**المحاضرة الخامسة**

**الفصل الثالث**

**ذوبانية الرواسب**

ان عملية الذوبان او الاذابة هي عملية اختفاء ذرات او جزيئات او ايونات المادة المذابة solute بين ذرات او جزيئات المادة المذيبة solvent

اما قابلية الذوبان فتعرف على انها كمية المادة المذابة التي تذوب في حجم او وزن معين من المذيب بدرجة حرارة معينة .

ان ذوبانية الرواسب المستخدمة في التحليل الكمي الوزني يجب ان تكون على اقل مايمكن ، كي لاتؤدي الى حصول خسارة ملموسة في كمية الراسب.

ومن المعلوم ان العملية النهائية في التحليل الكمي الوزني هي عملية الوزن ، وحساسية الموازين التحليلية الاعتيادية هي عادة في حدود 0.1 ملغم وعلى هذا فالخطأ الناتج بسبب الذوبانية ينبغي ان لايتجاوز 0.05 ملغم .

وبما ان الترسيب يجري عادة في حدود 500 مل (بضمنها محلول الغسيل) فالخطأ الناجم عن الذوبانية ينبغي ان لا يتجاوز 0.05ملغم لكل 500مل أو 0.1 ملغم لكل لتر او مايساوي $10^{-4}$ غم/لتر فلو فرضنا ان الوزن الجزيئي للراسب 100فالذوبانية يجب ان لا تتجاوز

$10^{-4}/100 = 10^{-6}$ M

والحقيقة فان ذوبانية مقدارها $10^{-5}$ مول/لتر للراسب تكون مقبولة ، خاصة وان حجم محلول الترسيب والغسل قلما يصل الى 500مل .

وعلى اي حال فأننا نستخدم في التحليل الكمي الوزني رواسب لها ذوبانية اعلى من هذا الرقم ، مثل اوكزالات الكالسيوم $4.5 X10^{-5}$ مول/لتر او كبريتات الرصاص حوالي $10^{-4}$ مول/لتر كذلك كلوريد الفضة $10^{-5}$مول/لتر ولكن من الممكن خفض هذه الذوبانية باستخدام الايون المشترك او الترسيب في محيط غير مائي (مثل ترسيب كبريتات الرصاص في كحول–ماء).

**حاصل الاذابة** **Solubility product ( $K_{sp}$)**

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

هذه الكمية الثابتة تسمى حاصل الاذابة Solubility product ( $K_{sp}$) ويمكن ايجاد قيمة هذه الكمية بالاستعانة بقانون فعل الكتلة ففي محلول يحتوي على المركب شحيح الذوبان MA تنشأ حالة توازن بين الجزء الصلب من هذا المركب وايوناته كما في المعادلة :

$$MA \leftrightarrow M+ + A-$$

الجزء الصلب الجزء الذائب

وحالة التوازن تخضع لقانون فعل الكتلة

$$K^{M} = \frac{aM^{+} \cdot aA^{-}}{aMA}$$

اي ان حاصل ضرب فعاليات (a = فعالية) المواد الناتجة مقسومة على حاصل ضرب فعاليات المواد الداخلة تساوي كمية ثابتة (الثابت الثرموديناميكي $K^M$) وبما ان فعالية الجزء الصلب (aMA) تساوي 1، لذا يمكن كتابة المعادلة بالشكل التالي

$$K^M = aM^+ \cdot aA^-$$

ويستخدم حاصل الاذابة $K_{sp}$ بدلا عن الثابت $K^M$ عند استبدال الفعاليات بالتراكيز حيث تصبح المعادلة :

$$K_{sp} = [M^+][A^-]$$

حيث ان الاقواس تعني التراكيز المولارية

ومن الجدير بالذكر ان حاصل الاذابة لايكون كمية ثابتة الا في المحاليل المخففة وبصورة عامة فان حاصل الاذابة للمركب $M_m A_n$ ينشأ التوازن التالي :

$$M_m A_n \rightleftharpoons mM^{n+} + nA^{m-}$$

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

امثلة :

1- ماهو حاصل الاذابة ل $Ag_2CrO_4$ ؟

$K_{sp}= [Ag^{+}]^2 [CrO_4^{-2}]^1$

2- ماهو حاصل الاذابة لكلوريد الفضة وهيدروكسيد الحديديك ؟

**الذوبانية أو قابلية الاذابة Solubility**

يجب التمييز بين حاصل الاذابة وهو حاصل ضرب التراكيز المولارية لنواتج تفكك ملح شحيح الذوبان مرفوع كل منها الى عدد مولات ذلك الايون في المركب ، وبين الذوبانية او قابلية الاذابة اي مقدار مايذوب من الملح مقدراً بالغرامات او المولات في حجم معين من المذيب (او في وزن معين من المذيب).

**حساب مقدار الذوبانية من حاصل الاذابة**

ان مقدار مايذوب من كلوريد الفضة مثلا (او اي ملح اخر ) يتفكك الى ايوناته الاولية في داخل المحلول اي الى ايونات الفضة وايونات الكلوريد ، فلو كان مقدار ذوبانية كلوريد الفضة هو Xمول/لتر فان هذا المقدار الذائب من الملح سيتفكك الىX مول من ايونات الفضة وX مول من ايونات الكلوريد وعلى هذا فان الذوبانية = X مول/لتر = $[Ag^{+}]$ = $[Cl^{-}]$ ، اذ يمكن اعادة كتابة معادلة حاصل الاذابة كما يلي :

$K_{sp} = X^2 =[Ag^{+}]^2 = [Cl^{-}]^2$

$10^{-10} =[Cl^{-}]^2 = [Ag^{+}]^2=X^2 \longrightarrow X=(10^{-10})^{1/2}$ , $X=10^{-5}$ M

واذا اريد حسابها بالغرامات باللتر فيضرب هذا الرقم بوزن الصيغة فذوبانية كلوريد الفضة $143.5 X10^{-5}$ غم /لتر .

أمثلة

1- احسب ذوبانية يودات الباريوم $Ba(IO_3)_2$ في لتر من الماء اذا علمت ان حاصل اذابتها $1.57 X 10^{-9}$`

الحل

M=1 , n=2

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

$Ba(IO_3)_2 \longrightarrow Ba^{+2} + 2IO_3^-$

س مول س مول 2س مول

حيث س= الذوبانية

وعند التعويض

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

$4س^3 = 1.57 \times 10^{-9}$

$س^3 = 4/1.57 \times 10^{-9}$

$س = 7.3 \times 10^{-4}$ مول/لتر وبما ان الوزن الجزيئي ليودات الباريوم 487 غم /مول

$7.3 \times 10^{-4} \times 487 = 0.3555$غم/لتر = 355.5 ملغم /لتر

2- كم ملغم من يودات الباريوم تذوب في 150 مل من الماء ؟

الحل :

وزن الصيغة ليودات الباريوم = 487 غم/مول والذوبانية له من المثال السابق $7.3 \times 10^{-4}$ غم /لتر

اذن مايذوب منها في 150مل من الماء = $7.3 \times 10^{-4} \times 487 \times 150/1000$

= 0.0444غم او 44.4 ملغم

2- اذا كان حاصل اذابة كلوريد الفضة هو $1.08 \times 10^{-10}$ فكم هو حجم ماء الغسيل الذي يمكن ان يؤدي الى فقدان 0.1 ملغم من ايون الكلوريد ؟ وفقدان 0.1 ملغم من الراسب؟

الحل:

$AgCl \longrightarrow Ag^+ + Cl^-$

اي ان

$[Ag] = [Cl]$

$Ksp = [Ag^+]\ [Cl^-] = 1.08 \times 10^{-10}$

$Ksp = [Ag^+]^2 = [Cl^-]^2 \longrightarrow [Cl^-] = (10^{-10})^{1/2} = 10^{-5}$

وبما أن وزن صيغة الكلوريد 35.5 غم/مول

اذن مقدار الذائب من ايونات الكلوريد $10^3 \times 35.5 \times 10^{-5} = 0.355 mg/l$

المطلوب هو مقدار الماء اللازم لاذابة 0.1 ملغم من ايونات الكلوريد وهذا ممكن ايجاده عن طريق النسبة والتناسب كما يلي:

| وزن الكلوريد ملغم | حجم الماء |
|---|---|
| 0.355 | 1000 |
| 0.1 | س |

س= 0.1 X1000/ 0.355

= 282مل

اما كمية الماء اللازمة لاذابة 0.1 ملغم من الراسب فهي

0.1 X1000/1.435

= 69.68 مل ، حيث ان ذوبانية الراسب $10^3 \times 143.5 \times 10^{-5} =$ 1.435 ملغم