٧- 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:

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

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

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

١- pH= 6 ٢- pH=9

الحل/

١- 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

٢- 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

٣- 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.

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

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

$[H^+]\ [HS^-]$

$$K_1 = \frac{\quad}{H_2S} = 1\times10^{-7} \quad .....(1)$$

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

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 ؟

❖ تأثير الدالة الحامضية على ترسيب الهيدروكسيدات:

نظرا لاختلاف ذوبانية هيدروكسيدات الفلزات بعضها عن البعض الآخر فمن الممكن اختيار قيمة pH مناسبة لغرض ترسيب هيدروكسيدات فلز ترسبا انتقائيا وكما هو الحال مع الكبريتيدات، فيمكن ايجاد الحد الادنى للدالة الحامضية الذي يتم فيها الترسيب الفلز على شكل هيدروكسيد بالاستعانة بمعادلة ثابت حاصل الذوبان.

فلغرض ترسيب ايون الفلز الثنائي التكافؤ(M^{2+}) مثلا على شكل $M(OH)_2$ تكتب معادلة التفاعل كما يلي:

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

$Ksp = [M^{2+}] [OH]^2$

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

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

اما للفلزات الثلاثية فتكون :

$$[OH] = \left(\frac{Ksp}{[M^{2+}]}\right)^{1/3} \text{----------(3)}$$

وباخذ الوغارتم السالب لمعادلة (١) :

$-\log [OH] = 1/2(\log[M^{2+}] - \log Ksp) \Rightarrow pOH = 1/2(\log[M^{2+}] - \log Ksp)$---(4)

$pKw = pH + pOH \Rightarrow pOH = pKw - pH$---------(5)

نعوض بمعادلة (٥) في معادلة (٤):

$pKw - pH=1/2(\log[M^{2+}] - \log Ksp)$ ----------(6)

$pH = pKw - 1/2(\log[M^{2+}] - \log Ksp)$ ----------(7)

اما للفلز ثلاثي التكافؤ فتصبح:

$pH = pKw - 1/3(\log[M^{٣+}] - \log Ksp)$

مثال/ ماهي قيمة الحد الادنى والحد الاقصى للدالة الحامضية اللازمة لترسيب هيدروكسيد الالمنيوم كميا؟ علما ان قيمة ثابت حاصل الذوبان 10^{-33}؟

الحل/

$pH = pKw - 1/3(\log[M^{3+}] - \log Ksp)$

عند بدأ الترسيب:

$pH = 14 - 1/3 (\log 0.1 - \log 10^{-33})$

pH= 3.66

عند تمام الترسيب:

$pH = 14 – 1/3 (\log 10^{-5} - \log 10^{-33})$

pH= 4.66

س واجب/ اذا كان حاصل اذابة هيدروكسيد 3.4×10^{-11} ففي أي pH يبدا ترسيب 0.01M من ايونات المغنيسيوم وفي أي pH يتم الترسيب؟

❖ تأثير الدالة الحامضية على ترسيب الكرومات:

ان كرومات الفلزات شحيحة الذوبان تذوب في الحوامض القوية، فكرومات الباريوم مثلا تذوب بتركيز معتدل من حامض الهيدروكلوريك، ويمكن كتابة معادلة التفكك البروتوني الناتج عن تفاعل الدايكرومات مع الماء :

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

$$K_a = \frac{[CrO_4^{=}]\,[H^+]}{[Cr_2O_7^{=}]^{1/2}} = 10^{-6.5} \text{ ----------(1)}$$

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

وبقسمة المعادلة (٢) على المعادلة (١) ينتج:

$$\frac{Ksp}{Ka} = \frac{[M^{2+}]\,\cancel{[CrO_4^{=}]}\,[Cr_2O_7^{=}]^{1/2}}{\cancel{[CrO_4^{=}]}\,[H^+]}$$

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

وباخذ الوغارتم للطرفين ينتج:

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

وبلاتعويض عن قيمة $Ka= 10^{-6.5}$ ينتج:

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

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

اما للفلز احادي التكافؤ:

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

ويمكن اعتبار تركيز الدايكرومات بعد عملية الترسيب تساوي 10^{-2} M ومنه يمكن كتابة المعادلة التالية :

هذه المعادلات تقريبية

$$pH = \log Ksp - \log[M^{2+}] + 7.5$$ (للفلزات الثنائية)

$$pH = \log Ksp - 2\log[M^+] + 7.5$$ (للفلزات الاحادية)

مثال/ في أي اس هيدروجيني يمكن ترسيب كروات الباريوم ترسيبا كميا علما ان حاصل اذابته $10^{-9.7}$ ؟

الحل/

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

$$pH = -9.7 + 5 + 7.5 = 2.8$$

س واجب/ كم يبقى من ايونات الرصاص ذائبا في المحلول عند ترسيب كرومات الرصاص (pH=1)؟

٨- تأثير تكوين المعقدات على الذوبانية:

من الأمثلة المألوفة في التحليل النوعي هو التمييز بين كلوريد الفضة وكلوريد الزئبقوز، حيث يذوب كلوريد الفضة عند اضافة كمية كافية من الامونيا. ان سبب ذوبانية كلوريد الفضة نتيجة لتكوين ايون معقد وكما يلي:

$$AgCl \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$$

$$Ag^+ + 2NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+$$ (المعقد)

هذه المعادلات توضح تنافس كل من ايون الكلوريد والامونيا للارتباط مع الفضة. ان نتيجة هذا التنافس تعتمد على حاصل اذابة كلوريد الفضة من جهة وثابت تكوين المعقد الامونياكي من جهة اخرى.

فاذا كان ثابت تكوين المعقد (ثابت الاستقرار) (عكس ثابت التأين) صغيرا فسوف لايذوب كلوريد الفضة اما اذا كان ثابت تكوين المعقد كبيرا فسوف يتكون المعقد $Ag(NH_3)_2^+$ (أي يذوب AgCl) وهذا مايحصل هنا.

والمعادلة التالية توضح العلاقة بين Ksp وثابت الاستقرار لمعقدات الفضة من نوع $Ag(L)_2^+$ وهي تصلح لحل كل المسائل المتعلقة بتكوين ايونات معقدة للفضة من نوع , $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$ $(Ag(CN)_2^-, Ag(NH_3)_2^+)$:

$$\beta \cdot Ksp = \frac{[X^-]^2}{[L]^2}$$

حيث (β) ثابت تكوين المعقد، (Ksp) ثابت حاصل الذوبان للملح، (X^-) تركيز الايون المعقد وتمثل ذوبانية الملح شحيح الذوبان، (L) تركيز الليكاند $(NH_3, CN^-, S_2O_3^=)$.

مثال/ كم ملغم من بروميد الفضة تذوب في 100 ml من 1 M امونيا علما ان ثابت حاصل الذوبان لبروميد الفضة 3×10^{-13} وثابت تكوين المعقد 1.5×10^{7} ؟

الحل/

$$\beta \cdot Ksp = \frac{[X^-]^2}{[L]^2}$$

$$1.5\times10^{7} \times 3\times10^{-13} = \frac{[Br^-]^2 \text{ or } [Ag(NH_3)_2^+]}{1^2}$$

ملاحظة/ ان مقدار ما يذوب يمثل تركيز المعقد المتكون.

$[Br] = 2.22\times10^{-3}$ mol/l × 188 g/mol = 0.4136 g/l

0.4136 1000

X 100

X= 0.04136 g/100ml × 1000 = 41.36 mg/100ml

أي ان الذوبان جزيئي ولكنه كبير نسبيا ويمكن ان يزداد بزيادة تركيز الامونيا.

س واجب/ كم ملغم من يوديد الفضة يذوب في 100 ml من 1M امونيا علما ان ثابت حاصل الذوبان ليوديد الفضة 10^{-16} وثابت تكوين المعقد 1.5×10^{-7} ؟

س واجب/ اشتق المعادلة أعلاه؟

٩- تأثير العوامل المؤكسدة والمختزلة على الذوبانية:

يضطر المحلل الكيميائي بعض الأحيان الى اذابة الرواسب التي حصل عليها في التحليل النوعي او الكمي وذلك اما للتنقية الرواسب او للتقدير بطرق اخرى لغرض المقارنة او يضطر المحلل الى اذابة مجموعة الرواسب لفصلها عن بعضها والكشف عنها وتقديرها.

في بعض الاحيان قد لاتنفع المذيبات الاعتيادية كالماء والحوامض المخففة او القواعد المخففة او المركزة فيضطر المحلل الى استعمال العوامل المؤكسدة او المختزلة لاذابة تلك الرواسب.

ومن الامثلة على ذلك ترسيب ايونات المجموعة الثانية على شكل كبريتيدات بواسطة كبريتيد الهيدروجين H_2S وفي وسط حامضي ضعيف (0.25 M) من حامض الهيدروكلوريك حيث يحصل على رواسب HgS, PbS, CuS, CdS, SnS .....الخ. ولاتذوب هذه الرواسب لا في الماء ولا في الحوامض الاعتيادية المخففة. وانما تذوب في حامض النتريك معتدل التركيز حيث تذوب PbS, CuS, CdS, SnS عدا HgS فانه غير ذائب في حامض النتريك ويعزى ذلك الى ان جهد حامض النتريك يساوي 0.95 فولت وهو اكبر من الجهود القياسية ل PbS, (0.35 فولت) و CuS (0.59 فولت) و CdS (0.3 فولت) و SnS (0.33 فولت). اما HgS فيبقى غير ذائب بسبب جهده القياسي العالي (1.03 فولت) الذي لا يقوى حامض النتريك على اختزاله فيبقى HgS مترسبا ويفصل بالترشيح. واذا اريد اذابة HgS فلا بد من اذابته بعامل مؤكسد قوي اقوى من حامض نتريك وهوالماء الملكي Aqua Regia وهو مزيج من ثلاث حجوم من HCl مع حجم واحد من HNO_3 .

$$3CuS + 8HNO_3 \longrightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 3S + 4H_2O$$

$$3HgS + 6HCl + 2HNO_3 \longrightarrow 3HgCl_2 + 2NO + 3S + 4H_2O$$