

الباب السادس

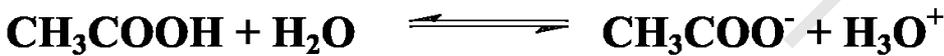
الاتزان الأيوني

مقدمة

الاتزان الكيميائي يمكن تطبيقه على أنظمة الاتزان المحتوية على جزيئات أو أيونات في محاليل ثابتة. وكما هو معلوم أن مجموعة أيون الهيدرونيوم H_3O^+ ومجموعة أيون الهيدروكسيل (OH) في حد ذاتها في حالة اتزان مع الماء H_2O المشتقة من هذه المجموعات. وكما أنه أيضا أن الأليكتروليت الضعيف وأن ثابتة ضعيف في الماء إلا أنه في حالة اتزان مع أيوناته في المحلول. وعلى العموم دراسة هذه المواضيع تحتل مكانة مهمة في الكيمياء التحليلية.

1- الأليكتروليات الضعيفة

من الواضح أن الأليكتروليات القوية تتأين تأينا تاما في محاليلها، وعند تركيز كلوريد الصوديوم (0.00/M) كمثال فإنه يتأين في الماء ليعطي أيون صوديوم تركيز (0.00/M) وكذلك أيون كلوريد أيضا (0.00/M) أو حتى عند تركيز (0.02/M) لا يوجد ملح كلوريد الصوديوم في المحلول على ما هو عليه. كما أن الأليكتروليت الضعيف يلاحظ عدم تأينه في المحلول كاملا. حيث إن الجزيئات يلاحظ وجودها في حالة اتزان مع أيوناتها في المحلول المائي. وكمثال على هذه الأنواع من الأليكتروليات الضعيفة الأحماض العضوية وبعض الأحماض الغير عضوية مثل حمض الكربونيك. ويمكن تمثيل عملية التأين لبعض الأحماض العضوية كما يلي:



وقانون ثابت الاتزان لهذا التأين يمكن كتابته على هذه الصورة:

$$K_a = \frac{(CH_3COO)(H_3O)^+}{(H_2O)(CH_3COOH)}$$

وعموما يعتبر الماء ثابت وخصوصا عند تركيزات مخففة كما أن عملية تكوين H_3O^+ ربما يكون تركيزها 0.001M في تركيز مثلا من حمض الخليك تقريبا (0/M). وكما هو ملاحظ أن هذه الكمية المكتوبة تعتبر صغيرة بالمقارنة مع الكمية

الموجودة من الماء الذى يعتبر تركيزه حوالى (55.5M) فى اللتر من الماء ذاته. ولو أخذنا المقدار (H₂O) مع K_a⁻ كوحدة يقابلها الثابت (K_a) كما يلى:

$$K_a = \frac{(\text{CH}_3\text{COO}^-)(\text{H}_3\text{O}^+)}{(\text{CH}_3\text{COOH})}$$

وبالتعديل:

$$K_a = \frac{(\text{CH}_3\text{COO}^-)(\text{H}^+)}{(\text{CH}_3\text{COOH})}$$

حيث رمزنا لمجموعة (H₃O⁺) بأيون (H⁺) ودرجة التفكك (α) لللايكتروايت الضعيف فى المحلول الثابت عبارة عن الكسر للتركيز الكلى لللايكتروايت فى الشكل الأيونى عند حالة الاتزان. هذا الشق يمكن تعيينه أو إيجاده فى النسبة الأيونية.

مثال: يتأين حمض الخليك بنسبة 1.34% فما هو ثابت الاتزان لحمض الخليك؟

إذا علم أن حمض الخليك تركيزه (0/M)؟

$$\text{الحل: تركيز أيون الخلات هو: } \frac{1.34}{100} \times 0.1 = 0.00143\text{M}$$

وتركيز أيون الهيدروثيوم يساوى 0.00143M

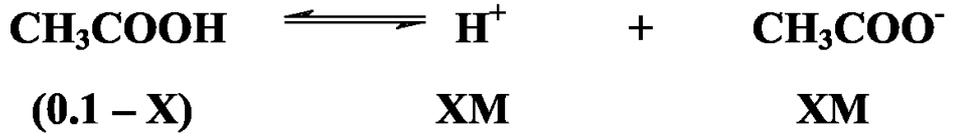
المتبقى من تركيز حمض غير المتأين هو: 0.1 - 0.00143 = 0.09866

وبالتعويض فى المعادلة:

$$K_a = \frac{(\text{H}^+)(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{(\text{CH}_3\text{COOH})} = \frac{(0.00143)^2}{0.09866} = 1.8199 \times 10^{-5}$$

من المثال السابق كيف يمكن تعيين تركيز كل من الأيونات أو المكونات الموجودة فى المحلول؟

الحل:



وبالتعويض فى قانون ثابت الاتزان:

$$1.8199 \times 10^{-5} = \frac{[X] \times [X]}{[1 - X]} = \frac{[X] \times [X]}{(0.1 - X)}$$

وهذا ما يعرف بقانون أوستفالد للتخفيف:

$$1.8199 \times 10^{-5} \times 0.1 - 1.81999 X = X^2$$

$$X^2 + 1.8199 \times 10^{-5} X - 1.8199 \times 10^{-6} = 0$$

وبالتطبيق فى المعادلة التربيعية الآتية:

$$X = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

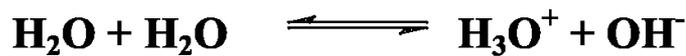
$$X = 0.00436M$$

ولهذا فإن أيون كل --- وأيون الهيدرونيوم. وعليه يكون الغير متأين من

$$\text{CH}_3\text{COOH} = 0.1 - 0.00436 = 0.0956 \quad \text{الحمض هو:}$$

الحاصل الأيونى للماء : Ionization of Water

الماء النقى (المقطر تقطير عال) هو ذاته ضعيف التأين ولايوصل التيار الكهربى ولذلك يعرف باللغة (deionized water) الماء عديم التأين. وعموما يتأين الماء طبقا للمعادلة الآتية:



وللبساطة تتبع هذه المعادلة:



وعليه يكون ثابت الاتزان كما يلي:

$$K = \frac{[H^+][OH^-]}{H_2O}$$

وحيث إن (H_2O) ضعيفة التآين وثابتة في المحلول وللاختصار:

$$K[H_2O] = [H^+][OH^-]$$

أو:

$$K_w = [H^+][OH^-]$$

وهذه القيمة عند $25^\circ C$ تساوي 10^{-14} . أو:

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$$

$$[H^+] = [OH^-] = X$$

$$X^2 = 10^{-14}$$

$$X = 10^{-7} M$$

مثال: ما هي كمية كل أيون (H^+) وأيون (OH^-) في محلول من HCl تركيز $0.02M$.

الحل: كمية أيون الأيدروجين الموجودة من تآين الماء تعتبر مهملة بالمقارنة بالكمية المشتقة من حمض الأيدروكلوريك، حيث حمض الأيدروكلوريك قوى التآين. وتركيز أيون الأيدروجين ($H^+ = 0.02M$).

$$[H^+][OH^-] = 10^{-14} \times 1.0 \quad \text{وحيث إن:}$$

$$(2 \times 10^{-2})(OH^-) = 10^{-14} \times 1.0$$

$$\therefore OH^- = 5/0 \times 10^{-13} M$$

ملاحظة: (OH^-) ضعيفة جدا بالمقارنة مع أيون (H^+) مما يلاحظ أيضا أن واحد فقط (OH^-) لكل 40 بليون من (H^+).

الأس الأيدروجيني

يمكن التحقق عن تركيز أيون الأيدروجين في المحلول بواسطة الأس الأيدروجيني ويمكن تعريف (pH) بأنه اللوغاريتم السالب لتركيز أيون الأيدروجين:

$$\text{pH} = -\log \text{H}^+ = \log \frac{1}{\text{H}^+}$$

فلو كان تركيز الأيدروجين في محلول ما هو 0.001. فإن pH هي:

$$(\text{H}^+) = 10^{-3}\text{M}$$

$$\text{pH} = -\log 10^{-3}$$

$$= 3$$

وبما أن تركيز أيون الأيدروجين في الماء النقي مسار بالتركيز أيون الهيدروكسيل على هذا النحو وهو ما يمثل الحاصل الأيوني للماء:

$$[\text{H}^+] [\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

$$-\log [\text{H}^+] -\log \text{OH}^- = -\log 10^{-14} \quad \text{أى أن:}$$

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

مثال: ما هو قيمة pH في محلول عياري من HCl تركيزه 0.05M؟

$$\text{H}^+ = 5 \times 10^{-2} \quad \text{الحل:}$$

$$\text{pH} = -\log (5 \times 10^{-2})$$

$$= -\log 5 - \log 10^{-2}$$

$$\text{pH} = -0.698 + 2 = 1.301$$

مثال: ما هو تركيز (H^+) في محلول pH = 10.6؟

$$\text{pH} = -\log (\text{H}^+) \quad \text{الحل:}$$

$$\log \text{H}^+ = -10.60$$

$$\therefore [H^+] = 10^{-10.6} = 2.5 \times 10^{-11} M$$

هذه العملية حسابيا كما يلي للتوضيح:

$$\log H^+ = -10.6 = 0.4 - 11.0$$

$$H^+ = \text{anti log } 0.4 \times \text{anti log } -11 = 2.51 \times 10^{-11} M$$

الأدلة:

عبارة عن مركبات عضوية معقدة التركيب يتغير لونها في المحاليل تبعا لتغير الأس الأيدروجيني. مثل الميثيل البرتقالي، ففي المحلول الأقل من 3.4 يعطى لون أحمر ويكون أصفر في المحلول ذو الأس الأيدروجيني 4.6. كما يوجد عديد من الأدلة ربما تأخذ مناطق محددة في مدى الأس الأيدروجيني وحتى (12). والمعادلة الآتية يمكن تمثيلها لجزئ عباد الشمس حيث يكون اللون الأحمر. ويأخذ الرمز In^- ويمثل الأيون باللون الأزرق للحمض الضعيف.



red

blue

وثابت التأيّن لما سبق تقريبا مساويا 10^{-7} :

$$10^{-7} = \frac{[H^+][In^-]}{[H \text{ In}]}$$

فقد pH تقريبا (5) أو أقل، يلاحظ ظهور اللون الأحمر، فلو استبدلنا التركيز $H^+ = 10^5$ والذي يقابل القيمة (5) والاستبدال في المعادلة:

$$\frac{10^{-7}}{10^{-5}} = \frac{[In^-]}{[H \text{ In}]}$$

$$\frac{1}{100} = \frac{In^- \text{ blue}}{H \text{ In} \text{ rec}}$$

وعليه فإن منطقة اللون الأزرق تظهر عند $\text{pH} = 8$ أو أكثر وتركيز الأيدروجين 10^{-5} . وهذا يعنى أن المخلوط يظهر اللون الأحمر للعين عندما يكون تركيز $[\text{H In}] (100)$ - مائة مرة أكثر من تركيز In^- :

$$\frac{10^{-7}}{10^{-8}} = \frac{10}{1} = \frac{\text{blue}}{\text{rec}} = \frac{\text{In}^-}{\text{H In}}$$

تأثير الأيون المشترك Common ion effect

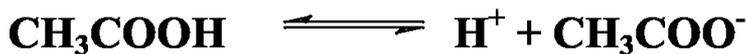
فى المحلول الذى تركيزه (0.1 M) من حمض الخليك. الميثيل البرتقالى مفروض أن يعطى اللون الأحمر، فلو أضيفت خلات الصوديوم إلى محلوله فإن اللون يتغير إلى اللون الأصفر، حيث يقل تركيز الحمض فى المحلول بناء على كمية الخلات المضافة إلى المحلول. وهذا يعنى أن حمض الخليك المتأين يقل تأينه وكما يلى من المعادلة:



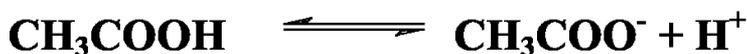
وكما هو ملاحظ أن الاسيتات أيون مشترك فى كلا المعادلتين وأن خلات الصوديوم قوية التأين وعليه سيحدث انحراف ناحية اليسار فى المعادلة الأولى.

مثال: ما هو تركيز أيون الأيدروجين (H^+) فى محلول من حمض الخليك تركيزه 0.1 M الذى يحتوى خلات الصوديوم تركيزها 0.15 M؟

الحل: وجود خلات الصوديوم وهى قوية الاليكتروليت ولهذا فإن تركيز الخلات الحادث من تركيزه 0.15M ولهذا فإن إضافة زيادة من الخلات تحول الاتزان لحمض الخليك فى اليسار:



وتبعاً لذلك فإن تركيز حمض الخليك هو (0.1M) وهذا يعنى تأين بسيط أو أن تركيز الأسيتات تقريبا هو (0.15M) ومصدره التأين من خلات الصوديوم. يمكن تمثيل ما سبق بهذه المعادلة:

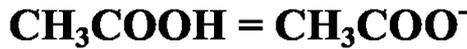




1.0m

1.0M

$$\frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{(\text{CH}_3\text{COOH})} = 1.8 \times 10^{-5}$$



حيث:

$$\therefore \text{H}^+ = 1.8 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log 1.8 \times 10^{-5} = 4.744$$

وأن pK بالنسبة للمحلول الأليكتروليتي يمكن إيجاده بنفس طريقة pH.

$$\text{pK} = -\log K$$

مثال: ثابت التأيّن لحمض الخليك 1.82×10^{-5} تركيز محلول منظم يحتوى على حمض خليك تركيزه 1.0M وخلات الصوديوم التي لها أس أيروجيني $\text{pH} = 4.744$. فما هو الأس الأيدروجيني من إضافة HCl تركيزه 0.01M إلى واحد لتر؟ وما هو الأس الأيدروجيني من إضافة كمية من هيدروكسيد الصوديوم تركيزه 0.01M؟

الحل:

CH ₃ COOH	H ⁺ + CH ₃ COO ⁻
buffer 1.0M	1.82 x 10 ⁻⁵ 1.0M
after 1.01M	? 0.99M

$$\frac{[\text{M}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{(\text{CH}_3\text{COOH})} = 1.82 \times 10^{-5}$$

$$\frac{[\text{M}^+][0.99]}{1.01} = 1.82 \times 10^{-5}$$

$$H^+ = 1.82 \times 10^{-5} = \frac{1.01}{0.99}$$

$$1.86 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 4.731 \quad , \quad \text{pH} = 4.744$$

$$= -4.7431 + 4.744 = 0.013$$

وبعد إضافة كمية من هيدروكسيد الصوديوم:

CH_3COOH	$\text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$	
buffer 1.0M	1.82×10^{-5}	1.0M
after 0.99M	?	1.01M

وهذا يعنى عند إضافة تركيز هيدروكسيد الصوديوم تركيز 0.01M سوف يعد تركيز الاسيتات إلى (1.01M). فى الوقت نفسه يتغير الحمض من 1.0M إلى 0.99M

$$\frac{[H^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{(\text{CH}_3\text{COOH})} = 1.82 \times 10^{-5}$$

$$\frac{[H^+][1.01]}{0.99} = 1.82 \times 10^{-5}$$

$$H^+ = 1.82 \times 10^{-5} = \frac{0.99}{1.01}$$

$$= 1.78 \times 10^{-5}$$

$$\text{pH} = 4.749$$

المحلول المنظم القلوى يمكن أيضا تحضيره. محلول مكون من أيونيا 0.1M،

أيون الأمونيوم (NH_4^+) تركيزها 0.1M أحد هذه الأمثلة:

$$P^{OH} = PK_b$$

$$pH = 14.0 - PK_b$$



$$0.1M \dots \quad \quad \quad 0.1M \quad ?M$$

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

$$OH^- = 1.8 \times 10^{-5} M$$

$$P^{OH} = 4.74, pH = 14.0 - 4.74 = 9.26$$

كذلك يمكن تحضير المحلول المنظم من حيث إن تركيز الاليكتروليتي الضعيف إلى تركيز الأيون المشترك ليس بالضرورة (1:1). وهذه التقنية يمكن أن تستخدم لإيجاد منظم له أس هيدروجيني أو أس هيدروكسيلي مختلف عن pK_a .
نفترض هذا التفاعل الاتزان كما يلي:



من هذا:

$$\frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = K_a$$

ويأخذ لوغاريتم هذه العلاقة:

$$\log [H^+] + \log \frac{[A^-]}{[HA]} = \log K_a$$

أو:

$$\log H^+ + \log \frac{[A^-]}{[HA]} = \log K_a$$

$$pH - \log \frac{[A^-]}{[HA]} = pK_a$$

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

على العموم نسبة الأيونات والجزيئات المتواجدة للمحلول المؤثرة يجب أن

يبين $\frac{1}{10}$ ، $\frac{10}{1}$ هذا التركيز يكون مطابقا إلى الأس الأيدروجيني في المدى:

$$\begin{aligned} pH &= pK_a + \log \frac{1}{10} = pK_a + \log 10^{-1} \\ &= pK_a - 1 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} pH &= pK_a + \log \frac{10}{1} \\ &= pK_a + 1 \end{aligned}$$

المحلول المؤثر لو أمكن تحضيره لأس أيدروجيني لأى قيمة بين:

$$pK_a - 1 ، pK_a + 1$$

مثال: ما هو التركيز المطلوب واللازم لتحضير محلول منظم له أس أيدروجيني $pH =$

3.5؟

$$pH = 3.5$$

الحل:

$$\log H^+ = -3.5 = 0.50 - 4.0$$

$$H^+ = 3.2 \times 10^{-4} M$$

ونفترض أن المحلول يتكون من حمض الساتيك والسيانيد:



$$1.2 \times 10^{-4} = \frac{[\text{H}^+][\text{OCN}^-]}{(\text{HOCN})} = \frac{3.0 \times 10^{-4} [\text{OCN}]}{(\text{HOCH})}$$

$$\frac{\text{OCN}^-}{\text{HOCN}} = \frac{1.2 \times 10^{-4}}{3.2 \times 10^{-4}} = 0.38$$

أى محلول يحتوى $\frac{(0.38M)}{\text{HOCN}}$ له أس أيروجيني $\text{pH} = 3.50$.

وباستخدام معادلة هيندرسون:

$$\text{pH} = \text{pK} + \log \frac{\text{OCN}^-}{\text{HOCN}}$$

$$\log = -0.42 \frac{\text{OCN}^-}{\text{HOCN}}$$

$$\log \frac{\text{OCN}}{\text{HOCN}} = 0.42$$

$$\frac{\text{OCN}}{\text{HOCN}} = 0.38$$

حاصل الإذابة Solubility product

معظم المواد لها صفة الإذابة فى الماء حتى الوصول إلى مدى معين ووجود مادة غير مذابة. فلو أن مادة لاتذوب أو تذوب بسيط وضعف فى ماء فإن هناك اتزان سوف يحدث عندما يكون معدل التفكك للأيونات من المادة الصلبة مساويا لمعدل الترسيب لهذه الأيونات من المحلول المشبع. إذا يوجد اتزان بين كلوريد الفضة الصلب وبين المحلول المشبع لكلوريد الفضة.



وثابت الاتزان هو:

$$K = \frac{[Ag^+][Cl^-]}{[AgCl]_s}$$

$$K_{s.p} = K[AgCl] = [Ag^+][Cl^-]$$

حيث (K_{sp}) يعرف بحاصل الإذابة.

مثال: ماهى قيمة حاصل الإذابة لملح كلوريد الفضة؟ عند إذابة 0.00188 g من كلوريد الفضة فى واحد لتر؟

الحل:

$$\text{mole AgCl} = 0.00188 \times \frac{1 \text{ mol AgCl}}{143 \text{ gm AgCl}}$$

$$1.31 \times 10^{-5} \text{ mol AgCl}$$



$$(1.31 + 1.31) \times 10^{-5}$$

$$K_{sp} = (\text{Ag}^+) (\text{Cl}^-)$$

$$-(1.31 \times 10^{-5})^2 = 1.7 \times 10^{-10}$$

حساب حاصل الإذابة:

يمكن حساب حاصل الإذابة إذا تم معرفة قوة ذوبانية الملح المراد إيجاد حاصل الإذابة له. --- عن التركيزات بالجرام جزئ لكل لتر. فمثلا إذا كانت نسبة ذوبانية كبريتات الباريوم فى الماء هى 2.42×10^{-3} جرام/لتر. احسب حاصل الإذابة أولا. ثم احسب المول المذاب لكبريتات الباريوم من معرفة الوزن الجزئ للملح؟

$$= \frac{2.42 \times 10^{-3}}{2.334} \times 1.04 \times 10^{-3} \text{ g. 1 lit}$$

ومن حساب التأين للملح:



$$(1.04 + 1.04) 10^{-5}$$

وبالتعويض فى ثابت الاتزان:

$$K_{sp} = (1.04 \times 10^{-5})^2 = 1.08 \times 10^{-10}$$

حساب كمية الإذابة الجزئية من حاصل الإذابة:

يمكن أن تحسب كمية الإذابة وتكون بالجرام جزئ لكل لتر من معرفة حاصل الإذابة. وهى عملية عكسية لما سبق من معرفة حاصل الإذابة.

فمثلا إذا كان حاصل إذابة كلوريد الفضة هو 1.2×10^{-10} فبالتالى يمكن معرفة النسبة المتوقعة من معرفة المعادلة وهى:



ومن قانون حاصل الإذابة:

$$K_{sp} = \text{Ag}_{ag}^{+} \times \text{Cl}_{ag}^{-}$$

وإذا أخذنا كل من $\text{Ag}^{+} = \text{Cl}$. فيكون بالشكل الآتى:

$$K_{sp} = A \times A \quad \text{or} \quad A^2$$

$$\therefore 1.2 \times 10^{-10} = A^2$$

$$A = \sqrt{1.1 \times 10^{-2}}$$

$$A = 1.1 \times 10^{-5}$$

وعليه فإن الكمية المذابة لكل من أيونى كلوريد الفضة هو 1.1×10^{-5} g/late ما معنى عملية ترسب الايكتروليت شحيح الذوبان؟ لكى تتم عملية الترسيب يجب أن يحتوى المحلول على أيونات الايكتروليت بحيث يكون حاصل ضرب تركيزات الأيونات يزيد عن حاصل إذابة هذا المركب. لذلك عند إضافة حجوم متساوية من نترات

الفضة 2×10^{-4} وإضافة 2×10^{-4} جزئ من كلوريد الصوديوم وخطا، وعليه تحدث عملية ترسيب من كلوريد الفضة. وهذا يعنى أن تركيز كل من نترات الفضة وكلوريد الصوديوم قد اختزل إلى النصف بمعنى:

$$10^{-4} \times 1 = \frac{2 \times 10^{-4}}{2} = \text{Cl}^-, \text{Ag}^+$$

$$10^{-4} \times 1 = \frac{2 \times 10^{-4}}{2} = \text{Cl}^-, \text{Na}^+$$

وبالتالى يكون حاصل الإذابة هو:

$$1 \times 10^{-4} \times 1 \times 10^{-4} = 1.0 \times 10^{-8} \rightleftharpoons K_{sp}$$

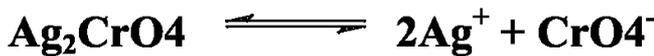
أى أن حاصل ضرب تركيز أيون الفضة وأيون الكلوريد أكبر من حاصل إذابة كلوريد الفضة. وعليه تستمر عملية الترسيب إلى أن يصل حاصل ضرب أيون الفضة فى أيون الكلوريد المتبقية فى المحلول يساوى حاصل إذابة كلوريد الفضة.

كيفية حساب تركيز أيون لازم لتكوين عملية الترسيب:

من معرفة حاصل الإذابة ومعرفة تركيز أحد الأيونات الشحيحة الذوبان. فإنه يمكننا معرفة تركيز الأيون الأخر. ولتبسيط إجراء معرفة ذلك نتبع الطريقة الآتية:

فمثلا: إذا كان لدينا محلول من الكربونات تركيزها 0.001 جرام جزئ فما هو مقدار أيونات الفضة اللازمة لأن يبدأ كرومات الفضة فى الترسيب علما بأن أيونات الفضة مأخوذة من ملح (نترات الفضة) وكما أن حاصل إذابة كرومات الفضة هو 9×10^{-12} ؟

الحل: من عملية الاتزان لكرومات الفضة هو:



ومن قانون حاصل الإذابة:

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

وبالتعويض:

$$99 \times 10^{-12} = [\text{Ag}^+] \times (10^{-3})$$

$$[\text{Ag}^+]^2 = \frac{9 \times 10^{-12}}{10^{-3}}$$

$$\text{Ag}^+ = \sqrt{9 \times 10^{-9}} = 9486 \times 10^{-5}$$

وعليه يلاحظ أن زيادة تركيز الفضة عن المقدار 1×10^{-4} يحدث الترسيب لكرومات الفضة، كذلك أيضا يمكننا معرفة الباقي من تركيز أيون عن عملية الترسيب. فمثلا: ما تركيز أيون الفضة المتبقى في المحلول عند إضافة حمض الأيدروكلوريك إلى محلول نترات الفضة، بحيث إن تركيز أيون الكلوريد في المحلول النهائي (0.1 gm)؟

$$\bullet \quad 1.2 \times 10^{-10} = K_{sp} = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] \quad \text{الحل:}$$

$$1.2 \times 10^{-10} = [\text{Ag}^+] [0.1]$$

$$\text{Ag}^+ = \frac{1.2 \times 10^{-10}}{0.1} = 1.2 \times 10^{-9}$$

أى أن تركيز أيون الفضة المتبقى في المحلول 1.2×10^{-9} جرام/لتر.

مثال: احسب تركيز أيون الأيدروجين اللازم لمنع ترسيب كبريتور الخارصين في محلول 0.1 جزئ (كلوريد الخارصين) ومشبع بكبريتور الخارصين؟

الحل: أعلى تركيز لأيون الكبريتور الذى إن وجد لا يحدث ترسيب لكبريتور الخارصين يمكن حسابه من حاصل عملية إذابة كبريتور الخارصين:

$$1.1 \times 10^{-21} = K_{sp} [\text{Zn}^{++}] [\text{S}^-]$$

$$= K_{sp} [0.1][\text{S}^-]$$

$$\frac{1.1 \times 10^{-21}}{[0.1]} = 1.1 \times 10^{-20}$$

وحيث إن كبريتيد الأيدروجين H_2S حاصل الإذابة هو 1.3×10^{-21} إذا:

$$[H^{+2}] = \frac{1.3 \times 10^{-21}}{[S^{-}]} = \frac{1.3 \times 10^{-21}}{1.1 \times 10^{-20}} = 1.18 \times 10^{-1}$$

$$\therefore H^{+} = 0.3434$$

إذا هذه القيمة كافية لمنع ترسيب كبريتيد الخارصين ZnS.

الترسيب الجزئي: هذه العملية تتلخص عند وجود أيونات لمركبات شحيحة الذوبان مع كابتون أو العكس. فإن المركب الأقل ذوبان يترسب أولاً عند إضافة عامل الترسيب إلى المحلول الحاوي لها. وإذا استمرت عملية الإضافة لعامل الترسيب يحدث المركب الآخر عملية ترسيب. ولتوضيح هذه العملية تتبع المثال الآتي:

محلول يحتوي على خليط من 0.01 مولار يوديد بوتاسيوم، 0.1 مولار كلوريد البوتاسيوم ثم أضيف تدريجياً محلول من نترات الفضة بين أيهما يترسب أولاً؟

الحل: أولاً: بحسب تركيز أيون الفضة اللازم لترسيب AgI

$$K_{AgI} = [Ag^{+}][I^{-}] = 15 \times 10^{-17}$$

$$A_{g}^{+} = \frac{15 \times 10^{-17}}{0.01} = 15 \times 10^{-15}$$

ثانياً: وذلك بحسب تركيز أيون الفضة بعدد عملية ترسيب AgCl.

أى يلزم كمية أعلى من أيون 0.1 الكلوريد لإجراء عملية ترسيب كلوريد الفضة من يوديد الفضة بمقدار ثمانين ألف وحدة. ويكون تركيز أيون اليود الموجود عند بدء ترسيب كلوريد الفضة هو 1.25×10^{-7} مول/لتر.

قانون أوستفالد:

مما سبق من الدراسة في عملية التآين للأحماض الضعيفة لإيجاد درجة التفكك. ولكن قانون أوستفالد للتخفيف يعطى علامة بين ثابت التآين للاليكتروليت الضعيف ودرجة التآين والتي في بعض الأحيان يرمز لها بالرمز α أو عند ثبوت درجة الحرارة. والذي ينص على " حاصل ضرب درجة التركيز للأيونات مقسوماً بدرجة غير متفككة أو غير متآينة على مقدار ثابت عند ثبوت درجة الحرارة " وهو

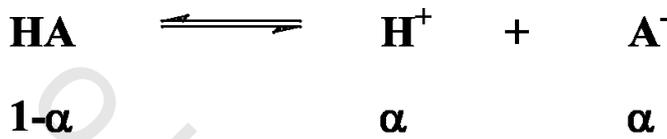
ما يعرف بقانون اوستفالد للتخفيف. ويمكن التعبير عن هذا القانون كما يلي بالمعادلة الآتية القياسية:



ويكون ثابت الاتزان كما يلي:

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

وعندما يحدث تفكك:



ولتعتبر أن درجة التفكك (α) تركيزها مول/لتر.

فيكون التعبير النهائي بالمول/لتر كما يلي:



وبالتعويض في معادلة ثابت الاتزان:

$$K_a = \frac{\left(\frac{\alpha}{V}\right) \left(\frac{\alpha}{V}\right) C^2}{\left(\frac{1-\alpha}{V}\right) C}$$

$$K_a + \alpha^2 C$$

$$\alpha^2 = \sqrt{\frac{K_a}{C}} = \sqrt{K_a V}$$

حيث إن التركيز (C) واحد مول/لتر أي أن: (C = 1/V).

تأين الأحماض عديدة التآين

لنأخذ المثال التالي: لحمض الفوسفوريك:



ويكون ثابت التآين الأول:

$$K_1 = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]}$$

والثاني:

$$K_2 = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$$

والثالث:

$$K_3 = \frac{[\text{PO}_4^{3-}][\text{H}^+]}{[\text{HPO}_4^{2-}]}$$

ويكون حاصل إثبات التآين هو حاصل ضرب جميع الثوابت:

$$K_a = K_1 \times K_2 \times K_3$$

وعلى هذا قياس جميع المواد والأحماض عديدة التآين مثل حمض الكربونيك، حمض كبريتيك الصوديوم وهكذا ...

مثلا ثابت التآين الأول لحمض الكربونيك هو:

$$3.6 \times 10^{-11} \quad \text{والثاني} \quad 4.3 \times 10^{-17}$$

وعليه يكون ثابت التآين الكلي للحمض هو:

$$K_a = K_1 \times K_2 = 4.3 \times 10^{-7} \times 3.6 \times 10^{-11} = 2.4 \times 10^{-17}$$

ويلاحظ أن ثابت الأيون الثاني أصغر بكثير عن الأول.

تطبيقات تأثير الأيون المشترك على المجموعات القاعدية:

تعتمد عملية الترسيب لعناصر المجموعات القلوية على اختلاف حاصل الإذابة لها. فمثلا عناصر المجموعة الثانية من العناصر القلوية Cd، Bi(N-)، Hg(N-)، Cu(N-)، (N-) تترسب على هيئة كبريتيدات وكذلك المجموعة الرابعة Mn(N-)، Ni(N-)، Zn(N-) أيضا على هيئة كبريتيدات.

وحيث إن حاصل التآين للمجموعة الثانية هو لبعض العناصر:

$$\text{Hg } s \ 4.0 \times 10^{-53}$$

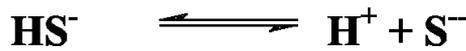
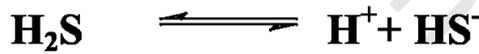
$$\text{Cu } s \ 8.5 \times 10^{-45}$$

بينما حاصل التآين للمجموعة الرابعة هو:

$$\text{Hg } s \ 1.4 \times 10^{-5}$$

$$\text{Zn } s \ 1 \times 10^{-20}$$

وحيث إن عملية تأين كبريتيد الأيدروجين والمستخدم في كلا الحالتين كعامل راسب على النحو التالي:



ويكون ثابت التآين الأول هو:

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]}$$

والثاني كما يلي:

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{S}^-]}{[\text{HS}^-]}$$

وبضرب $k_1 \times k_2$ نحصل على ثابت جديد (k)، طبقا للعلاقة:

$$K = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]}$$

وبما أن حمض الكبريتيد حمض ضعيف التآين وبالتالي يعتبر تركيز H_2S ثابت وبناء عليه:

$$[S^-][H^+]^2 = K(H_2S) = \text{constant}$$

ولإيجاد تركيز أيون الكبريتيد S^- على هذا النحو:

$$[S^-] = \frac{\text{constant}}{[H^+]^2}$$

وعليه فإن تركيز أيون الكبريتيد يتناسب عكسياً مع تركيز أيون الأيدروجين في المحلول، وأن أي زيادة في تركيز الحمض يعنى إضافة مثلاً من حمض الهيدروكلوريد فإنه يؤدي إلى نقص في تركيز أيون الكبريتيد وعليه تكون كمية أيون الكبريتيد غير كافية لترسيب عناصر المجموعة الرابعة، ولكن الكمية الموجودة كافية لترسيب المجموعة الثانية. وهذا ظاهر من التآين وثابت التآين في المجموعة الثانية.

فعند إضافة محلول كبريتيد الأيدروجين مثلاً إلى محلول يحتوى على عناصر المجموعة الرابعة والثانية. ونظراً لوفرة أيونات الكبريتيد فإن العناصر جميعها تترسب على هيئة كبريتيد، ولكن عند إضافة حمض HCl فإن أيونات الكبريتيد تقل والتآين ينحصر في المعادلة ناحية اليسار. الأمر الذي يجعل الكبريتيد غير كاف لترسيب عناصر المجموعة الرابعة. لأن حاصل ضرب التركيز لأيونات في تركيز أيونات الكبريتيد يتعدى حاصل الإذابة للمركبات المترسبة.

$$[Cu^{2+}][S^-] > K_{sp} \quad 8.5 \times 10^{-45}$$

$$[Zn^{2+}][S^-] > K_{sp} \quad 1 \times 10^{-20}$$

وعند إضافة HCl :

$$[Cu^{2+}][S^-] > K_{sp} \quad (Cu S)$$

$$[Zn^{2+}][S^-] < K_{sp} \quad (Zn S)$$

وتأثير الأيون المشترك دور مهم في فصل بعض الأملاح من محاليلها. فمثلا عند إضافة هيدروكسيد الأمونيوم إلى مخلوط يحتوى على أملاح الحديدك (المجموعة الثالثة) وملح الخارصين (Zn^{+2}) وملح المغنيسيوم (المجموعة السادسة). فوجود مجموعة أيون الهيدروكسيل بكثرة يؤدي إلى ترسيب كل هذه العناصر. على هذه الصور:

	K_{sp}
$Fe(OH)^2$	1.1×10^{-36}
$Zn(OH)^2$	1.1×10^{-18}
$Mg(OH)^2$	3.4×10^{-11}

وعليه فعند إضافة محلول كلوريد الأمونيوم إلى المخلوط السابق فإن عملية التآين تؤدي إلى النقص في مجموعة الهيدروكسيل الأمر الذي يجعل أقل كمية من (OH^-) تكون كافية لترسيب المجموعة الثالثة وغير كافية للباقي ويمكن تأويل مثل هذه الظروف كما يلي:

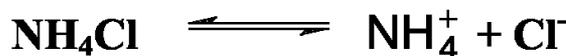
من تآين هيدروكسيد الأمونيوم:



وسياقا على ما سبق فإن تركيز أيون الهيدروكسيل هو:

$$[OH^-] = \frac{\text{constant}}{[NH_4^+]}$$

ويلاحظ أن أى زيادة فى تركيز الأمونيوم فى المحلول يؤدي إلى النقص فى أيون الهيدروكسيل اللازم لعملية الترسيب ويمكن إتخاذ طريقة التآين الآتية:



وحيث إن كلوريد الأمونيوم ثابتة قوى. الأمر الذى يؤدي إلى وجود (OH) ضعيفة فى المحلول. وعليه يجب التخلص من كلوريد الأمونيوم إلى محلول يحتوى على كربونات الأمونيوم $(NH_4)_2CO_3$ وذلك لترسيب عناصر المجموعة الخامسة. وذلك لكبر حاصل إذابتها عن الثالثة:

K_{sp}		
$CaCO_3$	المجموعة الخامسة	9.3×10^{-8}
$MgCO_3$	المجموعة السادسة	2.8×10^{-5}