

# 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  $\text{mol.L}^{-1}$   
**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 :

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

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

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

يسمى هذا الثابت بجداء الذوبانية. و يرمز له بالرمز **Ks** و بالتالي. تكتب التراكيز المولية لأيونات 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 <sub>équilibre</sub>	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  $\text{mol.L}^{-1}$  ، 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 <sub>équilibre</sub>	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.

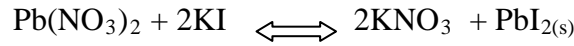
**مثال :**

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.

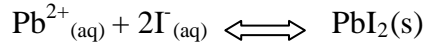
$$Ks = 1,4 \cdot 10^{-9}$$

لنعلم إذا كان هناك تشكل لراسب يجب :

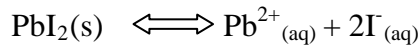
- كتابة المعادلة العامة للتفاعل :



- 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  $OH^-$

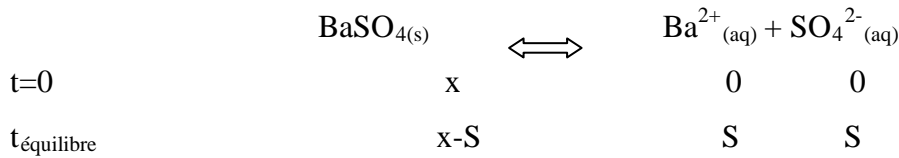
3/ التطبيق النوعي لمبدأ لوشاتليي

### مثال :

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

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

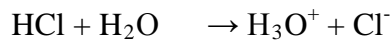
1/ كتابة معادلة الذوبانية :



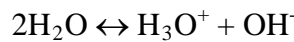
$$K_s = [Ba^{2+}].[SO_4^{2-}] = S^2 \rightarrow S = 10^{-5}M$$

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

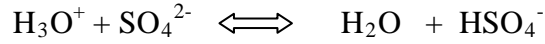
أهم العناصر الكيميائية المتواجدة في المحلول عند الاتزان هي  $H_3O^+$  ;  $SO_4^{2-}$  ;  $Ba^{2+}$  و  $Cl^-$  و هذا لوجود التفاعل :



و كذا معادلة تفكك الماء :



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



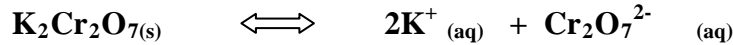
3/ تطبيق مبدأ لوشاتوليبي ان استهلاك أيونات  $\text{SO}_4^{2-}$  في التفاعل الاضافي سيسبب اضطرابا في توازن تفاعل الذوبانية .  
 فينزاح اتزان تفاعل الذوبانية في اتجاه انتاج ايونات  $\text{SO}_4^{2-}$  لتعويض النقص فيها. أي في اتجاه ذوبان  $\text{BaSO}_4$ . و منه نستنتج أن الذوبانية تزداد في الوسط الحامضي.

#### 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 :

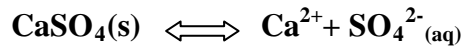


لهذا المحلول نضيف أيونات  $\text{K}^+$  على شكل  $\text{KCl}$  أو أيونات  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  على شكل  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

حسب مبدأ لوشاتوليبي سينزاح التوازن في الاتجاه 2 لان النظام يتغير في الاتجاه الذي يستهلك الأيون  $\text{K}^+$  (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 ( $\text{pKs} = 4,6$ )



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

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

نضيف الى هذا المحلول 0,2 M من  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . في هذه الحالة يمكننا اهمال أيونات  $\text{SO}_4^{2-}$  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

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

$1,25 \cdot 10^{-4}$  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.