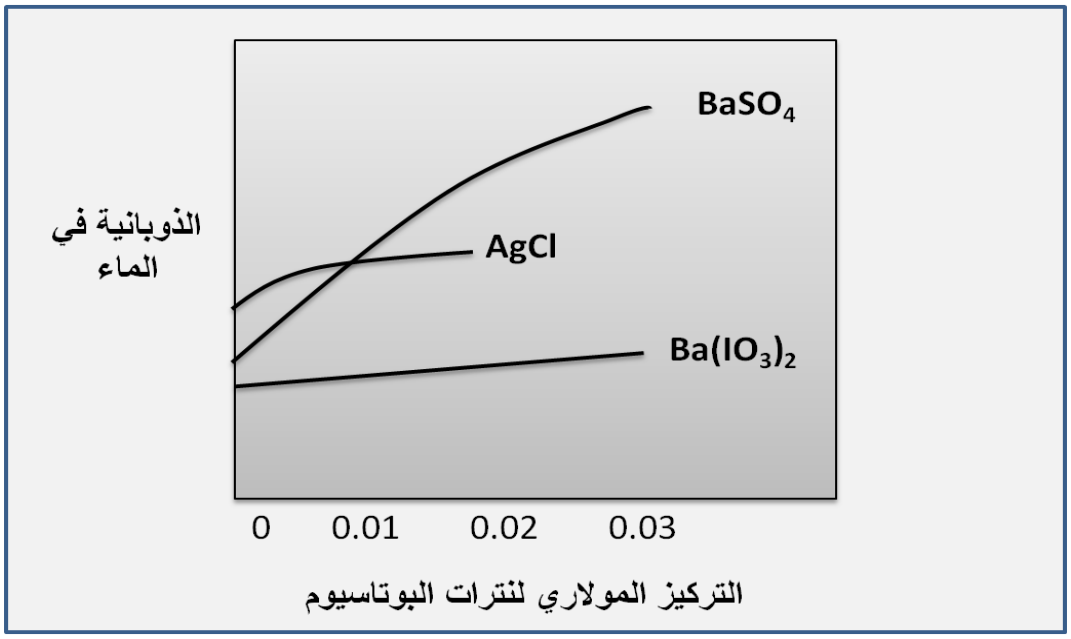
6- تأثير الملح الغريب Salt Effect:

ويقصد به تأثير الالكتروليت الذي لا علاقة لأيوناته بايونات الراسب او الملح شحيح الذوبان. حيث وجد ان ذوبانية الرواسب تزداد بصورة عامة في المحاليل الالكتروليتية (تحوي ايونات غريبة عما في الماء النقي).

والشكل التالي يوضح تاثير ملح نترات البوتاسيوم على ذوبانية كبريتات الباريوم وكلوريد الفضة وايودات الباريوم. حيث نلاحظ ان ذوبانية كبريتات الباريوم تزداد الى الضعف عند زيادة تركيز نترات البوتاسيوم من الصفر الى 0.02 مولاري. بينما يكون التاثير اقل فيما يخص راسب يودات الباريوم وراسب كلوريد الفضة حيث الزيادة في ذوبانية الراسب حوالي 1.25 مرة بالنسبة ليودات الباريوم، و 1.2 مرة بالنسبة لذوبانية كلوريد الفضة.



يظهر تاثير الملح الغريب او الاليكتروليت الغريب على الذوبانية بزيادة جذب ايونات المذاب من قبل ايونات الاليكتروليت المذاب في المحلول. وهذا الجذب يؤدي الى ازاحة او انحراف التوازن الكيميائي نحو تكوين الايونات أي زيادة التاين أي زيادة الذوبانية، والحقيقة ان هذا التاثير لايقتصر على ذوبانية الرواسب فقط وانما يمتد على انواع اخرى من التوازنات فقد وجد ان ثابت تفكك حامض الخليك يختلف في محلول كلوريد الصوديوم عنه في الماء النقي. حيث يزداد ثابت تفكك حامض الخليك الى الضعف بزيادة تركيز كلوريد الصوديوم من الصفر الى 0.01 مولاري. ومن هنا يجب التنبيه ثانية الى ان قانون التوازن الكيميائي صالح للتطبيق

ويعطي نتائج دقيقة في المحاليل المخففة وعند عدم وجود الكتروليت متاين بتركيز ذي اهمية تذكر.

تعتمد قوة تاثير ايونات الاليكتروليت على شحنات الايونات المساهمة في المحلول. حيث يزداد هذا التاثير بزيادة الشحنات التي تحملها الايونات. كما ان تاثير هذه الايونات يعتمد على تركيزها في المحلول. وتتمثل شحنات الايونات وتراكيزها بالقوة الايونية التي يعبرعنها بالقانون التالي:

$$I = 0.5 \sum C_i Z_i^2$$

حيث Ci = تركيز كل ايون في المحلول. Zi= شحنة كل ايون. I = القوة الايونية .

كما يحسب معامل الفعالية من علاقة ديباي – هيكل التالية

$$Log\ f = \frac{-0.5\ Zi^2\ \sqrt[2]{I}}{1 + \sqrt[2]{I}}$$

مثال / احسب ذوبانية يودات الباريوم $Ba(IO_3)_2$ في محلول يحوي (0.033 مولاري) من $MgCl_2$ آخذا بنظر الاعتبار حسابات الفعاليات وقارن النتيجة اذا استعمل التركيز بدل الفعاليات. علما ان ثابت حاصل الذوبان ليودات الباريوم يساوي 1.57×10^{-9}؟

الحل/

1- عند اخذ الفعاليات بنظر الاعتبار

$a = f \times c$

a = الفعالية ، c = التركيز ، f = معامل الفعالية

$$Ksp_{Ba(IO3)2} = [Ba^{2+}].\ f_{Ba2+} \times [IO_3^-]^2 .\ (f_{IO3-})^2$$

لذا يجب حساب معمل الفعالية لكل من Ba^{2+} و IO_3^- ويتم كما يلي:

$$MgCl_2 \longrightarrow Mg^{2+} + 2Cl^-$$

0.033 M 0.033 M 2×0.033 M

$I = 0.5 \sum C_i Z_i^2 \Longrightarrow I = 0.5[(0.003\times 2^2) + (2\times 0.033\times(-1)^2)] = 0.099 = 0.1$

ان معاملات الفعالية لكل من Ba^{2+} و IO_3^- المقابلة لهذه القوة الايونية والتي تحسب من الجداول فهي:

$f_{Ba2+} = 0.33$, $f_{IO3-} = 0.78$

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

X X 2X

$Ksp_{Ba(IO3)2} = [Ba^{2+}].\, f_{Ba2+} \times [IO_3^-]^2 .\, (f_{IO3-})^2$

$1.57\times10^{-9} = (X) .\, 0.33 \times (2X)^2 .\, (0.78)^2$

$1.57\times10^{-9} = 4X^3 \times 0.2 \Longrightarrow 4X^3 = 7.85 \times 10^{-9} \Longrightarrow X^3 = 1.955 \times 10^{-9}$

$X = 1.2\times 10^{-3}$ mol/l

2- عند عدم اخذ الفعالية بنظر الاعتبار

$Ksp_{Ba(IO3)2} = [Ba^{2+}]\ [IO_3^-]^2$

$1.57\times10^{-9} = (X) .\, (2X)^2 \Longrightarrow 4X^3 = 1.57\times10^{-9} \Longrightarrow X^3 = 0.3925\times10^{-9}$

$X = 7.322 \times 10^{-4}$ mol/l

فذوبانية الملح ازدادت عند اخذ الفعالية بنظر الاعتبار بمقدار:

$$\frac{1.2\times 10^{-3}}{7.322 \times 10^{-}} = 1.7 \text{ مرة}$$

س واجب / رسبت كبريتات الباريوم من محلول يحتوي على 0.012 M NaCl و $BaCl_2$ 0.002 M فما هو تركيز ايون الكبريتات اللازم لتشبع المحلول بمادة كبريتات الباريوم، علما ان ثابت حاصل الذوبان لكبريتات الباريوم = 10^{-10} ؟

س واجب / احسب ذوبانية ايودات الباريوم في محلول يحوي 0.02 M من يودات االبوتاسيوم. وقارنها بالذوبانية بدون يودات البوتاسيوم؟

القوة الآيونية (I)	معاملات الفعالية			
	ايونات احادية التكافؤ	ايونات ثنائية التكافؤ	ايونات ثلاثية التكافؤ	ايونات رباعية التكافؤ
0.001	0.96	0.86	0.73	0.56
0.005	0.92	0.72	0.51	0.30
0.010	0.90	0.36	0.39	0.19
0.050	0.81	0.44	0.15	0.04
0.100	0.78	0.33	0.08	0.01

7- تأثير الدالة الحامضية (pH) على قابلية ذوبان الرواسب:

ان عملية ترسيب الراسب تحصل بعد تنظيم الpH المناسب لترسيبه فهناك رواسب تقع في وسط حامضي قوي واخرى في وسط حامضي معتدل واخرى في وسط متعادل واخرى في وسط قاعدي معتدل واخرى في وسط قاعدي قوي وهكذا لابد من دراسة الدالة الحامضية المناسبة لترسيب الراسب تحت الاختبار. فذوبانية الهيدروكسيدات تقل بزيادة تركيز الهيدروكسيد في المحلول (اذا لم يتكون الأيون المعقد). وذلك بسبب تاثير الايون المشترك. فمثلا يبدا ترسيب هيدروكسيد المغنيسيوم في pH = 9 ولا يتم ترسيبه الا في pH= 11 .

اما رواسب املاح الحوامض الضعيفة مثل الكاربونات والاوكزالات والفوسفات و الكرومات والفلوريدات وحتى الكبريتات فتزداد ذوبانيتها بزيادة تركيز ايونات الهيدروجين في المحلول. ويعزى ذلك الى ارتباط ايون الهيدروجين مع الايون السالب الناتج من تاين الملح مؤديا الى تكوين حامض ضعيف التاين فيختل التوازن الكيميائي بين الجزء الصلب والجزء المتاين مؤديا الى اذابة كمية جديدة من المادة الصلبة لتعويض الايونات السالبة التي ارتبطت بايون الهيدروجين عندئذ نحصل على زيادة في ذوبانية الراسب.

مثال ذلك ذوبانية اوكزالات الكالسيوم في حامض الهيدروكلوريك:

$$CaC_2O_4 \rightleftharpoons Ca^{2+} + C_2O_4^{=}$$

$$HCl \longrightarrow Cl^- + H^+$$