

العوامل المؤثرة على ذوبانية الرواسب

أن أهم العوامل التي تؤثر على ذوبانية الرواسب أو الأملاح هي:

- 1- درجة الحرارة
- 2- الطبيعة الكيميائية والفيزيائية للمادة المذابة
- 3- طبيعة المذيب
- 4- فعل أو تأثير الأيون المشترك
- 5- تأثير القوة الأيونية للمحلول أو ما يسمى بتأثير الملح الغريب
- 6- تأثير تركيز أيون الهيدروجين (الدالة الحامضية)
- 7- تأثير العوامل المؤكسدة والمختزلة (عمليات الأكسدة والاختزال)
- 8- تكوين المعقدات
- 9- تأثير التحلل المائي
- 10- تأثير حجم دقائق المادة المذابة

1- تأثير درجة الحرارة على الذوبانية

لغرض فهم العلاقة بين الذوبانية ودرجة الحرارة يجب أولاً فهم ميكانيكية عملية الأذابة. أن ذوبان مادة من المواد في مذيب ما يتطلب – بصورة عامة – امتصاص حرارة لغرض التغلب على قوة الجذب بين جزيئات أو أيونات المادة المذابة الصلبة. ولكن في نفس الوقت التي تحصل بها الأذابة تحصل عملية أخرى تسمى عملية التمدوب Solvation والتي تعرف بأنها عملية أنتشار أو اتحاد المادة المذابة بين أو مع دقائق المذيب وإذا كان الماء هو المذيب فالعملية تسمى الأماهه (hydration) وهي تؤدي إلى تحرر طاقة على شكل حرارة تسمى حرارة التمدوب أو أنثالي التمدوب Heat of Solvation.

ولغرض التبسيط لنأخذ كمثال: عملية اذابة بلورات ملح الطعام (كلوريد الصوديوم) في الماء. ففي الشبكة البلورية لكلوريد الصوديوم هناك قوة تجاذب بين أيونات الصوديوم الموجبة وأيونات الكلوريد السالبة تسمى بطاقة الشبكة

البلورية U_{MA} وهي كبيرة بحيث (في مثال كلوريد الصوديوم) لا تستطيع المذيبات التي لا تمتلك ثابت عزل كهربائي كبير مثل البنزين أو رابع كلوريد الكربون من التغلب عليها. لذا فإن بلورات كلوريد الصوديوم رديئة الذوبان في المذيبات الغير قطبية لكنها سهلة الذوبان في المذيبات القطبية التي تمتلك عزم ثنائي قطب (دايبول) عالي وثابت عزل كهربائي كبير مثل الماء، والتي تكون لها القابلية على جذب أيونات الصوديوم والكلوريد مؤدية الى ابتعادها عن بعضها البعض (التغلب على قوة التجاذب بين أيونات الصوديوم والكلوريد) وهذه العملية تسمى عملية التمدوب أو في حالة الماء هو المذيب فتسمى عملية الأماهة وتكون عادة مصحوبة بتحرر كمية من الحرارة.



وبصورة عامة:



فاذا كانت الطاقة الناتجة عن عملية التميؤ هذه مساوية تقريبا أو كافية للتغلب على طاقة الشبكة البلورية U_{MA} فستحصل الأذابة بدون حاجة لأعطاء حرارة للنظام (طاقة خارجية). والواقع فإن الطاقة اللازمة لغرض كسر الشبكة البلورية لمالح الطعام تكون مساوية تقريبا للطاقة الناتة عن الأماهة. ولهذا فالمحلول الناتج لا يظهر زيادة أو نقصات في درجة الحرارة ($H_{solu.}$) وذلك لأن:

$$\Delta H_{solu.} = \Sigma \Delta H_{hydr.} + U_{MA}$$

طاقة الشبكة البلورية + حرارة التميؤ = حرارة أو أنثالي المحلول

2- الطبيعة الكيميائية والفيزيائية للمادة المذابة

يتضح مما سبق ان مقدار ذوبانية الاملاح يتوقف على طاقة شبكتها البلورية، وكلما كانت هذه الطاقة عالية كلما كان الملح شحيح الذوبان حيث يجب التغلب على هذه الطاقة لغرض ذوبان بلورات ذلك الملح. وأحد مصادر

الطاقة اللازمة للتغلب على طاقة الشبكة البلورية هي الحرارة أو انثالبي التمدوب (أو التميؤ اذا كان المذيب ماء) الناتج من اتحاد الوحدات البنائية للبلورة بجزيئات المذيب .

وعلى الرغم من بساطة هذه الصورة الا أن الية (ميكانزم) عملية الأذابة على درجة من التعقيد بحيث يصعب وضع قواعد محددة تبين العلاقة بين الذوبانية وطبيعة المادة المذابة. وحسب قانون كولومب: والذي ينص على أن القوة اللازمة لفصل دقيقتين أو أيونين مختلفين في الشحنة عن بعضها البعض يتناسب طرديا مع حاصل ضرب الشحنات وعكسيا مع مربع المسافة بينهما حسب المعادلة التالية:

$$K = 1/ D \cdot e_1 \cdot e_2 / r^2$$

حيث e_1 و e_2 هي شحنة كل من الأيون السالب والأيون الموجب. وعلى هذا فمن المتوقع أن تقل الذوبانية بزيادة شحنة الأيون وبالفعل فإن أملاح القلويات الترابية أقل ذوباناً من أمثالها للفلزات القلوية. كما أن ذوبانية الأكاسيد المائية (الهيدروكسيدات) للفلزات الرباعية أقل من ذوبانية هيدروكسيدات الفلزات الثلاثية وهذه بدورها أقل من هيدروكسيدات الفلزات الثنائية فالأكسيد المائي للقصدير الرباعي مثلاً يمكن ترسيبه من محيط حامض نترك معتمد التركيز، أما هيدروكسيد الحديد فيتم ترسيبه في $pH=3$ بينما لا يتم ترسيب هيدروكسيد المغنسيوم الا في $pH=11$.

أما D في معادلة كولومب (تكتب ϵ أحيانا) فهي ثابت خاص بالوسط أو المذيب يسمى ثابت العزل الكهربائي. ومنه يتضح أن أبعاد أيونين متجاذبين في الشبكة البلورية يكون أسهل (ذوبانية أعلى) اذا أمثلك المذيب ثابت عزل عالي كما هو الحال مع الماء.

r تمثل المسافة بين الدقيقتين المشحونة. وعلى هذا الاساس من المتوقع أن تزداد ذوبانية أملاح فلزات الزمرة الواحدة في الجدول الدوري ($e^+ + e^-$) بزيادة نصف قطرا الأيون (زيادة الوزن الذري). هذا من الناحية النظرية على

الأقل، إلا أن الأمثلة على ذلك قليلة. وفيما يلي ذوبانية بعض أملاح الفلزات القلوية وفلزات القلويات الترابية مقدرة بالمول/لتر.

LiF	<	NaF	<	KF	,	Li ₂ CO ₃	<	Na ₂ CO ₃ .10H ₂ O	<	K ₂ CO ₃ .5H ₂ O
0.1		1		11.6		0.18		2		6
CaF ₂	<	SrF ₂	<	BaF ₂	,	KCl	<	RbCl	<	CsCl
1.9×10 ⁻⁴		9.3×10 ⁻⁴		9×10 ⁻³		4		5.7		7.5

ولكن في حالات كثيرة يحصل سلوك معاكس أي أن الذوبانية تزداد بنقصان نصف القطر وأحد أسباب ذلك هو طاقة التميؤ وحجب الشحنة الأيونية من قبل جزيئات المذيب وكذلك قابلية الأيونات على الاستقطاب.

3- طبيعة المذيب

المذيب القطبي والمذيب غير القطبي

يعرف المذيب القطبي: بأنه المذيب الذي يمتلك دايبول وله ثابت عزل كهربائي كبير نسبياً مثل الماء، عكس المذيب غير القطبي مثل البنزين ورابع كلوريد الكربون.

هناك قاعدة قديمة تنص على أن: المذيب يذيب شبيهه أو مثيله (like dissolve like) وهي قاعدة صحيحة فالمذيبات القطبية تكون جيدة لكثير من الأملاح الأيونية، وذلك لأنه كلما زادت قطبية المذيب ازداد الجذب بينه وبين أيونات الملح، كما أن قوى جذب أيونات الملح لبعضها البعض في الشبكة البلورية تتناسب تناسباً عكسياً مع ثابت العزل الكهربائي للمذيب.

$$K = 1/D \cdot e_1 \cdot e_2 / r^2$$

أما الجزيئات البسيطة الغير قطبية مثل جزيئة اليود (I₂) أو جزيئة رابع كلوريد الجرمانيوم (GeCl₄) فتكون رديئة الذوبان في المذيبات القطبية مثل الماء لعدم وجود قوى جذب بينها وبين جزيئات الماء. أن ذوبانية مثل هذه الجزيئات تعتمد عادة على التشتت بين جزيئات المذيب (Dispersion) لذا يعتبر الماء مذيب رديء لمثل هذه الجزيئات لأن جزيئاته ذات قطبية لا تتيح

لمثل هذه الجزيئات (اليود مثلا) التشتت بينها. وعلى العكس فالمذيبات غير القطبية، مثل رابع كلوريد الكربون، تعتبر مذيبات جيدة لمثل هذه الجزيئات، نظرا لأن الطاقة بين جزيئات المذيب غير قطبي ضعيفة، الأمر الذي يسهل عملية تشتت الجزيئات أو المركبات المذكورة بين جزيئات هذه المذيبات.

كما أن من الحقائق المهمة في الكيمياء التحليلية هو أن الملاح تنخفض ذوبانيتها في الماء عند إضافة مذيب عضوي يمتزج مع الماء مثل الأيثانول أو الأسيتون وسبب هذا الانخفاض هو تحطيم الغلاف المائي الذي يغلف الملح من قبل الأيثانول أو الأسيتون.

وأحسن مثال على ذلك هو كبريتات الرصاص، حيث أن ذوبانية هذا الملح هي حوالي 1.5×10^{-4} مول/لتر أو 45 ملغم في كل لتر من الماء. أما إذا استخدمنا مذيب مكون من 30% ماء و 70% إيثانول فستتخفض الذوبانية الى 0.09 ملغم لكل لتر أي 3×10^{-7} مول/لتر.

كذلك هو الحال مع كبريتات الكالسيوم حيث أن ذوبانيتها عالية في الماء ولكنها تنخفض بشكل كبير عندما يتم ترسيبها في محيط الماء والكحول أو الماء والأسيتون، حيث تنخفض ذوبانيتها من 0.208 غم لكل 100 غم من الماء (وهي ذوبانية عالية) الى 0.0029 غم إذا احتوى الماء على 41% إيثانول. (جدول 1-4 ص111 في الكتاب).

الماء كمذيب قطبي :

بسبب القطبية التي تمتلكها جزيئات الماء فإن لها تأثير مزدوج على الارتباطات الأيونية للأملاح مثل (NaCl).

1- بسبب ثابت العزل الكهربائي للماء فإنه يقلل بشكل كبير من قوى التجاذب بين الدقائق المتعاكسة بالشحنة، أو بتعبير آخر يقلل من طاقة الشبكة البلورية ويساعد على هدم الشبكة.

$$K = 1/ D . e_1 . e_2 / r^2$$

2- عند انفصال أية دقيقة أيونية من الشبكة ستحاط فوراً بجزيئات الماء وتنمياً (hydrated). أما توجه أقطاب (دايبولات) جزيئات الماء فتتوقف على شحنات الأيونات المنفصلة عن الشبكة الأيونية :

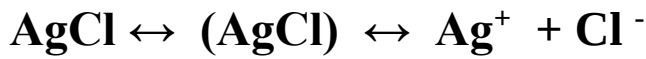


وبصورة عامة فالأملاح التي فيها تكافؤ الكاتيون مساوياً لتكافؤ الأنيون (Binary) فأن:-



4- تأثير الأيون المشترك Common Ion Effect

تبعاً إلى قاعدة ليه شاتليه فإن ذوبانية الرواسب أو الأملاح شحيحة الذوبان تنخفض أو تقل في محلول يحوي أيون مشترك مع أيونات الراسب. مثال ذلك: تنخفض ذوبانية كلوريد الفضة في محلول يحوي على زيادة من أيونات الكلوريد أو أيونات الفضة، وذلك لأن الجزء الذائب من كلوريد الفضة يكون في توازن مع الجزء الصلب من جهة ومن جهة أخرى فهو يتفكك إلى أيونات الكلوريد وأيونات الفضة كما يلي :



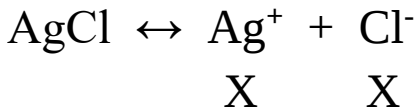
ذائب صلب

ويخضع هذا التفكك لحالة التوازن، فلو أضيفت زيادة من أيونات الكلوريد للنظام السابق فستختل حالة التوازن. ولكي تعود هذه الحالة فينبغي أن ينحرف اتجاه المعادلة السابقة نحو اليسار لصالح تكوين الراسب.

أن التجارب العملية وكذلك قاعدة حاصل الأذابة تؤيد ذلك، فإذا كان حاصل أذابة كلوريد الفضة 10^{-10} فإن مقدار ما يذوب منه في لتر من الماء هو 10^{-5} مول، كذلك فإن تركيز كل من أيونات الكلوريد والفضة في هذا اللتر هو 10^{-5} مول أيضاً. فإذا زاد تركيز أحد هذين الأيونين عن هذا المقدار، فالزيادة ستؤدي بالضرورة إلى نقصان تركيز الأيون الآخر لكي يبقى حاصل ضرب تراكيزهم

المولارية كمية ثابتة مساوية لحاصل الأذابة, أي لصالح نقصان ذوبانية الراسب. والأمثلة الحسابية التالية توضح ذلك:

مثال 1: أذ كان حاصل أذابة كلوريد الفضة هو 1.08×10^{-10} , أحسب ذوبانية الراسب في ليتر من الماء المقطر ثم أحسبها إذا كان المحلول يحوي زيادة من أيونات الكلوريد قدرها 0.01 مولاري.



$$K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1.08 \times 10^{-10}$$

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = X$$

$$K_{sp} = [\text{Ag}^+]^2 = [\text{Cl}^-]^2 = X^2 = 1.08 \times 10^{-10}$$

$$X = [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = \sqrt{10^{-10}} = 10^{-5} \text{ mol/L}$$

أما إذا كان المحلول يحتوي 0.01 مولاري من أيونات الكلوريد:

$$[\text{Ag}^+] = X \text{ and } [\text{Cl}^-] = X + 0.01$$

وبما أن X صغيرة جدا مقارنة مع 0.01 إذا يمكن أهملها بالنسبة لتركيز أيونات الكلوريد. وعليه فإن:

$$K_{sp} = X \cdot 0.01 = 1.08 \times 10^{-10}$$

$$X = 1.08 \times 10^{-10} / 0.01 = 1.08 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$$

مثال 2: أحسب عدد المليغرامات من يوديد الفضة التي يمكن أذابتها في 100 مل من الماء المقطر. ثم أحسب عدد المليغرامات التي يمكن أن تذوب في 100 مل من محلول 0.1 مولاري يوديد الصوديوم, علما أن حاصل أذابة يوديد الفضة 1×10^{-16} وأن وزن صيغته هي 234.7.



$$X = [\text{Ag}^+] = [\text{I}^-]$$

$$K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{I}^-] = 1.8 \times 10^{-10}$$

$$K_{sp} = (X) \cdot (X) = X^2 = 1 \times 10^{-16}$$

$$X = 10^{-8} \text{ mol/L}$$

$$X = 10^{-8} \times 234.77 \times 100 / 1000$$

$$X = 235 \times 10^{-9} \text{ g in } 100 \text{ mL}$$

$$X = 235 \times 10^{-6} \text{ mg in } 100 \text{ mL}$$

أما في 0.1 مولاري يوديد الصوديوم NaI فأن:

$$[I^-] = X + 0.1 \text{ and } [Ag^+] = X$$

وبما أن X صغيرة جدا مقارنة مع 0.1 إذا يمكن إهمالها بالنسبة لتركيز أيونات اليوديد. وعليه فأن:

$$K_{sp} = (X) \cdot (0.1) = 10^{-16}$$

$$X = 10^{-16} / 0.1 = 10^{-15} \text{ mol/L}$$

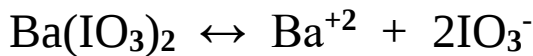
$$X = 10^{-15} \times 234.77 \times 100 / 1000$$

$$X = 235 \times 10^{-16} \text{ g in } 100 \text{ mL}$$

$$X = 235 \times 10^{-13} \text{ mg in } 100 \text{ mL}$$

الواضح من هذا الرقم أن الذوبانية أنخفضت أكثر من مليون مرة بسبب وجود أيون اليوديد المشترك في المحلول.

مثال 3: أحسب مقدار ذوبانية يودات الباريوم $Ba(IO_3)_2$ باللتر في محلول 0.02 مولاري من يودات البوتاسيوم KIO_3 وأن حاصل أذابة يودات الباريوم $= 1.57 \times 10^{-9}$.



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

$$[Ba^{+2}] = X, [IO_3^-] = 2X + 0.02$$

$$K_{sp} = X (2X + 0.02)^2$$

مرة أخرى يمكن إهمال 2X مقارنة مع 0.02 بالنسبة لتركيز اليودات.

$$K_{sp} = (X) \cdot (0.02)^2 = 1.57 \times 10^{-9}$$

$$X = 1.57 \times 10^{-9} / 4 \times 10^{-4} = 3.8 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

س/ أحسب ذوبانية يودات الباريوم في الماء المقطر.

$$[Ba^{+2}] = X, [IO_3^-] = 2X$$

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

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

$$X = \sqrt[3]{1.57 \times 10^{-9} / 4} = 0.39 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

5- تأثير القوة الأيونية للمحلول ionic strength

تزداد ذوبانية الرواسب بصورة عامة في المحاليل الألكتروليتية التي تحتوي على أيونات غريبة عما في الماء الخالص، مثلا: تزداد ذوبانية راسب كبريتات الباريوم الى الضعف عند زيادة تركيز نترات البوتاسيوم من الصفر الى 0.02 فورمالي بينما يكون التأثير أقل فيما يخص راسب يودات الباريوم وراسب كلوريد الفضة حيث الزيادة في ذوبانية الراسب حوالي 1.25 مرة وفي ذوبانية الثاني 1.2 مرة. أن تأثير تركيز الألكتروليت على الذوبانية يكمن في زيادة جذب أيونات المذاب من قبل الألكتروليت المذاب في المحلول، هذا الجذب يؤدي الى أزاحة أو انحراف في اتجاه التوازن الكيميائي.

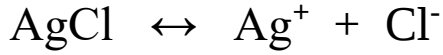
ومن المهم الإشارة الى أن تأثير الألكتروليت لا يقتصر على ذوبانية الرواسب فقط بل لوحظ أنه يسري على أنواع أخرى من التوازنات. فمثلا وجد أن ثابت تفكك حامض الخليك يختلف في محلول كلوريد الصوديوم عنه في الماء الخالص، حيث يزداد التفكك بمقدار الضعف عند زيادة تركيز كلوريد الصوديوم من الصفر الى 1.01 فورمالي لنفس الاسباب السابقة. وهذا يعني أن قانون التوازن الكيميائي محدد ونافذ بصورة دقيقة فقط في حالة المحاليل المخففة وعدم وجود الكتروليت متأين بتركيز ذا أهمية تذكر.

وهناك عدة ملاحظات حول تأثير الألكتروليت على الذوبانية :

1- أن قوة أيونات الألكتروليت تعتمد بصورة رئيسة على شحنات الأيونات المساهمة، حيث يزداد التأثير كلما تزداد الشحنات الكهربائية على الأيونات المتفاعلة. فعند وجود كمية معتدلة من نترات البوتاسيوم في محلول كبريتات الباريوم فإن التوازن :



ينحرف الى اليمين أكثر من انحراف التوازن التالي:



2- أن هذه التأثيرات تكون مستقلة عن نوعية المادة المتأينة (أي لاتعتمد على نوع الألكتروليت) وتعتمد فقط على ما يسمى ” بالقوة الأيونية للمحلول “ والتي لها ارتباط مباشر بتركيز وتكافؤ الأيونات. والقوة الأيونية تساوي نصف مجموع حواصل ضرب التركيز المولاري لكل أيون مضروب في شحنته أي:

$$\mu = \Sigma C Z^2 / 2$$

μ = هي القوة الأيونية للمحلول.

C = تركيز كل أيون من الأيونات.

Z = شحنة ذلك الأيون.

مثال: أحسب القوة الأيونية لمحلول 0.1 مولاري من نترات البوتاسيوم و 0.1 مولاري من محلول كبريتات الصوديوم.

لمحلول KNO_3 :

$$[\text{K}^+] = 0.1 \text{ M} , [\text{NO}_3^-] = 0.1 \text{ M}$$

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

أما لمحلول Na_2SO_4 :

$$[\text{Na}^+] = 2 \times 0.1 = 0.2 \text{ M} , [\text{SO}_4^{2-}] = 0.1 \text{ M}$$

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

مثال: أحسب القوة الأيونية لمحلول يحوي 0.05 مولاري نترات البوتاسيوم و 0.1 مولاري كبريتات الصوديوم.

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

أن تأثير القوة الأيونية في المواضيع التي تهتم التحليل الكمي لا تعتمد على نوع الألكتروليت إذا بقيت ثابتة، فتفكك حامض الخليك مثلا يكون ثابتا اي تكون له نفس القيمة في محلول كلوريد الصوديوم أو نترات البوتاسيوم أو يودات الباريوم طالما كانت القوة الأيونية لهذه المحاليل متساوية.