$C_2O_4^{=} + H^+ \longrightarrow HC_2O_4^-$ قليل التاين

وتختلف الزيادة في الذوبانية باختلاف الرواسب عند اضافة نفس الكمية من الحامض.

$BaSO_4$ ذوبانية < BaC_2O_4 ذوبانية < $Ba\ CO_3$ ذوبانية

ان سبب هذا الترتيب يعود الى ثابت التاين للحامض الضعيف المتكون حيث كلما كان ثابت التاين للحمض قليل (حامض ضعيف التاين)كلما زادت الذوبانية.

مثال/ احسب ذوبانية $Zn(OH)_2$ في محلول ذي دالة حامضية:

1- pH =6 2- pH=9

الحل/

1- في الماء المقطر

$$Zn(OH)_2 \longrightarrow Zn^{2+} + 2\ OH$$

X X 2X

$$Ksp_{Zn(OH)2} = (X) . (2X)^2 \Rightarrow 4X^3 = 2 \times 10^{-17} \Rightarrow X = 1.7\times10^{-6}\ M$$

2- pH =6

$$pH + pOH = 14 \Rightarrow pOH = 14-6 = 8 \Rightarrow [OH] = 10^{-8}$$

$$2 \times10^{-17} = (X) . (2X + 10^{-8})^2 \Rightarrow X = 0.2\ M$$

3- pH=9

$$pH + pOH = 14 \Rightarrow pOH = 14-9 = 5 \Rightarrow [OH] = 10^{-5}$$

$$2 \times10^{-17} = (X) . (2X + 10^{-5})^2 \Rightarrow X = 2 \times10^{-7}\ M$$

حيث نلاحظ زيادة الذوبانية في الوسط الحامضي مقرنتا مع الذوبانية في الماء المقطر، كما نلاحظ ان الذوبانية اقل في الوسط القاعدي.

❖ تاثير الدالة الحامضية على ترسيب الكبريتيدات:

سنتطرق على ترسيب كبريتيدات ايونات الفلزات ثنائية التكافؤ من محلول مشبع بكبريتيد الهيدروجين تركيزه $[H_2S] = 0.1\ M$.

وغالبا ما تكون تراكيز ايونات الفلزات المراد ترسيبها 10^{-2} مولاري علما بان ترسيب ايون الفلز يكون تاما اذا كان المتبقي من تركيز ايون الفلز في المحلول لا يزيد عن المدى(10^{-5} – 10^{-6}) مولاري.

$$H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^-$$

$$HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^=$$

$$K_1 = \frac{[H^+]\ [HS^-]}{H_2S} = 1\times10^{-7} \quad .....(1)$$

$$K_2 = \frac{[H^+]\ [S^=]}{[HS^-]} = 1\times10^{-14} \quad .....(2)$$

وبظرب المعادلة (1) x المعادلة (2)

$$K_1 . K_2 = \frac{[H^+]\ \cancel{[HS^-]}}{H_2S} \times \frac{[H^+]\ [S^=]}{\cancel{[HS^-]}} = 1\times10^{-21}$$

$$\frac{[H^+]^2\ [S^=]}{0.1} = 1\times10^{-21}$$

$$[S^=] = \frac{1\times10^{-22}}{[H^+]^2} \quad .....(3)$$

يتبين من المعادلة (3) ان تركيز ايون الكبريتيد يتناسب عكسيا مع مربع تركيز ايونات الهيدروجين في المحلول.

ولنأخذ كبريتيد الفلز ثنائي التكافؤ MS فان ثابت حاصل ذوبانه:

$$Ksp = [M^{2+}]\ [S^=] \quad .....(4)$$

وبتعويض عن $[S^=]$ من معادلة (3) في معادلة (4) نحصل على:

$$Ksp = [M^{2+}]\ \frac{1\times10^{-22}}{[H^+]^2}$$

$$\frac{Ksp}{[M^{2+}]} = \frac{1\times10^{-22}}{[H^{+}]^{2}}$$

$$[H^{+}]^{2} = \frac{[M^{2+}] \times10^{-22}}{Ksp}$$

وباخذ لوغارتم الطرفين نحصا على:

$$2 \log[H^{+}] = -22 \log 10 + \log [M^{2+}] - \log Ksp$$

وبظرب طرفي المعادلة (1-) وتحويل لوغارتم التركيز الى الدوال المقابلة لها نحصل على:

$$2\ pH = 22 - \log [M^{2+}] + \log Ksp$$

ولما كان تركيز ايون الفلز المتبقي في المحلول لا يزيد عن 10^{-5} مولاري :

$$pH = \frac{22 - \log 10^{-5} + \log Ksp}{2} = \frac{22 +5 + \log Ksp}{2}$$

$$pH = \frac{27 + \log Ksp}{2}$$

وتعتبر قيمة الpH المستخرجة من المعادلة الاخيرة هي الحد الادنى للدالة الحامضية فاذا تم ترسيب ايون الفلز في pH =1 فانه يمكن ترسيبه في pH= 2 او 3 .....الخ . اما اذا كانت قيمة الpH سالبة فان ايون الفلز يمكن ان يترسب في اية دالة حامضية.

مثال / في أي دالة حامضية يمكن لMnS ان يترسب ترسبا تاما. علما ان ثابت حاصل الذوبان ل MnS = 1.4×10^{-15} ؟

$$pH = \frac{27 + \log Ksp}{2} \Longrightarrow pH = \frac{27 + \log 1.4 \times 10^{-15}}{2}$$

$$pH = 6$$

س واجب / كم يتبقى من ايونات Mn^{2+} في المحلول عند ترسيب ال MnS في pH= 8 ؟