

**الباب السادس**  
**ذوبانية الراسب**



## الباب السادس

### ذوبانية الراسب

### Solubility of precipitates

#### مقدمة:

تعرف الإذابة بكونها اختفاء ذرات atoms أو جزيئات molecules أو أيونات ions المادة المذابة solute بين ذرات أو جزيئات المادة المذيبة Solvent. وعلى هذا فإن المحلول في واقع الحال ليس إلا امتزاج جزيئي متجانس لمادتين أو أكثر لا تتفاعلان مع بعضهما كيميائياً. و عموماً فإن المحاليل تتصف بالشكل العام بالميزات الآتية:

1. التوزيع المنتظم لذرات أو جزيئات أو أيونات المذاب في المذيب.
2. سهولة استعادة المذيب أو المذاب من المحلول و فصلهما عن بعضهما بطرق بسيطة.

و قابلية الذوبان Solubility التي تعرف بكونها كمية المذاب القابلة للذوبان في حجم معين من المذيب بدرجة حرارة معينة، تمثل في الواقع ترجمة فعلية لما يمكن أن نطلق عليه صفة إمكانية ذوبان مادة ما في مذيب من عدمه. إن جميع المواد لها قابلية الذوبان و لكن هذه الإذابة تعتمد أساساً على نوع المذيب و نوع المذاب بشكل عام.

و نرى أن عدم ذوبان مادة ما إنما يقصد منه بأن ما يذوب من هذه المادة إنما هو كمية قليلة جداً يمكن إهمالها. و كثيراً ما نلاحظ بأن بعض المواد حين لا تذوب في مادة معينة فهي قابلة للذوبان في مادة أخرى. وهناك حالتان للذوبان هما:

#### 1- ذوبان المواد الصلبة غير المستقطبة non-polar في الماء:

و من أمثلته الإذابة القليلة لليود في الماء الناتج من تحطم القوة الفاندرفالية

المكونة لبلورتها مما يتسبب عنه تحرر جزيئاتها فتصبح حرة الحركة مكونة بفعل طاقتها الحركية جزيئات اليود المائية Hydrated Iodine Molecules التي تصطدم بالبلورة عائدة إلى الحالة الصلبة و بالعكس و يستمر ذلك إلى أن يصبح معدل تحرر عدد الجزيئات من البلورة إلى الماء مساوي لعدد الراجع لتكوين بلورة اليود مجددا و عندها يصل اليود إلى قابلية ذوبانه و يكون المحلول مشبعاً بحصول حالة التوازن الديناميكي.

٢- ذوبان المادة المستقطبة (الأيونية ionic or polar ) في الماء:

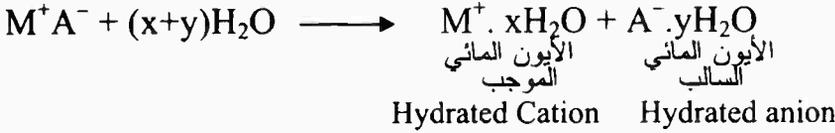
و تعني هذه بذوبانية جميع الاليكتروليتيات Electrolytes كالأملح أو الأحماض و القواعد و غيرها من المواد المستقطبة في الماء كمذيب مستقطب.

### آلية ذوبانية الاليكتروليتيات:

#### The Mechanism of the solubility of Electrolytes:

الاليكتروليتيات عمليا، لا تذوب في المذيبات غير المستقطبة أو اللاقطبية non-polar solvents حيث تكون التأثيرات interactions بين دقائق المذاب و المذيب ضعيفة جدا إلى الحد الذي لا يكفي للتغلب على قوى الجذب المتبادلة بين الأيونات المتعاكسة الشحنة التي يتكون المركب الأيوني الصلب (بلوراته) نتيجة لذلك.

أما محاليل الاليكتروليتيات في الماء (مذيب قطبي) فيوجد انحراف عالي سلبي عن قانون راؤول. أي أن الذوبانية أعلى مما هو متوقع في السلوك المثالي، إذ تتسبب الجزيئات القطبية للماء بفصل أيونات المادة الصلبة (قد تكون أحد المركبات الأيونية أو تتكون نتيجة تفاعل المذاب القطبي ذي الرابطة المشتركة polar covalent solute مع الماء). و تعاني الأيونات المتحررة نتيجة لفعل الماء (قطبيته و تأثير الرابطة الهيدروجينية) على المادة الصلبة تعاني تميؤ Hydration و تتحول إلى محلول يمكن أن يعبر عنه بالتفاعل الآتي:



و هكذا فإن ذوبانية الأليكتروليئات في الماء تعتمد على الفرق بين قوى الجذب في المادة الصلبة و طاقة التميؤ للأيونات المتمنوبة Solvated Ions. و تمثل محصلة قوى الجذب بين الأيونات في حالة مادة بلورية MA (أي طاقة الشبكة البلورية  $U_{MA}$ ) بمقدار الحرارة المولارية للعملية التالية:



أما حرارة التميؤ فتطابق للمعادلات التالية:



كما يعبر عن القيمة الكلية لحرارة المحلول بما يلي:

$$\Delta H_{solu.} = \sum \Delta H_{hyd(i)} + U_{MA} \dots (4)$$

و كلا القيمتين من مرتبة  $10^5 \times 4$  جول /مول كما أن  $\sum \Delta H_{hyd(i)}$  سالبة القيمة و طاقة الشبكة البلورية موجبة. و تقترب قيمة حرارة التميؤ للمواد الشحيحة الذوبان من قيمة طاقة الشبكة البلورية و لهذا تكون  $\Delta H_{solu}$  صغيرة في حين تكون القيمة المطلقة للحد الأول في المعادلة (4) في حالة المواد الذائبة أكثر بكثير من الحد الثاني  $U_{MA} \gg \Delta H_{hyd}$  و لأن عملية الذوبان يصاحبها امتصاص للحرارة لذلك تعتمد الذوبانية أيضا على درجة الحرارة التي تعتمد عليها حرارة المحلول  $H_{solu.}$  وفقا لمعادلة فانت هوف:

$$\text{Log } K_{sp} = - (\Delta H_{solu} / 2.303R) (1/T_1 - 1/T_2) \dots (5)$$

حيث تمثل  $K_{sp}$  حاصل الإذابة، T درجة الحرارة كلفن.

و يؤثر حجم الدقائق للمادة الصلبة على ذوبانيتها أيضا و لذلك تعتمد الذوبانية على حجم الدقيقة وفقا لمعادلة أوستوالد-فرويندلش التي تنطبق على

الدقائق التي يقع حجمها بين 0.01-0.1 ملي ميكرون.

$$\ln(c_2/c_1) = (2\sigma/RT\rho) (1/r_2 - 1/r_1) \quad \dots (6)$$

$c_2, c_1$  تمثل ذوبانيات الدقائق (التي يفترض كونها كرات ذات أنصاف أقطار

$r_2$  و  $r_1$ ) لمادة صلبة ذات وزن جزيئي  $M$  و كثافة  $\rho$ ، الشد السطحي  $\sigma$  على حدود الطورين الصلب و السائل.

فإذا كان  $r_1 \ll r_2$  أي أن  $1/r_1 \leftarrow 0$  فإن المعادلة (6) تنبسط إلى:

$$\ln(C_r/C) = (2\sigma M/RT\rho r_2) \quad \dots(7)$$

حيث:

$C$  ذوبانية الدقائق الكبيرة و  $C_r$  ذوبانية الدقائق ذات أنصاف الأقطار  $r$ . و منه يتضح أن الدقائق الصغيرة لنفس المادة أسرع ذوباناً من دقائقها الكبيرة تحت ظروف متماثلة و أن العلاقة التالية تحدد العلاقة بين ذوبانية الدقائق الكبيرة و الدقائق الصغيرة.

$$\ln(K'_{sp}/K_{sp}) = 2M/RT\rho r \quad \dots(8)$$

حيث  $K'_{sp}$  حاصل الإذابة للأيونات التي في توازن مع الدقائق الكبيرة

للراسب.  $K_{sp}$  حاصل الإذابة للتوازن مع الدقائق الأصغر ذات نصف القطر  $r$ .

و هكذا يتضح لنا بأن عملية تحويل ملح صلب إلى ملح مائي يتضمن أساساً

إزالة الأيونات من الشبكة البلورية للحالة الصلبة إلى جو المحلول المائي.

إن البناء الشبكي للصلب المتبلور يمثل حالة توازن ذات وضع طاقي منخفض

(ضعيف) نسبياً و لإزاحة الأيون من شبكة بلورية كهذه يتطلب الأمر استهلاك أو

صرف طاقة، و من جهة أخرى فإن الأيونات المزاحة من الشبكة البلورية تحرر

طاقة عندما ترتبط بجزيئات الماء  $Solvated$ . إن هاتين الطائفتين تسميان بطاقة

الشبكة البلورية  $lattice\ energy$  و طاقة التميؤ  $Hydration\ energy$  و أن مدى

قابلية ملح صلب على الذوبان في محيط مائي يعتمد لذلك على الفرق بين طاقة

الشبكة البلورية و طاقة التميؤ.

و بالنسبة لللايكتروليونات القوية فإن طاقة الشبكة البلورية تزداد بزيادة الشحنة على الأيونات و لذلك فإن عملية إذابة مثل هذه الالكتروليونات تتطلب طاقة إضافية أكثر من طاقة التميؤ. و لذا فإن هذه الالكتروليونات يزداد ذوبانها بزيادة درجة حرارة المحاليل و بطبيعة الحال فإن جميع العوامل التي تؤثر على تفكك الكتروليت إلى أيوناته ستؤثر على عملية الإذابة أو الذوبانية في كل الحالات التي من هذا النوع.

### قواعد عامة لذوبانية المركبات اللاعضوية في الماء:

- ١- جميع مركبات الأمونيوم و الصوديوم و البوتاسيوم ذائبة في الماء.
- ٢- جميع الخلات و الكلورات و النترات ذائبة في الماء.
- ٣- جميع الكلوريدات ذائبة في الماء فيما عدا كلوريد الفضة و الزئبقوز و الرصاص. و يذوب كلوريد الأخير جيدا في الماء الحار في الوقت الذي يكون فيه قليل الذوبان في الماء البارد.
- ٤- جميع الكبريتات ذائبة في الماء فيما عدا كبريتات الباريوم و الرصاص. أما كبريتات الكالسيوم و السترونتيوم فقليلة الذوبان في الماء.
- ٥- جميع الهيدروكسيدات لا تذوب في الماء فيما عدا هيدروكسيد الأمونيوم و الصوديوم و البوتاسيوم. أما هيدروكسيدات الباريوم و الكالسيوم و السترونتيوم فتذوب بدرجة قليلة فقط بالماء.
- ٦- لا تذوب الكربونات و الفوسفات و الأكاسيد و الكبريتيدات و الكبريتينات في الماء عدا تلك التي تعود للأمونيوم و الصوديوم و البوتاسيوم.

### العوامل المؤثرة على ذوبانية الراسب:

#### **Factors Affecting the solubility of precipitations:**

تعتمد طريقة التحليل الوزني على كمية أو وزن الراسب الذي يتم الحصول عليه بدرجة عالية من النقاوة مما يتطلب إزالة الشوائب التي يحتويها عن طريق

تكرار غسلها بمحلول الغسيل بما قد يتسبب في فقدان بعضاً منه كنتيجة متوقعة لهذه العملية و بالتالي فإن وزن ما يترسب يعتمد إضافة لدقة عملية النقل إلى درجة ذوبانية الراسب الذي تم الحصول عليه في المذيب إضافة إلى عوامل أخرى.

### أهم العوامل المؤثرة على ذوبانية الراسب تتضمن ما يلي:

١. الطبيعة الكيميائية و الفيزيائية للرواسب.
٢. طبيعة المذيب.
٣. درجة الحرارة.
٤. فعل أو تأثير الأيون المشترك (و يمكن حسابه بتطبيق ثوابت حاصل الإذابة).
٥. تأثير تركيز أيون الهيدروجين أو الدالة الحامضية للمحلول.
٦. تأثير التجاذبات الأيونية أو القوة الأيونية أو ما يسمى بتأثير الملح الغريب. و يمكن حساب هذه بتطبيق معاملات النشاطية  $activity\ coefficients$  و قانون ديبي-هيكل المحدود  $Debye-Huckel\ limiting\ law$ .
٧. تأثير حجم دقائق الراسب  $particle\ size$ .

تعتمد درجة ذوبان بلورات بعض المواد على حجم دقائقها، و لذلك فإن درجة ذوبان دقائقها الصغيرة أعلى بكثير من درجة ذوبان الدقائق الكبيرة لهذه المواد. فالبلورات الصغيرة  $Micro\ crystals$  لكبريتات الباريوم، مثلاً، تذوب بألف مرة أكثر من بلوراتها الكبيرة الحجم  $Macro\ crystals$  غير أن هذا لا يمكن تعميمه على جميع الرواسب، حيث لا فرق بين درجة ذوبان الدقائق الصغيرة أو الكبيرة لكلوريد الفضة.

و يستفاد من هذه الظاهرة بترك الراسب مع المحلول الأم  $mother\ liquor$  مدة طويلة لغرض الحصول على بلورات كبيرة كنتيجة لنمو الأخيرة على حساب ذوبان الصغيرة و تسمى هذه العملية بالإنضاج الأوستفالد  $Ostwald\ Ripening$ .

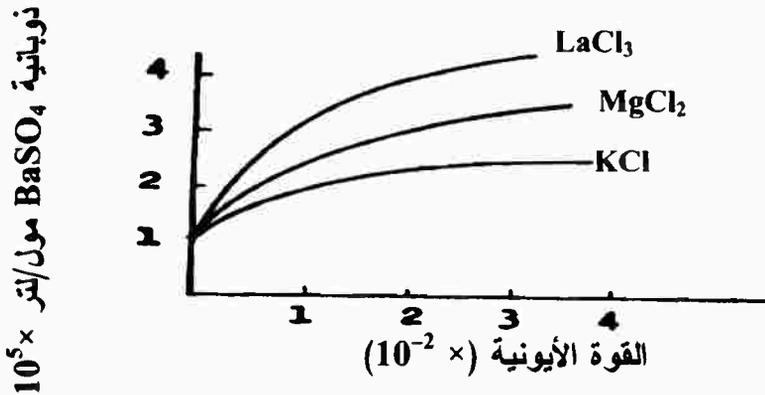
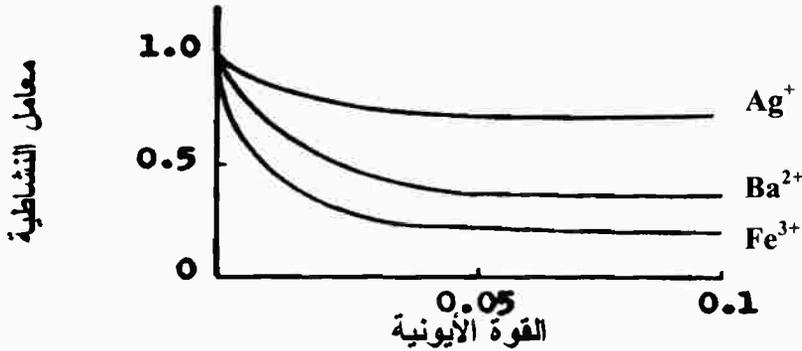
٨. تكوين مركبات معقدة تناسقية Coordination compounds.

و يمكن حساب تأثيراتها على الذوبانية من تطبيقات حسابات ثوابت الاستقرار stability constants للأيونات المعقدة.

٩. تأثير التحلل المائي Hydrolysis للملح القليل الذوبان على ذوبانيته.

### الأيون المشترك Common ion Effect:

يسمى الأيون المكون للمادة الصلبة الموجود في المذيب بالأيون المشترك. و عندما يحتوي المذيب على مقدار من الأيونات المشتركة فإن ذوبانية الملح الضعيف الذوبان تقل عما هي عليه في المذيب النقي. أما الأيونات الغريبة غير المشتركة فإنها على العكس من ذلك تزيد في ذوبانية هذا الملح كما يتضح ذلك من الجدول والشكلين التاليين:

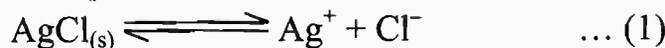


ذوبانية  $\text{BaSO}_4$  و  $\text{AgCl}$  في محاليل  $\text{KNO}_3$

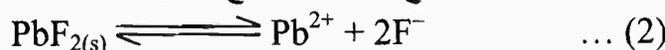
مولارية $10^5 \times \text{BaSO}_4$	مولارية $10^5 \times \text{AgCl}$	مولارية $\text{KNO}_3$
1.00	1.00	0.000
1.21	1.04	0.001
1.48	1.08	0.005
1.70	1.12	0.010

و لقد وجد أن تأثير الأيون المشترك على ذوبانية ملح ضعيف الذوبان كبير نسبيًا و ذو أهمية كبيرة في التحليل الوزني في تقليل ذوبانية الراسب إلى أدنى حد ممكن بإضافة كمية زائدة من المادة المرسبة كما يمكن حساب هذا التأثير بصورة مضبوطة. فمن المعلوم أنه في حالة المحاليل المشبعة للأملاح الضعيفة الذوبان توجد حالة توازن equilibrium بين المادة الصلبة و أيوناتها.

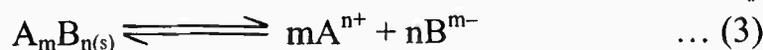
و إن الأيونات المشتركة بالنسبة لملاح كلوريد الفضة  $\text{AgCl}$  الصلب الموجود في تماس مع محلوله هي أيونات الكلور  $\text{Cl}^-$  و الفضة  $\text{Ag}^+$  و عليه إذا كان  $\text{AgCl}$  هو المادة الصلبة مثلًا و  $\text{Ag}^+$  و  $\text{Cl}^-$  هي الأيونات في المحلول المائي و كان المحلول مشبعًا بالـ  $\text{AgCl}$  فإن حالة التوازن يمكن التعبير عنها كما يلي:



أما الاتزان بالنسبة لـ  $\text{PbF}_2$  الصلب الموجود مع محلوله المشبع فيعبر عنه بـ :



و بصورة عامة يكون التوازن لأي ملح ضعيف الذوبان  $\text{A}_m\text{B}_n$  في تماس مع محلول يتمثل بما يلي:



و هو نوع من التفاعلات العكسية غير المتجانسة. و تطبيقًا للقاعدة العامة المعنية بحالات التفاعلات العكسية الموجودة في حالة اتزان equilibrium state فإن من الممكن كتابة ثابت الاتزان لغرض التعبير عن العلاقة بين المتفاعلات Reactants و نواتج التفاعل Products و بكتابة ثوابت الاتزان  $K_e$  للتفاعلات

المذكورة أعلاه نحصل على ما يلي:

$$K_e = [Ag^+][Cl^-] / [AgCl_{(s)}] \quad \dots(1)$$

أو أن

$$K_e [AgCl_{(s)}] = [Ag^+][Cl^-]$$

$$K_e = [Pb^{2+}][F^-] / [PbF_{2(s)}] \quad \dots(2)$$

كما أن

$$K_e [PbF_{2(s)}] = [Pb^{2+}][F^-]$$

أو أن

و عموماً فإن:

$$K_e = [A^{n+}]^m [B^{m-}]^n / [A_m B_n] \quad \dots(3)$$

$$K_e [A_m B_n] = [A^{n+}]^m [B^{m-}]^n \quad \text{أو أن}$$

حيث أن  $K_e$  هو ثابت الاتزان والرموز التي تتضمنها الأقواس تشير إلى

التراكيز المولارية للأيونات أو المواد التي نحن بصددتها.

ففي المعادلة (3) نلاحظ أن التراكيز المولارية قد رفعت إلى أسس تمثل

المعاملات التي تعبر عن عدد الأيونات أو الجزيئات الواردة في معادلات الاتزان

السابقة و أن تركيز الملح غير الذائب يبقى ثابتاً، كما تبقى التراكيز الأيونية نفسها

بغض النظر عن كمية الملح الذائب.

و لذا يمكن التعبير عن حالات الاتزان السابقة بثوابت اتزان أخرى تمثل

ضرب الثابتين  $K_e [AgCl_{(s)}]$ ، أو حاصل ضرب الثابتين  $K_e [PbF_{2(s)}]$  أو حاصل

ضرب الثابتين  $K_e [A_m B_n]$ . إن هذه الثوابت الجديدة تسمى ثوابت حاصل الذوبان

Constants of solubility products و يرمز لها بالرمز  $K_{sp}$  فللتفاعلات

السابقة يعبر عن الثوابت الجديدة كما يلي:

$$K_{spAgCl} = [Ag^+][Cl^-] \quad \dots(1)$$

$$K_{spPbF_2} = [Pb^{2+}][F^-] \quad \dots(2)$$

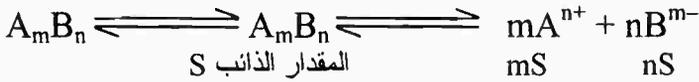
$$K_{spA_mB_n} = [A^{n+}]^m [B^{m-}]^n \quad \dots(3)$$

و عليه فإن ثابت حاصل الذوبان للملح الضعيف الذوبان في محلوله المائي

المشبع هو مقدار ثابت في درجة حرارة معينة تمثل حاصل ضرب التراكيز

المولارية لأيوناته مرفوعة إلى الأس المساوي لمعامل عدد الأيونات الناتجة.

و إذا ما علمنا بأن ثوابت حاصل الذوبان في درجة حرارة الغرفة هي مقادير معلومة و مثبتة في جداول خاصة فإن موضوع حسابات الذوبانية في الماء للأملح الضعيفة الذوبان تصبح مسألة سهلة جدا. فلو عبرنا عن الذوبانية المولارية لأي ملح ضعيف الذوبان جدا في الماء من النمط العام  $A_m B_n$  بالحرف S لوجدنا أن:



و لما كان

$$K_{spAmBn} = [A^{n+}]^m [B^{m-}]^n$$

و بالتعويض عن المقدار المتكون من  $A^{n+}$  نتيجة للإذابة بما يساويه mS و

عن المقدار المتكون من  $B^{m-}$  بما يساويه nS في المعادلة السابقة نحصل على:

$$K_{spAmBn} = (mS)^m (nS)^n$$

و منها نجد أن:

$$K_{spAmBn} = m^m S^m n^n S^n$$

أو

$$K_{spAmBn} = m^m n^n S^{m+n}$$

$$S^{m+n} = K_{spAmBn} / m^m n^n$$

$$S = \sqrt[m+n]{K_{spAmBn} / m^m n^n}$$

فإذا فرضنا أن مقدار الذائب من AgCl الضعيف الذوبان يساوي S فإن

بالإمكان التعبير عن ذلك بالمعادلة التالية و وفقا لها:

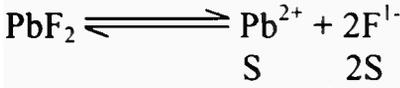


و وفقا للعلاقة السابقة لما كان m=1 و n=1 فإن:

$$S = \sqrt[1+1]{K_{spAgCl} / 1 \times 1} = \sqrt{K_{spAgCl}}$$

أي أن الذوبانية المولارية للملح AgCl تساوي إلى الجذر التربيعي لثابت حاصل ذوبانه كما أن التركيز المولاري لكل من الأيونين  $[Ag^+]$  و  $[Cl^-]$  في المحلول المائي المشبع يكون مساويا إلى S أي مساويا للذوبانية المولارية للملح.

أما بالنسبة للملح  $PbF_2$  و بفرض أن ذوبانيته المولارية S فإن:



$$K_{sp}PbF_2 = [Pb^{2+}][F^{-}]^2$$

$$= S \times (2S)^2$$

$$S = \sqrt[3]{K_{sp}PbF_2 / 4}$$

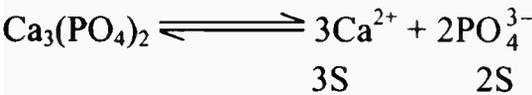
و هذه هي نفس القيمة التي نتوصل إليها فيما لو طبقنا الصيغة العامة السابقة

$$S = \sqrt[m+n]{K_{sp} / m^m n^n}$$

حيث  $n = 2$  و  $m = 1$

$$S = \sqrt[3]{K_{sp} / 4}$$

و على نفس المنوال فإن الذوبانية المولارية S للملح  $Ca_3(PO_4)_2$  يمكن أن يحسب تطبيقا للصيغة العامة لنحصل على نفس النتيجة إذا ما طبقنا قاعدة حاصل الإذابة بخطوات، بالاستعانة بالمعادلة:



بتطبيق المعادلة حيث  $m = 3$  و  $n = 2$  فإن:

$$S = \sqrt[3+2]{K_{sp}Ca_3(PO_4)_2 / 3^3 \times 2^2} = \sqrt[5]{K_{sp} / 108}$$

و إذا ما طبقنا قاعدة حاصل الإذابة فإن:

$$K_{sp}Ca_3(PO_4)_2 = [Ca^{2+}][PO_4^{3-}]^2 = (3S)^3 (2S)^2 = 108 \times S^5$$

$$S = \sqrt[5]{K_{sp} / 108}$$

و من المهم للغاية لما تتطلبه طبيعة عملنا أن نميز الإذابة (أو الذوبانية Solubility) عن حاصل الإذابة (Sp) و ثابت حاصل الإذابة ( $K_{sp}$ ). فالإذابة أو الذوبانية هي مقدار ما يذوب من المادة المذابة في حجم معين من المذيب بدرجة حرارة معينة، و قد يعبر عنها بالجرامات في اللتر أو في 100 مل من المذيب أو يعبر عنها بالمول/لتر فيكون التركيز مولاريا أو يعبر عنها بالمكافئ/لتر فيكون التركيز عياريا.

أما حاصل الإذابة أو حاصل ضرب الإذابة Solubility product فهو يمثل حاصل ضرب التراكيز المولارية (بشار إليها بـ [ ] و تساوي كميتها عدد مولات المركب أو الأيون = (وزن المذاب ÷ الوزن الجزيئي له) لأيونات المادة المذابة في المحلول مرفوع كل منها للأس الذي يمثل عدد الأيونات الموجودة في درجة حرارة معينة يعبر عنها بـ  $[A^{n+}]^m[B^{m-}]^n$ .

أما ثابت حاصل الذوبان ( $K_{sp}$ ) فهو حاصل الإذابة للمادة الضعيفة الذوبان بدرجة حرارة الغرفة. و لكل مادة ضعيفة الذوبان في الماء ثابت حاصل الذوبان خاص به (علامة مميزة له) في درجة حرارة الغرفة و مقاديرها معينة و مرتبة بجدول رياضية فمثلا:

$$K_{spAgCl} = 1.82 \times 10^{-10} = \text{كلوريد الفضة}$$

و ذلك في درجة حرارة الغرفة يقابلها بنفس الدرجة الحرارية لكبريتات الباريوم ما يلي:

$$K_{spBaSO_4} = 1.0 \times 10^{-10} = \text{كبريتات الباريوم}$$

فإذا كان حاصل الإذابة  $[A^{n+}]^m[B^{m-}]^m$  لمالح ما في درجة حرارة الغرفة ضعيف الذوبان في محلوله أصغر من ثابت حاصل الذوبان أي إذا كان  $[A^{n+}]^m[B^{m-}]^m \leq K_{sp}$  فإن المحلول لا يكون مشبعا. أي أن المحلول يكون غير مشبعا Unsaturated عندما يكون  $K_{sp} < sp$ . و يسمى المحلول بالمحلول المشبع

saturated إذا كان  $sp = K_{sp}$  في درجة حرارة الغرفة. أما إذا كان  $sp$  للملح ضعيف الذوبان أكبر من ثابت حاصل ذوبانه ( $K_{sp}$ ) فإن المحلول يكون في حالة فوق الإشباع (في درجة حرارة أعلى من درجة حرارة الغرفة) Supersaturated و سترسب الملح أو المادة من هذا المحلول عند خفض درجة حرارته إلى درجة حرارة الغرفة. و لذلك لقانون فعل الكتلة (و هو ثابت حاصل الذوبان) تطبيقاً ذو أهمية كبيرة في حساب تفاعلات الترسيب و بالتالي في عملية التحليل الوزني الترسيبي.

و الواقع فإن التعبير عن التراكيز المولارية يجب أن يكون بدلالة النشاطية Activity التي هي مقدار يمثل ناتج أو حاصل ضرب التركيز المولاري في معامل النشاطية أي أن:

$$a = c.f$$

حيث تمثل  $a$  نشاطية التراكيز المولارية الفعالة بصورة واقعية.

أما  $f$  فتسمى معامل النشاطية و هي تعتمد على القوة الأيونية للمحلول و على شحنات الأيونات فيه.

و وفقاً لهذا فإن ثوابت حاصل الإذابة في الحالات السابقة يمكن أن نعبر عنها

بما يلي:

$$K_{spAgCl} = (C_{Ag} \cdot f_{Ag})(C_{Cl} \cdot f_{Cl})$$

$$K_{spPbF_2} = (C_{Pb} \cdot f_{Pb})(C_F \cdot f_F)$$

$$K_{spAmBn} = (C_A \cdot f_A) (C_B \cdot f_B)$$

### أمثلة و تطبيقات ثوابت حاصل الذوبان:

إن نماذج المسائل التي تتضمن قيم  $K_{sp}$  محدودة و كل ظروفها تعود إلى

الأملاح شحيحة الذوبان و لكنها متأينة كلياً في المحاليل المشبعة لها و المسائل التي

كثيراً ما نواجهها هي من الأنواع التالية:

١- حسابات قيم  $K_{sp}$  من ذوبانية الملح.

٢- حسابات ذوبانية الملح من قيم  $K_{sp}$ .

٣- حسابات تركيز أحد أيونات ملح في محلول مشبع إذا كان تركيز الأيون الأخر معروفاً و كذلك قيمة  $K_{sp}$ .

٤- تطبيق معاملات النشاطية على الحسابات المتعلقة بكافة المسائل المذكورة في الفقرات السابقة.

أ- حسابات الـ  $K_{sp}$  من معرفة الذوبانية:

يمكن التعبير عن الذوبانية بالجرامات في اللتر أو الجرامات في 100 مل أو أي اصطلاح ملائم آخر. و في كل حالة يجب أن تحول الذوبانية إلى المولارية (مول/لتر) من محلول الملح المشبع و من ثم نعوض عن القيم المولارية في الصيغة العامة لمعادلة الـ  $K_{sp}$ . و توضح الأمثلة التالية هذه الأمور.

**مثال (١):**

نفرض أن ذوبانية  $AgBr$  هي 0.00003 جم في 100 مل عند درجة حرارة  $20^\circ$  م. لحساب  $K_{sp}$  لهذا الملح يجب أن نحول تركيز  $AgBr$  إلى مول/لتر.

**الحل**

من الواضح أن 0.00002 جم / 100 مل تساوي  $2 \times 10^{-5}$  جم/100 مل و هي تساوي  $2 \times 10^{-4}$  جم/لتر. و بتقسيم النتيجة الأخيرة (وزن المذاب) على وزن الصيغة الجزيئية للـ  $AgBr$  (187.8) نحصل على ذوبانية  $AgBr$  بالمول/لتر أي أن:

$$\text{مول/لتر} \times 10^{-6} = 1.065 \times 10^{-6} = (2 \times 10^{-4}) / 187.8$$

و هذا يعني أن حوالي  $1 \times 10^{-6}$  مول من  $AgBr$  ذائبة في لتر و موجودة على شكل أيونات و لذا فإنه في كل لتر من المحلول يوجد:

$$[Ag^+] = 1 \times 10^{-6} \text{ جرام-أيون/لتر}$$

$$[Br^-] = 1 \times 10^{-6} \text{ جرام-أيون/لتر}$$

و لذا فإن قيمة  $K_{sp}$  لـ  $AgBr$  تكون:

$$[Ag^+][Br^-] = K_{spAgBr}$$

$$K_{spAgBr} = (1 \times 10^{-6})(1 \times 10^{-6}) = 1 \times 10^{-12}$$

**مثال (٢):**

إذا كانت ذوبانية  $BaF_2$  بدرجة 20 مئوية تبلغ 0.161 جم/100 مل من الماء أو 1.61 جم/لتر. فما هو ثابت حاصل الإذابة.

**الحل**

نقسم الذوبانية أولاً على وزن الصيغة  $BaF_2$  (175.36) فنحصل على

$$1.61/175.36 = 0.00919 \text{ مول/لتر}$$

و لما كانت صيغة  $BaF_2$  تذوب لتعطي أيون واحد من  $Ba^{2+}$  و أيونين من  $F^-$  كما تظهر ذلك العلاقة بينهما في المعادلة:



لهذا فإن التركيز المولاري لـ  $Ba^{2+}$  يساوي 0.00919 مول/لتر و التركيز المولاري لـ  $F^-$  يساوي  $2 \times 0.00919 = 0.01838$  مول/لتر.

و بالتعويض عن هذه القيم في المعادلة الرياضية لحساب  $K_{sp}$  نحصل على قيمة كما يلي:

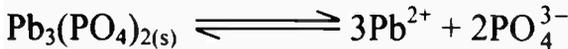
$$K_{sp} = [Ba^{2+}][F^-]^2 = 9.19 \times 10^{-3} \times (0.01838)^2 \\ = 3.09 \times 10^{-6} = 3.1 \times 10^{-6}$$

**مثال (٣):**

احسب  $K_{sp}$  لفوسفات الرصاص  $Pb_3(PO_4)_2$  إذا علمت أن ما يذوب منها في اللتر الواحد من الماء بدرجة 20 مئوية  $1.4 \times 10^{-4}$  جم.

**الحل**

يتأين الذائب من فوسفات الرصاص وفقاً للمعادلة التالية:



كما أن التركيز المولاري للمادة المذابة كما سبق و أوجدناه يساوي في هذا المثال  $(1.4 \times 10^{-4})/811.4 = 1.73 \times 10^{-7}$

و حيث أن مقدار أيونات الرصاص - كما يظهر من المعادلة - هي ثلاث

أضعاف تركيز الفوسفات و مقدار أيونات الفوسفات ضعفي الفوسفات و بتطبيق المعادلة:

$$K_{spPb_3(PO_4)_2} = [PO_4^{3-}]^2$$

و بالتعويض ينتج أن:

$$K_{sp} = (1.73 \times 10^{-7} \times 3)^3 (1.73 \times 10^{-7} \times 2)^2 \\ = (5.19 \times 10^{-7})^3 (3.46 \times 10^{-7})^2 = 1.7 \times 10^{-32}$$

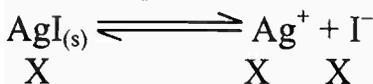
ب- حساب ذوبانية الملح من  $K_{sp}$ :

مثال (٤):

إذا كانت قيمة  $K_{sp}$  ليوديد الفضة AgI هي  $8.3 \times 10^{-7}$  فما هي ذوبانية AgI المولارية و ما هي ذوبانيته بالجرامات في 100 مل.

الحل

إن الذائب من AgI يتأين وفقا للمعادلة و بفرض أن كمية الذائب منه هي  $x$



$$K_{spAgI} = [Ag^+][I^-]$$

و كما يظهر من المعادلة فإن الذائب  $x$  من AgI يعطي بقدره من أيونات

$Ag^+$  و  $I^-$  أي أن:

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

و بالتعويض ينتج أن

$$K_{spAgCl} = 8.3 \times 10^{-17}$$

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

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

$$[AgI] = x = \sqrt{8.3 \times 10^{-17}} = 9.11 \times 10^{-9}$$

و للتعبير عن هذا المقدار بالجرامات في اللتر نضرب بوزن الصيغة لـ AgI

(234.8).

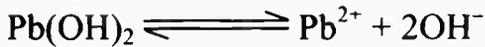
$$\therefore 9.11 \times 10^{-9} \times 234.8 = 2.14 \times 10^{-6}$$

و عليه فإن الكمية الذائبة منه في 100 مل تكون  
 $2.14 \times 10^{-6} \times 100/1000 = 2.4 \times 10^{-7}$  جم/لتر

### مثال (٥):

احسب ذوبانية  $Pb(OH)_2$  الشحيح الذوبان إذا علمت أن ثابت حاصل إذابته  
 $K_{sp}$  بدرجة 20 مئوية يساوي  $2.5 \times 10^{-16}$ .

### الحل



و إذا ما فرضنا بأن الذائب منه يساوي  $x$  مول/لتر، فإن:

$$[Pb(OH)_2] = x = [Pb^{2+}]$$

$$[OH^-] = x \quad \text{في حين}$$

و بالتعويض في المعادلة:

$$K_{spPb(OH)_2} = [Pb^{2+}][OH^-]^2$$

$$K_{sp} = x(2x)^2$$

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

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

$$x = 3.97 \times 10^{-6} \text{ مول/لتر}$$

لاحظنا أننا في هذا المثال أيضا لم نضرب تركيز  $OH^-$  بالعدد 2 للحصول

على  $2x$  و لكن لما كان  $[Pb(OH)_2] = x$  و لأن  $[OH^-] = 2x$  فإن

$$. 2x = [OH^-]$$

ج- حساب تركيز أحد الأيونات عند معرفة تركيز الأيون الأخر:

### مثال (٦):

احسب تركيز  $Ag^+$  في محلول مشبع بـ  $Ag_2CrO_4$  (ملح شحيح الذوبان

ثابت حاصل إذابته  $K_{sp} = 3.4 \times 10^{-12}$ ) إذا كان تركيز أيون  $CrO_4^{2-}$   $2 \times 10^{-7}$

مول/لتر، و ذلك بوجود كمية زائدة عن حد الإشباع من أيون  $CrO_4^{2-}$ .

## الحل



$$K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{CrO}_4^{2-}] = 3.4 \times 10^{-12}$$

$$3.4 \times 10^{-12} = [\text{Ag}^+] \times (2 \times 10^{-7})$$

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

$$1.2 \times 10^{-5} = 1.194 \times 10^{-5} = [\text{Ag}^+] \text{ لتر/مول}$$

نلاحظ أن كمية  $\text{CrO}_4^{2-}$  أو  $\text{Ag}^+$  الداخلة في المحلول المشبع لم تؤخذ عند حلنا بنظر الاعتبار بسبب ذوبانية  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  نفسه. إذ أن  $[\text{CrO}_4^{2-}]$  الذي يساوي  $2 \times 10^{-7}$  مول/لتر هو مقدار كبير جداً بالنسبة إلى مقدار التركيز الصغير الحاصل عن ذوبانية راسب  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  ذاته و الذي يمكن إهماله من الحسابات. و بالإضافة لذلك فإن تركيز الكرومات العالي يخفض من ذوبانية الملح لدرجة كبيرة بسبب تأثير الأيون المشترك الذي سبق لنا الحديث عنه.

و من جهة أخرى فإن كانت الكمية المضافة من  $\text{CrO}_4^{2-}$  ليست ذات تركيز عالي جداً مثلاً  $2 \times 10^{-4}$  مول/لتر عندئذ يجب أن تؤخذ الكمية الصادرة عن ذوبانية الملح ذاته بعين الاعتبار مع إدخالها في عملية الحسابات. و مثل هذه العملية تتطلب حلاً لمعادلة تكعيبية للأملاح التي لها معاملات أكثر من 2 و قد يتطلب ذلك حل معادلات من درجات أعلى أو باتباع طريقة التعويض التقريبي approximation substitution و في الحالة الأخيرة التي أشرنا إليها حيث يقرب تركيز  $\text{CrO}_4^{2-}$  من  $2 \times 10^{-4}$  مول/لتر تعوض هذه القيمة بمعادلة حاصل ضرب ذوبان  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  و تحل بالنسبة لـ  $[\text{Ag}^+]$  كما يلي:

$$[\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] = K_{sp} \text{Ag}_2\text{CrO}_4 = 3.4 \times 10^{-12}$$

$$[\text{Ag}^+]^2 = (3.4 \times 10^{-12}) / (2 \times 10^{-4}) = 1.7 \times 10^{-8}$$

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{1.7 \times 10^{-8}} = 1.3 \times 10^{-4}$$

و هذه نتيجة خاطئة لأن تركيز  $\text{CrO}_4^{2-}$  الناتج من ذوبانية ملح  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  يجب أن يضاف إلى  $2 \times 10^{-4}$  مول التي تعود للكرومات. و نظرا لأن أيونات من الفضة يتكونان عند انحلال  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  فإننا نجد بأن  $\text{CrO}_4^{2-}$  التي تدخل المحلول عند ذوبان  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  تساوي نصف  $[\text{Ag}^+]$  أي أن:

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = [\text{Ag}^+]/2$$

و هذا المعامل يجب إضافته إلى  $2 \times 10^{-4}$  للحصول على قيمة مضبوطة لـ

$\text{CrO}_4^{2-}$  و بحساب قيمة  $[\text{Ag}^+]$  بوجود هذا التصحيح نحصل على:

$$[\text{Ag}^+]^2 = (3.4 \times 10^{-12}) / (2 \times 10^{-4} + [\text{Ag}^+]/2)$$

$$[\text{Ag}^+]/2 ([\text{Ag}^+]) + [\text{Ag}^+] 2 \times 10^{-4} = 3.4 \times 10^{-12}$$

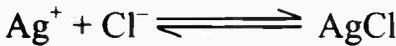
و لأن المعادلة الأخيرة تكعيبية يصعب حلها و إن من الأبسط حل المعادلة أولا

بدون اعتبار الـ  $[\text{Ag}^+]/2$  كما ورد حلها أعلاه حيث تكون في هذه الحالة

$$[\text{Ag}^+] = 1.3 \times 10^{-4}$$

#### د- تأثير الأيون المشترك على ذوبانية ملح ضعيف الذوبان:

تكون الرواسب على العموم أكثر ذوبانية في الماء النقي مما عليه في محلول يحتوي على أحد أيونات الراسب. ففي محلول كلوريد الفضة مثلا لا يمكن أن يزيد حاصل ضرب تراكيز أيونات الفضة و تراكيز أيونات الكلوريد على حاصل إذابة كلوريد الفضة البالغ  $1.0 \times 10^{-10}$  ففي الماء النقي يكون لكل من الأيونين تركيز مقداره  $1.0 \times 10^{-5}$  مول/لتر و لكن إذا أضيفت إلى المحلول كمية وافية من محلول نترات الفضة بحيث تجعل تركيز أيون الفضة  $1.0 \times 10^{-4}$  مول/لتر فإن تركيز أيون الكلوريد يجب أن ينخفض إلى  $1.0 \times 10^{-6}$  مول/لتر. أي أن التفاعل:



و إن تأثير الأيون المشترك على ذوبانية الراسب يمكن توضيحه بالمثال التالي:

#### مثال (٧)

احسب الذوبانية المولارية لـ  $\text{CaF}_2$ :

أ- في الماء النقي.

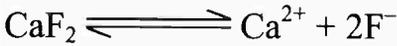
ب- في محلول  $0.01 \text{ M CaCl}_2$ .

ج- في محلول  $0.01 \text{ M NaF}$ .

إذا علمت أن حاصل إذابة  $\text{CaF}_2$  يساوي  $4 \times 10^{-11}$  (أهمل تأثير التحلل المائي لأيون الفلوريد).

### الحل

أ- في الماء النقي:



و لنفرض أن  $S$  هي الذوبانية المولارية لـ  $\text{CaF}_2$  عندها فإن الموازين الكتلية هي:

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

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

و لما كان  $K_{sp}\text{CaF}_2 = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2$

$$4 \times 10^{-11} = (S)(2S)^2 \quad \text{و بالتعويض ينتج أن}$$

$$\therefore S = 2.1 \times 10^{-4} \quad \text{مول/لتر}$$

ب- في محلول  $0.01 \text{ M CaCl}_2$

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

لأن  $\text{CaCl}_2$  يتأين كلياً فيعطي  $0.01$  مول/لتر من  $[\text{Ca}^{2+}]$  المشترك.

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

$$[\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2 = 4 \times 10^{-11}$$

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

و لما كان  $S \gg 0.01$  فإنه يصبح:

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

$$S = 3.2 \times 10^{-5}$$

ج- في محلول  $0.01 \text{ M NaF}$

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

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

لأن  $\text{NaF}$  يتأين كلياً فيعطي  $0.01$  مول/لتر من  $[\text{F}^-]$  المشترك

$$[Ca^{2+}][F^-]^2 = 4 \times 10^{-11}$$

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

و لما كان  $2S \gg 0.012$

$$S = 4 \times 10^{-7} \text{ مول/لتر}$$

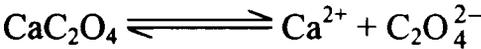
لاحظ النقصان الكبير في الذوبانية الناتج عن وجود الأيون المشترك في الحالتين (ب) و (ج) و يلاحظ أن الزيادة في  $F^-$  لها تأثير أكبر على إنقاص الذوبانية من تأثير الزيادة في  $Ca^{2+}$ .

مثال (٨):

قارن بين ذوبانية  $CaC_2O_4$  في الماء النقي و بين ذوبانيته في محلول  $0.1M (NH_4)_2C_2O_4$  آخذا بنظر الاعتبار تأثير القوة الأيونية و الأيون المشترك إذا علمت أن ثابت حاصل الإذابة له يساوي  $2.0 \times 10^{-9}$

الحل

أ- الذوبانية في الماء النقي:



و حيث أن:

$$K_{sp} = [Ca^{2+}][C_2O_4^{2-}] = 2.0 \times 10^{-9}$$

و بفرض أن الذوبانية تساوي  $S$  فإن كلا من  $[Ca^{2+}]$  و  $[C_2O_4^{2-}] = S$

و بالتعويض ينتج أن:

$$K_{sp} = S \times S = 2.0 \times 10^{-9}$$

$$2.0 \times 10^{-9} = S^2$$

$$S = 4.5 \times 10^{-5} \text{ مول/لتر}$$

$$= 4.5 \times 10^{-5} \times 128.1 \times 1000$$

$$= 5.76 \text{ لتر/ملجم}$$

ب- الذوبانية في محلول  $0.1M (NH_4)_2C_2O_4$

$$K_{sp} = a_{Ca^{2+}} \cdot a_{C_2O_4^{2-}}$$

و ذلك بأخذ النشاطية بدلا من التركيز المولاري للأيونات.

$$K_{sp} = C_{Ca^{2+}} \cdot f_{Ca} \times C_{C_2O_4^{2-}} \cdot f_{C_2O_4^{2-}}$$

و لنفرض أن ذوبانية الملح في هذا المحلول هي S مول/لتر فإن تركيز

$$0.1 + S = [C_2O_4^{2-}] \text{ تركيز } S \text{ سيساوي } [Ca^{2+}]$$

و لما كانت S صغيرة جدا فإنه يمكن القول أن  $[C_2O_4^{2-}] = 0.1$  و حيث

أن القوة الأيونية في محلول  $(NH_4)_2C_2O_4$  0.1M تساوي إلى:

$$\mu = 0.5 (0.1 \times 2 + 0.1 \times 4) = 0.3$$

$$\log f = -0.5 \times 2 \sqrt{0.3}$$

$$f_{Ca^{2+}} = f_{C_2O_4^{2-}} = 0.19$$

$$K_{sp} = S \times 0.1 \times 0.19^2$$

$$2.0 \times 10^{-9} = S \times 0.1 \times 0.19^2$$

$$S = (2.0 \times 10^{-9}) / (0.1 \times 0.19^2) = 5.5 \times 10^{-7} \text{ مول/لتر}$$

$$S = 128.1 \times 5.5 \times 10^{-7} \times 1000 = 0.07$$

و هكذا فإن ذوبانية  $CaC_2O_4$  في محلول  $(NH_4)_2C_2O_4$  0.1M أقل من

ذوبانية في الماء النقي بـ  $(5.5 \times 10^{-7}) / (4.5 \times 10^{-5}) = 82$  مرة.

### معاملات النشاطية و التجاذب بين الأيونات:

### Inter-ionic attraction and activity coefficients:

تزداد ذوبانية الملح شحيح الذوبان في محلول مشبع يحتوي على أملاح تعطي

أيونات غير مشتركة مع أيونات الملح الشحيح الذوبان و ذلك بسبب قوى الجذب

الأيوني، و يجب أن نفهم أن مثل هذه الزيادة الذوبانية تكون قليلة جدا، و لكن

لغرض الحصول على دقة عالية جدا في التحليل، فإنه يجب إجراء تصحيحات

لقوى الجذب الأيونية أحيانا.

لقد سبق أن بينا أن المعادلة العامة لتحلل أي ملح يجب أن تكون:

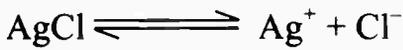


و أن معادلة ثابت حاصل ضرب الإذابة الصحيحة يجب أن تكون:

$$K_{sp_{A_x B_y}} = (aA^{y+})^x (aB^{x-})^y$$

حيث  $aA^{y+}$  هي النشاطية لـ  $A^{y+}$  و  $aB^{x-}$  هي نشاطية  $B^{x-}$ . و النشاطيات هي التراكيز الفعالة للأيونات و تحسب النشاطيات بضرب التراكيز المولارية بمعاملات تسمى معاملات النشاطية Activity Coefficients.

و على العموم فإن نشاطيات الأيونات في المحاليل المخففة للأملاح أقل من التراكيز، أي تميل الأيونات لأن تعمل و كأنها توجد بكميات أقل مما توجد فعلا في المحلول و هذا يؤدي إلى توجيه الاتزان بين الملح الصلب و أيوناته باتجاه تكوين أيونات أكثر و لذا فإنه بالنسبة لاتزان  $AgCl$



ينحرف الاتزان إلى اليمين عند إضافة أيونات أخرى غريبة مختلفة مثل أيونات الكبريتات و النترات أو الصوديوم إلى المحلول المشبع و بذلك يصبح الـ  $AgCl$  أكثر ذوبانا و الأيونات الغريبة ذات الشحنات الأكبر تكون أكثر تأثيرا في هذا الاتجاه.

و لا يمكن قياس معامل النشاطية لأيون مفرد تجريبيا لأنه لا يمكن تحضير محاليل تحتوي على ضرب واحد من الأيونات، و بدلا من ذلك نعين (أوساط) أو معدلات النشاطيات Means Activities لالكتروليات متنوعة ذات تراكيز مختلفة و محددة بقياس الصفات المترابطة Colligative Properties (مثل ارتفاع درجة الغليان، انخفاض درجات الانجماد، الضغط الأزموزي).

ووجد أن حساب القوة الأيونية و معاملات النشاطية و تطبيقاتها على حواصل الإذابة يمكن أن تفيد في الدلالة على مدى إمكانية تطبيق معاملات النشاطية في الاتزان بصورة عامة وفقا لما للتالي:

- ١- احسب القوة الأيونية للمحلول.
- ٢- إما أن تحسب معاملات النشاطية لكل من الأيونات الموجبة و السالبة للملح الشحيح الذوبان أو أخذها من جداول معاملات الفعالية.

٣- ادخل معاملات الفعاليات في معادلة ثابت حاصل الإذابة و عوض عن أي قيم معلومة للرموز الموجود في المعادلة و عين مقادير التراكيز .

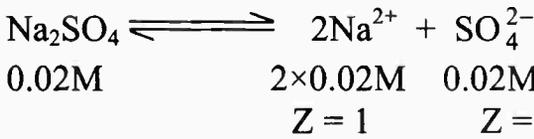
### القوة الأيونية Ionic strength:

يشار للقوة الأيونية بالرمز  $\mu$  و تعرف بالمعادلة التالية:

$$\mu = \frac{\sum cz^2}{2}$$

حيث C التركيز المولاري و Z الشحنة على كل أيون.

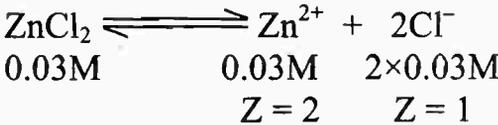
و كما يظهر لنا من المعادلة فإن القوة الأيونية تساوي نصف مجموع حاصل ضرب التركيز المولاري لكل أيون مضروباً في مربع شحنته. فالقوة الأيونية لمحلول 0.02M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> مثلا تحسب كما يلي:



$$\mu = (0.04 \times 1^2 + 0.02 \times 2^2) / 2 = 0.12 / 2 = 0.06$$

و إذا ما احتوى المحلول على أكثر من ضرب فإنه يجب إدخال أيونات جميع

الضروب في المعادلة فإذا كان المحلول محتوياً على 0.03M ZnCl<sub>2</sub> و 0.02M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> فإن القوة الأيونية للمحلول تكون:



و حيث أن القوة الأيونية للمحلول هي مجموع أيونات الضروب و إذا فإن

القوة الأيونية للمحلول الجديد تحسب كما يلي:

$$\begin{aligned} \mu &= \{ (\text{Zn}^{2+}) \times 2^2 + (\text{Cl}^-) \times 1^2 + (\text{Na}^+) \times 1 + (\text{SO}_4^{2-}) \times 2^2 \} / 2 \\ &= \{ (0.03)^2 \times 2^2 + (0.06) \times 1^2 + (0.04) \times 1 + (0.02) \times 2^2 \} / 2 = 0.15 \end{aligned}$$

## حساب معاملات النشاطية:

يتم حساب معاملات النشاطية باستعمال شكل من أشكال معادلة ديبي-هيكل Debye-Huckel equation و هي تمثل نصا رياضيا للعلاقة بين معاملات النشاطية و الشحنات على الأيونات و القوة الأيونية و الأقطار الأيونية و التأثيرت الأيونية للأيونات المنتشرة في المحلول بحيث تكون كل الأيونات الموجبة محاطة و تجذبها أيونات سالبة، كما تحاط الأخيرة و تجذب بأيونات موجبة.

و للأغراض التحليلية يكتفى باستعمال قانون ديبي-هيكل المحدود Debye-Huckel limiting law و هو شكل مختصر للمعادلة الأصلية تهمل فيه أقطار الأيونات، و لتطبيقها على اترانات مثل ثابت حاصل الإذابة تكون النتائج صحيحة لغاية نسبة مئوية جيدة.

و يعبر عن قانون ديبي-هيكل بالصيغة التالية:

$$\text{Log } \gamma = -0.5Z\sqrt{\mu}$$

حيث  $\gamma$  هي معامل نشاطية الأيون.

$Z$  شحنة الأيون.

$\mu$  القوة الأيونية للمحلول.

### مثال (٩):

احسب ذوبانية AgCl في محلول 0.1M KNO<sub>3</sub>

#### الحل

لنفرض أن ذوبانية AgCl في محلول 0.1M KNO<sub>3</sub> تساوي S مول/لتر و

أن معامل النشاطية هو  $\gamma$  ، عليه يكون:

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

$$1.10 \times 10^{-10} = C_{AB}^+ \cdot \gamma_{Ag} \times C_{Cl}^- \cdot \gamma_{Cl}^-$$

و حيث أن معامل النشاطية للأيون الأحادي في محلول 0.1M KNO<sub>3</sub> يساوي

0.76

$$\therefore 1.10 \times 10^{-10} = S \times 0.76 \times S \times 0.76$$

$$S = \sqrt{(1.10 \times 10^{-10}) / (0.76)^2} = 1.4 \times 10^{-5} \text{ مول/لتر}$$

و من المعلوم بأن ذوبانية AgCl في الماء النقي هي  $1.05 \times 10^{-5}$  مول/لتر

و بالنتيجة فإن ذوبانية AgCl في محلول 0.012M NaCl تزيد بـ:

$$1.3 = (1.4 \times 10^{-5}) / (1.05 \times 10^{-5})$$

**مثال (١٠):**

ترسب كبريتات الباريوم  $\text{BaSO}_4$  من محلول يحتوي على 0.012M NaCl

و  $0.002\text{M BaCl}_2$  احسب تركيز أيون الكبريتات  $\text{SO}_4^{2-}$  المطلوب لإشباع

المحلول بـ  $\text{BaSO}_4$ .

### الحل

إن الخطوة الأولى في الحل هي أن نحسب القوة الأيونية:

$$\mu = \{0.12 \times 1 + 0.012 \times 1 + 0.002 \times 2^2 + 0.004 \times 1\} / 2 = 0.036 / 2 = 0.018$$

و لغرض الحصول على دقة عالية في قيمة القوة الأيونية، فإنه يتوجب إدخال

$\text{Ba}^{2+}$  و  $\text{SO}_4^{2-}$  الناتجة من ذوبانية  $\text{BaSO}_4$  في حسابات القوة الأيونية و لكن نظراً

لأن  $\text{BaSO}_4$  قليل الذوبان جداً يمكن إهمال تأثير ايوناته على القوة الأيونية للمحلول

لغرض تبسيط الحسابات و بتطبيق القانون المحدد نحصل على:

$$\text{Log } \gamma = -0.5 \times 2^2 \sqrt{0.018}$$

$$= -2 \times 0.134 = -0.268 = 0.732 - 1$$

$$\therefore \gamma = 0.539 \approx 0.54$$

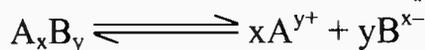
و عليه فإن معاملات النشاطية لكل من الأيونين  $\text{Ba}^{2+}$  و  $\text{SO}_4^{2-}$  هي 0.54

و الخطوة الأخيرة هي تعويض قيمة معاملات النشاطية في المعادلة:

$$K_{sp} = (aA^{y+})^x (aB^{x-})^y$$

التي سبق ذكرها حيث  $aA^{y+}$  هي نشاطية  $A^{y+}$  و  $aB^{x-}$  هي نشاطية  $B^{x-}$

للملح الضعيف الذوبان  $A_x B_y$  الذي يتأين كما يلي:



و بالنسبة لـ  $\text{BaSO}_4$

$$K_{sp\text{BaSO}_4} = [\text{Ba}^{2+}] 0.54 \times [\text{SO}_4^{2-}] 0.54$$

$$1 \times 10^{-10} = [\text{Ba}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] (0.54)^2$$

$$[\text{Ba}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] = (1 \times 10^{-10}) / (0.54)^2 = 3.0 \times 10^{-10}$$

و بالتعويض عن  $\text{Ba}^{2+}$  بقيمته في المعادلة ينتج أن:

$$(0.002) [\text{SO}_4^{2-}] = 3.0 \times 10^{-10}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = (3.0 \times 10^{-10}) / (2 \times 10^{-3})$$

أما إذا لم تؤخذ النشاطيات بنظر الاعتبار فإن القيمة التجريبية لـ  $[\text{SO}_4^{2-}]$

المطلوب لإشباع المحلول تحسب كالاتي:

$$0.002 [\text{SO}_4^{2-}] = 1 \times 10^{-10}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = (1 \times 10^{-10}) / (2 \times 10^{-3}) = 1.5 \times 10^{-7} \text{ مول/لتر}$$

مثال (١١):

احسب قيمة  $K_{sp}$  المتبدل للملح  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  في محلول قوته الأيونية 0.1 إذا

علمت أن قيمة  $K_{sp\text{Ag}_2\text{CrO}_4}$  الأصلية هي  $1.3 \times 10^{-12}$

الحل

من جدول معاملات النشاطية في هذه الظروف نجد أن  $\gamma \approx 0.75$  لـ  $\text{Ag}^+$

$$\text{و } 0.355 = \text{CrO}_4^{2-}$$

و بتعويض معاملات النشاطية و تراكيز الأيون في معادلة ثابت حاصل

الإذابة وفقا للمعادلة الآتية سيكون عندنا:



$$\therefore [\text{Ag}^+]^2 (0.75)^2 [\text{CrO}_4^{2-}] 0.355 = 1.3 \times 10^{-12}$$

و لهذا فإن قيمة  $K_{sp}$  المتبدل هي:

$$K_{sp} = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] = (1.3 \times 10^{-12}) / ((0.75)^2 \times 0.355) = 6.5 \times 10^{-12}$$

و هكذا فإن قيمة Ksp المتبدل في محلول ذي قوة أيونية مقدارها 0.1 هي خمسة أضعاف قيمته في الماء النقي تقريبا.

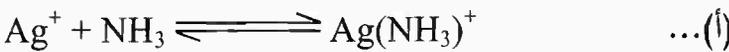
### تأثير تكوين الأيون المعقد على الذوبانية:

قد تتأثر ذوبانية الملح شحيح الذوبان لدرجة كبيرة بتكوين واحدا أو أكثر من الأيونات المعقدة. فمن أن المعلوم فصل راسب AgCl عن راسب Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> في التحليل النوعي يتم بتكوين الأيون المعقد Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup> الذائب عند إضافة محلول الأمونيا إلى مزيج من هذين الراسبين.

و إن جميع الأيونات الفلزية مثل Ag<sup>+</sup> تكون معقدات ذات استقرار و ثبات متباين علما بأن أيونات الفلزات تكون معقدات غير مستقرة و أن ثوابت الاستقرار و التكوين أو ثوابت عدم الاستقرار معروفة لعدد كبير من المعقدات، كما أن من الممكن حساب تأثير الأيونات و الجزيئات التي تسبب التعقيد (و المسماة لجندات Ligands) على ذوبانية كثير من الأملاح شحيحة الذوبان بدرجة كبيرة من الدقة و يمكن تطبيق نفس الطرق على حسابات ذوبانية أملاح الأحماض المتعددة القاعدية في pH معينة.

### ثوابت التكوين و ثوابت الاستقرار:

يمكن تطبيق قانون الاتزان على التوازنات المتضمنة تكوين أيون معقد و ذلك لمعرفة معادلات ثابت التكوين (الاستقرار) أو ثابت عدم الاستقرار (التفكك) حيث أن ثوابت التكوين و ثوابت التفكك هي مجرد معكوسات لبعضها الأخر. و يمكن توضيح كليهما في التفاعل بين Ag<sup>+</sup> و NH<sub>3</sub> تكون فيه NH<sub>3</sub> هي اللجندة، حيث يوجد تفاعلان متعاقبان بين Ag<sup>+</sup> و NH<sub>3</sub>، و تكون معادلات التفاعلات التوازنية هي:



و ثوابت عدم الاستقرار أو التفكك للتفاعلين (أ) و (ب) هي التالية:

$$K_{inst1} = [Ag^+][NH_3] / [Ag(NH_3)_2^+] = 4.9 \times 10^{-4} \dots (1)$$

$$K_{inst2} = [Ag(NH_3)^+][NH_3] / [Ag(NH_3)_2^+] = 28 \times 10^{-14} \dots (2)$$

أما ثوابت التكوين أو الاستقرار لكل من التفاعلين فهي معكوساتها، أي أن:

$$K_{st1} = [Ag(NH_3)_2^+] / [Ag^+][NH_3] = 1 / (4.9 \times 10^{-4}) = 2.04 \times 10^{-3} \dots (3)$$

$$K_{st2} = [Ag(NH_3)^+][NH_3] / [Ag(NH_3)_2^+] = 1 / (1.28 \times 10^{-4}) = 7.8 \times 10^{-3} \dots (4)$$

و عندما تكون ثوابت الاستقرار عالية فإن المرغوب غالباً أن تجمع معادلات

كلا التفاعلين للحصول على معادلة واحدة:



حيث يكون الاستقرار الكلي:

$$K_{st} = [Ag(NH_3)_2^+] / [Ag^+][NH_3] = K_{st1} \cdot K_{st2} = 1.59 \times 10^7 \dots (5)$$

و بنفس الطريقة نستطيع الحصول على ثابت الاستقرار الكلي.

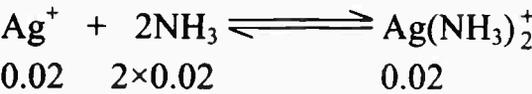
و لغرض الحصول على تركيز الأيون الموجب الكلي تكفي المعادلة الكلية

على العموم. فمثلاً إذا مزج محلول  $Ag^+$  0.02F مع محلول  $NH_3$  0.1F فإنه

يمكن الافتراض أنه يوجد وفرة من  $NH_3$  و أن الـ  $Ag^+$  قد تحول كلياً إلى

$Ag(NH_3)_2^+$  بسبب ثابت الاستقرار العالي لهذا الأيون المعقد. و من هذا التفاعل

فإن:



التركيز المولاري لـ  $Ag(NH_3)_2^+$  المتكون يساوي التركيز المولاري لـ

$Ag^+$  أي 0.02 و أن  $[NH_3]$  المتفاعل مع  $Ag^+$  سيكون  $2 \times 0.02$  و عليه فإن

$[NH_3]$  المتبقي سيكون  $0.06$  ( $0.06 = 0.1 - 0.04$ ).

و بالتعويض عن هذه القيم في المعادلة (5) نحصل على:

$$0.02 / [Ag^+](0.1 - 0.04)^2 = 1.59 \times 10^7$$

$$[Ag^+] = 0.2 / (1.59 \times 10^7 \times (0.06)^2) = 3.5 \times 10^{-7}$$

و بمعرفة تركيز  $[Ag^+]$  نستطيع أن نحسب تركيز أي أيون مطلوب لإشباع المحلول بشرط أن الأيون ينتج ملح فضة شحيح الذوبان و أن ثابت حاصل إذابته معروف.

و لغرض حساب تركيز الكلوريد اللازم لإشباع هذا المحلول بـ  $AgCl$  فإننا فقط نعوض عن الـ  $[Ag^+]$  المحسوب في أعلاه ( $3.5 \times 10^{-7}$ ) في معادلة ثابت حاصل الإذابة ( $K_{spAgCl} = 2 \times 10^{-10}$ ).

$$\therefore 3.5 \times 10^{-7} [Cl^-] = 2 \times 10^{-10}$$

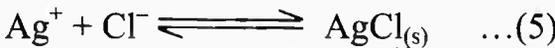
$$[Cl^-] = (2 \times 10^{-10}) / (3.5 \times 10^{-7}) = 5.7 \times 10^{-4}$$

و هو تركيز الكلوريد اللازم لإشباع المحلول السابق.

### التوازنات التنافسية Competing equilibrium

عندما تكون التراكيز الفورمالية لأيونات  $Ag^+$  و  $NH_3$  معروفة فإن الحل السابق للمسألة في أعلاه يكون كافياً.

و لكن إذا المطلوب حساب كمية  $AgCl$  الذي سيذوب في محلول  $NH_3$  الذي يوجد في المحلول بتركيز  $0.1M$  فإنه في هذه الحالة يكون عندنا توازنان، أحد التوازنين هو بين  $Ag^+$  و  $Cl^-$  و الصلب  $AgCl$  و الذي تطبق عليه معادلة ثابت حاصل الإذابة:



$$K_{sp} = [Ag^+][Cl^-] = 2 \times 10^{-10} \quad \dots (6)$$

أما التوازن الآخر فيحدث بين  $AgCl$  و  $NH_3$  و  $Ag(NH_3)_2^+$  و الذي تطبق عليه معادلة ثابت الاستقرار (5). و لأن ترسب  $AgCl$  و تكوين الأيون المعقد  $Ag(NH_3)_2^+$  هي في تنافس نحو  $Ag^+$  فإن هذين التفاعلين يسميان بالتفاعلين المتنافسين.

و للمعادلتين (5) و (6) معامل مشترك واحد هو تركيز أيون الفضة و لهذا من الممكن اختزاله من هاتين المعادلتين إذا ما ضربناهما ببعضهما.

$$\frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+][\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} = 1.5 \times 10^7 \times 2 \times 10^{-7} \\ = 3.18 \times 10^{-7}$$

و باختصار  $[\text{Ag}^+]$  نحصل على:

$$\frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+][\text{Cl}^-]}{[\text{NH}_3]^2} \dots (7)$$

و إن فحص معادلة ذوبان  $\text{AgCl}$  و  $\text{NH}_3$  كما يلي:



تشير إلى أن  $[\text{Cl}^-] \cong [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$  لأن واحدا من كل هذه الضروب ينتج

من كل مول يذوب من  $\text{AgCl}$  و لذلك نستطيع أن نعوض  $[\text{Cl}^-]$  بدلا من

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$  في المعادلة (7) نحصل على:

$$[\text{Cl}^-]^2 / [\text{NH}_3]^2 = 3.18 \times 10^{-3}$$

و بالتعويض عن  $[\text{NH}_3]$  بالمقدار 0.1 كما هو منصوص عليه من السؤال،

فإن بالإمكان حساب تركيز  $\text{Cl}^-$  في المحلول الناتج عن ذوبان  $\text{AgCl}$

$$[\text{Cl}^-]^2 / (0.1)^2 = 3.18 \times 10^{-3}$$

$$[\text{Cl}^-] = \sqrt{3.18 \times 10^{-3} \times 10^{-2}} = 5.64 \times 10^{-3}$$

و لكي يصل تركيز  $\text{Cl}^-$  إلى هذا المقدار، فإننا نحتاج إلى إذابة عدد كبير من

مولات  $\text{AgCl}$  في كل لتر من المحلول.

أما الطريقة السالفة التي طبقت لحساب ذوبانية  $\text{AgCl}$  في  $\text{NH}_3$  يمكن أن

تطبق في حساب ذوبانية أي ملح يحتوي على لجندة مثل  $\text{NH}_3$  عندما يكون تركيز

اللجندة و ثوابت الاستقرار معروفة.

### الاتزان التسلسلية أو المتعاقبة Successive equilibria:

إن ثوابت الاستقرار لمعقد أحادي أمين الفضة و ثنائي أمين الفضة عالية و

إن الكميات التي تحسب عادة هي تراكيز  $\text{Ag}^+$  و  $\text{Cl}^-$  و لكن تكون هناك رغبة

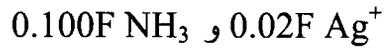
أحيانا لمعرفة تراكيز كل أنواع الضروب في المحلول، فمثلا قد يرغب أحدنا في

معرفة تركيز كل من  $\text{Ag}^+$  و  $\text{Ag}(\text{NH}_3)^+$  و  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  أو أية تجمع منها. فإنه

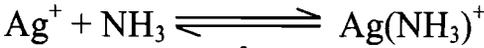
يمكن تطبيق أي من المعادلات (أ) و (ب) أو المعادلات (1) و (2) لحساب تركيز كل ضرب من الضروب في أي محلول إذا عرف التركيز الفورمالي لـ  $Ag^+$  و  $NH_3$ .

مثال (١٢):

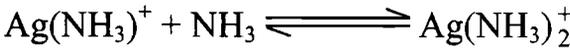
احسب تركيز الضروب الثلاثة الحاوية على الفضة في محلول مؤلف من



الحل



$$K_{st1} = 2.04 \times 10^3$$



$$K_{st2} = 7.8 \times 10^3$$

إن ما استعمل من الأمونيا لتكوين  $Ag(NH_3)_2^+$  يساوي  $0.02 \times 2 = 0.04$  مول. و على هذا فإن ما تبقى من تركيز  $NH_3$  هو  $0.1 - 0.04 = 0.06M$  غير أن التركيز الحقيقي من  $NH_3$  ليس  $0.06 M$  بالضبط لأن بعضا من  $Ag(NH_3)_2^+$  يتفكك ليكون  $Ag(NH_3)^+$  و  $NH_3$  و هي كمية صغيرة لأن  $K_{st2}$  عالي و قدره  $7.8 \times 10^3$ ، و إذن من الممكن أن نصل إلى قيمة تقريبية للتركيز المولاري لكل ضرب من الضروب عن  $NH_3$  بـ  $0.06$  في المعادلتين (3) و (4) كما يلي:

$$[Ag(NH_3)^+]/[Ag^+][0.06] = 2.04 \times 10^3$$

$$[Ag(NH_3)_2^+]/[Ag(NH_3)^+](0.06) = 7.8 \times 10^3$$

أو إذا استعملنا المعادلتين (1) و (2)

$$[Ag^+](0.06)/[Ag(NH_3)^+] = 4.9 \times 10^{-4}$$

$$[Ag(NH_3)_2^+](0.06)/[Ag(NH_3)^+] = 1.28 \times 10^{-4}$$

و منها نحصل على:

$$[Ag^+]/[Ag(NH_3)^+] = (4.91 \times 10^{-4})/(0.06) = 1/(1.22 \times 10^2)$$

$$[Ag(NH_3)_2^+]/[Ag(NH_3)^+] = (1.28 \times 10^{-4})/(0.06) = 1/(4.69 \times 10^2)$$

و منه نستنتج أنه يوجد 122 من أيونات  $\text{Ag}(\text{NH}_3)^+$  لكل أيون  $\text{Ag}^+$  و يوجد 469 أيون  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  لكل أيون  $\text{Ag}(\text{NH}_3)^+$  و لذلك يوجد  $122 \times 469$  مرة من أيونات  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  بالمقارنة مع أيون  $\text{Ag}^+$  و يمكن التعبير عن هذه المقولات بالنسب المضاعفة للتراكيز النسبية للضروب الثلاثة بالطريقة التالية:

$$\frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]} = \frac{1}{1.22 \times 10^2}$$

$$\frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]} = \frac{1}{5.73 \times 10^4}$$

و لما كان التركيز الفورمالي لـ  $\text{Ag}^+$  يساوي 0.02 كما إنه يساوي إلى كافة الضروب التي تكونت منه في المحلول مما ينتج عن ذلك أن:

$$\text{Ag}^+ \text{F} = [\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 0.02$$

و عليه فإن التركيز النسبي لـ  $\text{Ag}^+$  بالنسبة لتركيز الفورمالي لـ  $\text{Ag}^+$  هو:

$$\text{Ag}^+ / ([\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+])$$

$$= 1 / (1 + 1.22 \times 10^2 + 5.73 \times 10^4) = 1/57403$$

أي أن قيمة  $\text{Ag}^+$  المتبقي هو  $1/57403$  من التركيز الفورمالي لأيون الفضة الذي تحول إلى الضروب الباقية أي أن:

$$[\text{Ag}^+] = 0.02 \times (1/57403) = 3.48 \times 10^{-7}$$

و بالمثل فإن كسر كل الضروب الحاوية على الفضة و الدال على  $\text{Ag}(\text{NH}_3)^+$  هو:

$$\text{Ag}(\text{NH}_3)^+ / ([\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+])$$

$$= 1 / (1 + 1.22 \times 10^2 + 5.73 \times 10^4) = (122/5740.3) \times 0.02 = 4.85 \times 10^{-5}$$

$$\therefore [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] = 4.85 \times 10^{-5}$$

و بنفس الطريقة نجد القيمة النسبية لـ  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  بالنسبة إلى التركيز

الكلّي الفورمالي للفضة:

$$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ / ([\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+])$$

$$= (5.73 \times 10^4) / 57403$$

$$\therefore \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ = (57300/57403) \times 0.02 = 1.996 \times 10^{-2}$$

و بمقارنة  $[\text{Ag}^+]$  المحسوب من المعادلة (5) و الذي قدره  $3.5 \times 10^{-7}$  بالقيمة التي حصلنا عليها بحسابات الاتزان التفاعلية و هي  $3.48 \times 10^{-7}$  نجد انه من الواضح بأن الفرق بينهما ضئيل و أن القيمة المحصلة من المعادلة (5) مرضية لحساب  $[\text{Ag}^+]$  و من الممكن أيضا أن نربط خطوات حسابات كسر التركيز الفورمالي للأيون المركزي الذي يمثل كل ضرب.

فلو كانت  $K_1$  و  $K_2$  تمثل ثوابت التكوين في المعادلتين (3) و (4) و أن F تمثل التركيز الفورمالي لأيون الفضة و أن  $\alpha$  تمثل كسر F الذي يكون على شكل  $\text{Ag}^+$  و  $\beta$  تمثل كسر F على شكل  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  و أن [L] تمثل تركيز اللجندة  $\text{NH}_3$  في هذه الحالة و عندئذ بتجميع الخطوات المذكورة في أعلاه نحصل على:

$$\alpha = 1 / (1 + [\text{L}]K_1 + [\text{L}]^2K_1K_2) \quad \dots(8)$$

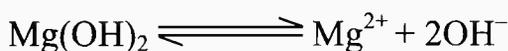
$$\beta = [\text{L}]K_1 / (1 + [\text{L}]K_1 + [\text{L}]^2K_1K_2) \quad \dots(9)$$

$$\gamma = [\text{L}]^2K_1K_2 / (1 + [\text{L}]K_1 + [\text{L}]^2K_1K_2) \quad \dots(10)$$

### تأثير الـ pH على ذوبانية الأملاح الضعيفة اذوبان:

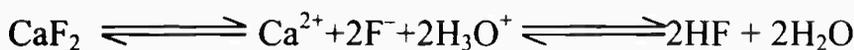
يؤثر تركيز أيون الهيدروجين أو أيون الهيدروكسيل على ذوبانية المركبات ضعيفة الذوبان إذ أن ذوبانية هذه المركبات في الأوساط الحامضية و القاعدية تختلف بدرجة كبيرة عن ذوبانيتها في الماء النقي، أي أن طبيعة المذيب الحامضية أو القاعدية لها تأثير ملحوظ على ذوبانية المذاب في المحلول.

و يمكن تفسير نوعين من هذا التأثير: الأول منهما عندما يكون أيون الهيدرونيوم  $\text{H}_3\text{O}^+$  و أيون الهيدروكسيل  $\text{OH}^-$  جزء من ذلك المركب المترسب كما هو الحال مع راسب هيدروكسيد المغنسيوم مثلا:



حيث يتضح من المعادلة أن مقدرا الذوبان يقل كلما ازداد تركيز أيون

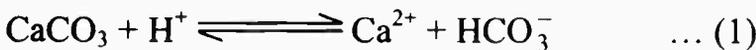
الهيدروكسيل في المحلول إذ أن التوازن سينحرف نحو اليسار وفقا لقاعدة لوشاتليه. أما النوع الثاني فهو أكثر تعقيدا و ذلك عندما يكون أحد الأيونات المكونة للراسب أي الأيون الموجب أو الأيون السالب قابلا للاتحاد مع أيون الهيدروجين أو أيون الهيدروكسيل للمذيب المائي. مثلا فلوريد الكالسيوم و هو ملح لحامض ضعيف هو حامض الهيدروفلوريك، حيث أن درجة ذوبان الملح هنا تزداد بزيادة الحامضية كما يتضح من المعادلة:



فالزيادة من أيون الهيدرونيوم سوف تسبب زيادة في تركيز فلوريد الهيدروجين و نقصانا في تركيز أيون الفلوريد إلا أن هذا التغيير يتأثر جزئيا بالاتجاه نحو اليمين في اتزان الذوبان حيث يؤدي هذا التغيير إلى زيادة في درجة الذوبان. و عليه فإن لتركيز أيون الهيدروجين تأثير على ذوبانية ملحي ضعيف الذوبان يعود إلى حامض ضعيف أو غيره، فلنأخذ الأمثلة التالية التي توضح هذا التأثير.

### مثال (١٣):

احسب ذوبانية  $\text{CaCO}_3$  في محلوله له دالة حامضية pH يساوي إلى 5.0 أي أن تركيز  $[\text{H}^+]$  يساوي  $1.0 \times 10^{-5}$  و لا يوجد مصدر آخر لأيون  $\text{CO}_3^{2-}$  أو أي ضرب مشتق من  $\text{H}_2\text{CO}_3$  غير ذلك الناتج من تفكك  $\text{CaCO}_3$ . و يوضح التفاعل ذوبان  $\text{CaCO}_3$  بسبب تأثير  $\text{H}^+$  في المحلول.



### الحل

إن  $\text{HCO}_3^-$  يتفكك لدرجة ما ليعطي  $\text{CO}_3^{2-}$  و  $\text{H}^+$

$$\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$$

و أن هذا تفاعل توازن يطبق عليه  $K_2$  حامض الكربونيك و أن  $\text{CO}_3^{2-}$  و  $\text{Ca}^{2+}$  يصلان لحالة توازن.



و في نقطة الاشباع، يؤثر كل من التفاعلين السالفين هما  $K_2$  و  $K_{sp}$  على العملية بحيث أن كلا من  $\text{H}^+$  و  $\text{Ca}^{2+}$  يزاحمان أحدهما الآخر على أيونات الكربونات و أن معادلتى التوازن لهذا الوضع هما:

$$K_2 = [\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}] / [\text{HCO}_3^-] = 6.0 \times 10^{-11}$$

$$K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = 7.2 \times 10^{-9}$$

و كلا من التوازنين يضم العامل المشترك و هذا العامل المشترك يمكن اختزاله إذا ما قسمت المعادلتان الأخيرتان على بعضهما و اختصرت الحدود.

$$K_2/K_1 = (6.0 \times 10^{-11}) / (7.2 \times 10^{-9}) = [\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}] / [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}][\text{HCO}_3^-]$$

$$8.33 \times 10^{-4} = [\text{H}^+] / [\text{Ca}^{2+}][\text{HCO}_3^-]$$

و من المعادلة (1) في أعلاه يظهر أن واحد  $\text{HCO}_3^-$  و  $\text{Ca}^{2+}$  ينتجان من كل  $\text{CaCO}_3$  لا يذوب، لذلك فإن:

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{HCO}_3^-]$$

و بالتعويض عن  $[\text{Ca}^{2+}]$  بدلا من  $[\text{HCO}_3^-]$  يحصل أن:

$$[\text{Ca}^{2+}]^2 = (1 \times 10^{-5}) / (8.33 \times 10^{-4})$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = \sqrt{0.12 \times 10^{-2}} = 3.46 \times 10^{-2}$$

أي أن  $\text{CaCO}_3$  يذوب في محلول له  $\text{pH} = 5$  لينتج محلولاً فيه تركيز  $\text{Ca}^{2+} = 0.0346$  و ذلك يعني أن وزن جزيئي من  $\text{CaCO}_3$  يجب أن تذوب في كل لتر و لما كان الوزن الجزيئي لـ  $\text{CaCO}_3 = 100$  لذلك فإن  $100 \times 3.46 \times 10^{-5} = 3.46$  جم من  $\text{CaCO}_3$  يجب أن يذوب في كل لتر من المحلول الذي له  $\text{pH} = 5$ .

و نرى أن الحسابات السابقة عن ذوبانية  $\text{CaCO}_3$  في محلول ذي  $\text{pH}$  محددة

تتجاهل الكمية الصغيرة الناتجة عن تفاعل  $\text{HCO}_3^-$  مع الماء وفقاً للمعادلة:



و لكن اتجاه هذا التفاعل نحو اليمين صغير جداً و يؤثر بدرجة قليلة جداً على

إنقاص تركيز  $\text{HCO}_3^-$  بحيث يمكن إهمال تأثيره في الحسابات الاعتيادية.

**مثال (١٤):**

يتطلب حساب ذوبانية فلوريد الرصاص  $\text{PbF}_2$  في محلول تركيز أيون

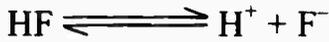
الهيدروجين فيه يساوي إلى  $0.1\text{M}$  علماً بأن ثابت حاصل الإذابة له

$$K_{sp} = 3.1 \times 10^{-8}. \text{ إن } \text{PbF}_2 \text{ ملح لحامض ضعيف هو } \text{HF}.$$

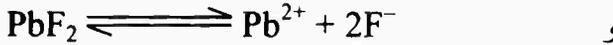
**الحل**



إن التوازنين المتنافسين هما:



$$K_A = [\text{H}^+][\text{F}^-]/[\text{HF}] = 7.4 \times 10^{-4}$$



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

و إن  $[\text{F}^-]$  مشترك في كلا التوازنين و لكنه مربع في معادلة  $K_{sp}$  و

لغرض اختزاله يربع جانبا معادلة  $K_A$

$$[\text{H}^+]^2[\text{F}^-]^2/[\text{HF}]^2 = (7.4 \times 10^{-4})^2 = 54.8 \times 10^{-8}$$

و بقسمة المعادلة الأخيرة على معادلة  $K_{sp}$  ينتج:

$$17.7 = [\text{H}^+]^2 / [\text{HF}]^2[\text{Pb}^{2+}]$$

و من المعادلة (1) لإذابة  $\text{PbF}_2$  في حامض تكون قيمة  $[\text{HF}]$  ضعف

$[\text{Pb}^{2+}]$  فإذا ما فرضنا بأن  $\text{PbF}_2$  الذائب يساوي  $x$  مثلاً فإن  $x = [\text{Pb}^{2+}]$  و  $[\text{F}^-]$

$= 2x$  و بالتعويض عن هذه القيم و عن  $[\text{H}^+] = 0.1$  في المعادلة المذكورة في

أعلاه يكون:

$$17.7 = (0.1)^2/x(2x)^2$$

$$4x^3 = (0.01)/17.7$$

$$x = \sqrt[3]{(5.66 \times 10^{-4})/4} = 5.21 \times 10^{-2} \text{ مول/لتر}$$

$$= 5.21 \times 10^{-2} \times 245.2 = 12.78 \text{ جم/لتر}$$

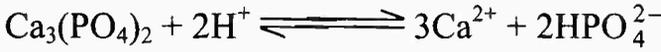
لأن وزن الصيغة الجزيئية  $\text{PbF}_2 = 245.2$

مثال (١٥):

احسب ذوبانية  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  في محلول قيمة pH له تساوي 4.5

الحل

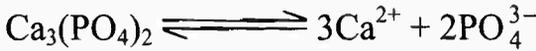
نوجد  $[\text{H}^+]$  في الـ pH المعين و يتبين لنا بأنها تساوي  $3.16 \times 10^{-5}$  و من المعادلة الكيميائية:



فإن التفكك الثالث لـ  $\text{H}_2\text{PO}_4$  يساوي ما يلي:

$$K_{3(\text{H}_2\text{PO}_4)} = [\text{H}^+][\text{PO}_4^{3-}] / [\text{HPO}_4^{2-}] = 1.38 \times 10^{-23}$$

و من المعادلة



فإن

$$K_{\text{spCaPO}_4} = [\text{Ca}^{2+}]^3[\text{PO}_4^{3-}]^2 = 1.38 \times 10^{-23}$$

و بتربيع  $K_3$  و قسمتها على  $K_{\text{sp}}$  ينتج أن:

$$K_3^2 / K_{\text{sp}} = (2 \times 10^{-12})^2 / (1.38 \times 10^{-23})$$

$$= [\text{H}^+]^2[\text{PO}_4^{3-}] / [\text{HPO}_4^{2-}][\text{Ca}^{2+}][\text{PO}_4^{3-}]^2$$

و باختصار  $[\text{PO}_4^{3-}]$  نحصل على:

$$2.9 \times 10^{-1} = [\text{H}^+]^2 / [\text{HPO}_4^{2-}][\text{Ca}^{2+}]$$

و من معادلة ذوبان  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  (3) نرى أن  $3\text{Ca}^{2+}$  و  $2\text{HPO}_4^{2-}$  تنتج من

كل  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  ذائب.

و إذا فرضنا بأن ذوبانية  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 = x$  مول/لتر فعليه يكون:

$$3x = [\text{Ca}^{2+}] \quad \& \quad 2x = [\text{HPO}_4^{2-}]$$

و بالتعويض عن هذه القيم و  $[\text{H}^+] = 3.61$  في المعادلة الأخيرة يكون:

$$2.9 \times 10^{-1} = (3.16 \times 10^{-5})^2 / (2x)^2 (3x)^3$$

$$108 x^5 = 3.45 \times 10^{-9}$$

$$x = 8 \times 10^{-3} \text{ مول/لتر}$$

$$x = 8 \times 10^{-3} \times 310.8 = 2.5 \text{ جم}$$

أي أن 2.5 جم من  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  ستشبع لترا من المحلول عند  $\text{pH} = 4.5$

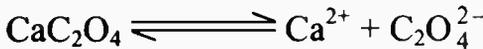
مثال (١٦):

احسب مقدار الذوبان المولاري لمادة أوكزالات الكالسيوم في محلول ذي

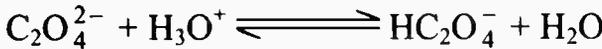
تركيز أيون الهيدرونيوم يساوي  $1.0 \times 10^{-14}$  علماً بأن ثابت حاصل الذوبان  $K_{sp}$

$$\text{لهذه المادة} = 1.9 \times 10^{-9}$$

### الحل



$$K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 1.9 \times 10^{-9}$$



$$[\text{Ca}^{2+}] = \text{أي أن مقدار الذوبان}$$

و لما كانت أوكزالات الكالسيوم هي مادة متأينة و أن أيون الأوكزالات

موجود بضروب مختلفة في المحلول فإن كمية مقدار ذوبانها سيساوي التركيز

المولاري لايون الكالسيوم و كذلك يساوي مجموع التراكيز التوازنية لمجاميع

الأوكزالات، أي أن مقدار الذوبان يساوي:

$$[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = [\text{Ca}^{2+}] \text{ مول/لتر}$$

و عليه فإذا تمكنا من حساب أي من هذه الكميات نكون قد حصلنا جوابا على

هذه المسألة.

### ثابت الإذابة:

حاصل ضرب تركيز الأيونين  $K_{sp}$

$$\therefore K_{sp} = [C_2O_4^{2-}][Ca^{2+}] = 1.9 \times 10^{-9}$$

و حيث أن حامض الأوكزاليك يتأين على مرحلتين

$$\therefore K_1 = [H_3O^+][C_2O_4^{2-}]/[H_2C_2O_4]$$

$$K_2 = [H_3O^+][C_2O_4^{2-}]/[HC_2O_4^-] = 6.1 \times 10^{-5}$$

معادلات توازن الكتل:

$$[Ca^{2+}] = [C_2O_4^{2-}] + [HC_2O_4^-] + [H_2C_2O_4]$$

$$[H_3O^+] = 1.0 \times 10^{-4}$$

$$K_2 = (1.0 \times 10^{-4})[C_2O_4^{2-}] / [HC_2O_4^-]$$

$$[HC_2O_4^-] = (1.0 \times 10^{-4})[C_2O_4^{2-}] / (6.1 \times 10^{-5})$$

$$\therefore [HC_2O_4^-] = 1.64 \times [C_2O_4^{2-}]$$

و بتعويض هذا في المعادلة ينتج أن:

$$K_1 = [H_3O^+][HC_2O_4^-] / [H_2C_2O_4]$$

و عندها نحصل على:

$$6.5 \times 10^{-2} = [C_2O_4^{2-}] \times 1.64 \times (1.0 \times 10^{-4}) / [H_2C_2O_4]$$

أو أن

$$[H_2C_2O_4] = [C_2O_4^{2-}] \times 1.64 \times (1.0 \times 10^{-4}) / (6.5 \times 10^{-2}) = 0.0025 [C_2O_4^{2-}]$$

و بتعويض القيم التي حصلنا عليها لـ  $[H_2C_2O_4]$  و  $[C_2O_4^{2-}]$  في المعادلة

$$[Ca^{2+}] = [C_2O_4^{2-}] + [HC_2O_4^-] + [H_2C_2O_4]$$

$$[Ca^{2+}] = [C_2O_4^{2-}] + 1.64 [C_2O_4^{2-}] + 0.0025 [C_2O_4^{2-}] = 2.64 [C_2O_4^{2-}]$$

أو أن:

$$[C_2O_4^{2-}] = [Ca^{2+}]/2.64$$

و عند تعويض هذه القيمة المحصلة في معادلة ثابت حاصل الإذابة:

$$K_{sp} = [Ca^{2+}][C_2O_4^{2-}]$$

نحصل على

$$Ca^{2+} = [Ca^{2+}]/2.64 = (1.9 \times 10^{-9})$$

$$[Ca^{2+}] = 7.1 \times 10^{-5} \text{ لتر/مول}$$

أي أن ذوبانية مادة أوكزالات الكالسيوم في هذه الظروف  $7.1 \times 10^{-5}$  مول في اللتر.

مثال (١٧):

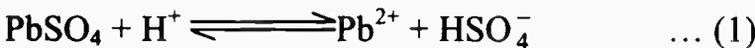
احسب ذوبانية  $PbSO_4$  في محلول تركيز أيون الهيدروجين فيه  $0.1M$  علما

$$1.4 \times 10^{-8} = PbSO_4 \text{ بأ ن ثابت حاصل الإذابة}$$

الحل

إن  $PbSO_4$  هو ملح كبريتات ذائب نموذجي يتفاعل مع  $H^+$  في محلول

حامضي كما يلي:



و لما كان



$$K_2 = [H^+][SO_4^{2-}] / [HSO_4^-] = 1.2 \times 10^{-2} \quad \dots (3)$$

إن  $Pb^{2+}$  من التفاعل (1) يتنافس مع  $H^+$  من التفاعل (2) لغرض أخذ  $SO_4^{2-}$  مكونا  $PbSO_4$  كما يلي:



و أن ثابت حاصل الإذابة لـ  $PbSO_4$  هو:

$$K_{sp} = [Pb^{2+}][SO_4^{2-}] = 1.4 \times 10^{-8} \quad \dots (5)$$

و من المعلوم أنه عند ذوبان  $PbSO_4$  فإن  $[Pb^{2+}]$  الناتج يجب أن يساوي إلى:

$$[Pb^{2+}] = [HSO_4^-] + [SO_4^{2-}]$$

لأن بعض  $HSO_4^-$  الناتج من التفاعل (2) ينتج عنه شيء من  $SO_4^{2-}$  فإذا لم يتفكك  $HSO_4^-$  بهذه الطريقة فإن  $[Pb^{2+}]$  سيكون مساويا إلى  $[HSO_4^-]$  و بتطبيق هذه الحقائق على المثال المذكور نستطيع أن نحسب الـ  $[Pb^{2+}]$  الذي يقع في توازن مع  $SO_4^{2-}$  و  $HSO_4^-$  و  $H^+$  إذا كان الأخير معلوما.  
و من المعادلة (3) نحصل بالتعويض:

$$(0.1)[SO_4^{2-}] / [HSO_4^-] = 1.2 \times 10^{-2}$$

$$[SO_4^{2-}] / [HSO_4^-] = (1.2 \times 10^{-2}) / 0.1 = 1/8.33$$

$$x = [SO_4^{2-}]$$

فإن

$$8.33 x = [HSO_4^-]$$

عندئذ يكون

$$[Pb^{2+}] = [SO_4^{2-}] + [HSO_4^-] = x + 8.33 x = 9.33 x$$

و بتقسيم  $K_2 / K_{sp}$  للتخلص من  $[SO_4^{2-}]$

$$\therefore K_2 / K_{sp} = [H^+][SO_4^{2-}] / \{[HSO_4^-][SO_4^{2-}][Pb^{2+}]\} \\ = (1.2 \times 10^{-2}) / (1.4 \times 10^{-8})$$

$$K_2 / K_{sp} = 8.6 \times 10^5 = [H^+] / \{[HSO_4^-][Pb^{2+}]\}$$

$$8.6 \times 10^5 = 0.1 / (8.33x \times 9.33)$$

$$77.7 x^2 = 0.1 / (8.6 \times 10^5)$$

$$x = 3.87 \times 10^{-5}$$

$$[Pb^{2+}] = 9.33x = 9.33 \times 3.87 \times 10^{-5} = 3.6 \times 10^{-4} \text{ مول/لتر}$$

و إذا قارنا بين ذوبانية  $PbSO_4$  في الماء النقي:

$$[Pb^{2+}][SO_4^{2-}] = 1.4 \times 10^{-8}$$

$$[\text{Pb}^{2+}]^2 = 1.4 \times 10^{-8}$$

$$[\text{Pb}^{2+}] = 0.4 \times 10^{-4} \text{ مول/لتر}$$

و من هذا يتضح بأن ذوبانية  $\text{PbSO}_4$  في المحلول الحمضي السابق تزيد بحوالي عشر مرات على ذوبانيته في الماء النقي.

### الترسيب الجزئي Fractional Precipitation:

لقد بينا أن ثابت الإذابة بالنسبة لترسيب ملح شحيح الذوبان، و لنبحث الآن الحالة التي قد يتكون فيها ملحان ضعيفا الذوبان. و لغرض التبسيط سندرس الوضع الذي ينشأ من إضافة مادة مرسبة إلى محلول يحتوي على أيونين يكون كل منها ملحاً ضعيف الذوبان مع نفس الكاتيون (الأيون الموجب) فمثلاً، عندما يضاف محلول نترات الفضة  $\text{AgNO}_3$  إلى محلول يحتوي على كل من أيونات الكلوريد و الأيوديد يبرز سؤال هي أي ملح سيترسب أولاً و ما هو مدى تامة ترسب الأيون الأول قبل أن يبدأ الأيون الثاني بالتفاعل مع العامل المرسب؟

إن ثابت حاصل الإذابة لكلوريد الفضة و بروميد الفضة هو  $1.2 \times 10^{-10}$  و  $1.7 \times 10^{-16}$  على التوالي:

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1.2 \times 10^{-10} \quad \dots (1)$$

$$[\text{Ag}^+][\text{I}^-] = 1.7 \times 10^{-16} \quad \dots (2)$$

و من الواضح أن أيوديد الفضة الذي هو أقل ذوباناً من كلوريد الفضة سيترسب أولاً حيث أن حاصل الإذابة له سيزيد من حاصل إذابته أولاً، لأن كلوريد الفضة سيترسب عندما يكون تركيز أيون الفضة  $[\text{Ag}^+]$  أكثر من  $K_{\text{spAgCl}}$  أي أن:

$$K_{\text{spAgCl}}/[\text{Cl}^-] = (1.2 \times 10^{-10})/[\text{Cl}^-] \quad \dots (3)$$

و عندئذ سيترسب الملحان آنياً، و عندما يبدأ كلوريد الفضة بالترسيب تكون أيونات الفضة في حالة توازن مع كل من الملحين و أن المعادلتين (1) و (2) تتحققان في آن واحد أو أن:

$$[\text{Ag}^+] = K_{\text{spAgI}}/[\text{I}^-] = K_{\text{spAgCl}}/[\text{Cl}^-]$$

$$[\text{I}^-]/[\text{Cl}^-] = K_{\text{spAgI}}/K_{\text{spAgCl}} = (1.7 \times 10^{-16})/(1.2 \times 10^{-10})$$

و عليه يكون تركيز الأيوديد يقرب من واحد من ملوين جزء من تركيز أيون الكلوريد فإن كلوريد الفضة سيترسب. و إذا كان 0.1M فإن كلوريد الفضة سيترسب عندما:

$$[I^-] = 0.1 \times 1.4 \times 10^{-6} = 1.4 \times 10^{-7} \text{ M}$$

و عليه فإن الحسابات النظرية تدل على أن فصلاً تاماً يحدث بينهما. إن هذا الفصل صالح عملياً إذا ما عرفت النقطة التي يبدأ عندها الترسيب الكامل للأيويد و هذا يمكن عمله باستعمال الدليل الامتزازي أو باستعمال جهاز فرق الجهد ذي القطب الفضي.

و في مزيج من البروميد و الأيويد:

$$[I^-]/[Br^-] = K_{spAgI}/K_{spAgBr} = (1.76 \times 10^{-16})/(3.5 \times 10^{-13}) = 1/(2 \times 10^3)$$

و كما يتبين لنا فإن بروميد الفضة يترسب عندما يكون تركيز أيون البروميد في المحلول  $2.0 \times 10^3$  مرة من تركيز أيون اليوديد. و لهذا فإن الفصل في هذه الحالة ليس كاملاً تماماً مثلما كانت الحالة مع مزيج من الكلوريد و الأيويد و لكن يمكن السيطرة عليه بدقة جيدة باستعمال الدليل الامتزازي. إن الفصل الجزيئي المعتمد على الفروقات في حاصل الإذابة مطبق في الفصل الكمي للرواسب لأغراض التحليل الكمي و خاصة التحليل الوزني، و هناك العديد من الأمثلة على هذا الموضوع يمكن أن نبحث بعضاً منها و التي لها أهمية تطبيقية.

### أ) ترسيب الكبريتيدات:

تتمثل التوازنات التي توجد في محلول مشبع بكبريتيد الهيدروجين بما يلي:



$$\therefore [H^+][HS^-]/[H_2S] = K_1 = 1.0 \times 10^{-7} \quad \dots (1)$$

$$[H^+][S^{2-}]/[HS^-] = K_2 = 1.0 \times 10^{-14} \quad \dots (2)$$

و بضرب المعادلات (1) في (2) نحصل على:

$$K_1 K_2 = K_{H_2S} = \{[H^+][HS^-]/[H_2S]\} \times \{[H^+][S^{2-}]/[HS^-]\} \\ = 1.0 \times 10^{-7} \times 1.0 \times 10^{-14}$$

$$K_{H_2S} = [H^+]^2[S^{2-}] / [H_2S]$$

و منه نحصل على أن  $[S^{2-}] \propto 1/[H^+]^2$

أي أن القيمة الصغيرة جداً لـ  $K_2$  تدل على التفكك الثانوي و بالنتيجة  $[S^{2-}]$  صغير جداً، و ينجم عن ذلك بأن التآين الأولي ذو أهمية و أن  $[H^+]$  و  $[HS^-]$  متساويان عملياً. و إن تركيز المحلول المائي المشبع لكبريتيد الهيدروجين في  $25^\circ$  م و ضغط جوي واحد هو حوالي 0.1M و أن الحسابات تبين بأن في هذا المحلول

$$[H^+] = [HS^-] = 1 \times 10^{-4} \text{ لتر/مول}$$

$$[S^{2-}] = 1 \times 10^{-4} \text{ لتر/مول}$$

و أن  $[S^{2-}]$  تتناسب عكسياً مع مربع تركيز أيون الهيدروجين. و من الواضح أنه بتغيير الدالة الحامضية للمحلول pH فإنه يمكن ضبط تركيز أيون الهيدروجين و هكذا يمكن فصل كبريتيدات العناصر عن بعضها.

ففي محلول HCl تركيزه 0.25M مشبع بـ  $H_2S$  (و هو المحلول المستعمل

لترسيب كبريتيدات فلزات المجموعة الثانية في التحليل الوصفي) يكون:

$$[HS^-] = 4 \times 10^{-8} \text{ لتر/مول}$$

$$[S^{2-}] = 1.6 \times 10^{-21} \text{ لتر/مول}$$

و هكذا بتغيير الحامضية من  $9.5 \times 10^{-5}M$  (الموجود في المحلول المشبع لـ

$H_2S$ ) إلى 0.25M فإن تركيز أيون الهيدروجين تختزل من  $1 \times 10^{-14}$  إلى  $1.6 \times 10^{-21}$

و من الحسابات المتعلقة بثابت حاصل الإذابة لكبريتيدات الفلزات (جدول

ثوابت حاصل الإذابة) نستطيع أن نعرف فيما إذا كانت بعض الكبريتيدات تترسب أم لا في أي درجة من درجات حامضية المحلول كما أننا نستطيع أن نحسب تراكيز أيونات الفلزات المتبقية في المحلول.

إن ترسب كبريتيد الفلز MS يحدث عندما تكون قيمة حاصل الإذابة

$[M^{2+}][S^{2-}]$  تزيد على ثابت حاصل الإذابة  $K_{spMS}$  لذلك الكبريتيد حيث أن:



$$K_{spMS} = [M^{2+}][S^{2-}] \quad \dots (4)$$

$$K_{spMS} / [M^{2+}] = [S^{2-}] \quad \dots (5)$$

و بدمج المعادلتين (4) و (5) ينتج:

$$[M^{2+}] = K_{spMS} / [S^{2-}] = K_{spMS} \times [H^+]^2 / \{1 \times 10^{-12} [H_2S]\}$$

و إن التراكيز المتبقية من أيونات الفلزات في المحلول يمكن حسابها من المعادلة:

$$[M^{2+}] = K_{spMS} / [S^{2-}] = K_{spMS} \times [H^+]^2 / \{1 \times 10^{-12} [H_2S]\}$$

الناجمة من ربط المعادلتين (4) و (5)

و كمثال على ذلك نأخذ ترسيب كبريتيد النحاس الثنائي (  $K_{spCuSO_4} =$  )

$8.5 \times 10^{-45}$  ) و كبريتيد الحديد الثنائي ( $K_{spFeS} = 1.5 \times 10^{-19}$ ) من محلول فيه

تركيز أيونات هذه الفلزات 0.01M بوجود 0.25M HCl مشبع بـ  $H_2S$  أي أن

$[H^+] = 0.25$  و  $[H_2S] = 0.1$  فإن حاصل الإذابة للكبريتيد سيزيد عن ثابت حاصل

إذابته و لذلك سيترسب.



و لما كان  $1.6 \times 10^{-21} = [S^{2-}]$

و  $[Cu^{2+}] = 0.01$

و حاصل الإذابة  $[Cu^{2+}][S^{2-}] =$

فإن الترسيب سيحدث عندما تكون:

$$[Cu^{2+}][S^{2-}] = K_{spCuS} = 8.5 \times 10^{-45}$$

و أن  $[Cu^{2+}]$  المتبقي هو

$$[Cu^{2+}] = 8.5 \times 10^{-45} [H^+]^2 / (1.0 \times 10^{-2} \times 0.1) = 5 \times 10^{-24}$$

أي أن الترسيب سيكون في الحقيقة كاملاً.

أما بالنسبة لكبريتيد الحديد فإن حاصل الإذابة له  $[Fe^{2+}][S^{2-}]$  في هذا

المحلول لا يزيد عن ثابت حاصل الإذابة له  $K_{spFeS} = 1.5 \times 10^{-9}$  في هذه الظروف

و لذلك فإنه سوف لا يترسب. فإذا ما قللنا حامضية المحلول بصورة كبيرة فإن

$[S^{2-}]$  سيزداد و عندها يترسب كبريتيد الحديد الثنائي.

و يشكل كبريتيد الزنك حالة خاصة لاحتواء المصادر على قيم مختلفة لثابت حاصل إذابته غير أن هذه الأرقام الواقعة بين  $1 \times 10^{-24}$  و  $8 \times 10^{-26}$  وإذا ما اعتبرنا الرقم الأخير هو الصحيح فإننا نتوقع ترسب ZnS في محلول 0.01M  $Zn^{2+}$  بوجود 0.25M HCl حيث أن حاصل الإذابة  $[Zn^{2+}][S^{2-}]$  في هذه الظروف سيزيد عن ثابت حاصل الإذابة له، و أكثر من هذا فإن تركيز أيون الزنك المتخلف ينبغي أن يكون  $4.7 \times 10^{-4}$  عند حسابه بالطريقة أعلاه. و لكن التطبيق العملي يبين أن الترسيب لا يحدث في مثل هذه الحامضية و ذلك يكون جزئياً بسبب الميل الكبير الذي يملكه كبريتيد الخارصين لأن يبقى في محلول فوق الإشباع.

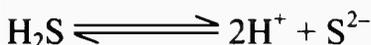
و ينبغي أن نشير هنا إلى أن الحسابات المارة هي تقريبية و يمكن اعتبارها مجرد توضيحات عن الحسابات ذات العلاقة بترسيبات الكبريتيدات تحت مختلف الظروف التجريبية إذ أن ثوابت حاصل الإذابة المضبوطة لكبريتيدات الفلزات غير معروفة بدقة تامة و من الممكن أن يكون العامل المرسب الفعال في كثير من الأحيان هو  $HS^-$  حيث يكون تركيزه كبيراً. و قد تتكون نواتج وسطية و يحدث إلى درجة كبيرة ترسيب مشترك و ترسيب لاحق في ترسيبات الكبريتيدات ما لم تضبط الظروف التجريبية بصورة تامة.

### مثال (١٨):

كم جراماً من  $Zn^{2+}$  و كم جراماً من  $Cd^{2+}$  ينبغي أن تبقى مذابة في 100 مل من محلول  $H_2S+HCl$  الذي يحتوي على 0.05M  $H_2S$  و تركيز  $[H^+]$  فيه يساوي إلى 0.12 مكافئ من  $H^+$  و أن ثابت حاصل الإذابة لـ ZnS يساوي  $1.2 \times 10^{-23}$  و ثابت حاصل الإذابة لـ CdS يساوي  $3.6 \times 10^{-29}$  و أن  $K_{H_2S} = 1.1 \times 10^{-29}$

### الحل

لنفرض أن  $x$  هو التركيز المولاري لـ  $[S^{2-}]$  و حيث:



$$0.05 - x$$

$$x$$

∴ التراكيز ستكون  $x = 0.05$

و حيث أن  $x$  كمية صغيرة جدا و يمكن إهمالها في حالتها الطرح و الجمع لذلك فإن التركيز المولاري غير المتأين من  $H_2S$  المساوي أساسا في المعادلة  $0.05 \times x$  سيكون  $0.05$  و لما كان تركيز  $H$  يساوي  $5 \times 0.12 = 0.6$ .  
و حيث أن:

$$K_{H_2S} = [H^+][S^{2-}] / [H_2S]$$

و بالتعويض فإن:

$$K_{H_2S} = (0.6)^2(x) / (0.05) = 1.1 \times 10^{-22}$$

$$x = 1.56 \times 10^{-23} \text{ لتر/مول}$$

و هو تركيز أيون الكبريتيد.

و بالنسبة للخارصين فإن



$$K_{spZnS} = [Zn^{2+}][S^{2-}]$$

$$1.2 \times 10^{-23} = [Zn^{2+}][S^{2-}]$$

$$1.2 \times 10^{-23} = [Zn^{2+}]1.5 \times 10^{-23}$$

$$[Zn^{2+}] = (1.2 \times 10^{-23}) / (1.5 \times 10^{-23}) = 0.8 \text{ لتر/مول}$$

$$= 0.8 \times 65 \times 1/5 = 10 \text{ 200 مل /جم}$$

(ملحوظة: تم ضرب التركيز المولاري المتبقي بـ 65 و هو الوزن الذري للزنك

و ضرب بـ 1/5 للحصول على قيمته في 200 مل = 1/5 لتر)

و كذلك بالنسبة لكبريتيد الكاديوم



$$K_{spCdS} = [Cd^{2+}][S^{2-}]$$

$$3.6 \times 10^{-29} = [Cd^{2+}] \times (1.5 \times 10^{-23})$$

$$[Cd^{2+}] = (3.6 \times 10^{-29}) / (1.5 \times 10^{-23}) = 2.4 \times 10^{-6} \text{ لتر/مول}$$

$$[Cd^{2+}] = 2.4 \times 10^{-6} \times 115 \times 1/5 = 5.4 \times 10^{-5} \text{ جم / 200 مل}$$

ب) ترسيب و فصل الهيدروكسيدات بالسيطرة على تركيز أيون الهيدروجين أو

الـ pH باستعمال محلول منظم:

إن ترسيب هيدروكسيدات الفلزات يعتمد أيضا على الاختلاف في ثوابت حاصل الإذابة لهذه الهيدروكسيدات و على تركيز أيون الهيدروكسيل في المحلول. و لما كان:

$$pH + pOH = K_w$$

فإن الترسيب يعتمد على تركيز أيون الهيدروجين في المحلول فمثلا يمكن تنظيم تركيز أيون الهيدروكسيل لمحلول قاعدة ضعيفة مثل محلول الأمونيا المائي ( $K_b = 1.5 \times 10^{-5}$ ) بإضافة أيون مشترك أي الأمونيوم على شكل ملح كامل التآين مثل كلوريد الأمونيوم  $NH_4Cl$  أو باستعمال محلول منظم Buffer Solution. و من الأمثلة المألوفة هو المحلول المنظم المكون من  $HC_2H_3O_2 + NH_4C_2H_3O_2$  حيث لا تتغير قيمة pH المحلول بحيث يمكن عبور حاصل إذابة هيدروكسيد عنصر ما أو هيدروكسيدات مجموعة معينة من العناصر فتترسب و في نفس الوقت لا تصل إلى قيمة حاصل الإذابة لهيدروكسيدات عناصر أخرى فتبقى ذائبة في المحلول.

و إن تركيب كثير من الهيدروكسيدات غير الذائبة متغير نوعا ما و لربما يكون من الأفضل أن تسمى بالأكاسيد المتمينة Hydrous Oxides و إن ثوابت حاصل الإذابة لها غير معروفة بالضبط أما الأرقام المذكورة في الجداول فهي قيم نسبية.

مثال (١٩):

إذا كان حاصل ثابت لهيدروكسيد المغنسيوم  $Mg(OH)_2$  في درجة حرارة معينة هو  $3.4 \times 10^{-11}$  و لهيدروكسيد الحديد  $1.1 \times 10^{-36}$  في تلك الدرجة الحرارية.

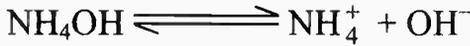
١- كم جراما من  $Mg^{2+}$  و  $Fe^{3+}$  يمكن أن تبقى ذائبة في 100 مل من محلول

$$\cdot(K_b = 1.75 \times 10^{-5}) 0.1M \text{ NH}_4\text{OH}$$

٢- كم جراما من  $\text{Mg}^{2+}$  و  $\text{Fe}^{3+}$  يمكن أن تبقى ذائبة في 100 مل من محلول  $0.1M \text{ NH}_4\text{OH}$  يحتوي على كمية وافرة من  $\text{NH}_4\text{Cl}$  بحيث يكون تركيز أيون الأمونيوم  $2.0M$ .

### الحل

-١



$$K_b = [\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]/[\text{NH}_4\text{OH}] \quad \dots (1)$$

$$X = [\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-]$$

من المعادلة أعلاه و تركيز  $[\text{NH}_4\text{OH}]$  غير المتفكك  $0.1 - X$  و بالتعويض بما يساوي من قيم في (1) ينتج أن:

$$1.75 \times 10^{-5} = X.X / (0.1 - X)$$

و لما كانت قيمة  $X$  صغيرة جدا يمكن إهمالها فإن:

$$0.1X - X = 0.1$$

$$1.75 \times 10^{-5} = X^2 / (0.1)$$

$$X = 1.3 \times 10^{-3} \text{ لتر/مول}$$

أي أن تركيز  $[\text{OH}^-] = 1.3 \times 10^{-3}$  مول/لتر



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

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

$$[\text{Mg}^{2+}] = 2.1 \times 10^{-5} \text{ لتر/مول}$$

$$= 2.0 \times 10^{-5} \times 1/10 = 4.9 \times 10^{-8} \text{ 100 مل/جم}$$



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

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

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

حيث 55.8 الوزن الذري للحديد

$$[\text{Fe}^{3+}] = 2.8 \times 10^{-27} \text{ جم/مل} \times 100$$

-٢

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

$$(2.0)(X)/0.1 = 1.75 \times 10^{-5}$$

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

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

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

$$= 1.6 \text{ جم/مل} \times 100$$

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

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

$$= 9.0 \times 10^{-18} \text{ جم/مل} \times 100$$

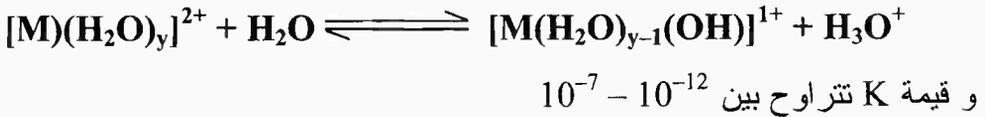
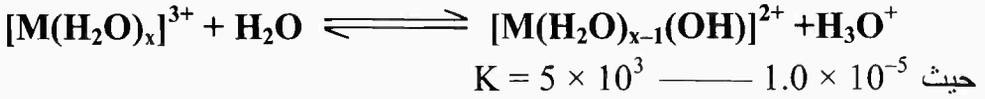
و الجدول التالي يتضمن قيم pH التقريبية التي تبدأ عندها مختلف الهيدروكسيدات بالترسيب من المحاليل المخففة.

و هيدروكسيدات الفلزات المترسبة جيلاتينية القوام و تميل إلى التلوث بالأنيونات (Anion) بواسطة الامتصاص و الاكتناء أحيانا بالأملاح القاعدية. و تساعد القيم الواردة في الجدول في إمكانية إجراء عمليات فصل متعددة بواسطة الفصل الجزئي للهيدروكسيدات.

أيون الفلز	pH
Zn <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Sn <sup>2+</sup>	3
Th <sup>4+</sup>	4
Al <sup>3+</sup>	5
Cr <sup>3+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup>	6
Fe <sup>2+</sup>	7
Cd <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup>	8
Hg <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Ag <sup>+</sup>	9
Mg <sup>2+</sup>	11

و ليست عمليات الفصل هذه عملية دائما بسبب التراكيز الموقعية العالية عند معاملة المحلول بالمادة القلوية إذ أن تركيز القاعدة غير المتماثلة هذه تنتج في مناطق موقعية ذات pH عالية تؤدي إلى ترسيب أكثر الهيدروكسيدات غير الذائبة، التي قد تتلوث بالاكتناء و يتطلب تجاوز هذه الصعوبة إجراء عملية تعادل بطيء (و من محلول متجانس) يمكن معها الوصول إلى حالة فصل جيدة.

و يمكن إجراء فصل أيونات الفلزات الثلاثية المألوفة عن كثير من أيونات الفلزات الثنائية بطريقة الخلات القاعدية Basic acetate أو بطريقة البنزوات القاعدية basic benzoate و تستند عمليات الفصل هذه على الحقيقة التي مفادها بأن توازنات التفكك الأولي للأيونات النموذجية هي:



فإن كان المحلول يحتوي على حامض قوي فإنه يعادل أولا، و من ثم نختار القاعدة الملائمة التي يكون لحامضها الرديف Conjugated acid ثابت تفكك  $K_a$  من مرتبة  $10^{-5}$ . و في وجود قاعدة ضعيفة جدا فإن توازنات الكاتيونات الثلاثية ينتج نحو اليمين بحيث لا تستطيع أن تزيل أيونات الهيدروكسونيوم ( $H_3O^+$ ) من توازن الكاتيونات الثنائية.

و لما كان أيون القاعدة يضاف بكمية وافرة فإن ملحا قاعديا للفلزات الثلاثة يترسب بدلا من الهيدروكسيدات الاعتيادية. إن أملاح الخلات و البنزوات (على شكل الصوديوم) هي القواعد الأكثر استعمالا في هذه الطرق. و يمكن الجمع بين الترسيب بالأملاح القاعدية و الترسيب المتجانس Homogeneous precipitation و بدا يمكن الحصول على فصل جيد.

### ج) فصل الكبريتات:

لنفرض أننا أضفنا محلول  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  إلى محلول فيه تركيز  $\text{Ba}^{2+}$  يساوي  $0.1\text{M}$  و تركيز  $\text{Sr}^{2+}$  أيضا  $0.1\text{M}$  فإن  $\text{BaSO}_4$  القليل الذوبان الذي له  $K_{sp}=1.1 \times 10^{-10}$  يترسب أولا و من ثم يبدأ  $\text{SrO}_4$  (الذي  $K_{sp}$  له  $= 2.8 \times 10^{-7}$ ) بالترسيب.

إن النسبة بين ثابتي حاصل الإذابة لهما و التالية:

$$[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] / [\text{Sr}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = (1.1 \times 10^{-10}) / (2.8 \times 10^{-7}) = 0.00039$$

$$0.00039 = ([\text{Ba}^{2+}] / [\text{Sr}^{2+}])$$

تبين أنه في النقطة التي بدأ عندها  $\text{SrSO}_4$  بالترسيب (حيث تركيز  $\text{Sr}^{2+}$  لم يزل  $0.1\text{M}$ ) فإن تركيز أيون الباريوم يكون قد نقص إلى  $0.00039\text{M}$  لأن:

$$[\text{Ba}^{2+}] / 0.1 = 0.00039$$

و لذلك فإن فصل أيوني الفلزين يكون تاما تقريبا عند هذه النقطة.

### الفصل الترسيبي و تكوين الأيونات المعقدة:

يمكن الاستفادة من التوازن القائم بين أيون معقد  $\text{Complex ion}$  و مكوناته لإنجاز بعض عمليات الفصل في الكيمياء التحليلية. و توضح الحالات التالية الطريقتين العامتين اللتين تطبق بهما مثل هذا الفصل.

### الطريقة الأولى:

عندما يضاف محلول أمونياكي لنترات الفضة يحتوي كمية وافرة مضبوطة من الأمونيا لمزيج من اليوديد و الكلوريد فإنه يترسب فقط يوديد الفضة نظرا لأن أكثر أيونات الفضة اللازمة لترسيب الكلوريد تكون محجوبة على شكل معقد أميني للفضة:



و بذلك يكون تركيز  $\text{Ag}^+$  في المحلول قليلا لا يكفي للوصول إلى ما يزيد

عن حاصل الإذابة لـ AgCl و لكنه غير كاف لأن يزيد عن حاصل الإذابة لـ AgI الذي هو أقل ذوبانية من AgCl.

### الطريقة الثانية:

عند إضافة سيانيد البوتاسيوم إلى محلول أمونياكي لأملاح النحاس  $Cu(NH_4)^+$  و الكادميوم  $Cd(NH_3)_4^{2+}$  يتكون الأيونان المعقدان  $Cu(CN)_3^{2-}$  و  $Cd(CN)_4^{2-}$ . و عند إمرار  $H_2S$  في المحلول يترسب كبريتيد الكادميوم فقط لأن درجة تفكك معقد النحاسوز السيانيدي أقل بكثير من تلك التي لمعقد الكادميوم السيانيدي.

و لذا يتوفر في المحلول تركيز كافي من أيونات الكادميوم  $[Cd^{2+}]$  بحيث يزيد عن حاصل إذابة  $CdS$  فيترسب الأخير، بينما يكون تركيز  $Cd^{2+}$  منخفض جدا و لا يكفي لأن يزيد عن حاصل إذابة  $Cu_2S$  فلا يترسب.

### مثال (٢٠):

كم جراما من راسب بروميد الفضة (وزن صيغته الجزيئية 188) يذوب في لتر واحد من  $NH_3OH$  إذا كان تركيز  $NH_3$  في المحلول هو 2.0M.

### الحل

من الجداول نجد أن:

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



$$[Ag^+][NH_3]^2 / [Ag(NH_3)_2^+] = 6.8 \times 10^{-8} \quad \text{و من الجداول نجد أن:}$$

لنفترض الآن أن  $X =$  عدد مولات  $AgBr$  المذاب

$$[Ag(NH_3)_2^+] = [Br^-] = 5.0 \times 10^{-13} / (X) = [Ag^+]$$

$$((20)^2 \times 10^{-13} \times 5.0 / X) / X = 6.8 \times 10^{-8}$$

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

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

## مثال (٢١):

عومل محلول من  $0.1M$   $Cu^{2+}$  و  $0.1M$   $Cd^{2+}$  مع  $NH_4OH$  و  $KCN$  فتكونت  $Cu(CN)_3^{2-}$  و  $Cd(CN)_4^{2-}$  بحيث كان في المحلول زيادة من  $0.02M$   $CN^{1-}$  فإذا مرر  $H_2S$  بحيث أعطى تركيزاً لأيون الكبريتيد  $[S^{2-}]$  مقداره  $0.01M$  بين ما إذا كان  $Cu_2S$  سيترسب أو  $CdS$ .

### الحل

$$[Cu^{1+}][CN^{1-}]/[Cu(CN)_3^{2-}] = 5.0 \times 10^{-28} \quad \text{من الجداول:}$$

$$([Cu^{1+}](0.020)^3)/(0.10) = 5.0 \times 10^{-28}$$

$$[Cu^{1+}] = 6.2 \times 10^{-24}$$

$$[Cu^{+}]^2[S^{2-}] = (6.2 \times 10^{-24})^2 (0.01) = 3.8 \times 10^{-49} \quad \text{و لذلك فإن:}$$

و لما كان حاصل إذابة  $Cu_2S$  الذي يساوي  $1.0 \times 10^{-46}$  هو أكبر من المقدار السابق فإن  $Cu_2S$  لن يترسب.

$$[Cd^{2+}][CN^{1-}]^4 / [Cd(CN)_4^{2-}] = 1.4 \times 10^{-17} \quad \text{و من الجداول نجد أن:}$$

$$[Cd^{2+}] (0.02)^4 / 0.1 = 1.4 \times 10^{-17}$$

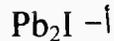
$$[Cd^{2+}] = 8.7 \times 10^{-17}$$

$$[Cd^{2+}][S^{2-}] = (8.7 \times 10^{-17})(0.01) = 8.7 \times 10^{-14}$$

و لما كان ثابت حاصل الإذابة لـ  $CdS$  هو أقل من المقدار السابق فإن  $CdS$  سيترسب.

### الأسئلة

١- من جدول حاصل ثابت الإذابة  $K_{sp}$ ، جد الذوبانية معبراً عنها بـ (مليمول/لتر) و بالجرامات في 100 مل لكل مما يأتي:



كم مللجراماً من  $PbSO_4$  يذوب في 300 مل من الماء؟

٢- يهضم راسب  $CaC_2O_4$  في حجم مقداره 300 مل. احسب النسبة المئوية

للفقدان في وزن 0.25 جم من الراسب المتسبب ذوبانه في محلول إذا:

أ - لم تضاف زيادة من المادة المترسبة.

ب - كان المحلول يحتوي على 5 مل من محلول  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  0.1M أي المادة المترسبة.

٣- إذا كانت ذوبانية  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  هي  $2 \times 10^{-5}$  مول/100مل.

أ - فما هو الحجم الأصغر من الماء المطلوب لإذابة 0.5 ملجم من  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  ؟

ب- كم ملجراما من  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  تبقى غير مترسبة في 200 مل من المحلول اذي يحتوي على زيادة مقدارها 1.0 مليمول من  $\text{CrO}_4^{2-}$  ؟

٤- يذوب من الراسب  $\text{AB}_2$  (وزنه الجزيئي 100)  $10^{-4}$  مول/لتر:

أ - كم ملجراما من  $\text{AB}_2$  يبقى غير مترسب في 250 مل من المحلول الذي يكون فيه تركيز أيون  $\text{A}^{2+}$  الزائد في المحلول يساوي 0.001M ؟

ب- ما هو عدد الملجرامات الأقصى من  $\text{AB}_2$  التي يمكن أن تذوب في 200 مل من ماء الغسيل.

ج- إذا أذيت 3.00 مليمول من  $\text{BaB}_2$  في 100 مل من الماء، و أضيفت 10% زيادة من الكمية المكافئة من محلول  $\text{A}(\text{NO}_3)_2$  0.1M فكم ملجرام من  $\text{AB}_2$  تبقى غير مترسبة ؟

٥- يذوب من المادة الصلبة  $\text{M}_2\text{N}$  (وزنها الجزيئي 75) كمية مقدارها 0.00015 جم في 100 مل.

أ - جد حاصل الإذابة لـ  $\text{M}_2\text{N}$ .

ب- احسب مليجرامات  $\text{M}_2\text{N}$  التي تبقى غير مترسبة في 300 مل من المحلول الذي يكون فيه تركيز  $\text{M}^+$  الزائد إلى  $10^{-3}\text{M}$ .

ج- احسب مليجرامات  $\text{M}_2\text{N}$  الذي يفقد في 250 مل من ماء الغسيل.

٦- إذا علمت أن ذوبانية كلوريد الفضة هي  $10^{-5}$  موللتر فما هو حجم ماء الغسيل

الذي يجب أن يستعمل في تحليل لا يزيد فيه مقدار الكلوريد المفقود عن 0.1 ملجم.

٧- أذيب نموذج وزنه 0.5 جم من (و يحتوي على  $40\% \text{Cl}^-$ ) في 200 مل من الماء و أضيفت إلى المحلول كمية من محلول  $0.1\text{M AgNO}_3$  تكافئ كمية الكلوريد في النموذج، مع زيادة قدرها 5 مل. جد النسبة المئوية للخطأ الناجم عن الذوبانية في محلول الترسيب. و إذا ما رشح الراسب و غسل بـ 300 مل من محلول  $0.05\text{M HNO}_3$  فما نسبة الخطأ المئوية القصوى بسبب الذوبانية في ماء الغسيل؟

٨- أضيفت 0.5 جم من  $\text{AgNO}_3$  و 0.7 جم من  $\text{KBrO}_3$  إلى 250 مل و رشح راسب  $\text{AgBrO}_3$  و غسل بـ 250 مل من الماء. فما هو وزن  $\text{AgBrO}_3$  بعد التجفيف؟

٩- أضيف 40 مل من محلول  $0.50\text{M AgNO}_3$  إلى 230 مل من الماء الذي يحتوي على 1.942 جم من  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ، فما هي النسبة المئوية للكروم غير المترسب؟

١٠- أعلم أن  $\text{M(OH)}_2$  هو قاعدة قوية قليلة الذوبان تنوب لحد  $10^{-6}$  مول/ 100 مل فإذا أضيف  $\text{NaOH}$  الصلب إلى 200 مل من محلول  $0.1\text{M MSO}_4$ :  
أ- فكم جراما من  $\text{NaOH}$  أضيفت قبل أن يبدأ  $\text{M(OH)}_2$  بالترسيب؟

ب- ما هي قيمة pH التي يترسب عندها 75% من أيون  $\text{M}^{2+}$ ؟

١١- إذا علمت أن ذوبانية الهيدروكسيد  $\text{X(OH)}_2$  هي 0.003 جم/لتر و أن وزنه الجزيئي هو 150.

أ - احسب حاصل الإذابة له.

ب- إذا عودل محلول حامضي من  $\text{X}^{2+}$   $0.01\text{M}$  فعند أي pH سيبدأ تكوين الراسب؟

ج - إذا أضيف 1.0 جم من  $\text{XSO}_4$ ، 1.0 جم  $\text{NH}_4\text{Cl}$  إلى 100 مل من محلول

0.1M NH<sub>3</sub> فهل يمكن الحصول على راسب؟ تحقق من ذلك بحساب حاصل ضرب  $[X^{2+}][OH]^{-2}$  و مقارنة القيمة الناتجة بقيمة ثابت حاصل الإذابة.

١٢- إذا أضيفت 25 ملجم من كلوريد المغنسيوم إلى 100 مل من محلول 0.1M أمونيا فهل يتكون راسب؟

كم مللترا من محلول 2M HNO<sub>3</sub> يجب تخفيفها إلى 400 مل بحيث تذوب 2.00 من خلات الفضة كليا في ذلك الحجم.

١٣- مزجت 50 مل من 0.4M MgSO<sub>4</sub> و 50 مل من محلول NaOAc 0.1M فهل يترسب شيء من Mg(OH)<sub>2</sub>؟

١٤- كم جراما من AgCl تذوب في 100 مل من محلول 1M HNO<sub>3</sub> إذا علمت أن  $K_{spAgCl} = 1.0 \times 10^{-10}$  -  $K_{spAg(NH_3)_2^+} = 5 \times 10^{-8}$

١٥- يرسب ZnS بامرار H<sub>2</sub>S في محلول ملح الزنك حسب التفاعل:  
 $Zn^{2+} + H_2S + 2H_2O \rightleftharpoons ZnS + 2H_3O^+$

فإذا شبع 100 مل من محلول ZnSO<sub>4</sub> 0.1M بغاز H<sub>2</sub>S بحيث أصبح تركيز الأخير في المحلول 1M فما هي نسبة Zn<sup>2+</sup> المترسب إذا علمت أن  $K_{H_2S} = 1 \times 10^{-20}$  و  $K_{spZnS} = 1 \times 10^{-20}$

١٦- محلول يحتوي على أيوني الزنك و النحاس تركيز كل منهما 0.1M و تركيز أيون الهيدروجين فيه يساوي 0.3M شبع بغاز H<sub>2</sub>S بحيث يكون تركيز الأخير يساوي 0.1M فأى من الأيونين يترسب.

$$K_{spCuS} = 1 \times 10^{-36}$$

$$K_{spZnS} = 1 \times 10^{-20}$$

$$K_{H_2S} = 1 \times 10^{-20}$$

١٧- هل يترسب Fe(OH)<sub>3</sub> من محلول 0.1M KOH و K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> 0.2M

$$K_{K_3Fe(CN)_6} = 1 \times 10^{-44}$$

١٨- احسب ذوبانية:

أ- BaSO<sub>4</sub> في محلول 0.1F HCl و محلول 1.0F HCl

ب-  $ZnCO_3$  في محلول ذي قيمة  $pH = 4.0$  و في محلول ذي قيمة  $pH = 0.6$ .

ج-  $BaCO_3$  في محلول ذي قيمة  $pH = 5.0$  و مشبع بـ  $CO_2$  بحيث يكون تركيز  $H_2CO_3$  مساويا إلى  $0.036F$

د-  $Ca_3(PO_4)_2$  في محلول ذي  $pH = 4.0$

هـ-  $Ca_3(PO_4)_2$  في محلول ذي  $pH = 4.0$  و  $0.2F H_2PO_4$

١٩- (١) احسب معامل الفعالية لكل من الأيونات التالية في الأملاح المذكورة ذات القوة الأيونية المذكورة إزائها و ذلك باستعمال قانون هيكل المحدود.

أ-  $AgCrO_4$  في محلول ذي  $\mu = 0.012$

ب-  $AgCrO_4$  في محلول ذي  $\mu = 0.003$

ج-  $AgCl$  في محلول ذي  $\mu = 0.02$

د-  $PbI_2$  في محلول ذي  $\mu = 0.004$

هـ-  $Al_2(SO_4)_3$  في محلول ذي  $\mu = 0.015$

(٢) احسب ثوابت حاصل ضرب الإذابة باستعمال معاملات الفعالية بالنسبة للأملاح أ، ج، د.

٢٠- احسب كمية الذوبان لكلوريد الفضة بالمول/لتر في:

أ- الماء المقطر

ب- محلول كلوريد البوتاسيوم تركيزه  $0.05M$

ج- محلول نترات الفضة تركيزه  $0.04M$

٢١- تم إشباع محلول يوديد البوتاسيوم الذي تركيزه  $0.04M$  بمحلول يوديد

الرصااص فكان تركيز المحلول النهائي  $4.4 \times 10^{-6}M$  نسبة لأيون الرصااص

$Pb^{2+}$  فما ثابت حاصل ذوبان  $PbI_2$ .

٢٢- ما التركيز المولاري اللازم لبدء ترسيب  $Mg(OH)_2$ ؟ و ما التركيز

المولاري لهيدروكسيد الأمونيوم لتجهيز أيون الهيدروكسيد المطلوب.