الأملاح في المحلول

1. دراسة الأملاح قليلة(شحيحة) الذوبان:

1.1. تعريف الذوبانية:

تُعرَّف الذوبانية المولية يرمز لها بـالرمز "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:

$$A_aB_{b(S)} \rightleftharpoons \quad aA^{-b}_{(aq)} \quad + bB^{+a}_{(aq)}$$

$t=0$	$X\ mol$	$0\ mol$	$0\ mol$
teq	$X\text{-}S$	aS	bS

يتميز هذا التوازن بثابت التوازن: $K_{eq} = \frac{[A^{-b}]^a[B^{+a}]^b}{[A_aB_b]_{(S)}}$

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

$$K_{eq}[A_aB_b] = [A^{-b}]^a[B^{+a}]^b = constante$$

هذا الثابت يسمى حاصل الذوبان ، ويمثل بالرمز **Ks**

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

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

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

فنتحصل على: $S^{a+b} = \frac{K_S}{a^a b^b}$

مثال:

إذاعلمت أن جداء الذوبان لـ Ag_2CrO_4 يساوي عند 25°C، احسب الذوبانية "S" ب mol/l.

الإجراءات الواجب اتباعها:

1) اكتب تفاعل التوازن والتعبير عن Ks:

$$Ag_2CrO_4 \leftrightarrows 2\,Ag^+ + CrO_4^{2-} \qquad Ks = [Ag^+]^2\,[CrO_4^{2-}]$$

2) عبر عن Ks بدلالة ذوبانية المادة الصلبة:

	Ag_2CrO_4	$2\,Ag^+$	+	CrO_4^{2-}
t=0	X	0		0
teq	x-S	2S		S

$$Ks = [Ag+]^2[CrO_4^{2-}]=(2S)^2.S=4S^3$$

3) احسب قيمة "S" من Ks:

$$S = \sqrt[3]{\frac{Ks}{4}} = \sqrt[3]{\frac{2.6x10^{-12}}{4}} = 8.66x10^{-5}\ mol/l$$

2. ترسيب وعدم ترسيب مركب أيوني شحيح الذوبان:

نعتبر محلول التركيز المولي لأيونات M^{+n} يساوي Ci ، والذي يضاف إليه الأنيون X^{-m} تدريجياً. في هذه الحالة ، يمكن التمييز بين حالتين:

- المحلول يبقى غير عكر، لايوجد أي راسب **فالمحلول غيرمشبع** ، لذا فإن حالة عدم الترسيب هي: $Ks > [M^{+n}]^m\,.\,[X^{-m}]^n$
- المحلول **مشبع**، تشكيل راسب، لذا فإن حالة الترسيب هي: $Ks < [M^{+n}]^m\,.\,[X^{-m}]^n$

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

ومنه :

- ✓ عند $Pi < Ks$ فإنه لايوجد ترسيب
- ✓ عند $Pi > Ks$ فإنه يوجد ترسيب(فوق التشبع)
- ✓ عند $Ks=Pi$ بدء الترسيب (حالة التشبع).

مثال:

نمزج 20mlمن محلول 0.1M من نترات الرصاص ($Pb(NO_3)_2$) مع20ml 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: $PbI_2(s) \leftrightarrows Pb^{2+}(aq) + 2I^-(aq)$

حيث: $Ks= 1.4x10^{-9}$

3) نحسب التراكيز المولية لـكل من أيوناتPb^{2+} و I^- بعد المزج.

$$[Pb^{2+}]=[Pb(NO_3)_2]=\frac{0.02x0.1}{0.04}=0.05M$$

$$[I^-]=[KI]=\frac{0.02x0.1}{0.04}=0.05M$$

4) حساب الجداء الايوني: $Pi=[Pb^{2+}][I^-]^2=0.05x(0.05)^2=(0.05)^3=1.25x10^{-4}$

نلاحظ أن: $1.25x10^{-4}>1.4x10^{-9}$أي $Pi>Ks$

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 $Ag_2Cr_2O_7$ ، عند التوازن:

$$Ag_2CrO_4(s) \rightleftharpoons 2\ Ag^+(aq) + CrO_4^{2-}(aq)$$

نضيف إلى هذا المحلول أيونات Ag^+ على شكل أيونات $AgNO_3$ أو CrO_4^{2-}على شكل K_2CrO_4 ، وفقًا لمبدأ Châtelier ، يتحرك التوازن في الاتجاه المعاكس(في تشكيل الراسب).يتطور النظام في الاتجاه الذي يميل إلى تقليل تركيز أيونات CrO_4^{2-} أو Ag^+ ، لذلك نحو تكوين $Ag_2CrO_4(s)$ فيؤدي الى تخفيض ذوبانية المركب شحيح الذوبان.

- لدينا محلول مشبع من كبريتات الباريوم$BaSO_4$ (pKs=9.97)

$$BaSO_4\ (s) \rightleftharpoons Ba^{2+}(aq) + SO_4^{2-}\ (aq)$$

$$S = [Ba^{2+}] = [SO_4^{2-}]$$

$$Ks = [Ba^{2+}].[SO_4^{2-}] \Longrightarrow S = \sqrt[2]{Ks} = \sqrt[2]{10^{-9.97}} = 1.03x10^{-5}M$$

نضيف إلى هذا المحلول 0.2M من Na_2SO_4 ، في هذه الحالة يمكننا إهمال تركيز أيونات SO_4^{2-} القادمة من انحلال $BaSO_4$ (s) في الماء النقي وتصبح: $[SO_4^{2-}]=2M$

تصبح الذوبانية الجديدة لكبريتات الباريوم:

$$S' = [Ba^{2+}] = Ks / [SO_4^{2-}]=10^{-9.97}/2=5.35x10^{-11}M$$

$S'<S$ 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 H^+(أوOH^-).

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

1. كتابة المعادلة الكيميائية لتفاعل الذوبان

$$AB_{(S)} \rightleftharpoons A^-_{(aq)} + B^+_{(aq)}$$

2. تحديد الأيون المشارك في التوازن البروتوني (أو مع OH^-)

إذا كان:

- **ايون سالب لحمض ضعيف احادي الحموضة :**

مثال: F^-، CN^-،.....

- في الماء المقطر تكون الذوبانية :

	$AgCN_{(S)}$	$\rightleftharpoons Ag^+_{(aq)}$	$+CN^-_{(aq)}$
t=0	x	0	0
teq	x-s	s	s

$$k_s = [Ag^+][CN^-] = S^2 \Longrightarrow S = \sqrt{Ks} = \sqrt{5.97x10^{-17}} = 7.72x\ 10^{-9}M$$

- في الوسط الحمضي تكون:

$$CN^- + H^+ \rightleftharpoons HCN,\ ka = \frac{[H^+][CN^-]}{[HCN]}$$

$$S=[Ag^+]=[CN^-] + [HCN]$$

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

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

$$S = \sqrt{Ks\left(1 + \frac{[H^+]}{Ka}\right)} = \sqrt{5.97x10^{-17}\left(1 + \frac{10^{-2}}{6.2x10^{-10}}\right)} = 3.1x10^{-5}M$$

- **ايون سالب لحمض ضعيف متعدد الحموضة :**

مثال: S^{2-}، CO_3^{2-} ،.....

- في الماء المقطر تكون الذوبانية :

	$PbS_{(S)}$	$\rightleftharpoons Pb^{+2}_{(aq)}$	$+\ S^{-2}_{(aq)}$
t=0	x	0	0
teq	x-s	s	s

$$k_s = [Pb^{+2}][S^{-2}] = S^2 \Longrightarrow S = \sqrt{Ks} = \sqrt{3x10^{-28}} = 2.78x\ 10^{-14}M$$

- في الوسط الحمضي تكون:

$$S^{-2} + H^+ \rightleftharpoons HS^-,\ ka2 = \frac{[H^+][S^{-2}]}{[HS^-]}$$

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

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

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

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

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

- **ملح هيدروكسيدي:**

- في الماء المقطر تكون الذوبانية :

	$M(OH)n_{(S)}$	$\rightleftharpoons M^{+n}_{(aq)}$	$+nOH^-_{(aq)}$
t=0	x	0	0
teq	x-s	s	S

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

- في الوسط الحمضي او المعتدل تكون الذوبانية :

فمن خلال التفاعل نكتب: $k_s = [M^{+n}][OH^-]^n \Longrightarrow S = \left[M^{+n}\right] = \frac{Ks}{[OH^{-n}]^n}$

نلاحظ انه عند زيادة ال OH^- تنخفض الذوبانية والعكس عند اضافة حمض.

3.3. تأثير درجة الحرارة:

تتعلق الذوبانية بحاصل الذوبان(Ks)الذي يعتمد على درجة الحرارة وفقًا لقانون Van t'Hoff: $\frac{dln(Ks)}{dT} = \frac{\Delta H_{dis}}{RT^2}$

ΔH_{dis} : المحتوى الحراري القياسي للذوبان والذي يعتبر مستقلاً عن درجة الحرارة.

اشارة ΔH_{dis} هي التي تحدد اتجاه تطور الذوبان S مع درجة الحرارة T:

- في حالة $\Delta H_{dis} < 0$ (ذوبان ناشرللحرارة)⟸ تنخفض الذوبانيةS بزيادة Tوالعكس صحيح.
- في حالة $\Delta H_{dis} > 0$ (ذوبان ماص)⟸ تزداد الذوبانيةS بزيادة Tوالعكس صحيح.