ذوبانية الرواسب

عملية الذوبان أو ما نسميه بالأذابة: هي عملية أختفاء ذرات أوجزيئات أو أيونات المادة المذابة (Solute) بين ذرات أوجزيئات المادة المذيبة (Solvent).

أما قابلية الذوبان فتعرف على أنها كمية المادة المذابة التي تذوب في حجم أو وزن معين من المذيب بدرجة حرارة معينة .

أن ذوبانية الرواسب المستخدمة في التحليل الكمي الوزني يجب أن تكون أقل مايمكن, حتى لاتؤدي الى حصول خسارة ملموسة في كمية الراسب.

من المعلوم أن العملية النهائية في التحليل الكمي الوزني هي عملية الوزن، وحساسية الموازين التحليلية الأعتيادية هي عادة في حدود 0.1 ملغم وعلى هذا فالخطأ الناجم عن الذوبانية ينبغي ان لايتجاوز 0.05 ملغم لكل 500 مل من محلول الترسيب والغسل او 0.1 ملغم لكل لتر اي مايساوي 10^{-4}غم لكل لتر, فلو فرضنا ان الوزن الجزيئي للراسب هو 100 مثلا فالذوبانية يجب ان لا تتجاوز $10^{-4} / 100 = 10^{-6}$مول/لتر.

ومن الممكن القبول بذوبانية مقدارها 10^{-5} مول/لتر اذا كان حجم المحلول اقل من 500 مل. وهنالك رواسب تستخدم احيانا في التحليل الكمي الوزني لها ذوبانية اعلى من هذا الرقم مثل اوكزالات الكالسيوم 4.5×10^{-5} او كبريتات الرصاص 10^{-4} مول/لتر ومن الممكن خفض هذه الذوبانية بأستخدام الأيون المشترك أو الترسيب في محيط غير مائي (مثل ترسيب كبريتات الرصاص في كحول- ماء) ولهذا السبب يجب دراسة العوامل المؤثرة في ذوبانية الرواسب بشكل مفصل لكن من المفيد قبلها دراسة التوازنات الكيميائية المصاحبة لتفاعلات الترسيب والاستعانة بالقوانين المعروفة لغرض فهم عملية الترسيب والذوبان.

حاصل الأذابة (ك.ذ) Solubility Product (Ksp)

ان حاصل ضرب التراكيز المولارية لأيونات الجزء الذائب من ملح شحيح الذوبان (ذوبانيته أقل من 0.01 مول/ لتر) هي كمية ثابتة في درجة حرارة

معينة, هذه الكمية الثابتة تسمى حاصل الأذابة. ويمكن أيجاد هذه الكمية بالاستعانة بقانون فعل الكتلة. ففي محلول يحوي على مركب الشحيح الذوبان (MA) تنشأ حالة التوازن بين الجزء الصلب من هذا المركب وأيوناته كما في المعادلة التالية :

$$MA \leftrightarrow M^{+} + A^{-}$$

الجزء الذائب صلب

وحالة التوازن هذه تخضع لقانون فعل الكتلة حيث ان:

$$K^{*} = a_{M+} \cdot a_{A-} / a_{MA}$$

اي ان حاصل ضرب فعاليات المواد الناتجة مقسومة على حاصل ضرب فعاليات المواد الداخلة تساوي كمية ثابتة (الثابت الثرموديناميكي K^{*}). وبما ان فعالية الجزء الصلب تساوي واحد اذا تكتب المعادلة بالشكل التالي:

$$K^{*} = a_{M+} \cdot a_{A-}$$

ويستخدم حاصل الاذابة بدلا من الثابت الثرموديناميكي عند وضع التراكيز بدل الفعاليات وتصبح المعادلة كما يلي:

$$Ksp = [M^{+}][A^{-}]$$

الأقواس [ ] أعلاه تعني تراكيز مولارية, حيث أن :

التركيز المولاري = عدد المولات / الحجم بالألتار

وان عدد المولات = وزن المذاب / الوزن الجزيئي له

ملاحظة/ ان حاصل الاذابة Ksp لايكون كمية ثابتة الا في المحاليل المخففة.

بصورة عامة فأن حاصل الاذابة للمركب M_mA_n حيث ينشأ التوازن :

$$M_mA_n \leftrightarrow mM^{n+} + nA^{m-}$$

تصبح بالشكل التالي:

$$Ksp = [M^{n+}]^m [A^{m-}]^n$$

أمثلة:

ما هو حاصل الأذابة لكل من الأملاح التالية :

Ag_2CrO_4 $AgCl$ $Fe(OH)_3$

$Mg(OH)_2$ $Ca_3(PO_4)_2$ La_2S_3 Ag_3PO_4

الحل:

1- $Fe(OH)_3 \leftrightarrow Fe^{+3} + 3OH^-$

$Ksp = [Fe^{+3}] [OH^-]^3$

2- $AgCl \leftrightarrow Ag^+ + Cl^-$

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

3- $Ag_2CrO_4 \leftrightarrow 2Ag^+ + CrO_4^{-2}$

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

4- $Ag_3PO_4 \leftrightarrow 3Ag^+ + PO_4^{-3}$

$Ksp = [Ag^+]^3 [PO_4^{-3}]$

5- $La_2S_3 \leftrightarrow 2La^{+3} + 3S^{-2}$

$Ksp = [La^{+3}]^2 [3S^{-2}]$

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

$Ksp = [Ca^{+2}]^3 [PO_4^{-3}]^2$

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

$Ksp = [Mg^{+2}] [OH^-]^2$

الذوبانية أو قابلية الاذابة: Solubility

يجب التمييز بين حاصل الأذابة: وهو حاصل ضرب التراكيز المولارية لنواتج تفكك الملح الشحيح الذوبان مرفوع كل منهما الى عدد مولات ذلك الأيون في المركب, وبين الذوبانية أو قابلية الأذابة.

فالذوبانية: تعرف بأنها مقدار ما يذوب من الملح (أو المادة المذابة) مقدرا بالغرامات أوالمولات في حجم معين من المذيب (او في وزن معين من المذيب).

حساب مقدار الذوبانية من حاصل الأذابة

أن مقدار مايذوب من كلوريد الفضة (أو أي ملح أخر) يتفكك الى أيوناته الاولية في داخل المحلول أي الى أيونات الفضة وأيونات الكلوريد.

فلو كان مقدار ذوبانية كلوريد الفضة هو (X) مول/ لتر, فأن هذا المقدار الذائب من الملح سيتفكك الى (X) مول من أيونات الفضة و(X) مول من أيونات الكلوريد .

وعلى هذا فأن الذوبانية = (X) مول / لتر= $[Cl^-]$ = $[Ag^+]$

أذا من الممكن كتابة معادلة حاصل الأذابة كما يلي :

$Ksp = X^2 = [Ag^+]^2 = [Cl^-]^2 = 10^{-10}$

$X =$ الذوبانية $= [Ag^+] = [Cl^-] = (10^{-10})^{1/2} = 10^{-5}$ mol/L

وأذا أريد حسابها بالغرامات باللتر فيضرب هذا الرقم بوزن الصيغة لتلك المادة. فذوبانية كلوريد الفضة = 143.5×10^{-5} غم/ لتر. وعدد غرامات ايونات الفضة في لتر من المحلول = 108×10^{-5}غم/لتر.

أمثلة حول حاصل الأذابة والذوبانية

مثال1: أحسب ذوبانية يودات الباريوم $Ba(IO_3)_2$ في ليتر من الماء أذا علمت أن حاصل أذابتها هي 1.57×10^{-9}.

$$Ba(IO_3)_2 \leftrightarrow Ba^{+2} + 2IO_3^-$$
$$X \quad 2X$$
$$Ksp = [Ba^{+2}]\,[IO_3^-]^2$$
$$1.57 \times 10^{-9} = X \cdot (2X)^2$$
$$1.57 \times 10^{-9} = 4X^3$$
$$X^3 = 1.57 \times 10^{-9} / 4$$
$$X = 7.3 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

مثال2: كم ملغرام من يودات الباريوم تذوب في 150 مل من الماء أذا علمت أن وزن الصيغة لها تساوي 487 غم/مول والذوبانية $=7.3\times10^{-4}$ مول/ليتر.

$$\text{M.W of } Ba(IO_3)_2 = 487 \text{ g/mol}$$
$$X = 7.3 \times 10^{-4} \times 487 = 0.3555 \text{ g/L}$$
$$X = 0.3555 \times 1000 = 355.5 \text{ mg/L}$$
$$355.5 \text{ mg/L} / 1000 \text{ mL} = X / 150 \text{ mL}$$
$$X = 44.4 \text{ mg in } 150 \text{ mL}$$

مثال3: أذا كان حاصل أذابة كلوريد الفضة هو 1.08×10^{-10}, فكم هو حجم ماء الغسيل الذي يمكن أن يؤدي الى فقدان 0.1 ملغم من أيون الكلوريد؟ وفقدان 0.1 ملغم من الراسب.

$$AgCl \leftrightarrow Ag^+ + Cl^-$$
$$X \quad X$$
$$Ksp = [Ag^+]\,[Cl^-]$$

$Ksp = [Ag^+]^2 = [Cl^-]^2 = X^2 = 10^{-10}$

$[Ag^+] = [Cl^-] = [AgCl] = (10^{-10})^{1/2} = 10^{-5}$ mol/L

A.W of Cl = 35.5 g/mol

$[Cl] = 10^{-5} \times 35.5 \times 1000 = 0.355$ mg/L

أيجاد مقدار الماء اللازم لأذابة 0.1 ملغم من ايونات الكلوريدعن طريق النسبة والتناسب كما يلي:

0.355 /1000 = 0.1 / V

V = 282 mL

M.W of AgCl = 143.5 g/mol

$[AgCl] = 10^{-5} \times 143.5 \times 1000 = 1.435$ mg/L

أما كمية الماء اللازمة لأذابة 0.1 ملغم من الراسب فهي:

1.435 /1000 = 0.1 / V

V = 69.68 mL

مثال4: هل سيتكون راسب لبرومات الفضة $AgBrO_3$ عند خلط حجوم متساوية من محلول نترات الفضة ذي تركيز 0.001 مولاري مع محلول برومات البوتاسيوم $KBrO_3$ ذي تركيز 0.02 مولاري, علما أن حاصل أذابة برومات الفضة $Ksp = 6 \times 10^{-5}$.

ملاحظات:

1- يتكون الراسب فقط عندما يكون حاصل ضرب التراكيز المولارية للأيونات المتكونة في التوازن الكيميائي أكبر من قيمة ثابت حاصل الأذابة لذلك الراسب.

2- عند خلط حجمين متساويين من كل من المحلولين المذكورين أعلاه سيخفف تركيز كل منهم الى نصف قيمته الأصلية.

$[AgNO_3] = 0.001 /2 = 0.0005$ mol/L

$[KBrO_3] = 0.02 /2 = 0.01$ mol/L

$[Ag^+]\,[BrO_3^-] = 0.0005 \times 0.01 = 5\times10^{-6}\ mol^2 / L^2$

اذا بما أن حاصل الضرب هذا هو أقل من قيمة حاصل الأذابة 6×10^{-5} عليه سوف لا يتكون راسب.

مثال5: كم هو التركيز الأدنى لأيونات الفضة اللازمة لبدء ترسيب برومات الفضة $AgBrO_3$ من محلول 0.01 فورمالي من برومات البوتاسيوم؟ (علما أن حاصل أذابة برومات الفضة = 6×10^{-5}).

$AgBrO_3 \leftrightarrow Ag^+ + BrO_3^-$
$Ksp = [Ag^+]\,[BrO_3^-]$
$6 \times10^{-5} = [Ag^+]\,(0.01)$
$[Ag^+] = 6 \times10^{-3}\ mol/L$

وهذا هو التركيز الأقصى لأيونات الفضة في المحلول قبل بدأ عملية الترسيب (المحلول مشبع) وعند تجاوز هذا التركيز فستبدأ عملية تكون الراسب لأن حاصل ضرب التراكيز المولارية لأيونات الفضة وأيونات البرومات سيتجاوز مقدار حاصل الأذابة.

مثال6: يهضم راسب اوكزالات الكالسيوم في محلول حجمه 300 مل . احسب النسبة المئوية للفقدان في وزن 0.25 غم من الراسب ,علما أن ثابت حاصل أذابة $CaC_2O_4 = 10^{-9}\times1.9$.

$CaC_2O_4 \leftrightarrow Ca^{+2} + C_2O_4^{-2}$
$Ksp = [Ca^{+2}]\,[C_2O_4^{-2}]$
$Ksp = [Ca^{+2}]^2 = [C_2O_4^{-2}]^2$
$[CaC_2O_4] = (1.9 \times 10^{-9})^{1/2} = 4.5 \times 10^{-5}\ mol/L$
$M.W\ of\ CaC_2O_4 = 128\ g/mol$
$4.5 \times 10^{-5} \times 128 = 5.76 \times 10^{-3}\ g/L$
$5.76 \times 10^{-3}\ g/L\ /\ 1000\ mL = X\ /\ 300\ mL$

$X = 1.728 \times 10^{-3}$ g in 300 mL

% for loss = $1.728 \times 10^{-3} / 0.25 \times 100 \cong 0.7$

مثال7: ثلاثة محاليل منفصلة حجم كل منهما 50 مل .المحلول الأول يحوي 0.1 مولاري من أيونات الكاربونات .والثاني 0.1 مولاري من أيونات الكبريتات والثالث 0.1 مولاري من أيونات الفلوريد . أضيف لكل منهما زيادة من أيونات الكالسيوم ,ووجد أن تركيز الكالسيوم في كل محلول بعد حصول الترسيب هو 10^{-5}مولاري .أحسب التركيز النهائي لكل من أيونات الكاربونات والكبريتات والفلوريد المتبقية في المحلول .

A- حاصل اذابة كاربونات الكالسيوم = 4.8×10^{-9}

B- حاصل اذابة كبريتات الكالسيوم = 1.2×10^{-6}

C- حاصل اذابة فلوريد الكالسيوم = 4×10^{-11}

A- $CaCO_3 \leftrightarrow Ca^{+2} + CO_3^{-2}$

$Ksp = [Ca^{+2}] [CO_3^{-2}]$

$4.8 \times 10^{-9} = (10^{-5}) [CO_3^{-2}]$

$[CO_3^{-2}] = 4.8 \times 10^{-4}$ mol/L

B- $CaSO_4 \leftrightarrow Ca^{+2} + SO_4^{-2}$

$Ksp = [Ca^{+2}] [SO_4^{-2}]$

$1.2 \times 10^{-6} = (10^{-5}) [SO_4^{-2}]$

$[SO_4^{-2}] = 0.12$ mol/L

C- $CaF_2 \leftrightarrow Ca^{+2} + F_2^{-}$

$Ksp = [Ca^{+2}] [F^-]^2$

$4 \times 10^{-11} = (10^{-5}) [F^-]^2$

$[F^-]^2 = 4 \times 10^{-6}$

$[F^-] = 2 \times 10^{-3}$ mol/L