الباب السادس

ذوبانيـــة الراســب

obeikandl.com

obeikandl.com

الباب السادس

ذوبانـــية الـراسـب

Solubility of precipitates

مقـــدمـــة:

تعرف الإذابة بكونهـــا اختفـــاء ذرات atoms أو جزيئـــات molecules أو أيونات ions المادة المذابة solute بين ذرات أو جزيئات المادة المذيبة Solvent. و على هذا فإن المحلول في واقع الحال ليس إلا امتزاج جزيئي متجانس لمادتان أو أكثر لا تتفاعلان مع بعضهما كيميائيا. و عموما فإن المحاليل تتصف بالشكل العام بالمميزات الآتية:

١. التوزيع المنتظم لذرات أو جزيئات أو أيونات المذاب في المذيب.

٢. سهولة استعادة المذيب أو المذاب من المحلول و فصلهما عن بعضهما بطـرق بسيطة.

و قابلية الذوبان Solubility التي تعرف بكونها كمية المذاب القابلة للـذوبان في حجم معين من المذيب بدرجة حرارة معينة، تمثل في الواقع ترجمة فعلية لمـا يمكن أن نطلق عليه صفة إمكانية ذوبان مادة ما في مذيب من عدمـه. إن جميـع المواد لها قابلية الذوبان و لكن هذه الإذابة تعتمد أساسا على نوع المـذيب و نـوع المذاب بشكل عام.

و نرى أن عدم ذوبان مادة ما إنما يقصد منه بأن ما يذوب من هذه المادة إنما هو كمية قليلة جدا 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:

١- <u>ذوبان المواد الصلبة غير المستقطبة non-polar في الماء:</u>

و من أمثلته الإذابة القليلة لليود في الماء الناتج من تحطم القـوة الفاندرفاليـة

obeikandi.com

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 الاليكتروليتات Electrolytes كالأملاح أو الأحماض و القواعد و غيرها من المواد المستقطبة في الماء كمذيب مستقطب.

آلية ذوبانية الاليكتروليتات:

The Mechanism of the solubility of Electrolytes:

الاليكتروليتات 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 الالكتروليتات 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:

$$M^+A^- + (x+y)H_2O \longrightarrow \underset{\text{الأيون المائي الموجب}}{M^+.xH_2O} + \underset{\text{الأيون المائي السالب}}{A^-.yH_2O}$$

Hydrated Cation Hydrated anion

و هكذا فإن ذوبانية الاليكتروليتات في الماء تعتمد على الفرق بين قوى الجذب في المادة الصلبة و طاقة التميؤ للأيونات المتمذوبة 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:

$$M^+_{(g)} + A^+_{(g)} \longrightarrow MA_{(s)} \ldots\ldots\ldots U_{MA} \ldots(1)$$

أما حرارة التميؤ فتطابق للمعادلات التالية:

$$M^+_{(g)} \longrightarrow M^+_{(aq)} \ldots\ldots\ldots \Delta H_{hyd}\,(M) \ldots (2)$$

$$A^+_{(g)} \longrightarrow A^+_{(aq)} \ldots\ldots\ldots \Delta H_{hyd}\,(A) \ldots (3)$$

كما يعبر عن القيمة الكلية لحرارة المحلول بما يلي:

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

و كلا القيمتين من مرتبة 4×10^5 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 ΔH_{solu} صغيرة في حين تكون القيمة المطلقة للحد الأول في المعادلة (4) في حالة المواد الذائبة أكثر بكثير من الحد الثاني $\Delta H_{hyd} >> U_{MA}$ 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:

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

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

obeikandl.com

الدقائق التي يقع حجمها بين 0.01–0.1 مللي ميكرون.

$$lu(c_2/c_1) = (2\sigma/RT\rho)\,(1/r_2 - 1/r_1) \qquad \ldots (6)$$

c_2, c1 تمثل ذوبانيات الدقائق (التي يفترض كونها كرات ذات أنصاف أقطار r_1 و r_2) لمادة صلبة ذات وزن جزيئي M و كثافة ρ، الشد السطحيσ على حدود الطورين الصلب و السائل.

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

$$lu(C_r/C) = (2\sigma M/RT\rho r_2) \qquad \ldots(7)$$

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.

$$lu(K`_{sp}/K_{sp}) = 2M/RT\rho r \qquad \ldots(8)$$

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) نسبيا 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 الطاقتين 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 للاليكتروليتات القوية فإن طاقة الشبكة البلورية تزداد بزيادة الشحنة على الأيونات و لذلك فإن عملية إذابة مثل هذه الالكتروليتات تتطلب طاقة إضافية أكثر من طاقة التميؤ. و لذا فإن هذه الالكتروليتات 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 الكبريتيتات 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 ديباي-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، مثلا، 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 الأوستفالدي Ostwald Ripening.

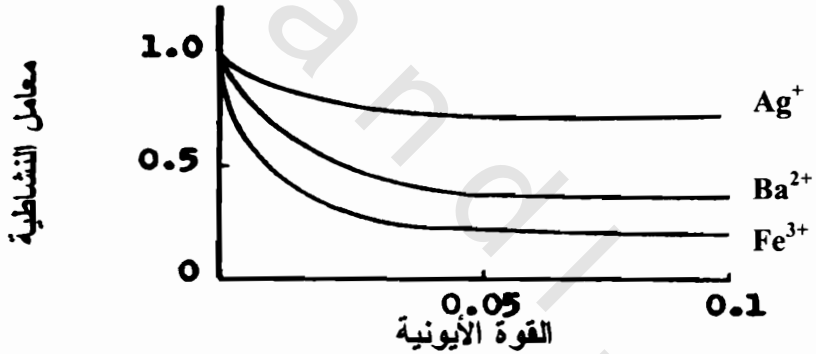
٨. تكوين مركبات معقدة تناسقية Coordination compounds.

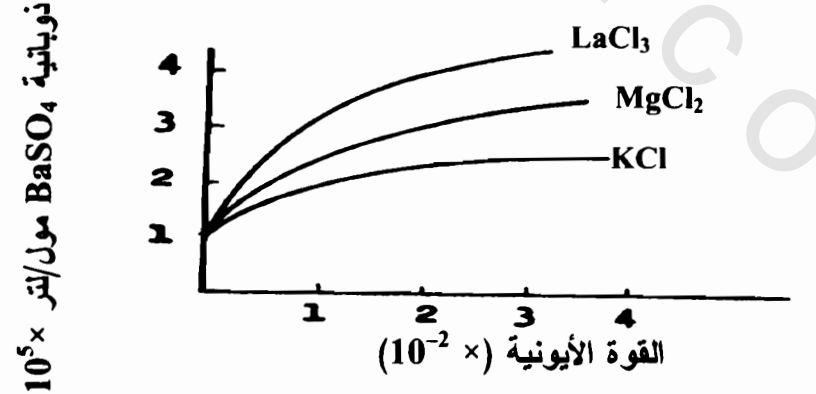
و يمكن حساب تأثيراتها على الذوبانية من تطبيقات حسابات ثوابت الاستقرار stability constants للأيونات المعقدة.

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 و الشكلين التاليين:





ذوبانية AgCl و $BaSO_4$ في محاليل KNO_3

مولارية KNO_3	مولارية $10^5 \times AgCl$	مولارية $10^5 \times BaSO_4$
0.000	1.00	1.00
0.001	1.04	1.21
0.005	1.08	1.48
0.010	1.12	1.70

و لقد وجد أن تأثير الأيون المشترك على ذوبانية ملح ضعيف الذوبان كبير نسبيا 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 لملح كلوريد الفضة AgCl الصلب الموجود في تماس مع محلوله هي أيونات الكلور Cl^- و الفضة Ag^+ و عليه إذا كان AgCl هو المادة الصلبة مثلا و Ag^+ و Cl^- هي الأيونات في المحلول المائي و كان المحلول مشبعاً بالـ AgCl فإن حالة التوازن يمكن التعبير عنها كما يلي:

$$AgCl_{(s)} \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^- \quad \ldots (1)$$

أما الاتزان بالنسبة لـ PbF_2 الصلب الموجود مع محلوله المشبع فيعبر عنه بـ :

$$PbF_{2(s)} \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2F^- \quad \ldots (2)$$

و بصورة عامة يكون التوازن لأي ملح ضعيف الذوبان A_mB_n في تماس مع محلول يتمثل بما يلي:

$$A_mB_{n(s)} \rightleftharpoons mA^{n+} + nB^{m-} \quad \ldots (3)$$

و هو نوع من التفاعلات العكسية غير المتجانسة. و تطبيقا 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:

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

أو أن

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

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

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

و عموما فإن:

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

أو أن $K_e[A_mB_n] = [A^{n+}]^m [B^{m-}]^n$

حيث أن K_e هو ثابت الاتزان والرموز التي تتضمنها الأقواس تشير إلى التراكيز المولارية للأيونات أو المواد التي نحن بصددها.

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 ثابتا، 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 $K_e[A_mB_n]$. 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:

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

$$K_{spPbF2} = [Pb^{2+}][F^-] \quad \ldots(2)$$

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

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 للأملاح الضعيفة الذوبان تصبح مسألة سهلة جدا. فلو عبرنا عن الذوبانيـــة المولاريـــة لأي ملح ضعيف الذوبان جدا في الماء من النمط العام A_mB_n بالحرف S لوجدنا أن:

$$A_mB_n \rightleftharpoons A_mB_n \rightleftharpoons \underset{mS}{mA^{n+}} + \underset{nS}{nB^{m-}}$$

المقدار الذائب S

و لما كان

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

و بالتعويض عن المقدار المتكون من A^{n+} نتيجة للإذابة بما يســـاويه 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 يســـاوي S فـــإن بالإمكان التعبير عن ذلك بالمعادلة التالية و وفقا لها:

$$AgCl \rightleftharpoons AgCl \rightleftharpoons \underset{S}{Ag^+} + \underset{S}{Cl^-}$$

المقدار الذائب S

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

$$S = \sqrt[1+1]{K_{spAgCl/1\times1}} = \sqrt[2]{K_{spAgCl}}$$

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:

$$PbF_2 \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2F^{1-}$$
$$S \quad 2S$$
$$K_{sp}PbFe_2 = [Pb^{2+}][F^-]^2$$
$$= S \times (2S)^2$$
$$S = \sqrt[3]{K_{spPbF_2} / 4}$$

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:

$$Ca_3(PO_4)_2 \rightleftharpoons 3Ca^{2+} + 2PO_4^{3-}$$
$$3S \quad 2S$$

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

$$S = \sqrt[3+2]{K_{spCa_3(PO_4)_2} / 3^3 \times 2^2} = \sqrt[5]{K_{sp} / 108}$$

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 (يشار 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 حرارية 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 بجداول رياضية فمثلا:

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

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

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

فإذا كان حاصل الإذابة $[A^{n+}]^m[B^{m-}]^m$ لملح 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 سيترسب الملح أو المادة من هذا المحلول عند خفض درجة حرارته إلى درجة حرارة الغرفة. و لذلك لقانون فعل الكتلة (و هو ثابت حاصل الذوبان) تطبيقا 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 وفقا لهذا فإن ثوابت حاصل الإذابة في الحالات السابقة يمكن أن نعبر عنها بما يلي:

$$K_{spAgCl} = (C_{Ag}.f_{Ag})(C_{Cl}.f_{Cl})$$
$$K_{spPbF2} = (C_{Pb}.f_{Pb})(C_{F}.f_{F})$$
$$K_{spAmBn} = (C_{A}.f_{A})\ (C_{B}.f_{B})$$

<u>أمثلة و تطبيقات ثوابت حاصل الذوبان:</u>

إن نماذج المسائل التي تتضمن قيم K_{sp} محدودة و كل ظروفها تعود إلى الأملاح شحيحة الذوبان و لكنها متأينة كليا في المحاليل المشبعة لها و المسائل التي كثيرا 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 معروفا 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 أخر. 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):

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

الحل

من الواضح أن 0.00002 جم /100 مل تساوي 2×10^{-5} جم/100 مل و هي تساوي 2×10^{-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:

$(2\times10^{-4})/187.8 = 1.065 \times 10^{-6}$ مول/لتر

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

$[Ag^+] = 1\times10^{-6}$ جرام-أيون/لتر

$[Br^-] = 1\times10^{-6}$ جرام-أيون/لتر

و لذا فإن قيمة K_{sp} لـ AgBr تكون:

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

$K_{spAgBr} = (1\times10^{-6})(\ 1\times10^{-6}) = 1\times10^{-12}$

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.

الحـــل

نقسم الذوبانية أولا على وزن الصيغة BaF_2 (175.36) فنحصل على

مول/لتر 0.00919 = 1.61/175.36

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

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

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

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

$$K_{sp} = [Ba^{2+}][F^-]^2 = 9.19\times10^{-3}\times(0.01838)^2$$
$$= 3.09\times10^{-6} = 3.1\times10^{-6}$$

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 1.4×10^{-4} جم.

الحـــل

يتأين الذائب من فوسفات الرصاص وفقاً للمعادلة التالية:

$$Pb_3(PO_4)_{2(s)} \rightleftharpoons 3Pb^{2+} + 2PO_4^{3-}$$

كما أن التركيز المولاري للمادة المذابة كما سبق و أوجدناه يساوي في هذا المثال

$(1.4\times10^{-4})/811.4 = 1.73\times10^{-7}$

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:

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

ب- حساب ذوبانية الملح من K_{sp}:

مثال (٤):

إذا كانت قيمة K_{sp} ليوديد الفضة AgI هي 8.3×10^{-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

$$AgI_{(s)} \rightleftharpoons Ag^+ + I^-$$
$$X \qquad\qquad X \quad X$$

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

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):

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

الحل

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

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

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

$[OH^-] = x$ في حين

و بالتعويض في المعادلة:

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

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

$2.5 \times 10^{-16} = 4\,x^2$

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

$x = 3.97 \times 10^{-6}$ مول/لتر

لاحظنا أننا في هذا المثال أيضا لم نضرب تركيز OH^- بالعدد 2 للحصول على $2x$ و لكن لما كان $x = [Pb(OH)_2]$ و لأن $[OH^-] = 2 \times [Pb(OH)_2]$ فإن $2x = [OH^-]$.

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

مثال (٦):

لحساب 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-} 2×10^{-7} مول/لتر، و ذلك بوجود كمية زائدة عن حد الإشباع من أيون CrO_4^{2-}.

الحـــل

$$Ag_2CrO_4 \rightleftharpoons 2Ag^{2+} + CrO_4^{2-}$$

$$K_{sp} = [Ag^+][\ CrO_4^{2-}] = 3.4\times10^{-12}$$

$$3.4\times10^{-12} = [Ag^+] \times (2 \times 10^{-7})$$

$$[Ag^+] = \sqrt{(3.4\times10^{-12})/(2\times10^{-2})} = \sqrt{1.7\times10^{-10}}$$

$$[Ag^+] = 1.194 \times10^{-5} = 1.2 \times10^{-5}$$ لتر/مول

نلاحظ أن كمية CrO_4^{2-} أو Ag^+ الداخلة في المحلول المشبع لم تؤخذ عنـــد حلنا بنظر الاعتبار بسبب ذوبانية Ag_2CrO_4 نفسه. إذ أن $[CrO_4^{2-}]$ الذي يساوي 2×10^{-7} مول/لتر هو مقدار كبير جداً بالنسبة إلى مقدار التركيز الصغير الحاصل عن ذوبانية راسب Ag_2CrO_4 ذاته و الذي يمكن إهماله من الحسابات. و بالإضافة لذلك فإن تركيز الكرومات العالي يخفض من ذوبانية الملح لدرجة كبيـــرة بســـبب تأثير الأيون المشترك الذي سبق لنا الحديث عنه.

و من جهة أخرى فإن كانت الكمية المضافة من CrO_4^{2-} ليست ذات تركيـــز عالي جدا مثلا 2×10^{-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 حلا لمعادلة تكعيبية للأملاح التي لها معاملات أكثر من 2 و قد يتطلب ذلـــك حـــل معادلات من درجات أعلى أو باتباع طريقة التعويض التقريبي approximation substitution و في الحالة الأخيرة التي أشرنا إليها حيث يقرب تركيـــز CrO_4^{2-} من 2×10^{-4} مول/لتر تعوض هذه القيمة بمعادلة حاصل ضرب ذوبان Ag_2CrO_4 و تحل بالنسبة لـــ $[Ag^+]$ كما يلي:

$$[Ag^+]^2\ [CrO_4^{2-}] = K_{sp}Ag_2CrO_4 = 3.4\times10^{-12}$$

$$[Ag^+]^2 = (3.4\times10^{-12})/\ (2\times10^{-4}) = 1.7\times10^{-8}$$

$$[Ag^+] = \sqrt{1.7\times10^{-8}} = 1.3 \times 10^{-4}$$

و هذه نتيجة خاطئة لأن تركيز CrO_4^{2-} الناتج من ذوبانية ملـــح Ag_2CrO_4 يجب أن يضاف إلى 2×10^{-4} مول التي تعود للكرومات. و نظرا لأن أيونات مـــن الفضة يتكونان عند انحلال Ag_2CrO_4 فإننا نجد بأن CrO_4^{2-} التي تدخل المحلول عند ذوبان Ag_2CrO_4 تساوي نصف $[Ag^+]$ أي أن:

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

و هذا المعامل يجب إضافته إلى 2×10^{-4} للحصول على قيمة مضبوطة لـــــ CrO_4^{2-} و بحساب قيمة $[Ag^+]$ بوجود هذا التصحيح نحصل على:

$$[Ag^+]^2 = (3.4 \times 10^{-12}) / (2\times10^{-4} + [Ag^+]/2)$$
$$[Ag^+]/2\ ([Ag^+]) + [Ag^+]\ 2\times10^{-4} = 3.4 \times 10^{-12}$$

و لأن المعادلة الأخيرة تكعيبية يصعب حلها و إن من الأبسط حل المعادلة أولا بدون اعتبار الـــ $[Ag^+]/2$ كما ورد حلها أعلاه حيث تكون في هذه الحالة

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

د- <u>تأثير الأيون المشترك على ذوبانية ملح ضعيف الذوبان:</u>

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 إذابـــة كلوريد الفضة البالغ 1.0×10^{-10} ففي الماء النقي يكون لكل من الأيـــونين تركيـــز مقداره 1.0×10^{-5} مول/لتر و لكن إذا أضيفت إلى المحلول كمية وافية من محلول نترات الفضة بحيث تجعل تركيز أيون الفضة 1.0×10^{-4} مول/لتر فإن تركيز أيون الكلوريد يجب أن ينخفض إلى 1.0×10^{-6} مول/لتر. أي أن التفاعل:

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

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

<u>مثال(٧)</u>

احسب الذوبانية المولارية لـــ CaF_2:

أ- في الماء النقي.

ب- في محلول $0.01\ M\ CaCl_2$.

ج- في محلول $0.01\ M\ NaF$.

إذا علمت أن حاصل إذابة CaF_2 يساوي 4×10^{-11} (أهمل تأثير التحلل المائي لأيون الفلوريد).

الحل

أ- في الماء النقي:

$$CaF_2 \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2F^-$$

و لنفرض أن S هي الذوبانية المولارية لـ CaF_2 عندها فإن الموازين الكتلية هي:

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

$[F^-] = 2S$

و لما كان $KspCaF_2 = [Ca^{2+}][F^-]^2$

و بالتعويض ينتج أن $4\times10^{-11} = (S)(2S)^2$

$\therefore S = 2.1\times10^{-4}$ مول/لتر

ب- في محلول $0.01\ M\ CaCl_2$

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

لأن $CaCl_2$ يتأين كلياً فيعطي 0.01 مول/لتر من $[Ca^{2+}]$ المشترك.

$[F^-] = 2S$

$[Ca^{2+}][F^-]^2 = 4\times10^{-11}$

$(S+0.01)(2S^2) = 4\times10^{-11s}$

و لما كان $S << 0.01$ فإنه يصبح:

$4S^2 = 4\times10^{-11}$

$S = 3.2\times10^{-5}$

جـ - في محلول $0.01\ M\ NaF$

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

$[F^-] = S + 0.01$

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

$[Ca^{2+}][F^-]^2 = 4\times10^{-11}$

$S(0.01 + 2S)^2 = 4\times10^{-11}$

و لما كان $0.012 >> 2S$

$S = 4\times10^{-7}$ مول/لتر

لاحظ النقصان الكبير في الذوبانية الناتج عن وجود الأيون المشترك في الحالتين (ب) و (جـ) 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 2.0×10^{-9}

الحل

أ- الذوبانية في الماء النقي:

$$CaC_2O_4 \rightleftharpoons Ca^{2+} + C_2O_4^{2-}$$

و حيث أن:

$$Ksp = [Ca^{2+}][C_2O_4^{2-}] = 2.0\times10^{-9}$$

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

و بالتعويض ينتج أن:

$Ksp = S \times S = 2.0\times10^{-9}$

$2.0\times10^{-9} = S^2$

$S = 4.5 \times 10^{-5}$ مول/لتر

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

$= 5.76$ لتر/ملجم

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

$K_{sp} = a_{Ca}{}^{2+}.a_{C2O4}{}^{2-}$

و ذلك بأخذ النشاطية بدلا من التركيز المولاري للأيونات.

obeikandl.com

$Ksp = C_{ca}^{2+} . f_{ca} \times C_{C2O4}^{2-} . f_{C2O4}^{2-}$

و لنفرض أن ذوبانية الملح في هذا المحلول هي S مول/لتر فإن تركيز $[Ca^{2+}]$ سيساوي S و تركيز $[C_2O_4^{2-}] = 0.1 + S$

و لما كانت S صغيرة جدا فإنه يمكن القول أن $[C_2O_4^{2-}] = 0.1$ و حيث أن القوة الأيونية في محلول $0.1M\ (NH_4)_2C_2O_4$ تساوي إلى:

$\mu = 0.5\ (0.1\times2 + 0.1\times4\ ) = 0.3$

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

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

$Ksp = S \times 0.1 \times 0.19^2$

$2.0\times10^{-9} = S \times 0.1 \times 0.19^2$

$S = (2.0\times10^{-9}) /(\ 0.1 \times 0.19^2) = 5.5 \times 10^{-7}$ مول/لتر

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

و هكذا فإن ذوبانية CaC_2O_4 في محلول $0.1M\ (NH_4)_2C_2O_4$ أقل من ذوبانية في الماء النقي بـ $(4.5 \times 10^{-5})/(\ 5.5 \times 10^{-7}\ ) = 82$ 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:

$$A_xB_{y(s)} \rightleftharpoons xA^{y+} + yB^{x-}$$

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

$$Ksp_{AxBy} = (aA^{y+})^x\ (aB^{x-})^y$$

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

$$AgCl \rightleftharpoons Ag^{+} + Cl^{-}$$

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 لالكتروليتات متنوعة ذات تراكيز مختلفة و محددة بقياس الصفات المترابطة Colligative Properties (مثل ارتفاع درجة الغليان، انخفاض درجات الانجماد، الضغط الازموزي).

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 الاتزانات 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 μ 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 مضروبا في مربع شحنته. فالقوة الأيونية لمحلول $0.02M\ Na_2SO_4$ مثلا تحسب كما يلي:

$$Na_2SO_4 \rightleftharpoons 2Na^{2+} + SO_4^{2-}$$

$$0.02M \qquad 2\times0.02M \quad 0.02M$$

$$Z = 1 \qquad Z = 2$$

$$\mu = (0.04\times1^2 + 0.0\times2^2)/2 = 0.12/2 = 0.06$$

و إذا ما احتوى المحلول على أكثر من ضرب فإنه يجب إدخال أيونات جميع الضروب في المعادلة فإذا كان المحلول محتويا على $0.03M\ ZnCl_2$ و $0.02M$ Na_2SO_4 فإن القوة الأيونية للمحلول تكون:

$$ZnCl_2 \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2Cl^-$$

$$0.03M \qquad 0.03M \quad 2\times0.03M$$

$$Z = 2 \qquad Z = 1$$

و حيث أن القوة الأيونية للمحلول هي مجموع أيونات الضروب و إذا فإن القوة الأيونية للمحلول الجديد تحسب كما يلي:

$$\mu = \{(Zn^{2+})\times2^2 + (Cl^-)\times1^2 + (Na^+)\times1 + (SO_4^{2-})\times2^2\}/2$$

$$= \{(0.03)^2\times2^2 + (0.06)\times1^2 + (0.04)\times1 + (0.02)\times2^2\}/2 = 0.15$$

حساب معاملات النشاطية:

يتم حساب معاملات النشاطية باستعمال شكل من أشكال معادلة ديباي–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 تجتذبها أيونات سالبة، كما تحاط الأخيرة و تجتذب بأيونات موجبة.

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

و يعبر عن قانون ديباي–هيكل بالصيغة التالية:

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

حيث γ هي معامل نشاطية الأيون.

Z شحنة الأيون.

و μ القوة الأيونية للمحلول.

مثال (٩):

احسب ذوبانية AgCl في محلول $0.1M\ KNO_3$

الحل

لنفرض أن ذوبانية AgCl في محلول $0.1M\ KNO_3$ تساوي S مول/لتر و أن معامل النشاطية هو γ ، عليه يكون:

$$Ksp_{AgCl} = [Ag^+][Cl^-]$$
$$1.10\times10^{-10} = C_{AB}{}^{+}.\ \gamma_{Ag} \times C_{Cl}{}^{-}.\ \gamma_{Cl}{}^{-}$$

و حيث أن معامل النشاطية للأيون الأحادي في محلول $0.1M\ KNO_3$ يساوي 0.76

$\therefore\ 1.10\times10^{-10} = S \times 0.76 \times S \times 0.76$

$S = \sqrt{(1.10\times10^{-10})/(0.76)^2} = 1.4 \times 10^{-5}$ مول/لتر

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

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

$(1.4 \times 10^{-5})/(1.05 \times 10^{-5}) = 1.3$ مرة عن ذوبانيته في الماء النقي.

مثال (١٠):

ترسب كبريتات الباريوم $BaSO_4$ من محلول يحتوي على 0.012M NaCl و 0.002M $BaCl_2$ احسب تركيز أيون الكبريتـــات SO_4^{2-} المطلـــوب لإشـــباع المحلول بـــ $BaSO_4$.

الحـــــل

إن الخطوة الأولى في الحل هي أن نحسب القوة الأيونية:

$\mu = \{0.12\times1 + 0.012\times1+0.002\times2^2+0.004\times1\}/2 = 0.036/2 = 0.018$

و لغرض الحصول على دقة عالية في قيمة القوة الأيونية، فإنه يتوجب إدخال Ba^{2+} و SO_4^{2-} الناتجة من ذوبانية $BaSO_4$ في حسابات القوة الأيونية و لكن نظراً لأن $BaSO_4$ قليل الذوبان جدا أمكن 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 Ba^{2+} و SO_4^{2-} هـــي 0.54

و الخطوة الأخيرة هي تعويض قيمة معاملات النشاطية في المعادلة:

$Ksp = (aA^{y+})^x\ (aB^{x-})^y$

التي سبق ذكرها حيث aA^{y+} هي نشاطية A^{y+} و aB^{x-} هـــي نشـــاطية B^{x-} للملح الضعيف الذوبان A_xB_y الذي يتأين كما يلي:

$$A_xB_y \rightleftharpoons xA^{y+} + yB^{x-}$$

و بالنسبة لـــ $BaSO_4$

$$Ksp_{BaSO4} = [Ba^{2+}]\ 0.54 \times [SO_4^{2-}]\ 0.54$$

$$1\times10^{-10} = [Ba^{2+}]\ [SO_4^{2-}]\ (0.54)^2$$

$$[Ba^{2+}]\ [SO_4^{2-}] = (1\times10^{-10})/(0.54)^2 = 3.0 \times 10^{-10}$$

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

$$(0.002)\ [SO_4^{2-}] = 3.0 \times 10^{-10}$$

$$[SO_4^{2-}] = (3.0 \times 10^{-10})/(2\times10^{-3})$$

أما إذا لم تؤخذ النشاطيات بنظر الاعتبار فإن القيمة التجريبية لـــ $[SO_4^{2-}]$ المطلوب لإشباع المحلول تحسب كالآتي:

$$0.002\ [SO_4^{2-}] = 1 \times 10^{-10}$$

$$[SO_4^{2-}] = (1\times10^{-10})/(2\times10^{-3}) = 1.5\times10^{-7}$$ لتر/مول

مثال (١١):

احسب قيمة Ksp المتبدل للملح Ag_2CrO_4 في محلول قوته الأيونية 0.1 إذا علمت أن قيمة $Ksp_{Ag_2CrO_4}$ الأصلية هي 1.3×10^{-12}

الحـــل

من جدول معاملات النشاطية في هذه الظروف نجد أن γ لـــ $Ag^+ \approx 0.75$ و $CrO_4^{2-} = 0.355$

و بتعويض معاملات النشاطية و تراكيز الأيون في معادلـــة ثابـــت حاصـــل الإذابة وفقا للمعادلة الآتية سيكون عندنا:

$$Ag_2CrO_4 \rightleftharpoons Ag^+ + sCrO_4^{2-}$$

$$\therefore\ [Ag^+]^2\ (0.75)^2\ [CrO_4^{2-}]\ 0.355 = 1.3 \times10^{-12}$$

و لهذا فإن قيمة K_{sp} المتبدل هي:

$$Ksp = [Ag^+]^2\ [CrO_4^{2-}] = (1.3 \times10^{-12})/(\ (0.75)^2\times0.355) = 6.5\times10^{-12}$$

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_2Cl_2 في التحليل النوعي يتم بتكوين الأيون المعقد $Ag(NH_3)_2^+$ الذائب عند إضافة محلول الأمونيا إلى مزيج من هذين الراسبين.

و إن جميع الأيونات الفلزية مثل Ag^+ 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^+ و NH_3 تكون فيه NH_3 هي اللجندة، حيث يوجد تفاعلان متعاقبان بين Ag^+ و NH_3، و تكون معادلات التفاعلات التوازنية هي:

$$Ag^+ + NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)^+ \quad \ldots(أ)$$

$$Ag(NH_3)^+ + NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+ \quad \ldots(ب)$$

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

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

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

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

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

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

$$= 7.8 \times 10^{-3} \quad \dots (4)$$

و عندما تكون ثوابت الاستقرار عالية فإن المرغوب غالبا أن تجمع معادلات كلا التفاعلين للحصول على معادلة واحدة:

$$Ag^+ + 2NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+ \qquad (جـ)$$

حيث يكون الاستقرار الكلي:

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

و بنفس الطريقة نستطيع الحصول على ثابت الاستقرار الكلي.

و لغرض الحصول على تركيز الأيون الموجب الكلي تكفي المعادلة الكلية على العموم. فمثلا إذا مزج محلول $0.02F\ Ag^+$ مع محلول $0.1F\ NH_3$ فإنه يمكن الافتراض أنه يوجد وفرة من NH_3 و أن الـ Ag^+ قد تحول كليا إلى $Ag(NH_3)_2^+$ بسبب ثابت الاستقرار العالي لهذا الأيون المعقد. و من هذا التفاعل فإن:

$$Ag^+ + 2NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+$$

$$0.02 \quad 2\times0.02 \quad 0.02$$

التركيز المولاري لـ $Ag(NH_3)_2^+$ المتكون يساوي التركيز المولاري لـ Ag^+ أي 0.02 و أن $[NH_3]$ المتفاعل مع Ag^+ سيكون 2×0.02 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 بمعرفتنا لتركيز $[Ag^+]$ 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 (3.5×10^{-7}) في معادلة ثابت حاصل الإذابة AgCl ($K_{spAgCl} = 2 \times 10^{-10}$).

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

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

و هو تركيز الكلوريد اللازم لإشباع المحلول السابق.

التوازنات التنافسية Competing equilibrium:

عندما تكون التراكيز الفورمالية لأيونات Ag^+ و لـ 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:

$$Ag^+ + Cl^- \rightleftharpoons AgCl_{(s)} \quad \ldots(5)$$

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

أما التوازن الأخر 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 الايون 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.

$$[Ag(NH_3)_2^+][Ag^+][Cl^-] / [Ag^+][NH_3]^2 = 1.5\times10^7\times2\times10^{-7}$$
$$= 3.18\times10^{-7}$$

و باختصار $[Ag^+]$ نحصل على:

$$[Ag(NH_3)_2^+][Cl^-] / [NH_3]^2 \qquad \dots (7)$$

و إن فحص معادلة ذوبان AgCl و NH_3 كما يلي:

$$AgCl + 2NH_3 \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2^+] + Cl^-$$

تشير إلى أن $Ag(NH_3)_2^+ \cong [Cl^-]$ لأن واحدا من كل هذه الضروب ينتج من كل مول يذوب من AgCl و لذلك نستطيع أن نعوض $[Cl^-]$ بدلا من $Ag(NH_3)_2^+$ في المعادلة (7) نحصل على:

$$[Cl^-]^2/[NH_3]^2 = 3.18 \times 10^{-3}$$

و بالتعويض عن $[NH_3]$ بالمقدار 0.1 كما هو منصوص عليه من السؤال، فإن بالإمكان حساب تركيز Cl^- في المحلول الناتج عن ذوبان AgCl

$$[Cl^-]^2/(0.1)^2 = 3.18 \times 10^{-3}$$
$$[Cl^-] = \sqrt{3.18\times10^{-3}\times10^{-2}} = 5.64 \times 10^{-3}$$

و لكي يصل تركيز Cl^- إلى هذا المقدار، فإننا نحتاج إلى إذابة عدد كبير من مولات AgCl في كل لتر من المحلول.

أما الطريقة السالفة التي طبقت لحساب ذوبانية AgCl في NH_3 يمكن أن تطبق في حساب ذوبانية أي ملح يحتوي على لجندة مثل NH_3 عندما يكون تركيز اللجندة و ثوابت الاستقرار معروفة.

الاتزانات 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 Ag^+ و Cl^- و لكن تكون هناك رغبة أحيانا لمعرفة تراكيز كل أنواع الضروب في المحلول، فمثلا قد يرغب أحدنا في معرفة تركيز كل من Ag^+ و $Ag(NH_3)^+$ و $Ag(NH_3)_2^+$ 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 لـــ Ag^+ و NH_3.

مثال (١٢):

احسب تركيز الضروب الثلاثة الحاوية على الفضة في محلول مؤلف من $0.02F\ Ag^+$ و $0.100F\ NH_3$

الحل

$$Ag^+ + NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)^+$$
$$K_{st1} = 2.04 \times 10^3$$
$$Ag(NH_3)^+ + NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+$$
$$K_{st2} = 7.8 \times 10^3$$

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 7.8×10^3، 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)

$$[Ag^+](0.06)/[Ag(NH_3)^+] = 4.9 \times 10^{-4}$$
$$[Ag(NH_3)^+](0.06)/[Ag(NH_3)_2^+] = 1.28 \times 10^{-4}$$

و منها نحصل على:

$$[Ag^+]/[Ag(NH_3)^+] = (4.91 \times 10^{-4})/(0.06) = 1/(1.22 \times 10^2)$$
$$[Ag(NH_3)^+]/[Ag(NH_3)_2^+] = (1.28 \times 10^{-4})/(0.06) = 1/(4.69 \times 10^2)$$

و منه نستنتج أنه يوجد 122 من أيونات $Ag(NH_3)^+$ لكل أيون Ag^+ و يوجد 469 أيون $Ag(NH_3)_2^+$ لكل أيون $Ag(NH_3)^+$ و لذلك يوجد 469× 122 مرة من أيونات $Ag(NH_3)_2^+$ بالمقارنة مع ايون Ag^+ و يمكن التعبير عن هذه المقولات بالنسب المضاعفة للتراكيز النسبية للضروب الثلاثة بالطريقة التالية:

$$\frac{[Ag^+]}{[Ag(NH_3)^+]} = \frac{1}{\frac{1.22\times10^2}{5.73\times10^4}}$$

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

$$Ag^+F = [Ag^+]+[Ag(NH_3)^+] + [Ag(NH_3)_2^+] = 0.02$$

و عليه فإن التركيز النسبي لـ Ag^+ بالنسبة لتركيز الفورمالي لـ Ag^+ هو:

$$Ag^{-+} /([Ag^+]+[Ag(NH_3)^+] + [Ag(NH_3)_2^+])$$
$$=1/(1+1.22\times10^2 + 5.73\times10^4) = 1/57403$$

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

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

و بالمثل فإن كسر كل الضروب الحاوية على الفضة و الدال على $Ag(NH_3)^+$ هو:

$$Ag(NH_3)^+/([Ag^+]+[Ag(NH_3)^+] + [Ag(NH_3)_2^+])$$
$$= 1/(1+1.22\times10^2 + 5.73\times10^4) = (122/5740.3)\times0.02 = 4.85\times10^{-5}$$
$$\therefore [Ag(NH_3)^+] = 4.85\times10^{-5}$$

و بنفس الطريقة نجد القيمة النسبية لـ $Ag(NH_3)_2^+$ بالنسبة إلى التركيز الكلي الفورمالي للفضة:

$$Ag(NH_3)_2^+ / ([Ag^+]+[Ag(NH_3)^+] + [Ag(NH_3)_2^+])$$
$$= (5.73\times10^4)/57403$$

$\therefore Ag(NH_3)_2^+ = (57300/57403)\times 0.02 = 1.996\times 10^{-2}$

و بمقارنة $[Ag^+]$ المحسوب من المعادلة (5) و الذي قدره 3.5×10^{-7} بالقيمة التي حصلنا عليها بحسابات الاتزانات التعاقبية و هي 3.48×10^{-7} نجد انه من الواضح بأن الفرق بينهما ضئيل و أن القيمة المحصلة من المعادلة (5) مرضية لحساب $[Ag^+]$ 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 α تمثل كسر F الذي يكون على شكل Ag^+ و β تمثل كسر F على شكل $Ag(NH_3)_2^+$ و أن [L] تمثل تركيز اللجندة NH_3 في هذه الحالة و عندئذ بتجميع الخطوات المذكورة في أعلاه نحصل على:

$$\alpha = 1/(1+[L]K_1+[L]^2K_1K_2) \quad \ldots(8)$$

$$\beta = [L]K_1/(1+[L]K_1+[L]^2K_1K_2) \quad \ldots(9)$$

$$\gamma = [L]^2K_1K_2/(1+[L]K_1+[L]^2K_1K_2) \quad \ldots(10)$$

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 H_3O^+ و أيون الهيدروكسيل OH^- جزء من ذلك المركب الترسب كما هو الحال مع راسب هيدروكسيد المغنسيوم مثلا:

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

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:

$$CaF_2 \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2F^- + 2H_3O^+ \rightleftharpoons 2HF + 2H_2O$$

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 الذوزبان 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 $CaCO_3$ في محلوله له دالة حامضية pH يساوي إلى 5.0 أي أن تركيز $[H^+]$ يساوي 1.0×10^{-5} و لا يوجد مصدر أخر لأيون CO_3^{2-} أو أي ضرب مشتق من H_2CO_3 غير ذلك الناتج من تفكك $CaCO_3$. و يوضح التفاعل ذوبان $CaCO_3$ بسبب تأثير H^+ في المحلول.

$$CaCO_3 + H^+ \rightleftharpoons Ca^{2+} + HCO_3^- \qquad \ldots (1)$$

الحل

إن HCO_3^- يتفكك لدرجة ما ليعطي CO_3^{2-} و H^+

$$HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-}$$

و أن هذا تفاعل توازن يطبق عليه K_2 حامض الكربونيك و أن CO_3^{2-} و Ca^{2+} يصلان لحالة توازن.

$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightleftharpoons CaCO_3$$

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

$$K_2 = [H^+][CO_3^{2-}] / [HCO_3^-] = 6.0 \times 10^{-11}$$

$$K_{sp} = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}] = 7.2 \times 10^{-9}$$

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

$$K_2/K_1=(6.0\times10^{-11})/(7.2\times10^{-9})=[H^+][CO_3^{2-}]/[Ca^{2+}][CO_3^{2-}][HCO_3^-]$$

$$8.33 \times 10^{-4} = [H^+]/[Ca^{2+}]\,[HCO_3^-]$$

و من المعادلة (1) في أعلاه يظهر أن واحد HCO_3^- و Ca^{2+} ينتجان من كل $CaCO_3$ Ca^{2+} لا يذوب، لذلك فإن:

$$[Ca^{2+}] = [HCO_3^-]$$

و بالتعويض عن $[Ca^{2+}]$ بدلا من $[HCO_3^-]$ يحصل أن:

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

$$[Ca^{2+}] = \sqrt{0.12\times10^{-2}} = 3.46 \times 10^{-2}$$

أي أن $CaCO_3$ يذوب في محلول له pH = 5 لينتج محلولا فيه تركيز Ca^{2+} = 0.0346 و ذلك يعني أن 0.0346 وزن جزيئي من $CaCO_3$ يجب أن تذوب في كل لتر و لما كان الوزن الجزيئي لـ $CaCO_3$ = 100 لذلك فإن $3.46\times10^{-5} \times 100$ = 3.46 جم من $CaCO_3$ يجب أن يذوب في كل لتر من المحلول الذي له pH = 5.

و نرى أن الحسابات السابقة عن ذوبانية $CaCO_3$ في محلول ذي pH محددة

تتجاهل الكمية الصغيرة الناتجة عن تفاعل HCO_3^- مع الماء وفقا للمعادلة:

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + OH^-$$

و لكن اتجاه هذا التفاعل نحو اليمين صغير جدا و يؤثر بدرجة قليلة جدا على إنقاص تركيز HCO_3^- بحيث يمكن إهمال تأثيره في الحسابات الاعتيادية.

مثال (١٤):

يتطلب حساب ذوبانية فلوريد الرصاص PbF_2 في محلول تركيز أيون الهيدروجين فيه يساوي إلى 0.1M علماً بأن ثابت حاصل الإذابة له $K_{sp} = 3.1\times10^{-8}$. إن PbF_2 ملح لحامض ضعيف هو HF.

الحل

$$PbF_2 + 2H^+ \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2HF \qquad \dots (1)$$

إن التوازنين المتنافسين هما:

$$HF \rightleftharpoons H^+ + F^-$$

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

و

$$PbF_2 \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2F^-$$

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

و إن $[F^-]$ مشترك في كلا التوازنين و لكنه مربع في معادلة الـ K_{sp} و لغرض اختزاله يربع جانبا معادلة K_A

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

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

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

و من المعادلة (1) لإذابة PbF_2 في حامض تكون قيمة [HF] ضعف $[Pb^{2+}]$ فإذا ما فرضنا بأن PbF_2 الذائب يساوي x مثلا فإن $[Pb^{2+}] = x$ و $[F^-] = 2x$ و بالتعويض عن هذه القيم و عن $[H^+] = 0.1$ في المعادلة المذكورة في أعلاه يكون:

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

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

$x = \sqrt[3]{(5.66\times10^{-4})/4} = 5.21\times10^{-2}$ مول/لتر

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

لأن وزن الصيغة الجزيئية PbF_2 = 245.2

مثال (١٥):

احسب ذوبانية $Ca_3(PO_4)_2$ في محلول قيمة pH له تساوي 4.5

الحـــل

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

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2H^+ \rightleftharpoons 3Ca^{2+} + 2HPO_4^{2-}$$

$$HPO_4^{2-} \rightleftharpoons PO_4^{3-} + H^+$$

فإن التفكك الثالث لـ H_2PO_4 يساوي ما يلي:

$$K_{3(H2PO4)} = [H^+][PO_4^{3-}]/[HPO_4^{2-}] = 1.38 \times 10^{-23}$$

و من المعادلة

$$Ca_3(PO_4)_2 \rightleftharpoons 3Ca^{2+} + 2PO_4^{3-}$$

فإن

$$K_{spCaPO4} = [Ca^{2+}]^3[PO_4^{3-}]^2 = 1.38 \times 10^{-23}$$

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

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

$$=[H^+]^2[PO_4^{3-}]/[HPO_4^{2-}][Ca^{2+}][PO_4^{3-}]^2$$

و باختصار $[PO_4^{3-}]$ نحصل على:

$$2.9 \times 10^{-1} = [H^+]^2 / [HPO_4^{2-}][Ca^{2+}]$$

و من معادلة ذوبان $Ca(PO_4)_2$ (3) نرى أن $3Ca^{2+}$ و $2HPO_4^{2-}$ تنتج من كل $Ca_3(PO_4)_2$ ذائب.

و إذا فرضنا بأن ذوبانية $Ca_3(PO_4)_2$ = x مول/لتر فعليه يكون:

$3x = [Ca^{2+}]$ & $2x = [HPO_4^{2-}]$

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

$2.9 \times 10^{-1} = (3.16\times10^{-5})^2 / (2x)^2(3x)^3$

$108\, x^5 = 3.45\times10^{-9}$

$x = 8 \times 10^{-3}$ مول/لتر

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

أي أن 2.5 جم من $Ca_3(PO_4)_2$ ستشبع لترا من المحلول عند pH = 4.5

مثال (١٦):

احسب مقدار الذوبان المولاري لمادة أوكزالات الكالسيوم في محلول ذي تركيز أيون الهيدرونيوم يساوي 1.0×10^{-14} علماً بأن ثابت حاصل الذوبان K_{sp} لهذه المادة = 1.9×10^{-9}

الحل

$$CaC_2O_4 \rightleftharpoons Ca^{2+} + C_2O_4^{2-}$$

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

$$C_2O_4^{2-} + H_3O^+ \rightleftharpoons HC_2O_4^- + H_2O$$

$$HC_2O_4^- + H_3O^+ \rightleftharpoons H_2C_2O_4 + H_2O$$

أي أن مقدار الذوبان = $[Ca^{2+}]$

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:

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

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

هذه المسألة.

ثابت الإذابة:

K_{sp} = حاصل ضرب تركيز الأيونين

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

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

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

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

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

مثال (١٧):

احسب ذوبانية $PbSO_4$ في محلول تركيز أيون الهيدروجين فيه 0.1M علما بأن ثابت حاصل الإذابة $PbSO_4 = 1.4 \times 10^{-8}$

الحل

إن $PbSO_4$ هو ملح كبريتات ذائب نموذجي يتفاعل مع H^+ في محلول حامضي كما يلي:

$$PbSO_4 + H^+ \rightleftharpoons Pb^{2+} + HSO_4^- \quad \ldots (1)$$

و لما كان

$$HSO_4^- \rightleftharpoons H^+ + SO_4^{2-} \quad \ldots (2)$$

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

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

$$Pb^{2+} + SO_4^{2-} \rightleftharpoons PbSO_4 \quad \ldots (4)$$

و أن ثابت حاصل الإذابة لـ $PbSO_4$ هو:

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

و من المعلوم أنه عند ذوبان $PbSO_4$ فإن الـــ $[Pb^{2+}]$ النـــاتج يجـــب 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 الـــ $[Pb^{2+}]$ الـــذي يقـــع فـــي 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

$$8.38\, x = [HSO_4^-]$$

عندئذ يكون

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

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

$$\therefore K_2/K_{sp}=[H^+][SO_4^{2-}]/\{[HSO_4^-][SO_4^{2-}][Pb^{2+}]\}$$

$$=(1.2\times10^{-2})/(1.4\times10^{8})$$

$$K_2/K_{sp} = 8.6\times10^5 = [H^+]/\{[HSO_4^-][Pb^{2+}]\}$$

$$8.6\times10^5 = 0.1/ (8.33x \times 9.33)$$

$$77.7\, x^2 = 0.1 / (8.6\times10^5)$$

$$x = 3.87\times10^{-5}$$

$[Pb^{2+}] = 9.33x = 9.33 \times 3.87\times10^{-5} = 3.6 \times 10^{-4}$ مول/لتر

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

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

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

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

و من هذا يتضح بأن ذوبانية $PbSO_4$ 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 ملحا ضعيف الذوبان مع نفس الكاتيون (الأيون الموجب) فمثلا، عندما يضاف محلول نترات الفضة $AgNO_3$ إلى محلول يحتوي على كل من أيونات الكلوريد و الأيوديد يبرز سؤال هي أي ملح سيترسب أولا و ما هو مدى تمامية ترسب الأيون الأول قبل أن يبدأ الأيون الثاني بالتفاعل مع العامل المرسب؟

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

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

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

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

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

و عندئذ سيترسب الملحان آنيا، 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:

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

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

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:

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

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

و في مزيج من البروميد و الأيوديد:

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

و كما يتبين لنا فإن بروميد الفضة يترسب عندما يكون تركيز أيون البروميد في المحلول 2.0×10^3 مرة من تركيز أيون اليوديد. و لهذا فإن الفصل في هذه الحالة ليس كاملاً تماما مثلما كانت الحالة مع مزيج من الكلوريد و الأيوديد 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 بعضا منها و التي لها أهمية تطبيقية.

أ) **ترسيب الكبريتيدات:**

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

$$H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^-$$

$$HS \rightleftharpoons H^+ + S^{2-}$$

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

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

و بضرب المعادلات (1) في (2) نحصل على:

$$K_1K_2 = K_{H2S} = \{[H^+][HS^-]/[H_2S]\} \times \{[H^+][S^{2-}]/[HS^-]\}$$
$$= 1.0 \times 10^{-7} \times 1.0 \times 10^{-14}$$

$K_{H2S} = [H^+]^2[S^{2-}] / [H_2S]$

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

أي أن القيمة الصغيرة جدا لـــ K_2 تدل على التفكك الثانوي و بالنتيجة $[S^{2-}]$ صغير جدا، و ينجم عن ذلك بأن التأين الأولـــي ذو أهميـــة و أن $[H^+]$ و $[HS^-]$ متساويان عمليا. و إن تركيز المحلول المائي المشبع لكبريتيد الهيدروجين في 25° م و ضغط جوي واحد هو حوالي 0.1M و أن الحسابات تبين بأن في هذا المحلول

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

$[S^{2-}] = 1\times 10^{-4}$ لتر/مول

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

ففي محلول HCl تركيزه 0.25M مشبع بـــ H_2S (و هو المحلول المستعمل لترسيب كبريتيدات فلزات المجموعة الثانية في التحليل الوصفي) يكون:

$[HS^-] = 4\times 10^{-8}$ لتر/مول

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

و هكذا بتغيير الحامضية من 9.5×10^{-5}M (الموجود في المحلول المشبع لـــ H_2S) إلى 0.25M فإن تركيز أيون الهيـــدروجين تختـــزل مـــن 1×10^{-14} إلـــى 1.6×10^{-21}

و من الحسابات المتعلقة بثابت حاصل الإذابة لكبريتيدات الفلـــزات (جـــدول ثوابت حاصل الإذابة) نستطيع أن نعرف فيما إذا كانت بعض الكبريتيدات تترســـب أم لا في أي درجة من درجات حامضية المحلول كما أننـــا نســـتطيع أن نحســـب تراكيز أيونات الفلزات المتبقية في المحلول.

إن ترسب كبريتيد الفلز MS يحدث عندما تكـــون قيمـــة حاصـــل الإذابـــة $[M^{2+}][S^{2-}]$ تزيد على ثابت حاصل الإذابة K_{spMS} لذلك الكبريتيد حيث أن:

$$MS \rightleftharpoons M^{2+} + S^{2-}$$

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

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

و بدمج المعادلتين (4) و (5) ينتج:

$$[M^{2+}] = K_{spMS}/[S^{2-}] = K_{spMS} \times [H^+]^2/\{1\times10^{-12}\,[H_2S]\}$$

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

$$[M^{2+}] = K_{spMS}/[S^{2-}] = K_{spMS} \times [H^+]^2/\{1\times10^{-12}\,[H_2S]\}$$

الناتجة من ربط المعادلتين (4) و (5)

و كمثال على ذلك نأخذ ترسيب كبريتيد النحاس الثنائي ($K_{spCuSO4} = 8.5\times10^{-45}$) و كبريتيد الحديد الثنائي ($K_{spFeS}=1.5\times10^{-19}$) 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.

$$CuS \rightleftharpoons Cu^{2+} + S^{2-}$$

و لما كان $[S^{2-}] = 1.6\times10^{-21}$

و $[Cu^{2+}] = 0.01$

و حاصل الإذابة $= [Cu^{2+}][S^{2-}]$

فإن الترسيب سيحدث عندما تكون:

$$[Cu^{2+}][S^{2-}] = K_{spCuS} = 8.5\times10^{-45}$$

و أن $[Cu^{2+}]$ المتبقي هو

$$[Cu^{2+}] = 8.5\times10^{-45}\,[H^+]^2/(1.0\times10^{-2}\times0.1) = 5\times10^{-24}$$

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 $K_{spFeS} = 1.5\times10^{-9}$ 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 1×10^{-24} و 8×10^{-26} و إذا 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 4.7×10^{-4} عند حسابه بالطريقة أعلاه. و لكن التطبيق العملي يبين أن الترسيب لا يحدث في مثل هذه الحامضية و ذلك يكون جزئيا 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 كبيرا. و قد تتكون نواتج وسطية و يحدث إلى درجة كبيرة ترسيب مشارك و ترسيب لاحق في ترسيبات الكبريتيدات ما لم نضبط الظروف التجريبية بصورة تامة.

مثال (١٨):

كم جراما من Zn^{2+} و كم جراما من Cd^{2+} ينبغي أن تبقى مذابة في 100 مل من محلول H_2S+HCl الذي يحتوي على H_2S 0.05M و تركيز $[H^+]$ فيه يساوي إلى 0.12 مكافئ من H^+ و أن ثابت حاصل الإذابة لـ ZnS يساوي 1.2×10^{-23} و ثابت حاصل الإذابة لـ CdS يساوي 3.6×10^{-29} و أن $K_{H2S} = 1.1\times10^{-29}$

الحل

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

$$H_2S \rightleftharpoons 2H^+ + S^{2-}$$

$0.05-x$ x

∴ التراكيز ستكون x — 0.05

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

و حيث أن:

$$K_{H2S} = [H^+][S^{2-}] / [H_2S]$$

و بالتعويض فإن:

$$K_{H2S} = (0.6)^2(x) / (0.05) = 1.1 \times 10^{-22}$$

$$x = 1.56\times10^{-23}$$ لتر/مول

و هو تركيز أيون الكبريتيد.

و بالنسبة للخارصين فإن

$$ZnS \rightleftharpoons Zn^{2+} + S^{2-}$$

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

$$1.2\times10^{-23} = [Zn^{2+}][S^{2-}]$$

$$1.2\times10^{-23} = [Zn^{2+}]1.5\times10^{-23}$$

$$[Zn^{2+}] = (1.2\times10^{-23}) / (1.5\times10^{-23}) = 0.8$$ لتر/مول

$$= 0.8\times65\times1/5 = 10$$ 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 الكادميوم

$$CdS \rightleftharpoons Cd^{2+} + S^{2-}$$

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

$$3.6\times10^{-29} = [Cd^{2+}] \times (1.5\times10^{-23})$$

$$[Cd^{2+}] = (3.6\times10^{-29})/ (1.5\times10^{-23}) = 2.4 \times 10^{-6}$$ لتر/مول

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

obeikandl.com

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 ($K_b = 1.5\times10^{-5}$) بإضافة أيون مشترك أي الأمونيوم على شكل ملح كامل التأين 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 المتميئة 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 3.4×10^{-11} و لهيدروكسيد الحديديك 1.1×10^{-36} في تلك الدرجة الحرارية.

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

$(K_b = 1.75\times10^{-5})$ 0.1M NH_4OH.

٢- كم جراما من Mg^{2+} و Fe^{3+} يمكن أن تبقى ذائبة في 100 مل من محلول 0.1M NH_4OH يحتوي على كمية وافرة من NH_4Cl بحيث يكون تركيز أيون الأمونيوم 2.0M.

الحـــل

١-

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

$$K_b = [NH_4^+][OH^-]/[NH_4OH] \qquad \ldots (1)$$

$$X = [NH_4^+] = [OH^-]$$

من المعادلة أعلاه و تركيز $[NH_4OH]$ غير المتفكك $= 0.1 - X$

و بالتعويض بما يساوي من قيم في (1) ينتج أن:

$$1.75\times10^{-5} = X.X / (0.1 - X)$$

و لما كانت قيمة X صغيرة جدا يمكن إهمالها فإن:

$$0.1X - X = 0.1$$
$$1.75\times10^{-5} = X^2 / (0.1)$$
$$X = 1.3\times10^{-3} \text{ مول/لتر}$$

أي أن تركيز $[OH^-] = 1.3\times10^{-3}$ مول/لتر

و لما كان: $Mg(OH)_2 \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2OH^-$

$$[Mg^{2+}][OH^-]^2 = 3.4 \times 10^{-11}$$
$$[Mg^{2+}](1.3\times10^{-3}) = 3.4 \times 10^{-11}$$
$$[Mg^{2+}] = 2.1 \times 10^{-5} \text{ مول/لتر}$$
$$= 2.0 \times 10^{-5} \times 1/10 = 4.9 \times 10^{-8} \text{ 100مل/جم}$$

و بالنسبة للحديديك يكون: $Fe(OH)_3 \rightleftharpoons Fe^{3+} + 3OH^-$

$$[Fe^{3+}][OH^-]^3 = 1.1 \times 10^{-36}$$
$$[Fe^{3+}](1.3\times10^{-3}) = 1.1 \times 10^{-36}$$

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

حيث 55.8 الوزن الذري للحديد

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

-٢

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

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

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

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

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

$= 1.6$ جم/100مل

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

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

$= 9.0 \times 10^{-18}$ جم/100مل

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 علميات فصل متعددة بواسطة الفصل الجزئي للهيدروكسيدات.

أيون الفلز	pH
Zn^{2+}, Fe^{3+}, Sn^{2+}	3
Th^{4+}	4
Al^{3+}	5
Cr^{3+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}	6
Fe^{2+}	7
Cd^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}	8
Hg^{2+}, Mn^{2+}, Ag^{+}	9
Mg^{2+}	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 بطئ (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:

$$[M(H_2O)_x]^{3+} + H_2O \rightleftharpoons [M(H_2O)_{x-1}(OH)]^{2+} + H_3O^+$$

حيث $K = 5 \times 10^3$ ——— 1.0×10^{-5}

$$[M)(H_2O)_y]^{2+} + H_2O \rightleftharpoons [M(H_2O)_{y-1}(OH)]^{1+} + H_3O^+$$

و قيمة K تتراوح بين $10^{-7} - 10^{-12}$

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 يتجه 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 الهديروكسيدات 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 بذا يمكن الحصول على فصل جيد.

جـ) فصل الكبريتات:

لنفرض أننا أضفنا محلول Na_2SO_4 إلى محلول فيه تركيز Ba^{2+} يساوي 0.1M و تركيز Sr^{2+} أيضا 0.1M فإن $BaSO_4$ القليل الذوبان الذي له $K_{sp}=1.1\times 10^{-10}$ يترسب أولا و من ثم يبدأ SrO_4 (الذي K_{sp} له = 2.8×10^{-7}) بالترسيب.

إن النسبة بين ثابتي حاصل الإذابة لهما و التالية:

$$[Ba^{2+}][SO_4^{2-}] / [Sr^{2+}][SO_4^{2-}] = (1.1\times 10^{-10})/(2.8\times10^{-7})=0.00039$$

أي أن $([Ba^{2+}]/[Sr^{2+}]) = 0.00039$

تبين أنه في النقطة التي بدأ عندها $SrSO_4$ بالترسيب (حيث تركيز Sr^{2+} لم يزل 0.1M) فإن تركيز أيون الباريوم يكون قد نقص إلى 0.00039M لأن:

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

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 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:

$$Ag^+ + 2NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+$$

و بذلك يكون تركيز 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:

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

$$Ag(NH_3)_2^+ \rightleftharpoons Ag^+ + 2NH_3$$

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

لنفترض الأن أن X = عدد مولات AgBr المذاب

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

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

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

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

مثال (٢١):

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

الحـــل

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

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

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

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

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

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

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

$[Cd^{2+}] = 8.7\times10^{-17}$

$[Cd^{2+}][S^{2-}] = (8.7\times10^{-12})(0.01) = 8.7 \times10^{-14}$

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

الأســـئلة

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

أ- Pb_2I

ب- Hg_2Cl_2

ج- $MgCO_3$

كم مللجراما 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 تضف زيادة من المادة المرسبة.

ب – كان المحلول يحتوي على 5 مل من محلـــول $(NH_4)_2C_2O_4$ 0.1M أي المادة المرسبة.

٣- إذا كانت ذوبانية Ag_2CrO_4 هي 2×10^{-5} مول/100مل.

أ – فما هو الحجم الأصغر من المـــاء المطلـــوب لإذابـــة 0.5 ملجـــم مـــن Ag_2CrO_4 ؟

ب- كم ملجراما من Ag_2CrO_4 تبقى غير مترسبة في 200 مل من المحلول اذي يحتوي على زيادة مقدارها 1.0 مليمول من CrO_4^{2-} ؟

٤- يذوب من الراسب AB_2 (وزنه الجزيئي 100) 10^{-4} مول/لتر:

أ- كم ملجراما من AB_2 يبقى غير مترسب في 250 مل من المحلول الـــذي يكون فيه تركيز أيون A^{2+} الزائد في المحلول يساوي 0.001M؟

ب- ما هو عدد الملجرامات الأقصى من AB_2 التي يمكن أن تذوب فـــي 200 مل من ماء الغسيل.

ج- إذا أذيبت 3.00 مليمول من BaB_2 في 100 مل من المـــاء، و أضـــيفت 10% زيادة من الكمية المكافئة من محلول $A(NO_3)_2$ 0.1M فكم ملْجرام من AB_2 تبقى غير مترسبة ؟

٥- يذوب من المادة الصلبة M_2N (وزنها الجزيئي 75) كمية مقدارها 0.00015 جم في 100 مل.

أ- جد حاصل الإذابة لـــ M_2N.

ب- احسب مليجرامات M_2N التي تبقى غير مترسبة في 300 مـــن المحلـــول الذي يكون فيه تركيز M^+ الزائد إلى $10^{-3}M$.

ج- احسب مليجرامات M_2N الذي يفقد في 250 مل من ماء الغسيل.

٦- إذا علمت أن ذوبانية كلوريد الفضة هي 10^{-5} مول/لتر فما هو حجم ماء الغسيل

obeikandl.com

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% Cl^-) في 200 مل من الماء و أضيفت إلى المحلول كمية من محلول $AgNO_3$ 0.1M 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 HNO_3 0.05M فما نسبة الخطأ المئوية القصوى بسبب الذوبانية في ماء الغسيل؟

٨- أضيفت 0.5 جم من $AgNO_3$ و 0.7 جم من $KBrO_3$ إلى 250 مل و رشح راسب $AgBrO_3$ و غسل بـ 250 مل من الماء. فما هو وزن $AgBrO_3$ بعد التجفيف؟

٩- أضيف 40 مل من محلول $AgNO_3$ 0.50M إلى 230 مل من الماء الذي يحتوي على 1.942 جم من K_2CrO_4، فما هي النسبة المئوية للكروم غير المترسب؟

١٠- أعلم أن $M(OH)_2$ هو قاعدة قوية قليلة الذوبان تذوب لحد 10^{-6} مول/ 100 مل فإذا أضيف NaOH الصلب إلى 200 مل من محلول MSO_4 0.1M:

أ- فكم جراما من NaOH أضيفت قبل أن يبدأ $M(OH)_2$ بالترسيب؟

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

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

أ – احسب حاصل الإذابة له.

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

ج – إذا أضيف 1.0 جم من XSO_4، 1.0 جم NH_4Cl إلى 100 مل من محلول

$0.1M\ NH_3$ 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 $2M\ HNO_3$ يجب تخفيفها إلى 400 مل بحيث تذوب 2.00 من خلات الفضة كليا في ذلك الحجم.

١٣- مزجت 50 مل من $0.4M\ MgSO_4$ و 50 مل من محلول NaOAc $0.1M$ فهل يترسب شيء من $Mg(OH)_2$؟

١٤- كم جراما من AgCl تذوب في 100 مل من محلول $1M\ HNO_3$ إذا علمت أن $K_{spAgCl} = 1.0\times10^{-10}$ - $K_{spAg(NH3)2^+} = 5\times 10^{-8}$

١٥- يرسب ZnS بامرار H_2S في محلول ملح الزنك حسب التفاعل:

$$Zn^{2+} + H_2S + 2H_2O \rightleftharpoons ZnS + 2H_3O^+$$

فإذا شبع 100 مل من محلول $0.1M\ ZnSO_4$ بغاز H_2S بحيث أصبح تركيز الأخير في المحلول 1M فما هي نسبة Zn^{2+} المترسب إذا علمت أن $K_{spZnS}=1\times10^{-20}$ و $K_{H2S} = 1\times10^{-20}$

١٦- محلول يحتوي على أيوني الزنك و النحاس تركيز كل منهما 0.1M و تركيز أيون الهيدروجين فيه يساوي 0.3M شبع بغاز H_2S بحيث يكون تركيز الأخير يساوي 0.1M فأي من الأيونين يترسب.

$K_{spCuS} = 1\times10^{-36}$

$K_{spZnS}=1\times10^{-20}$

$K_{H2S} = 1\times10^{-20}$

١٧- هل يترسب $Fe(OH)_3$ من محلول $0.1M\ KOH$ و $K_3Fe(CN)_6$ $0.2M$

$K_{K3Fe(CN)6} = 1\times10^{-44}$

١٨- احسب ذوبانية:

أ- $BaSO_4$ في محلول $0.1F\ HCl$ و محلول $1.0F\ HCl$

obeikandl.com

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

ه- $Ca_3(PO_4)_2$ 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 μ = 0.012

ب- $AgCrO_4$ في محلول ذي μ = 0.003

ج- AgCl في محلول ذي μ = 0.02

د- PbI_2 في محلول ذي μ = 0.004

هـ – $Al_2(SO_4)_3$ في محلول ذي μ = 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 الرصاص فكان تركيز المحلول النهائي 4.4×10^{-6}M نسبة لأيون الرصاص 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.

obeikandl.com