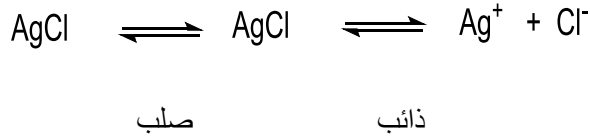


4-4 تأثير الايون المشترك - Common Ion effect :-

تبعاً لقاعدة لي شاتيليه فمن المتوقع ان تنخفض ذوبانية الرواسب في المحلول يحوي ايون مشترك مع ايونات الراسب

فمثلاً تنخفض ذوبانية كلوريد الفضة $AgCl$ في محلول يحوي على زيادة من ايونات الكلوريد او ايونات الفضة ، وذلك لان الجزء الذائب من كلوريد الفضة يكون في توازن مع الجزء الصلب من جهة ومن جهة اخرى فهو يتفكك الى ايونات الكلوريد وايونات الفضة كما يلي



ويضع هذا التفكك لحالة توازن ، فلو اضيفت زيادة من ايونات الكلوريدات فستختل حالة التوازن ولكي تعود فيجب ان ينحرف اتجاه المعادلة نحو اليسار أي باتجاه تكوين الرواسب.

فاذا كان حاصل اذابة $AgCl$ مثلاً 10^{-10} فان مقدار ما يذوب منه في لتر من الماء هو 10^{-5} مول كذلك فإن تركيز كل من ايونات الكلوريد و الفضة في هذا اللتر هو 10^{-5} مول ، فان زاد تركيز احد هذين الايونين عن هذا المقدار فهذه الزيادة ستؤدي الى نقصان تركيز الايون الاخر لكي يبقى حاصل ضرب تراكيزهم المولارية كمية ثابتة مساوية لحاصل الاذابة ، أي باتجاه نقصان ذوبانية الراسب.

مثال :-

اذا كان حاصل اذابة كلوريد الفضة 1.08×10^{-10} احسب ذوبانية الراسب في لتر من الماء ثم احسبها اذا كان المحلول يحوي زيادة من ايونات الكلوريد مقدارها 0.01 مولاري.

الحل :-

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

$$\therefore [Ag^+] = [Cl^-]$$

$$\therefore K_{SP} = [Ag^+]^2 = [Cl^-]^2 = 1.08 \times 10^{-10}$$

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

$$\sqrt{1.08 \times 10^{-10}} = 10^{-5} \text{ mol/l}$$

اما في حالة وجود زيادة من ايونات الكلوريد قدرها 0.01 مول فالذوبانية ستختلف بفعل الايون المشترك ولتكن

س

وعليه فإن $[Ag] = s$

أما $[Cl] = s + 0.01$

$$K_{SP} = [Cl] [Ag^+]$$

$$(s) (s + 0.01)$$

وبما ان s صغيرة مقارنة مع 0.01 لذا يمكن اهمالها بالنسبة لتركيز ايون كلوريد فتصبح المعادلة

$$K_{SP} = 1.08 \times 10^{-10} = (0.01)(s) \rightarrow (s) = \frac{1.08 \times 10^{-10}}{0.01} = 10^{-8} \frac{M}{l}$$

أي الذوبانية انخفضت بحدود 1000 مره

مثال :-

احسب عدد المليغرامات من يوديد الفضة AgI التي يمكن اذبتها في 100 مل من الماء المقطر ثم احسب عدد المليغرامات التي يمكن ان تذوب في 100 مل من محلول 0.1 مولاري يوديد الصوديوم ، علماً ان حاصل اذابة يوديد الفضة 1×10^{-16} وان وزن صيغته هي 234.7.

الحل:-

نفرض الذوبانية $s = [Ag^+] = [I^-]$

$$K_{SP} = [I^-][Ag^+] = (s)(s) = s^2 = 1 \times 10^{-16}$$

$s = 10^{-8}$ مول / لتر

$$\text{او ان } s = \frac{100 \times 234.77 \times 10^{-8}}{1000} = 235 \times 10^{-9} \text{ غم في 100 مل}$$

$$= 235 \times 10^{-6} \text{ ملغم في 100 مل}$$

أما في 0.1 مولاري NaI فإن $[I^-] = s + 0.1$ و $[Ag] = s$

وبما ان s صغيرة جداً مقارنة مع 0.1 لذا يمكن اهمالها بالنسبة لتركيز ايون اليوديد

$$K_{SP} = (0.1)(s) = 10^{-6} \rightarrow s = \frac{10^{-6}}{0.1} = \frac{10^{-5}}{\text{مول}} \text{ لتر}$$

$$\text{او ان } 234.77 \times 10^{-15} \times \frac{100}{1000} \times 235 \times 10^{-16} \text{ غم في 100 مل}$$

او ان س الذوبانية = $10^{-13} \times 235$ ملغم في 100 مل وهذا يعني ان الذوبانية انخفضت اكثر من مليون مرة بسبب وجود ايون اليوديد المشترك في المحلول.

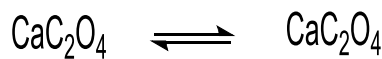
5-4 تأثير الدالة الحامضية (PH) على الذوبانية :-

تتأثر ذوبانية اغلب الرواسب في التحليل الكمي الوزني بحامضية المحلول فذوبانية الهيدروكسيدات مثلاً تنقص بزيادة تركيز الهيدروكسيد في المحلول (على فرض عند تكون معقد) ذلك بسبب فعل الايون المشترك.

وان اتمام ترسيب هيدروكسيد الفلز يتوقف على pH المحلول ، فمثلاً يبدأ يترسب هيدروكسيد المغنيسيوم في 9.6 pH= ويتم ترسيبه في 11 pH أي ان هيدروكسيد المغنيسيوم لا يترسب ترسب كاملاً اذا انخفض pH المحلول عن 11.1 فذوبانيته pH=10 فمثلاً تكون كبيرة ، كذلك يتم ترسيب هيدروكسيد الحديد في pH=3.2 وتزداد الذوبانية بزيادة الحامضية وتنخفض بزيادة ايون الهيدروكسيد .

اما رواسب و املاح الحوامض الضعيفة مثلاً الكربونات و الاوكزالاات و الفوسفات و كرومات و الفلوريدات وحتى الكبريتات فأن ذوبانيته تزداد بصورة ملحوظة عند زيادة تركيز ايون الهيدروجين في المحلول وسبب هذه الزيادة هو ان ايون الهيدروجين عند وجوده في المحلول سيتحد مع الايون السالب الناتج من تفكك الملح ، مؤدياً الى تكون حامض ضعيف التفكك الامر الذي يؤدي الى اختلال الاتزان الكيميائي الناشئ بين الجزء الصلب والجزء المتفكك بسبب اختلال توازن التفكك نفسه وهذا يتطلب زيادة في ذوبانية الجزء الصلب.

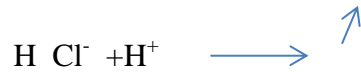
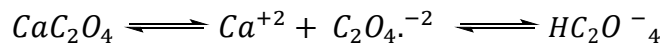
ولنأخذ اوكزالاات الكالسيوم كمثال لغرض توضيح سبب زيادة الذوبانية عند اضافة حامض مثل HCl له راسب اوكزالاات الكالسيوم له ذوبانية في الماء الخالص وهناك حالة اتزان بين الجزء الصلب والجزء الذائب من الراسب



صلب

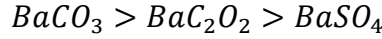
ذائب

والجزء الذائب يتفكك بدوره حسب الاتزان التالي



فعند وجود HCl في المحلول فأن ايونات الهيدروجين ستتحد مع ايونات الاوكزالاات مكونة HC_2O_4^- القليل التفكك (التفكك الثاني لحامض الاوكزاليك) الامر الذي يؤدي الى اختلال توازن النظام بالكامل وازاحة هذا الاتزان الى جهة اليمين ، وهذا يتطلب ذوبان جزء جديد من الراسب لغرض الرجوع الى حالة التوازن.

ان الزيادة النسبية للذوبانية تكون مختلفة باختلاف الاملاح عند اضافة نفس كمية الحامض (بغض النظر عن ثابت حاصل الاذابة) فالزيادة النسبية في ذوبانية كاربونات الباريوم مثلاً هي اكبر من الزيادة النسبية في ذوبانية اوكزالاات الباريوم و اقل من ذلك الزيادة النسبية في ذوبانية كبريتات الباريوم .



ان ما يقرر مقدار الزيادة في الذوبانية هو الحامض المتكون من اتحاد ايون الهيدروجين مع ايون الملح وحاصل اذابة ذلك الملح ، فمثلاً حامض الكاربونيك مثلاً اضعف من حامض الاوكزاليك ، كما ان التفكك الثاني لحامض الاوكزاليك هو اقل بكثير من التفكك الثاني لحامض الكبريتيك .

مثال:-

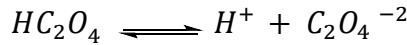
احسب ذوبانية الاملاح التالية في محلول 0.1 مولاري من حامض الهيدروكلوريك

أ- اوكزالاات الباريوم حاصل اذابته 2.3×10^{-8} وثابت التفكك الثاني لحامض الاوكزاليك هو 6.1×10^{-5} .

ب- كاربونات الباريوم حاصل اذابته 4.9×10^{-9} وثابت التفكك الثاني لحامض الكاربونيك هو 6×10^{-11} .

الحل:-

أ- BaC_2O_4 يحصل التوازن التالي عند اضافة HCl الى اوكزالاات الباريوم :-



$$K_2 = 6.1 \times 10^{-5} = \frac{[H^+][C_2O_4^{-2}]}{[HC_2O_4^-]} \quad \text{---(1)}$$

ومن معادلة حاصل الاذابة

$$K_{SP} = 2.3 \times 10^{-8} = [Ba^{+2}][C_2O_4^{-2}] \quad \text{---(2)}$$

وبقسمة معادلة رقم 2 على رقم 1 ينتج

$$\frac{K_{SP}}{K_2} = \frac{2.3 \times 10^{-8}}{6.1 \times 10^{-5}} = \frac{[Ba^{+2}][C_2O_4^{-2}][HC_2O_4^-]}{[H^+][C_2O_4^{-2}]}$$

وبما ان $[H^+] = 0.1$

$$3.77 \times 10^{-4} \times 0.1 = [Ba^{+2}][HC_2O_4^-] \quad \therefore$$

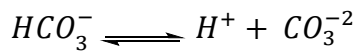
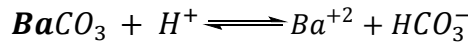
ولغرض التقريب وتسهيل الحل يمكن اعتبار $[Ba^{+2}] = [HC_2O_4^-]$

$$\frac{\text{مول}}{\text{لتر}} 10^{-3} \times 6.14 = [Ba^{+2}] \leftarrow 10^{-5} \times 3.77 = [Ba^{+2}] \therefore$$

اما ذوبانية $BaCO_3$ في الماء فقط فهي

$$10^{-4} \times 1.5 = [Ba^{+2}] = 10^{-5} \times 2.3$$

ب- كاربونات الباريوم $BaCO_3$:-



$$K_2 = 6.1 \times 10^{-11} = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} \quad \text{--- (1)}$$

$$K_{SP} = 4.9 \times 10^{-9} = [CO_3^{2-}][Ba^{+2}] \quad \text{--- (2)}$$

وبقسمة المعادلة 2 على المعادلة 1 فينتج

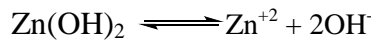
$$\frac{k_{sp}}{k_2} = \frac{4.9 \times 10^{-9}}{6.1 \times 10^{-11}} = \frac{[HCO_3^-][Ba^{+2}][CO_3^{2-}]}{[H^+][CO_3^{2-}]}$$

وبما ان $[H^+] = 0.1$ مولاري وبأتباع التقريب $[HCO_3^{2-}] = [Ba^{+2}]$

$$\frac{\text{مول}}{\text{لتر}} 2.83 = [Ba^{+2}] \leftarrow \frac{0.1 \times 10^{-9} \times 4.9}{10^{-11} \times 6.1} = [Ba^{+2}]$$

مثال :- احسب ذوبانية $Zn(OH)_2$ في محلول ثبتت حامضيته عند $pH=6$ ب- $pH=9$

الحل :-



$$K_{SP} = [Zn^{+2}][OH^-]^2$$

بما ان المصدر الوحيد لأيونات الخارصين هو هيدروكسيد الخارصين لذا فإن ذوبانية $Zn(OH)_2$ هي S

أ- في $pH=6$ يكون تركيز ايون الهيدروجين في المحلول مساوياً الى 10^{-6} وبالتالي فان تركيز ايونات

الهيدروكسيد تساوي 10^{-8} وبالتعويض في المعادلة حاصل الاذابة

$$K_{SP} = 2 \times 10^{-17} = [Zn^{+2}][OH^-]^2$$

$$2 \times 10^{-17} = S(10^{-8})^2 \rightarrow S = 0.2 \text{ مولاري}$$

وهي ذوبانية عالية جداً

ب- اما في pH=9 فإن تركيز ايونات الهيدروجين = 10^{-9}

الهيدروكسيد = 10^{-5} وبالتعويض

$$2 \times 10^{-17} = S(10^{-5})^2 \rightarrow S = 2 \times 10^{-7}$$