

تلخيص الكيمياء التحليلية الوصفية (٢)

ثاني محاضرة :- المحاليل .

أنواع المحاليل :-

- المحلول يتكون من مذيب ومذاب .
- عادة كمية المذاب أصغر من كمية المذيب .
- المحلول يمكن أن يكون متجانس أو غير متجانس .
- **المحلول المتجانس** : يتكون من مواد موجودة كلها في نفس الحالة .
- **المحلول غير المتجانس** : يتكون من مواد موجودة في حالات مختلفة .

ماذا تعني الذوبانية :-

- إذا وضع ملح الطعام والسكر في كوبين منفصلين من الماء سيذيبهم الماء .
- هذا لأنها عالية الذوبان في الماء . ولكن محلول NaCl ملح الطعام يمكنه توصيل الكهرباء في حين لا يمكن لمحلول السكر أن يوصل الكهرباء .
- كلوريد الصوديوم NaCl مركب أيوني إذا تم وضعه في كوب الماء فإن روابط NaCl سوف تنكسر وستكون أيونات محاطة بجزيئات الماء تنتج أيونات رطبة .



- يرمز (aq) إلى المحلول المائي ويعني أن الأيونات مرتبطة بجزيئات الماء H₂O .
- من المعادلة السابقة Na⁺ كاتيون و Cl⁻ أنيون يمكن لهذه الأيونات نقل الشحنات الكهربائية وهذا ما يسمى **بمحلول الكتروليتي** .

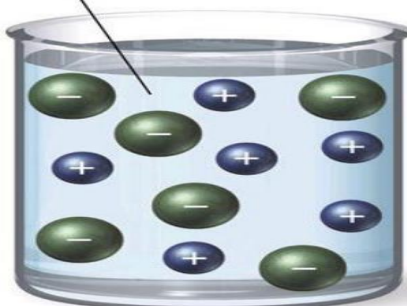
- السكر مركب غير أيوني إذا تم وضعه في كوب ماء تسبح جزيئات السكر في الماء دون انحلال .



لا توجد أيونات للشحنات الكهربائية يسمى هذا النوع **محلول غير الكتروليتي**

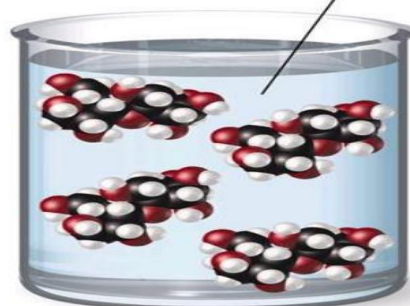
Electrolyte vs. Nonelectrolyte

Dissolved ions (NaCl)



Electrolyte solution

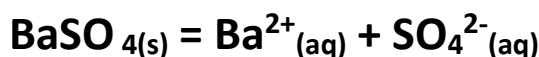
Dissolved molecules (sugar)



Nonelectrolyte solution

الذوبانية والعوامل المؤثرة عليها :-

اعتبر تفاعل :-



نتج الذوبان أو حاصل الذوبانية = K_{sp} .

$$K_{sp} = \frac{\text{الناتج}}{\text{المتفاعلات}} = \text{الناتج} \text{ قسمة المتفاعلات} .$$

$$K_{sp} = \frac{[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{BaSO}_4]} : \text{من المثال السابق}$$

بما أن كبريتات الباريوم $\text{BaSO}_4(s)$ في الحالة الصلبة فإنها لا تكتب لأن تركيزها ثابت .

بما أن $\text{BaSO}_4(s)$ لا تكتب فإن ثابت الذوبانية أو حاصل الذوبانية هو : $K_{sp} = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$

- ناتج الذوبانية K_{sp} يستخدم كنظام عند التوازن مثل المحاليل المشبعة ويمكن استخدامه لتكوين الصلب (الترسيب) .

- الأنظمة التي ليست في حالة توازن مثل المحاليل غير المشبعة أو فوق المشبعة يمكن استخدام ثابت توازنها بـ Q_{sp} بدلاً من K_{sp} وكلها لها نفس التعبير .

نتج الذوبانية أو حاصل الذوبانية : ثابت التوازن للتفاعل الذي يذوب فيه الملح الصلب ليعطي الأيونات المكونة له في محلول .

نتج الذوبانية : هو التركيز المولي للأيونات التي ترتفع إلى قوتها المتكافئة .

الذوبانية : كمية جرامات من المادة التي تذوب لتشكيل محلول مشبع .

الذوبانية المولية : عدد مولات المذاب الذائبة لتشكيل لتر من المحلول المشبع .

تحويل الذوبانية إلى K_{sp} :-

- يجب تحويل الذوبانية إلى ذوبانية مولارية (عبر الكتلة المولية) .

- يتم تحويل الذوبانية المولية إلى تركيز مولي للأيونات عند الاتزان (حساب التوازن) .

- K_{sp} هو ناتج تركيز توازن الأيونات .

- يستخدم K_{sp} لإيجاد تركيز أيون واحد مشارك في تفاعل كيميائي بشرط أن يكون تركيز الأيون الآخر معروف .

Question: Calculate the solubility product if the solubility of AgCl is 1.5 mg.L^{-1} and the molecular weight of AgCl is 143.5 g.mol^{-1} .

المعطيات :



$$1.5 \text{ mg/L}^{-1} = \text{AgCl ذوبانية}$$

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

$$143.5 \text{ g/mol} = \text{AgCl الوزن الجزيئي}$$

$$K_{sp} = [1.5 \times 10^{-5}][1.5 \times 10^{-5}]$$

المطلوب :

$$K_{sp} = [1.5 \times 10^{-10}]$$

$$? = K_{sp}$$

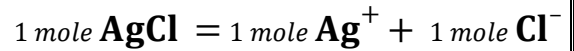
طريقة الحل :-

١- اكتب المعادلة موزونة

٢- إيجاد عدد مولات AgCl

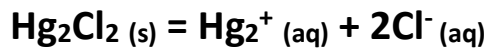
باستخدام القانون :

$$n = \frac{m}{Mw} = \frac{1.5 \times 10^{-3}}{143.5} = 1 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$$



Question: What is the concentration of Hg_2^{2+} in equilibrium with 0.1 M Cl^- in a solution of KCl containing excess, undissolved $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})$?

المعطيات :



$$0.1 \text{ M} = [\text{Cl}^-]$$

$$K_{sp} = [\text{Hg}_2^{2+}][\text{Cl}^-]^2$$

$$1.2 \times 10^{-18} = K_{sp}$$

$$1.2 \times 10^{-18} = [\text{Hg}_2^{2+}][0.1]^2$$

المطلوب :

$$K_{sp} = \frac{[1.2 \times 10^{-18}]}{[0.1]^2} = 1.2 \times 10^{-16} \text{ M}$$

$$? = [\text{Hg}_2^{2+}]$$

طريقة الحل :-

١- اكتب المعادلة موزونة

٢- إيجاد تركيز Hg_2^{2+}

٣- استخدام قانون K_{sp}

$$K_{sp} = \frac{\text{المتفاعلات}}{\text{النواتج}}$$

العوامل المؤثرة على الذوبانية :-

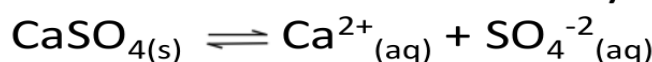
١- تأثير الايون المشترك	٢- قيمة الرقم الهيدروجيني	٣- تكوين الأيونات المعقدة	٤- التذبذب (المتردد)
٥- الحرارة	٦- الضغط	٧- القطبية	٨- الحجم الجزيئي

العوامل المؤثرة على الذوبانية :-

١- تأثير الايون المشترك :-

تقل الذوبانية عند إضافة أيون مشترك . وهذا تطبيق لمبدأ لوشاتليه . الملح يكون أقل ذوبان إذا كان أحد الأيونات المكونة لها موجود في المحلول .

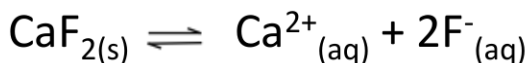
اعتبر تفاعل الذوبان الأيوني :-



النواتج $[\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$ ثابتة عند الاتزان .

إذا زاد تركيز Ca^{2+} بإضافة Ca^{2+} من مصدر آخر مثل CaCl_2 . ثم تركيز SO_4^{2-} يجب أن يقل للحفاظ على النواتج ثابتة الذوبانية CaSO_4 ستخف في وجود CaCl_2 للمذاب .

اعتبر التفاعل :-



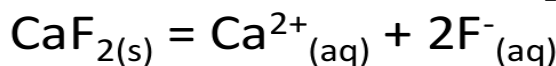
إذا زاد الفلور (من أي ملح مثل NaF) ينتقل بعيداً عن الزيادة . من ثم يتشكّل CaF_2 ويحدث الترسيب .

إذا أضيف NaF إلى النظام . ذوبانية NaF_2 ستقل .

ملخص لما سبق في تأثير الايون المشترك أن تأثير الأيون المشترك هو (التقليل)

٢- قيمة الرقم الهيدروجيني :-

مرة أخرى نطبق مبدأ لوشاتليه :-



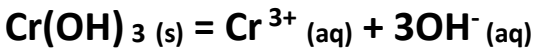
إذا تمت إزالة الفلور ينتقل التوازن بشكل عكسي ويقل ويذوب CaF_2 لتعويض النقص .

الفلور يمكن إزالته بإضافة حمض قوي .

إذا انخفض الرقم الهيدروجيني يزداد $[\text{H}^+]$ وتزداد الذوبانية .

ملخص لما سبق في قيمة الرقم الهيدروجيني يزداد الذوبان

Question: Calculate the minimum pH at which $\text{Cr}(\text{OH})_3$ will precipitate if the solution has $[\text{Cr}^{3+}] = 0.0670 \text{ M}$? K_{sp} of $\text{Cr}(\text{OH})_3$ is 6.70×10^{-31}



$$K_{sp} = [\text{Cr}^{3+}][\text{OH}^-]^3$$

$$[\text{OH}^-]^3 = \frac{K_{sp}}{[\text{Cr}^{3+}]}$$

$$[\text{OH}^-]^3 = \frac{6.7 \times 10^{-31}}{0.0670}$$

$$[\text{OH}^-]^3 = 1 \times 10^{-29}$$

$$\sqrt[3]{1 \times 10^{-29}} = 2.1544 \times 10^{-10}$$

$$-\log(2.1544 \times 10^{-10}) = 9.667$$

$$\text{PH} + \text{POH} = 14$$

$$\text{PH} = 14 - 9667 = 4.333 .$$

المعطيات : طريقة الحل :-

١- اكتب المعادلة موزونة $0.0670 \text{ M} = [\text{Cr}^{3+}]$

٢- استخدام قانون K_{sp} $1.2 \times 10^{-18} = K_{sp}$

المطلوب : $K_{sp} = \frac{\text{المتفاعلات}}{\text{النواتج}}$

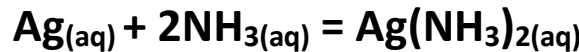
٣- $\sqrt[3]{\quad}$ ؟ = pH

٤- $-\log(\dots\dots\dots)$

٥- $\text{PH} + \text{POH} = 14$

٣- تكوين الأيونات المعقدة:-

اعتبر تكوين $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2(\text{aq})$ حسب المعادلة :-



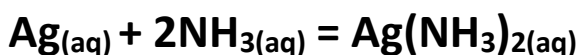
$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2$ أيون معقد .

NH_3 قاعدة لويس المرافقة تسمى قاعدة لجند .

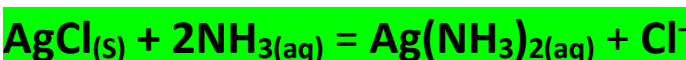
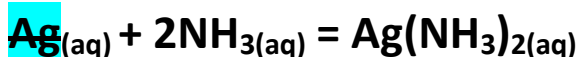
يسمى ثابت الاتزان للتفاعل ثابت التكوين K_f .

$$K_f = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]}{[\text{Ag}][\text{NH}_3]^2}$$

اعتبر إضافة الأمونيا إلى AgCl (راسب أبيض) .



نجمع المعادلتين :- نكتب نفس المعادلات ونشط المتشابه الذي يوجد في المتفاعلات والنواتج .



بعد حذف المتشابهات

تم إزالة Ag من المحلول حسب مبدأ لوشاتلييه فإن التفاعل الأمامي AgCl يذوب (يزيد ذوبانية) .

٤- التذبذب (المتردد) (امفوتيري) :-

تذوب أكاسيد الامفوتيرزم (الاكاسيد المترددة) إما في الحمض القوي أو القاعدة القوية .
من أشهر الأمثلة عليها هو الماء .

٥- الحرارة :-

تزداد الذوبانية مع زيادة درجة الحرارة مع ذلك تقل ذوبانية الغازات في الماء مع زيادة درجة الحرارة .

٦- القطبية :-

المذيبات تذيب أشباهها . يعني أن المذيبات القطبية تذوب مع القطبية وغير القطبي يذوب مع غير القطبي .

وحدات تراكيز المحاليل المستخدمة في معام التحليل النوعي (الوصفي) .

تركيز المحلول (التركيز) هو كمية المذاب الموجودة في كمية من المذيب .

يمكن تحديد التركيز نوعياً أو كميًا .

يوجد عدة أنواع في التراكيز النوعي :- مثل :

المحلول المركز ، المحلول المخفف ، المحلول المشبع ، المحلول غير المشبع ، المحلول فوق المشبع .

الاختلاف بين أنواع المحاليل :-

قارن بين ناتج الأيون (Q_s) وناتج الذوبان (K_{sp}) .

إذا كان $\frac{Q_s}{K_{sp}}$ أقل من ١ . تركيز النواتج يقل عشان التفاعل يكون توازن . التفاعل يتجه لليمين .

إذا كان $\frac{Q_s}{K_{sp}} = 1$. النظام يكون متزن .

إذا كان $\frac{Q_s}{K_{sp}}$ أكبر من ١ . تركيز النواتج يزيد عشان التفاعل يكون توازن . التفاعل يتجه لليسار .

المحلول غير المشبع :- عندما لا يزال بإمكانه إذابة أكثر .

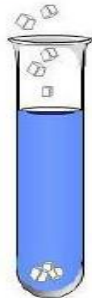
المحلول المشبع :- عندما لا يمكن تذويب المزيد من المذاب في المذيب . الذوبان يعتمد على الحرارة .

المحلول فوق المشبع :- عندما تضع المذاب الزائد في المذيب .

UNSATURATED SOLUTION
more solute dissolves



SATURATED SOLUTION
no more solute dissolves



SUPERSATURATED SOLUTION
becomes unstable, crystals form



increasing concentration

يمكن تمثيل كمية المذاب بالوحدات التالية :-

Milli (m) = 10 ⁻³ X	pico (p) = 10 ⁻¹² X
Micro (μ) = 10 ⁻⁶ X	femto (f) = 10 ⁻¹⁵ X
nano (n) = 10 ⁻⁹ X	atta (a) = 10 ⁻¹⁸ X

X تعني وحدات الكتلة للجرامات أو المولات أو غيرها .

يمكن التعبير عن التراكيز بالعديد من الوحدات مثل ما يلي :-

جزء من المليون (ppm) = mg . L⁻¹

جزء من المليار (البليون) (ppb) = μg . L⁻¹

جزء من الترليون (ppt) = ng . L⁻¹

إذا تم تقديم كمية المذاب من حلال مولاتها فيمكن استخدام المولارية (M) . وهي تمثل عدد مولات المذاب الذائبة في لتر من المحلول .

M = عدد مولات المذاب الذائبة قسمة حجم المحلول بالتر L .

النسبة المئوية للكتلة = كتلة المذاب قسمة كتلة المحلول أو المخروط × ١٠٠ .

النسبة المئوية للحجم = حجم المذاب قسمة حجم المحلول أو المخروط × ١٠٠ .

$M = \frac{\text{moles of a solute}}{\text{solution volume in liter}}$	المولارية M
$\%m \text{ or } \%w = \frac{(\text{mass of solute})}{(\text{mass of solution or mixture})} \times 100$	النسبة المئوية للكتلة
$\%V = \frac{\text{volume of solute}}{\text{volume of total solution or mixture}} \times 100$	النسبة المئوية للحجم

20 g of salt in 50 g of water

طريقة حساب النسبة المئوية الكتلية :

١ - نكتب المذاب وعادةً يكون القيمة الأقل في المقام ونجمع المذاب والمذيب لنحصل على كتلة المحلول كاملة .

نضرب في ١٠٠ للحصول على النسبة المئوية

$$\%w = \frac{(\text{mass of solute})}{(\text{mass of solution or mixture})} \times 100$$

$$\%w = \frac{(20)}{(20 + 50)} \times 100$$

$$\%w = 28.57\%$$

ملاحظة في بعض الأسئلة يأتي رقم ثم بعده كلمة solution يكتب لوحده في المقام ومعناه مجموع المذاب والمذيب .

summary Qualitative analytical (2)

second lecture : solution.

Types of solutions:-

A solution consists of a **solute** and a **solvent**.

Normally a **solute** is smaller in quantity than a **solvent**.

A solution can be of **homogeneous** or **heterogeneous** nature.

A **homogeneous** solution is composed of a matter that all exist in the same state.

A **heterogeneous** solution is composed of a matter that exist in different states.

What does solubility mean?

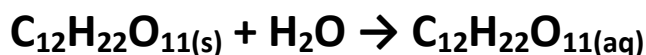
if table salt (NaCl) and sugar are placed into two separate cups of water, water would dissolve them. This is as they are highly soluble in water. But, the solution of NaCl can conduct the electricity whereas the sugar solution cannot.

NaCl is ionic compound, if is placed into a cup of water, the bonds Na-Cl would break, and ions would be surrounded by water molecules. This resulted in hydrated ions.



Aq stands for aqueous and means the ions are attached by H₂O molecules. Na⁺ cation and Cl⁻ anion. These ions can transfer the electrical charges. This is called "**electrolyte**" **solution**.

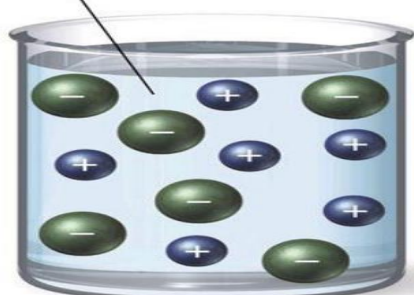
Sugar in a non-ionic compound, if it is placed into a cup of water, the sugar molecules would swim in water as a bulk without dissolution.



So, there is no ions to transfer the electrical charges. This is called "**non-electrolyte**" **solution**.

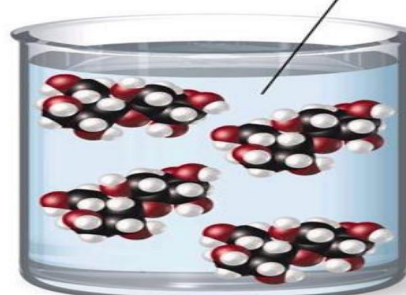
Electrolyte vs. Nonelectrolyte

Dissolved ions (NaCl)



Electrolyte solution

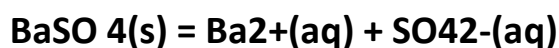
Dissolved molecules (sugar)



Nonelectrolyte solution

Solubility and factors affecting it.

Consider the reaction



The solubility product (K_{sp}) $K_{sp} = ([\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]) / [\text{BaSO}_4]$

As BaSO_4 is solid, its concentration is constant as it is in its standard state, thus

$$K_{sp} = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] .$$

The solubility product, **K_{sp}** , is used for systems at equilibrium like saturated solutions, it also can be used for solid formation (precipitate). Systems that are not at equilibrium like unsaturated or supersaturated solutions, their equilibrium constant, ion product, **Q_{sp}** , can be used. Both K_{sp} and Q_{sp} have the same expression.

Solubility product is “the equilibrium constant for the reaction in which a solid salt dissolves to give its constituent ions in solution”.

The solubility product is the molar concentration of ions raised to their stoichiometric powers.

Solubility is the amount (grams) of substance that dissolves to form a saturated solution.

Molar solubility is the number of moles of solute dissolving to form a liter of saturated solution.

To convert solubility to K_{sp} :

- solubility needs to be converted into molar solubility (via molar mass).
- molar solubility is converted into the molar concentration of ions at equilibrium (equilibrium calculation),
- **K_{sp}** is the product of equilibrium concentration of ions.

K_{sp} is used to find the concentration of one ion, involved in a chemical reaction, provided that the concentration of the other ion is known.

Question: Calculate the solubility product if the solubility of AgCl is $1.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ and the molecular weight of AgCl is $143.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Question: What is the concentration of Hg_2^{2+} in equilibrium with 0.1 M Cl^- in a solution of KCl containing excess, undissolved $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})$?
الحل في صفحة ٣

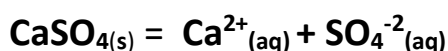
Factors affecting the solubility.

There are several factors have an impact on the solubility, such as the following:

1. Common ion effect.	5. Temperature.
2. pH value.	6. Pressure.
3. Formation of complex ions.	7. Polarity.
4. Amphoterism.	8. Molecular size.

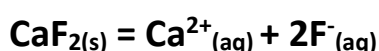
1- Common ion effect :-

Solubility is decreased when a common ion is added. This is an application of Le Châtelier's principle: "a salt will be less soluble if one of its constituent ions is already present in the solution". Consider the ionic solubility reaction



The product $[\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$ is constant at equilibrium. If the concentration of Ca^{2+} is increased by adding Ca^{2+} from other source like CaCl_2 then the concentration of SO_4^{2-} must decrease. This is to keep the product $[\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$ constant. The solubility of CaSO_4 will decrease in the presence of dissolved CaCl_2 .

Consider the reaction

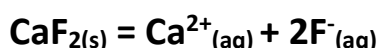


If F^- is added (from any salt like NaF), the equilibrium shifts away from the increase.

Therefore, $\text{CaF}_2(\text{s})$ is formed and precipitation occurs. If NaF is added to the system, the solubility of CaF_2 decreases.

2- pH value:-

Again we apply Le Châtelier's principle:

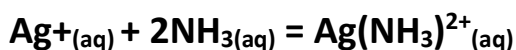


If the F^- is removed, then the equilibrium shifts towards the decrease and CaF_2 dissolves. F^- can be removed by adding a strong acid. As pH decreases, $[\text{H}^+]$ increases and the solubility increases. The effect of pH on the solubility is dramatic.

Question: Calculate the minimum pH at which $\text{Cr}(\text{OH})_3$ will precipitate if the solution has $[\text{Cr}^{3+}] = 0.0670 \text{ M}$? K_{sp} of $\text{Cr}(\text{OH})_3$ is 6.70×10^{-31}
الحل في صفحة ٥

3- Effect of complex ions formation:-

Consider the formation of $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ according to the equation

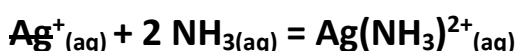
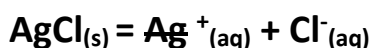


$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ is the complex ion. NH_3 (the attached Lewis base) is called a **ligand**.

The equilibrium constant for the reaction is called the formation constant, **K_f**

$$K_f = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}$$

Consider the addition of ammonia to **AgCl** (white precipitate):



The overall reaction is $\text{AgCl}_{(\text{s})} + 2\text{NH}_3_{(\text{aq})} = \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$

Effectively, the $\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$ has been removed from solution.

By Le Châtelier's principle, the forward reaction (**dissolving AgCl**) is favored.

4- Amphoterism:-

Amphoteric oxides will dissolve in either a strong acid or a strong base.

5- Temperature:-

Solubility increases with increasing the temperature. However, gases solubility in water decreases with increasing the temperature.

6- Polarity.

"Like dissolves like".

Units of solution concentrations used in qualitative analysis lab:-

The concentration of a solution is the amount of solute presents in a given amount of a solvent. The relation is proportion and a ratio.

The concentration can be determined either qualitatively or quantitatively.

There are several types in qualitative concentration, such as concentrated solution, diluted solution, unsaturated solution, saturated solution and supersaturated solution.

To differentiate between the types of solutions, one need to compare the ion product (Q_s) with the solubility product (K_{sp}).

If $Q_s/K_{sp} < 1$, the product concentration is too low for equilibrium, so the net reaction shifts to right.

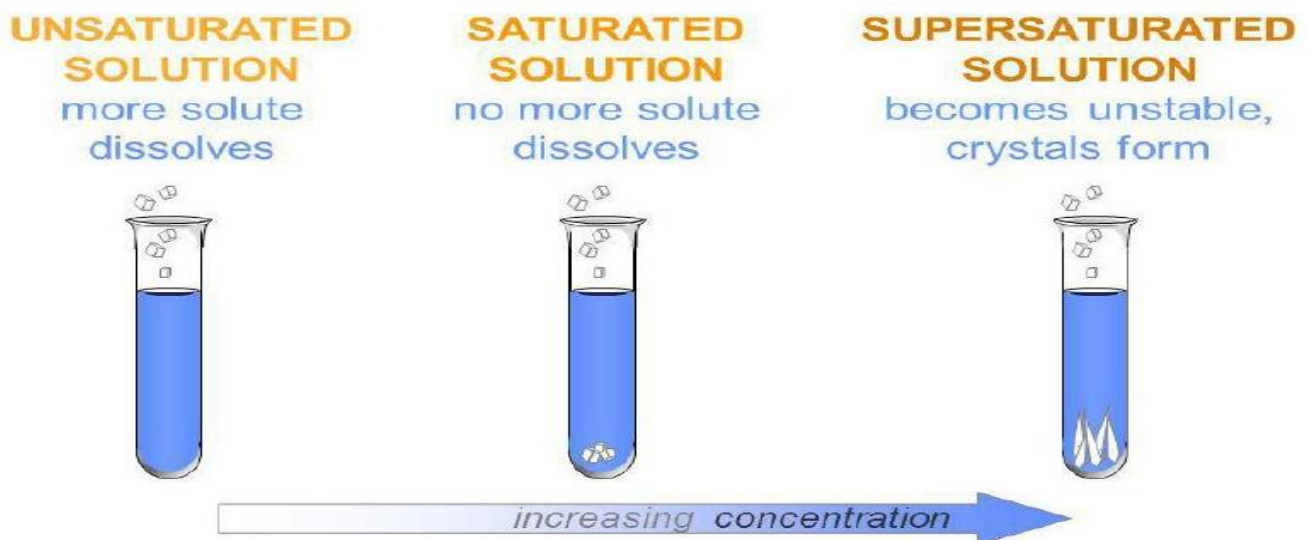
$Q_s/K_{sp} = 1$, the system is at equilibrium, no net change will occur.

$Q_s/K_{sp} > 1$, the product concentration is too high for equilibrium, so the net reaction shifts to left.

Unsaturated solution is when it can still dissolve more solute.

Saturated point is when no more solute can dissolve in the solvent. depends on the temperature.

Super saturated solution is when you put excess solute in the solvent .



Units of solution concentrations used in qualitative analysis lab.

Milli (m) = 10^{-3} X	pico (p) = 10^{-12} X
Micro (μ) = 10^{-6} X	femto (f) = 10^{-15} X
nano (n) = 10^{-9} X	atta (a) = 10^{-18} X

X can stand for the mass units, for grams or moles.

If the solute amount is represented by grams dissolved in a solution. Then, the concentration can be presented by :

Part per million (ppm) = $mg.L^{-1}$,

Part per billion (ppb) = $g.L^{-1}$

Part per trillion (ppt) = $ng.L^{-1}$

If the solute amount is presented by its number of moles, then we can use Molarity (**M**) which represents the moles of a solute dissolved in a liter of a solvent.

M = no. of moles of a solute / solution volume in liter

X can stand for the mass units, for grams or moles.

Weight percent = (mass of solute / mass of solution or mixture) × 100

Like, 20 g of salt in 50 g of water = (20/70) × 100 = 28.57%

Volume percent = (volume of solute / volume of total solution or mixture) × 100

$\mathbf{M} = \frac{\text{moles of a solute}}{\text{solution volume in liter}}$	M
$\mathbf{\%m \text{ or } \%w} = \frac{(\text{mass of solute})}{(\text{mass of solution or mixture})} \times 100$	Weight percent
$\mathbf{\%V} = \frac{\text{volume of solute}}{\text{volume of total solution or mixture}} \times 100$	Volume percent