

الباب الثالث

الذوبانية وحاصل الإذابة

الباب الثالث

الإذابة وحاصل الإذابة

Solubility and Solubility Product

تعتبر الإذابة من الأمور المهمة في التحليل الوزني حيث أنها مقياس للطبيعة الكمية لعملية الترسيب ويمكن أن تعني الزيادة في الإذابة بين كون الطريقة تصنف كمية أو غير كمية . وتعرف الإذابة بأنها كمية المذاب القابلة للذوبان في حجم معين من المذيب بدرجة حرارة معينة علماً أن جميع المواد لها إذابة معينة وتعتمد الإذابة بشكل عام على نوع المذيب ونوع المذاب .

ذوبان الأملاح الأيونية Solubility of ionic salts

تظهر المركبات الأيونية بشكل عام أكبر إذابة في المذيبات القطبية مثل الماء وتحدث عملية الإذابة لأن جزيئات المذيب القطبي تتجذب بدرجة كافية إلى الأيونات وتسحبها بعيداً عن مواضعها في شبكة البلورة وإثناء هذه العملية تصبح الأيونات متداوية **Solvated** ، وبالرغم من أن الأيون الموجب والأيون السالب ممثلان بشكل أيونات ذائبة إلا أن التجاذب بين جزئي الماء وأيون المعدن ضعيف ، ولما كانت جزيئات الماء والأيونات في المحلول في حركة سريعة مستمرة فإن عدد جزيئات الماء حول أيون المعدن يميل إلى التغيير ويشار إلى العدد المتوسط بعدد التميؤ **hydration number** وفي البلورات يكون عدد جزيئات الماء ثابتاً .

ذوبان المركبات التساهمية Solubility of Covalent Compounds

يعتمد ذوبان المركبات التساهمية على طبيعة التركيب الجزيئي للمركبات فبعض المركبات أيونية الصفة بينما يكون البعض الآخر تساهمي الصفة تماماً . ويمكن تقسيم القوي التي تمسك الجزيئات بعضها ببعض إلى قوي لندن (قوي التجاذب القطبية

المستحثة) **induced dipole attractions** وقوي التجاذب ثنائية القطبية
Dipole - dipole forces وقوي التجاذب بين الأيونات والجزيئات ثنائية القطبية
Ion dipole forces والرابطة الهيدروجينية وأن لمن المهم جداً النظر الي إذابة
العامل المرسب في التحليل الوزني وخصوصاً عند استعمال عوامل مرسبة عضوية .
فإذا كان العامل المرسب محدود الإذابة فإن الراسب تصحبه شوائب عند زيادة العامل
المرسب وتحتوي العديد من العوامل المرسبة العضوية علي مجموعات وظيفة قاعدية
أو حامضية بحيث تزداد إذابة هذه المركبات في الماء وفي مذيبات قطبية أخرى وغالباً
ما تزداد إذابة عامل مرسب مفيد تحليلاً بإدخال مجموعة حامض السلفونيك
sulphonic acid group في الجزيء . وهكذا وبإدراك العوامل التي تؤثر علي
الإذابة يمكن اختيار مذيب أو خليط مذيب مناسب أو يمكن تطوير العامل المرسب
تركيبياً لزيادة الإذابة .

حاصل الإذابة : **The solubility product**

عند مزج محلول كلوريد الصوديوم مع محلول نترات الفضة (تركيز كل منهما
علي سبيل المثال **0.1 M**) يظهر راسب كلوريد الفضة مباشرة ويكون هذا الراسب
في حالة اتزان مع أيونات الكلوريد والفضة في المحلول . يسمي هذا المحلول بأنه
مشبع براسب كلوريد الفضة لهذا فإن



من الحقائق التجريبية انه في مثل هذا المحلول المشبع يكون حاصل ضرب تركيز
أيونات الكلوريد ثابتاً عند ثبوت درجة الحرارة ويطلق علي هذه القيمة الثابتة بأنها
حاصل الإذابة لكلوريد الفضة . K_{sp}

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

وبصورة عامة ، فإن الملح شحيح الذوبان A_nB_m الذي يتأين حسب المعادلة

لحاصل الإذابة ويجب أن نلاحظ في هذه الحالة أن القيمة النهائية لتركيز أيون الفلوريد $[F^-]$ أكبر بكثير من ضعف قيمة $[Ca^{2+}]$ لأن فلوريد الصوديوم يساهم بكمية كبيرة من قيمة $[F^-]$ الكلية .

2- نوبان الرواسب :

حينما يكون حاصل ضرب تركيز أي أيونين (مرفوعاً الي الأس المناسب) في محلول أقل من حاصل الإذابة المناظر ، فإن المحلول لا يكون مشبعاً وإذا أضيفت بعض من الأملاح الصلبة المناظرة الي المحلول فإن كمية أكبر من الملح تنوب . فمثلاً إذا أضيف حامض الهيدروكلوريك (مصدر الحصول علي H^+) الي محلول من هيدروكسيد المغنسيوم فإن أيون الهيدروجين H^+ يتفاعل تقريباً مع كل أيونات OH^- لتكوين الماء حيث يقل بذلك تركيز أيونات الهيدروكسيل في المحلول . ويؤدي هذا الي نوبان كمية أكبر من $Mg(OH)_2$ بحيث يصبح حاصل ضرب التركيزات مساوياً مرة أخرى إذابة $Mg(OH)_2$.

3- منع عملية الترسيب :

لمنع عملية ترسيب ملح شحيح النوبان فإنه يلزم إضافة قليل من مادة تساعد علي خفض تركيز أحد الأيونات بحيث لا يمكن الوصول الي قيمة حاصل الإذابة للملح شحيح النوبان . فمثلاً لا تؤدي إضافة H_2S الي ترسيب FeS من محلول حامض قوي (HCl) يحتوي علي أيونات Fe^{2+} وذلك لأن كمية H^+ الكبيرة والنتيجة من حامض الهيدروكلوريك تمنع تأين H_2S (نتيجة تأثير الأيون المشترك) وبذلك تقلل من $[S^{2-}]$ الي درجة لا تسمح بالوصول الي قيمة حاصل إذابة FeS .

مثال 10 :

احسب حاصل الإذابة لكرومات الفضة Ag_2CrO_4 (الوزن الجزيئي هو 332) إذا علمت أن نوبانيتها هي 0.022 جم / لتر ؟

الحل :

$$7 \times 10^{-5} \text{ M} = \frac{1000 \times 0.022}{1000 \times 332} = \text{الإذابة مول / لتر}$$

$$K_{sp} = [Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}]$$

$$= (2 \times 7 \times 10^{-5})^2 (7 \times 10^{-5}) = 1.4 \times 10^{-12}$$

مثال 11 :

ترسب الفضة في محلول بإضافة أيون الكلوريد في محلول حجمه 500 سم³.
ما هو تركيز أيون الكلوريد إذا لم يبق أكثر من 0.1 ملجم من الفضة غير مترسب

الحل :

$$1.9 \times 10^{-6} \text{ M} = \frac{\frac{1000}{500} \times 0.1}{107.9} = \text{تركيز الفضة (المولارية)}$$

$$[Ag^+] [Cl^-] = K_{sp} = 1.0 \times 10^{-10}$$

$$[1.9 \times 10^{-6}] [Cl^-] = 1.0 \times 10^{-10}$$

$$[Cl^-] = 5.3 \times 10^{-5} \text{ M}.$$

مثال 12 :

احسب كمية الإذابة بالجـم / لتر لهيدروكسيد الرصاص $Pb(OH)_2$ إذا علمت أن
حاصل الإذابة لـ $Pb(OH)_2$ هي 2.5×10^{-16}

الحل :



$$K_{sp} = [\text{Pb}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = 2.5 \times 10^{-16}$$

S = اعتماداً على التفاعلات أعلاه نفرض أن الإذابة

$$[\text{Pb}^{2+}] = S, [\text{OH}^-] = 2S$$

$$[S] [2S]^2 = 2.5 \times 10^{-16}$$

$$4S^3 = 2.5 \times 10^{-16}$$

$$\therefore S = 3.97 \times 10^{-6} \text{ M}$$

ويمكن حساب كمية الزوبان بالجـم / لتر بضرب كمية الزوبان مول / لتر \times الوزن الجزيئي لهيدروكسيد الرصاص والذي يساوي 241.2

$$3.97 \times 10^{-6} \times 241.2 = 9.6 \times 10^{-4} \text{ gm / L}$$

مثال 13 :

احسب تركيز أيون الأمونيوم NH_4^+ الناتج عن NH_4Cl اللازم لمنع $\text{Mg}(\text{OH})_2$ من الترسيب في لتر من محلول يحتوي على 0.01 مول من الأمونيا و 0.001 مول من Mg^{+2} مع العلم أن ثابت التأيّن للأمونيا 1.8×10^{-5} وحاصل إذابة $\text{Mg}(\text{OH})_2$ يساوي 1.12×10^{-11} .

الحل :

أ - لإيجاد أكبر قيمة من $[\text{OH}^-]$ التي يمنع وجودها في محلول ترسيب $\text{Mg}(\text{OH})_2$

$$K_{sp} = [Mg^{2+}] [OH^-]^2 = 1.12 \times 10^{-11}$$

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{1.12 \times 10^{-11}}{[Mg^{2+}]}} = \sqrt{\frac{1.12 \times 10^{-11}}{0.001}}$$

$$= 1.1 \times 10^{-4} \text{ M}$$

لا يترسب $Mg(OH)_2$ إذالم تزد قيمة تركيز $[OH^-]$ عن 1.1×10^{-4} مول / لتر .

ب - لإيجاد قيمة $[NH_4^+]$ الناتجة عن $[NH_4Cl]$ واللازمة لمنع تآين NH_3 بحيث لا تزيد قيمة تركيز $[OH^-]$ عن 1.1×10^{-4} مول / لتر .

$$\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$\frac{[NH_4^+][1.1 \times 10^{-4}]}{[0.01]} = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$[NH_4^+] = 1.6 \times 10^{-3} \text{ M} .$$

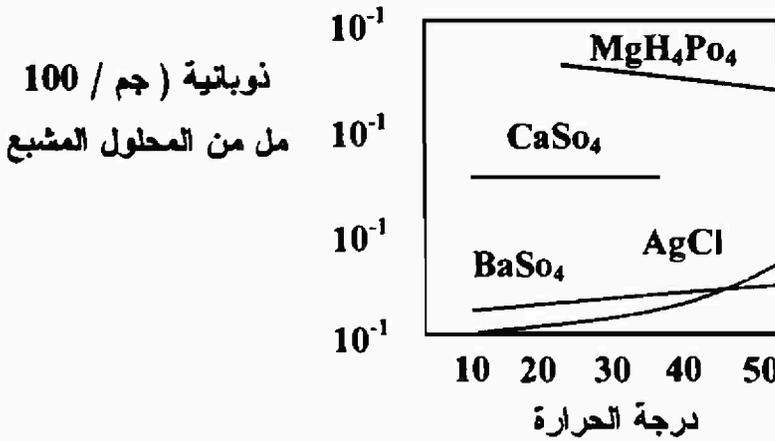
العوامل التي تؤثر علي حاصل الإذابة :-

هناك عوامل متعددة تؤثر علي قابلية إذابة الرواسب يمكن توضيحها بما يأتي :

1- درجة الحرارة :

يؤدي الارتفاع في درجة الحرارة في أغلب الأحيان الي زيادة إذابة الأملاح اللاعضوية وحاصل الإذابة . فمثلاً ينوب $PbCl_2$ ($K_{sp} = 1.6 \times 10^{-5}$) جزئياً عند

درجة حرارة الغرفة ، ولكنه يذوب بسهولة عند درجة حرارة مرتفعة ، ويبين الشكل تأثير درجة الحرارة علي إذابة العديد من الأملاح اللاعضوية ذات الأهمية التحليلية ويمكن التنبؤ باتجاه تغيير الإذابة مع درجة الحرارة ، بتطبيق مبدأ شاتليه حيث أن زيادة درجة الحرارة هي جهد ، فإن الاتزان بين الراسب وأيوناته في المحلول يختل تبعاً لذلك إذا كانت حرارة المحلول ماصة (حيث تزداد الإذابة) أو طاردة (تنقص الإذابة) :



تغير نوبتية العديد من الرواسب ذات الأهمية التحليلية مع درجة الحرارة

2- طبيعة الراسب :

من المعروف أن بعض المواد أكثر نوباناً في الماء من غيرها ويعود السبب في هذا الاختلاف الي التباين في الطاقة البلورية لكل منهما والطاقة المتضمنة في التفاعل بين المذيب وأيونات المذاب أثناء انحلال البلورات فكلما كانت محصلة الجذب بين جزيئات المذيب وأيونات المذاب أكبر من محصلة الجذب بين أيونات الملح ذاتها داخل البلورة كلما كان الملح أكثر نوباناً .

3- حجم دقائق الراسب :

تزداد الإذابة وحاصل الإذابة للراسب كلما قل نصف قطر الدقائق أو الأنوية البلورية ويمكن تمثيل العلاقة بين قابلية إذابة الدقائق الصغيرة وأنصاف أقطارها باستخدام معادلة طومسن (Thomson equation)

$$\ln \frac{S_r}{S} = \frac{2}{RT} \cdot \frac{\sigma v}{r}$$

حيث أن S, S_r يمثلان قابلية الذوبان للأنوية البلورية ذات أنصاف أقطار r والبلورة الميكروسكوبية علي التوالي ، $\frac{M}{d} = v$ حيث تمثل v الحجم المولي ، M هو الوزن الجزيئي ، $d =$ الكثافة ، $\sigma =$ الشد السطحي للصلب ، $R =$ ثابت الغاز ، T درجة الحرارة المطلقة .

ويمكن كتابة الجانب الأيسر من المعادلة أعلاه بالشكل :

$$\ln \frac{S_r}{S} = \ln \frac{S + S_r - S}{S} = \ln \left[1 + \frac{S_r - S}{S} \right]$$

$$\approx \frac{S_r - S}{S}$$

$$\therefore \frac{S_r - S}{S} = \frac{2\sigma v}{RT r}$$

حيث $\frac{S_r - S}{S}$ تمثل الزيادة النسبية في قابلية إذابة الدقائق ذات أنصاف أقطار r .

يتبين من العلاقة الأخيرة انه لراسب ما وعندما تكون σv ثابتة فإنه كلما قل نصف قطر الدقائق زادت الزيادة النسبية في قابلية الإذابة . إضافة الي هذا فإن الزيادة النسبية في قابلية الذوبان تتأثر أيضاً بالشد السطحي للصلب فكلما كان الشد السطحي كبيراً كانت الزيادة النسبية في قابلية الإذابة كبيرة وسيؤدي ذلك الي نمو الدقائق الكبيرة علي

حساب الدقائق الصغيرة وينتج راسب بلوري نو أشكال هندسية منتظمة والعكس صحيح .

4- تأثير المذيب :

تتأثر إذابة المركبات الأيونية في المذيبات بعاملين هما قطبية المذيب وثابت العزل الكهربائي (Dielectric Constant) فكلما كان المذيب أكثر قطبية ازداد الجذب بينه وبين أيونات الملح وارتفعت الإذابة ولهذا فإن الماء هو مذيب جيد لكثير من الأملاح الأيونية لأن له قطبية عالية وثابت عزل كهربائي عالٍ ولكنه مذيب ضعيف للمركبات اللاقطبية في حين أن المذيبات اللاقطبية مثل البنزين ورابع كلوريد الكربون تكون وسطاً جيداً لنوات المواد اللاقطبية . وتقل قابلية نوبات المركبات اللاعضوية عادة في الماء بإضافة المذيبات العضوية مثل الكحول والأسيتون ويمكن الاستفادة من هذه الظاهرة لفصل مادتين ذائبتين في الماء عن بعضهما . فمثلاً يمكن فصل مزيج جاف من نترات الكالسيوم ونترات السترنيتيوم وذلك بمعامليتهما مع مزيج من الكحول والأثير حيث تذوب نترات الكالسيوم تاركة نترات السترنيتيوم كذلك يمكن فصل البوتاسيوم عن الصوديوم عن طريق ترسيب البوتاسيوم علي شكل K_2PtCl_6 من مزيج مكون من الماء والكحول .

5- تأثير الأيون المشترك :

تكون إذابة الراسب بصورة عامة في الماء أكثر من ذوبانيته في محلول يحتوي علي أحد أيونات الراسب فمثلاً في محلول كلوريد الفضة في الماء فإن حاصل ضرب تركيزات أيونات الفضة والكلوريد لا يمكن أن تزداد عن قيمة ثابت حاصل الإذابة 1×10^{-10} . ويكون تركيز كل أيون في الماء هو $1 \times 10^{-5} M$. لكن عند إضافة كمية كافية من نترات الفضة وذلك لجعل تركيز أيونات الفضة $1 \times 10^{-4} M$ فإن تركيز أيونات الكلوريد يجب أن يقل الي قيمة $1 \times 10^{-6} M$ وأن التفاعل :



يرغم علي التوجه الي اليمين من قبل الزيادة من أيونات الفضة مما يسبب ترسيب زيادة من الملح وخفض كمية الكلوريد الباقية في المحلول ويمكن الاستفادة من تأثير الأيون المشترك من أجل الحصول علي ترسيب كامل في التحليل الوزني .

مُأَل 14 :

احسب الإذابة المولارية لفلوريد الكالسيوم (حاصل الإذابة 4×10^{-11})

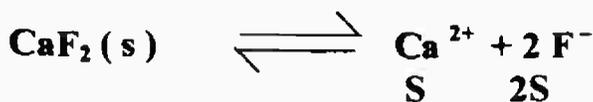
أ - في الماء .

ب - في محلول كلوريد الكالسيوم تركيزه 0.01 M

ج - في محلول فلوريد الصوديوم تركيزه 0.01 M

الحل :

أ - في الماء .



نفرض أن كمية الإذابة المولارية لفلوريد الكالسيوم = S

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

$$4 \times 10^{-11} = [\text{S}] [2\text{S}]^2 = 4\text{S}^3$$

$$\text{S} = 2.1 \times 10^{-4} \text{ M}$$

ب - في محلول CaCl_2 تركيزه 0.01 M

إن CaCl_2 يتأين كلياً في المحلول المائي ويعطي 0.01 مول / لتر من Ca^{2+}

(أيون مشترك) ولذا يصبح تركيز Ca^{2+} في المحلول :

$$[\text{Ca}^{2+}] = S + 0.01$$

وبتطبيق معادلة ثابت حاصل الإذابة

$$K_{sp} = (S + 0.01) (2S)^2$$

وبما أن 0.01 أكبر بكثير من S

$$\therefore S + 0.01 \approx 0.01$$

$$4 \times 10^{-11} = (0.01) (4S^2)$$

$$S = 3.1 \times 10^{-5} \text{ M}$$

ج - في محلول فلوريد الصوديوم تركيز 0.01 M

إن NaF يتأين كلياً في المحلول المائي ويعطي 0.01 مول / لتر من F^- (أيون مشترك) ولذا يصبح تركيز F^- في المحلول :

$$[\text{F}^-] = 0.01 + 2S$$

وبتطبيق معادلة ثابت حاصل الإذابة

$$4 \times 10^{-11} = [S] [0.01 + 2S]^2$$

وبما أن 0.01 أكبر بكثير من 2S

$$\therefore 2S + 0.01 \approx 0.01$$

عندئذ يمكن حساب S بالشكل التالي

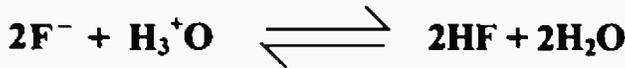
$$4 \times 10^{-11} = [S] [0.01]^2$$

$$S = 4 \times 10^{-7} \text{ M}$$

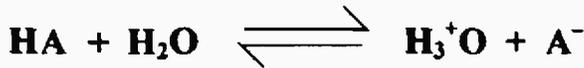
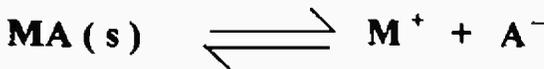
6- تأثير الأس الهيدروجيني على الذوبان :

يعتمد ذوبان أملاح الأحماض الضعيفة على الأس الهيدروجيني للمحلول ومن بين الأمثلة المهمة لهذه الأملاح في الكيمياء التحليلية هي الأوكزالات والكبريتيدات والهيدروكسيدات والكاربونات والفسفات حيث يتحد أيون الهيدرونيوم مع أيون الملح

السالب ليكون حامضاً ضعيفاً وتزداد إذابة الملح ، مثال علي ذلك هو راسب فلوريد الكالسيوم الذي يحتوي علي أيون الفلوريد السالب والذي يميل الي الإتحداد مع أيون الهيدرونيوم لإعطاء فلوريد الهيدروجين وتزداد إذابة فلوريد الكالسيوم مع الزيادة في الحامضية



وفي حالة المحاليل المعتدلة الحامضية فإن تركيز أيون الهيدروجين سوف لا يتغير بصورة واضحة عندما يبدأ الملح بالذوبان نفترض أولاً الحالة البسيطة ، ملح MA لحامض ضعيف HA حيث يمكن أن يمثل الاتزان كما يلي :



نفرض أن C_a هو التركيز الكلي لجميع الجسيمات التي لها علاقة مع الحامض HA

$$C_a = [\text{A}^-] + [\text{HA}]$$

وحيث أن :

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad \therefore [\text{HA}] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{K_a}$$

$$C_a = [\text{A}^-] + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{K_a}$$

$$C_a = [\text{A}^-] \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{K_a} \right) = [\text{A}^-]$$

$$\left(\frac{K_a + [H_3O^+]}{K_a} \right)$$

$$\frac{[A^-]}{C_a} = \frac{K_a}{[H_3O^+] + K_a} = \alpha_1$$

$$[A^-] = \alpha_1 C_a$$

يمكن تعويض القيمة الأخيرة في معادلة حاصل الإذابة K_{sp} لتعطي

$$K_{sp} = [M^+] [A^-] = [M^+] \alpha_1 C_a$$

$$K_{eff} = [M^+] C_a$$

حيث أن K_{eff} تمثل ثابت حاصل الإذابة المؤثر

(effective solubility product constant) وتتغير قيمة K_{eff} مع الأس

الهيدروجيني وذلك لأن pH تعتمد علي α_1 .

وبالنسبة لملاح MA_2 فإن العلاقة تكون :

$$K_{eff} = \frac{K_{sp}}{\alpha_1^2} = [M^+] Ca^2$$

ولحامض ثنائي البروتون (diprotic acid) $A^{2-} H_2A$ فإن التركيز يمكن أن

يعطي بـ $Ca \alpha_2$ حيث أن

$$\alpha_2 = \frac{K_{a1} K_{a2}}{[H_3O^+]^2 + [H_3O] K_{a1} + K_{a1} K_{a2}}$$

$$K_{eff} = \frac{K_{sp}}{\alpha_1} = [M^+] Ca$$

مثال 15 :

احسب الإذابة المولارية لـ CaF_2 في محلول حامض الهيدروكلوريك نو دالة هيدروجينية تساوي 3 مع العلم أن K_{sp} لفلوريد الكالسيوم هي 4×10^{-11} وإن K_a لحامض فلوريد الهيدروجين HF هو 6×10^{-4}

الحل :

$$\alpha_1 = \frac{K_a}{K_a + [H_3O^+]} = \frac{6 \times 10^{-4}}{6 \times 10^{-4} + 1 \times 10^{-3}} = 0.38$$

$$\alpha_2 = 0.14$$

$$K_{eff} = \frac{K_{sp}}{\alpha_1^2} = \frac{4 \times 10^{-11}}{0.14} = 2.9 \times 10^{-10}$$

نفرض أن S هي الإذابة المولارية لـ CaF_2

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

$$CF = [HF] + [F^-] = 2S$$

$$K_{eff} = [M^{2+}] C^2 F$$

$$2.9 \times 10^{-10} = [S] [2S]^2 = 4S^3$$

$$S = 4.2 \times 10^{-4} \text{ mole lL}$$

مثال 16 :

احسب إذابة CaC_2O_4 في محلول HCl ذي أس هيدروجيني يساوي 3 مع العلم أن K_{sp} لأوكزالات الكالسيوم هي 2×10^{-9} وأن

$$K_{a1} = 6.5 \times 10^{-2}$$

$$K_{a2} = 6.1 \times 10^{-5}$$

الحل :

$$\alpha_2 = \frac{K_{a1} K_{a2}}{[H_3O^+]^2 + [H_3O] K_{a1} + K_{a1} K_{a2}}$$
$$= \frac{6.5 \times 10^{-2} \times 6.1 \times 10^{-5}}{6.5 \times 10^{-2} \times 6.1 \times 10^{-5} + 6.5 \times 10^{-2} \times 10^{-2} \times 10^{-3} + (10^{-3})^2}$$
$$= 0.057$$

وحيث أن :

$$K_{eff} = \frac{K_{sp}}{\alpha_2} = \frac{2 \times 10^{-9}}{0.057} = 3.5 \times 10^{-8}$$

نفرض أن :

$$K_{eff} = [M^{2+}] C_{c_2 O_4}$$

$$3.5 \times 10^{-8} = [S][S] = S^2$$

$$S = 1.9 \times 10^{-4} \text{ mole l L}$$

يعتمد فصل كبريتيدات المعادن على السيطرة على الأس الهيدروجيني للمحلول حيث أن المعادن التي تكون كبريتيدات ذات إذابة قليلة (المجموعة II) تترسب باستخدام H_2S

وبوجود 0.1 M من حامض الهيدروكلوريك . ترفع الأس الهيدروجيني لترسيب معادن المجموعة (III) . يعد كبريتيد الهيدروجين H_2S حامض ثنائي البروتون ويطبق الرمز α_2 أعلاه على أي حالة وحيث أن ثوابت الحامض K_{a1} , K_{a2} قليلين $1 \times 10^{-7} = K_{a1}$ و $10^{-15} = K_{a2}$ فإن قيم K_{a1} , K_{a2} , $K_{a1} \cdot K_{a2}$ في مقام المعادلة السابقة يمكن إهمالها بالمقارنة مع قيمة $[H_3O^+]^2$ ولهذا فإن قيمة α_2 تساوي

$$\alpha_2 = \frac{K_{a1} K_{a2}}{[H_3O^+]^2}$$

إضافة إلى هذا فإنه في المحاليل الحامضية القوية فإن التركيز التحليلي لكبريتيد الهيدروجين يساوي تقريباً .

$$C_s = [H_2S] + [HS^-] + [S^{2-}] \approx [H_2S]$$

حيث أن تركيز أيون الكبريتيد C_2 α_2 يصبح

$$[S^{2-}] = \frac{[H_2S] K_{a1} K_{a2}}{[H_3O^+]^2}$$

وحيث أن المحلول المشبع بكبريتيد الهيدروجين تركيزه يقارب من 0.1 M لهذا فإن

$$[S^{2-}] = \frac{1 \times 10^{-23}}{[H_3O^+]^2}$$

وتبين المعادلة الأخيرة أن تركيز أيون الكبريتيد يتغير مع تركيز أيون الهيدروجين .

مثال 17 :

شبع محلول 100 سم³ نو تركيز 0.1 M من كل من Cu^{2+} و Mn^{2+} و
0.20 M من $[\text{H}_3\text{O}^+]$

أولاً : اثبت أي من كبريتيد المعدن يترسب أولاً مع العلم أن K_{sp} لك CuS هي
 4×10^{-16} ولك MnS هي 1×10^{-16}

ثانياً : ما تركيز أيون الهيدروجين الذي عنده يبدأ راسب كبريتيد المنجنيز بالترسيب .
تركيز أيون الكبريتيد اللازم حتي يكون $K_{sp} = [\text{Mn}^{2+}] [\text{S}^{2-}]$

الحل :

أولاً : يمكن إيجاد تركيز أيون الكبريتيد كما يلي :

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{1 \times 10^{-23}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} = \frac{1 \times 10^{-23}}{(0.2)^2} = 2.5 \times 10^{-22}$$

أن قيمة K_{sp} لكبريتيد النحاس تزداد بشدة ولا تزداد K_{sp} لكبريتيد المنجنيز .

$$(0.1) (2.5 \times 10^{-22}) = 2.5 \times 10^{-23} \gg 4 \times 10^{-38}$$

$$= 2.5 \times 10^{-23} \ll 1 \times 10^{-16}$$

لهذا فإن CuS يترسب ولا يترسب MnS

ثانياً : لكبريتيد المنجنيز

$$[0.1] [\text{S}^{2-}] = 1 \times 10^{-16}$$

$$[\text{S}^{2-}] = 1 \times 10^{-15}$$

وحيث أن

$$[S^{2-}] = \frac{1 \times 10^{-23}}{[H_3O^+]^2}$$

$$[1 \times 10^{-15}] = \frac{1 \times 10^{-23}}{[H_3O^+]^2}$$

$$[H_3O^+] = 1 \times 10^{-4} \text{ M.}$$

مثال 18 :

احسب الأس الهيدروجيني الذي تبدأ الهيدروكسيدات الآتية بالترسيب في محلول يحتوي علي 0.1 M من كل مكن الأيون الموجب مع العلم أن K_{sp} لهيدروكسيد الحديدك $Fe(OH)_3$ هو 1×10^{-36} ولهيدروكسيد المغنسيوم $Mg(OH)_2$ هو 1×10^{-11}

الحل :

لهيدروكسيد الحديدك :

$$[Fe^{3+}] [OH^-]^3 = 1 \times 10^{-36}$$

$$[0.1] [OH^-]^3 = 1 \times 10^{-36}$$

$$[OH^-]^3 = 1 \times 10^{-35}$$

$$3 \text{ pOH} = 35 \quad ; \quad \text{pOH} = 11.7 \quad \therefore \text{pH} = 2.3$$

لهيدروكسيد المغنسيوم :

$$[Mg^{2+}] [OH^-]^2 = 1 \times 10^{-11}$$

$$[0.1] [OH^-]^2 = 1 \times 10^{-11}$$

$$[OH^-]^2 = 1 \times 10^{-10}$$

$$2 \text{ pOH} = 10 \quad ; \quad \text{pOH} = 5 \quad \therefore \text{pH} = 9$$

7- تأثير التحلل المائي :

الأيون السالب للملح MA يتحلل مائياً كلياً كما يلي :



يكون هذا تقريباً جيداً إذا كان HA هو حامض ضعيف جداً وأن MA لا تنوب بصورة جيدة (هذا يعني أن كلاً من K_a و K_{sp} قليلة) . يلاحظ انه كلما كان تركيز A^- قليلاً ، كان التحلل المائي أكثر اكتمالاً .

ويمكن وضع افتراضين يعتمدان علي قيمة K_{sp} :

أ- إذا كانت الإذابة قليلة جداً فإنه لا يتغير الأس الهيدروجيني بصورة ملحوظة نتيجة التحلل المائي .

ب- إذا كانت الإذابة كبيرة بصورة كافية فإن تركيز أيونات الهيدروكسيل الناتجة عن الماء يمكن إهمالها .

مثال 19 :

احسب الإذابة المولارية في الماء (أ) CuS له $K_{sp} = 4 \times 10^{-38}$ و

(ب) MnS له $K_{sp} = 1 \times 10^{-16}$ بافتراض تفاعل التحلل المائي التالي :



الحل :

أ- وحيث أن الإذابة للـ CuS قليلة جداً فإنه يمكن إهمال OH^- الناتجة عن

التحلل المائي وبأخذ $[OH^-] = 1 \times 10^{-7}$ فإنه

$$\alpha_2 = \frac{K_{a1} K_{a2}}{[H_3O^+]^2 + [H_3O^+]K_{a1} + K_{a1} K_{a2}}$$

$$= \frac{1 \times 10^{-22}}{(1 \times 10^{-7})^2 + (1 \times 10^{-7})(1 \times 10^{-7}) + 1 \times 10^{-22}}$$

$$= 5 \times 10^{-9}$$

$$K_{\text{eff}} = \frac{K_{\text{sp}}}{\alpha_2} = \frac{4 \times 10^{-38}}{5 \times 10^{-9}} = 8 \times 10^{-30}$$

نفرض أن S = الإذابة مول / لتر

$$[\text{Cu}^{2+}] = S, \text{Cs} = S$$

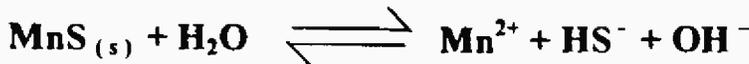
وحيث أن :

$$K_{\text{eff}} = [\text{M}^{2+}] \text{Cs}$$

$$S^2 = 8 \times 10^{-30}$$

$$S = 3 \times 10^{-15}$$

ب - وحيث أن التحلل المائي كاملاً فإنه يمكن كتابة التفاعل كما يلي



يمكن كتابة ثابت الاتزان

$$K = \frac{K_{\text{sp}} \cdot K_w}{K_{\text{a2}}} = \frac{1 \times 10^{-16} \times 1 \times 10^{-14}}{1 \times 10^{-15}} = 1 \times 10^{-15}$$

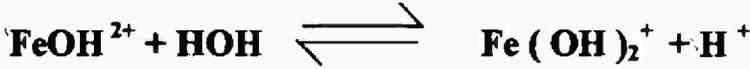
نفرض أن S = الإذابة مول / لتر لهذا فإن

$$[\text{Mn}^{2+}] = S, [\text{HS}] = S, [\text{OH}^-] = S$$

$$1 \times 10^{-15} = S^3$$

$$S = 1 \times 10^{-5}$$

ويمكن أن يعاني الأيون الموجب للملح تحلاً مائياً كما هو الحال في الأيونات السالبة وهذا يسبب زيادة في الإذابة أيضاً ويمكن تمثيل التحلل المائي النموذجي للحديد (III) كما يلي :-

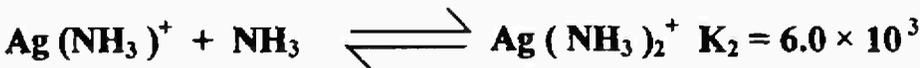


لقد وجد أن كثيراً من المعادن تكون جسيمات أيونية تحتوي علي أكثر من نرة معدن كما في المثال التالي :



8- تأثيرات المعقدات :

تعتمد إذابة الأملاح الشحيحة الذوبان أيضاً علي تركيز المواد التي تكون معقدات مع الأيونات الموجبة للملح ، وبعد تأثير التحلل المائي الذي شرح سابقاً أحد الأمثلة التي فيها كاشف المعقدات هو أيون الهيدروكسيل وتعتبر كواشف المعقدات عادة جزيئات متعادلة وأيونات سالبة وتكون مشتركة أو غريبة عن الراسب . إن أحد الأمثلة الشائعة والجيدة في الكيمياء التحليلية هو تأثير الأمونيا علي إذابة هاليدات الفضة وخاصة كلوريد الفضة . يذوب كلوريد الفضة في الأمونيا ويمكن استخدام هذه الحقيقة في فصل الفضة عن الزئبق في المجموعة الأولى في التحليل الوصفي وتكون الفضة معقدين مع الأمونيا :



نفرض أن B_2 هو جزء الفضة بشكله الحر غير المعقد (uncomplexed) لهذا فإن:

$$B_2 = \frac{1}{1 + K_1(NH_3) + K_1 K_2 (NH_3)^2} = \frac{[Ag^+]}{C_{Ag}}$$

حيث أن C_{Ag} هو التركيز التحليلي للفضة وحيث أن :

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

$$K_{sp} = B_2 C_{Ag}^+ [Cl^-]$$

$$\frac{K_{sp}}{B_2} = K_{eff} = C_{Ag}^+ [Cl^-]$$

مثال 20 :

احسب الإذابة المولارية لـ $AgCl$ في $0.01 M$ من الأمونيا (يمثل هذا التركيز النهائي لجزيئات الأمونيا الحرة في المحلول) مع العلم أن له $K_{sp} = 1.0 \times 10^{-10}$ لـ $AgCl$ و ثابت الإتزان $K_1 = 2.3 \times 10^3$ و $K_2 = 6.0 \times 10^3$.

الحل :

$$B_2 = \frac{1}{1 + 2.3 \times 10^3 (10^{-2}) + 1.4 \times 10^7 (10^{-2})^2} = 7.1 \times 10^{-4}$$

$$K_{eff} = \frac{1.0 \times 10^{-10}}{7.1 \times 10^{-4}} = 1.4 \times 10^{-7}$$

نفرض أن $S =$ الإذابة المولارية

$$S = C_{Ag}^+ = [Cl^-]$$

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

$$1.4 \times 10^{-7} = S^2$$

$$S = 3.7 \times 10^{-4} \text{ mole l L}$$

تطبيقات المحاليل المنظمة في الفصل التحليلي

Application of Buffered solution in Analytical separations

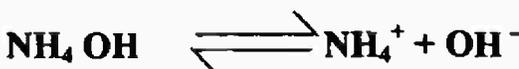
تستخدم المحاليل المنظمة غالباً في التحليل النوعي والكمي حيث لها تأثير في فصل عناصر معينة . وإن أحد الحالات الشائعة هو تنظيم المحلول عادة بـ $NH_4OH + NH_4Cl$ أو $CH_3COONH_4 + CH_3COOH$ وتقرّب قيمة الأس الهيدروجيني الي قيمة بحيث أن حاصل إذابة هيدروكسيد العنصر (أو هيدروكسيدات مجموعة من العناصر) تزداد بصورة كبيرة بينما لا تزداد حاصلات إذابة الهيدروكسيدات الأخرى .

إن تركيب كثير من الهيدروكسيدات هو نوعاً ما متغير وربما علي الأكثر يطلق عليها أوكسيدات مائية (hydrous oxides) وأن حاصلات إذابتها غير معروفة بالضبط .

مثال 21 :

حاصل إذابة $Mg(OH)_2$ عند درجة حرارة معينة هي 3.4×10^{-11} و $Fe(OH)_3$ هي 1.1×10^{-36} . عند هذه الدرجة (أ) ما عدد جرامات Mg^{++} و Fe^{3+} تبقى ذائبة في 100 مل من 0.1 M من NH_4OH (ثابت التأيّن = 1.75×10^{-5}) و (ب) ما عدد جرامات Mg^{2+} و Fe^{3+} تبقى ذائبة في 100 مل من 0.1 M من NH_4OH تحتوي علي كمية كافية من NH_4Cl الذائب لجعل تركيز أيون الأمونيوم 2.0 M ؟

الحل :



$$\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]} = 1.75 \times 10^{-5}$$

نفرض أن تركيز NH_4^+ = تركيز OH^- = X

تركيز NH_4OH غير المتفكك = $1.10 - X$

$$\frac{(X)(X)}{0.10 - X} = 1.75 \times 10^{-5}$$

(حيث أن X قليلة جداً بالمقارنة مع 0.10)

$$\frac{(X)(X)}{0.10} \approx 1.75 \times 10^{-5}$$

$$X = 1.3 \times 10^{-3} \text{ mole / L}$$

$$[Mg^{2+}][OH^-]^2 = 3.4 \times 10^{-11}$$

$$[Mg^{2+}][1.3 \times 10^{-3}]^2 = 3.4 \times 10^{-11}$$

$$[Mg^{2+}] = 2.0 \times 10^{-5} \text{ mole / L}$$

$$= 2.0 \times 10^{-5} \times \frac{1}{10} \times 24.3$$

$$= 4.9 \times 10^{-5} \text{ g / 100 ml}$$

$$[Fe^{3+}][OH^-]^3 = 1.1 \times 10^{-36}$$

$$[Fe^{3+}][1.3 \times 10^{-3}]^3 = 1.1 \times 10^{-36}$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{1.1 \times 10^{-36}}{(1.3 \times 10^{-3})^3} \times \frac{1}{10} \times 55.8$$

$$= 2.8 \times 10^{-27} \text{ g / 100 ml}$$

(ب)

$$\frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} = 1.75 \times 10^{-5}$$

$$\frac{(2.0)(X)}{1.10} = 1.75 \times 10^{-5}$$

$$X = 8.8 \times 10^{-7}$$

$$[\text{Mg}^{2+}] [8.8 \times 10^{-7}]^2 = 3.4 \times 10^{-11}$$

$$[\text{Mg}^{2+}] = \frac{3.4 \times 10^{-11}}{(8.8 \times 10^{-7})^2} \times \frac{1}{10} \times 24.3$$

$$= 106 \text{ g / 100 ml}$$

$$[\text{Fe}^{3+}] [8.8 \times 10^{-7}]^3 = 1.1 \times 10^{-36}$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{1.1 \times 10^{-36}}{(8.8 \times 10^{-7})^3} \times \frac{1}{10} \times 55.8$$

$$= 9.0 \times 10^{-16} \text{ g / 100 ml}$$

التحكم في الحمضية عند الترسيب بكبريتيد الهيدروجين

Control of Acidity at Hydrogen sulfide precipitations .

يعتبر أكثر عامل مهم يؤثر علي الفصل هو تركيز أيون الكبريتيد والذي يمكن السيطرة عليه عن طريق عن طريق تنظيم تركيز أيون الهيدروجين . حيث يمكن السيطرة علي تركيز أيون الكبريتيد الي درجة أن حاصلات إذابة كبريتيدات معينة تزداد بكثرة بينما حاصل إذابات كبريتيدات أخرى لا تزداد ويكون التأثير الكمي للحامض هو علي تآين كبريتيد الهيدروجين ولقد شرحنا سابقاً حسابات تركيز أيون الكبريتيد والتي سوف تراجعها الآن .

مثال 22 :

كم عدد جرامات Zn^{++} وعدد جرامات Cd^{++} التي يمكن أن يبقئ ذائباً في 200 مل من محلول $HCl + H_2S$ علماً بأن تركيز الكبريتيد هو 1.5×10^{-23} وأن حاصل إذابة $ZnS = 1.2 \times 10^{-23}$ وأن حاصل إذابة $CdS = 3.6 \times 10^{-29}$.

الحل :

$$[S^{--}] = 1.5 \times 10^{-23}$$

$$[Zn^{++}] [S^{--}] = 1.2 \times 10^{-23}$$

$$[Zn^{++}] = \frac{1.2 \times 10^{-23}}{1.5 \times 10^{-23}} = 0.80 \text{ mole / L}$$

$$= 0.80 \times 65 \times \frac{1}{5} = 10 \text{ g / 200 ml}$$

$$[Cd^{++}] [S^{--}] = 3.6 \times 10^{-29}$$

$$[Cd^{++}] = \frac{3.6 \times 10^{-29}}{1.5 \times 10^{-23}} = 2.4 \times 10^{-6} \text{ mole / L}$$

$$= 2.4 \times 10^{-6} \times 122 \times \frac{1}{5} = 5.4 \times 10^{-5} \text{ g / 200 ml}$$

الفصل باستخدام تكوين الأيون المعقد

Separation by Mean of complex-ion formation

يتأثر فصل أيونات معينة في الكيمياء التحليلية عن طريق استخدام الاتزان الموجود بين الأيون والمعقد ومركباته وفيما يلي الطريقتين اللتين يمكن استخدامهما :

1- عندما يضاف محلول الأمونيا المحتوي على نترات الفضة والمسيطر على الزيادة من الأمونيا فيه سيطرة دقيقة الي خليط من الكلوريد واليوديد ، يترسب فقط يوديد الفضة ، حيث أن معظم الفضة في المحلول هي على شكل معقد الأمونيا . $Ag(NH_3)_2^+$ ، وأن تركيز الفضة قليل جداً يزيد حاصل إذابة $AgCl$ لكنه كبير بصورة كافية ليزيد حاصل إذابة AgI غير الذائبة .

2- عندما يضاف سيانيد البوتاسيوم الي محلول الأمونيا المحتوي على أملاح النحاس والكاميوم يتكون الأيونين $Cu(CN)_3^+$ ، $Cd(CN)_4^+$ وعندما يمرر كبريتيد الهيدروجين في المحلول يترسب فقط كبريتيد الكاميوم وذلك لأن درجة تفكك معقد النحاس أقل كثيراً من معقد الكاميوم . ويوجد تركيز عال وكاف ليزيد حاصل إذابة CdS ، ولكن تركيز النحاس قليل جداً لزيادة حاصل الإذابة لـ Cu_2S .

مثال 23 :

ما هو عدد جرامات بروميد الفضة (الوزن الجزيئي 188) التي سوف تنوب في لتر واحد من NH_4OH إذا كان المحلول الناتج هو 2.0 M من الأمونيا .

الحل :

$$[\text{Ag}^+][\text{Br}^-] = K_{sp} = 5.0 \times 10^{-13}$$

$$\frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]} = K = 6.8 \times 10^{-8}$$

نفرض أن x = مولات AgBr الذائبة - Br^- - $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$

$$\frac{5.0 \times 10^{-13}}{x} = [\text{Ag}^+]$$

$$\frac{(5.0 \times 10^{-13} / x)(2.0)^2}{x} = 6.8 \times 10^{-8}$$

وبحل المعادلة الأخيرة

$$x = 5.4 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$5.4 \times 10^{-3} \times 188 = 1.0 \text{ g}$$

مثال 24 :

عومل محلول يحتوي علي 0.1 M في Cu^+ و 0.1 M من Cd^{++} مع NH_4OH و KCN ، لتكوين $\text{Cu}(\text{CN})_3$ ، $\text{Cd}(\text{CN})_4$. ويحتوي المحلول

علي 0.02 M زيادة من أيونات السيانيد ، وإذا مرر غاز كبريتيد الهيدروجين لإعاقة تركيز أيون الكبريتيد 0.0 M ، برهن فيما إذا Cu_2S أو CdS ستترسب .
الحل :

$$\frac{[\text{Cu}^+][\text{CN}^-]^3}{[\text{Cu}(\text{CN})_3]} = 5.0 \times 10^{-28}$$

$$\frac{[\text{Cu}^+][0.020]^3}{0.10} = 5.0 \times 10^{-28}$$

لهذا فإن

$$[\text{Cu}^+] = 6.2 \times 10^{-24}$$

$$[\text{Cu}^+]^2 [\text{S}^{--}] = (6.2 \times 10^{-24})^2 (0.01)$$

$$= 3.8 \times 10^{-49}$$

حاصل إذابة $\text{Cu}_2\text{S} = 1.0 \times 10^{-46}$ وهي قيمة أكثر من القيمة المستخرجة أعلاه لهذا فإن Cu_2S سوف لن يترسب .

$$\frac{[\text{Cd}^{++}][\text{CN}^-]^4}{[\text{Cd}(\text{CN})_4]} = 1.4 \times 10^{-17}$$

$$\frac{[\text{Cd}^{++}][0.020]^4}{0.10} = 1.4 \times 10^{-17}$$

لهذا فإن

$$[\text{Cd}^{++}] = 8.7 \times 10^{-12}$$

$$[\text{Cd}^{++}]^2 [\text{S}^{--}] = (8.7 \times 10^{-12})^2 (0.01)$$

$$= 8.7 \times 10^{-14}$$

حاصل إذابة CdS هي 3.6×10^{-29} والتي هي أقل من القيمة المستخرجة أعلاه لهذا فإن CdS سوف يترسب .

الترسيب التجزيئي Fractional precipitation

عند إضافة العامل المرسب بصورة بطيئة الي محلول يحتوي علي أيونين قادرين علي تكوين رواسب مع المرسب ، مثال علي ذلك إضافة محلول نترات الفضة الي محلول يحتوي علي أيونات الكلوريد واليوديد .

إن حاصل إذابة كلوريد الفضة ويوديد الفضة هما 1.2×10^{-10} و 1.7×10^{-16} علي التوالي وهذا يعني أن

$$[Ag^+][Cl^-] = 1.2 \times 10^{-10}$$

$$[Ag^+][I^-] = 1.7 \times 10^{-16}$$

ونظراً لكون يوديد الفضة أقل نوباناً من كلوريد الفضة فإنه سوف يترسب أولاً حيث أن حاصل إذابته سوف يزداد أولاً : وسيترسب كلوريد الفضة عندما يزداد تركيز أيونات الفضة عن النسبة

$$\frac{K_{sp} AgCl}{[Cl^-]} = \frac{1.2 \times 10^{-10}}{[Cl^-]}$$

وبعد ذلك سوف يترسب الملحان في آن واحد . وعندما يبدأ كلوريد الفضة بالترسيب ، فإن أيونات الفضة سوف تكون في حالة إتزان في الملحين وأن

$$[Ag^+] = \frac{K_{sp} AgI}{[I^-]} = \frac{K_{sp} AgCl}{[Cl^-]}$$

$$\frac{[I^-]}{[Cl^-]} = \frac{K_{sp} AgI}{K_{sp} AgCl} = \frac{1.7 \times 10^{-14}}{1.2 \times 10^{-10}} = \frac{1}{7.1 \times 10^5}$$

حيث أنه عندما يكون تركيز أيون اليوديد حوالي واحد من مليون جزء من تركيز أيون الكلوريد فإن راسب كلوريد الفضة سوف يترسب فإذا كان التركيز الابتدائي لكل من أيونات اليوديد والكلوريد هو 0.1 N فإن كلوريد الفضة سوف تترسب عندما يكون

$$[I^-] = 0.1 / 7.1 \times 10^5 = 1.4 \times 10^{-7} \text{ N} = 1.8 \times 10^{-5} \text{ g / L}$$

لهذا فإنه بالإمكان الحصول على فصل كامل للأيونات بصورة نظرية . ويكون هذا الفصل ممكناً بصورة عملية إذا كان بالإمكان تميز النقطة التي فيها يكون راسب يوديد الفضة كاملاً وهذا يمكن إجراؤه باستخدام (أ) الدلائل الامتزازية (ب) أو بطرق التسحيحات الجهدية باستخدام قطب الفضة .

أما لمزيج من البروميد واليوديد :

$$\frac{[I^-]}{[Br^-]} = \frac{K_{sp} AgI}{K_{sp} AgBr} = \frac{1.7 \times 10^{-16}}{3.5 \times 10^{-13}} = \frac{1}{2.0 \times 10^3}$$

وسوف يحدث ترسيب بروميد الفضة عندما يكون تركيز أيون البروميد في المحلول 2.0×10^3 مرة أكثر من تركيز اليوديد . لهذا فإن الفصل لا يكون كاملاً كما هو الحال مع الكلوريد واليوديد .

أمثلة محلولة

مثال 1 :

كم جرام من كلوريد الصوديوم يلزم لتحضير 80 جرام من محلول له تركيز 5 % ؟
الحل :
نكتب التناسب :

في 100 جرام من المحلول يوجد 5 جرام من NaCl
في 80 جرام من المحلول يوجد X جرام من NaCl

$$\therefore X = \frac{80 \times 5}{100} = 4 \text{ جرام من NaCl}$$

∴ يلزم 4 جرام من ملح NaCl نقيها في 76 جرام من المذيب لتحضير 80 جرام من محلول له تركيز 5 % .

مثال 2 :

احسب مولارية محلول يحتوي 5 جرام من كبريتات الصوديوم في 150 مل من هذا المحلول .
الحل :
بتطبيق القانون :

$$M = \frac{Wt}{Mol. Wt} \times \frac{1000}{V}$$
$$= \frac{5}{142} \times \frac{1000}{150} = 0.24$$

مثال 2 :

احسب مولية محلول من حمض الكبريتيك تركيزه المئوي 62 % وكثافته 1.520 جرام / سم³

الحل :

المقصود بمولية المحلول هو معرفة عدد المولات من H_2SO_4 الموجود في لتر من محلول له .

من خلال الكثافة يكون 1.520 جرام ← 1 سم³ = 1 مل
∴ اللتر يزن 1520 جرام × 1000 سم³ = 1000 مل

ومنه 100 g 62 g

1520 g ×

$$x = \frac{1520 \times 62}{100} = 942.4 \text{ g} \quad \therefore \text{المولية للحمض تكون :}$$

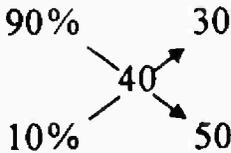
$$M = \frac{942.4}{\text{الكتلة الجزيئية للحمض}} = \frac{1520 \times 62}{100 \times 98} = 9.6$$

مثال 4 :

بأية نسبة يجب مزج محلولين من H_2SO_4 تركيزهما 90 % ، 10 % وذلك للحصول على محلول له تركيز 40 % ؟

الحل :

تكتب قاعدة المزج :



$$40 - 10 = 30$$

$$90 - 40 = 50$$

بمعنى نأخذ 30 جزء وزني من المحلول ذي التركيز 90 % ثم يضاف إليها 50 جزءاً وزنياً من المحلول ذو التركيز 10 % أي أن النسبة هي :

$$30 : 50$$

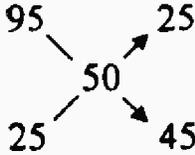
$$3 : 5$$

مثال 5 :

ما هما الكميّتان الوزنيّتان الواجب مزجهما من محلولين لحمض الكبريتيك تركيزهما 25 % ، 95 % وذلك للحصول علي لتر واحد من محلول له تركيز 50 % ؟

الحل :

نجد أولاً نسبة الجزئين الوزنيين للمزج من المحلولين .



$$50 - 25 = 25$$

$$95 - 50 = 45$$

عندما نمزج 25 جراما من المحلول الأول مع 45 جرام من المحلول الثاني نحصل علي 70 جرام ($25 + 45 = 70$) فقط من محلول تركيزه 50 % في حين أن السؤال ضرورة الحصول علي لتر واحد من هذا المحلول

بما أن كثافة حمض الكبريتيك 1.395 جرام / مل
∴ اللتر يكون وزنه 1395 جرام .

فلمعرفة عدد الجرامات اللازمة من المحلولين الأصليين للحصول علي هذه الكمية من المحلول ذي التركيز 50 % يجب أن نكتب التناسب التالي :
بالنسبة للمحلول ذي التركيز 95 %
نحصل من 25 جرام علي 70 جرام .
نحصل علي X جرام علي 1395 جرام .

$$x = \frac{1395 \times 25}{70} = 498 \text{ grams}$$

وبالنسبة للمحلول ذي التركيز 25 %

نحصل من 45 جرام علي 70 جرام .

نحصل علي m جرام علي 1395 جرام .

$$m = \frac{1395 \times 45}{70} = 897 \text{ grams}$$

وعندما يطلب التعبير عن كميات المحاليل الأصلية بالمليترات فإنه يجب تقسيم الكميات الوزنيه السابقة علي كثافة المحاليل

$$\frac{498}{1.834} = 271.5 \text{ ml} \quad (1)$$

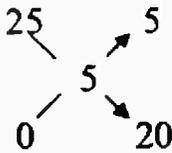
$$\frac{897}{1.178} = 761.5 \text{ ml} \quad (2)$$

مثال 6 :

كم جرام من الماء الذي يجب أن يضاف الي 100 جرام من محلول النشادر ذي التركيز 25 % وذلك للحصول علي محلول تركيزه 5 % .

الحل :

في قانون المزج وعند تخفيف المحاليل بمذيب نقي وبتطبيق قاعدة المقص . يعبر عن المذيب النقي محلول ثاني تركيزه يساوي الصفر .



تضاف 5 أجزاء من الأمونيا الي 20 جزء من الماء

5 جرام نشادر ← 20 جرام ماء

100 جرام نشادر ← X

$$x = \frac{100 \times 20}{5} = 400 \text{ grams}$$

مثال 7 :

كم مل من الماء ومن حمض HCl 38 % (كثافة 1.19) يلزم لتحضير 12 لتر من محلول تركيزه 2 عياري ؟

الحل :

نحسب أولاً عيارية محلول HCl

1.19 جرام في مل أي اللتر يزن 1190 جرام

∴ في 100 جرام من المحلول 38 جرام HCl

في 1190 جرام من المحلول X جرام HCl

$$x = \frac{1190 \times 38}{100} = 452.2 \text{ grams}$$

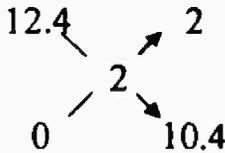
إن عيارية محلول HCl ذو التركيز 38 % = N

$$N = \frac{1190 \times 38}{100 \times 36.47} = 452.2 \text{ grams}$$

حيث أن الوزن الجزيئي لحمض الهيدروكلوريك HCl

وبعد ذلك نعين النسب الحجمية الواجب أخذها من الماء ومحلول HCl ذي التركيز

12.4 عياري للحصول علي المحلول ذي التركيز المطلوب وهو 2 عياري .



$$\frac{V_{HCl}}{V_{H_2O}} = \frac{2}{10.4} = \frac{1 HCl}{5.2 H_2O}$$

مجموع النسبة 6.2

∴ لتحضير 12 لتر محلول نو 2 عياري حمض هيدروكلوريك HCl

$$\text{لتر ماء} = \frac{5.2}{6.2} \times 12 = 10.1 \text{ L H}_2\text{O}$$

$$\text{لتر حمض} = \frac{1}{6.2} \times 12 = 1.9 \text{ L HCl}$$

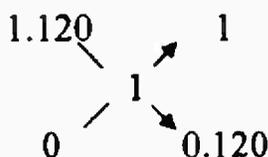
نمزجها لنحصل علي محلول 2 عياري

مثال 8 :

كم مليلتر من الماء يجب أن يضاف الي 1000 مل من محلول H_2SO_4 ذات تركيز 1.120 عياري وذلك للحصول علي محلول نو تركيز واحد عياري ؟

الحل :

نستعين بقاعدة المقص :



$$x = \frac{1000 \times 0.120}{1} = 120 \text{ ml H}_2\text{O}$$

مثال 9 :

احسب عدد جرامات هيدروكسيد البوتاسيوم المذابة في 200 مل من محلول 0.092 عياري ؟

الحل :

الوزن المكافئ لهيدروكسيد البوتاسيوم $\text{KOH} = 56.1$
 1 لتر من واحد عياري KOH يحتوي علي 56.1 جرام
 ∴ 1 مليلتر من واحد عياري KOH يحتوي علي 0.0561 جرام
 ∴ 1 مليلتر من 0.092 عياري KOH يحتوي علي 0.092×0.0561

$$x = \frac{0.092 \times 0.0561}{1} = 0.0561 \times 0.092$$

∴ 200 مل من 0.092 عياري KOH يحتوي علي

$$0.092 \times 0.0561 \times 200 = 1.03224 \text{ grams}$$

أو بتطبيق القانون الهام :

$$N = \frac{Wt.}{Eq.Wt} \times \frac{1000}{V}$$

$$Wt = N \times \frac{Eq.Wt}{1000} \times V$$

$$= 0.092 \times 56.1 \times \frac{200}{1000} = 1.03224 \text{ grams}$$

مثال 10 :

احسب وزن حمض الكبريتيك المذاب في 5 لتر إذا علم أن 25 مل من هذا المحلول
 تعادل 22.5 مل من 0.095 عياري هيدروكسيد البوتاسيوم ؟

الحل :

$$49 = \frac{98}{2} = \frac{\text{الوزن الجزيئي}}{2} = \text{الوزن المكافئ لحمض الكبريتيك}$$

∴ 1000 مل عياري من KOH يكافئ 49 جرام من H_2SO_4

1 مل عياري من KOH يكافئ 0.049 جرام من H_2SO_4

∴ 1 مل 0.095 عياري من KOH يكافئ 0.049×0.095 جرام من H_2SO_4

∴ 22.5 مل 0.095 عياري من KOH = $0.049 \times 0.095 \times 22.5$ جرام H_2SO_4

$$= 0.1047 \text{ جرام } H_2SO_4$$

∴ 25 مل من حمض H_2SO_4 = 0.1047 جرام H_2SO_4

$$\therefore 5 \text{ لتر من حمض } H_2SO_4 = 0.1047 \times \frac{5000}{25}$$

$$= 20.94 \text{ جرام } H_2SO_4$$

حل آخر :

22.5 مل 0.095 عياري KOH = 25 مل عياري H_2SO_4

$$\therefore \text{عيارية } H_2SO_4 = \frac{22.5 \times 0.095}{25}$$

$$\therefore \text{لتر من } H_2SO_4 = \frac{49 \times 0.095 \times 22.5}{25}$$

$$\therefore 5 \text{ لتر من } H_2SO_4 = \frac{5 \times 49 \times 0.095 \times 22.5}{25} = 20.94 \text{ جرام}$$

مثال 11 :

احسب عدد الجرامات المكافئة الموجودة في :

أ) 1.8909 جرام من حمض الأوكساليك $H_2C_2O_4$

ب) 20 مل من 0.12 عياري NaOH

الحل :

$$45 = \frac{\text{الوزن الجزيئي}}{2} = \text{الوزن المكافئ لحمض الأوكساليك}$$

∴ عدد الجرامات المكافئة في 1.8909

$$\text{من حمض الأوكساليك} = \frac{1.8909}{45} = 0.04 \text{ جرام مكافئ}$$

ب) عدد الجرامات المكافئة لهيدروكسيد الصوديوم = $20 \times 0.12 = 2.4$ ملي جرام مكافئ .

∴ عدد الجرامات المكافئة في 20 مل 0.12 عياري هيدروكسيد الصوديوم =

$$= \frac{2.4}{1000} = 0.0024 \text{ جرام مكافئ}$$

مثال 12 :

احسب عدد الملي جرامات المكافئة الموجودة في :

أ) 0.424 جرام من كربونات الصوديوم النقية .

ب) 50 مل من 0.2 عياري حمض الكبريتيك .

الحل :

$$106 = \frac{106}{2} = \text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ من 53 جرام}$$

$$\text{∴ عدد الجرامات المكافئة في 0.424 جرام} = \frac{0.424}{53} = 0.008 \text{ جرام}$$

∴ عدد الجرامات المكافئة = $1000 \times 0.008 = 8$ ملي جرام مكافئ .

ب) عدد الملي جرامات المكافئة في 50 مل من 0.2 عياري $\text{H}_2\text{SO}_4 = 50 \times 0.2 =$

= 10 ملي جرام مكافئ .

مثال 13 :

احسب عيارية محلول CaCl_2 إذا كانت نسبته المئوية بالوزن 40 % وكانت كثافته

1.396 جرام / مل ؟

الحل :

عدد جرامات CaCl_2 في 100 جرام من المحلول = 40 جرام

$$\text{الوزن المكافئ لـ } \text{CaCl}_2 = \frac{110.99}{2} = 55.5$$

∴ عدد الجرامات المكافئة من CaCl_2 في 100 جرام من المحلول

$$= \frac{40}{55.5} = 0.72 \text{ جرام مكافئ}$$

$$\text{∴ حجم 100 جرام من } \text{CaCl}_2 = \frac{100}{1.396} = 71.63 \text{ مل}$$

∴ عيارية المحلول $\text{CaCl}_2 = \frac{\text{عدد جراماته المكافئة}}{\text{حجم المحلول باللتر}}$

$$= \frac{0.72}{0.07163} = 10.05 \text{ عياري}$$

مثال 14 :

احسب حجم 2 عياري حمض النتريك الذي يلزم لتحضير 3 لتر ، 0.1 عياري حمض النتريك ؟

الحل :

$$N_1 \times V_1 = N_2 \times V_2$$

$$2 \times V_1 = 0.1 \times 3000$$

$$150 \text{ مل} = \frac{0.1 \times 3000}{2} = V_1$$

مثال 15 :

إذا كانت الكثافة النوعية لمحلول 20 % من حمض HCl تساوي 1.098 جرام / مل فاحسب الحجم المطلوب من هذا المحلول لتحضير 5 لتر 0.1 عياري .

الحل :

عدد جرامات HCl في 100 جرام محلول = 20 جرام
الوزن المكافئ HCl = 36.46

∴ عدد الجرامات المكافئة في 20 جرام HCl = $\frac{20}{36.46}$ = 0.548 جرام مكافئ

حجم 100 جرام من المحلول = $\frac{100}{1.098}$ = 91.08 مل

∴ عيارية 20 % HCl = $\frac{0.548 \text{ جرام مكافئ}}{0.0918 \text{ لتر}}$ = 5.97 عياري

$$N_1 \times V_1 = N_2 \times V_2$$

$$5.97 \times V_1 = 0.1 \times 5000$$

$$83.7 \text{ مل} = \frac{0.1 \times 5000}{5.97} = V_1$$

" الأسئلة "

- 1- احسب النسبة المئوية لحمض الأكراليك $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ إذا علم أن 25.6 مل من 0.09 عياري KOH تلزم لمعايرة 0.15 جرام من الحمض .
- 2- كم مليلتر من 0.2 عياري برمنجنات البوتاسيوم تلزم لمعادلة 20.3 مل من 0.1 عياري حمض الكبريتيك ؟
- 3- احسب حجم 1 عياري حمض HCl الذي يكافئ 23.8 مل 0.2 عياري حمض الـ HCl ؟
- 4- كم جرام من كلوريد الصوديوم يلزم لتحضير 400 جرام من محلول له تركيز 15 % ؟
- 5- كم جرام من الصودا الكاوية التجارية الحاوية على 97 % NaOH يلزم لتحضير 1500 جرام من محلول NaOH ذو التركيز 10 % ؟
- 6- أضيف 3 لتر من الماء الي 100 جرام من حمض الخليك ذي التركيز 80 % احسب النسبة المئوية للمحلول الناتج ؟
- 7- كم جرام من الماء يلزم لإذابة 12 جرام من NaCl وذلك للحصول علي محلول له تركيز 5 % ؟
- 8- كم ملي جرام من أيونات Na^+ يوجد في 10 مل من محلول NaCl ذي التركيز 0.2 عياري ؟
- 9- احسب النسبة المئوية ومولية محلول من H_3PO_4 تركيزه 1.9 عياري وكثافته 1.031 ؟
- 10- كم لتر من محلول تركيزه 2 عياري يمكن أن يحضر من 100 مل من محلول H_2SO_4 96 % ؟
- 11- كم كيلو جرام من محلولي النشادر تركيزهما 5 % ، 25% يلزم لتحضير 4 كيلو جرام من محلول له تركيز 20 % ؟
- 12- كم مليلتر من محلولين تركيزهما 10 % ، 90 % من حمض النتريك يلزم لتحضير 150 مل من محلول له تركيز 16 % ؟

- 13- كم اتر ماء يجب أن يضاف الي كيلو جرام واحد من محلول النشا ذر ذي التركيز 10 % وذلك للحصول علي محلول له تركيز 2.5 % ؟
- 14- كم جرام من محلول حمض الخليك ذي التركيز 50 % يجب أن يضاف الي 250 مل من الماء للحصول علي محلول حمض تركيزه 12 % ؟
- 15- كم مل من الماء ومن حمض الكبريتيك تركيزه 60% يلزم لتحضير لتر واحد من محلول له تركيزه 10 % ؟
- 16- كم مل من الماء ومن محلول H_2SO_4 ذي التركيز 12 عياري يلزم لتحضير 500 مل من محلول هذا الحمض تركيزه 20 % ؟
- 17- احسب عيارية محلول هيدروكسيد الصوديوم يحتوي علي 4 جرام من $NaOH$ في 250 مل من المحلول ؟
- 18- أجريت معايرة لمحلول حمض الكبريتيك وذلك بإضافة مزيد من محلول كلوريد الباريوم الي 20 مل من حمض الكبريتيك بعد الغسيل والترشيع والحرق وجد أن وزن كبريتات الباريوم = 1953 جرام فكم تبلغ عيارية حمض الكبريتيك ؟
- 19- أذيب 1.537 جرام من فتالات البوتاسيوم الحامضية $KH.C_8H_4O_4$ (وزنها المكافئ 204.22) في الماء وبمعايرتها وجد أنها تكافئ 42.78 مل من محلول 0.1042 عياري لهيدروكسيد الصوديوم احسب نسبة نقاوة هذه العينة .
- 20- ما هو عدد الجرامات من كبريتات الصوديوم الموجودة في 50 % مل من محلول عياريته تساوي 0.3 وما هو عدد المليترات ؟
- 21- محلول هيدروكسيد البوتاسيوم معطي تركيزه علي هيئة 5.6 جرام / 250 مل من المحلول . احسب العيارية والمولارية ؟
- 22- عبوة من حمض الهيدروكلوريك مكتوب عليها تركيز الحمض يساوي 36.5 % كيف يمكن تحضير حجم قدرة 5 لتر من الحمض بحيث تكون عياريته = 0.1 .
- 23- حضر محلول كربونات الصوديوم بحيث يحتوي المل علي 79.5 ملي جرام احسب عيارية المحلول . وما هو حجم حمض الكبريتيك 0.1 عياري الذي يكافئ 10 مل من محلول هذا الملح ؟