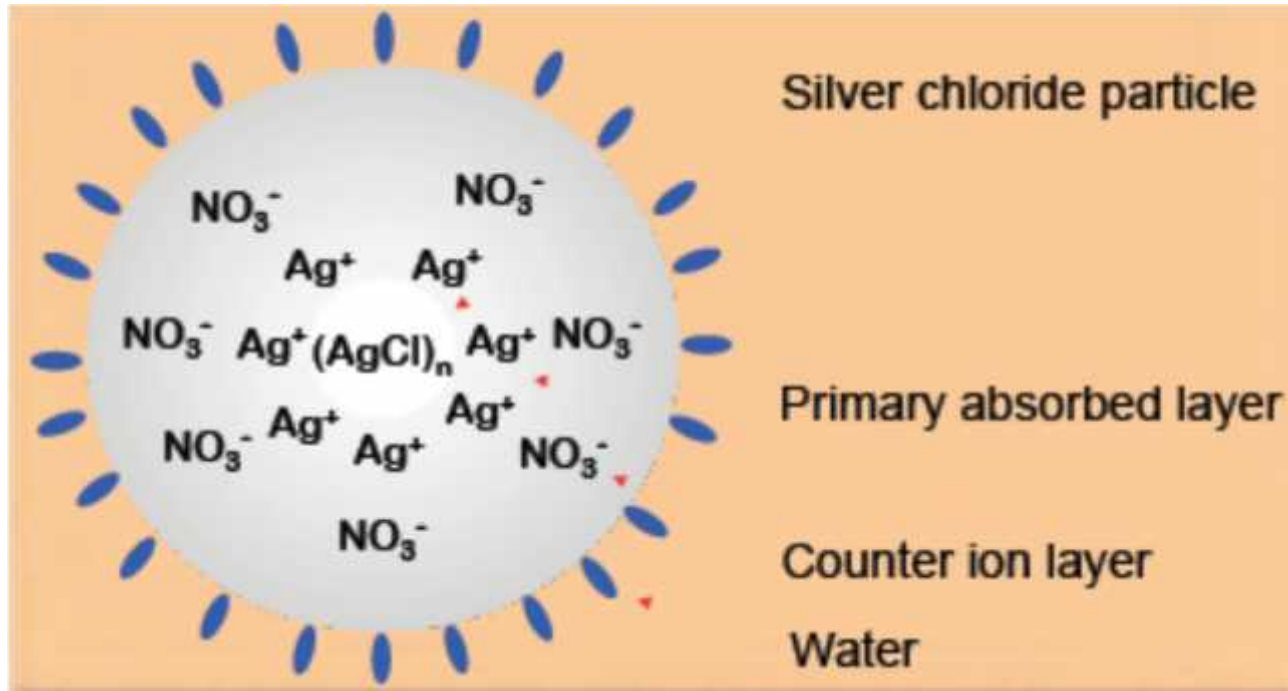
Adsorbed Layer) – تصبح حبيبات الراسب عندها مشحونة بشحنات متشابهة مما يؤدي إلى

تنافرها وعدم ترسبها.

تحاط الحبيبات المشحونة بطبقة من الأيونات المخالفة لها في الشحنة مكونة طبقة إمتزاز ثانية حول

الراسب تسمى طبقة الأيون المخالف (Counter Ion Layer).

طبقة الإمتزاز الثانية لا تمنع عملية تنافر حبيبات الراسب الغروي، لأن حجمها يكون كبير لاحتوائها على المذيب؛ وكذلك لاحتوائها على تركيز منخفض من الأيونات المخالفة.



راسب كلوريد الفضة الغروي في محلول يحتوي على زيادة من ايونات الفضة  $Ag^+$  (راسب كلوريد الفضة في محلول نترات الفضة)

# تخثر الغرويات Coagulation

يقصد بها العملية التي يتم فيها تجمع حبيبات الراسب الغروي وترسبها (رسوها).

تحدث عندما يزداد تركيز الأيونات في الطبقة الثانية مما يساهم في معادلة شحنة حبيبات الراسب

الغروي، وبالتالي يمكنها الاقتراب من بعضها ( )

ممكن أن يحدث ذلك أيضا في حالة تبخر المذيب الموجود في الطبقة الثانية (بالتسخين مع التحريك).

## عمليا:

ترسب الغرويات في وجود محاليل إلكتروليتيية (يزيد من تركيز أيونات الطبقة المخالفة لمعادلة شحنة

الحبيبات)

تغسل باستخدام محاليل إلكتروليتيية

ترسب من المحاليل الساخنة مع التحريك الفعال لضمان حدوث عملية التخثر (يقلل من عدد الأيونات

– يقلل من حجم طبقة الأيون المخالف)

تهضيم الرواسب الغروية يكون أيضا في المحلول الساخن

## بعثرة الغرويات Peptization

يقصد بها العملية التي يعود فيها الراسب الغروي المتخثر إلى حالته الغروية تحدث عندما يقل تركيز الأيونات في الطبقة الثانية نتيجة لغسل الراسب الغروي

قوى التنافر المسؤولة عن الحالة الغروية تعود من جديد.

للتغلب عليها يغسل الراسب الغروي بمحلول إلكتروليتي متطابق

: غسل راسب كلوريد الفضة بمحلول حمض الهيدروكلوريك



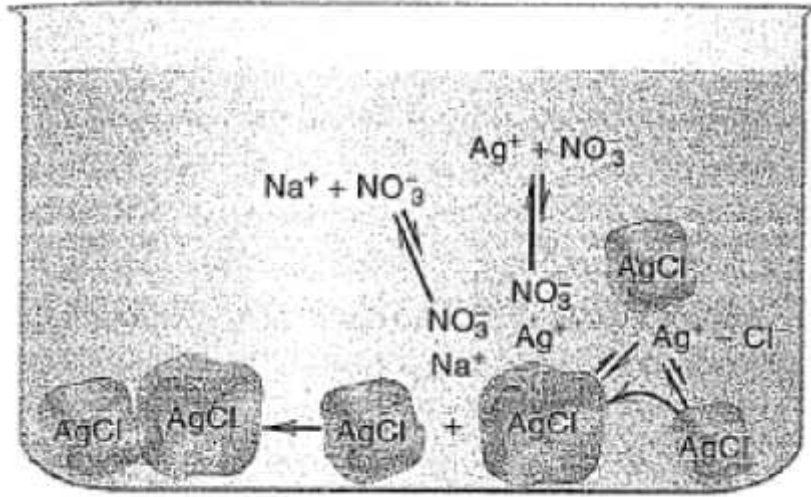
## . عملية التهضيم Digestion

هي العملية التي يترك فيها الراسب في المحلول الذي تكون منه )

(Mother Liquor) لفترة زمنية معينة.

قد تتم مع التسخين والتحريك ) أو بدون تحريك عند درجة

.



## العمليات الحادثة خلال التهضيم

- . ذوبان الحبيبات الصغيرة (ذات ذوبانية عالية) وإعادة ترسبها على سطح الحبيبات الأكبر .
- . تجمع الحبيبات وتربطها مع بعض لتكون حبيبات أكبر (كما في حالة الرواسب الغروية)
- . إختفاء عدم الإنتظام في شكل الحبيبات

الرواسب التي يمكن أن تتلوث بعد إكمال الترسيب لا يجرى تهضمها



# الترشيح . Filtration

الهدف من الترشيح هو فصل المادة الصلبة المتكونة أثناء عملية الترسيب عن محلولها (

يمكن ترشيح الراسب باستخدام أوراق الترشيح عديمة الرماد Ashless Filter papers  
الترشيح ( Gooch Crucibles، البواتق الزجاجية Sintered-Glass  
Crucibles (Porcelain Crucibles



الترشيح باستخدام ورقة ترشيح



Gooch Crucible

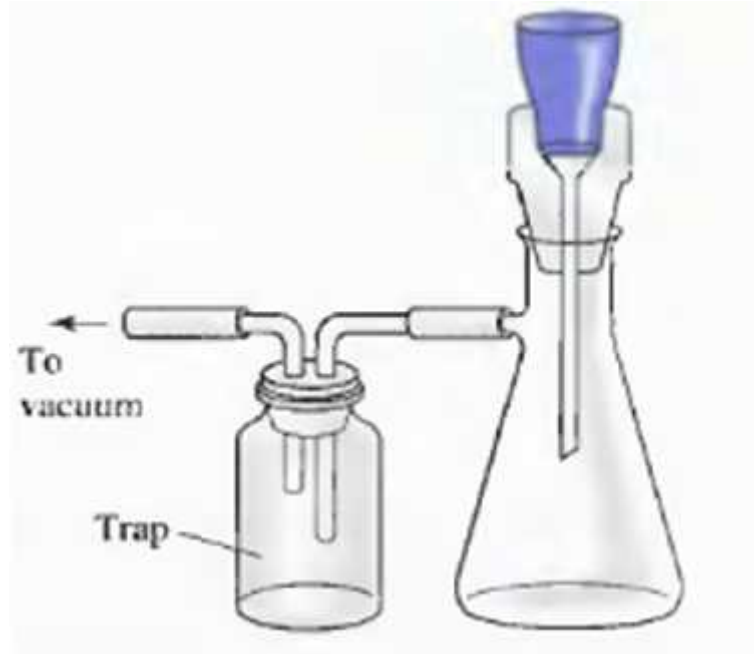


Sintered-glass Crucible



Porcelain Crucible

بوتقة زجاجية



جهاز الترشيح



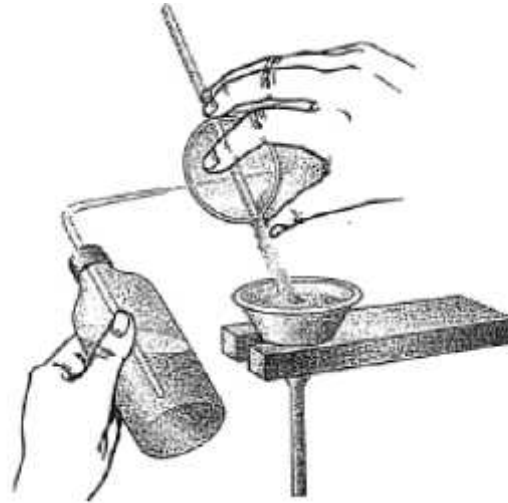
# Washing

تهدف عملية الغسيل إلى: التخلص من كاشف الترسيب الزائد، السائل الأم،

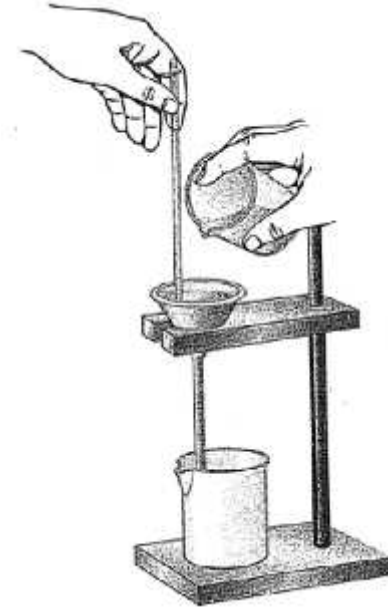
يمكن غسل الراسب قبل نقله إلى جهاز الترشيح (Decantation) أو بعد نقله



3



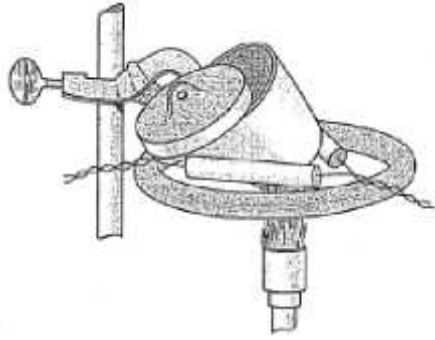
2



1

## مواصفات سائل الغسيل:

- . متطاير عند درجة التجفيف أو الحرق
- . يجب أن يكون محلول إلكتروليتي في حالة الرواسب الغروية
- . يحتوي على الأيون المشترك
- . لا يتفاعل مع الراسب
- . لا يزيد من ذوبانية الراسب

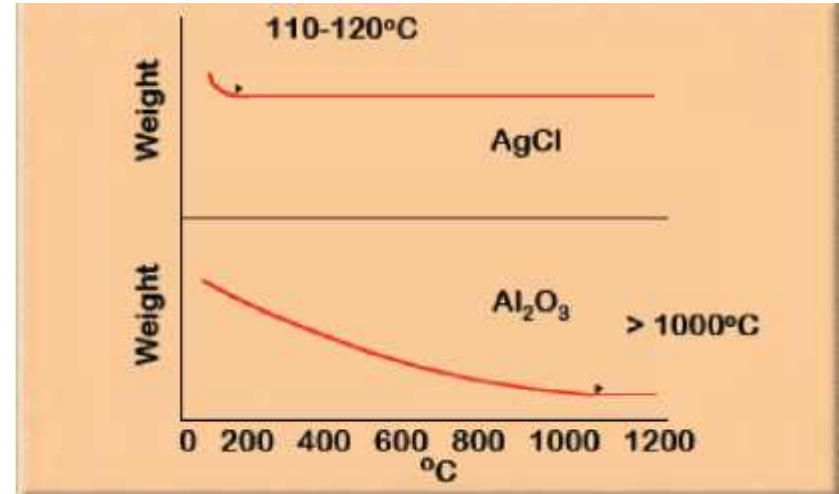
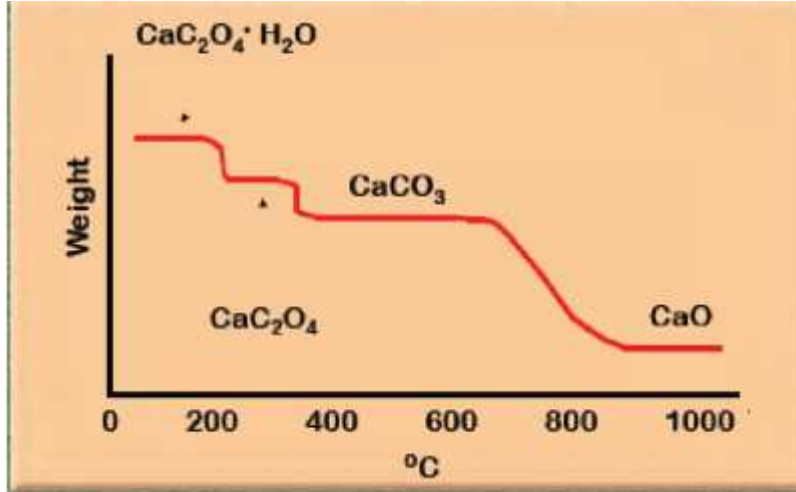


## التجفيف أو الحرق Drying or Ignition .

تهدف إلى: التخلص من المذيب، سائل الغسيل، الشوائب المتطايرة.

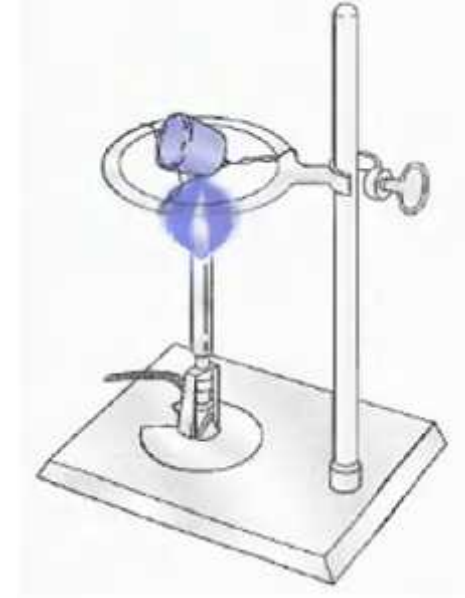
: الحصول على مركب ثابت ذو صيغة معروفة

العملية تتم حتى الحصول على وزن ثابت



Effect of temperature on precipitate weight

الحرق يمكن أن يتم باستخدام لهب أو في الفرن اللافح (Muffle Furnace)  
في حالة الحرق على اللهب يجب أن تستخدم بوتقة البورسلان أو البوتقة البلاتينية  
الحرق على اللهب يتم بشكل تدريجي (يتم بداية التخلص من المذيب)





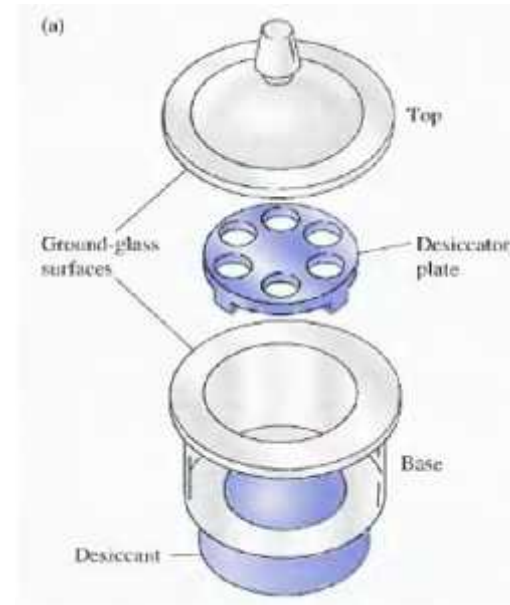
# Weighing

الوزن هو خطوة أساسية في التحليل الكيميائي الكمي: خطوة القياس في التحليل الوزني، أخذ وزن العينة قبل التحليل، وزن المواد القياسية لتحضير محاليلها

الميزان يجب أن يكون ذو مصداقية وحساسية عالية.

الراسب لا يوزن مباشرة بعد عملية التجفيف أو الحرق وإنما يترك في مجفف لفترة زمنية حتى يبرد

المجفف يحتوي على مادة مجففة مثل كلوريد أو كبريتات الكالسيوم اللامائية تكرر عملية التجفيف والتبريد والوزن حتى الحصول على وزن ثابت



# Calculations

الراسب الذي يتم وزنه يختلف عن المادة المراد تقديرها

كيف يمكن حساب وزن المادة المراد تقديرها من خلال وزن المادة المترسبة؟

يتم ذلك باستخدام المعامل الوزني (Gravimetric Factor)

يمثل المعامل الوزني النسبة بين جرامات المادة المطلوبة لكل جرام من المادة الموزونة

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

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

$$\text{Weight of analyte} = \text{GF} \times \text{Weight of Precipitate}$$

يمكن حساب نسبة المادة المراد تقديرها في العينة:

$$\% \text{ Analyte} = 100 \times \frac{\text{Weight of analyte}}{\text{Weight of sample}}$$



( ) :

<i>Analyte</i>	<i>Precipitate</i>
P	Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	BaSO <sub>4</sub>

### Solution

$$\begin{aligned} \text{g P/g Ag}_3\text{PO}_4 &= \frac{\text{at wt P (g/mol)}}{\text{g wt Ag}_3\text{PO}_4 \text{ (g/mol)}} = \frac{1}{1} \text{ (mol P/mol Ag}_3\text{PO}_4) \\ &= \frac{30.97 \text{ (g P/mol)}}{418.58 \text{ (g Ag}_3\text{PO}_4\text{/mol)}} \times \frac{1}{1} = 0.07399 \text{ g P/g Ag}_3\text{PO}_4 = \text{GF} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{g K}_2\text{HPO}_4\text{/g Ag}_3\text{PO}_4 &= \frac{\text{f wt K}_2\text{HPO}_4 \text{ (g/mol)}}{\text{f wt Ag}_3\text{PO}_4 \text{ (g/mol)}} \times \frac{1}{1} \text{ (mol K}_2\text{HPO}_4\text{/mol Ag}_3\text{PO}_4) \\ &= \frac{174.18 \text{ (g K}_2\text{HPO}_4\text{/mol)}}{418.58 \text{ (g Ag}_3\text{PO}_4\text{/mol)}} \times \frac{1}{1} = 0.41612 \text{ g K}_2\text{HPO}_4\text{/g Ag}_3\text{PO}_4 \\ &= \text{GF} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{g Bi}_2\text{S}_3\text{/g BaSO}_4 &= \frac{\text{f wt Bi}_2\text{S}_3 \text{ (g/mol)}}{\text{f wt BaSO}_4 \text{ (g/mol)}} \times \frac{1}{3} \text{ (mol Bi}_2\text{S}_3\text{/mol BaSO}_4) \\ &= \frac{514.15 \text{ (g Bi}_2\text{S}_3\text{/mol)}}{233.40 \text{ (g BaSO}_4\text{/mol)}} \times \frac{1}{3} = 0.73429 \text{ g Bi}_2\text{S}_3\text{/g BaSO}_4 \\ &= \text{GF} \end{aligned}$$

Orthophosphate ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) is determined by weighing as ammonium phosphomolybdate,  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$ . Calculate the percent P in the sample and the percent  $\text{P}_2\text{O}_5$  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.

### Solution

$$\begin{aligned} \% \text{ P} &= \frac{1.1682 \text{ g ppt} \times \frac{\text{P}}{(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3} (\text{g P/g ppt})}{0.2711 \text{ g sample}} \times 100\% \\ &= \frac{1.1682 \text{ g} \times (30.97/1876.5)}{0.2711 \text{ g}} \times 100\% = 7.111\% \\ \\ \% \text{ P}_2\text{O}_5 &= \frac{1.1682 \text{ g ppt} \times \frac{\text{P}_2\text{O}_5}{2(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3} (\text{g P}_2\text{O}_5/\text{g ppt})}{0.2711 \text{ g sample}} \times 100\% \\ &= \frac{1.1682 \text{ g} \times [141.95/(2 \times 1876.5)]}{0.2711 \text{ g}} \times 100\% \\ &= 16.30\% \end{aligned}$$

An ore is analyzed for the manganese content by converting the manganese to  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  and weighing it. If a 1.52-g sample yields  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  weighing 0.126 g, what would be the percent  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  in the sample? The percent Mn?

### Solution

$$\% \text{Mn}_2\text{O}_3 = \frac{0.126 \text{ g Mn}_3\text{O}_4 \times \frac{3\text{Mn}_2\text{O}_3}{2\text{Mn}_3\text{O}_4} (\text{g Mn}_2\text{O}_3/\text{g Mn}_3\text{O}_4)}{1.52 \text{ g sample}} \times 100\%$$

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

$$\% \text{Mn} = \frac{0.126 \text{ g Mn}_3\text{O}_4 \times \frac{3\text{Mn}}{\text{Mn}_3\text{O}_4} (\text{g Mn/g Mn}_3\text{O}_4)}{1.52 \text{ g sample}} \times 100\%$$

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

What weight of pyrite ore (impure  $\text{FeS}_2$ ) must be taken for analysis so that the  $\text{BaSO}_4$  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  $\text{BaSO}_4$ . Therefore,

$$A\% \text{ S} = \frac{\frac{1}{2}A(\text{g BaSO}_4) \times \frac{\text{S}}{\text{BaSO}_4}(\text{g S/g BaSO}_4)}{\text{g sample}} \times 100\%$$

or

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

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

A mixture containing only  $\text{FeCl}_3$  and  $\text{AlCl}_3$  weighs 5.95 g. The chlorides are converted to the hydrous oxides and ignited to  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . 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  $x = \text{g Fe}$  and  $y = \text{g Al}$ . Then, for the first equation,

$$\text{g FeCl}_3 + \text{g AlCl}_3 = 5.95 \text{ g} \quad (1)$$

$$x\left(\frac{\text{FeCl}_3}{\text{Fe}}\right) + y\left(\frac{\text{AlCl}_3}{\text{Al}}\right) = 5.95 \text{ g} \quad (2)$$

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

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

$$\text{g Fe}_2\text{O}_3 + \text{g Al}_2\text{O}_3 = 2.62 \text{ g} \quad (5)$$

$$x\left(\frac{\text{Fe}_2\text{O}_3}{2\text{Fe}}\right) + y\left(\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{2\text{Al}}\right) = 2.62 \text{ g} \quad (6)$$

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

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

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

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

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

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

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

# الترسيب المرافق Coprecipitation

يقصد بها العملية التي تنتقل فيها مركبات ذائبة من المحلول مع الراسب خلال عملية

تكونه و يتسبب ذلك في تلوث الراسب

هذا التعريف لا يشمل المركبات غير الذائبة

هناك أربع طرق يمكن أن يتلوث بها الراسب خلال تكونه:

Surface Adsorption .

Mixed Crystal Formation .

Mechanical Entrapment إنحصار المذيب .

Occlusion إنحباس الأيونات .

# Surface Adsorption

أكثر مسببات التلوث شيوعا ويعتمد على مساحة السطح النوعية للراسب، لذا هو أكثر حدوثا مع الرواسب الغروية (يحدث بدرجة أقل مع الرواسب البلورية) على سطح الراسب مباشرة تمتز أحد أيونات الشبكة البلورية للراسب، ونتيجة لذلك تمتز الأيونات المخالفة لشحنة هذه الأيونات والموجودة في المحلول النتيجة النهائية للإمتزاز السطحي هو إنتقال مركب ذائب من المحلول مع الراسب ( عملية تكونه)

: عند ترسيب الكلوريد على هيئة كلوريد الفضة باستخدام كاشف نترات الفضة. سوف ينتقل مركب مثل نترات الفضة مع الراسب عن طريق عملية الإمتزاز السطحي

## كيف يمكن التخلص أو التقليل من شوائب الإمتزاز

. عن طريق التهضيم (خصوصا للرواسب الغروية)

مساحة السطح النوعية للراسب تقل وبالتالي يقل إمتزاز أيونات الشوائب

. غسل الراسب بمحلول إلكتروليتي متطاير (في حالة الرواسب الغروية)

عموما الغسيل غير فعال في إزالة أيونات الطبقة الأولية.

يحصل تبادل للأيونات الموجودة في الطبقة الثانوية مع الأيونات في سائل الغسيل

: غسل راسب كلوريد الفضة بمحلول حمض الهيدروكلوريك

. إعادة عملية الترسيب (Reprecipitation)

الراسب المتكون يذاب ثم يعاد ترسيبه في هذه العملية

حيث أن جزء من الشوائب هو الذي إنتقل مع الراسب، فإن محلول الراسب المذاب سيحتوي على نسبة

. وبالتالي نسبة التلوث ستقل كثيرا مع الترسيب الثاني

تزيد من زمن التحليل ولكنها قد تكون ضرورية جدا مع بعض أنواع الرواسب



# Mixed Crystal Formation

إذا وجدت في المحلول أيونات مشابهة للأيون المراد تقديره فإنها سوف تحل محله داخل

البناء البلوري خلال عملية الترسيب

الأيونات المتشابهة تمتلك نفس الشحنة وأحجامها متقاربة (لاتزيد نسبة الاختلاف عن %)

: أيونات  $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  ، أيونات  $K^+$ ,  $NH_4^+$  ، وأيونات  $Mn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$

. تحدث مع الرواسب الغروية والبلورية

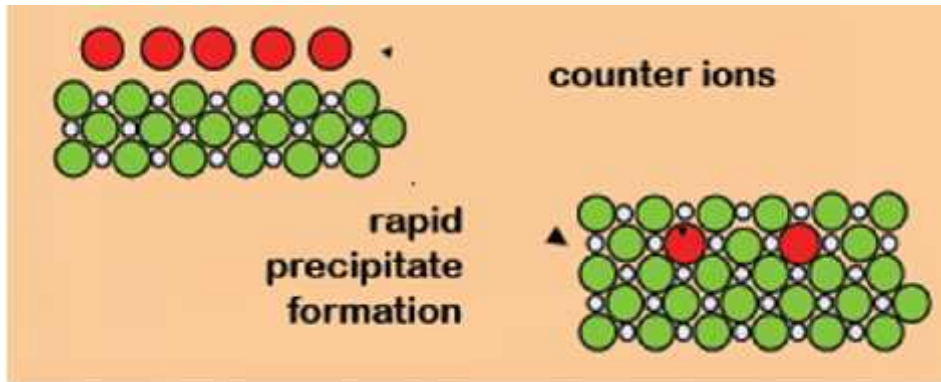
. ليس من السهل تقليلها لذا في حالة احتمال حدوثها:

فصل الأيون المتداخل أو استخدام كاشف ترسيب مختلف قبل ترسيب الأيون المراد تقديره

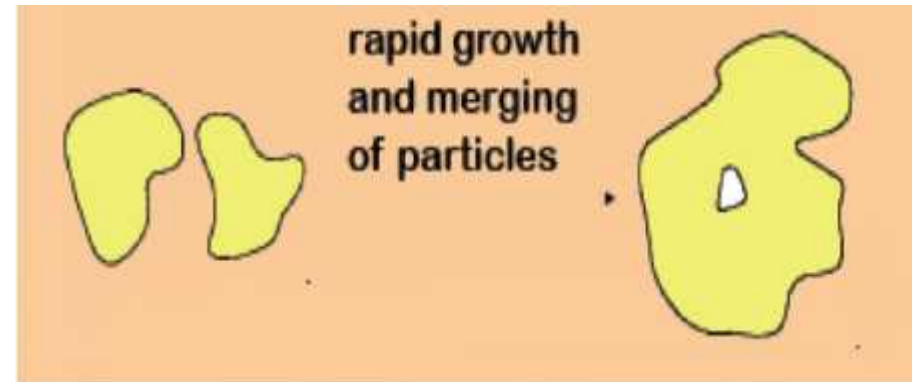
# إنحباس الأيونات Occlusion وإنحصار المذيب Mechanical Entrapment

في حالة النمو السريع لحبيبات الراسب، لا تجد الأيونات الموجودة في الطبقة الثانوية فرصة لمغادرة سطح الراسب فتتحبس داخله

أيضا عند تجمع حبيبات الراسب ذات الأشكال المختلفة لتكون حبيبات أكبر قد ينحصر جزء من المذيب بينها. خلال التجفيف يتبخر المذيب ولكن تبقى الشوائب التي يحتويها



Occlusion



Mechanical Entrapment

## كيف يمكن التقليل منهما ؟

تقل العمليتين السابقتين كلما قل معدل تكون الراسب، أي الترسيب عند ظروف يكون

عندها فوق التشبع النسبي منخفضا

الترسيب باستخدام محاليل مخففة و ساخنة يقلل من تلوث الراسب عن طريق

انحباس الأيونات أو إنحصار المذيب

التهضيم أيضا يساهم في تقليل هذا التلوث

## الأخطاء الناتجة عن الترسيب المرافق

( ) ( ) ( )

إذا كانت الشوائب لا تحتوي على الأيون المراد تقديره يكون الخطأ موجب دائماً

إذا كانت الشوائب تحتوي على الأيون المراد تقديره فهناك إحتمالين:

خطأ موجب إذا كان الكتلة المولارية للمركب المكون للشوائب أكبر من الكتلة المولارية للمركب

خطأ سالب إذا كان الكتلة المولارية للمركب المكون للشوائب أقل من الكتلة المولارية للمركب الموزون

: عند تقدير الباريوم عن طريق ترسيبه ووزنه على صورة كبريتات الباريوم

توقع نوع الخطأ الناتج عن ترسب مركب كلوريد الباريوم، كذلك ترسب نترات الباريوم كشوائب في كل

## الترسيب البعدي Postprecipitation

(خلال عملية التهضيم) قد يحدث ترسب لمادة أخرى. هذه

العملية تسمى ترسيب بعدي

:

الترسيب البعدي لأيونات  $Mg^{2+}$  ( $MgC_2O_4$  )  $CaC_2O_4$

الترسيب البعدي لأيونات  $Zn^{2+}$  ( $ZnS$  )  $CuS$

السبب في عملية الترسيب البعدي يعود لقدرة هذه الأيونات على تكوين محاليل فوق مشبعة

# الترسيب من المحاليل المتجانسة

## Precipitation from Homogeneous Solutions

يقصد بها العملية التي يتم فيها إنتاج كاشف الترسيب داخل محلول العينة بشكل بطيء (عن طريق تفاعل كيميائي)

الطريقة التقليدية يتم فيها إضافة كاشف الترسيب إلى محلول العينة.  
مميزاتها:

- . تجنب التراكيز الموضعية العالية
- . فوق التشبع النسبي يظل منخفضا خلال عملية الترسيب
- . الحصول على راسب أكثر نقاوة وأسهل ترشيحا من الطرق العادية

## أمثلة على الترسيب من المحلول المتجانس

. إنتاج أيونات الهيدروكسيل عن طريق التحلل المائي لليوريا



التحكم في هذا التفاعل يتم عن طريق درجة الحرارة (التسخين عند حرارة أقل من الغليان)

يستخدم لترسيب عناصر مثل Al, Fe, Ga, Bi, Th على صورة هيدروكسيدات

. إنتاج أيونات الكبريتات عن طريق التحلل المائي لمركب  $(CH_3O)_2SO_2$



ترسيب عناصر مثل Ba, Sr, Pb, Ca ، على صورة كبريتات

. هناك أمثلة أخرى مثل: استخدام مذيب مختلط، التحلل المائي للمركبات المعقدة، وتغيير حالة التأكسد

## بعض طرق الترسيب من المحلول المتجانس

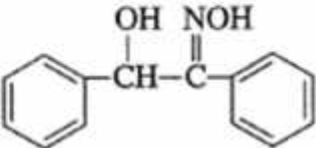
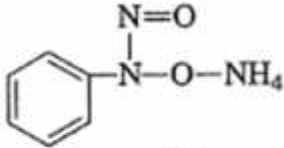
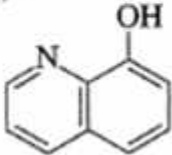
Methods for Homogeneous Generation of Precipitating Agents			
Precipitating Agent	Reagent	Generation Reaction	Elements Precipitated
$\text{OH}^-$	Urea	$(\text{NH}_2)_2\text{CO} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{NH}_4^+ + 2\text{OH}^-$	Al, Ga, Th, Bi, Fe, Sn
$\text{PO}_4^{3-}$	Trimethyl phosphate	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PO} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_3\text{PO}_4$	Zr, Hf
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	Ethyl oxalate	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	Mg, Zn, Ca
$\text{SO}_4^{2-}$	Dimethyl sulfate	$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CH}_3\text{OH} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_3\text{O}^+$	Ba, Ca, Sr, Pb
$\text{CO}_3^{2-}$	Trichloroacetic acid	$\text{Cl}_3\text{CCOOH} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{CHCl}_3 + \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	La, Ba, Ra
$\text{H}_2\text{S}$	Thioacetamide <sup>*</sup>	$\text{CH}_3\text{CSNH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CONH}_2 + \text{H}_2\text{S}$	Sb, Mo, Cu, Cd
DMG <sup>†</sup>	Biacetyl + hydroxylamine	$\text{CH}_3\text{COCOCH}_3 + 2\text{H}_2\text{NOH} \rightarrow \text{DMG} + 2\text{H}_2\text{O}$	Ni
HOQ <sup>‡</sup>	8-Acetoxyquinoline <sup>§</sup>	$\text{CH}_3\text{COOQ} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{HOQ}$	Al, U, Mg, Zn



# المرسبات العضوية Organic Precipitants و غير العضوية Inorganic Precipitants

Some Inorganic Precipitating Agents	
Precipitating Agent	Element Precipitated*
$\text{NH}_3(aq)$	Be (BeO), Al ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), Sc ( $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ), Cr ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) <sup>†</sup> , Fe ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), Ga ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ), Zr ( $\text{ZrO}_2$ ), In ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ), Sn ( $\text{SnO}_2$ ), U ( $\text{U}_3\text{O}_8$ )
$\text{H}_2\text{S}$	Cu ( $\text{CuO}$ ) <sup>†</sup> , Zn ( $\text{ZnO}$ , or $\text{ZnSO}_4$ ), Ge ( $\text{GeO}_2$ ), As ( $\text{As}_2\text{O}_3$ , or $\text{As}_2\text{O}_5$ ), Mo ( $\text{MoO}_3$ ), Sn ( $\text{SnO}_2$ ) <sup>†</sup> , Sb ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , or $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ), Bi ( $\text{Bi}_2\text{S}_3$ )
$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	Hg ( $\text{HgS}$ ), Co ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ )
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	Mg ( $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ), Al ( $\text{AlPO}_4$ ), Mn ( $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ), Zn ( $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ), Zr ( $\text{Zr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ), Cd ( $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ), Bi ( $\text{BiPO}_4$ )
$\text{H}_2\text{SO}_4$	Li, Mn, Sr, Cd, Pb, Ba (all as sulfates)
$\text{H}_2\text{PtCl}_6$	K ( $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ , or Pt), Rb ( $\text{Rb}_2\text{PtCl}_6$ ), Cs ( $\text{Cs}_2\text{PtCl}_6$ )
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	Ca ( $\text{CaO}$ ), Sr ( $\text{SrO}$ ), Th ( $\text{ThO}_2$ )
$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$	Cd ( $\text{CdMoO}_4$ ) <sup>†</sup> , Pb ( $\text{PbMoO}_4$ )
HCl	Ag ( $\text{AgCl}$ ), Hg ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ), Na (as NaCl from butyl alcohol), Si ( $\text{SiO}_2$ )
$\text{AgNO}_3$	Cl ( $\text{AgCl}$ ), Br ( $\text{AgBr}$ ), I ( $\text{AgI}$ )
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	Bi ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ )
$\text{NH}_4\text{SCN}$	Cu [ $\text{Cu}_2(\text{SCN})_2$ ]
$\text{NaHCO}_3$	Ru, Os, Ir (precipitated as hydrous oxides; reduced with $\text{H}_2$ to metallic state)
$\text{HNO}_3$	Sn ( $\text{SnO}_2$ )
$\text{H}_5\text{IO}_6$	Hg [ $\text{Hg}_5(\text{IO}_6)_2$ ]
NaCl, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	F ( $\text{PbClF}$ )
$\text{BaCl}_2$	$\text{SO}_4^{2-}$ ( $\text{BaSO}_4$ )
$\text{MgCl}_2$ , $\text{NH}_4\text{Cl}$	$\text{PO}_4^{3-}$ ( $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ )

### Some Organic Precipitating Agents

Reagent	Structure	Metals Precipitated
Dimethylglyoxime	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{C} = \text{NOH} \\   \\ \text{CH}_3 - \text{C} = \text{NOH} \end{array}$	Ni(II) in $\text{NH}_3$ or buffered HOAc; Pd(II) in HCl $(\text{M}^{2+} + 2\text{HR} \rightarrow \underline{\text{MR}_2} + 2\text{H}^+)$
$\alpha$ -Benzoinozime (cupron)		Cu(II) in $\text{NH}_3$ and tartrate; Mo(VI) and W(VI) in $\text{H}^+$ $(\text{M}^{2+} + \text{H}_2\text{R} \rightarrow \underline{\text{MR}} + 2\text{H}^+; \text{M}^{2+} = \text{Cu}^{2+}, \text{MoO}_2^{2+}, \text{WO}_2^{2+})$ Metal oxide weighed
Ammonium nitrosophenylhydroxylamine (cupferron)		Fe(III), V(V), Ti(IV), Zr(IV), Sn(IV), U(IV) $(\text{M}^{n+} + n\text{NH}_4\text{R} \rightarrow \underline{\text{MR}_n} + n\text{NH}_4^+)$ Metal oxide weighed
8-Hydroxyquinoline (oxine)		Many metals. Useful for Al(III) and Mg(II) $(\text{M}^{n+} + n\text{HR} \rightarrow \underline{\text{MR}_n} + n\text{H}^+)$
Sodium diethyldithiocarbamate	$\begin{array}{c} \text{S} \\    \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} - \text{C} - \text{S}^- \text{Na}^+ \end{array}$	Many metals from acid solution $(\text{M}^{n+} + n\text{NaR} \rightarrow \underline{\text{MR}_n} + n\text{Na}^+)$
Sodium tetraphenylboron	$\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$	$\text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{Tl}^+, \text{Ag}^+, \text{Hg(I)}, \text{Cu(I)}, \text{NH}_4^+, \text{RNH}_3^+, \text{R}_2\text{NH}_2^+, \text{R}_3\text{NH}^+, \text{R}_4\text{N}^+$ . Acidic solution $(\text{M}^+ + \text{NaR} \rightarrow \underline{\text{MR}} + \text{Na}^+)$
Tetraphenylarsonium chloride	$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{AsCl}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{MnO}_4^-, \text{ReO}_4^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}, \text{ClO}_4^-, \text{I}_3^-$ . Acidic solution $(\text{A}^{n-} + n\text{RCl} \rightarrow \text{R}_n\text{A} + n\text{Cl}^-)$

## مميزات المرسبات العضوية

- . أكثر إنتقائية في تفاعلاتها من المرسبات غير العضوية
- . تكون مركبات معقدة غير قطبية وبالتالي تكون أقل ذوبانا في الماء
- . تكون معقدات غالبا ملونة مما يسهل الكشف عن نهاية الترسيب
- . تكون معقدات ذات أوزان جزيئية كبيرة يكون فيها نسبة الأيون المراد تقديره صغيرة

## العوامل المؤثرة على الذوبانية

Temperature .

المذيب Solvent .

Common-ion الأيون المشترك .

Diverse-ion الأيون المخالف .

الرقم الهيدروجيني pH .

Complex Formation .

▪

تزداد ذوبانية أغلب المركبات مع زيادة درجة الحرارة  
تجرى بعض خطوات التحليل الوزني بالترسيب باستخدام محاليل ساخنة وذلك:  
لتحسين خواص الراسب من ناحية حجم الحبيبات  
التخلص من الشوائب لزيادة ذوبانيتها وكذلك لكبر حجم حبيبات الراسب مما يقلل من  
إحتمال تلوثه

الرواسب ذات الذوبانية العالية يجب أن ترسب من محلول بارد

## . المذيب

أغلب المركبات غير العضوية أكثر ذوبانا في الماء من المذيبات العضوية ؟  
القطبية العالية للماء تمكنه من جذب الأيونات الموجبة والسالبة والإحاطة بها  
(Hydrated ions) والذي ينتج عنه ذوبان المركب  
الطاقة المنطلقة نتيجة لهذه العملية تستخدم للتغلب على قوى التجاذب بين الأيونات  
لا يحدث هذا التجاذب بين الأيونات والمذيبات العضوية وبالتالي لا يحصل الذوبان

## . تأثير الأيون المشترك

يقصد بالأيون المشترك أحد الأيونات المكونة للراسب

تأثير الأيون المشترك هو تأثير وجود أحد أيونات الراسب في المحلول ويكون مصدر وجودها مركب

ذائب في المحلول وليس نتيجة لذوبان جزء من الراسب

وجود زيادة طفيفة من الأيون المشترك يقلل من ذوبانية الراسب

: ذوبانية راسب كلوريد الفضة في محلول نترات الفضة أقل من ذوبانيته في الماء المقطر؟؟

يمكن تفسير تأثير وجود الأيون المشترك من خلال مبدأ لي شاتيليه والذي ينص على أن اتجاه الإتزان

الكيميائي يتأثر بتغير تراكيز النواتج أو المتفاعلات (



## كيف يمكن عمليا التعامل مع تأثير الأيون المشترك ؟

- . عند إجراء عملية الترسيب تضاف زيادة طفيفة ( % ) من كاشف الترسيب
- . عند غسل الراسب يستخدم سائل غسيل يحتوي على أيون مشترك
- . الأيون المشترك يجب ألا يكون الأيون المراد تقديره
- . لا تضاف الزيادة الكبيرة لأن الذوبانية قد تزيد بوجود الزيادات الكبيرة



## أمثلة على تأثير الأيون المشترك

1) Calculate the molar solubility of  $\text{CaF}_2$  [ $K_{\text{sp}} = 4.0 \times 10^{-11}$ ] in:

(a) Water                      (b) 0.01 M  $\text{CaCl}_2$                       (c) 0.01 M  $\text{NaF}$

2) Calculate the solubility of  $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$  [ $K_{\text{sp}} = 4.0 \times 10^{-11}$ ] in a solution prepared by mixing 200 mL of 0.010 M  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  with 100 mL of 0.100 M  $\text{NaIO}_3$

3) 25 ml of 0.10 M  $\text{AgNO}_3$  are mixed with 35.0 ml of 0.050 M  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  solution.

a) Calculate the concentration of all ions at equilibrium. ( $K_{\text{sp}} = 1.1 \times 10^{-12}$ )

b) Is the precipitation of silver quantitative (more than 99.9 % of  $\text{Ag}^+$  is precipitated)

4) Calculate the concentration of barium in the solution at equilibrium when 15.0 ml of 0.20 M  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  is added to 25.0 ml of 0.10 M  $\text{BaCl}_2$  [ $K_{\text{sp}} (\text{BaCrO}_4) = 2.4 \times 10^{-10}$ ]

## . تأثير الأيون المخالف .

الأيون المخالف يقصد به أي أيون غير أيونات الراسب

وجود أي أيون في المحلول من غير أيونات الراسب يؤدي إلى زيادة ذوبانية الراسب !!!!

يمكن تفسير هذا التأثير إذا إستخدمنا مفهوم التركيز الفعال **Active Concentration**

(Activity) بدلا من التركيز المولاري للتعبير عن تركيز الأيونات

: ذوبانية كلوريد الفضة أعلى في محلول نترات الصوديوم منها في الماء المقطر (

العملية من خلال إستخدام فعالية الأيونات بدلا من التركيز المولاري)



## كيف يمكن حساب فعالية الأيون (a)

$$a_i = C_i f_i$$

حيث:

$a_i$ : Activity,  $C_i$ : Molar Concentration,  $f_i$ : Activity Coefficient

يمكن حساب معامل فعالية الأيون من خلال معادلة ديبي-هوكل التالية:

$$-\log f_i = \frac{0.51 Z_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + 0.33 \alpha_i \sqrt{\mu}}$$

حيث:

$\alpha_i$ : Ion size parameter,  $\mu$ : Ionic strength,  $Z_i$ : Charge of ion

عند التراكيز المنخفضة ( $\mu$ ) . يمكن استخدام المعادلة المبسطة التالية:

$$-\log f_i = \frac{0.51 Z_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}$$

يمكن حساب القوة الأيونية للمحلول من خلال المعادلة:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2$$

العلاقة بين  $K_{sp}$  بدلالة التراكيز المولارية و  $K_{sp}^o$  بدلالة الفعالية

لراسب كلوريد الفضة AgCl يكون حاصل الإذابة بدلالة الفعالية كالتالي:

$$K_{sp}^o = a_{Ag^+} \cdot a_{Cl^-} = [Ag^+] f_{Ag^+} [Cl^-] f_{Cl^-}$$

Since the *concentration* solubility product  $K_{sp}$  is  $[Ag^+][Cl^-]$ , then

$$K_{sp}^o = K_{sp} f_{Ag^+} f_{Cl^-}$$

or

$$K_{sp} = \frac{K_{sp}^o}{f_{Ag^+} f_{Cl^-}}$$

## أمثلة على حساب الذوبانية في وجود الأيون المخالف

1. Calculate the  $K_{sp}$  of  $BaSO_4$  in 0.0025 M  $KNO_3$  solution. ( $K_{sp}^{\circ} = 1.0 \times 10^{-10}$ )
2. Calculate the solubility of  $BaSO_4$  in 0.00155 M  $CaCl_2$  solution. ( $K_{sp}^{\circ} = 1.0 \times 10^{-10}$ )
3. Use activities to calculate the molar solubility of  $Zn(OH)_2$  [ $K_{sp}^{\circ} = 3.0 \times 10^{-16}$ ] in:
  - (a) 0.00300 M  $KCl$
  - (b) 0.00267 M  $K_2SO_4$

## . تأثير الرقم الهيدروجيني pH

تغير يؤثر على ذوبانية نوعين من المركبات:

. الهيدروكسيدات ضعيفة الذوبان مثل:  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , .....

. أملاح الأحماض الضعيفة ضعيفة الذوبان مثل:  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ , .....

: الهيدروكسيدات ضعيفة الذوبان

تزداد الذوبانية عموماً مع نقص pH

من المتوقع أن هذه المركبات تترسب في الوسط القاعدي بينما تذوب في الوسط الحامضي !!

هناك عامل آخر يجب أخذه بعين الاعتبار وهو  $K_{sp}$  !!!

$K_{sp}$  المركب كلما أمكن ترسيب المركب في الوسط الحامضي؟ إشرح السبب

1. Dilute NaOH is introduced into a solution that is 0.05 M in  $\text{Cu}^{2+}$  and 0.04 M  $\text{Mn}^{2+}$ .

a) Which hydroxide precipitates first?

b) Calculate the pH needed to initiate precipitation of each hydroxide?

$$K_{sp} [\text{Cu}(\text{OH})_2] = 1.6 \times 10^{-19} \text{ and } K_{sp} [\text{Mn}(\text{OH})_2] = 1.2 \times 10^{-11}$$

2. Can  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  be separated quantitatively as hydroxides from solution that is 0.10 M in each cation? Assuming that the precipitation completes when the initial concentration of the ion decreased by  $1 \times 10^{-4}$ .

$$[K_{sp}(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 2 \times 10^{-39}, K_{sp}(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 1.8 \times 10^{-11}]$$

## ثانياً: أملاح الأحماض الضعيفة

من أمثلتها أملاح الأكزالات، الكربونات، الفوسفات، الكبريتات، الكبريتيدات، .....

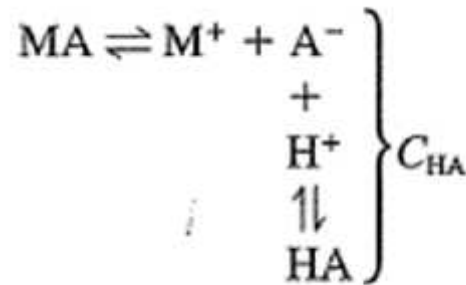
تزداد الذوبانية الرواسب التي يكون فيها الأيون السالب مشتق من حمض ضعيف كلما قلت pH  
(كلما زادت حامضية المحلول)

لأن الأيون السالب يتحد مع أيونات الهيدروجين ليكون الحمض الضعيف مما يقلل من تركيز الأيون  
السالب وبالتالي يؤدي هذا إلى ذوبان مزيد من الراسب

هناك عاملان يؤثران على الوسط الذي يمكن أن يترسب فيه المركب، هما: ثابت تأين الحامض

$K_{sp}$

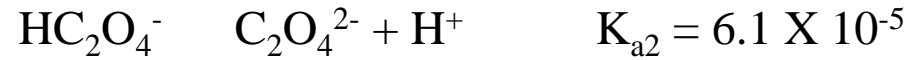
الضعيف  $K_a$





## كيف يمكن حساب ذوبانية أملاح الأحماض الضعيفة ؟

: مركب أكزالات الكالسيوم، هناك ثلاث حالات إتران تحصل في المحلول:



:

التركيز الكلي لجميع أشكال الأكزالات في المحلول يساوي تركيز أيون الكالسيوم والذي يساوي الذوبانية:

$$\text{Solubility} = [\text{Ca}^{2+}] = [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_t = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] =$$

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] / \alpha_2$$

حيث أن  $\alpha_2$  هو جزء الأكزالات الموجود على صورة  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  ويساوي:

$$\alpha_2 = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] / [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_t$$

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

يمكن حساب حاصل الإذابة كالتالي:

$$K_{sp} = [Ca^{2+}]C_{H_2C_2O_4}\alpha_2$$

وبترتيب المعادلة:

$$\frac{K_{sp}}{\alpha_2} = K'_{sp} = [Ca^{2+}] C_{H_2C_2O_4} = s^2$$

حيث أن:

$K_{sp}$ :

Conditional Solubility product Constant

1. Calculate the molar solubility of calcium oxalate in a solution that has been buffered to:

i) pH = 4.00      ii) pH = 3.00

2. Calculate the molar solubility of  $\text{CaF}_2$  in an HCl solution, pH = 3.00.  $K_{sp}$  of  $\text{CaF}_2 = 4 \times 10^{-11}$ , and  $K_a$  of HF =  $6 \times 10^{-4}$

3) Calculate the molar solubility of  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  in a solution in which  $[\text{H}^+]$  is:

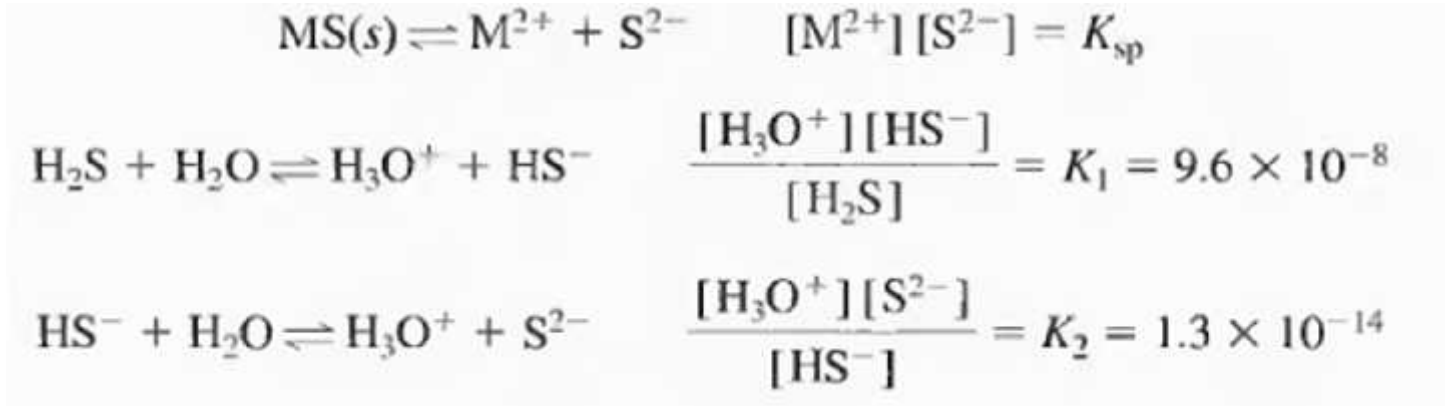
i)  $1.0 \times 10^{-6} \text{ M}$       ii)  $1.0 \times 10^{-7} \text{ M}$

ii)  $1.0 \times 10^{-9} \text{ M}$       iii)  $1.0 \times 10^{-11} \text{ M}$

$K_{sp} = 8.2 \times 10^{-12}$ ,  $K_{a1} = 4.3 \times 10^{-7}$ ,  $K_{a2} = 4.8 \times 10^{-11}$

## فصل الكبريتيدات Sulfides Separation

- أيون الكبريتيد يكون رواسب ضعيفة الذوبان مع العناصر الثقيلة (حاصل الإذابة يتراوح بين هذه
- ، أيضا تركيز أيون الكبريتيد يمكن أن يتغير من
- الخواص تجعل من الممكن فصل الأيونات الموجبة عن طريق ترسيبها عند pH معينة
- على سبيل المثال: أيون موجب ثنائي  $M^{2+}$  ، عمليات الإتزان الممكنة تكون:



وذوبانية الكبريتيد:

$$\text{solubility} = [M^{2+}]$$

تركيز كبريتيد الهيدروجين  $H_2S$  في المحلول المشبع يساوي تقريبا . :

$$[H_2S] \approx 0.10 \text{ M}$$

بضرب ثابتي التأيين لكبريتيد الهيدروجين نحصل على ثابت التأيين الكلي:



بالتعويض في تركيز كبريتيد الهيدروجين ( . ) :

$$\frac{[H_3O^+]^2[S^{2-}]}{0.10} = 1.2 \times 10^{-21}$$

بإعادة الترتيب:

$$[S^{2-}] = \frac{1.2 \times 10^{-22}}{[H_3O^+]^2}$$

بالتعويض في معادلة حاصل الإذابة:

$$\frac{[M^{2+}] \times 1.2 \times 10^{-22}}{[H_3O^+]^2} = K_{sp}$$

$$[M^{2+}] = \text{solubility} = \frac{[H_3O^+]^2 K_{sp}}{1.2 \times 10^{-22}}$$

**1.** Calculate the molar solubility of MnS ( $K_{sp} = 1.4 \times 10^{-15}$ ) in a solution with  $[H_3O^+]$  of:

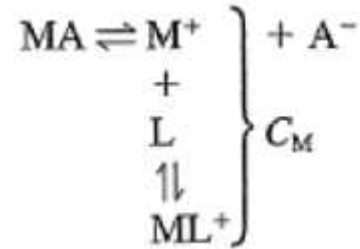
- i)  $1.00 \times 10^{-5} \text{ M}$                       ii)  $1.00 \times 10^{-7} \text{ M}$

**2.** Calculate the molar solubility of CdS ( $K_{sp} = 1.0 \times 10^{-28}$ ) in a solution with  $[H_3O^+]$  of:

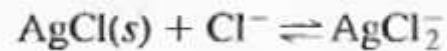
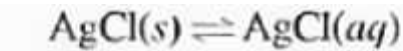
- i)  $1.00 \times 10^{-1} \text{ M}$                       ii)  $1.00 \times 10^{-4} \text{ M}$

## . تأثير تكوين مركب معقد

تزداد ذوبانية الراسب في وجود كاشف يكون مركب معقد مع الأيون الموجب أو الأيون السالب !!  
لأن تركيز الأيون الموجب أو السالب سوف يقل نتيجة لتفاعله مع كاشف التعقيد مما يؤدي إلى ذوبان جزء من الراسب

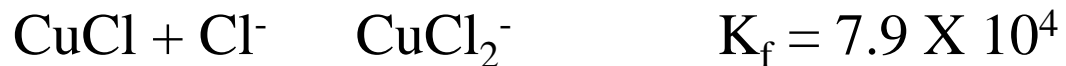


كذلك بعض الرواسب تتفاعل مع الزيادة من كاشف الترسيب لتكون مركب معقد مما يؤدي إلى زيادة الذوبانية



1) The solubility product of CuI is  $1.1 \times 10^{-12}$ . The formation constant  $K_f$  for the reaction of CuI with  $I^-$  to give  $CuI_2$  is  $7.9 \times 10^4$ . Calculate the molar solubility of CuI in a  $1.0 \times 10^{-4}$  M solution of KI.

2) The formation constant of  $CuCl_2^-$  is given by:



What is the solubility of CuCl ( $K_{sp} = 1.2 \times 10^{-6}$ ) in solutions having the following analytical NaCl concentrations:

- (a) 1.0 M      (b) 0.10 M      (c) 0.01 M      (d) 0.001 M