

## الباب الثالث

### التحكم للإذابة

### The control of Solubility

من المهم، وقبل أي قياسات يمكن لنا إجراؤها في معامل التحليل - فصل العناصر التي تخضع للقياسات عليها عن العناصر الأخرى والتجربة البسيطة التي تؤخذ كمثال بسيط هي عملية الترسيب.

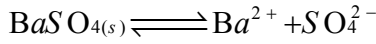
والترسيب هنا يخضع للوزن، والوصف في هذا الفصل هو نتيجة أبحاث أجريت من عام 1860 على بعض المعادن.

ويمكن لعمليات الإذابة التحكم فيها من خلال عدة عمليات كيميائية، وعملية الإذابة لكل ترسيب ربما ليست محكومة بعمليات مدونة، ولكن على الأقل أحد تلك العمليات قد تحكم عملية الإذابة لكل ترسيب يتم، وهذه العمليات هي:

- 1- تأثير الأيون المشترك: أو الانخفاض في الإذابة للترسيب مع زيادة أحد الأيونات المشتركة في التكوين.
- 2- الإذابة الجزئية: من حيث إمكانية عمل فصل من خلال تنافس تفاعل كيميائي للعناصر الخاضعة للفصل بترسيب لأيون أو كاتيون.
- 3- تكوين مترابكات في وجود مخلبيات، أو في وجود عناصر متعادلة أو أنيونات حيث الأنيون لا يترسب، مما يزيد في الإذابة.
- 4- تكوين حمض ضعيف: من حيث أن أيون الأيدروجين يربط ترسيب الحمض الضعيف مع الأنيون المترسب ويزيد من إذابة المترسب.

أول عاملين (1-2) تمت دراستها بواسطة علماء آخرين، ولكن (3-4) هما المقصودان في التناول، ولكن وقبل أي شيء يجب أن يعرف القارئ ما هو حاصل الإذابة والمعروف بـ  $K_{sp}$ .

فثابت الإذابة هو ببساطة شديدة ثابت الاتزان. ولنعتبر ثابت لثابت التفكك ملح كبريتات الباريوم  $BaSO_4$ . ومعادلة التفكك هي:



ومن تلك المعادلة يكن كتابة ثابت الاتزان:

$$k = \frac{[Ba^{2+}][SO_4^{2-}]}{[BaSO_4]_{(s)}}$$

أو أن:

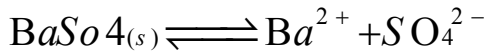
$$k [BaSO_4] = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$$

وبسبب أن الملح  $BaSO_4$  ملح نقي وصلب، وعديم التأين فيعتبر نايف في الوسط. وهنا يجب أخذ بعض الأمور البسيطة مثل:

- 1- صلب نقي وهو سطح فاصل عن المحلول.
- 2- الكثافة والتركيز للملح الصلب يعتبر ثابتاً.
- 3- كل الكمية ثابتة هذا يعني أن إذابتها معدومة.

$$k = [BaSO_4] = Constant = k_{sp} = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$$

والحد  $K_{sp}$  - يعرف بثابت الإذابة أو حاصل الإذابة مثل الحاصل الأيوني للـ  $BaSO_4$  إذا تم الترسيب مع  $BaSO_4$  مع الماء، وفيها يسمح له بالوصول إلى حالة الاتزان على هذا النحو:



إذاً تعين الإذابية لكبريتات الباريوم المترسبة كما يلي:

نجد الإذابة.

نجد عدد المولات المترسبة المذابة لكل لتر ماء.

عدد المولات المترسبة لكل لتر محلول = عدد مولات الباريوم لكل لتر محلول أي أن:

$$S = [Ba^{2+}]$$

وأيضاً:

عدد المولات المترسبة لكل لتر محلول = عدد مولات الكبريتات لكل لتر محلول

$$S = [SO_4^{2-}]$$

$$k_{sp} = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}] \quad \text{إذاً:}$$

أو:

$$k_{sp} = [S][S] = [S^2]$$

وببساطة لو عرفنا S فإنه يمكن تعيين Ksp

مثال:

تشير قياسات الإذابة لكبريتات الباريوم في الماء النقي إلى:  $1.04 \times 10^{-5} M$  احسب Ksp لهذا الملح مع استخدام القانون.

$$k_{sp} = S^2, K = 1.08 \times 10^{-10}$$

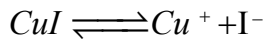
حيث:

$$S = 1.04 \times 10^{-5}$$

وحقيقة الأمر لو عرفت قيمة Ksp، فيمكن معرفة تعيين الإذابة [S].

مثال:

إذا علم أن Ksp ليوديد النحاس هو:  $5.1 \times 10^{-12}$  احسب إذابة هذا الملح.

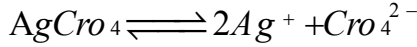


$$k_{sp} = [Cu^+][I^-]$$

$$= [S][S] = S^2$$

$$S = \sqrt{k_{sp}} = \sqrt{5.1 \times 10^{-12}} = 2.3 \times 10^{-6} M$$

لاحظ من الأمثلة السابقة علاقة واحد لواحد حسب الاتحاد العنصري، ولو وجد هنا تغير في التكافؤات. لتأخذ مثالاً:  $Ag_2CrO_4$  كرومات الفضة، ويكون إذا التفكك هو:



إذاً:

$$K_{sp} = [Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}]$$

حيث يلاحظ وجود اثنين من أيونات الفضة مقابل واحد فقط للكرومات.

أي أن:

$$\begin{aligned} 2S &= [Ag^+] \\ S &= [CrO_4^{2-}] \end{aligned}$$

إذاً:

$$k_{sp} = 25^2s = 4s^3$$

وتكون

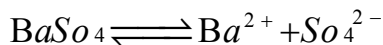
$$S = \sqrt[3]{\frac{k_{sp}}{4}}$$

### تأثير الأيون المشترك:

ونحن هنا نعتبر أن أحد الأنواع البسيطة في أنظمة الترسيب هي تلك المخلوطة مع الماء النقي، والتي تصل إلى حالة الاتزان. ففي هذه الأنظمة البسيطة يكون لثابت الاتزان أهمية عالية ومن السابق نلاحظ أن إذابية الترسيب تقل مع إضافة أيون مشترك إلى الترسيب، كحالة ملح كبريتات الباريوم.

فلو كان لدينا محلول مشبع من كبريتات الباريوم، حضر بخلط زيادة من  $BaSO_4$  مع الماء وسمح للنظام بالوصول إلى حالة الاتزان - فإننا نستطيع خفض إذابية الترسيب، وذلك بإضافة مركب آخر مشترك معه مع أحد أيوناته بمعنى  $BaCl_2$  أو  $Na_2SO_4$  مثلاً: لماذا كل من كلوريد الباريوم وكبريتات الصوديوم عالية الإذابة وكلاهما يتفككا بشكل كامل في الوسط إلى  $Ba^{2+}$ ، وإلى  $2Cl^-$ ؟ وعموماً كل من  $Na^+$ ،  $Cl^-$  يلزم أن يؤخذ في الاعتبار،

وكذلك فإن الزيادة مع كل من  $Ba^{2+}$ ،  $SO_4^{2-}$ ، هما الأساس المنوط بهما في الاعتبار. ومعادلة الاتزان للتفكك هي:

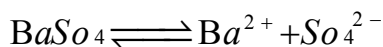


فيإضافة أيون الباريوم للوسط، وطبقاً لمبدأ ليشاتيليه بدفع الاتزان إلى اليسار بناء على زيادة أيون الباريوم من جهة اليسار، وبإضافة  $SO_4^{2-}$  لها تأخذ الاتجاه.

مثال:

احسب إذابية كبريتات الباريوم في المحاليل الآتية:

أ- في الماء ، ب- 0.001 مولار كبريتات صوديوم ج- 0.01 مولار كبريتات صوديوم،  
د- 0.1 مولار كبريتات صوديوم ، علماً بأن  $K_{sp} = 1.8 \times 10^{-10}$ .



$$\therefore k_{sp} = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$$

$$= [S][S] = S^2$$

إذاً:

$$S = \sqrt{k_{sp}} = \sqrt{1.8 \times 10^{-10}} = 1.4 \times 10^{-5} M$$

ب- في محلول 0.001 مولار  $Na_2SO_4$  هذه محاولة تعتبر أكثر صعوبة

$$k_{sp} = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$$

الإذابية [S]

ولكن

$$S = [Ba^{2+}]$$

$$s \neq [SO_4^{2-}]$$

لماذا؟

يوجد هنا مصدران لأيون الكبريتات،  $BaSO_4$  مترسبة وأخرى  $Na_2SO_4$  مذابة في محلول .

إذًا: تركيز الكبريتات من كبريتات الباريوم:

$$[SO_4^{2-}]_{ppt}$$

$$[SO_4^{2-}] = [Ba^{2+}]$$

$$[SO_4^{2-}] = S$$

وتركيز الكبريتات من كبريتات الصوديوم من 0.001M + تركيز  $SO_4^{2-}$  من كبريتات الصوديوم:

$$SO_4'' = [SO_4^{2-}]_{ppt} + 0.001$$

$$SO_4'' = S + 1 \times 10^{-3}$$

$$k_{sp} = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$$

$$k_{sp} = [S][S + 1 \times 10^{-3}]$$

هذه المعادلة يمكن حلها بشكل جيد بالنسبة لـ  $[S]$ ، ومن السهل إثباتها

1- بتناول نظام التقريب المتعاقب:

$$S = \frac{k_{sp}}{1 \times 10^{-3} + S}$$

ولنفترض أن  $S \gg 10^{-3}$  فأول تقريب للإذائية والمعروف بـ  $S$  والذي هو:

التقريب الأول:

$$S' = \frac{k_{sp}}{1 \times 10^{-3}}$$

والتقريب الثاني سوف يتضمن التقريب الأول  $S$  بالإضافة إلى التعبير الكلي للإذابة،

والتقريب هو:

$$S'' = \frac{k_{sp}}{1 \times 10^{-3} + S'}$$

ونواصل عملية التقريب حتى نصل إلى قيمة  $BaSO_4$  وتركيز 0.001M كبريتات

الصوديوم كما في هذه المعادلة.

$$S' = \frac{k_{sp}}{1 \times 10^{-3}} = \frac{1.08 \times 10^{-10}}{10^{-3}} = 1.08 \times 10^{-7} \text{ M}$$

$$S'' = \frac{k_{sp}}{10^{-3} + S'} = \frac{1.08 \times 10^{-10}}{10^{-3} + 10^{-7}} = 1.08 \times 10^{-7}$$

وفي حالة تركيز 0.010 مول من كبريتات الصوديوم في الوسط

$$S = \frac{k_{sp}}{1 \times 10^{-2} + S}$$

$$S' = \frac{1.08 \times 10^{-10}}{1 \times 10^{-2}} = 1.08 \times 10^{-8}$$

$$S'' = \frac{1.08 \times 10^{-10}}{10^{-2} + 1.08 \times 10^{-8}} = 1.08 \times 10^{-8}$$

وفي حالة التركيز 0.1

$$S' = \frac{1.08 \times 10^{-10}}{10^{-1}} = 1.08 \times 10^{-9}$$

$$S'' = \frac{1.08 \times 10^{-10}}{10^{-1} + 1.08 \times 10^{-9}} = 1.08 \times 10^{-9} \text{ M}$$

في هذه الحالة البسيطة ، نجد أن ثابت التفكك عاملاً مهماً، وأن الإذائية كما هو واضح في

حقيقته مع زيادة تركيز الأيون المشترك في الوسط.

انظر إلى الجدول التالي الذي يعطي دلالة على هذا الاتجاه

الإذائية بالمولار	المحلول
$1.08 \times 10^{-5}$	0.00M H <sub>2</sub> O
$1.08 \times 10^{-7}$	0.001M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
$1.08 \times 10^{-8}$	0.01M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
$1.08 \times 10^{-9}$	0.01M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>

الإذائية التباينية

Differantial Solubilty

في بعض الأحيان، ومن الممكن فصل معدنين من إذائية تكون شحيحة لواحد عن الآخر، بواسطة الترسيب أولاً عن الآخر بنفس الأيونات المستخدم في عملية الترسيب كالتالي:

محلول من  $1 \times 10^{-3} \text{ M}$  من  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  و  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  معطياً أملاح نترات ويعطي اتزاناً لأملاح الكرومات:



ولنجيب عن بعض الأسئلة حول هذا الفصل . لنفترض أن صلب  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  يضاف ببطء إلى المحلول ، ولنتذكر أن الترسيب يبدأ عندما يكون ناتج التركيز الأيوني مساوياً أو زائداً أو متجاوزاً لقيمة  $k_{sp}$ ، حيث  $K_{sp}$  تأخذ الشكل عندما:

$$[\text{Ba}^{2+}][\text{CrO}_4^{2-}] \geq k_{sp}$$

$\text{SrCrO}_4$  تأخذ الشكل:

$$[\text{Sr}^{2+}][\text{CrO}_4^{2-}] \geq k_{sp}$$

- أ- إلى أي قيمة للكرومات يبدأ كرومات الباريوم في التكوين؟
- ب- إلى أي قيمة للكرومات يبرد كرومات الإسترنشيوم في التكوين؟
- ج- ما هو الذي يبدأ في التكوين أولاً؟
- د- ما هو التركيز الذي عنده يبدأ الأول في الترسيب عندما يبدأ الثاني في الترسيب؟
- أ- لو كان:  $k_{sp} \leq [\text{Ba}^{2+}][\text{CrO}_4^{2-}]$  سوف يتكون  $\text{SrCrO}_4$ .

$$\text{CrO}_4^{2-} = \frac{k_{sp}}{\text{Ba}^{2+}} = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{CrO}_4^{2-} = \frac{2.4 \times 10^{-10}}{1 \times 10^{-3}} = 2.4 \times 10^{-7} \text{ M}$$

إذ ذاك يبدأ تكوين  $\text{BaCrO}_4$

ب- ولو كان:  $k_{sp} \leq [\text{Sr}^{2+}][\text{CrO}_4^{2-}]$  سوف يتكون  $\text{SrCrO}_4$



$$CrO_4^{2-} = \frac{k_{sp}}{Sr^{2+}}; Sr^{2+} = 1 \times 10^{-7}$$

$$= \frac{3.6 \times 10^{-5}}{10^{-3}} = 3.6 \times 10^{-2} M$$

إذ ذاك يبدأ تكوين  $SrCrO_4$

ج- أولاً يتكون  $BaCrO_4$ ؛ وهذا يعود إلى أنه عندما  $CrO_4^{2-}$  يكون بالتركيز  $2.4 \times 10^{-7}$  وهي أقل كمية ممكنة مقارنة بالعينة  $3.6 \times 10^{-2}$ . وهذه القيمة أكبر منها بملايين التركيز. وهذا يعني أن أدنى قيمة من تركيز الكرومات يتم فيها ترسيب الباريوم عن ما هو بالنسبة للإسترنشيوم، الذي يجب أن يتوافر فيه كمية كبيرة من تركيز الكرومات.

د- يكون الفصل بين الباريوم والإسترنشيوم أمراً ممكنًا؛ وذلك بترشيح الباريوم أولاً، حيث إن به  $K_{sp}$  للإسترنشيوم عالية.

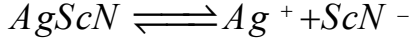
جدول (1) يضم حاصل الإذابة لبعض المركبات عند  $25^\circ C$ .

SELECTED SOLUBILITY PRODUCT  
CONSTANTS AT  $25^\circ C$

Substance	$K_{sp}$
$Ag_2C_2O_4$	$3.5 \times 10^{-11}$
$Ag_2CrO_4$	$1.31 \times 10^{-12}$
$AgCl$	$1.78 \times 10^{-10}$
$AgBr$	$5.25 \times 10^{-13}$
$AgI$	$9.0 \times 10^{-17}$
$Ag_2S$	$2.0 \times 10^{-49}$
$AgSCN$	$1.00 \times 10^{-12}$
$Ag_3PO_4$	$1.3 \times 10^{-20}$
$BaCrO_4$	$2.4 \times 10^{-10}$
$BaSO_4$	$1.08 \times 10^{-10}$
$BiPO_4$	$1.3 \times 10^{-23}$
$CaCO_3$	$7.9 \times 10^{-9}$
$CaC_2O_4$	$2.6 \times 10^{-9}$
$CaF_2$	$4.0 \times 10^{-11}$
$Ca_3(PO_4)_2$	$2.0 \times 10^{-29}$
$CdS$	$7.8 \times 10^{-27}$
$CuI$	$5.1 \times 10^{-12}$
$PbC_2O_4$	$4.8 \times 10^{-10}$
$PbCrO_4$	$1.8 \times 10^{-14}$
$PbCO_3$	$3.3 \times 10^{-14}$
$PbSO_4$	$1.6 \times 10^{-10}$
$PbI_2$	$7.1 \times 10^{-9}$
$Pb_3(AsO_4)_2$	$4.1 \times 10^{-36}$
$Pb(IO_3)_2$	$2.6 \times 10^{-13}$
$SrCO_3$	$1.1 \times 10^{-10}$
$SrCrO_4$	$3.6 \times 10^{-5}$
$SrSO_4$	$3.8 \times 10^{-7}$
$SrF_2$	$2.8 \times 10^{-9}$

مسائل:

اكتب  $k_{sp}$  لكل من المركبات الآتية كدالة لإذابته مستخدماً الجدول (1):  $AgSCN$ ،  
 $Ce_2S_3PbCl_2$ ،  $PbI_2$ ،  $PbCrO_4$ .



- الإذابية.

- عدد المولات المترسبة لكل مول ليثوسيانات الفضة لكل لتر محلول

إذاً:

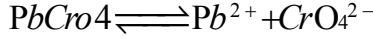
$$S = [Ag^+]$$

$$S = [SCN^-]$$

إذا

$$k_{sp} = [Ag^+][SCN^-] = S \cdot S = S^2$$

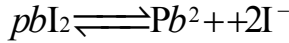
وبالنسبة لـ:  $PbCrO_4$



$$k_{sp} = [Pb^{2+}][CrO_4^{2-}]$$

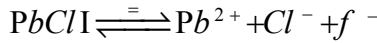
$$= S \cdot S = S^2$$

وبالنسبة لـ:  $PbI_2$



$$k_{sp} = [Pb^{2+}][2I^-]^2 = [S][2S]^2 = 4S^3$$

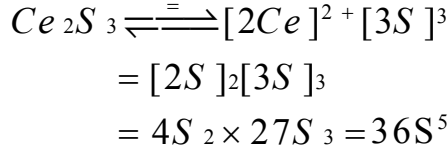
وبالنسبة لـ:  $PbCl_2$



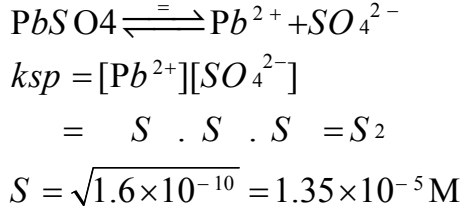
$$k_{sp} = [Pb^{2+}][Cl^-]^2$$

$$= S \cdot S \cdot S = S^3$$

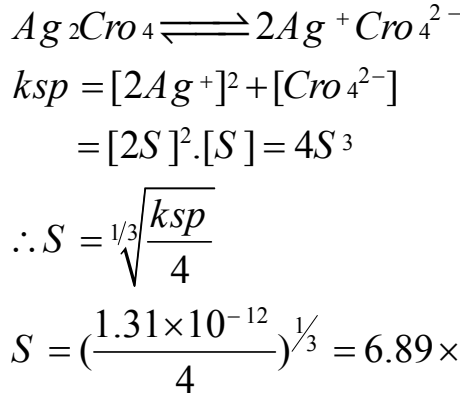
وبالنسبة لـ:  $Ce_2S_3$



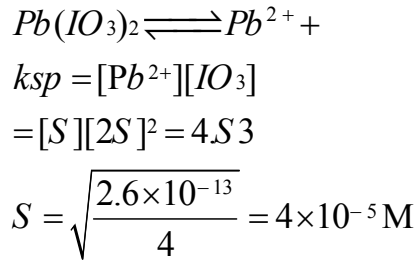
2- بالنسبة لـ:  $PbSO_4$  إيجاد إذائية:



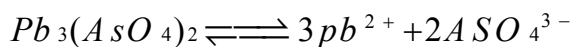
وبالنسبة لـ  $Ag_2Cro_4$  - الإذائية:



وبالنسبة لـ:  $Pb(IO_3)_2$  الإذائية:



وبالنسبة لـ:  $Pb_3(AsO_4)_2$



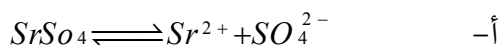
$$ksp = (3S)^3 \cdot (2S)^2$$

$$= 2.7S^3 \cdot 4S^2 = 108S^5$$

$$\therefore S = \sqrt[5]{\frac{4.1 \times 10^{-36}}{108}} = 3.3 \times 10^{-8} M$$

3- احسب إذائية كبريتات الإسترنشيوم  $ksp = 3.8 \times 10^{-7}$

في الماء



$$ksp = [Sr^{2+}][SO_4^{2-}]$$

$$= S \cdot S = S^2$$

$$\therefore S = \sqrt{ksp} = \sqrt{3.8 \times 10^{-7}}$$

$$6.2 \times 10^{-4} M$$

ب-د- الإذائية،  $SO_4^{2-} = S$  ولكن  $Sr^{2+} \neq S$ . لماذا؟ حيث يوجد مصدران لأيونات

الإسترنشيوم مجموعة  $SrSO_4$  وبناء على ما سبق من شرح فإن:

$$ksp = [Sr^{2+}][SO_4^{2-}]$$

$$= [S + 1 \times 10^{-3}][S]$$

$$[S] = \frac{ksp}{S + 1 \times 10^{-3}}$$

التقريب الأول:

$$S' = \frac{ksp}{1 \times 10^{-3}} = \frac{3.8 \times 10^{-7}}{10^{-3}} = 3.8 \times 10^{-4} M$$

التقريب الثاني:

$$S'' = \frac{ksp}{10^{-3} + S'} = \frac{3.8 \times 10^{-7}}{10^{-3} + 3.8 \times 10^{-4}} = 2.8 \times 10^{-4} M$$

التقريب الثالث:

$$S''' = \frac{ksp}{10^{-3} + S''} = \frac{3.8 \times 10^{-7}}{10^{-3} + 2.8 \times 10^{-4}} = 3.0 \times 10^{-4} M$$

التقريب الرابع:

$$S''' = \frac{k_{sp}}{10^{-3} + S'''} = \frac{3.8 \times 10^{-7}}{10^{-3} + 3.0 \times 10^{-4}} = 2.9 \times 10^{-4} \text{ M}$$

التقريب الخامس:

$$S'''' = \frac{k_{sp}}{10^{-3} + S''''} = \frac{3.8 \times 10^{-7}}{10^{-3} + 2.9 \times 10^{-4}} = 2.9 \times 10^{-4} \text{ M}$$

وهنا نجد أن  $S'''' = S'''$

وعند التركيز  $Sr(NO_3)_2$  0.1M

لتأخذ مثلما سبق:

$$S = \frac{k_{sp}}{10^{-2} + S}$$

التقريب الأول:

$$S' = \frac{3.8 \times 10^{-7}}{10^{-2}} = 3.8 \times 10^{-5} \text{ M}$$

التقريب الثاني:

$$S'' = \frac{3.8 \times 10^{-7}}{10^{-2} + 3.8 \times 10^{-5}} = 3.8 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$S'' = S'$$

وكما في الجزء السابق:

$$S = \frac{k_{sp}}{10^{-2} + S}$$

$$S' = \frac{3.8 \times 10^{-7}}{10^{-1}} = 3.8 \times 10^{-6} \text{ M}$$

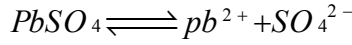
$$S'' = \frac{3.8 \times 10^{-7}}{10^{-1} + 3.8 \times 10^{-6}} = 3.8 \times 10^{-6} \text{ M}$$

وهنا نجد أن:  $S'' = S'$

4- كبريتات الباريوم له حاصل إذابة  $2 \times 10^{-8}$  ، فلو أن  $5 \times 10^{-3}$  مول من نترات الباريوم عولج مع حمض الكبريتيك ، وحجم المحلول النهائي 100 مليلتر. احسب عدد مولات أيون  $Pb^{2+}$  المتبقية في المحلول.

أ- بعد إضافة  $5 \times 10^{-3}$  مول من حمض الكبريتيك.

ب- بعد إضافة  $55 \times 10^{-3}$  مول من حمض الكبريتيك، وتعتبر هذه معادلة حاصل تأثير الأيون المشترك:



أ- لو أن المحلول الابتدائي يحتوي على  $5 \times 10^{-3}$  مول من أيون الرصاص ، و  $5 \times 10^{-3} M$  من إضافة حمض الكبريتيك ،  $5 \times 10^{-3}$  مول من أيون الكبريتات التي تم إضافتها. ولا توجد زيادة من  $Pb^{2+}$  أو  $SO_4^{2-}$  . هذه الأيونات موجودة فقط في المحلول بسبب تفكك الترسيب. وبعد هذه النقطة لا يوجد أيون مشترك والمسألة هي إحدى الحسابات البسيطة لإذابة كبريتات الرصاص.

$$2 \times 10^{-8} = ksp = [Pb^{2+}][SO_4^{2-}] = S^2$$

إذاً  $[S]$ :

$$S = \sqrt{2 \times 10^{-8}} = 1.4 \times 10^{-4}$$

ونود أن نعرف كمية الرصاص المتبقية في المحلول إذا علم أن حجم المحلول 100 مليلتر أو 0.1 لتر ، إذاً: الكمية  $1.4 \times 10^{-5}$  مول.

ط- وعند التركيز  $5.5 \times 10^{-3}$  مول مضافة من الحمض . إذاً توجد زيادة مقدارها  $0.5 \times 10^{-3}$  مول من الكبريتات في 0.1 لتر.

$$\frac{5 \times 10^{-4} \text{ mole}}{1 \times 10^{-1} \text{ lit}} = 5 \times 10^{-3} \text{ mole}$$

والآن يمكننا إجراء التقريب كما في الحسابات السابقة وهي:

$$[SO_4^{2-}] = S + 0.005 \approx 0.005$$

هذا الافتراض وضع على أساس أن  $5 \times 10^{-3}$ ، وفي الحقيقة فهي أكبر من S

$$k_{sp} = [Pb^{2+}][SO_4^{2-}] = S(0.005)$$

إذاً:

$$S = \frac{k_{ps}}{5 \times 10^{-3}} = \frac{2^{-} \times 10^{-8}}{5 \times 10^{-3}} = 4 \times 10^{-6} M$$

ونختبر هذا الافتراض:

$$S \times 10^{-3} \gg 4 \times 10^{-6}$$

وسوف نحتاج لمعرفة كمية الرصاص المتبقية في المحلول

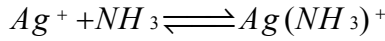
$$4 \times 10^{-6} \text{ mole liter} \times 0.1 \text{ liter} = 4 \times 10^{-7} M$$

### تكوين مترابكات في وجود مخلب:

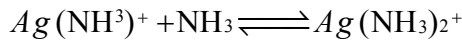
الكل يعلم أن كلوريد الفضة يذوب في محلول مركز من الأمونيا المائية، مثل هيدروكسيد الأمونيا- مثل تلك الدراسة التي نحن بصددتها- مع المخلب Ligand وليست للترسيب مثلما سبق وهي دراسة تستحق المناقشة.

وجزيئة المخلب المستخدم هي إما أنيونات أو جزيئات متبادلة:

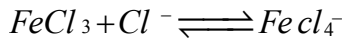
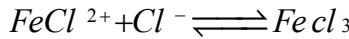
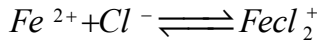
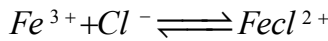
فمثلا مخلب الأمونيا .  $NH_3$  عنصر متعادل



مترابك Complex مخلب أيون معدن

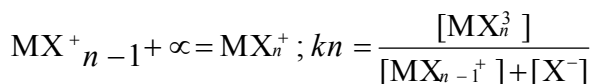
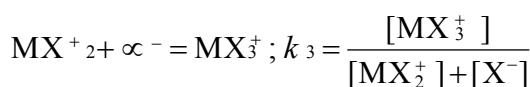
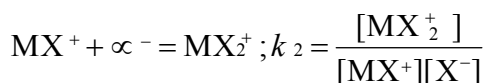
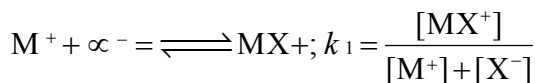
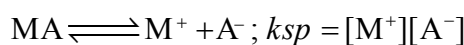


ومع الأنيون مثل  $Cl^-$



ولكي نعالج تعزيز الإذابة للمخلب. لنأخذ تصور المركب MA، ولنفترض أن MA محلول والمترابكات MA<sub>2</sub>، MA<sub>2</sub><sup>+</sup>. وهكذا نفترض بدلاً من ذلك أخذ [∞]، والذي يستطيع تكوين أيونات مترابطة مع الكانيون M<sup>+</sup> وكيف يكون ذلك؟ ربما تظهر عدة ثوابت لكل مكون على النحو التالي: k<sub>1</sub>, k<sub>2</sub>, k<sub>3</sub>, k<sub>4</sub> والذي يعرف بثابت التكوين المتتابع.

وعمومًا فإن:



وتكون الإذابية:  $S = [A^-]$

ولكتابة  $M^+ = S$  ليست صحيحة؛ حيث يوجد العديد من العناصر محتوية M<sup>+</sup> في هذا المحلول وتكون الإذابية متساوية لمجموع التركيز لكل M في المحلول على النحو التالي:

$$S = [M^+] + [MX^+] + [MX_2^+] + \dots + [MX_n^+]$$

وبالمناسبة نستطيع أيضًا إيجاد تراكيز M، CM كمجموعة لتراكيز كل M في المحلول على النحو التالي:

$$CM = [M^+] + [M \infty^+] + [MX_2^+] + \dots + [MX_n^+]$$

ونحن بالتالي نعين الأجزاء الجديدة β والتي تكون:

$$\beta_0 = \frac{[M^+]}{CM}$$

$$\beta_1 = \frac{[M^+]}{S}$$

وبإعادة التوزيع للمعادلة الأخيرة:



$$\beta_0 = \frac{[M^+]}{S_1}$$

إلى الشكل:

$$[M^+] = \beta_0 \cdot S$$

ثم نستبدل المعادلة  $S = [A^-]$  ، والمعادلة ثابت التأيين  $k_{sp} = [M^+][A^-]$  ، لنحصل على:

$$k_{sp} = [M^+].[A^-] = (B_0 S)(S) = B_0 S^2$$

إذاً:

$$S = \sqrt{k_{sp} / B_0}$$

$B_0 =$  قيمة عديدة ليست سهلة ولا طريق للوصول لتقييمها. ولحل هذه المشكلة لناخذ:

$$B_0 = \frac{[M^+]}{CM}$$

ثم بالاستبدال من معادلة التركيز لكل (M) في المحلول وهي:

$$B_0 = \frac{[M^+]}{[M^+] + [MX^+] + [MX_2^+] \dots [MX_n^+]}$$

ولتقييم  $[B_0]$  عند معلومية  $k_1[X]$  حتى  $kn$  ليس مستحيلاً، وكل الأجزاء في التعبير يجب التعبير عنها كدالة للحد:  $[M^+]$  إما أو  $k_1[X]$  حتى  $kn$  والحد  $[M^+]$  لا يحتاج لعمل آخر. والآن نأخذ  $[MX^+]$  وبتعديل المعادلة:

$$[MX^+] = k_1[X][M^+]$$

ولنعد إلى المعادلة  $[MX_2^+]$  والتعديل:

$$[MX_2^+] = k_2[MX^+][X]$$

$$[MX_2^+] = k_2 k_1 [M^+][X][X]$$

وبعد ذلك مشتقة  $[MX_3^+]$ ، ثم بالتعديل في المعادلة:

ثم بالاستبدال في المعادلة عن  $[MX_1^+]$  لنحصل على:

$$[M_{\infty}^{2+}] = k_1 k_2 [M^+][\infty][\infty]$$

وبعد ذلك نشق  $[M \infty^+]$  ثم بالتعديل في المعادلة:

$$[M \infty^+] = k_3[M \infty_3^+][\infty]$$

ثم العودة للاستبدال عن  $[MX_2^+]$  ثم بالتعديل لنحصل على:

$$[MX_3^+] = k_1 k_2 k_3 [M^+][X]^3$$

وبالمثل فيما بعد لنحصل على:

$$[MX_n^+] = k_1 k_2 k_3 \dots kn [M^+][X]^n$$

ثم الاستبدال من المعادلات عن  $[MX^+]$  وحتى  $[MX_n^+]$  في

المعادلة وهي:

$$B_0 = \frac{[\infty^+]}{[M^+] + [MX_1^+] + [MX_2^+] + \dots + [MX_n^+]}$$

لتحصل على تلك المعادلة المطولة:

$$B_0 = \frac{[M^+]}{M^+ [1 + k_1[X] + k_1 k_2[X]^2 + k_1 k_2 k_3[X]^3 + k_1 k_2 k_3 \dots kn[X]^n]}$$

$$B_0 = \frac{1}{1 + k_1[X] + k_1 k_2[X]^2 + k_1 k_2 k_3[X]^3 + k_1 k_2 \dots kn[X]^n}$$

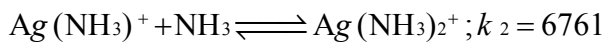
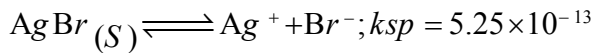
وبمعلومية  $[X]$ ،  $k_1$  وحتى  $kn$  فإنه يمكن الحصول على  $B_0$ .

ثم نستخدم المعادلة لنحصل على:

$$S = \sqrt{\frac{k_{sp}}{B_0}}$$

ويأتي التطبيق العملي في المثال التالي لنفترض أن  $AgBr$  مترسبة أقل عن  $AgCl$ ، ويكون

الاتزان هو:



فما هي إذابة المركب  $AgBr$  في المحلول إذا كان تركيز الاتزان 0.1 مولار  $[S]$ ؟

لإيجاد الإذابة  $[S]$ :

$$S = [Br^-]$$

$$S = Ag^+ + [AgNH_3^+] + [Ag(NH_3)_2^+]$$

وبما أن:

$$S = CAg^+, B_0 = \frac{[Ag^+]}{CAg^+}, B_0 = \frac{[Ag^+]}{S}$$

إذاً:

$$[Ag^+] = B_0S$$

وبالتعويض:

$$k_{sp} = [Ag^+][Br^-] = (B_0S)(S) = B_0S^2$$

$$S = \sqrt{k_{sp} / B_0}$$

ولكي نقيم  $\beta_0$  فإن:

$$\beta_0 = \frac{1}{1 + k_1(NH_3) + k_1k_2(NH_3)^2}$$

$$\beta_0 = \frac{1}{1 + (1585)(10^{-1}) + (1585)(6761) \times (10^{-1})^2}$$

$$\beta_0 = \frac{1}{1 + 158 + 1.07 \times 10^{+5}} = \frac{1}{1.07 \times 10^{-5}} = 9.32 \times 10^{-6}$$

$$\frac{1}{\beta_0} = 1.07 \times 10^{-5}$$

$$S = \sqrt{\frac{k_{sp}}{\beta_0}} = \sqrt{\frac{5.25 \times 10^{-13}}{1.07 \times 10^5}} = 23 \times 10^{-4} M$$

أمثلة:

- مستخدماً الجدول (1) والجدول (2):

1- احسب إذابة  $AgI$  في محلول من الأمونيا  $[NH_3]$ .

2- احسب إذابة  $AgI$  في محلول من  $KCN$  تركيزها 0.01 مولار.

3- احسب إذابة  $Ag_2CrO_4$  في محلول من  $[NH_3]$  تركيزها 0.01 M.

الحل:

1- باستخدام  $S = \sqrt{\frac{k_{sp}}{\beta_0}}$  ،

$$\beta_0 = \frac{1}{1 + k_1[\text{NH}_3] + k_1 k_2 [\text{NH}_3]^2}$$

$$= \frac{1}{1 + (1585 \times 10^{-2}) + (1585)(6761)(10^{-2})^2} = \frac{1}{1.1 \times 10^{-3}}$$

$$S = \sqrt{9 \times 10^{-17} \times 1.1 \times 10^3}$$

2- باستخدام:

$$\beta_0 = \frac{1}{1 + k_1[\text{CN}^-] + k_1 k_2 [\text{CN}^-]^2}$$

ثم بالتفويض:

$$= \frac{1}{1 + (0.01) + 1 \times 7.94 \times 10^{20} \times (0.01)^2} = \frac{1}{8 \times 10^{-16}}$$

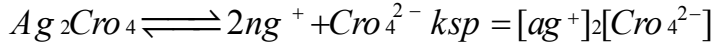
$$S = \sqrt{\frac{k_{sp}}{\beta_0}} = \sqrt{9 \times 10^{-17} \times 8 \times 10^{16}} = 2.7 \text{ M}$$

وهذه القيمة غير ممكنة؛ بسبب أن الإذائية تعتبر أكبر من التركيز الابتدائي KCN ، ولنحاول تقريب الاتحاد العنصري. وثابت الاتزان هو  $k_2 = 7.94 \times 10^{20}$  للتفاعل:  
 $\text{Ag}^+ + 2\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{CN})_2^-$  وهي قيمة عالية مع كل مترابطات  $[\text{CN}^-]$  مع الفضة والمعادلة المولارية.

$$\begin{array}{ccc} 1 & : & 2 & = & 1 \\ 0.005 & & 0.01 & & 0.005 \end{array}$$

وتكون الإذائية حول القيمة 0.005M

3- في هذه المسألة  $S \neq \sqrt{k_{sp} / \beta_0}$  ، ولماذا لا نطبق هذه المعادلة؟  $S = \sqrt{k_{sp} / \beta_0}$



$$\beta_0 = \frac{Ag^+}{CAg}, S = Cro_4^{2-}, S = \text{الإذابة} \quad CAg = 2S$$

$$[Ag^+] = \beta_0 CAg^+, [Ag^+] = \beta_0 2S$$

$$k_{sp} = [Ag^+]^2 [Cro_4^{2-}] = (2\beta_0 S)^2 S = 4\beta_0^2 S^3$$

$$S = \sqrt[3]{\frac{k_{sp}}{4\beta_0}}$$

جدول (2) ثوابت التكوين المتعاقبة لمتراكب مخلب - المعدن

المتراكب	الثابت	المتراكب	الثابت
$Ag^+ + Cl^- \rightleftharpoons AgCl(\text{solution})$	$k_1 = 501$	$AgNH_3^+ + NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+$	$k_2 = 6761$
$AgCl(\text{solution}) + Cl^- \rightleftharpoons AgCl_2^-$	$k_2 = 63.9$	$Cd^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons CdNH_3^+$	$k_1 = 4.47 \times 10^3$
$AgCl_2^- + Cl^- \rightleftharpoons AgCl_3^{2-}$	$k_3 = 2.00$	$CdNH_3^+ + NH_3 \rightleftharpoons Cd(NH_3)_2^{2+}$	$k_2 = 1.26 \times 10^3$
$Ag^+ + S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons AgS_2O_3^-$	$k_1 = 6.6 \times 10^8$	$Cd(NH_3)_2^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons Cd(NH_3)_3^{2+}$	$k_3 = 2.75 \times 10^3$
$AgS_2O_3^- + S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons Ag(S_2O_3)_2^{2-}$	$k_2 = 4.4 \times 10^4$	$Cd(NH_3)_3^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons Cd(NH_3)_4^{2+}$	$k_4 = 8.51$
$Ag(S_2O_3)_2^{2-} + S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons Ag(S_2O_3)_3^{4-}$	$k_3 = 4.9$	$Cd(NH_3)_4^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons Cd(NH_3)_5^{2+}$	$k_5 = 4.79 \times 10^{-1}$
$Ag^+ + CN^- \rightleftharpoons AgCN(\text{solution})$	$k_1 = 1$	$Cd(NH_3)_5^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons Cd(NH_3)_6^{2+}$	$k_6 = 2.19 \times 10^{-2}$
$AgCN(\text{solution}) + CN^- \rightleftharpoons Ag(CN)_2^-$	$k_2 = 7.94 \times 10^{20}$		
$Ag^+ + NH_3 \rightleftharpoons AgNH_3^+$	$k_1 = 1585$		

## تكوين الأحماض الضعيفة مع الأنيون لترسيب:

نوقشت قبل ذلك وسائل التحكم في الإذابة، والتي تشتمل على:

1- تأثير الأيون المشترك البسيط.

2- تراكم أيون المعدن مع المخلب، ولكن هل يمكن التحكم في الإذابة من خلال

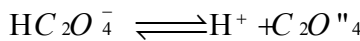
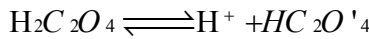
التفاعلات الكيميائية غير أنيون الترسيب؟ والإجابة عن هذا السؤال، أنه يمكن لو

كان الأنيون أنيوناً لحمض ضعيف. فالحمض الضعيف من خصائصه أنه لا يعطي

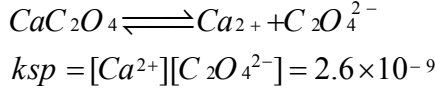
بروتوناً بسهولة. فمثلاً حمض الأكساليك وعملية الإذابة لأكسالات الكالسيوم

يمكن التحكم بها من خلال التدرج الحمضي.

كما أن ثابت التفكك لحمض الأكساليك يدل على أن هذا الحمض ضعيف التآين.



وفي النظام من حيث إن ملح الأكسالات وأيونات الأيدروجين موجودة فضعف ثابت الاتزان هو عملية التنافس الناتجة عن تفكك الترسيب.



وإدخال البرتون لمجموعة الأكسالات:

$$H^+ + C_2O_4^{2-} \rightleftharpoons HC_2O_4^-; \frac{1}{k_2} = \frac{[HC_2O_4^-]}{[H^+][C_2O_4^{2-}]}$$

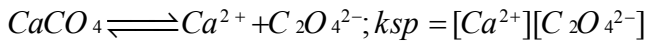
$$= \frac{1}{6.2 \cdot 10^{-5}} = 1.6 \times 10^4$$

ومع المجموعة الثانية:

$$H^+ + HC_2O_4^- \rightleftharpoons H_2C_2O_4; \frac{1}{k_1} = \frac{[H_2C_2O_4]}{[H^+][HC_2O_4^-]}$$

$$= \frac{1}{5.6 \times 10^{-2}} = 17.85$$

وبناءً على قاعدة ليشاتيليه مع تحميل مجموعة الأكسالات للبروتون، ليكون هيدروجين أكسالات  $HC_2O_4^-$ ، وحمض الأكساليك  $H_2C_2O_4$  تحدث إذابية أكثر وأكثر، أي: الزيادة من أيون الهيدروجين والزيادة من إذابية الترسيب. تعتبر هذه صورة مبسطة عن كيفية حساب الإذابية ووصفها. وأفضل الحسابات يمكن إجراؤها بمساعدة دراسة دالة  $\alpha$  في كيمياء الحمض الضعيف. ولنأخذ مثلاً لذلك: إذابية أكسالات الكالسيوم وندرس العلاقة بين المكونات مع الدالة  $\alpha$ .



$S$  = الإذابية

وبسبب أنه لا يوجد مترابك أيون الكالسيوم فإن:

$$S = Ca^{2+}$$

ومن الخطأ أن تقول إن:

$$S = C_2O_4^{2-}$$

والحقيقة أنه يجب أن نقول أو نكتب:

$$S \neq C_2O_4^{2-}$$

وهذا بسبب وجود ثلاث أيونات من الأكسالات متزاوجة في المحلول وتعطي الإذابة بواسطة:

$$S = [C_2O_4^{2-}] + [HC_2O_4] + [H_2C_2O_4]$$

$$Cox = [C_2O_4^{2-}] + [HC_2O_4] + [H_2C_2O_4]$$

$$S = Cox$$

وبأخذ دالة  $\alpha$  بالنسبة لحمض الأكساليك:

$$\alpha_2 = \frac{[C_2O_4^{2-}]}{[H_2C_2O_4] + [HC_2O_4] + [C_2O_4^{2-}]} = \frac{[C_2O_4^{2-}]}{Cox}$$

$$\alpha_2 = \frac{[C_2O_4^{2-}]}{Cox}$$

وبإعادة توزيع المعادلة:

$$C_2O_4^{2-} = \alpha_2 Cox$$

$$Cox = S \text{ وبالاستبدال:}$$

$$C_2O_4^{2-} = \alpha_2 S$$

وبكتابة تعبير  $k_{sp}$  للتحليل:

$$k_{sp} = [Ca^{2+}][C_2O_4^{2-}]$$

وبإعادة الاستبدال عن أيون الكالسيوم  $S$  وأيون الأكسالات:

$$k_{sp} = (S)(\alpha_2 S) = \alpha_2 S^2$$

$$S = \left(\frac{k_{sp}}{\alpha_2}\right)^{1/2} \quad \text{إذاً:}$$

والمشكلة الوحيدة المتبقية هو التعبير عن  $(\alpha_2)$  في جزئية لكل من:  $k_2, K_2, [H^+]$  وهذا يمكن إجراؤه بالمعادلة:

$$\alpha_2 = \frac{k_1 k_2}{[H^+]^2 + H^+ k_1 + k_1 k_2}$$

ومن معرفة  $k_{sp}$ ،  $k_2$ ،  $k_3$ ،  $PH$  يمكن إيجادها من الجدول ، فمن السهل حساب الإذابة للترسيب مثل:  $CaC_2O_4$ .

مثال: احسب إذابة أكسالات الكالسيوم في المحاليل حيث:

$$PH = 7.0, PH = 3.0, PH = 5.0$$

$$k_{sp} = 2.6 \times 10^{-9}$$

$$H^+ = 1 \times 10^{-7} M, 7.0 = PH \quad \text{عند:}$$

$$S = (k_{sp} / \alpha_2)^{1/2}$$

فيمكن النظر إلى ( $\alpha_2$ ) من الجداول أو حسابها باستخدام قيم  $k_2$ ،  $k_1$  من الجداول. فعند

$PH = 7$  نجد أن  $\alpha_2 = 1.0$ ، وبلاستبدال من المعادلة:

$$S = \left( \frac{2.6 \times 10^{-9}}{1.0} \right)^{1/2} = 5.1 \times 10^{-3} M$$

وعند  $PH = 5.0$  ومازالت المعادلة السابقة هي الخاضعة للدراسة:

$$\alpha_2 = 0.86$$

$$S = \left( \frac{2.6 \times 10^{-9}}{0.86} \right)^{1/2} = 5.5 \times 10^{-5} M$$

وعند  $PH = 3.0$ ، وأيضاً المعادلة السابقة مازالت هي الخاضعة للدراسة:

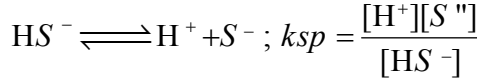
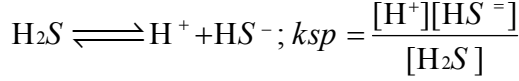
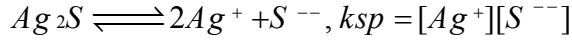
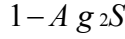
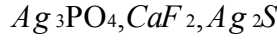
$$S = \left( \frac{2.6 \times 10^{-9}}{5.7 \times 10^{-2}} \right)^{1/2} = 2.1 \times 10^{-4} M$$

إذاً يوجد تغير في الإذابة مع تغير  $PH$ ، ويوجد بالتأكيد بعض الحالات المعادلة لا تعمل

$$S = \left( \frac{k_{sp}}{\alpha_1} \right)^{1/2}$$

ودعنا نختبر الحالات الثلاث الآتية:





$$S = [S^{2-}] + [HS^-] + [H_2S], S \neq S_2, Ag^+ = 2S \text{ الإذائية} = S$$

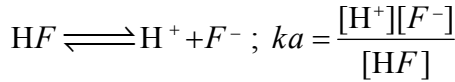
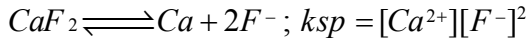
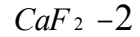
$$\alpha_2 = \left[ \frac{S^{2-}}{C_3} \right], S = C_2, C_3 = [S^{2-}] + [HS^-] + [H_2S], \alpha_2 = \left[ \frac{S^{2-}}{C_2} \right], S^{2-} = \alpha_2 S$$

$$k_{sp} = [Ag^+]^2 [S^{2-}] = (2S)^2 \cdot \alpha_2 S = 4 \alpha_2 S^3$$

$$S = \left( \frac{k_{sp}}{4 \alpha_2} \right)^{1/3}$$

وكما ذكر سابقاً فإن:

$$\alpha_2 = \frac{k_1 k_2}{[H^+]^2 + [H^+]k_1 + k_1 k_2}$$



وبسبب أن  $HF$  حمض أحادي البروتون فإن دالة  $\alpha$  المستخدمة تختلف عن  $\alpha_2$  المستخدمة سابقاً.

$$[Ca^{2+}] = S, \text{ الإذائية} = S$$

$$2S = [HF] + [F^-]$$

$$CF = [HF] + [F^-], 2S = CF$$

ويأخذ المعادلة:

$$\alpha_1 = \frac{[F^-]}{CF}, k_1 = \left(\frac{A}{CF}\right)$$

$$[F^-] = \alpha_1 CF, [F^-] = \alpha_1 \cdot 2S$$

$$k_{sp} = [Ca^{2+}][F^-]^2 = S \cdot [2S]^2 = 4S^3 \alpha_1^2$$

$$S = \sqrt{\frac{k_{sp}}{4 \alpha_1^2}}$$

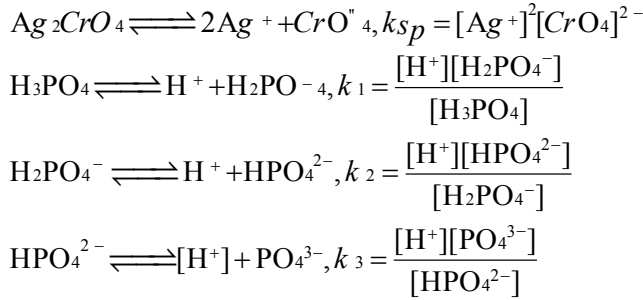
ومن المعادلة:

$$\alpha_1 = \frac{ka}{H^+ + ka}$$

يمكن حساب  $[\alpha_1]$  كدالة للدوال  $ka \cdot [H^+]$  والتي يمكن حسابها وتقييمها لو عرفت

$PH, ka$

3-  $Ag_3PO_4$  من المعادلة:



وبسبب أن حمض الفوسفوريك ثلاثي البروتون، فتكون دالة  $\alpha - \infty$  وتكون مختلفة عن  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$  - دالة المستخدمة للأملاح الثنائية والأحادية الحمض.

S-الإذابة،  $SS = [Ag^+]$ ،  $PO_4^{3-} \neq S$

$$S = [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + PO_4^{3-}$$

$$CpO_4 = [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + PO_4^{3-}$$

$$S = CPO_4$$

$$\alpha_3 = \frac{[PO_4^{3-}]}{CPO_4}$$

$$[PO_4^{3-}] = \alpha_3 CPO_4 = \alpha_3 S$$

$$k_{sp} = [Ag^+]^3 [PO_4^{3-}] = (3S)^3 \cdot \alpha_3 S = 2.7 \alpha_3 S^4$$

$$S = \sqrt[4]{\frac{k_{sp}}{2.7 \alpha_3}}$$

إذا  $\alpha_3$  يمكن تقييمها عددياً من المعادلة:

$$\alpha_3 = \frac{Z_{3-}}{CZ} = \frac{[PO_4^{3-}]}{CPO_4}$$

مسائل:

باستخدام الجدولين 1، 2 لحساب  $k_{sp}$  وثابت التكوين للجداول 1، 2، 5، 7، 8، 9

لقيم  $ka$ ،  $kb$ ، وقيمة  $\alpha$

1- احسب إذائية كربونات الإسترنشيوم  $SrCO_3$  في محلول له  $PH = 5$ . تذكر أن حمض

الكربونيك حمض ضعيف.

2- وكذلك  $Ag_2C_2O_4$ ،  $PH = 5$

3- وكذلك  $SrF_2$ ،  $PH = 4$

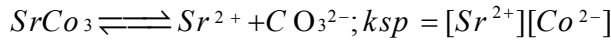
4- وكذلك فوسفات البزموت  $BiPO_4$ ،  $PH = 12$  مقترصاً عدم تكوين  $Bi(OH)_3$

5- وكذلك  $Ca_3(PO_4)_2$ ،  $PH = 12$ .

6-  $Cd(S)$  في محلول أمونيا = 0.1،  $PH = 12.0$

7-  $Ag_2S$  في محلول  $NH_3 = 0.1$  مولار،  $PH = 11.1$

الحل:



$$[Sr^{2+}] = S$$

$$S = [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]$$

$$C_{CO_3} = [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]$$

$$S = C_{CO_3}$$

$$\alpha_2 = \frac{[CO_3^{2-}]}{[H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]}$$

$$\alpha_2 = \frac{CO_3^{2-}}{CCO_3}$$

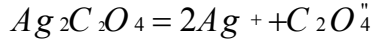
$$[CO_3^{2-}] = \alpha_2 CCO_3^{2-} = \alpha_2 S$$

$$k_{sp} = [Sr^{2+}][CO_3^{2-}] = S \cdot \alpha_2 S = \alpha_2 S^2$$

$$S = \sqrt{\frac{k_{sp}}{\alpha_2}}$$

وعند  $\text{PH} = 5$  نجد أن  $\alpha_2 = 2 \times 10^{-7}$  وبالإستبدال في المعادلة السابقة:

$$S_2 = \frac{1.1 \times 10^{-10}}{2 \times 10^{-7}} = 2.3 \times 10^{-2} \text{M}$$



والمعادلة:  $S = \sqrt{\frac{k_{sp}}{\alpha_2}}$  لا تعطي الإجابة الصحيحة.

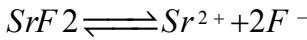
وهذا بسبب عدم وجود مترابك  $\text{Ag}^+$ ، وكذلك وجود 2 مول من أيون الفضة.

$$\text{Ag}^+ = 2S$$

ومن:

$$k_{sp} = [2\text{Ag}^+]^2 [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = (2S)^2 \cdot 2S = 4S^3 \alpha_2$$

$$S = \sqrt[3]{\frac{k_{sp}}{4 \alpha_2}} = \left( \frac{3.5 \times 10^{-11}}{4 \times 0.86} \right)^{1/3} = 2.2 \times 10^{-4} \text{M}$$



$$k_{sp} = [\text{Sr}^{2+}] [\text{F}^-]^2 = S \cdot (2S)^2 = 4S^3 \alpha_1$$

$$\therefore S = \sqrt[3]{k_{sp} / 4 \alpha_1^2} =$$

وعند تقييم  $\alpha_1$ :

$$\alpha_1 = \frac{ka}{ka + [\text{H}^+]}, \text{H}^+ = 1 \times 10^{-4} \text{M}$$

$$\alpha_1 = \frac{6.7 \times 10^{-6}}{6.7 \times 10^{-6} + 1 \times 10^{-4}} = 0.87$$

وبالتعويض:

$$S = \left( \frac{2.8 \times 10^{-9}}{(4) \cdot (0.87)^2} \right)^{1/3} = 9.7 \times 10^{-4} \text{M}$$

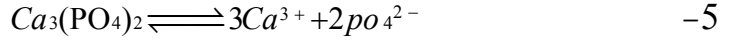


$$k_{sp} = [Bi^{3+}][PO_4^{3-}]$$

$$k_{sp} = S \alpha_3, S = \alpha_3 S^2$$

$$S = \left( \frac{k_{sp}}{\alpha_3} \right)^{1/2} = \left( \frac{1.3 \times 10^{-23}}{0.31} \right)^{1/2}$$

$$= 6.5 \times 10^{-12} M.$$



$$k_{sp} = [Ca^{2+}]^3 \cdot [PO_4^{2-}]^2$$

$$k_{sp} = (3S)^3 \cdot (2 \alpha_3 S)^2 = 108 \alpha_3^2 S^5 = S^3$$

$$S = \left( \frac{k_{sp}}{108 \alpha_3^2} \right)^{1/5}$$

ومنا المسألة (4) عند PH = 12 نجد أن:

$$\alpha_3 = 0.31$$

وبالاستبدال:

$$S = \left( \frac{k_{sp}}{108 \times (0.31)^2} \right)^{1/5} = 1.1 \times 10^{-6} M$$

-6

$$S = [Cd^{2+}] + [CdNH_3^{2+}] + [Cd(NH_3)_3^{2+}]$$

$$+ [Cd(NH_3)_2^{2+}] + [Cd(NH_3)_4^{2+}] + [Cd(NH_3)_5^{2+}] + [Cd(NH_3)_6^{2+}]$$

$$S = CCd, \frac{Cd^{2+}}{CCd} = B_0$$

$$k_{sp} = [Cd^{2+}][S^{2-}] = (B \cdot S)(\alpha_2 S) = \alpha_2 B_0 S^2$$

$$S = \left( \frac{k_{sp}}{\alpha_2 B_0} \right)^{1/2} = ; PH = 11.1, H^+ = 7.9 \times 10^{-12} M$$

$$\alpha_2 = \frac{(1.02 \times 10^{-7})(1.2 \times 10^{-15})}{(7.9 \times 10^{-12}) + (7.9 \times 10^{-12})(1.02 \times 10^{-7}) + (1.02 \times 10^{-7})(1.2 \times 10^{-15})}$$

$$\alpha_2 = 1.5 \times 10^{-4}$$

ثم بعد ذلك نكتب المعادلة لتقييم  $\beta_0$ :

$$B_0 = \frac{1}{1 + k_1[NH_3] + k_1 k_2[NH_3]^2 + \dots \dots k_{1,2,3,4} \dots [NH_3]^6}$$

