

## الأملاح في المحلول

### 1. دراسة الأملاح قليلة (شحيحة) الذوبان:

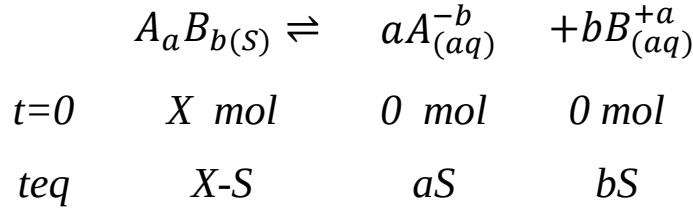
#### 1.1. تعريف الذوبانية:

تُعرّف الذوبانية المولية يرمز لها بالرمز "S" لمادة صلبة أيونية على أنها أقصى كمية من هذه المادة الصلبة التي يمكن إذابتها في 1 لتر من المحلول ، وحدتها mol/l.

#### 2.1. تعريف حاصل (جداء) الذوبان:

حاصل الذوبان (أوجداء الذوبان) المشار إليه بـ "Ks" لمادة صلبة أيونية يتعلق بثابت التوازن لتفاعل ذوبان هذه المادة الصلبة.

ليكن لدينا في الحالة العامة تفاعل التفكك التالي:



$$K_{eq} = \frac{[A^{-b}]^a [B^{+a}]^b}{[A_a B_b]_{(s)}}$$

يتميز هذا التوازن بثابت التوازن:

تركيز المادة الصلبة ثابت ، مستقل عن درجة الحرارة والضغط ، يمكننا أن نكتب:

$$K_{eq}[A_a B_b] = [A^{-b}]^a [B^{+a}]^b = \text{constante}$$

هذا الثابت يسمى حاصل الذوبان ، ويمثل بالرمز Ks

بالإضافة إلى ذلك ، تتم كتابة التركيزات المولية للأيونات:  $[A^{-b}] = aS$ ,  $[B^{+a}] = bS$

$$K_s = [A^{-b}]^a [B^{+a}]^b = (aS)^a \cdot (bS)^b$$
 يكتب حاصل الذوبان :

وبالتالي فإن Ks المعبر عنها تجعل من الممكن حساب قابلية الذوبان S. وهذا يساوي مولارية الجزء المذاب من المادة النقية.

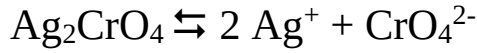
$$S^{a+b} = \frac{K_s}{a^a b^b}$$
 فنحصل على:

مثال:

إذا علمت أن جداء الذوبان لـ  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  يساوي عند  $25^\circ\text{C}$ ، احسب الذوبانية "S" ب  $\text{mol/l}$ .

**الإجراءات الواجب اتباعها:**

(1) اكتب تفاعل التوازن والتعبير عن  $K_s$ :



$$K_s = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}]$$

(2) عبر عن  $K_s$  بدلالة ذوبانية المادة الصلبة:

|     |                           |                 |   |                     |
|-----|---------------------------|-----------------|---|---------------------|
|     | $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ | $2 \text{Ag}^+$ | + | $\text{CrO}_4^{2-}$ |
| t=0 | X                         | 0               |   | 0                   |
| teq | x-S                       | 2S              |   | S                   |

$$K_s = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] = (2S)^2 \cdot S = 4S^3$$

(3) احسب قيمة "S" من  $K_s$ :

$$S = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = \sqrt[3]{\frac{2.6 \times 10^{-12}}{4}} = 8.66 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$$

**2. ترسيب وعدم ترسيب مركب أيوني شحيح الذوبان:**

نعتبر محلول التركيز المولي لأيونات  $M^{+n}$  يساوي Ci ، والذي يضاف إليه الأنيون  $X^{-m}$

تدرجياً. في هذه الحالة ، يمكن التمييز بين حالتين:

- المحلول يبقى غير عكر، لا يوجد أي راسب **فالمحلول غير مشبع** ، لذا فإن حالة عدم الترسيب

$$\text{هي: } K_s > [M^{+n}]^m \cdot [X^{-m}]^n$$

- المحلول **مشبع**، تشكيل راسب، لذا فإن حالة الترسيب هي:  $K_s < [M^{+n}]^m \cdot [X^{-m}]^n$

نسمي الجداء  $[M^{+n}]^m [X^{-m}]^n$  بالجداء الأيوني ويرمز له بالرمز Pi

ومنه :

✓ عند  $P_i < K_s$  فإنه لا يوجد ترسيب

✓ عند  $P_i > K_s$  فإنه يوجد ترسيب (فوق التشبع)

✓ عند  $K_s = P_i$  بدء الترسيب (حالة التشبع).

مثال:

نمزج 20ml من محلول 0.1M من نترات الرصاص ( $Pb(NO_3)_2$ ) مع 20ml من محلول 0.1M من يوديد البوتاسيوم (KI). هل يتشكل راسب  $PbI_2$ ؟

لمعرفة ما إذا كان هناك ترسيب لـ  $PbI_2$  فمن الضروري:

(1) كتابة المعادلة الإجمالية للتفاعل:  $Pb(NO_3)_2 + 2 KI \rightarrow 2KNO_3 + PbI_2(s)$

(2) كتابة المعادلة الأيونية لتكوين المادة المترسبة:  $Pb^{2+}(aq) + 2I^{-}(aq) \rightarrow PbI_2(s)$

يعطي عكس هذه المعادلة الأيونية معادلة تفاعل تفكك  $PbI_2$ :  $PbI_2(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + 2I^{-}(aq)$

حيث:  $K_s = 1.4 \times 10^{-9}$

(3) نحسب التراكيز المولية لكل من أيونات  $Pb^{2+}$  و  $I^{-}$  بعد المزج.

$$[Pb^{2+}] = [Pb(NO_3)_2] = \frac{0.02 \times 0.1}{0.04} = 0.05M$$

$$[I^{-}] = [KI] = \frac{0.02 \times 0.1}{0.04} = 0.05M$$

(4) حساب الجداء الأيوني:  $P_i = [Pb^{2+}][I^{-}]^2 = 0.05 \times (0.05)^2 = (0.05)^3 = 1.25 \times 10^{-4}$

نلاحظ أن:  $1.25 \times 10^{-4} > 1.4 \times 10^{-9}$  أي  $P_i > K_s$

ومنه : يحدث ترسيب  $PbI_2$ .

3. العوامل المؤثرة على الذوبان:

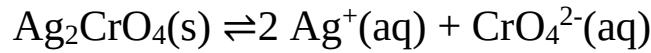
1.3. تأثير الأيون المشترك:

لحساب الذوبانية في محلول يحتوي بالفعل على أحد الأيونات التي تتكون منها المادة الصلبة.

يوضح هذه الحالة تأثير الأيون المشترك الذي يتميز بانخفاض الذوبانية.

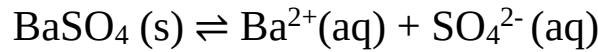
مثال:

- لدينا محلول مشبع من  $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ، عند التوازن:



نضيف إلى هذا المحلول أيونات  $\text{Ag}^+$  على شكل أيونات  $\text{AgNO}_3$  أو  $\text{CrO}_4^{2-}$  على شكل  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  ، وفقاً لمبدأ Châtelier ، يتحرك التوازن في الاتجاه المعاكس (في تشكيل الراسب). يتطور النظام في الاتجاه الذي يميل إلى تقليل تركيز أيونات  $\text{CrO}_4^{2-}$  أو  $\text{Ag}^+$  ، لذلك نحو تكوين  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s})$  فيؤدي الى تخفيض ذوبانية المركب شحيح الذوبان.

- لدينا محلول مشبع من كبريتات الباريوم  $\text{BaSO}_4$  ( $\text{pKs}=9.97$ )



$$S = [\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}]$$

$$K_s = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] \Rightarrow S = \sqrt[2]{K_s} = \sqrt[2]{10^{-9.97}} = 1.03 \times 10^{-5} \text{ M}$$

نضيف إلى هذا المحلول 0.2M من  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ، في هذه الحالة يمكننا إهمال تركيز أيونات

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 2\text{M} \text{ تصبح: } [\text{SO}_4^{2-}] = 2\text{M}$$

تصبح الذوبانية الجديدة لكبريتات الباريوم:

$$S' = [\text{Ba}^{2+}] = K_s / [\text{SO}_4^{2-}] = 10^{-9.97}/2 = 5.35 \times 10^{-11} \text{ M}$$

$S' < S$  ومنه تنخفض الذوبانية بزيادة الأيون المشترك.

### 2.3. تأثير pH المحلول:

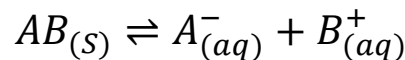
يمكن أن تتأثر ذوبانية بعض المواد الأيونية بالـ pH . يحدث هذا إذا تفاعل أحد الأيونات

المنبعثة من المادة الصلبة ، أثناء الذوبان ، مع أيونات  $\text{H}^+$  (أو  $\text{OH}^-$ ).

بشكل عام ، يعتمد حل المسائل المتعلقة بتأثير الـ pH على ذوبانية المادة الصلبة الأيونية

على الخطوات التالية:

1. كتابة المعادلة الكيميائية لتفاعل الذوبان



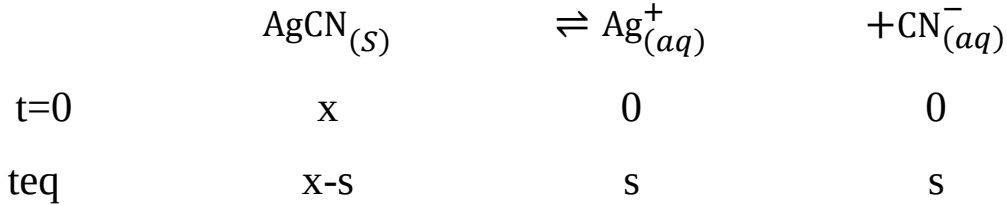
2. تحديد الأيون المشارك في التوازن البروتوني (أو مع  $\text{OH}^-$ )

إذا كان:

- ايون سالب لحمض ضعيف احادي الحموضة :

مثال:  $\text{CN}^-$ ,  $\text{F}^-$ , .....

• في الماء المقطر تكون الذوبانية :



$$k_s = [\text{Ag}^+][\text{CN}^-] = S^2 \Rightarrow S = \sqrt{Ks} = \sqrt{5.97 \times 10^{-17}} = 7.72 \times 10^{-9} M$$

• في الوسط الحمضي تكون:



$$S = [\text{Ag}^+] = [\text{CN}^-] + [\text{HCN}]$$

$$[\text{Ag}^+] = [\text{CN}^-] \left( 1 + \frac{[\text{H}^+]}{[ka]} \right)$$

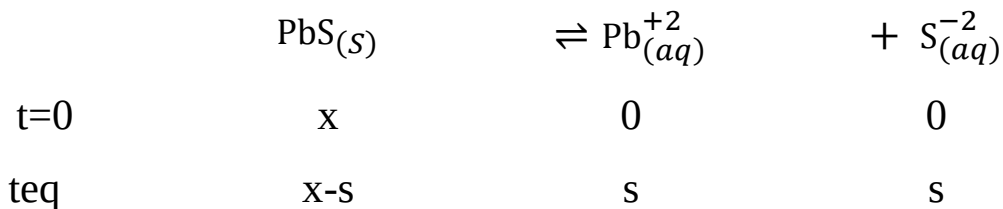
$$[\text{Ag}^+]^2 = [\text{Ag}^+][\text{CN}^-] \left( 1 + \frac{[\text{H}^+]}{Ka} \right) = Ks \left( 1 + \frac{[\text{H}^+]}{Ka} \right)$$

$$S = \sqrt{Ks \left( 1 + \frac{[\text{H}^+]}{Ka} \right)} = \sqrt{5.97 \times 10^{-17} \left( 1 + \frac{10^{-2}}{6.2 \times 10^{-10}} \right)} = 3.1 \times 10^{-5} M$$

- ايون سالب لحمض ضعيف متعدد الحموضة :

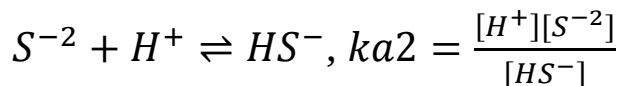
مثال:  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ , .....

• في الماء المقطر تكون الذوبانية :



$$k_s = [\text{Pb}^{+2}][\text{S}^{-2}] = S^2 \Rightarrow S = \sqrt{Ks} = \sqrt{3 \times 10^{-28}} = 2.78 \times 10^{-14} M$$

• في الوسط الحمضي تكون:



$$HS^- + H^+ \rightleftharpoons H_2S, ka1 = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]}$$

$$S=[Pb^{+2}]=[S^{-2}] + [HS^-] + [H_2S]$$

$$[Pb^{+2}] = [S^{-2}](1 + \frac{[H^+]}{ka} + \frac{[H^+]^2}{Ka_1Ka_2})$$

$$[Pb^{+2}]^2 == [Pb^{+2}][S^{-2}](1 + \frac{[H^+]}{ka2} + \frac{[H^+]^2}{Ka_1Ka_2}) = Ks(1 + \frac{[H^+]}{ka2} + \frac{[H^+]^2}{Ka_1Ka_2})$$

$$S = \sqrt{Ks(1 + \frac{[H^+]}{ka2} + \frac{[H^+]^2}{Ka_1Ka_2})}$$

- ملح هيدروكسيدي:

• في الماء المقطر تكون الذوبانية :

|     |              |                                    |                 |
|-----|--------------|------------------------------------|-----------------|
|     | $M(OH)_n(s)$ | $\rightleftharpoons M_{(aq)}^{+n}$ | $+nOH_{(aq)}^-$ |
| t=0 | x            | 0                                  | 0               |
| teq | x-s          | s                                  | S               |

$$k_s = [M^{+n}][OH^-]^n = S(nS)^n = n^n S^{(n+1)} \Rightarrow S = \sqrt[n]{\frac{Ks}{n^n}}$$

• في الوسط الحمضي او المعتدل تكون الذوبانية :

$$k_s = [M^{+n}][OH^-]^n \Rightarrow S = [M^{+n}] = \frac{Ks}{[OH^-]^n}$$

نلاحظ انه عند زيادة ال-OH<sup>-</sup> تنخفض الذوبانية والعكس عند اضافة حمض.

### 3.3. تأثير درجة الحرارة:

تتعلق الذوبانية بحاصل الذوبان (Ks) الذي يعتمد على درجة الحرارة وفقاً لقانون

$$\frac{d \ln(Ks)}{dT} = \frac{\Delta H_{dis}}{RT^2} \quad \text{Van t'Hoff}$$

$\Delta H_{dis}$ : المحتوى الحراري القياسي للذوبان والذي يعتبر مستقلاً عن درجة الحرارة.

إشارة  $\Delta H_{dis}$  هي التي تحدد اتجاه تطور الذوبان S مع درجة الحرارة T:

- في حالة  $\Delta H_{dis} < 0$  (ذوبان ناشر للحرارة)  $\Leftarrow$  تنخفض الذوبانية S بزيادة T والعكس صحيح.

- في حالة  $\Delta H_{dis} > 0$  (ذوبان ماص)  $\Leftarrow$  تزداد الذوبانية S بزيادة T والعكس صحيح.