فصل الايونات بطريقة السيطرة على pH المحلول

pH المحلول وعمليات الفصل بالترسيب

وضعت بعض القواعد لايضاح العلاقة بين pH المحلول وعملية الترسيب ومعرفة في اي pH يبدا ترسيب الكبريتيدات او الهيدروكسيدات او الكرومات وفي اي pH يتم ترسيبه وكمايلي :

اولاً - ترسيب الكبريتيدات

ترسب فلزات الايونات الثنائية التكافؤ على شكل MS من محلول مشبع بكبريتيد الهدروجين H_2S ويستخدم H_2S هنا ككاشف ترسيب ويعتبر H_2S حامض ضعيف جدا . وان تركيزه سيكون مقاربا الى قابلية ذوبانه بالماء وعليه يمكن اعتبار تركيز H_2S في المحلول اثناء اي عملية ترسيب من الناحية العملية قد يبلغ 0.1M والمطلوب معرفة في اي pH يترسب هذا الفلز او غيره على شكل كبريتيد . ومن معادلة ثابت حاصل الاذابة نجد ان:

$$Ksp = [M^{+2}]\,[S^{-2}]$$

$$[S^{-2}] = \frac{Ksp}{[M^{+2}]} \;\ldots\ldots\ldots\ldots(1)$$

وتتمثل التوازنات التي توجد في محلول مشبع بكبريتيد الهيدروجين بمايلي:

$$H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^- \;\ldots\ldots\ldots\ldots(2)$$

$$HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{-2} \;\ldots\ldots\ldots\ldots(3)$$

$$K_1 = \frac{[H^+]\,[HS^-]}{[H_2S]} = 1 \times 10^{-7} \;\ldots\ldots\ldots\ldots(4)$$

$$K_2 = \frac{[H^+]\,[S^{-2}]}{[HS^-]} = 1 \times 10^{-14} \;\ldots\ldots\ldots\ldots(5)$$

وعند دمج هاتين المعادلتين (4) و (5) نحصل على مايلي :

$$K_1 K_2 = \frac{[H^+]^2\,[S^{-2}]}{[0.1]} = 1 \times 10^{-21}$$

$$[S^{-2}] = \frac{10^{-22}}{[H^+]^2} \;\ldots\ldots\ldots\ldots(6)$$

وبتعويض المعادلة (6) في معادلة (1) ينتج :

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

$$[H^+]^2 = \frac{10^{-22}\,[M^{+2}]}{Ksp} \;\ldots\ldots\ldots\ldots(7)$$

وباخذ اللوغارتيم السالب لطرفي المعادلة واعادة ترتيبها :

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

ومنها

$$pH = \frac{Log\,Ksp + 22 - Log\,[M^{+2}]}{2} \;\ldots\ldots\ldots\ldots(8)$$

ويعتبر تركيز ايون الفلز المطلوب ترسيبه بحدود 10^{-2} مول / لتر والمتبقي من تركيز الفلز بعد عملية الترسيب الكمي هو بحدود 10^{-5} مول/لتر. اذن يمكن التعويض عن طرفي المعادلة (8) بتركيز الفلز $-Log\,[10^{-5}]$

وباخذ اللوغارتيم السالب لهذا الطرف وهو يساوي (-5) لذا يمكن اعادة كتابة المعادلة (8) عى النحو التالي :

$$pH = \frac{Log\,Ksp + 27}{2} \;\ldots\ldots\ldots\ldots(9)$$

ومن الحسابات المتعلقة بـ Ksp لكبريتيدات الفلزات (جدول ثابت حاصل الاذابة) نستطيع ان نعرف اذا كانت بعض الكبريتيدات تترسب ام لا وفي اي pH وان قيمة pH هنا تمثل الحد الادنى فاذا اتضح ان ايون الفلز يتم ترسيبه عند pH=1 مثلا فانه سيترسب ايضا في pH = 1, 2 , 3 ,...etc. اما إذا كانت قيمة pH سالبة فهذا يعني ان الفلز سيترسب في اي pH كان. اضافة الى ذلك نستطيع ان نحسب تراكيز ايونات الفلزات المتبقية في المحلول بواسطة المعادلة (8) وكمايلي.

مثال : احسب ذوبانية ($Ksp = 8.5 \times 10^{-45}$) CuS في 1- الماء , 2- محلول فيه تركيز ايونات الهيدوجين يساوي 10^{-1} , 3- محلول فيه تركيز ايونات الهيدوجين يساوي 10^{-4}.

الحل //

$$CuS \rightleftharpoons Cu^{+2} + S^{-2}$$

1) $Ksp = [Cu^{+2}]\ [S^{-2}] = 8.5 \times 10^{-45}$

$X^2 = 8.5 \times 10^{-45} \Longrightarrow X = 9.219 \times 10^{-23}$ Mol/L

2) $pH = 1 = \frac{Log\ Ksp + 22 - Log\ [M^{+2}]}{2}$

$1 \times 2 = -45 + 22 - Log\ [Cu^{+2}]$

$-Log\ [Cu^{+2}] = 25 \Longrightarrow [Cu^{+2}] = 10^{-25}$

$Ksp = [Cu^{+2}]\ [S^{-2}] = 8.5 \times 10^{-45} \Longrightarrow$

$8.5 \times 10^{-45} = 10^{-25}\ X \Longrightarrow X = \frac{8.5 \times 10^{-45}}{10^{-25}}$

$\Longrightarrow X = 8.5 \times 10^{-20}$ Mol/L

3) $2 \times 4 = -45 + 22 - Log\ [Cu^{+2}]$

$-Log\ [Cu^{+2}] = 31 \Longrightarrow [Cu^{+2}] = 10^{-31}$

$Ksp = [Cu^{+2}]\ [S^{-2}] = 8.5 \times 10^{-45} \Longrightarrow$

$8.5 \times 10^{-45} = 10^{-31}\ X \Longrightarrow X = \frac{8.5 \times 10^{-45}}{10^{-31}}$

$\Longrightarrow X = 8.5 \times 10^{-14}$ Mol/L

في pH يساوي 5 فمافوق تترسب كبريتيدات الفلزات التي لها Ksp اكبر او يساوي 10^{-26} .

امثلة واجب 1 : احسب ذوبانية ($Ksp = 1 \times 10^{-28}$) CdS في 1- الماء , 2- محلول فيه تركيز ايونات الهيدوجين يساوي 10^{-4}.

2 : احسب ذوبانية ($Ksp = 1.9 \times 10^{-15}$) MnS في 1- الماء , 2- محلول فيه تركيز ايونات الهيدوجين يساوي 10^{-8}.

ثانياً - ترسيب الهيدروكسيدات

ان ترسيب هيدروكسيدات الفلزات يعتمد على الاختلاف في ثابت حاصل الاذابة لهذه الهيدروكسيدات وعلى تركيز ايونات OH^- في المحلول ولما كان:

$$pH + pOH = pKw$$

فان الترسيب يعتمد على تركيز ايونات الهيدروجين في المحلول. وبذلك يمكن ايجاد الدالة الحامضية التي يتم فيها ترسيب هيدروكسيدات الفلز ترسيبا انتقائيا كما هو الحال في ترسيب الكبريتيدات. لغرض ترسيب ايون الفلز الثنائي التكافؤ M^{+2} على شكل $M(OH)_2$ بالاستعانة بمعادلة ثابت حاصل الاذابة:

$$M^{+2} + 2OH^- \rightleftharpoons M(OH)_2$$

$$Ksp = [M^{+2}][OH^-]^2 \Rightarrow [OH^-]^2 = \frac{Ksp}{[M^{+2}]}$$

$$[OH^-] = \left(\frac{Ksp}{M^{+2}}\right)^{\frac{1}{2}}$$

وبالنسبة لهيدروكسيدات الفلزات الثلاثية

$$Ksp = [M^{+3}][OH^-]^3 \Rightarrow [OH^-]^3 = \frac{Ksp}{[M^{+3}]}$$

$$[OH^-] = \left(\frac{Ksp}{M^{+3}}\right)^{\frac{1}{3}}$$

ملاحظات : 1- من المعادلتين السابقتين يمكن معرفة في اي pH يبدأ ترسيب الهيدروكسيدات وفي اي pH يتم الترسيب.

2- تم اشتقاق معادلة لحساب قيمة pH حدود الترسيب للفلزات الثنائية التكافؤ على شكل $M(OH)_2$ وهي:

$$pH = pKw - \frac{1}{2}\ (\log M^{+2} - \log\ Ksp\ )$$

اما معادلة الفلزات الثلاثية فهي مشابهة لهذه المعادلة مع تغيير الاسس.

3- هناك علاقة بين ذوبانية هيدروكسيد الفلز و pH الترسيب وكمايلي:

أ- ان الهيدروكسيدات التي يتم ترسيبها في محيط أكثر حامضية تكون اقل ذوباناً بينما الترسيب في محيط قاعدي عالي يكون الهيدروكسيد المتكون أكثر ذوباناً.

ب - ان الكثير من هيدروكسيدات الفلزات الثنائية والثلاثية لها خواص امفوتيرية وتكوّن معقدات ذائبة عند وجود تركيز عالي من ايونات OH^-

$$Al(OH)_3 + XOH^- \rightleftharpoons Al(OH)_4^-$$

كما ان الترسيب بالامونيا يؤدي الى تكوين معقدات امينية.

جـ - ان استخدام كمية كبيرة من العامل المرسب يؤدي الى تلوث هيدروكسيدات الفلز بسبب الترسيب المشارك بسبب ارتفاع قيم pH في بعض المراكز الموضعية للمحلول ولتلافي ذلك يفضل الترسيب في محاليل متجانسة او استخدام محاليل منظمة تمنع حصول تغيرات كبيرة في pH بعض المراكز الموضعية للمحلول.

واجب: ماقيمة الحد الادنى والاقصى للـ pH اللازمة لترسيب هيدروكسيد الالمنيوم ترسيبا كميا علما ان $Ksp\ 10^{-33}$ ؟

ثالثاً - ترسيب الكرومات

هناك نوعان من كرومات الفلز الشحيحة الذوبان هي:

1- كرومات الفلزات الثنائية مثل كرومات الباريوم والرصاص.

2- كرومات الفلزات الاحادية مثل كرومات الفضة.

ففي pH = 3 يترسب ايون الباريوم ترسيبا كميا. وفي pH = 5 يترسب ايون الرصاص بشرط ان يحمض المحلول بحامض الخليك المخفف ان كان المحلول متعادلاً او قاعدياً . اما اذا كان المحلول حامضيا فيجب اضافة كمية كافية من خلات الرصاص لان ترسيب الكرومات لايكون تاما الا بابعاد ايونات الهيدروجين من المحلول وهذا يتم على افضل مايمكن مع وجود محلول منظم من الخلات وحامض الخليك حيث تكون كرومات الفلز شحيحة الذوبان وحسب المعادلة التالية:

$$Pb^{+2} + CrO_4^{-2} \xrightarrow{CH_3COOH} PbCrO_4 \downarrow$$

اما اذا كان المحلول حامضيا فسوف تتحول الكرومات الى الدايكرومات وتذوب فيبدأ الراسب في الذوبان لذلك يجب ان يستخدم المحلول المنظم لضبط الحامضية .

$$2PbCrO_4 + 4HCl \longrightarrow 2PbCl_2 + H_2Cr_2O_7 + H_2O$$

وعكس ذلك إذا كانت قيمة الدالة الحامضية اعلى من 5 اي في محلول قاعدي فسوف يتكون $Pb(OH)_2$ وبزيادة القاعدية فان هذا المركب سوف يتحول الى معقد ذائب على شكل رصاصيات $Pb_2O_3^{-2}$ وفي pH = 5 , 6 يمكن ترسيب كرومات الفضة ترسيبا كميا باستخدام محلول منظم. اما في pH اعلى من 5 و 6 خاصة اذا اضيفت الامونيا فانها سوف تكوّن ايون معقد ذائب. يمكن كتابة معادلة تفكك الدايكرزمات في الماء كما يلي:

$$Cr_2O_7^{-2} + \frac{1}{2}H_2O \rightleftharpoons CrO_4^{-2} + H^+\frac{1}{2}$$

$$K_a = \frac{[H^+]\,[CrO4^{-2}]}{\left[Cr2O7^{-2}\right]^{\frac{1}{2}}} = 10^{-6.5} \ldots\ldots\ldots\ldots (1)$$

$$Ksp = [M^{+2}]\,[CrO_4^{-2}] \ldots\ldots\ldots\ldots (2)$$

وبقسمة هاتين المعادلتين (2) على (1) نحصل على مايلي :

$$\frac{Ksp}{Ka} = \frac{[M^{+2}][CrO4^{-2}]\left[Cr2O7^{-2}\right]^{\frac{1}{2}}}{[H^+]\,[CrO4^{-2}]}$$

$$[M^{+2}] = \frac{Ksp[H^+]}{Ka\left[Cr2O7^{-2}\right]^{\frac{1}{2}}}$$

باخذ لوغارتيم الطرفين

$$\log [M^{+2}] = \log Ksp + \log[H^+] - \log Ka - \frac{1}{2}\log [Cr_2O_7^{-2}]$$

بتعويض قيمة $K_a = 10^{-6.5}$ ومنه $\log Ka$ يساوي 6.5

$$\log [M^{+2}] = \log Ksp - pH + 6.5 - \frac{1}{2} \log [Cr_2O_7^{-2}]$$

وباعتبار تركيز الدايكرومات الدايكرومات بعد عملية الترسيب يساوي 10^{-2} تكتب المعدلات التربيبية التالية :

معادلة كرومات الفلزات الثنائية $pH = 7.5 + \log Ksp - \log [M^{+2}]$

معادلة كرومات الفلزات الاحادية $pH = \log Ksp + 7.5 - 2 \log [M+]$

مثال: في اي pH يمكن ترسيب كرومات البوتاسيوم ترسيبا كميا إذا علمت ان $Ksp = 10^{-9.7}$

الحل: لكي يتم الترسيب كميا ينبغي ان يكون تركيز المتبقي في المحلول يساوي 10^{-6}

$$pH = 7.5 + \log Ksp - \log [M^{+2}]$$
$$pH = 7.5 - 9.7 + 6 = 3.8$$

سادسا ـ تأثير تركيز الالكتروليت

وجد عملياً ان الرواسب بصورة عامة تذوب في المحاليل الحاوية على ايونات الكتروليت غير مشتركة أكثر من الماء، ويبين الشكل التالي قيمة ذلك التاثير على ثلاثة رواسب:

نلاحظ من الشكل السابق ان الراسب $BaSO_4$ تزداد ذوبانيته عدة مرات مقارنةً بـ AgCl و $Ba(IO_3)_2$ وان الاملاح الثلاثة قد زادت ذوبانيتها بسبب وجود الالكتروليت KNO_3. الذي يُفّسر دوره في الجذب الحاصل بين ايوناته وايونات الملح حيث يسبب ذلك انحراف باتجاه ذوبان الأملاح من هذا يتضح ان قانون التوازن يكون ماثلاً بصورة دقيقة فقط بالمحاليل المخففة جداً ويكون تركيز الالكتروليت قليل جداً بحيث ليس له تأثير يُذكر. ان اهمية دراسة تأثير الالكتروليت على الذوبانية دُرست بصورة مكثفة وقد تبين:

أولا: يعتمد مقدار قوة التأثير بصورة رئيسية على الشحنات الموجودة في المواد المساهمة في التفاعل وعندما تكون الجزيئات والايونات كلها متعادلة عندئذ يكون التأثير ضئيلاً جداً على ثابت التوازن بينما يزداد كلما زادت الشحنات الموجودة على المتفاعلات او النواتج.

ثانيا: لا تعتمد هذه التأثيرات على نوعية الالكتروليت بل تعتمد على ما يسمى بالقوة الأيونية *Ionic Strength* وهي مقياس لشدة المجال الكهربائي الناتج من الايونات الموجودة في المحلول وهي خاصية للمحلول وليست لاي ايون خاص في المحلول وتساوي:

$$Ionic\ Strength = I = \mu = \frac{1}{2} (M_1Z_1^2 + M_2Z_2^2 + M_3Z_3^2 ....etc)$$

حيث M : التركيز المولاري ، Z : الشحنة

مثال: ماهي القوة الأيونية لمحلول نترات البوتاسيوم الذي تركيزه 0.1f وكذلك القوة الأيونية لمحلول كبريتات الصوديوم الذي تركيزه 0.1f

تركيز محلول نترات البوتاسيوم المولاري لكل من $0.1\ M = NO_3 , K$

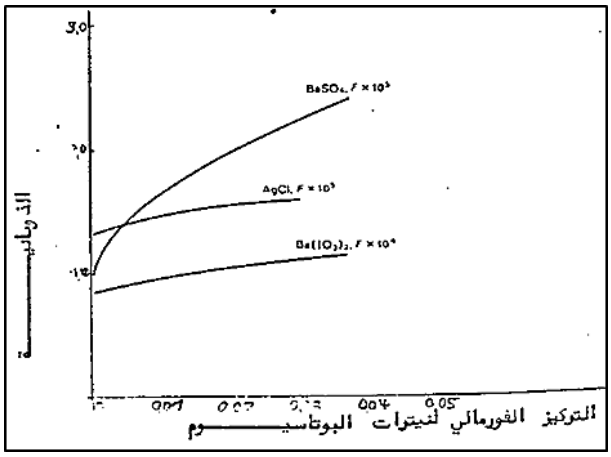
$$M = 0.5 \times 0.1 \times 1^2 + 0.1 \times 1^2 = 0.1$$

إما Na_2SO_4

$$Na = 0.2\ M \quad SO_4^{-2} = 0.1\ M$$
$$M = 0.5\ (0.2 \times 1^2 + 0.1 \times 2^2) = 0.3$$

س/ ماهي القوة الأيونية للمحلول الذي يبلغ تركيزه 0.05F في نترات البوتاسيوم و 0.1f في كبريتات الصوديوم

الفعالية او التركيز الفعال Activity ومعامل الفعالية



تختلف عن التركيز الحقيقي لكون الفعالية تتغير مع الشدة الأيونية والتي تعتمد على التجاذبات والتنافرات فيما بين جميع الايونات الموجودة في المحلول وليس ايونات فصائل المواد المتفاعلة فقط إضافة إلى الفسح المحدودة التي تحتلها الأصناف المتنوعة وأغلفة التمذوب لها، وتحسب بضرب التراكيز المولارية بمعاملات الفعالية *Activity coefficients*

$$A = F \times M$$

حيث A = التركيز الفعال، F= معامل الفعالية، M = التركيز المولاري.

معامل الفعالية:- وهو النسبة بين الفعالية إلى التركيز المولاري وبذلك تكون قيمته اقل من الواحد الصحيح.

$$F = \frac{A}{M}$$

تكون فعالية الايونات في المحاليل المخففة للاملاح اقل من التركيز. اي تميل الايونات الى ان تعمل وكانها توجد بكميات اقل مماهي عليه فعلا في المحلول وهذا يؤدي الى حرف التوازن بين الملح الصلب وايوناته باتجاه تكوين ايونات أكثر ولكن عند اضافة ايونات اخرى مختلفة الى AgCl مثل NO_3^- , SO_4^{-2} يصبح اكثر ذوباناً.

$$AgCl_{(S)} \rightleftharpoons Ag^{+1} + Cl^{-1}$$

وتستخدم الفعالية بدلا من التراكيز المولارية في حالة المحاليل المخففة جداً.

يتم حساب معاملات الفعالية بأستعمال شكل من اشكال معادلة ديباي – هوكل بصورتها المحدودة أي اختصار المعادلة الاصلية حتى تهمل فيها اقطار الايونات وتصبح ملائمة للتطبيق على توازنات Ksp

$$Log\ \gamma = -Log\ F = 0.5\ Z^2 \sqrt{\mu}$$

γ : معامل الفاعلية

Z : شحنة الايون

μ : القوة الايونية للمحلول . وعندما تكون القوة الايونية للمحلول عالية نسبيا تنطبق المعادلة التالية:

$$Log\ \gamma = -Log\ F = 0.5\ Z^2 \frac{\sqrt{\mu}}{1+\sqrt{\mu}}$$

مثال : احسب ذوبانية AgCl في محلول $0.1\ KNO_3$ M علماً ان $Ksp\ AgCl = 1.1\times 10^{-10}$ اذا كان معامل الفعالية للايون الاحادي هي 0.76 .

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

$1.1 \times 10^{-10} = [Ag^+]\ \gamma_{Ag+} + [Cl^-]\ \gamma_{Cl-}$

$= X \times 0.76 \times X \times 0.76$

$X = \sqrt{\frac{1.1 \times 10^{-10}}{(0.76)^2}} = 1.4 \times 10^{-5}$

واجب: 1: احسب قيمة Ksp المتغيرة للملح Ag_2CrO_4 في محلول قوته الايونية 0.1 اذا علمت ان $Ksp = 1.3 \times 10^{-12}$ وان معامل الفعالية للفضة = 0.76 وللكرومات = 0.355.

2: رسب $BaSO_4$ في محلول يحتوي NaCl [0.012M] و $BaCl_2$ [0.002M] احسب تركيز SO_4^{-2} اللازم لأشباع المحلول بـ $BaSO_4$ اذا علمت ان $Ksp = 10^{-10}$

سابعا ـ تأثير تكوين الايون المعقد

ان درجة الذوبانية لمادة ما تتأثر الى حد كبير بوجود ايون ما في المحلول يتفاعل مع الايون الموجب او السالب للملح مكوناً معقداً ذائباً.

$$Al(OH)_3 \rightleftharpoons Al^{+3} + 3OH^-$$

$$Al^{+3} + 6\ F^- \rightleftharpoons Alf_6^{-3}$$ معقد ذائب مستقر

عند ترسيب الالمنيوم في محيط قاعدي على هيئة $Al(OH)_3$ لا يكون الترسيب تاماً عند وجود ايون الفلوريد بالرغم من ان الراسب $Al(OH)_3$ قليل الذوبان جداً في الماء.

ان ذلك يعود الى حقيقة ان ايون الالمنيوم يكون ايون معقد مستقر مع ايون الفلوريد مما يمنع الازاحة الكلية للايون الموجب من المحلول باتجاه تكوين $Al(OH)_3$, ان التفاعل يظهر وجود مزاحمة شديدة بين F^- و OH^- على ايون الالمنيوم في تكوين اوعدم تكوين الراسب $Al(OH)_3$ والمعقد المستقر Alf_6^{-3} الذائب ان وجود تراكيز من F^- في المحلول يؤدي الى اذابة كمية من الراسب $Al(OH)_3$ لتكوين Alf_6^{-3} الذي يكون اكثر استقرار من الراسب نفسه وبالتالي زيادة ذوبانية الراسب.

المصادر

الكتاب المنهجي

- الكيمياء التحليلية، الجزء الاول، الاسس العامة للتحليل الكمي الوزني، صفاء رزوقي المرعب، 1989.
- الكيمياء التحليلية، الجزء الثاني، طرائق الفصل الحديثة، صفاء رزوقي المرعب، 1989.

كتب مساعدة

- "Fundamental of Analytical Chemistry" by Doglas A. Skooge, Donald M. West and James Holler, Eighth Edition, 1988.
- "Analytical Chemistry" by Gary D. Christian, Purnendu K. (Sandy) Dasgupta, Kevin A. Schug, 7th Edition, 2014.
- "An Introduction to Analytical Chemistry" by Doglas A. Skooge & Donald M. West, 4th Edition, 1986.
- "Analytical Chemistry" by Gary D. Christian, John Wiley and Sons, Inc. 6th Edition, 2004.
- الاساسيات النظرية للكيمياء التحليلية اللاعضوية، التحليل الكمي الوزني والحجمي، هادي كاظم عوض واخرون، 1986.
- طرائق وتقنيات حديثة في التحليل الكيميائي الآلي د. جميل موسى ضباب
- مفتاح الابداع للكيمياء التحليلية Analytical Chemistry، عمر جبر حلوة، الطبعة الاولى، 2008.