- الفصل الرابع د.
انتظار داود

العوامل المؤثرة على الذوبانية

1. درجة الحرارة، 2. طبيعة المذيب، 3. الايون المشترك، 4. تاثير القوة الايونية، 5. الدالة الحامضية، 6. طبيعة المذاب، 7. تكوين المعقدات، 8. التحلل المائي، 9. العوامل المؤكسدة والمختزلة، 10. تاثير حجم دقائق المادة المذابة.

ان العامل الاخير هو:

1. تاثير حجم دقائق المذاب:

ان الكثير من المواد الصلبة تكون ذوبانية بلوراتها الصغيرة اكبر بكثير من ذوبانية بلوراتها الكبيرة.

مثال:

ذوبانية بلورات كبريتات الباريوم ($BaSO_4$) الصغيرة اكبر 1000 مرة من ذوبانية بلوراتها الكبيرة. بينما لا يوجد فرق ملموس في ذوبانية دقائقAgCl الكبيرة والصغيرة.

يمكن الاستفادة من هذه الخاصية في الحصول على راسب ذو بلورات كبيرة ومنتظمة باجراء ما يسمى (بهضم الراسب) وهي عملية ترك الراسب مع المحلول الام لفترة زمنية طويلة بعد تسخينه والغرض هو اتاحة الفرصة لذوبان الدقائق الصغيرة لتنمو على حسابها الدقائق الكبيرة (نضوج الراسب بطريقة أو ستوالد).

2. تاثير درجة الحرارة على الذوبانية:

لغرض فهم العلاقة بين الذوبانية ودرجة الحرارة، يجب فهم ميكانزم عملية الاذابة. فان ذوبان مادة من المواد في مذيب ما، يتطلب امتصاص حرارة لغرض التغلب على قوة الجذب بين جزيئات أو ايونات تلك المادة المذابة الصلبة.

أي تتطلب عملية الاذابة امتصاص حرارة للتغلب على قوى الجذب بين الجزيئات والايونات للمادة الصلبة المراد اذابتها.

اما الجزيئات الغير قطبية مثل جزيئة اليود I_2 أو جزيئة كلوريد الجرمانيوم $GeCl_4$ فتكون رديئة الذوبان في المذيبات القطبية مثل الماء، لعدم وجود قوى جذب بينها وبين جزيئات الماء. ان ذوبانية هذه الجزيئات تعتمد على التشتت بين جزيئات المذيب، فالماء يعتبر مذيب رديء لمثل هذه الجزيئات، لان جزيئاته ذات قطبية لا تتيح لمثل هذه الجزيئات مثل اليود التشتت بينها.

اما المذيبات غير القطبية مثل رابع كلوريد الكاربون CCl_4 تعتبر مذيبات جيدة لمثل هذه الجزيئات، وذلك لان الطاقة بين جزيئات المذيب غير القطبي ضعيفة، لذا يسهل عملية تشتت الجزيئات أو المركبات (مثل اليود) بين جزئيات هذه المذيبات.

كذلك ان الاملاح تنخفض ذوبانيها في الماء عند اضافة مذيب اخر عضوي يمتزج مع الماء مثل الايثانول أو الاسيتون. وان سبب هذا الانخفاض هو تحطيم الغلاف المائي الذي يغلف الملح من قبل الايثانول أو الاسيتون. مثال كبريتات الرصاص $PbSO_4$ ان ذوبانية الملح هي حوالي 1.5×10^{-4} مول/ ليتر وتساوي 45 ملغم في/ لتر من الماء. اما اذا استخدمنا مذيب مكون من 30% ماء و70% ايثانول، فستنخفض الذوبانية إلى 0.09 ملغم/ ليتر أي إلى 3×10^{-7} مول/ ليتر.

مثال اخر: كبريتات الكالسيوم ذوبانية عالية في الماء ولكن تنخفض بشكل كبير عند استخدام محلول خليط من الماء والكحول أو الماء والاسيتون. حيث تنخفض ذوبانية كبريتات الكالسيوم من 0.208 غم/ 100 غم ماء (وهي ذوبانية عالية) إلى 0.0029 غم/ 100 غم اذا احتوى الماء على 41% ايثانول. لذلك يفضل ترسيب $PbSO_4$ في محيط ماء– ايثانول بدلا من المحيط المائي الخالص (لاغراض التحليلية الكمية الوزنية).

في حالة ملح الطعام NaCl تكون طاقة التميؤ مساوية لطاقة الشبكة البلورية لذلك لا يكون الذوبان مصحوبا بتحرر طاقة أو تغير في درجة حرارة المحلول.

$$\Delta H_{Solu.} = \sum \Delta H_{Hyd.} + U_{MA}$$

طاقة الشبكة البلورية حرارة التميؤ حرارة أو انثالبي المحلول

4. طبيعة المذيب:

المذيب القطبي والمذيب غير القطبي

المذيب القطبي: هو المذيب الذي يمتلك عزم ثنائي القطب (دايبول) وله ثابت عزل كهربائي Dielectric Constant كبير نسبيا، مثل الماء، وعكس ذلك المذيب غير القطبي مثل البنزين ورابع كلوريد الكاربون.

توجد قاعدة تقول أو تنص على ان المذيب يذيب مثيله أو شبيه فالمذيبات القطبية تكون مذيبات جيدة لكثير من الاملاح الايونية، وذلك لان كلما زادت قطبية المذيب كلما ازداد الجذب بينه وبين ايونات الملح.

وان قوى جذب ايونات الملح لبعضها البعض في الشبكة البلورية تتناسب عكسيا مع ثابت العزل للمذيب

$$K = \frac{1}{D} \cdot \frac{e_1 e_2}{r_2}$$

حيث ان:

e_2, e_1: شحنة الايونين السالب والموجب

r: المسافة بينهما.

D او (ε): ثابت خاص بالمذيب يسمى ثابت العزل الكهربائي.

3- طبيعة المادة المذابة:

ان مقدار ذوبانية الاملاح يتوقف على طاقة شبكتها البلورية U_{MA}. وكلما كانت عالية كلما كان الملح شحيح الذوبان، ويتم التغلب على هذه الطاقة U_{MA} لغرض ذوبان بلورات الملح، ويتم التغلب على هذه الطاقة بواسطة حرارة أو اثنالبي التمذوب (أو التميؤ اذا كان المذيب ماء)، الحرارة الناتجة عن اتحاد الوحدات البنائية للبلورة بجزيئات المذيب (احاطة واتحاد ايونات المذاب بجزيئات الماء).

قانون كرلوم (كولومب):

$$K = \frac{1}{D} \cdot \frac{e_1 e_2}{r_2}$$

حيث:

e_2, e_1: شحنة كل من الايون السالب والموجب.

r: المسافة بينهما.

D او (ε): ثابت خاص بالمذيب يسمى ثابت العزل الكهربائي.

قانون كولومب:

القوة اللازمة لفصل دقيقتين أو ايونين مختلفين بالشحنة عن بعضها البعض تتناسب طرديا مع حاصل ضرب الشحنات وعكسيا مع مربع المسافة بينهما.

يتضح من ذلك ان الذوبانية: تقل بزيادة شحنة الايون, تزداد بزيادة المسافة أو (نق), تزداد بزيادة ثابت العزل الكهربائي للمذيب.

ذوبانية املاح القلويات الترابية (مثل املاح الكالسيوم والمغنسيوم) اقل من ذوبانية املاح الفلزات القلوية (مثل املاح الصوديوم والبوتاسيوم).

الماء كمذيب قطبي:

بسبب القطبية التي تمتلكها جزئيات الماء فان لها تاثير مزدوج على الارتباطات الايونية للاملاح (مثل NaCl).

1. بسبب ثابت العزل الكهربائي العالي للماء، فانه يقلل بشكل كبير من قوى التجاذب بين الدقائق المتعاكسة بالشحنة، أي بمعنى اخر يقلل من طاقة الشبكة البلورية ويساعد على هدم الشبكة.
2. عند انفصال أي دقيقة ايونية من الشبكة تحاط فورا بجزيئات الماء وتتميأ.

اما توجه اقطاب (دايبولات) جزيئات الماء فستتوقف على شحنة الايونات المنفصلة عن الشبكة الايونية.

$$Nacl + (x+y)H_2O \rightleftharpoons [Na(H_2O)_x]^+ + [cl(H_2O)_y]^-$$

وبصورة عامة فالاملاح التي فيها تكافؤ الكاتيون مساويا لتكافؤ الأنيون فان:

$$MA + (x+y)H_2O \rightleftharpoons [M(H_2O)_x]^{n+} + [A(H_2O)_y]^{n-}$$

5. تاثير الايون المشترك: Common Ion Effect

حسب قاعدة ليه شاتليه: تقل أو تنخفض ذوبانية الرواسب أو الاملاح في محلول يحتوي على ايون مشترك مع ايونات الراسب.

مثال:

تقل ذوبانية AgCl عند وجود زيادة من ايونات Cl^- أو Ag^+ في المحلول، ذلك لان الجزء الذائب من كلوريد الفضة يكون في توازن مع الجزء الصلب من جهة ومن جهة اخرى فهو يتفكك إلى ايونات الكلوريد وايونات الفضة كما يلي:

$$Agcl \rightleftharpoons (Agcl) \rightleftharpoons Ag^+ + cl^-$$

صلب ذائب تفكك

يخضع هذا التفكك لحالة توازن فاذا اضيفت زيادة من ايونات Cl^- إلى هذا النظالم المتوازن سيختل التوازن، ولاجل اعادة التوازن يخرق التفاعل باتجاه اليسار أي لصالح تكوين الراسب.

مثال (1):

اذا كان حاصل اذابة كلوريد الفضة هو 1.08×10^{-10} احسب ذوبانية الراسب في ليتر من الماء المقطر ثم احسبها اذا كان المحلول يحتوي زيادة من ايونات الكلوريد قدرها 0.01 مولاري.

الحل:

$$Agcl \rightleftharpoons Ag^+ + cl^-$$

X X

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

$X = [Cl^-] = [Ag^+]$

$K_{sp} = X^2$

$1.08 \times 10^{-10} = X^2$

$$\therefore X = \sqrt{1.08 \times 10^{-10}} = 10^{-5}\ mole/L = [cl^-] = [Ag^+]$$

الذوبانية

$Agcl \rightleftharpoons Ag^+ + cl^-$

X X

$[Ag^+] = X \quad 0.01$

$[Cl^-] = X + 0.01$

تهمل

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

$1.08 \times 10^{-10} = X \,.\, (X + 0.01)$

$1.08\ X10^{-10} = X \,.\, 0.01$

$$\therefore x = \frac{1.08\times10^{-10}}{0.01} = 10^{-8}\, mole/L$$

أي ان الذوبانية انخفضت بحدود الف مرة.

<u>مثال (2):</u>

احسب عدد الملغرامات من يوديد الفضة التي يمكن اذابتها في 1000 مل من الماء المقطر. ثم احسب عدد المليغرامات التي يمكن ان تذوب في 100 مل من محلول 0.1 مولاري يوديد الصوديوم، علما ان حاصل اذابة يوديد الفضة = 1×10^{-16} وان وزن صيغته هي 234.77.

الحل:

$AgI \rightleftharpoons Ag^+ + I^-$

x x

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

$1 \times 10^{-16} = X.\ X$

$1 \times 10^{-16} = X^2$

$$\therefore X = \sqrt{1\times10^{-16}} = 10^{-8}\, mole/L$$

(غم/ لتر) $S = 10^{-8} \times 234.77$

$= 2.3477 \times 10^{-6}$ gm/L $= 235 \times 10^{-8}$

$\frac{2.3477\times10^{-6}\times100}{1000}$ 2.347×10^{-7} gm/100 ml

235×10^{-9}

$2.347 \times 10^{-7} \times 1000 = 2.3477 \times 10^{-4}$ mg/ 100 ml

$= 235 \times 10^{-6}$

$AgI \rightleftharpoons Ag^+ + I^-$

X + X 0.1 common Ion

$NaI \rightarrow Na^+ + I^-$

$[Ag^+] = X$

$[I^-] = X + 0.1$

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

$= X \,.\, (X + 0.1)$

$1 \times 10^{-16} = X \,.\, 0.1$

$$\therefore x = \frac{1\times10^{-16}}{0.1}$$

$= 10^{-15}$ mole/L

$$x = \frac{10^{-15} \times 234.77 \times 100}{1000}$$

$= 2.345 \times 10^{-14}$

$= 235 \times 10^{-16}$ gm/100ml

$= 235 \times 10^{-16} \times 1000$

$= 235 \times 10^{-13}$ mg/ 100 ml

وهنا الرقم يدل ان الذوبانية انخفضت اكثر من مليون مرة بسبب وجود ايون اليود المشترك في المحلول.

مثال (3):

احسب مقدار ذوبانية يودات الباريوم بالليتر في محلول 0.02 مولاري من KIO_3 علما بان حاصل اذابة يودات الباريوم = 1.57×10^{-9}

الحل:

$$Ba(IO_3)_2 \rightleftharpoons \underset{x}{Ba^{2+}} + + \underset{2x}{2IO_3^-} \qquad \text{common Ion}$$

$$KIO_3 \rightarrow K^+ + IO_3^-$$

$$0.02$$

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

$= X \,.\, (2x + 0.02)^2$

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

$1.57 \times 10^{-9} = X \,.\, 4 \times 10^{-4}$

$$\therefore x = \frac{1.57\times10^{-9}}{4\times10^{-4}}$$

$= 3.925 \times 10^{-6}$ mole/ L

سؤال:

احسب ذوبانية يودات الباريوم في الماء المقطر وقارنها مع هذا الرقم

$$Ba(IO_3)_2 \rightleftharpoons \underset{x}{Ba^{2+}} + \underset{2x}{2IO_3^-}$$

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

$$= X.\ (2\ X)^2$$

$$1.57 \times 10^{-9} = 4X^3$$

$$x^3 = \frac{1.57 \times 10^{-9}}{4}$$

$$X^3 = 3.925 \times 10^{-10}$$

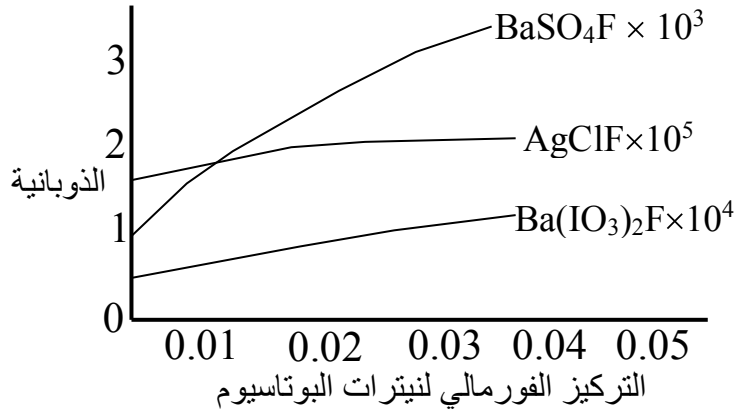
$$X = 7.32 \times 10^{-4} \text{ mole/ L}$$

تاثير القوة الايونية للمحلول:

تـزداد ذوبانيـة الرواسـب بصـورة عامـة فـي المحاليـل الالكترونيـة التـي تحـوي ايونات غريبة عن الذوبانية في الماء الخالص، والسبب هو تعرض ايونات المذاب أو الراسب إلى الجذب من قبل ايونات الالكترونليت مما يؤدي إلى انحراف التوازن نحو اليمين.

ان تاثير تركيز الالكتروليت على الذوبانية يكمن في زيادة جذب ايونات المذاب من قبل الالكتروليت المذاب في المحلول. هذا الجذب يؤدي إلى ازاحة أو انحراف في اتجاه التوازن الكيميائي.

فراسب كبريتات الباريوم $BaSO_4$ تزداد ذوبانية إلى الضعف عند زيادة تركيز نيترات البوتاسيوم من الصفر إلى (0.02F).



هذا الشكل يبين مدى تاثير التراكيز المختلفة لنيترات البوتاسيوم على ذوبانية كل من كبريتات الباريوم وكلوريد الفضة ويودات الباريوم. يتبين ان التاثير اقل في راسب يودات الباريوم وراسب كلوريد الفضة، حيث الزيادة في ذوبانية الراسب حوالي 1.25 مرة وفي ذوبانية (AgCl) الثاني 1.2 مرة.

ونرى ان هذا التاثير لا يقتصر على ذوبانية الرواسب فقط، بل لوحظ انه يشمل انواع اخرى من التوازنات. فمثلا ان ثابت تفكك حامض الخليك يختلف في محلول كلوريد الصوديوم عنه في الماء الخالص.

حيث يزداد ثابت التفكك بمقدار الضعف بزيادة تركيز كلوريد الصوديوم من الصفر إلى F1.01 لنفس الاسباب السابقة.

وهذا يعني ان قانون التوازن الكيميائي محدد ونافذ بصورة دقيقة فقط في حالة المحاليل المخففة وعدم وجود الكتروليت متاين بتركيز ذا أهمية تذكر.

ملاحظات حول تاثير الالكتروليت على الذوبانية:

1. يزداد تاثير ايونات الالكتروليت كلما زادت الشحنات الكهربائية على الايونات المتفاعلة.

<u>مثال:</u>

$$BaSO_4 \rightleftharpoons Ba^{2+} + SO_4^{2-}$$

هنا نجد ان تاثير وجود كمية معتدلة من نترات البوتاسيوم KNO_3 على الراسب $BaSO_4$ اكبر من تاثيره على راسب Agcl.

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

حيث ان التوازن في المعادلة الاولى ينحرف اكثر نحو اليمين من التوازن في المعادلة الثانية.

2. ان التاثيرات لا تعتمد على نوع الالكتروليت وانما على ما يسمى (القوة الايونية) للمحلول والتي تعتمد على تركيز وتكافؤ الايونات: وان القوة الايونية تساوي نصف مجموع حاصل ضرب التركيز المولاري لكل ايون مضروب في شحنتة أي:

$$\mu = \sum \frac{CZ^2}{2}$$
$$= \frac{1}{2}\sum CZ^2$$

حيث:

μ: هي القوة الايونية للمحلول.

C: تركيز كل ايون من الايونات.

Z: شحنة ذلك الايون.

<u>مثال (1):</u>

احسب القوة الايونية (0.1M لمحلول) من نترات البوتاسيوم و 0.1M محلول Na_2SO_4.

الحل:

$$KNO_3 \rightarrow K^+ + NO_3^-$$

لمحلول: KNO_3

$$[K^+] = 0.1M, \quad [NO_3^-] = 0.1M$$

$$\mu = \frac{1}{2}\sum CZ^2$$
$$= \frac{1}{2}(0.1\times 1^2 + 0.1\times 1^2) = 0.1$$

اما المحلول Na_2SO_4:

$$Na_2SO_4 \rightarrow 2Na^+ + SO_4^=$$
$$[Na^+] = 2 \times 0.1 = 0.2M$$

$$[SO_4^{=}] = 0.1M$$

$$\mu = \frac{1}{2}(0.2 \times 1^2 + 0.1 \times 2^2) = 0.3$$

مثال (2):

احسب القوة الايونية لمحلول يحوي على 0.05M نيترات البوتاسيوم و0.1M كبريتات الصوديوم.

$$KNO_3 \rightarrow K^+ + NO_3^-$$
$$0.05 \quad 0.05$$
$$Na_2SO_4 \rightarrow 2Na^+ + SO_4^{=}$$
$$2 \times 0.1 \quad 0.1$$

الحل:

$$\mu = \frac{1}{2}\sum CZ^2$$

$$\mu = \frac{1}{2}(0.05 \times 1^2 + 0.05 \times 1^2 + 0.2 \times 1^2 + 0.1 \times 2^2) = 0.35$$

الفعالية ومعامل الفعالية:

يستخدم مصطلح الفعالية للتعبير عن تاثير القوة الايونية بصورة كمية:

$$a_A = F_A \ [A]$$

حيث:

a_A: فعالية الايون A

F_A: معامل الفعالية للايون A

[A]: التركيز المولاري للايون A

F_A معامل الفعالية هو رقم مجرد من الوحدات ويعتمد على شحنة الايون والقوة الايونية، ويقترب قيمتة من الواحد الصحيح في المحاليل المخففة جدا مما يعني ان التركيز يقترب من الفعالية في هذه المحاليل.

اما اذا زادت القوة الايونية μ للمحلول، فالايونات تصبح اقل تاثيرا وتقل قيمة معامل الفعالية، اما في المحاليل التي لها قوة ايونية عالية جدا، فيصعب تفسير سلوك الايونات وتحديد قيمة F. فالمعالجة ستقتصر على سلوك الايونات في المحاليل التي تكون قيمتها الايونية بحدود 0.1.

وتحسب قيمة معامل الفعالية من معادلة (ديباي– هيكل).

$$-\log Fi = \frac{AZi^2\sqrt{\mu}}{1+0.33\times10^8 a\sqrt{\mu}}$$

A = 0.511 for H_2O at 25°C

a = ion size parameter is of the order 3×10^{-8} cm

Or 3A° (A° = 10^{-8}cm).

$$-\log f_i = \frac{AZi^2\sqrt{\mu}}{1+\sqrt{\mu}}$$

$$\log F = -0.5Z^2 \frac{\sqrt{\mu}}{\sqrt{1+\sqrt{\mu}}}$$

$$\therefore \log fi = -0.5Z^2\sqrt{\mu}$$

حيث:

F: معامل الفعالية

Z: شحنة الايون

μ: القوة الايونية

عندما تكون القوة الايونية للمحلول عالية نسبيا فان μ = 0.1 ولا تتجاوز 0.1.

<u>مثال (1):</u>

احسب معامل الفعالية F لايونات الباريوم Ba^{2+} والكلوريد Cl^- في محلول يحوي على كلوريد الباريوم $Bacl_2$ بتركيز 0.0036 فورمالي (F) وكلوريد الصوديوم بتركيز 0.0472 فورمالي.

$Bacl_2 \rightarrow Ba^{2+} + 2cl^-$

الحل:

اولا يتم حساب القوة الايونية حيث:

$$\mu = \frac{1}{2}\sum CZ^2$$

$$= \frac{1}{2}(0.0036 \times 2^2 + 0.0036 \times 1^2 + 0.0472 \times 1^2 + 0.0472 \times 1^2)$$

$$= \frac{1}{2}(0.0144 + 0.0036 + 0.0472 + 0.0472)$$

$$= 0.056$$

وعند تطبيق المعادلة التقريبية:

$$\log f = -0.5Z^2\sqrt{\mu}$$

$$\log f_{Ba^{2+}} = -0.52^2\sqrt{0.056}$$

$$= -0.474$$

$$\log f_{Ba^{2+}} = -0.474$$

$$\log f_{Ba^{2+}} = 0.34$$

وبنفس الطريقة يتم ايجاد f_{cl^-}

$$\log f_{cl}^- = -0.5.1^2\sqrt{0.056}$$

$$\log f_{cl}^- = -0.118$$

$$\therefore f_{cl}^- = 0.76$$

هذه النتائج تقريبية لان تم استخدام معادلة ديباي وهيكيل التقريبية وعند ملاحظة الجداول الخاصة بقيم معامل الفعالية الكلوريد هذه القيمة هي في محلول له قوة ايونية تساوي 0.01 وليس 0.056.

<u>مثال (2):</u>

احسب ذوبانية يودات الباريوم $Ba(IO_3)_2$ في محلول يحوي $Mgcl_2$ بتركيز 0.033 فورمالي، اخذ بنظر الاعتبار الفعاليات قارن النتيجة اذا لم تاخذ الفعالية بنظر الاعتبار.

الحل:

$Mgcl_2 \rightarrow Mg^{2+} + 2cl^-$

$0.033F \quad 0.033 \quad 2X0.033$

$$\mu = \frac{1}{2}\sum CZ^2$$

$$= \frac{1}{2}(0.033\times 2^2 + (2\times 0.033)\times 1^2)$$

$$= \frac{1}{2}(0.033\times 4 + 0.066\times 1)$$

$$= 0.099 = 0.1$$

$$\log f_{Ba^{2+}} = -0.5Z^2\sqrt{\mu}$$

$$= -0.52^2\sqrt{0.1}$$

$f_{Ba^{2+}} = 0.235$ $\qquad$ $f_{Ba^{2+}} = 0.38$ في الجدول

$$\log f_{io_3^-} = -0.51^2\sqrt{0.1}$$

$f_{io_3^-} = 0.695$ $\qquad$ $f_{io_3^-} = 0.78$ في الجدول

$$Ba(IO_3)_2 \rightleftharpoons Ba^{2+} + 2IO_3^-$$

$^{9-}10\times 1.57 = Ba(IO_3)_2$ حاصل الاذابة

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

$$1.57\times 10^{-9} = f_{Ba^{2+}}.x.f_{io_3{}^{2-}}.(2x)^2$$

$$1.57\times 10^{-9} = 0.38x.(0.78)^2(4x)^2$$

$$1.57\times 10^{-9} = 0.924\times 3$$

$$x^3 = \frac{1.57\times 10^{-9}}{0.924}$$

$$\therefore x = 1.2\times 10^{-3}M$$

اما اذا لم ناخذ الفعالية بنظر الاعتبار:

$K_{sp} = X\,.\,(2X)^2$

$= X.\,4X^2$

$1.57 \times 10^{-9} = 4X^3$

$$x^3 = \frac{1.57\times10^{-9}}{4}$$

$$\therefore X = 7.3 \times 10^{-4}\ M$$

أي عند اخذ معامل الفعالية بنظر الاعتبار تزداد الذوبانية بمقدار

$$\frac{1.2\times10^{-3}}{7.3\times10^{-4}} = 1.64$$ مرة

تأثير الدالة الحامضية (pH) على الذوبانية:

تتاثر ذوبانية الرواسب في التحليل الكمي الوزني بحامضية المحلول فمثلا تقل ذوبانية الهيدوكسيدات بزيادة تركيز ايون الهيدوكسيد (OH^-) في المحلول بسبب فعل الايون المشترك وعليه فان تمام ترسيب هيدوكسيد الفلز يعتمد على pH المحلول.

مثال:

هيدروكسيد المغنيسيوم $Mg(OH)_2$ يبدا بالترسيب في pH = 9.6 ويكتمل ترسيبه في pH = 11 أي ان الترسيب الكامل لايون المغنيسيوم بشكل هيدروكسيد يتم في pH = 11.

مثال:

هيدروكسيد الحديديك يبدا بالترسيب في pH = 2 ويكتمل ترسيبه في pH = 3.5.

ان الذوبانية تزداد بزيادة الحامضية وتقل بزيادة تركيز OH^-

علل/ تزداد ذوبانية رواسب واملاح الحوامض الضعيفة مثل الكربونات ($CO_3^=$) والاوكزالات ($C_2O_4^=$) والفوسفات (PO_4^{3-}) والكرومات ($CrO_4^=$) والكبريتات ($SO_4^=$) والفلوريدات F^- عند ز يادة تركيز ايون الهيدروجين (الحامضية) في المحلول.

الجواب:

ايون الهيدروجين في المحلول يتحد مع الايون السالب الناتج من تفكك الملح أو الراسب مؤديا إلى تكون حامض ضعيف التفكك مما يؤدي إلى اختلال التوازن وازاحة التفاعل نحو تفكك الملح أي زيادة في ذوبانية الجزء الصلب من الملح.

مثال:

ناخذ اوكزالات الكالسيوم CaC_2O_4 تزداد ذوبانية (تفككه) عند اضافة حامض Hcl له.

$$CaC_2O_4 \rightleftharpoons CaC_2O_4$$

صلب ذائب

حالة توازن في الماء الخالص (حالة اتزان بين الجزء الصلب والجزء الذائب من الراسب)

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

ذائب بوجود Hcl

$$HCl \rightarrow Cl^- + H^+$$

$$H^+ + C_2O_4 \rightleftharpoons HC_2O_4^- \quad \text{حامض ضعيف}$$

ويختلف مقدار الزيادة في ذوبانية الاملاح عند اضافة نفس الكمية من الحامض باختلاف نوعية الملح.

مثال:

الزيادة النسبية في الذوبانية للاملاح التالية عند اضافة نفس الكمية من الحامض اليها.

$$BaCO_3 > BaC_2O_4 > BaSO_4$$

ذوبانية اقل ذوبانية اكثر

فالزيادة النسبية في ذوبانية كاربونات الباريوم مثلا هي اكبر من الزيادة النسبية في ذوبانية اوكزالات الباريوم واقل من ذلك الزيادة. النسبية في ذوبانية كبريتات الباريوم.

ان مقدار الزيادة في الذوبانية تعتمد على الحامض المتكون من اتحاد ايون الهيدورجين مع ايون الملح وحاصل اذابة ذلك الملح.

السبب: ان حامض الكربونيك المتكون من $BaCO_3$ هو اضعف من حامض الاوكزاليك المتكون من BaC_2O_4 كما ان التفكك الثاني لحامض الاوكزاليك هو اقل من التفكك الثاني لحامض الكبريتيك.

يتضـــح ان ايونـــات الرواســـب المســـتخدمة فـــي التحليـــل مثـــل $F^-, CrO_4^=, SO_4^=, CO_3^=, OH^-$ تسلك وكانها قاعدة برونشند حيث انها تتحد مع H^+ مكونة حوامض ضعيفة التفكك مما يؤدي إلى زيادة ذوبانية هذه الاملاح.

وعليه فان الترسيب الكمي يعتمد على pH المحلول ولذا يجب معرفة pH الذي يبدا الترسيب للفلز وpH الذي يكتمل فيها الترسيب أي ما يسمى بحدود pH الترسيب

<u>مثال (1):</u>

احسب ذوبانية الاملاح التالية في محلول 0.1 مولاري من حامض Hcl.

أ. اوكـزالات البـاريوم حاصـل اذابتـه 2.3×10^{-8} وثابـت التفكـك الثـاني لحـامض الاوكزاليك 6.1×10^{-5}.

ب. كاربونـات البـاريوم حاصـل اذابتـه 4.9×10^{-9} وثابـت التفكـك الثـاني لحـامض الكاربونيك هو 6×10^{-11}.

ج. فلوريد الباريوم حاصل اذابته 1.7×10^{-6} وثابت تفكك حامض الهيدروفلوريك = 7.4×10^{-4}.

د. كبريتـات البـاريوم حاصـل اذابتـه 1.0×10^{-10} وثابـت التفكـك الثـاني لحـامض الكبريتيك = 1.2×10^{-2}.

الحل:

أ. اوكزالات الباريوم BaC_2O_4

يحصل التوازن التالي عند اضافة حامض Hcl إلى اوكزالات الباريوم:

$$BaC_2O_4 + H^+ \rightleftharpoons Ba^{2+} + HC_2O_4^-$$

$$HC_2O_4^- \rightleftharpoons H^+ + C_2O_4^=$$

$$K_2 = 6.1\times10^{-5} = \frac{[H^+][C_2O_4^=]}{[HC_2O_4^-]} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(1)$$

$$BaC_2O_4 \rightleftharpoons Ba^{2+} + C_2O_4^=$$

$$K_{sp} = [Ba^{2+}][C_2O_4^=] \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(2)$$

وبقسمة معادلة رقم (2) على معادلة رقم (1) ينتج:

$$\frac{K_{sp}}{K_2} = \frac{2.3\times10^{-8}}{6.1\times10^{-5}} = \frac{[Ba^{2+}][C_2O_4^{=}][HC_2O_4^{-}]}{[H^+][C_2O_4^{=}]}$$

وبما ان: $[H^+] = 0.1$

$$\therefore [Ba^{2+}][HC_2O_4^{-}] = 0.1\times3.77\times10^{-4}$$

ولغرض التقريب وتسهيل الحل يمكن اعتبار ان:

$$\therefore [Ba^{2+}] = [HC_2O_4^{-}]$$

$[Ba^{2+}]^2 = 3.77 \times 10^{-5}$

$\therefore [Ba^{2+}] = 6.14 \times 10^{-3}$ mole/L

اما ذوبانية BaC_2O_4 في الماء الخالص فهي:

$$[Ba^{2+}] = \sqrt{2.3\times10^{-8}} = 1.52\times10^{-4}\, mole/L$$

أي ان الذوبانية ازدادت 40 مرة عند وجود 0.1 مولاري حامض Hcl.

ب. كاربونات الباريوم $BaCO_3$

$$BaCO_3 + H^+ \rightleftharpoons Ba^{2+} + HCO_3^-$$

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

$$K_2 = 6.1\times10^{-11} = \frac{[H^+][CO_3^{=}]}{[HCO_3^-]} \quad \text{.....(أ)}$$

$$K_{sp} = 4.9\times10^{-9} = [CO_3^{=}][Ba^{2+}] \quad \text{..... (ب)}$$

وبقسمة المعادلة (ب) على المعادلة (أ) ينتج:

$$\frac{K_{sp}}{K_2} = \frac{4.9\times10^{-9}}{6.1\times10^{-11}} = \frac{[CO_3^{=}][Ba^{2+}][HCO_3^-]}{[H^+][CO_3^-]}$$

وبما ان $[H^+] = 0.1M$

وباتباع نفس التقريب أي ان:

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

$$[Ba^{2+}]^2 = \frac{4.9\times10^{-9}\times0.1}{6.1\times10^{-11}} = 8.033$$

$[Ba^{2+}] = 2.83$ mole/ L

ملاحظة:

ان ذوبانية كاربونات الباريوم هي اعلى من هذا الرقم، والتقريب السابق بعيد عن الدقة لان ثابت التفكك الاول لحامض الكاربونيك اصغر بكثير من ثابت التفكك الاول لحامض الاوكزاليك، فنلاحظ ان كاربونات الباريوم تذوب ذوبانا تاما في 0.1 مولاري حامض Hcl (PH=1).

جـ. فلوريد الباريوم BaF_2

عند وجود حامض Hcl تحصل التوازنات التالية:

$$BaF_2 + 2H^+ \rightleftharpoons Ba^{2+} + 2HF$$
$$X \qquad 2X$$

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

$$K = 7.4\times10^{-4} = \frac{[H^+][F^-]}{[HF]}$$

وبتربيع طرفي المعادلة ينتج:

$$K^2 = (7.4\times10^{-4})^2 = \frac{[H^+]^2[F^-]^2}{[HF]^2} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (1)$$

ومن معادلة حاصل الاذابة:

$$K_{sp} = [Ba^{2+}]\,[F^-]^2 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (2)$$

وقسمة معادلة رقم (2) على معادلة رقم (1) ينتج:

$$\frac{K_{sp}}{K} = \frac{1.7\times10^{-6}}{(7.4\times10^{-4})^2} = \frac{[Ba^{2+}][F^-]^2[HF]^2}{[H^+]^2[F^-]^2}$$

وبما ان $[H^+] = 0.1\ M$

اذن $[H^+]^2 = 0.01\ M$

نفرض ان الذوبانية = X

$\therefore [Ba^{2+}] = X$

$[HF] = 2X$

وبتعويض هذه القيم في معادلة (3) ينتج:

$$\frac{0.1\times1.7\times10^{-6}}{(7.4\times10^{-4})^2}=(X)(2X)^2$$

$$0.031 = 4X^3$$

$$\therefore X = \sqrt[3]{\left(\frac{0.031}{4}\right)}$$

$$= 0.197 = 0.2 \text{ mole/L}$$

اما الذوبانية في الماء الخالص فتحسب من حاصل الاذابة بالطريقة الاعتيادية حيث:

$$K_{sp} = X.(2X)^2$$

$$1.7 \times 10^{-6} = 4 \times^3$$

$$X^3 = \frac{1.7\times10^{-6}}{4}$$

$$X = \sqrt[3]{4.25\times10^{-7}}$$

$$= 7.518 \times 10^{-3} \text{ mole/ L}$$

أي ان الذوبانية ازدادت 56 مرة.

د. كبريتات الباريوم $BaSO_4$ التوازنات التي تحصل:

$$BaSO_4 + H^+ \rightleftharpoons Ba^{2+} + HSO_4^-$$

$$HSO_4^- \rightleftharpoons H^+ + SO_4^=$$

$$K_2 = 1.2\times10^{-2} = \frac{[H^+][SO_4^=]}{[HSO_4^-]} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(1)$$

وهي معادلة ثابت حاصل الاذابة:

$$K_{sp} = 1.08\times10^{-10} = [Ba^{2+}][SO_4^=] \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots..(2)$$

وبتقسيم المعادلة رقم (2) على رقم (1) نحصل على:

$$\frac{Ksp}{K_2} = \frac{[Ba^{2+}][SO_4^=][HSO_4^-]}{[H^+][SO_4^=]}$$

$$\frac{1.08\times10^{-10}}{1.2\times10^{-2}} = \frac{[Ba^{2+}][HSO_4^-]}{[H^+]}$$

ولكن في هذه الحالة فان [Ba^{2+}] لا تساوي [$SO_4^=$].

لا يمكن التقريب لان كمية [$SO_4^{=}$] في هذا المحلول كبيرة ولا يمكن اهمالها. والسبب هو ان ثابت تفكك [HSO_4^-] ليس صغيرا للحد الذي يمكن اهمال كمية [$SO_4^{=}$] الناتجة من التفكك الثاني. وسيحصل تنافس على ايونات الكبريتات من قبل ايونات الهيدورجين من جهة ومن قبل ايونات الباريوم من جهة اخرى وعلى هذا فان:

$$[Ba^{2+}] = [HSO_4^-] + [SO_4^{=}] \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (3)$$

ويمكن ايجاد قيمة [$SO_4^{=}$] من معادلة التفكك الثاني:

$$K_2 = \frac{[H^+][SO_4^{=}]}{[HSO_4^-]}$$

$$K_2.[HSO_4^-] = [H^+][SO_4^{=}]$$

$$[H^+] = 0.1 \text{ M}$$

$$K_2 = 1.2 \times 10^{-2}$$

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

$$[HSO_4^-] = 8.3 [SO_4^{=}]$$

وبتعويض هذه القيم في معادلة رقم (3) ينتج:

$$[Ba^{2+}] = 8.3 [SO_4^{=}] + [SO_4^{=}]$$

$$= 9.3 [SO_4^{=}]$$

$$\therefore [SO_4^{=}] = \frac{[Ba^{2+}]}{9.3}$$

وبتعويض قيمة [$SO_4^{=}$] هذه في معادلة حاصل الاذابة معادلة رقم (2)

$$K_{sp} = 1.08 \times 10^{-10} = [Ba^{2+}][SO_4^{=}] \quad \ldots\ldots..(2)$$

$$1.08 \times 10^{-16} = [Ba^{2+}] \frac{[Ba^{2+}]}{9.3}$$

$$\therefore [Ba^{2+}]^2 = 9.3 \times 10^{-10}$$

$$\therefore [Ba^{2+}] = 3 \times 10^{-5} \text{ mole/ L}$$

أي ان ذوبانية كبريتات الباريوم ازدادت اكثر من ثلاث مرات.

مثال (2):

احسب ذوبانية $Zn(OH)_2$ في محلول ثبتت حامضيته عند

أ. pH=6 ، ب. pH=9

الحل:

$$Zn(OH)_2 \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2OH^-$$
$$K_{sp} = [Zn^{2+}]\ [OH^-]^2$$

بما ان المصدر الوحيد لأيونات الخارصين هو هيدروكسيد الخارصين لذا فان ذوبانية $Zn(OH)_2$ هي:

$$S = [Zn^{2+}]$$
$$pOH = 10^{-14} - pH$$
$$= 10^{-14} - 10^{-6} = 10^{-8}$$

على فرض الذوبانية = S

أ. في pH = 6 يكون تركيز $[H^+] = 10^{-6}$ فان تركيز $[OH^-] = 10^{-8}$ وبالتعويض في معادلة حاصل الاذابة حيث:

$$K_{sp} = 2 \times 10^{-17} = [Zn^{2+}]\ [OH^-]^2$$
$$= S\ (10^{-8})^2$$
$$\therefore S = 0.2\ M$$

وهي ذوبانية عالية جدا.

ب. اما في حالة pH = 9 فان تركيز $[H^+] = 10^{-9}$ فا تركيز $[OH^-] = 10^{-5}$ وبالتعويض في معادلة حاصل الاذابة.

$$2 \times 10^{-17} = S\ .\ (10^{-5})^2$$
$$\therefore S = 2 \times 10^{-7}\ mole/l.$$

أسئلة وتمارين الفصل الرابع

4-1 احسب ذوبانية كرومات الرصاص $PbCrO_4$ في محلول قاعدي يحوي M0.1 من ايونات الكرومات، علما ان حاصل اذابة كرومات الرصاص هو 1.8×10^{-14}.

ج: $1.8 \times 10-13$

4-2احسب ذوبانية كاربونات الرصاص $PbCO_3$ في محلول قاعدي يحوي على M 0.012من ايونات الرصاص علما ان حاصل اذابة الملح هي 0.6×10^{-14} افرض ان الشكل الوحيد للكاربونات في المحلول هو $CO_3^{=}$

ج: $5 \times 10-12$

4-3 اذا علمت ان حاصل اذابة هيدروسيد الحديديك هي $4 \times 10-38$ احسب ذوبانية $Fe(OH)_3$ في محلول له pH = 4

ج: M10-84 ×

4-4اذا كانت حاصل اذابة هيدروكسيد المغنيسيوم هي $5.9 \times 10-12$ احسب ذوبانية Mg(OH)2 في محلول له PH.10 =

ج: M × 10-32

4-5احسب ذوبانية هيدروكسيد الالمنيوم في محلول له PH 4 = علما ان حاصل اذابة الملح هي 2×10^{-32}

ج: $2 \times M10-2$

4-6اذا كانت ذوبانية Ca(OH)2 في محلول له PH 12 = هي $5.5 \times 10-2$ M احسب حاصل اذابة هذا الملح.

ج: $5.5 \times 10-6$

4-7اذا اضيفت 100 مل من محلول 0.1 ع امونيا إلى 0.8 غم راسب كلوريد الفضة. فكم هي النسبة المئوية للراسب الذائب علما ان ثابت تفكك معقد الفضة الامونياكي هو $5 \times 10-8$ وحاصل اذابة كلوريد الفضة هو 10-10 (ترك)

ج: 75.73%

4-8 احسب القوة الأيونية ومعامل الفعالية للأملاح التالية :

أ Ag_2CrO_4 .في محلول يحوي 0.1 F نيترات الصوديوم.

ب AgCl .في محلول يحوي 0.05 F من KNO_3 و 0.05 F من نترات الصوديوم.

ج PbI_2 .في محلول يحوي 0.05 F نترات الكالسيوم و 0.1F نترات البوتاسيوم.

4-9احسب ذوبانية كلوريد الفضة (بالمل/ لتر) في:

أ. الماء المقطر ج: $M10^{-5}$

ب. محلول كلوريد البوتاسيوم نركيزه 0.05 F ج: 2.2×10^{-9}

ج. محلول نترات الفضة تركيزه 0.05 Fج: 4.9×10^{-9}