

الفصل V : توازنات الذوبانية و الترسيب

الأستاذة : العيد نسيمة

I- مقدمة : بالنسبة للعديد من المواد الصلبة المذابة في حجم معين من المذيب ، مثل الماء ، هناك حد للذوبان عند درجة حرارة معينة لا يمكن تجاوزه. حيث يصل المحلول إلى أقصى درجة من الذوبان و يسمى حينئذ بالمحلول مشبع. و بالتالي يتكون النظام الناتج من طورين في حالة توازن:

- طور مائي يحتوي على المادة المذابة (أيونات مذابة)
- طور صلب (تشكل المادة غير المذابة راسباً)

II- الذوبانية و جداء الذوبانية

II-1- تعريف

تُعرف **الذوبانية المولارية** و التي يشار إليها بالحرف "S" لمادة صلبة أيونية على أنها الكمية القصوى من هذه المادة الصلبة التي يمكن إذابتها في لتر من المحلول. يتم التعبير عنه بوحدة mol.L^{-1}
جداء الذوبانية (أو ثابت الذوبان) "Ks" لمادة صلبة أيونية يتعلق بثابت التوازن لتفاعل انحلال هذه المادة الصلبة. ليكن ، في الحالة العامة ، تفاعل الذوبان التالي:



ثابت التوازن لهذا التفاعل هو :

$$K_{eq} = \frac{[\text{M}^{n+}]^q \cdot [\text{X}^{q-}]^n}{[\text{M}_q\text{X}_n]}$$

بما ان تركيز المادة الصلبة ثابت و مستقل بشكل أساسي عن درجة الحرارة والضغط ، يمكننا أن نكتب:

$$K_{eq} \cdot [\text{M}_q\text{X}_n]_{(s)} = [\text{M}^{n+}]^q \cdot [\text{X}^{q-}]^n = \text{constante}$$

يسمى هذا الثابت بجداء الذوبانية. و يرمز له بالرمز **Ks** و بالتالي. تكتب التراكيز المولية للأيونات كالتالي :

$$[M^{n+}] = q.S \quad [X^{q-}] = n.S$$

$$K_s = (q.S)^q . (n.S)^n$$

و يكتب جداء الذوبانية كالتالي :

وبالتالي فإن عبارة K_s تجعل من الممكن حساب الذوبانية S . وهي تساوي مولارية الجزء المذاب من الجسم النقي. نحصل على :

$$S^{n+q} = \frac{K_s}{q^q . n^n}$$

ملاحظة :

- K_s هو ثابت بدون وحدة عند درجة حرارة معينة بتغير قيمته في حال تغير درجة الحرارة.
- بما أن تراكيز الأيونات تكون قيمها صغير 10^{-x} ، فإنه يستحسن استخدام $pK_s = -\log K_s$.

مثال 1:

مع العلم أن جداء الذوبانية لـ Ag_2CrO_4 يساوي $2.6 \cdot 10^{-12}$ عند 25 درجة مئوية ، احسب الذوبانية "S" ب mol/L

الحل:

- الإجراءات الواجب اتباعها:

(أ) كتابة معادلة التفاعل عند التوازن والتعبير عن K_s :



(ب) التعبير عن K_s بدلالة للذوبانية "S":

	$Ag_2CrO_4(s)$	\Leftrightarrow	$2Ag^+$	$+ CrO_4^{2-}$
t=0	X		0	0
t _{équilibre}	x-S		2S	S

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

(ج) حساب قيمة "S":

$$S = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = \sqrt[3]{\frac{2.6 \cdot 10^{-12}}{4}} = 8.66 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \quad 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

مثال 2:

ذوبانية AgCl هي $1.815 \cdot 10^{-4} \text{ g/100 mL}$ عند 25 درجة مئوية. احسب جداء الذوبانية "Ks" للمحلول.

الحل:

- الخطوات المتبعة هي:

(أ) كتابة معادلة التوازن:



(ب) القيام بتحويل وحدات الذوبان إلى mol.L^{-1} ، حيث انها وحدة التركيز المستخدمة اصطلاحا في التعبير عن الذوبانية.

$$S = 1.815 \cdot 10^{-4} \text{ g/100 mL} = 1.815 \cdot 10^{-3} \text{ g/L} ; \quad M(\text{AgCl}) = 143,5 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$\rightarrow S = 1.26 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}.$$

(ج) كتابة عبارة Ks لمعادلة التوازن :

$$Ks = [\text{Ag}^+_{(aq)}] \cdot [\text{Cl}^-_{(aq)}]$$

حساب قيمة Ks:



t=0	x	0	0
t _{équilibre}	x-S	S	S

$$S = [\text{Ag}^+_{(aq)}] = [\text{Cl}^-_{(aq)}]$$

$$\rightarrow Ks = [\text{Ag}^+_{(aq)}] \cdot [\text{Cl}^-_{(aq)}] = S \cdot S = S^2 = (1.26 \cdot 10^{-5})^2 = 1.59 \cdot 10^{-10}$$

III- ترسب أو عدم ترسب مركب أيوني ضعيف الذوبان

فلنعتبر محلول بتركيز Ci من أيونات المعادن M^{n+} ، و نضيف تدريجيا أنيون X^{q-} . في هذه الحالة ، يمكن التمييز بين حالتين:

- المحلول يبقى واضحا. يعني ذلك انه لا يوجد راسب - المحلول غير مشبع؛ لذا فإن في حالة عدم الترسيب يتحقق الشرط :

$$[\text{M}^{n+}]^q \cdot [\text{X}^{q-}]^n < Ks$$

- المحلول مشبع ؛ هناك تشكل لراسب. لذا فإنه في حالة تشكل راسب يتحقق الشرط :

$$[\text{M}^{n+}]^q \cdot [\text{X}^{q-}]^n > Ks \quad -$$

يجدر الإشارة أنه في هاتين الحالتين يعبر عن الجداء $[\text{M}^{n+}]^q \cdot [\text{X}^{q-}]^n$ بمصطلح الجداء الأيوني و يرمز له ب "Pi":
جداء التراكيز المولية للأيونات في محلول مركب قليل الذوبان.

- نستنتج أن :

- اذا كان $Pi < Ks$: لا يوجد ترسيب
- اذا كان $Pi > Ks$: يوجد ترسيب
- اذا كان $Pi = Ks$: حدود الذوبانية و بداية ظهور الترسيب.

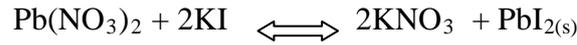
مثال :

نمزج في بيشر 20 مل من محلول 0.1 مول/ل من نترات الرصاص ($Pb(NO_3)_2$) مع 20 مل من محلول 0.1 مول/ل من يوديد البوتاسيوم (KI). هل ستحصل على راسب PbI_2 مع عند 25 درجة.

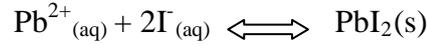
$$Ks = 1,4 \cdot 10^{-9}$$

لنعلم إذا كان هناك تشكل لراسب يجب :

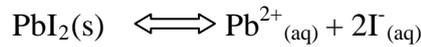
- كتابة المعادلة العامة للتفاعل :



- كتابة المعادلة الأيونية لتشكيل الراسب :



- التفاعل العكسي للتفاعل الاخير هو تفاعل تفكك PbI_2 :



$$Ks = [Pb^{2+}] \cdot [I^{-}]^2 = 1,4 \cdot 10^{-9} \text{ à } 25^{\circ}C$$

- حساب تراكيز الأيونات Pb^{2+} و I^{-} في الخليط :

$$[Pb^{2+}] = [Pb(NO_3)_2] = n/Vt = 0,1 \cdot 2 \cdot 10^{-2} / (2 \cdot 10^{-2} + 2 \cdot 10^{-2}) = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[I^{-}] = [KI] = n/Vt = 0,1 \cdot 2 \cdot 10^{-2} / (2 \cdot 10^{-2} + 2 \cdot 10^{-2}) = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$$

- حساب جداء الذوبانية Pi و مقارنته بثابت الذوبانية Ks :

$$Pi = [Pb^{2+}] \cdot [I^{-}]^2 = (0,05)^2 = 1,25 \cdot 10^{-4}$$

$$Pi > Ks$$

و بالتالي يوجد ترسيب-

IV- العوامل المؤثرة في الذوبانية

IV-1- عامل pH المحلول.

ان ذوبانية بعض العناصر الكيميائية تتأثر بال pH . يحصل هذا اذا كان أحد الأيونات المحررة من طرف الجسم الصلب أثناء الانحلال يتفاعل مع ايونات H^+ أو OH^- .

في الحالة العامة دراسة تأثير pH على جسم صلب أيوني تتحقق باتباع المراحل التالية

1/ كتابة معادلة التفاعل للذوبانية

2/ تحديد الأيون المترسب عند الاتزان البروتوني أو OH^-

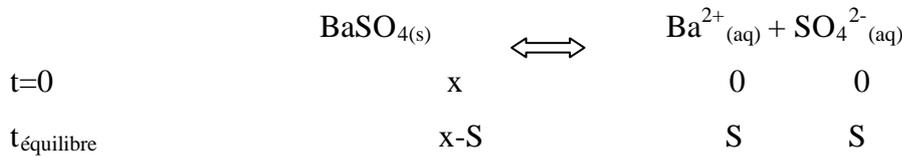
3/ التطبيق النوعي لمبدأ لوشاتليي

مثال :

كيف تتغير ذوبانية سلفات الباريوم ($BaSO_4$) في محلول حمض الكلوريك .HCl.

$$K_s (BaSO_4) = 10^{-10}$$

1/ كتابة معادلة الذوبانية :



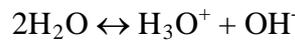
$$K_s = [Ba^{2+}].[SO_4^{2-}] = S^2 \rightarrow S = 10^{-5}M$$

2/ $BaSO_4$ في HCl : تحديد الأيون المترسب عند التوازن البروتوني.

أهم العناصر الكيميائية المتواجدة في المحلول عند الاتزان هي H_3O^+ ; SO_4^{2-} ; Ba^{2+} و Cl^- و هذا لوجود التفاعل :



و كذا معادلة تفكك الماء :



و منه يتفاعل الأساس SO_4^{2-} مع H_3O^+ المتوفر بزيادة في المحلول و هو تفاعل إضافي



3/ تطبيق مبدأ لوشاتوليبي ان استهلاك أيونات SO_4^{2-} في التفاعل الاضافي سيسبب اضطرابا في توازن تفاعل الذوبانية .
 فينزاح اتزان تفاعل الذوبانية في اتجاه انتاج ايونات SO_4^{2-} لتعويض النقص فيها. أي في اتجاه ذوبان BaSO_4 . و منه نستنتج أن الذوبانية تزداد في الوسط الحامضي.

2-IV- عامل تواجد أيون مشترك.

في بعض الحالات يتوجب علينا حساب الذوبانية لمحلول يحتوي مسبقا أحد الأيونات المكونة للجسم الصلب. حيث يؤدي ذلك الى نقصان الذوبانية.

مثال 1:

لدينا التفاعل التالي :



لهذا المحلول نضيف أيونات K^+ على شكل KCl أو أيونات $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ على شكل $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

حسب مبدأ لوشاتوليبي سينزاح التوازن في الاتجاه 2 لان النظام يتغير في الاتجاه الذي يستهلك الأيون K^+ (أو $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$).
 أي في اتجاه تشكل الراسب $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7(\text{s})$ مما سينقص من الذوبانية .

مثال 2 :

لدينا محلول مشبع من $\text{CaSO}_4(\text{s})$ في الماء النقي ($\text{pKs} = 4,6$)



$$S = [\text{Ca}^{2+}(\text{aq})] = [\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})]$$

$$K_s = [\text{Ca}^{2+}(\text{aq})] \cdot [\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})] \rightarrow S = \sqrt{K_s} = (2,5 \cdot 10^{-5})^{1/2} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

نضيف الى هذا المحلول 0,2 M من Na_2SO_4 . في هذه الحالة يمكننا اهمال أيونات SO_4^{2-} الناتجة عن ذوبان $\text{CaSO}_4(\text{s})$ في الماء و افتراض أن :

$$[\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})] = 0,2 \text{ M}$$

الذوبانية الجديدة لسولفات الكالسيوم تصبح اذا

$$S = [\text{Ca}^{2+}(\text{aq})] = K_s / [\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})] = 2,5 \cdot 10^{-5} / 0,2 = 1,25 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$1,25 \cdot 10^{-4}$ هذا يعني أن الذوبانية لا يمكن أن تتجاوز

أي انها اقل من الذوبانية المتحصل عليها في الماء النقي. و بالتالي فقد انزاح الاتزان في اتجاه تشكل الراسب.