جامعة البصرة
كلية التربية –القرنة
قسم الكيمياء
الكيمياء التحليلية
المحاضرة الثامنة
المرحلة الثانية
الدراسة الصباحية

الدكتور بسام عاشور رشيد

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:

$pH = 6$ $pH = 9$ -2

الحل/

١- في الماء المقطر

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

$$X \qquad X \qquad 2X$$

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

٢- $pH = 6$

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

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

٣- pH=9

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

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

حيث نلاحظ زيادة الذوبانية في الوسط الحامضي مقارنة 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($10^{-6} - 10^{-5}$) مولاري

ان تركيز ايون الكبريتيد يتناسب عكسيا مع **مربع تركيز** ايونات الهيدروجين في المحلول.

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.

❖ **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 :

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

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:

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

$$Ag^+ + 2NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+ \quad (\text{المعقد})$$

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.

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