

جامعة امثني كلية العلوم قسم الكيمياء

الكيمياء التحليلية

للمرحلة الاولى



2015

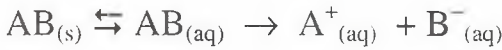
احمد ك. م. م. جعفر شمشول محمد

الحاضرة السادسة

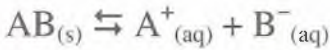
Solubility Equilibria and the Solubility Products

* قد تذوب بعض المركبات بشكل كامل في الماء (soluble) وبعضها قد يذوب بكميات شحيحة (slightly soluble)، ونستطيع الاستدلال على الذائبية من حاصل ضرب الذائبية.

(Solubility product constant (K_{sp}))



ونستطيع اختصارها كالتالي:

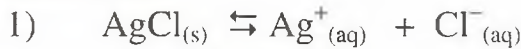


$$[AB_{(aq)}] = [A^+_{(aq)}] = [B^-_{(aq)}] = \text{solubility (الذائبية)}$$

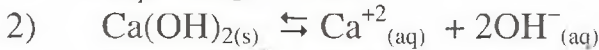
* كلما زادت (K_{sp}) زادت الذائبية.

$$K_{sp} \uparrow \Rightarrow \text{solubility} \uparrow$$

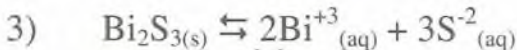
Example:



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



$$K_{sp} = [Ca^{+2}] [OH^-]^2$$



$$K_{sp} = [Bi^{+3}]^2 [S^{-2}]^3$$

Example:

Calculate the solubility of AgI " $K_{sp} = 1.5 \times 10^{-16}$ "?

Solution:



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

$$\Rightarrow [\text{Ag}^+] = [\text{I}^-] = X$$

$$\Rightarrow K_{sp} = (X)(X)$$

$$1.5 \times 10^{-16} = X^2$$

نأخذ الجذر للطرفين

$$\Rightarrow X = \sqrt{1.5 \times 10^{-16}} = 1.22 \times 10^{-8}$$

$$\Rightarrow X = [\text{Ag}^+] = [\text{I}^-] = [\text{AgI}_{(aq)}] = \text{solubility}$$

Example:

Copper (I) bromide has a measured solubility of 2.0×10^{-4} mol/L at 25°C . Calculate its K_{sp} value.

قيست الذائبية لبروميد النحاس ووجدت تساوي $(2.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L})$ عند درجة حرارة 25°C ، احسب قيمة K_{sp} .

Solution:



$$(x) \quad (x)$$

$$K_{sp} = [\text{Cu}^+] [\text{Br}^-]$$

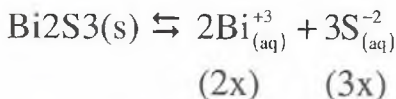
$$\Rightarrow \text{solubility} = [\text{CuBr}_{(aq)}] = [\text{Cu}^+] = [\text{Br}^-] = (x) = 2 \times 10^{-4}$$

$$\Rightarrow K_{sp} = (2 \times 10^{-4})(2 \times 10^{-4}) = 4 \times 10^{-8}$$

Example:

Calculate the K_{sp} value for bismuth sulfide (Bi_2S_3), which has a solubility of 1.0×10^{-15} mol/L at 25°C .

Solution:



$$\text{Solubility} = [\text{Bi}_2\text{S}_3(\text{aq})] = x = 1 \times 10^{-15}$$

$$\Rightarrow K_{\text{sp}} = [\text{Bi}^{+3}]^2 [\text{S}^{-2}]^3$$

$$K_{\text{sp}} = [2x]^2 [3x]^3$$

$$K_{\text{sp}} = [2(1 \times 10^{-5})]^2 [3(1 \times 10^{-15})]^3 = 1.08 \times 10^{-53}$$

Example:

The K_{sp} value for copper (II) iodate, $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$, is 1.4×10^{-7} at 25°C . Calculate its solubility at 25°C .

Solution:

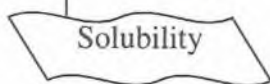


$$K_{\text{sp}} = [\text{Cu}^{+2}] [\text{IO}_3^{-}]^2$$

$$1.4 \times 10^{-7} = (x) (2x)^2$$

$$1.4 \times 10^{-7} = 4x^3$$

$$x = \sqrt[3]{\frac{1.4 \times 10^{-7}}{4}} = 3.3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$



Example:

How many grams of $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ (487 g/mol) can be dissolved in 500 mL of water at 25°C ?

كم عدد الغرامات من $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ ($M_w=487$ g/mol) تستطيع الذوبان في (500 ml) من الماء عند درجة حرارة 25°C ؟ ($K_{sp}=1.57 \times 10^{-9}$)

Solution:

ملاحظة:

عزيزي الطالب في أي سؤال يتضمن وجود ثابت يجب ذكر درجة الحرارة في هذا السؤال لأن معظم الثوابت تتأثر بتغير درجة الحرارة، وذكر درجة الحرارة لا يدخل في عملية الحساب.



$$K_{sp} = [\text{Ba}^{2+}] [\text{IO}_3^-]^2$$
$$1.57 \times 10^{-9} = 4 X^3$$

$$\Rightarrow \text{Solubility} = X = \sqrt{\frac{1.57 \times 10^{-9}}{4}} = 7.32 \times 10^{-4} \text{ M}$$

الذائبية

$$M = \frac{n}{V} \Rightarrow n = M \times V$$

$$V = 500 \text{ ml} = 0.5 \text{ L}$$

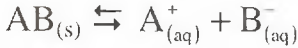
$$\Rightarrow n = 7.32 \times 10^{-4} \times 0.5 = 3.66 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\Rightarrow m = n \times M_w$$

$$= 3.66 \times 10^{-4} \times 487 = 0.178 \text{ g}$$

Common Ion Effect

تأثير الأيون المشترك



✳ الأيون المشترك هو أي مركب قد يعطي عند تفككه أحد الأيونات (A^+ أو B^-).

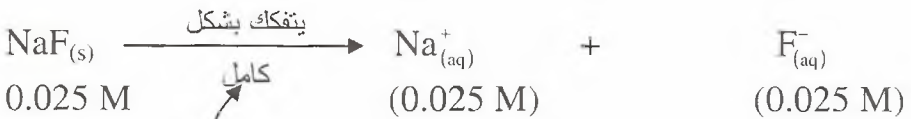
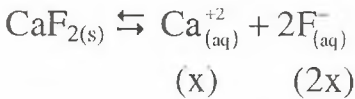
✳ لذلك كلما زادت كمية الأيون المشترك فإن التفاعل سوف ينزاح لليساار مما يؤدي إلى تقليل الذائبية للمركب.

common ion $\uparrow \Rightarrow$ solubility \downarrow

Example:

Calculate the solubility of solid CaF_2 ($K_{sp} = 4.0 \times 10^{-11}$) in a 0.025 M NaF solution.

Solution:



لأنه لم تعطى له قيمة K_{sp}

$$\Rightarrow [\text{Ca}^{+2}] = x$$

$$[\text{F}^-] = 2x + 0.025 \approx 0.025 \text{ M}$$

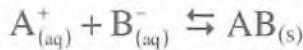
تُهمل لأنها صغيرة جداً ودليلنا على ذلك
قيمة (K_{sp}) الصغيرة جداً

$$\Rightarrow K_{sp} = [\text{Ca}^{+2}] [\text{F}^-]^2$$

$$4 \times 10^{-11} = (x) (0.025)^2$$

$$\Rightarrow x = 6.4 \times 10^{-8} \text{ M}$$

Solubility



(1) يتكون راسب فقط في حال كانت

$$[\text{A}^+] [\text{B}^-] > K_{sp}$$

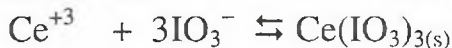
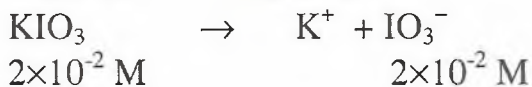
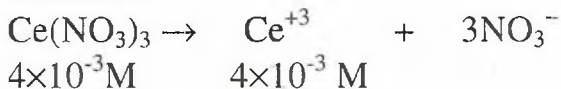
(2) أما إذا كان $([\text{A}^+] [\text{B}^-] \leq K_{sp})$ فلا يوجد راسب (precipitate).

Example:

A solution is prepared by adding 750.0 ml of $4.00 \times 10^{-3} \text{ M}$ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ to 300.0 ml of $2.00 \times 10^{-2} \text{ M}$ KIO_3 . Will $\text{Ce}(\text{IO}_3)_3$ ($K_{sp} = 1.9 \times 10^{-10}$) precipitate from this solution?

محلول حُضِرَ بإضافة 750 ml بتركيز $(4 \times 10^{-3} \text{ M})$ من $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ مع
300 ml بتركيز $(2 \times 10^{-2} \text{ M})$ من KIO_3 ، هل سيترسب $\text{Ce}(\text{IO}_3)_3$
في هذا المحلول؟ ($K_{sp} = 1.9 \times 10^{-10}$)

Solution:



✳ سوف نقوم بحساب تراكيز الأيونات (Ca^{+3} , IO_3^-) الجديدة بالمحلول الجديد الذي يمتلك حجم يساوي (750 + 300 = 1050 ml).

1) for Ce^{+3}

$$M_1 V_1 = M_2 V_2$$

$$(4 \times 10^{-3}) \times (750) = (M_2) \times (1050)$$

$$\Rightarrow M_2 = 2.86 \times 10^{-3} \text{ M}$$

2) for IO_3^-

$$M_1 V_1 = M_2 V_2$$

$$(2 \times 10^{-2}) \times (300) = (M_2) \times (1050)$$

$$M_2 = 5.71 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$\Rightarrow [\text{Ce}^{+3}] [\text{IO}_3^-]^3 = [2.86 \times 10^{-3}] [5.7 \times 10^{-3}]^3 = 5.29 \times 10^{-10}$$

$$\Rightarrow 5.29 \times 10^{-10} > K_{\text{sp}} (1.9 \times 10^{-10})$$

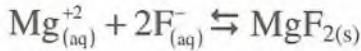
$\Rightarrow \text{Ce}(\text{IO}_3)_3$ will precipitate (سوف يترسب)

Example:

A solution is prepared by mixing 150.0 ml of $1.00 \times 10^{-2} \text{ M}$ $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ and 250.0 ml of $1.00 \times 10^{-1} \text{ M}$ NaF . Calculate the concentrations of Mg^{+2} and F^- at equilibrium with solid MgF_2 ($K_{\text{sp}} = 6.4 \times 10^{-9}$).

محلول حُضِرَ بخلط 150 ml بتركيز $(1 \times 10^{-2} \text{ M})$ من $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ مع 250 ml بتركيز $(1 \times 10^{-1} \text{ M})$ من NaF . احسب تركيز (F^-) و (Mg^{+2}) عند الاتزان مع الراسب MgF_2 ($K_{sp} = 6.4 \times 10^{-9}$).

Solution:



* يجب تحديد عدد مولات كل من (Mg^{+2}) و (F^-) لمعرفة من هو العامل المحدد (limiting reactant) ومن هي المادة الزائدة (excess).

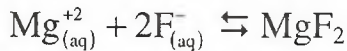
$$1) n_{\text{Mg}(\text{NO}_3)_2} = M \times V = (1 \times 10^{-2})(0.15) = 1.5 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

قمنا بتحويل الحجم
لوحدة اللتر (L)

$$n_{\text{Mg}(\text{NO}_3)_2} = n_{\text{Mg}} = 1.5 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$2) n_{\text{NaF}} = M \times V = (1 \times 10^{-1})(0.25) = 2.5 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$\Rightarrow n_{\text{NaF}} = n_{\text{F}^-} = 2.5 \times 10^{-2} \text{ mol}$$



$$n = 1.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \quad n = 2.5 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$\frac{1.5 \times 10^{-3}}{1} = 1.5 \times 10^{-3}$$

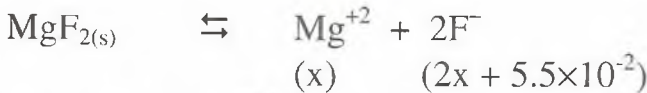
$$\frac{2.5 \times 10^{-2}}{2} = 1.25 \times 10^{-2}$$

الأصغر فهو (L.R)

$$\begin{aligned}
 n_{F^{-}(\text{excess})} &= n_{F^{-}(\text{total})} - n_{F^{-}(\text{Reactant with } Mg^{+2})} \\
 \text{الزائد} & \quad \text{الكلي} & \quad \text{التي تفاعلت مع } Mg^{+2} \\
 &= 2.5 \times 10^{-2} - (2 \times 1.5 \times 10^{-3}) \\
 &= 2.2 \times 10^{-2} \text{ mol} \\
 [F^{-}]_{\text{excess}} &= \frac{n}{v_{\text{Total}}} = \frac{2.2 \times 10^{-2}}{(0.15 + 0.25)} = 5.5 \times 10^{-2} \text{ M} \\
 \Rightarrow [I^{-}] &= 5.5 \times 10^{-2} \text{ M}
 \end{aligned}$$

✳ أما أيونات Mg^{+2} فهي التي نتجت عن تفكك الراسب (MgF_2) فقط.

✳



$$K_{sp} = [Mg^{+2}] [F^{-}]^2$$

$$6.4 \times 10^{-9} = (x) (5.5 \times 10^{-2})^2$$

$$x = 2.1 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$\Rightarrow [Mg^{+2}] = 2.1 \times 10^{-6} \text{ M}$$

Example:

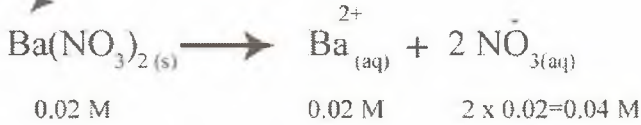
Calculate the molar solubility of $Ba(IO_3)_2$ in a solution that is 0.0200 M in $Ba(NO_3)_2$

احسب الذائبية المولارية لـ $Ba(IO_3)_2$ ($K_{sp} = 1.57 \times 10^{-9}$) في محلول

يحتوي (0.0200 M) من $Ba(NO_3)_2$ ؟

Solution:

يتفكك كلياً لأنه لا يمتلك ثابت إيزان



نلاحظ وجود مصدرين لـ (Ba^{+2})

$$K_{sp} = [\text{Ba}^{+2}] [\text{IO}_3^{-}]^2$$
$$1.57 \times 10^{-9} = (0.02 + X) (2X)^2$$

تدخف لأنها صغيرة جداً مقارنة بـ 0.02
وصغر K_{sp} هو الذي يدل على هذه النتيجة

$$1.57 \times 10^{-9} = (0.02) (2X)^2$$

$$1.57 \times 10^{-9} = (0.02) (2X)^2$$

$$1.57 \times 10^{-9} = 0.08 X^2$$

$$\Rightarrow X = \sqrt{\frac{1.57 \times 10^{-9}}{0.08}} = 1.4 \times 10^{-4} \text{ M}$$

Example:

Calculate the solubility of $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ in a solution prepared by mixing 200 mL of 0.0100 M $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ with 100 mL of 0.100 M NaIO_3

احسب ذائبية $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ ($K_{sp}=1.57 \times 10^{-9}$) في محلول يحضر بواسطة خلط (200 ml) من $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ بتركيز (0.0100 M) مع (100 ml) من NaIO_3 بتركيز (0.100 M)؟

Solution:

عند خلط هاتين المادتين ($\text{NaIO}_3 + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$) سينتج راسب من $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ وسوف تبقى إحدى المادتين المتفاعلتين بشكل زائد (excess) لذلك يجب معرفة هذه الكمية الزائدة ليصبح حل هذا السؤال كما مر معنا سابقاً في تأثير الأيون المشترك.



$$V = 200 \text{ ml} \\ = 0.2 \text{ L}$$

$$M = 0.01 \text{ M}$$

$$n = M \times V \\ = 2 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$V = 100 \text{ ml} \\ = 0.1 \text{ L}$$

$$M = 0.1 \text{ M}$$

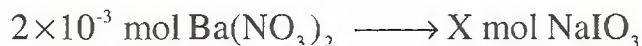
$$n = M \times V \\ = 0.1 \times 0.1 \\ = 1 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$\frac{2 \times 10^{-3}}{1} = 2 \times 10^{-3}$$

$$\frac{1 \times 10^{-2}}{2} = 5 \times 10^{-3}$$

الأصغر \Leftarrow هو العامل المحدد L.R

نلاحظ أن (NaIO_3) هي المادة الزائدة (excess) ولحساب الكمية الزائدة منها، سوف نقوم بحساب عدد مولات NaIO_3 المتفاعلة مع $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ كالتالي:



$$n_{\text{NaIO}_3} = 2 \times 2 \times 10^{-3} = 4 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

المتفاعلة

$$n_{\text{NaIO}_3} = n_{\text{NaIO}_3} - n_{\text{NaIO}_3}$$

الزائدة

الأصلية

المتفاعلة

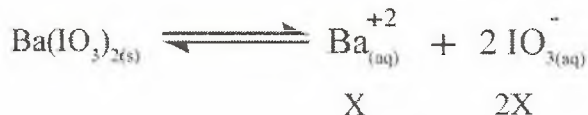
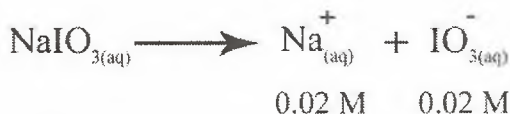
$$= (1 \times 10^{-2}) - (4 \times 10^{-3}) = 6 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\Rightarrow [\text{NaIO}_3] = \frac{n}{V_{\text{Total}}} = \frac{6 \times 10^{-3}}{0.2 + 0.1} = 0.02 \text{ M}$$

الزائدة

الحجم الكلي

الآن يصبح السؤال كالسابق



$$K_{sp} = [Ba^{+2}] [IO_3^-]^2$$

$$1.57 \times 10^{-9} = (X) (0.02 + 2X)^2$$

$$1.57 \times 10^{-9} = (X) (0.02)^2$$

تحذف

$$X = 3.925 \times 10^{-6} \text{ M}$$

الأحماض

(acids)

حمض قوي

(strong acids)

تتفكك كلياً عند ذوبانها بالماء

"complete dissociation"



مثال:

HBr, HClO₄, HNO₃, HCl,
..... الخ H₂SO₄

حمض ضعيف

(weak acids)

تتفكك جزئياً عند ذوبانها بالماء

"partial dissociation"



مثال:

CH₃CO₂H, HF, HCN,
..... الخ HClO