COLLEGE OF EDUCATION FOR PURE SCIENCES

DEPARTMENT OF CHEMISTRY

FIRST YEAR LECTURE NO.5

Dr.LUMA.T.ALbaaj

SOLUBILITY OF PRECIPITATES ذوبانية الروسب

Solubility is defined as the disappearing of atoms or molecules or ions of solute in solvent atoms or molecules .

تعرف الذوبانيه على انها اختفاء ذرات اوجزيئات اوايونات المذاب بين ذرات اوجزيئات المذيب.

It is the amount of solute that dissolves in certain volume of solvent at certain temperature.

وهي كمية الماده التي تذوب في حجم معين من المذيب عند درجة حرارة معينه.

Solubility depends on type of solvent and type of solute.

تعتمد الذوبانيه على نوع المذاب ونوع المذيب

All material has certain solubility and even insoluble materials means the amount dissolved is very little.

كل المواد عموما تذوب الى حد معين وحتى المواد الغير ذائبه فان كمية المذاب منها قليل جدا.

Water is the magic solvent and can dissolve solute, acids and bases,some other organic materials require organic solvents

الماء مذيب سحرى للحوامض والقواعد والاملاح في حين بعض المواد العضويه تذوب في مذيبات عضويه.

SOLUBILITY PRODUCT PRINCIPLE

مبدا حاصل الاذابه

When 0.1M of NaCl solution is mixed with 0.1M of $AgNo_3$ solution , AgCl whit precipitate is formed and will be in equilibrium with Ag^+ and Cl^- ions in the solution ,this solution is called saturated with AgCl precipitate

$Ag^+ + Cl^- \leftrightarrow Agcl \downarrow$ precipitate راسب

In this saturated solution the multiplication yield of of $[Ag]$ and $[Cl]$ is constant at certain temperature . This constant value is called solubility product .

عند مزج محلولين لنترات الفضه و حامض الهيدروكلوريك يتكون راسب ابيض من كلوريد الفضه والذي يكون في حاله توازن مع ايوني الفضه والكلور في محلول مشبع بالراسب .

قيمه حاصل الاذابه تساوي حاصل ضرب التراكيز المولاريه للايونات المكونه للمركب مرفوعه الى اس يساوي عدد الايونات في المعادله المتوازنه عند درجه حراره معينه للمحاليل المشبعه.

$AaBb \leftrightarrow aA^{b-} + bB^{a+}$

Precipitate in solution

$Ksp(AaBb) = [A^{b-}]^a \quad [B^{a-}]^b$

Therefore solubility product of sparingly soluble salt is the multiplication yield of molar concentration of the ions in the solution to the power of number of ions in the chemical equilibrium equation for the saturated solution .

قيمه حاصل الاذابه تساوي حاصل ضرب التراكيز المولاريه للايونات المكونه للمركب مرفوعه الى اس يساوي عدد الايونات في

المعادله المتوازنه عند درجه حراره معينه للمحاليل المشبعه . ان تركيز الايونات قد يتغير الا انه حاصل ضرب تراكيز هذه الايونات لا يتغير اي قيمه ثابته .

From the above equations one can see that concentrations of ions may be changed but multiply yield of these ions is unchanged(constant) if the precipitate of the salt is present and the temperature is constant .

* قيمه ثابت حاصل الذوبان هي قيمه ثابته عند ثبوت درجه الحراره وتستعمل بشكل كبير للتعبير(قياس) مقدار ذوبانيه الاملاح شحيحه الذوبان في الماء.

** تتناسب ذوبانيه المركب طرديا مع قيمه ثابت حاصل الذوبان وبشكل عام يمكن تعريف ثابت حاصل الذوبان لمركب ايوني شحيح الذوبان على انه: حاصل ضرب التراكيز المولاريه (للايونات المكونه للمركب) عند حاله الاتزان(تسمى في المحاليل المائيه المشبعه بالذوبانيه المولاري)

كل مرفوع لاس مساو لعدد الايونات في المعادله الكيميائيه الموزونه التي تعبر عن تفكك المركب.

* الذوبانيه المولاريه S للملح شحشيح الذوبان : هي عدد

مولات الملح التي تذوب في لتر واحد من المحلول المشبع للملح ان تعبير I (اي عند حاله الاتزان بين الماده الصلبه ومحلول الماده).

*ثابت حاصل الاذابه للاملاح احاديه –احاديه التكافئ مثال AgCl

او ثنائي – ثنائي التكافئ مثل $BaSo_4$ و $PbSo_4$

$$Ksp = S \times S = S^2$$

*اما التعبيرعن ثابت حاصل الاذابه لملح احادي – ثنائي التكافئ او ثنائي – احادي التكافئ مثل CaF_2 $Zn(OH)_2$ فيكون التعبير على الصوره الاتيه:

$$Ksp = S \times (2S)^2 = 4S^3$$

*بينما يكون هذا التعبيرللملح ثنائي – ثلاثي التكافئ مثل $Ca(Po_4)_2$

على الصوره الاتيه:

$$Ksp = (3S)^3 \times (2S)^2 = 108\ S^5$$

وتطبيق هذه القواعد فقط عندما يكون الملح الشحيح الذوبان لوحده في حاله الاتزان مع المحلول المشبع .

WHEN CAN PRECIPITATES متى يحدث ترسيب (Ionic product) I P

ثابت حاصل الاذابه يمثل مقياس لمدى ذوبانية المركبات شحيحة الذوبان كما انه يعد مقياسا لعملية الترسيب..فمن خلال معرفة قيم حاصل الاذابه نعرف على مراحل عملية الترسيب للمواد ومدى اكتمال ترسيب مادة معينة من عدمه.

فعندما يكون حاصل ضرب تراكيز ايونات الراسب في محلول اكبر من قيمة ثابت حاصل الاذابه للراسب..تبدء عملية الترسيب وذلك باتحاد ايونات الراسب (كل مرفوع الى اس مساو الى عدد مولاته في المعادله الموزونه)لتكوين جزيئاته غير المتفككة والتي تنفصل عن المحلول على شكل مادة صلبه (راسب), اما عندما يكون حاصل ضرب تراكيز ايونات الراسب المشار اليها في محلول اصغر من قيمه حاصل الاذابه للراسب تبدا عمليه ذوبان جزيئات الراسب . وعندما يتساوى ثابت حاصل الاذابه مع حاصل ضرب التراكيز فان المحلول يصبح مشبعا وهذا يعني الوصول الى حالة اتزان بين عمليتي ذوبان الراسب واعادة ترسيبه.

$[A]^a\ [B]^b \geq$ Ksp precipitation Occur يتكون الراسب

$[A]^a\ [B]^b \leq$ Ksp precipitation not Occur لا يتكون راسب

$[A]^a\ [B]^b$ = IP

*IP= حاصل ضرب التراكيز المولاريه التي تعطى في المحلول

EX / 1L(1 $\times 10^{-4}$M) NaCL + 1L (6 $\times 10^{-7}$M) $AgNo_3$

$Ksp_{Agcl} = 1.1\times 10^{-10}$ اذا علمت

Answer / Nacl + $AgNo_3 \leftrightarrow$ Agcl

Agcl $\leftrightarrow [Ag]\ [Cl]$

I.P = $[Ag]\ [Cl]$

$meq[Ag]$ $meq[Cl]$

$M_1V_1 = M_2V_2$

$6 \times 10^{-7} \times 1 = M_2 \times 2 \rightarrow [Cl]N_2 = 3 \times 10^{-7}$

V_2=الحجم الكلي

$M_1 V_1 = N_2 V_2$

$1 \times 10^{-4} \times 1 = N_2 \times 2 \rightarrow [Ag]\ N_2 = 0.5 \times 10^{-4}$

$I.P = [Ag]\ [Cl]$

$= (3 \times 10^{-7})(0.5 \times 10^{-4}) = 1.5 \times 10^{-11}$

نقارن بين IP وKSP وبما ان قيمه KSP اكبر اذن لا يحدث ترسيب قيمه

Ksp > IP

FACTORS AFFECTING THE SOLUBILITY OF PRECIPITATES

العوامل المؤثره في ذوبانيه الرواسب

Solubility is important factor in gravimetric analysis which requires pure material. this means there is a need for washing the precipitate to remove impurities and obtain pure precipitate.

عند الحصول على راسب يجب ان يكون الراسب نقى ولهذا تبرز الحاجه الى غسل النموذج للتخلص من الشوائب والحصول على راسب نقي.

هناك عدد كبير من العوامل التي تؤثر على ذوبانية الرواسب(نسبب في زيادتها اؤ نقصانها)

1-Natur of the precipitate طبيعة الراسب

If the attraction between solvent molecules and solute ions is higher thin that between solute ions in the crystal then the salt is soluble .

اذا كان التجاذب بين ايونات المذاب اكبر منها بين ايونات المذاب وجزيئات المذيب فان المذاب غير ذائب .

2- Nature of solvent :

two properties of the solvents affecting the solubility of the solute, these are polarity and dielectric value . Solvent of more polarity means more attraction between solute ions and solvent molecules . the attraction at crystal surface decreases with higher dielectric constant of the solvent . water as a solvent with high polarity and dielectric constant value is a good solvent for nearly all inorganic ionic salts .

Organic solvents such as chloroform , alcohols are good solvents for organic salts (non polar compounds).

طبيعه المذيب: هناك عاملان مهمان من خواص المذيب وهما القطبيه وثابت العزل . اذا كانت القطبيه عاليه فان التجاذب بين ايونات المذاب وجزيئات المذيب اكبروبالتالي اكثر ذوبانيه .

اما فيما يتعلق بثابت العزل فكلما ازداد يقل التجاذب عند سطح البلوره . الماء كمذيب ذو قطبيه عاليه وقيمه ثابت العزل عاليه من افضل المذيبات للمركبات الايونيه في حين المذيبات العضويه هي الافضل لاذابه المركبات الغير ايونيه .

3-Temperature : Higher temperature means higher solubility , in water this solubility process is endothermic

درجه الحراره : زيادتها تزيد من الذوبانيه كما ان عمليه الاذابه في الماء عمليه ماصه للحراره .

4-Common ion effect :

the ion that forms the precipitate is the Common ion if the solvent contain these common ions . The solubility of the salts decreases compared with pure solvents . Other un common ions increases the solubility .

تاثير الايون المشترك : اذا كان هناك ايون في المذيب هو نفس احد ايونات المذاب عندها يتجه التفاعل نحو اليسار اي تقل الذوبانيه مقارنه مع مذيب نقي لا يحتوي على الايون المشترك .

5- pH value :

the concentration of hydrogen ion and hydroxide ions affect the acidity of the solution and hence the solubility of sparingly soluble solutes .

قيمه الداله الحامضيه : تؤثر هذه القيمه في تركيز ايونات الهيدروجين والهيدروكسيد وحامضيه المحلول وبالتالي ذوبانيه الاملاح الشحيحه الذوبان .

EXAMPLES AND APPLICATIONS OF SOLUBILITY PRODUCT *امثله وتطبيقات حاصل الاذابه*

The type of questions about Ksp values are limited and all of them related to the sparingly soluble salts saturated solution that are in contact with an excess of non dissolved salts . The typical problems are of three types .

1-Calculation of Ksp value from the solubility of the salts .

2- Calculation of the solubility of the salt from Ksp .

3- Calculation of one ion concentration of the salt ions in saturated solution if the value of Ksp and the concentration of the other ion are known .

ان طبيعه الاسئله الخاصه بحاصل الاذابه للاملاح شحيحه الذوبان في حاله تماس مع زياده من الملح الغيرمذاب .

اما المسائل ذات العلاقه فتتضمن ما يلي :

1- حساب ذوبانيه الملح من معرفه حاصل الاذابه .
2-حساب حاصل الاذابه من معرفه ذوبانيه الملح .
3- حساب تركيز احد الايونات من معرفه تركيز الايون الاخر ومعرفه حاصل الاذابه للملح .

A/Calculation of Ksp value from the solubility of the salts .

حساب قيمه حاصل الاذابه من معرفه ذوبانيه الملح .

EX.1 / if the solubility of AgBr = 2×10^{-5} gm/100ml at 20 ℃, calculate Ksp value ?

The solubility should be calculated in unit of mole / liter

Concentration	Volume
2×10^{-5}	100 ml
X	1000 ml

$X = 2\times10^{-5} \times 100/ 1000 = 2x10^{-4}$ gm/L

Concentration mole/L=solute weight/ formula weight

$=2 \times 10^{-4}/187.8 = 1.065 \times10^{-6}$ mole/L

The means that 1.065×10^{-6} mole of AgBr is dissolved in one liter of solution (available as ions) therefore each liter of the solution contain :

$[\mathrm{Ag}+] = 1.065 \times 10^{-6}$ mole/L

$[\mathrm{Br}-] = 1.065 \times10^{-6}$ mole/L

KSP can be calculated as follows

$AgBr \leftrightarrow Ag^{+} + Br^{-}$

Ksp = $[Ag^+]$ $[Br^-]$ = 1.065 ×10^{-6} mole/L
× 1.06 10^{-6} mole/L

= 1.134 × 10^{-12}

EX.2/ If the solubility of BaF_2 at 20℃ 0.161 gm/100ml in water calculate Ksp value .

(M. Wt of BaF_2 = 175.36)

Concentration	Volume
0.161	100 ml
X	1000ml

X = 0.161× 1000/100 = 1.61 gm/L

Concentration (mole/L) = 1.61 / 175.36
=0.00919 mole /L

$BaF_2 \leftrightarrow Ba^{2+} + 2F^-$

$[Ba^{2+}]$ = 0.00919 mole/L

$[F^-]$ = 0.00919× 2 = 0.01838

Ksp = $[Ba^{2+}] \times [F^-]^2$

=0.00919 ×$(0.01838)^2$

=3.1 × 10^{-6}

B/ Calculation of solubility of the salts from the Ksp value .

حساب ذوبانيه الملح من معرفه قيمه حاصل الاذابه .

*EX.1 /*If Ksp value of AgI is 8.3× 10^{-7} at 20°C , calculate the solubility of AgI in mole/L and in gm/100ml .

AgI (s) $\leftrightarrow$ Ag^+ + I^-

X X X

Ksp= $[Ag^+]$ $[I^-]$

As indicated by the equation

$[AgI] = X = [Ag^+] = [I^-]$

Ksp= $[Ag^+][I^-]$ = X.X = x^2

$8.3 \times 10^{-17} = x^2$

$X = 9.11 \times 10^{-9}$ mole/L

$9.11 \times 10^{-9} \times 234.8$(formula weight) $= 2.14 \times 10^{-6}$ gm/L

2.14×10^{-6} gm/L $\times$ 100/1000 $= 2.14 \times 10^{-7}$ gm/100ml

EX.2 /what is the solubility of $Pb(OH)_2$ if ksp value at 20°C is 2.5×10^{-16} .

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

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

X بفرض ان الجزء الذائب هو

$2.5 \times 10^{-16} = X .(2x)^2 = 4X^3$

$X^3 = 2.5x\ 10^{-16} /4 = 0.625\ x10^{-16}$, $X^3 = \sqrt[3]{0.625 \times 10}$

$X = 3.97\ 10^{-6}$ mole/Liter

C/ Calculation of one ion concentration of the salt ions in saturated solution on the concentration of the other ion .

حساب تركيز ايون من ايونات الملح بمعرفة تركيز الايون الاخر .

EX.1 /Calculate the concentration of Ag^+ ion in saturated solution of $Ag_2 Cro_4$ ($Ksp = 3.4 \times 10^{-12}$) if you know that the concentration of CrO_4 ion is 2×10^{-2} mole/Liter ?

$Ag_2 CrO_4 \leftrightarrow 2Ag^+ + CrO_4$

$Ksp = [Ag]^2 \quad [CrO_4]$

$3.4 \times 10^{-12} = [Ag]^{+2} \times 2\times 10^{-2}$

$[Ag]^{+2} = 3.4 \times 10^{-12} / 2\times 10^{-2} = 1.7\times 10^{-10}$

$[Ag]^+ = \sqrt{1.7} \times 10^{-10}$

$[Ag]^+ = 1.194\times 10^{-5}$

COMMON ION EFFECT ??????? ??????? ?????

The common ion is the ion which is present in the solution and is obtained from two compounds or more . This leads to decreasing the concentration of the other ion at equilibrium provided the temperature and pressure are constant . Therefore Precipitates are more soluble in water then in solutions containing one of the ions of the precipitates .

الايون المشترك هو الايون الموجود في المحلول ويستحصل عليه من اكثر من مركب واحد ويؤدي وجوده الى التقليل من تركيز الايون الاخر عند الاتزان بشرط ثبوت درجه الحراره والضغط .

ولهذا فان الرواسب اكثر ذوبانيه في الماء مقارنه بالمحاليل التي تحتوي الايون المشترك .

$$NH_4OH \leftrightarrow NH_4^+ + OH^-$$

$$NH_4Cl \leftrightarrow NH_4^+ + Cl^-$$

COMMON ION

$AgNO_3 \leftrightarrow Ag^+ + NO_3^-$

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

Common ion

When the concentrations of silver and chloride ions in the solution is 1.0×10 mole /L in water , then the addition of silver nitrate will increase silver ion concentration and in turn concentration of chloride ion decreases since the reaction is directed to the left . By addition of a sufficient amount of silver nitrate $AgNO_3$ the concentration of silver ion and

Chloride ions will be 1.0×10^{-4} and 1.0×10^{-6} respectively , and this will lead to the formation of AgCl according to Lechatlee principle .

The common ion leads always to less solubiliy of the salt .

عندما يكون تركيز ايوني الفضه والكلوريد 1×10^{-5} في المحلول فعند اضافه كميه كافيه من نترات الفضه يتجه التفاعل نحو اليسار

ويتكون راسب كلوريد الفضه حسب قاعده ليشاتليه وبكل الاحوال يؤدي الايون المشترك الى التقليل من ذوبانيه الملح . حيث ان اضافه كميه وافيه من نترات الفضه تجعل تركيز ايون الفضه والكلوريد 1.0×10^{-4} , 1.0×10^{-6} على التوالي .

اي يزداد تركيز Ag^+ ويقل تركيز Cl-

EX.1 /Calculate the solubility of CaF_2 Ksp = 4.0×10^{-11}

1-distilled water

2- solution of 0.01M $CaCl_2$

3-solution of 0.01 M NaF

1. $CaF_2 \leftrightarrow Ca^{+2} + 2F^-$

$Ksp = [Ca^{+2}] + [F^-]^2$

$= X.(2x)^2 = 4X^3$

$X^3 = 4.0 \times 10^{-11} / 4 = 1.0 \times 10^{-11}$

$X = \sqrt{1.0} \times 10^{-11}$

$X = 2.2 \times 10^{-4}$ mole/Liter

2. $CaF_2 \leftrightarrow Ca^{+2} + 2F^-$

$CaCl_2 \rightarrow Ca^{+2} + 2Cl^-$ ($CaCl_2$ is completely ionied)

Common ion

$[Ca^{+2}] = X + 0.01$

$[F^-] = 2X$

$Ksp = [Ca^{+2}]\,[F^-]^2 = (X+0.01)\,(2X)^2$

X is neglected (small amount compared with 0.01)

$4.0 \times 10^{-11} = 0.01 \times 4X^2 = 0.04X^2$

$X^2 = 4.0 \times 10^{-11} / 0.04 = 0.1^{-1} \times 10^{-10}$

$X = 1.25 \times 10^{-5}$ mole / Liter

3. $CaF_2 \leftrightarrow Ca^{+2} + 2F^-$

$NaF \rightarrow Na^+ + F^-$ common ion

$[Ca^{+2}] = X$

$[F-] = 2X + 0.01$

$Ksp = [Ca^{+2}]\,[F^-]^2$

$4.0\times10^{-11} = X\,.(2X + 0.01)^2$

$4.0\times10^{-11} = (X)(0.01)^2$

$4.0 \times10^{-11} = 1.0 \times10^{-4}\ X$

$X = 4.0 \times10^{-11} / 1.0 \times 10^{-4} = 4.0 \times10^{-7}$ mole/ Liter

$4.0 \times 10^{-11} = X .(0.01)^2 \rightarrow S = 4.0 \times 10^{-7}$ Mole /Liter