

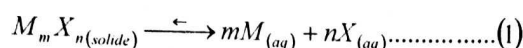
III-3 تفاعلات الترسيب

1-3. مقدمة: إن قابلية انحلال الأملاح في الماء أمر نسبي بحيث أن هناك أملاح شديدة الذوبان في الماء، و أملاح شحيحة الذوبان في الماء. بالنسبة لهذه الأخيرة فإن محلولها سرعان ما يتشبع و التشبع هو النقطة التي لا يصبح عندها محلول أي مادة قادرا على إذابة المزيد منها. بعد هذه النقطة فإن إضافة أي كمية من الملح تؤدي إلى تشكيل راسب من هذا الملح.

إذن في هذه الحالة نقول أن هناك اتزان غير متجانس بين أيونات المحلول و الراسب في الحالة الصلبة. و من هنا تأتي أهمية تفاعلات الترسيب، إذ تفيد في عملية التحليل الوزني لتحديد كمية مادة مجهولة موجودة في محلول ما. كما تفيد في ترسيب بعض الشوارد و فصلها عن شوارد أخرى تكون معها في نفس المحلول. و سنهتم هنا بدراسة الأملاح (المركبات الشاردية) الشحيحة الذوبان، بمعنى القابلة للترسيب.

2-3. حاصل الذوبانية:

ليكن لدينا محلول لملاح شحيح الذوبان $M_m X_n$ المحلول يتشبع بسرعة و عليه يمكن أن نكتب:



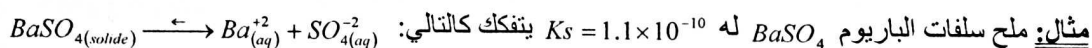
نلاحظ أن في هذه الكتابة لم نهتم بشحنة M و X ولكن في هذه الحالة ما يهمنا هو كمية كل من M و X .

$$K = \frac{[M]^m [X]^n}{[M_m X_n]_{solide}} \dots \dots \dots (1) \quad \text{يمكن في هذه الحالة أن نرفق بالاتزان (1) ثابت الاتزان } K$$

$$K = [M]^m [X]^n = K_s \dots \dots \dots (2) \quad \text{و لدينا أن: } [M_m X_n]_{solide} = 1 \text{ إذن العلاقة (1) تكتب:}$$

K_s ثابت يسمى بحاصل الذوبانية أو ثابت الذوبانية للملاح $M_m X_n$ و هو لا يتعلق إلا بدرجة الحرارة.

و تكون العلاقة (2) محققة إذا كان المحلول مشبع.



فإن كمية الأيونات Ba^{+2} و SO_4^{-2} التي يمكن أن تتواجد بشكل ثابت في الماء تكون محدودة بقانون الاتزان حيث:

- إذا كان $[Ba^{+2}][SO_4^{-2}] = K_s = 1.1 \times 10^{-10}$ المحلول مشبع
- إذا كان $[Ba^{+2}][SO_4^{-2}] < K_s = 1.1 \times 10^{-10}$ فالمحلول غير مشبع
- إذا كان $[Ba^{+2}][SO_4^{-2}] > K_s = 1.1 \times 10^{-10}$ فإنه يتشكل راسب و المحلول فوق مشبع.

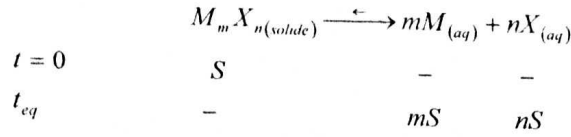
في مثل هذه الحسابات، فإننا لا نأخذ بعين الاعتبار إلا:

1. وجود في بعض الأحيان أصناف أخرى في المحلول غير التي تظهر في حاصل الذوبانية.
 2. غالبا ما يكون للأيونات خصائص حامضية-قاعدية، حيث يمكن أن يحدث تفاعل حمض-قاعدة بينها و بين الماء (في المثال السابق أيونات SO_4^{-2} لها خصائص قاعدية لكنها مهملة حيث أن K_b ل SO_4^{-2} في حدود 10^{-12}).
- في هذه الحالة نقبل أن تراكيز الاتزان المحسوبة للأيونات تكون صحيحة إلى حد ما.

3-3. دراسة الأملاح الشحيحة الذوبان:

1. تعريف ذوبانية الأملاح:

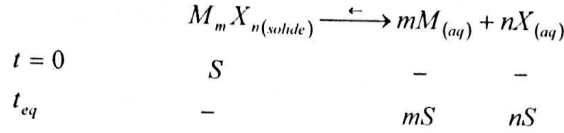
نسمي الذوبانية S لملاح شحيح الذوبان $M_m X_n$ أكبر كمية من هذا الملح التي يمكن أن تتواجد في لتر من المحلول. و حسب تفكك الأيونات فإن كمية $M_m X_n$ يمكن أن تكون أكبر بكثير من الكمية المتفككة.



$$S = \frac{1}{m}[M] = \frac{1}{n}[X] \quad \text{إذن:}$$

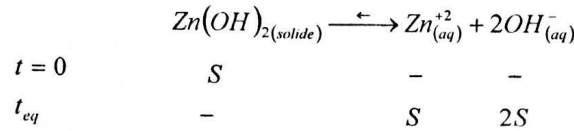
2. العلاقة بين S و K_s :

ليكن لدينا الاتزان التالي لمشح شحيح الذوبان $M_m X_n$



$$K_s = [M]^m [X]^n \Rightarrow K_s = [mS]^m [nS]^n = m^m S^m \times n^n S^n = m^m \times n^n \times S^{m+n} \Rightarrow S = \sqrt[m+n]{\frac{K_s}{m^m \times n^n}}$$

مثال: احسب ذوبانية الملح $Zn(OH)_2$ الذي له $K_s = 4.5 \times 10^{-17}$

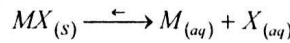


$$K_s = [Zn^{2+}] [OH^-]^2 \Rightarrow K_s = S \times 2^2 S^2 = 4 \times S^3 \Rightarrow S = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} \Rightarrow S = 2.2 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$$

ملاحظة: الذوبانية الكتلية هي حاصل الذوبانية في الكتلة المولية للمح: $S_m = S_{sel} \times M_{sel}$

3. العوامل المؤثرة في اتزان الذوبانية:

أ- تأثير الأيون المشترك: ليكن المحلول المشبع لمشح شحيح الذوبان MX



عبارة ثابت الذوبانية تكون كالتالي: $K_s = [M][X]$ هذه العلاقة تبقى صالحة في حالة محلول مشبع.

إذا زدنا من تركيز X و M بإضافة متفاعل ما. فإن الاتزان ينزاح في اتجاه تشكيل الراسب و ذوبانية الملح في هذه الحالة تتناقص و هذا ما يسمى بتأثير الأيون المشترك. واستخدام هذا التأثير يكون فعال في حال أردنا فصل أيون عن المحلول.

مثال: إذا أضفنا للمحلول السابق محلول AX بتركيز C فإن تركيز الأيون (X) يصبح كالتالي: $[X] = S + C$

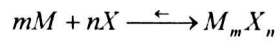
و عليه $K_s = S(S + C)$ أي $S^2 + CS - K_s = 0$ بحل هذه المعادلة نحصل على الذوبانية S بدلالة التركيز C .

إذا كان الأيون المشترك موجود بكمية كبيرة $S \ll C$ فإننا نكتب $[X] = S + C \approx C$ و عليه $S = \frac{K_s}{C}$

ب- تأثير درجة الحرارة: يتغير ثابت الذوبانية بتغير درجة الحرارة حسب قانون فانت هوف و في أغلب الحالات فإن ثابت الذوبانية K_s يزداد بارتفاع درجة الحرارة.

يمكن أن نقول أن ذوبانية الملح تزداد بارتفاع درجة الحرارة إذا كان تفاعل الذوبان ماص للحرارة و هي حالة أغلب الأملاح. أما إذا كان تفاعل الذوبان ناشر للحرارة فإن ذوبانية الملح تنقص بارتفاع درجة الحرارة، و هي حالة نادرة.

جـ خليط لمحلولين: ليكن الخليط المتحصل عليه بمزج حجم $V_1 cm^3$ من المحلول MA بتركيز C_1 مع حجم $V_2 cm^3$ من المحلول XB بتركيز C_2 . نفرض أن التفاعل الوحيد الحاصل هو تفاعل تشكل الملح الشحيح الذوبان $M_m X_n$.



ثابت الذوبانية لهذا الملح هو $K_s = [M]^m [X]^n$

نميز عندهما حالتين:

الحالة (1): في حال عدم تشكل راسب $K_s < [M]_0^m [X]_0^n$ تركيز M و X يكتب: $[M]_0 = [M] = \frac{C_1 V_1}{V_1 + V_2}$ ، $[X]_0 = [X] = \frac{C_2 V_2}{V_1 + V_2}$

الحالة (2): في حال تشكل راسب $K_s > [M]_0^m [X]_0^n$ و تركيز M و X يصبح: $[M] = \frac{C_1 V_1 - m\alpha}{V_1 + V_2}$ ، $[X] = \frac{C_2 V_2 - n\alpha}{V_1 + V_2}$

و بالتعويض عن $[M]$ و $[X]$ في عبارة K_s نحصل على حاصل الذوبانية بدلالة α ، حيث α هي كمية الراسب المتشكل.

إذا كان هناك كمية زائدة من أحد الأيونات فإننا نفرض أن الترسيب شبه كلي.

مثال: إذا كان هناك زيادة من X ، فإن: $\alpha = \frac{C_1 V_1}{m} < \frac{C_2 V_2}{n} \Rightarrow [X] = C_2 V_2 - \frac{n}{m} C_1 V_1$

تمرين:

احسب ذوبانية الملح $AgCl$ الذي له $K_s = 1.8 \times 10^{-10}$ و ذلك في محلولين:

1- في الماء النقي.

2- في محلول HCl تركيزه 0.1 مول/ل. ماذا تستنتج؟

الحل:

1- في الماء النقي:



2- في محلول HCl تركيزه 0.1 مول/ل



$$K_s = S' \times 0.1 = 1.8 \times 10^{-10} \Rightarrow S' = 1.8 \times 10^{-9} mol/l$$

الفرضية صحيحة $S' \gg 0.1$ و نستنتج أن $S' < S$ أي أن الذوبانية نقصت بتأثير الأيون المشترك.