

Solubility

الذوبانية

Solutions (المحاليل)

هي مزيج متجانس من مادتين أو أكثر لا يفصل بينها تفاعلات كيميائية، هذه المحاليل تحتوي على مواد (مذابة) مذابة في السائل، والمادة المذابة تدعى بالمذاب Solute، والسائل تدعى بالمذيبات Solvents.

الذوبية

هي عملية اختفاء جزيئات، ذرات أو أيونات المادة المذابة Solute بين جزيئات أو ذرات المادة السائلة المذابة Solvent.

Solubility

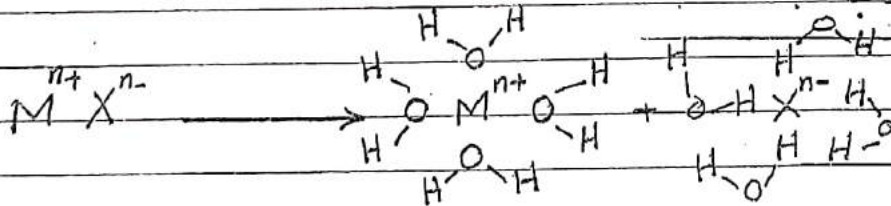
قابلية الذوبان

هي كمية مادة المذاب القابلة للذوبان في حجم أو وزن معين من المذيب في درجة حرارة معينة، ويعبر عن قابلية الذوبان بالمولات أو غرامات في المول، يعبر عن الذوبانية بوحدة غرام لكل 100 غرام من المذيب عند درجة حرارة معينة. تكتب بشكل حرفي في ذوبانية كلوريد الصوديوم سعة 100،  $35.7^{\circ}$  في  $39.8^{100}$ .

وتصنف المواد وفقاً لذوبانها إلى ثلاث أنواع:

- 1- المواد صعبة الذوبان insoluble
- 2- المواد جزئية الذوبان Partially soluble
- 3- المواد الذائبة soluble

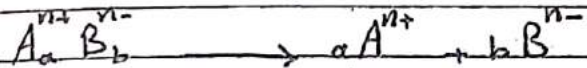
تعتمد ذوبانية المركبات التساهمية في المذيبات القطبية على طبيعة التركيب الجزيئي، وتكون عبارة (النظم يذيب النظم like dissolve like) صيغة، وتعمل بين المذاب والمذيب تفاعلات interactions عدة مثل أمثلة هيدروجينية hydrogen bonding وقوى فان دير فال Van der Waals forces أنواعها، وإذا كانت المركبات تساهمية جته فانها تفضل المذيبات غير القطبية، وإذا كانت المركبات تساهمية متقطعة فانها تنوب في المذيبات القطبية. أما الأملاح الأيونية وخاصة الأملاح اللاعضوية، تتكون جبهة الذوبان في المذيبات القطبية حيث تنبذ جزيئات المذيب الأيونات وتبعد عنها من مواقعها الأصلية في التركيب البلوري وبعضها تصبح الأيونات ذائبة:



Solubility Product  $K_{sp}$  : حاصل الذوبانية

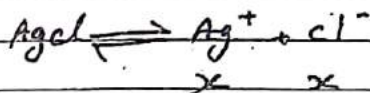
حاصل الذوبانية هو ناتج جزئياً هو:

حاصل ضرب التراكيز المولارية لأيونات الجزء المنحل من الملح الموجود في المحلول  
مرفوع لأقصى عدد مولات الأيونات المشتركة في معادلة التوازن الكيميائية



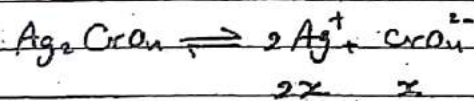
$$K_{sp} = [A^{n+}]^a [B^{n-}]^b$$

مثال: ما هو ناتج حاصل الذوبانية  $K_{sp}$  لمركب  $AgCl$  في الماء؟  
 $Ca_3(PO_4)_2$  ،  $La_2S_3$



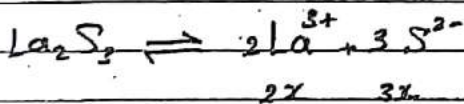
$$K_{sp} = [Ag^+][Cl^-]$$

$$K_{sp} = [x][x] = x^2 \quad x = \sqrt{K_{sp}} = \text{mol.l}^{-1}$$



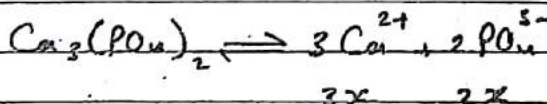
$$K_{sp} = [Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}]$$

$$K_{sp} = [2x]^2 [x] = 4x^3 \quad x = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{4}} = \text{mol.l}^{-1}$$



$$K_{sp} = [La^{3+}]^2 [S^{2-}]^3$$

$$K_{sp} = [2x]^2 [3x]^3 = 108 x^5 \quad x = \sqrt[5]{\frac{K_{sp}}{108}} = \text{mol.l}^{-1}$$



$$K_{sp} = [Ca^{2+}]^3 [PO_4^{3-}]^2$$

$$K_{sp} = [3x]^3 [2x]^2 = 108 x^5 \quad x = \sqrt[5]{\frac{K_{sp}}{108}} = \text{mol.l}^{-1}$$



التطبيق العملي لحاصل الإذابة :  $K_{sp}$  : إذا كانت صغيرة جداً فغاية الترسيب ، وإذا كان كبيراً كانت

غاية الترسيب

عندما يتأين الأيونات الشائبة  $AB$  إلى أيونات  $A^+$  و  $B^-$  فأنه :

- 1- ترسيب المادة  $AB$  عندما يآرون حاصل ضرب التركيز المولاري لأيونات  $[A^+]$  في التركيز المولاري لأيونات  $[B^-]$  يساوي أو أكبر من قيمة ثابت حاصل الإذابة  $K_{sp}$ .

$$[A^{n+}]^a [B^{m-}]^b \geq K_{sp}$$

ترسيب يحدث precipitation occurs

- 2- عندما يكون حاصل ضرب التركيز المولاري لأيونات  $[A^+]$  في  $[B^-]$  (صغير من قيمة ثابت حاصل الإذابة) فإنه لا يتكون راسب  $AB$  عند مزج الأيونات  $A^+$  و  $B^-$  معاً.

$$[A^{n+}]^a [B^{m-}]^b < K_{sp}$$

No precipitation occurs لا يحدث ترسيب

- 3- إذا كان الراسب  $AB$  في المحلول المشبع في حالة توازن مع مكوناته الأيونية  $A^+$  و  $B^-$  وبدأت تزيث الأيونات  $A^+$  أو  $B^-$  يقل باستمرار ، فأن الراسب  $AB$  يبدأ بالذوبان لسد النقص في تركيز الأيونات المزال ، ويستقر هذه العملية مما يؤدي الراسب كلياً في المحلول.

ماذا تعني  $x$  (أو  $Y$ ) :

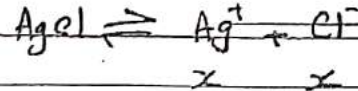
- 1- التركيز المولاري للملح المشبع الذائب مقاس بوحدة مول / لتر  $mol \cdot L^{-1}$
- 2- الأيونات الناتجة عن الملح المشبع الذائب مقاس بوحدة مول / لتر  $mol \cdot L^{-1}$
- 3- قابلية ذوبان الملح المشبع الذائب مقاس بوحدة مول / لتر  $mol \cdot L^{-1}$
- 4- الأيونات الناتجة عن الملح المشبع الذائب مقاس بوحدة مول / لتر  $mol \cdot L^{-1}$

يمكن تحويل وحدة مقاييس قابلية الذوبان إلى غرام / لتر أو غرام / 100 مل باستخدام العلاقة:

$$g/L = M \times M.Wt$$

مسألة ثابت حاصل الإذابة  $K_{sp}$  من قابلية الذوبان

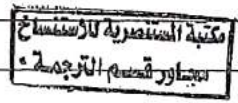
مثال (37) : إذا كانت قابلية ذوبان  $AgCl$  في الماء  $1.25 \times 10^{-5} M$  ، احس ثابت حاصل الإذابة  $K_{sp}$  ؟



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

$$K_{sp} = [x][x] = x^2 = [1.25 \times 10^{-5}]^2 = 1.56 \times 10^{-10}$$

ترسيب لذا

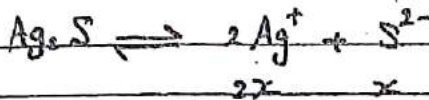


28

سؤال (28): إذا كانت ذوبانية كبريتيد الفضة في الماء المثلج  $8 \times 10^{-5}$  ج/ل. أوجد ثابت حاصل الإذابة  $K_{sp}$  لـ  $Ag_2S$  (الوزن الجزيئي 248).

$$g/L = M \times M.wt$$

$$M = \frac{g/L}{M.wt} = \frac{8 \times 10^{-5} \text{ g/L}}{248 \text{ g/mol}} = 3.226 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$



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

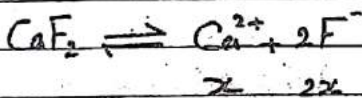
$$= [2x]^2 [x] = 4x^3$$

$$= 4 (3.226 \times 10^{-7})^3$$

$$K_{sp} = 1.34 \times 10^{-19}$$

مسألة: أوجد قابلية الذوبان من ثابت حاصل الإذابة  $K_{sp}$ .

سؤال (29): أوجد قابلية ذوبان كلوريد الكالسيوم  $CaF_2$  في الماء البارد إذا كان ثابت حاصل الإذابة  $K_{sp, CaF_2} = 3.2 \times 10^{-11}$ .

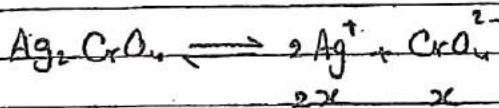


$$K_{sp} = [Ca^{2+}] [F^-]^2$$

$$3.2 \times 10^{-11} = [x] [2x]^2 = 4x^3$$

$$x = \sqrt[3]{\frac{3.2 \times 10^{-11}}{4}} = 0.0002 \text{ mol/L} \quad (2 \times 10^{-4} \text{ M})$$

سؤال (30): أوجد قابلية الذوبان المولارية لكرومات الفضة  $Ag_2CrO_4$  إذا كان ثابت حاصل الإذابة  $K_{sp} = 9 \times 10^{-12}$ .



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

$$= [2x]^2 [x] = 4x^3$$

$$9 \times 10^{-12} = 4x^3$$

$$x = \sqrt[3]{\frac{9 \times 10^{-12}}{4}} = 1.3 \times 10^{-4} \text{ mol/L} \quad (0.00013 \text{ mol/L})$$



مطلوب

1)

$$M = \frac{wt}{M \cdot wt} \times \frac{1000}{V}$$

مثال (31): تم غرام ما كرومات الباريوم يوجد في حجم 200 مل من محلوله الممتنع إذا كانت قيم ثابت حاصل الاضابة  $K_{sp} = 2.4 \times 10^{-10}$  والوزن الجزيئي  $BaCrO_4 = 253$  غرام

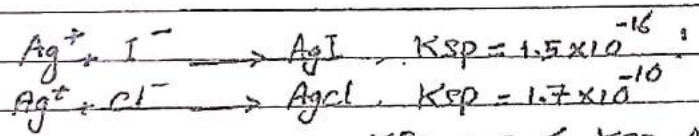
مثال (32): هل تترسب بيروكسالات الفضة  $Ag_2BrO_4$  عند مزج  $AgNO_3$  بتركيز  $2 \times 10^{-5}$  مموله مولاري  $AgNO_3$  بمولاري  $KBrO_3$   $0.02$  مموله مولاري  $K_{sp} Ag_2BrO_4 = 6 \times 10^{-5}$   $6 \times 10^{-5}$

مثال (33): هل تترسب كبريتات الباريوم  $BaSO_4$  عند محلول كلوريد البوتاسيوم  $K_2CrO_4$  بتركيز  $1 \times 10^{-4}$  مولاري  $BaCl_2$   $1.1 \times 10^{-10}$   $K_{sp} BaSO_4 = 1.1 \times 10^{-10}$   $10^{-7}$

مثال (34): أم ب قابلية ذوبان أيونات الباريوم  $Ba(IO_3)_2$  في لتر من الماء إذا كانت ثابت حاصل الاضابة  $K_{sp} Ba(IO_3)_2 = 1.57 \times 10^{-9}$  والوزن الجزيئي  $Ba(IO_3)_2 = 487$  غرام/مول

ملاحظة:

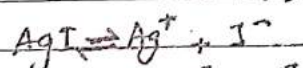
إذا أمتزجت المحلول على أيونين أو أكثر من الأيونات المرعبة أو السالبة، وأنة العنصر المرعب له إمكانية ترسب هذه الأيونات، فأفضل المعامل الذي له قيمة ثابت حاصل الاضابة  $K_{sp}$  الاقل هو الذي تترسب اولاً، وبعد إضافة زيادة تليق من العنصر المرعب يتسبب الأيونات المتبقية



$$K_{sp} AgI < K_{sp} AgCl$$

تترسب اولاً  $AgI$  لانه قيمة  $K_{sp}$  له اصغر.

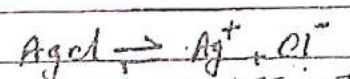
مثال (35): محلول يحتوي امة مولاري من  $KCl$  و امة مولاري من  $KI$  و اضعف لهذا المحلول نفاذة الفضة، أم يمكن الفضة اللازمة لترسب  $AgCl$  و  $AgI$  و انة  $K_{sp} AgI = 1.5 \times 10^{-16}$  و  $K_{sp} AgCl = 1.7 \times 10^{-10}$  و انة تترسب اولاً؟



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

$$1.5 \times 10^{-16} = [Ag^+][0.01]$$

$$[Ag^+] = \frac{1.5 \times 10^{-16}}{0.01} = 1.5 \times 10^{-14} \text{ M (mol.l}^{-1}\text{)}$$

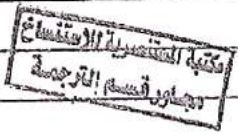


$$K_{sp} = [Ag^+][Cl^-]$$

$$1.7 \times 10^{-10} = [Ag^+][0.01]$$

$$[Ag^+] = \frac{1.7 \times 10^{-10}}{0.01} = 1.7 \times 10^{-8} \text{ M (mol.l}^{-1}\text{)}$$

تترسب  $AgI$  اولاً لانه تتركيز اقل من الفضة  $[Ag^+]$



Factors affecting the solubility of precipitates

العوامل المؤثرة على ذوبانية الرواسب :

تعتمد طريقة التحليل الوزني على نوع الراسب ، ويمكن تقدير بعض أنواع الراسب من الراسب بسبب عملية الغسل لإزالة الشوائب مثلًا إضافة المنظفات الأخرى تؤثر على ذوبانية الرواسب ومنها :

- 1- درجة الحرارة
- 2- طبيعة المذابة
- 3- طبيعة المذيب
- 4- الأيونات المشتركة
- 5- الدالة الحامضية pH
- 6- تكوين الأيونات المعقد
- 7- ترافيز الأنتروبيت ( القوة الأيونية المحلولة )
- 8- حجم دقائق الراسب

① درجة الحرارة : ~~Temperature~~

لعمرة تأثير درجة الحرارة على ذوبانية الرواسب لا يسهل فهمه لأن عملية الأذابة تتأثر بامتصاص أو إطلاق الطاقة اللازمة لتفكك الراسب ، أي أن ذوبان المادة في مذيب ما يتطلب امتصاص حرارة لتغلب على قوى التجاذب بين أيونات أو جزيئات المادة المذابة .  
 المذيب : هو عملية محركة للطاقة وهو انتشار أو انحلال دقائق المادة المذابة من قبل جزيئات المذيب ، وتسمى عملية القذوب *solvation* وإذا كان المذيب هو الماء تسمى بإماهة *Hydration* وتؤدي إلى تحرير طاقة بشكل حرارة تسهل عملية القذوب .  
 المحملة النهائية للمذيب تجعل من عملية الأذابة إما ماصة للحرارة *Endothermic* أو ممتصة للحرارة *Exothermic* ، فإذا كانت عملية الأذابة ممتصة للحرارة فإن العلاقة بين درجة الحرارة وقابلية الذوبان عكسية ، مثلًا  $H_2SO_4$  ،  $Ca(OH)_2$  ،  $KOH$  ،  $NaOH$  .  
 وتكون عملية الأذابة ماصة للحرارة ، لأن حرارة القذوب أو الاماهة لها أقل من الحرارة التي تسمى لتفكك الراسب والتغلب على قوى التجاذب بين الأيونات ، لهذا تكون العلاقة طردية بين درجة الحرارة وقابلية الذوبان ، فزيادة درجة الحرارة ، مثلًا أذابة الجرافيت والقوى الضعيفة والأملاح مثل كبريتات الصوديوم  $Na_2SO_4$  .  
 وعندما تكون الطاقة المحتملة اللازمة للتغلب على قوى التجاذب بين الجزيئات وكسر الشبكة البلورية تسارع الطاقة الناتجة عن عملية القذوب أو الاماهة ، أي أن عملية جزيئات المذيب سبقت المذابة ، لا يظهر التحول أي زيادة أو انخفاض في درجة الحرارة ،  
 مثلًا : أذابة كلوريد الصوديوم  $NaCl$  .



Solute

② - طبيعة المادة المذابة :

وتعتمد بصفة المادة الكيمائية والفيزيائية التي تؤثر على قابلية المادة  
 وقوة تذبذب كولوم " القوة اللازمه لانهاء دقيقتين أو اثنتين مختلفين في الشحنة  
 عن بعضها البعض يتناسب طرديا مع حاصل ضرب مربع المسافات وعلى ما يتبع من المسافة  
 بينهما "

$$K = \frac{1}{D} \cdot \frac{e_1 e_2}{r^2}$$

حيث ان D = ثابت العزل الكهربائي

$e_1, e_2$  = شحنة الأيون الموجب والأيون السالب

ولذا تقل الذوبانية بزيادة مساحه الأيونات مثلا تكون ذوبانية الأحميد  
 المضية ( الهيدروكيدات ) للفلزات وبالعامة المشتقة من أقل من ذوبانية الهيدروكيدات  
 للفلزات "لأنه الشحنة وهي أقل ذوبانية من هيدروكيدات الفلزات نسبة الشحنة  
 هيدروكيد القصير الرادي  $Sn(OH)_4$  على ترتيبه في وسط هامض النتريك بتركيز  
 معتدل ويتم ترسيب هيدروكيد الميزيلك  $Fe(OH)_3$  عند  $pH=3$  ولا يحدث ترسيب  
 هيدروكيد الباسيوم  $Mg(OH)_2$  الا في وسط قلوي  $pH=11$

Solvent

③ طبيعة المذيب :

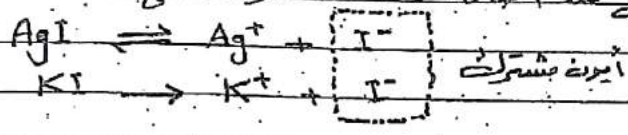
الربط الأيونية تتأثر فباعتبارها في المذيبات عامات هما : طبيعة المذيب و ثابت  
 العزل الكهربائي ( ثابت القطب ) والمذيب القطبي هو المذيب الذي يمتلك قطبية (ديبول)  
 وله شحنة جزاء كهربائية عالية ، والذي يوظف قابلية المذيب لتقابل قوى التوافق ما بين  
 الأيونات وفقا لقاعدة " المذيب يذيب شبيهه " وهذا تكون المذيبات القطبية جيدة لذابة  
 الأملح الأيونية بسبب وجود قوى تجاذب بينها وبين المذيب  
 أما الأيونات غير القطبية مثل اليود  $I_2$  ، ملح كلوريد الرصاص  $PbCl_2$  ، تكون ذوبانية  
 الذوبان في المذيبات القطبية أو الماء ، وعلى هذه المواد الأنتشار بين جزئات المذيب  
 وهذا لا يطر في المذيبات القطبية ، حيث سهل انتشارها في المذيبات اللاقطبية التي  
 تكون مذبات جيدة لهذه المواد اللاقطبية ، مثلها المذيب ايج كلوريد الأيون  $CCl_4$   
 تقل ذوبانية الأملح في الماء عند إضافة مذيب عضوي يتزجج مع الماء مثل  
 الأستون أو الأيثانول بسبب تخلم الغلاف المائي الذي يلفون للمقبل إضافة  
 المذيب العضوي مثلا : تتفقد ذوبانية كبريتات الرصاص  $PbSO_4$  من  $1.5 \times 10^{-4} M$   
 في الماء إلى  $3 \times 10^{-7} M$  عند استهلاك خليط من الماء ، إيثانول نسبة 30 : 70

Common ion

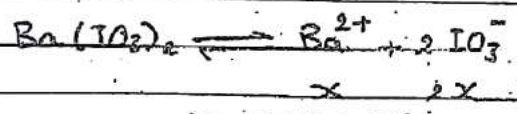
4- الأيون المشترك :

نقطة قاطنة في سائلية ، التي وجود أو إضافة أيون مشترك لأحد أيونات الملح المتأين  
 الذائب ، الأيون الموجب أو السالب الذي عامله المذيب ، تقل قابلية ذوبان الملح  
 لأنه وجود الأيون المشترك يؤدي إلى إزاحة التوازن بالاتجاه العكس أي نحو  
 اليسار ، أي تتحرك الأيونات المذابة الخارجه بشكل ملح واليه هو العودة  
 إلى حالة التوازن والتخلص من تأثير الإزاحة لهذا الأيون على قيمة ثابت  
 حاصل الأذابة Ksp ، لكي يبقى ثابت .

مثلاً : ذوبانية AgI تقل عن إضافة KI إلى محلوله المتأين



مثال (88) : قارن بين ذوبانية أيونات البيرومت Ba(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> في الماء وفي محلول 0.02 مولارية من  
 KIO<sub>3</sub> ، وانه ثابت حاصل الأذابة Ksp(Ba(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) = 1.57 × 10<sup>-9</sup> ؟

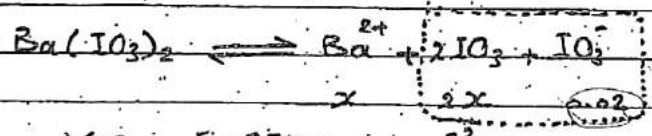


$$K_{sp} = [Ba^{2+}][IO_3^-]^2$$

$$= [x][2x]^2 = 4x^3$$

$$1.57 \times 10^{-9} = 4x^3$$

$$x = \sqrt[3]{\frac{1.57 \times 10^{-9}}{4}} = 7.32 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1} (M)$$



$$K_{sp} = [x][2x + 0.02]^2$$

$$K_{sp} = [x][0.02]^2$$

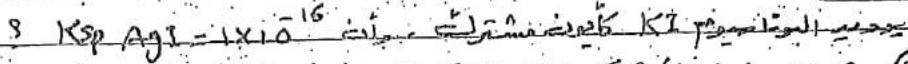
$$1.57 \times 10^{-9} = 0.0004x$$

$$x = \frac{1.57 \times 10^{-9}}{0.0004} = 3.9 \times 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1} (M)$$

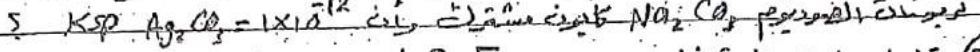
بالإضافة ، صرنا نشاهد كيف في الذوبانية في محلول KIO<sub>3</sub> ، أي (الأيون 192 جزء)



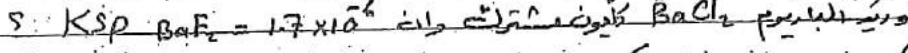
مثال (37) احسب قابلية ذوبان هيدروكسيد الفضة  $AgOH$  في محلول  $NaOH$  ، وفي محلول  $NaCl$  اذ ذوبان



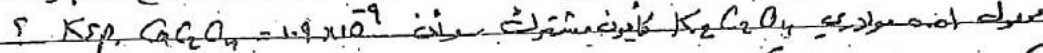
مثال (38) قارن بين ذوبانية هيدروكسيد الفضة  $Ag_2CO_3$  في محلول الماء العذب وفي محلول  $NaOH$  اذ ذوبان



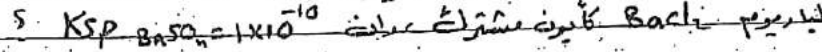
مثال (39) قارن بين ذوبانية هيدروكسيد الباريوم  $Ba(OH)_2$  في محلول الماء العذب وفي محلول  $NaCl$  اذ ذوبان



مثال (40) احسب قابلية ذوبانية هيدروكسيد الكالسيوم  $Ca(OH)_2$  في محلول  $NaOH$  اذ ذوبان



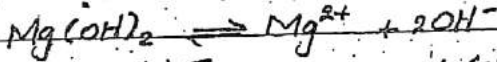
مثال (41) قارن بين ذوبانية هيدروكسيد الباريوم  $Ba(OH)_2$  في الماء وفي محلول  $NaOH$  اذ ذوبان



5- الذائبة الحامضية :  $pH$

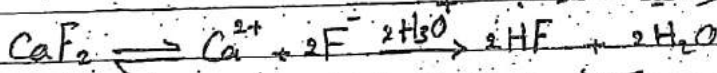
يؤثر تركيز أيون الهيدروجين  $H^+$  أو أيون الهيدروكسيد  $OH^-$  على ذوبانية المركبات القابلة للذوبان في الماء ، وتختلف ذوبانية هذه المركبات في الماء القوي من الذوبانية في الوسط المتعادل ، ويوجد نوعان من التأثيرات هما :

A : عندما يكون أيون الهيدروكسيد  $[OH^-]$  أو أيون الهيدروكسيد  $[H_3O^+]$  جزء من المركب القابل للذوبان ، مثلاً :



بلافا من المعادلة ، أن مقدار ذوبانية  $Mg(OH)_2$  تقل بزيادة تركيز أيون  $OH^-$  في المحلول ، والعكس صحيح .

B : عندما يكون أحد الأيونات المكونة للمركب (أو الملح) من الأيونات (الذوبان) قابل للارتباط مع أيون الهيدروجين أو أيون الهيدروكسيد ، مثلاً :



بلافا من المعادلة ، أن زيادة تركيز أيون الهيدروجين في المحلول يؤدي إلى تساهل أيونات  $F^-$  ، ولذا ينعكس الارتباط لتكوين أيونات  $HF$  ، وأقل قيمة  $K_{sp}$  أي أن قابلية ذوبان  $CaF_2$  تزداد بزيادة تركيز  $H^+$  في المحلول .

مكتبة المستنصرية للدراسات والبحوث  
مطابع قسم الترجمة

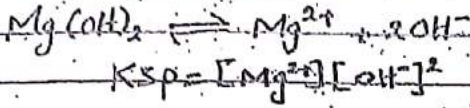
الاجرة 2008

في الليبيل القليلة (الذائبة) ، يكون تركيز أيون الفلز المراد تربيته في حدود  $10^{-2}$  مولارية (M) ، ويكون التركيز القوي قائم إذا تبقى من الأيون في المحلول حتى حدود  $10^{-5}$  مولارية (M) ،  $10^{-6}$  مولارية (M) .

14)

مثال (48): إذا كانت ثابت حاصل الأضرب الأيوني للماء  $K_{sp} Mg(OH)_2 = 3.4 \times 10^{-11}$  و

يبدأ ترسيب  $Mg^{2+}$  تركيزه  $1 \times 10^{-2}$  مولارية من أيونات  $Mg^{2+}$  في الماء، فماذا يكون pH المحلول عند الترسيب؟  
عند أن تركيز  $Mg^{2+}$  في المحلول القوي يتغير  $1 \times 10^{-5}$  (أي  $10^{-5}$ )



$$[OH^-]^2 = \frac{K_{sp}}{[Mg^{2+}]} \Rightarrow [OH^-] = \sqrt{\frac{K_{sp}}{[Mg^{2+}]}} = \sqrt{\frac{3.4 \times 10^{-11}}{1 \times 10^{-2}}} = 5.83 \times 10^{-5} M$$

أي عند الترسيب عند pH

$$pOH = -\log [OH^-] = -\log 5.83 \times 10^{-5} = 4.23$$

$$\therefore pH = 14 - 4.23 = 9.7$$

عند الترسيب عند أيونات تركيز أيون الهيدروكسيد  $1 \times 10^{-5}$  مولارية

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_{sp}}{[Mg^{2+}]}} = \sqrt{\frac{3.4 \times 10^{-11}}{1 \times 10^{-5}}} = 1.84 \times 10^{-3} M$$

$$pOH = -\log [OH^-] = -\log 1.8 \times 10^{-3} = 2.7$$

$$\therefore pH = 14 - 2.7 = 11.3$$

وهذا ترسيب  $Mg^{2+}$  أيونات  $Mg(OH)_2$  بشكل

مثال (49)

ترسيب أيون الفاناديوم الثلاثي  $V^{3+}$  في المحلول بتركيز  $[OH^-]$

$$K_{sp} = [M^{2+}][OH^-]^2$$
$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_{sp}}{[M^{2+}]}}$$

ولحساب تركيز الفاناديوم الثلاثي  $V^{3+}$  في المحلول بتركيز  $[OH^-]$  كما يلي:

$$K_{sp} = [M^{3+}][OH^-]^3$$
$$[OH^-] = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{[M^{3+}]}}$$

مثال (49): إذا كانت قيمة ثابت حاصل الأضرب الأيوني للماء  $K_{sp} Al(OH)_3 = 1 \times 10^{-33}$  فماذا يكون pH المحلول عند الترسيب؟

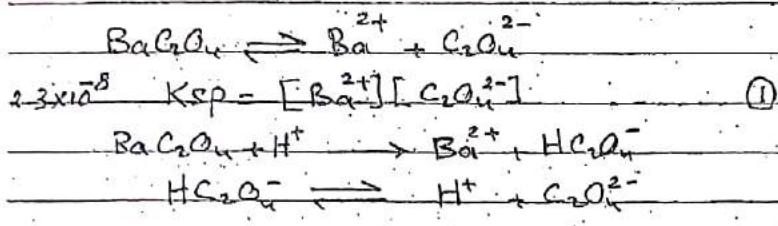
$$K_{sp} Al(OH)_3 = 1 \times 10^{-33}$$



44

سؤال (44) : أريد في نهاية فصل كيمياء الحديد  $Fe(OH)_3$  في محلول  $pH=4$  أين  $K_{sp} = 4 \times 10^{-38}$

سؤال (45) : أريد في نهاية فصل كيمياء الباريوم  $BaCO_3$  في محلول  $HCl$  أين  $K_{sp} BaCO_3 = 2.3 \times 10^{-8}$   $K_{a1} = 6.5 \times 10^{-2}$   $K_{a2} = 6.1 \times 10^{-5}$



$$6.1 \times 10^{-5} \quad K_{a2} = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} \quad (2)$$

$$2.3 \times 10^{-8} \quad K_{sp} = \frac{[Ba^{2+}][CO_3^{2-}][HCO_3^-]}{[H^+][CO_3^{2-}]}$$

$$2.77 \times 10^{-4} = \frac{[Ba^{2+}]^2}{0.1}$$

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

$$[HCO_3^-] = [Ba^{2+}]$$

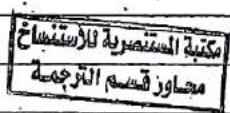
$$[Ba^{2+}]^2 = 3.77 \times 10^{-5}$$

$$[Ba^{2+}] = 6.14 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1} (M)$$

التركيز النسبي في المحلول

$$K_{sp} = [Ba^{2+}][CO_3^{2-}] = [x][x] = x^2$$

$$[x] = [Ba^{2+}] = [CO_3^{2-}] = \sqrt{2.3 \times 10^{-8}} = 1.5 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$$



لا حظ ان النسبة قد تتغير عند التغير في درجة الحرارة

سؤال (46) : أريد في نهاية فصل كيمياء الكالسيوم  $CaCO_3$  في محلول  $HCl$  أين  $K_{sp} CaCO_3 = 1.9 \times 10^{-9}$   $K_{a1} = 6.5 \times 10^{-2}$   $K_{a2} = 6.1 \times 10^{-5}$

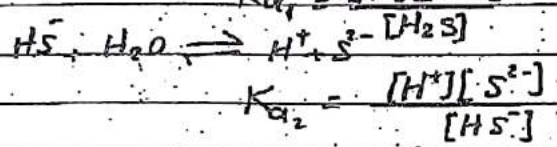
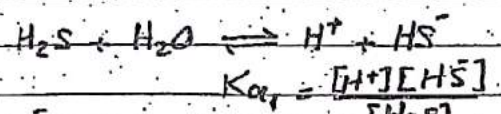
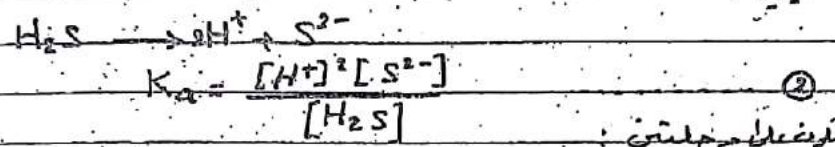
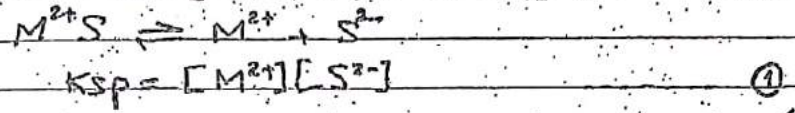
سؤال (47) : أريد في نهاية فصل كيمياء الباريوم  $BaF_2$  في محلول  $HCl$  أين  $K_{sp} BaF_2 = 1.7 \times 10^{-6}$   $K_a = 7.4 \times 10^{-4}$

سؤال (48) : أريد في نهاية فصل كيمياء الفضة  $AgSCN$  في محلول  $HNO_3$  أين  $K_{sp} AgSCN = 1.1 \times 10^{-12}$   $K_{a1} = 4.4 \times 10^{-1}$

3)

كان استهلاك كبريتيد الهيدروجين ( $H_2S$ ) في المحلول (المحلول) الأيونات الحرة في المحلول

المحلول هو  $Zn^{2+}$  والأيونات الحرة في المحلول هي  $Zn^{2+}$  و  $S^{2-}$



$$K_a = K_{a1} \cdot K_{a2} = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]} \cdot \frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]} = \frac{[H^+]^2[S^{2-}]}{[H_2S]}$$

$$9.5 \times 10^{-8} \times 1.3 \times 10^{-14} = 1.23 \times 10^{-23} = \frac{[H^+]^2[S^{2-}]}{[H_2S]} \quad (3)$$

$$K_{sp} = [M^{2+}][S^{2-}] \quad (1)$$

$$K_a = \frac{[H^+]^2[S^{2-}]}{[H_2S]} \quad (2)$$

$$K_{sp} = [M^{2+}][0.1]$$

$$1.23 \times 10^{-23} = \frac{[H^+]^2}{[H_2S]}$$

$$[H^+]^2 = \frac{[M^{2+}][0.1][1.23 \times 10^{-23}]}{K_{sp}} = \frac{[M^{2+}][10^{-22}]}{K_{sp}}$$

$$2 \log [H^+] = \log [M^{2+}] + 22 + \log K_{sp}$$

$$\log [H^+] = \frac{\log K_{sp} + 22 - \log [M^{2+}]}{2}$$

$$pH = \frac{\log K_{sp} + 22 - \log [M^{2+}]}{2}$$



13

مثال (49) : في أي pH يترسب كبريتيد المنغنيز  $MnS$  ترسباً تاماً ، إذا كانت حاصل الإذابة

$$K_{sp} MnS = 1.4 \times 10^{-5}$$

$$pH = \frac{\log K_{sp} + 22 - \log [Mn^{2+}]}{2}$$

بشرط سيب المشام يكون التركيز  $10^{-5}$  مولاري

$$pH = \frac{\log 1.4 \times 10^{-5} + 22 - \log 10^{-5}}{2}$$

$$pH = 6.075$$

مثال (50) : كم يتبقى من أيونات  $Mn^{2+}$  ذائبة في المحلول عند ترسيب كبريتيد المنغنيز

$$K_{sp} MnS = 1.4 \times 10^{-5} \text{ و } pH = 4.5 \text{ و } MnS$$

مثال (51) : أحماض ذوبانية كبريتيد النحاس  $CuS$  ،  $K_{sp} = 8.5 \times 10^{-45}$  في الماء وفي محلول

تركيز أيون الهيدروجين  $10^{-4}$  مولاري ، ومولر أيون الكبريتات  $1 \times 10^{-4}$  مولاري

### (6) تكوين الأيون المعقد : Complex ion formation

تدرب بعض الرواسب أو الأملاح ضعيفة الذوبان ، بتكوين أيون معقد ذائب في المحلول

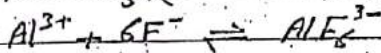
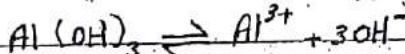
توجد الثالث يتم فيها تكوين الملح الأيون المعقد :

A : إذا وجدت مادة في المحلول تتفاعل مع أحد الأيونات الناتجة أو المكونة للمحلول ضعيف الذوبان

وتكونت معقد ذائب ، مثلاً : عند وجود أيون الفلوريد في محلول يحتوي على هيدروكسيد

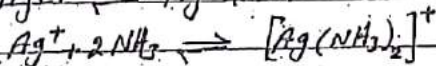
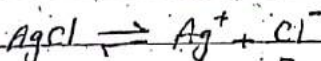
الألمنيوم ، يتفاعل أيون الفلوريد مع الأيون المعقد ذائب ولهذا يتكون هيدروكسيد

الألمنيوم لتعريف المعقد من أيونات الألمنيوم  $Al^{3+}$



يمكن إذابة راسب كلوريد الفضة أو منق تلوينه بشكل جزئي بإضافة كمية من الأمونيا وتكون

معقد ذائب :



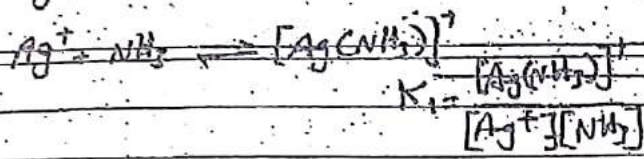
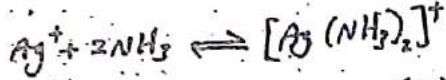
إن بين ذوبان كلوريد الفضة وتكوين المعقد وعملية تفاعل بين أيونات الكلوريد والفضة

على أيونات الفضة ، وعملية التفاعل بين ذوبان أو عدم ذوبان الراسب ، وبشكل عام إذا

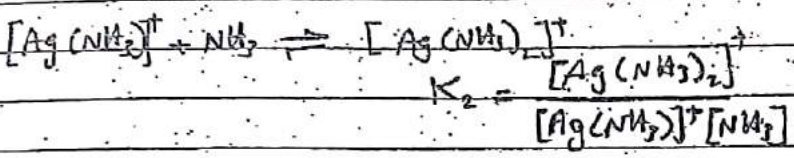
كانت حاصل الإذابة  $K_{sp}$  صغير أو كانت الاستقر المعقد الأمونيا مقدار صغير (أي ثابت

مع الاستقر أو التفاعل كبير) فإن ذائب  $AgCl$  لا يتغير بل العكس صحيح

18)

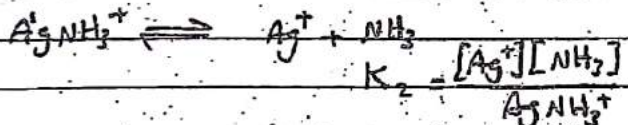
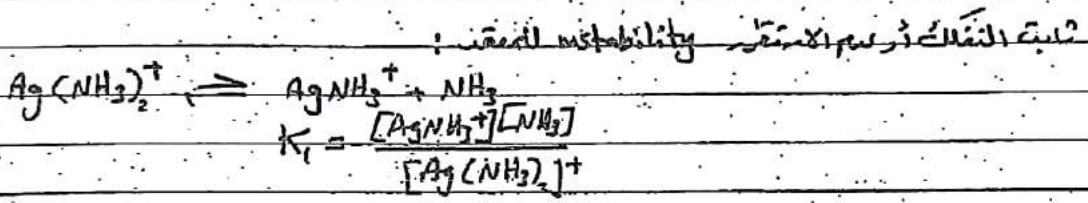


استقر المركب أو لا؟



استقر المركب أو لا؟

$$\beta = K_1 K_2 = \frac{[Ag(NH_3)_2]^+}{[Ag^+][NH_3]^2}$$



استقر المركب أو لا؟

$$\beta = K_1 K_2 = \frac{[AgNH_3^+][NH_3][Ag^+][NH_3]}{[Ag(NH_3)_2]^+ [AgNH_3^+][NH_3]} = \frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2]^+}$$

استقر المركب أو لا؟

$$K_{sp} = [Ag^+][Cl^-][Ag(NH_3)_2^+] = [Cl^-][Ag(NH_3)_2^+]$$

$$K = \frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^+]}$$

$$K_{sp} = [Cl^-]^2$$

$$K = \frac{[Cl^-]^2}{[NH_3]^2}$$

$$[Ag(NH_3)_2^+] = [Cl^-]$$

استقر المركب أو لا؟

$$\beta \cdot K_{sp} = [Ag(NH_3)_2^+][Ag^+][Cl^-]$$

$$\beta \cdot K_{sp} = \frac{[Cl^-]^2}{[NH_3]^2}$$

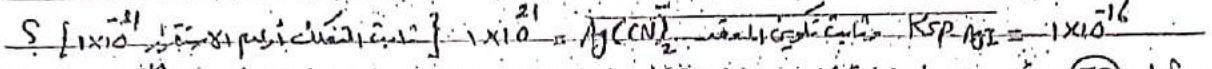
$$[Ag(NH_3)_2^+] = [Cl^-]$$

يمكن كتابة المعادلة بشكل آخر لتظهر ذوبانية هاليدات الفضة (I, Br, Cl) وذلك

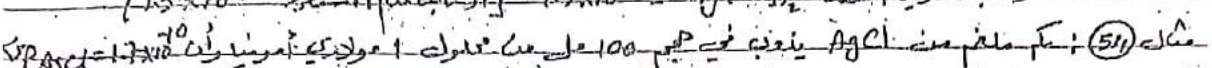
$$\frac{K_{sp}}{K} = \frac{[X^-]^2}{[L]^2} \quad \text{or} \quad \beta \cdot K_{sp} = \frac{[X^-]^2}{[L]^2}$$



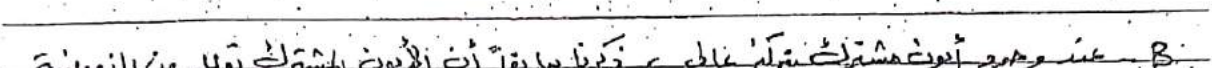
مسألة (52) : تم غلظ من  $AgI$  (Mwt 235 g.mol) بدرجة  $100^\circ C$  من محلول  $1.0 \times 10^{-4}$  مولية  $KCN$  و كانت



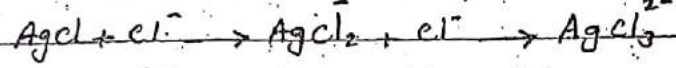
مسألة (53) : أ ما هي ذوبانية كلوريد الفضة في محلول يتكون من  $0.02$  مولية من الأمونيا و  $1.7 \times 10^{-10}$   $K_{sp} AgCl$



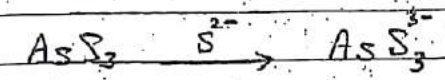
مسألة (54) : تم غلظ من  $AgCl$  بدرجة  $100^\circ C$  من محلول  $1.0 \times 10^{-4}$  مولية من أمونيا و كانت  $K_{sp} AgCl = 1.7 \times 10^{-10}$



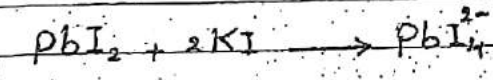
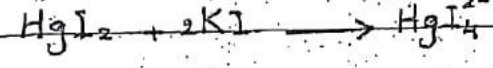
B عند وجود أيون مشترك يتقلز غلظ  $\rightarrow$  ذوبان سابقاً أن الأيون المشترك يقلل من الذوبانية من وجهة نظر قابلية التفاعل مع الأيونات الحرة ووجوده يتقلز على وتكون معقدات ذائبة مثلاً : يتم كلوريد الفضة من الزيادة الكبيرة من أيون الكلوريد ليحل معقدات ذائبة :



عند ترسيب أيونات الزرنيخ  $As$  ، الانقوص  $Sb$  ، القصدير  $Sn$  مثل كبريتيدات  $S$  في الزيادة من أيون الكبريتيد  $S^{2-}$  التي تكون معقدات ذائبة

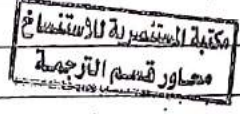


عند وجود زيادة كبيرة من أيون كبريتيد  $S^{2-}$  كما فعلت مع أيون الزئبق والرصاص يسهل في تكوين أيونات معقدة ذائبة



### 7- تركيز الألترووليت (القيمة الأيونية المحلولة)

تأثر ذوبانية الراسب في المحاليل التي تحتوي الألترووليتات أخرى مثلاً ذوبان ذوبانية  $BaSO_4$  التي الضعف بوجود ملح  $KNO_3$  في المحلول ويعود السبب إلى زيادة قوة الجذب الأيونات الذاتية  $soluble$  في المحلول من قبل الألترووليتات المذاب والتي أزعجت التوازن الأيونية



يتم تأخير الاعتراضات على شحنة الأيونات المسالمة أو التكافؤ، وذلك لأن هذه الأيونات  
أي تقع على القوة الأيونية للمحلول، وهي مجموع حاصل ضرب تركيز الأيونات في مربع شحنتها.

$$\mu = 0.5 \sum C Z^2$$

$\mu$  = القوة الأيونية

$C$  = تركيز الأيون

$Z$  = شحنة الأيون

تعتمد القوة الأيونية (أو الشحنة الأيونية) للمحلول على المعاملات ومعامل المعالية.

Activity

المعالية :  $a$

هو التركيب الفعال للأيونات، متساوي مع حاصل ضرب التركيب الحقيقي في معامل المعالية  $f$

$$a = fC$$

معامل المعالية :  $f$

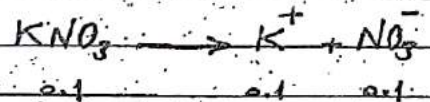
وهي قيمة معينة ويساوي 1 لجميع في محاللة المحاليل الخفيفة جداً، أي عندما يكون تركيز المحلول يساوي أو أقل من  $10^{-4}$

تعتمد قيمة معامل المعالية على شحنة الأيون وطبيعة المذيب، وكذلك القوة الأيونية

المحلول  $\mu$  وضع كل من إيباي - هيكول علاقة تربط بين معامل المعالية  $f$  والقوة الأيونية  $\mu$ :

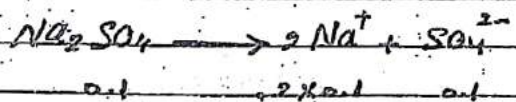
$$\log f = -0.5 Z^2 \sqrt{\mu}$$

مثال (55) : أم ب القوة الأيونية لمحلول أم كلوريد  $KNO_3$  ومحلول أم سلفيد  $Na_2SO_4$



$$\mu = 0.5 \sum C Z^2$$

$$\mu = 0.5 (0.1 \times 1^2 + 0.1 \times 1^2) = 0.1$$

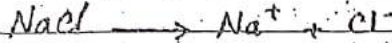


$$\mu = 0.5 (0.2 \times 1^2 + 0.1 \times 2^2) = 0.3$$



مثال (56) : حساب معامل الفعالية لأيونات الكالسيوم والباريوم في محلول يحتوي على كلوريد الباريوم  $BaCl_2$

بتركيز  $0.0026$  مولية وكاويون الصوديوم  $NaCl$  بتركيز  $0.0472$  مولية ؟



$$0.0472 \quad 0.0472 \quad 0.0472$$



$$0.0026 \quad 0.0026 \quad 2 \times 0.0026$$

$$\mu = 0.5 \sum C Z^2$$

$$= 0.5 (0.0472 \times 1^2 + 0.0472 \times 1^2 + 0.0026 \times 2^2 + (2 \times 0.0026 \times 1^2))$$

$$\mu = 0.055$$

$$\log f = -0.5 Z^2 \sqrt{\mu}$$

$$\log f_{Cl^-} = -0.5 \times 1^2 \sqrt{0.055} = -0.117$$

$$f_{Cl^-} = \text{anti log } -0.117 = 0.763$$

$$\log f_{Ba^{2+}} = -0.5 \times 2^2 \sqrt{0.055} = -0.47$$

$$f_{Ba^{2+}} = \text{anti log } -0.47 = 0.34$$

مثال (57) : أهدب ذوبانية  $Ba(IO_3)_2$  في محلول يحتوي على  $0.02$  مولية أيونات البوتاسيوم  $KIO_3$

أخذنا بنظر الاعتبار تأثير الفعالية وأن  $K_{SP} Ba(IO_3)_2 = 1.57 \times 10^{-9}$  ؟

مثال (58) : حساب كبريتات الباريوم  $BaSO_4$  في محلول يحتوي على  $0.12$  مولية  $NaCl$  و

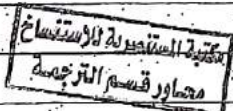
$0.002$  مولية  $BaCl_2$  كما هو تركيز أيون الكبريتات  $SO_4^{2-}$  الذي يأتي لتسبب المحلول

بمادة كبريتات الباريوم وأن  $K_{SP} BaSO_4 = 1 \times 10^{-10}$  عند أخذنا بنظر الاعتبار القوة الأيونية للمحلول ؟

مثال (59) : ثابت ذوبانية أوكزالات الكالسيوم  $C_2O_4^{2-}Ca$  في الماء النقي وفي محلول  $0.01$  مولية

أوكزالات الأمونيوم  $(NH_4)_2 C_2O_4$  أخذنا بنظر الاعتبار تأثير القوة الأيونية وأن

$$K_{SP} CaC_2O_4 = 2 \times 10^{-9}$$



(8) حجم دقائق الراسب :

تزداد ذوبانية الراسب كلما كانت حجم دقائق الراسب أصغر

2)

## معامل الترسيب $\alpha$ : Precipitation Coefficient

معرفة النسبة المئوية من العامل المراد الترسيب منه والموجود في الأصل  $\alpha$  وتسمى العلاقة الآتية :  
لدينا من إيجاد قيمة معامل الترسيب  $\alpha$  والتي تتصل بالعلاقة الآتية :

$$\alpha = \frac{C_0 V_0 - C' V}{C_0 V_0}$$

$$= \frac{C_0 V_0}{C_0 V_0} - \frac{C' V}{C_0 V_0}$$

$$\alpha = 1 - \frac{C' V}{C_0 V_0}$$

لترسيب الأيونات A :

$C_0$  = التركيز الابتدائي للأيون المراد الترسيب منه A

$V_0$  = الحجم الابتدائي للأيون المراد الترسيب منه A

$C'$  = التركيز المولائي المتبقى من الأيون A

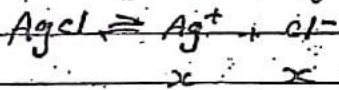
(الأيون المراد الترسيب منه)

$V$  = حجم المحلول المتبقى بعد مزج محلولي التفاعل

ويمكن حساب وإيجاد النسبة المئوية للترسيب من معرفة معامل الترسيب  $\alpha$  وبالصيغة  
العلاقة الآتية :

$$\% \text{ Precipitation} = \alpha \times 100$$

مثال 2 : إذا تم خلط محلولي الترسيب  $\alpha$  والنسبة المئوية لترسيب  $\text{AgCl}$  في مزيج محلول  
من أيون وتركيزه  $0.05 \text{ M}$  مولاريته من نترات الفضة  $\text{AgNO}_3$  وأيونات  $\text{Cl}^-$  تركيزه  
من المحلول المراد الترسيب منه (الكوريد) وأنت  $K_{sp} \text{AgCl} = 1.08 \times 10^{-10}$



$x$

$x$

$$C_0 = 0.05 \text{ M}$$

$$V_0 = 1$$

$$V = 2$$

$$x = C' = ?$$

$$K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

$$1.08 \times 10^{-10} = [x][x] = x^2$$

$$x = \sqrt{1.08 \times 10^{-10}} = 1 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\alpha = 1 - \frac{C' V}{C_0 V_0} = 1 - \frac{1 \times 10^{-5} \times 2}{0.05 \times 1} = 1 - 0.0004 = 0.9995$$

$$\% \text{ precipitation} = \alpha \times 100$$

$$= 0.9995 \times 100$$

$$= 99.95$$



13)

بعد إضافة 1٪ زيادة من العامل المترسب:

$$1\% \text{ excess } [Cl^-] = \frac{1}{100} C_0$$

$$= \frac{1}{100} \times 0.05 = 0.0005 M$$

لأنه يتم توزيعه في حجمين 2 لترين

$$C = \frac{0.0005}{2} = 0.00025 M \quad (2.5 \times 10^{-4} M)$$

$$K_{SP} = [Ag^+][Cl^-]$$

$$C' = [Ag^+] = \frac{K_{SP}}{[Cl^-]} = \frac{1.08 \times 10^{-10}}{2.5 \times 10^{-4}} = 4.3 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

$$\alpha = 1 - \frac{C'V}{C_0V} = 1 - \frac{(4.3 \times 10^{-7}) \times 2}{0.05 \times 1} = 1 - 0.0000172 = 0.99998$$

$$\% \text{ Precipitation} = \alpha \times 100 =$$

$$= 0.99998 \times 100 = 99.998$$

سؤال (11): أهدب معامل الترسيب والنسبة المئوية لترسيب  $PbSO_4$  الناتج عن خلط حجم متساوية من كبريتات الصوديوم و  $NH_4NO_3$  و  $Pb(NO_3)_2$  و  $Pb(NO_3)_2$  والتركيز الأولي لأيونات الرصاص والكبريتات هو 0.05 مولارية. كم سيكون معدل الترسيب والنسبة المئوية لترسيب بعد إضافة 1٪ زيادة من العامل المترسب؟  $K_{SP} PbSO_4 = 1.9 \times 10^{-8}$

سؤال (12): أهدب معامل الترسيب والنسبة المئوية لترسيب يورات الباريوم  $Ba(CrO_4)_2$  الناتج عن خلط حجم متساوية وتركيز 0.1 مولارية من أيونات الباريوم وأيونات اليورات. ولم يتكون معادل المترسب والنسبة المئوية لترسيب عند إضافة 10٪ زيادة من العامل المترسب. رأيت  $K_{SP} Ba(CrO_4)_2 = 1.57 \times 10^{-9}$

مكتبة المتحف الوطنية للإستغاث  
مستاور قسم الترسيب

Separation

الفصل :

يُعرف الفصل من قبل الكيميائي روني R. Rony كما يلي :

" هو الظروف الافتراضية الذي يتم فيه عزل المكونة  $m$  بشكلها النقي وبشكل تام

عن المكونات الكيميائية الموجودة في المزيج "

أي ان العزخ من الفصل هو عزل المكونة  $m$  بشكلها النقي ، والسبب في

استعمال الصفة الافتراضية ، لأنه لا يمكن الحصول على فصل تام للمكونة  $m$  في المزيج

أنظمة الفصل تتكون من طورين غير قابلين للامتزاج ، وعند أتمام عملية الفصل

يصل توزيع المكونات بين الطورين الى حالة التوازن ، وتكون نسبة تركيز كل مكونة

مماثلة ثابتة في الطورين ، ويعبر عنها بثابت هو معامل التوزيع أو التجزئة  $K$  .

ان نظام الفصل يصل الى حالة التوازن من خلال عمليات رئيسية مثل :

التجزئة Partition أو التوزيع distribution إضافة الى عمليات وتصفيات

أخرى مثل الامتزاز Adsorption والذي يصف العمليات التي تحصل على سطح المواد

والامتصاص Absorption الذي يصف العمليات التي تحصل في داخل المواد .

ان توزيع مكونات المزيج بين الطورين يعتمد على قابلية الذوبان (الفعالية

النسبية) في الطورين ، وطما كان الفرق في قابلية ذوبان المكونة بين الطورين

كبيراً ، تكون كفاءة الفصل أعلى .

بما أن تصنيف طرق الفصل التحليلي كما يلي :

Separation by precipitation

١- الفصل بالترويب

Separation by distillation

٢- الفصل بالتقطير

Separation by extraction

٣- الفصل بالاستخلاص

Separation by ion-exchange

٤- الفصل بالتبادل الأيوني

Separation by chromatography

٥- الفصل بالاروماتوغرافيا



## الفصل بالتزريب : Separation by Precipitation

يستعمل الفصل بالتزريب عندما يراد فصل وترسيب مادة واحدة موجودة ضمن مجموعة من المواد .

لزيادة كفاءة الفصل ، يجب ان يكون هنالك فرق واختلاف بين قيم قابلية ذوبان المادة المراد ترسيبها عن قيم قابلية ذوبان المكونات الأخرى ، وإذا كانت قيم قابلية الذوبان متقاربة ، يجب إيجاد وسائل أخرى للسيطرة على قيم الذوبانية ... مثلاً ... تغيير قيم pH المحلول ، أو تأثير درجة الحرارة أو إضافة عوامل يجب للتحقق من المواد المتداخلة مع الراسب ، أو الاستفادة من سرعة التزريب .

من الأمثلة على استعمال قيم الدالة الحامضية pH للسيطرة على فصل وترسيب

الأيونات ما يلي :

\* في وسط حامضي قوي ... تترسب أيونات  $W^{6+}$  ،  $Sn^{6+}$  ،  $Sr^{4+}$  ،  $Te^{5+}$  على هيئة أكاسيد .

\* في وسط متعادل ... تترسب الأيونات ثلاثية التكافؤ مثل  $Al^{3+}$  ،  $Cr^{3+}$  ،  $Fe^{3+}$

ويتم استعمال محلول منظم Buffer من  $NH_3/NH_4Cl$  أو  $CH_3COOH/CH_3COONH_4$  .

\* في وسط قاعدي قوي مثل  $NaOH$  أو  $KOH$  ... تترسب أغلب الأيونات ثنائية

التكافؤ مثل  $Mg^{2+}$  ،  $Ca^{2+}$  ،  $Zn^{2+}$  ، ولكن ... توجد بعض الأيونات  $M^{2+}$

لا تنفصل في الوسط القاعدي بل تفضل الوسط الحامضي .

سؤال (49) :

هل يمكن فصل الأيونات  $A^{4+}$  و  $B^{2+}$  عن بعضها بشكل هيدروكسيدات وأن

$$K_{sp} A(OH)_4 = 1 \times 10^{-15} \quad , \quad K_{sp} B(OH)_2 = 2 \times 10^{-23} \quad ?$$

## Separation by distillation

## 2- الفصل بالتقطير :

طريقة الفصل بالتقطير ، طريقة واطئة الكلفة ولا تتطلب إضافة مواد كيميائية وتستهلك بشكل واسع في الليغاند العضوية والسبب لأن أغلب المركبات العضوية سهولة التطاير بالمقارنة مع المركبات اللاعضوية التي تكون صعبة التطاير .

الفصل بالتقطير يتضمن عدة أنواع منها :

١- الفصل بالتبخير :

يستعمل هذا النوع في فصل المذيب عن المذاب لاسترداد المذاب .

٢- التقطير التجزيئي :

يستعمل في فصل اثنين من بعضهما يختلفان في درجات الغليان ، ومثاله ، فصل مكونات النفط الخام .

تستخدم طريقة الفصل بالتقطير في الليغاند اللاعضوية بشكل قليل لأن المركبات اللاعضوية صعبة التطاير ، ويتم إضافة مواد كيميائية حيث تدعى : التطاير بأضافة مواد كيميائية ، والتي تستخدم لتقدير بعض الأيونات مثل أيون الكبريتيد  $S^{2-}$  وذلك بأضافة حمض ، حيث يتحرر  $H_2S$  الذي يتم معالجته مع أيون الكاديوم  $Cd^{2+}$  ليتسبب  $CdS$  .

والجدول أدناه يتضمن بعض الأمثلة :

| الايون<br>المواد<br>تقديره | المادة<br>المضافة | المادة<br>المحررة أو<br>الناجية | التفاعل الخاص   |
|----------------------------|-------------------|---------------------------------|---|
| $CO_3^{2-}$                | Acidification     | $CO_2 \uparrow$<br>(g)          | $CO_2 + Ba(OH)_2 \rightarrow BaCO_3 \downarrow + H_2O$      |
| $SO_3^{2-}$                | Acidification     | $SO_2 \uparrow$<br>(g)          | $SO_2 + H_2O_2 \rightarrow H_2SO_4$<br>يسرع<br>تفاعله شايبة |
| $S^{2-}$                   | Acidification     | $H_2S \uparrow$                 | $H_2S + Cd^{2+} \rightarrow CdS \downarrow + 2H^+$          |



### 3- الفصل بالاستخلاص : Separation by Extraction

وهي إحدى طرائق الفصل الكيميائي وتسمى كذلك الاستخلاص بالمذيب أو الاستخلاص المذيب Solvent extraction. في هذه الطريقة يتوزع المذاب Solute بين طبقتين أو طورين غير قابلة للاختزاج، أحدهما مائية والأخرى عضوية.

يتم استعمال أدوات متنوعة مثل: قمع الفصل separation funnel، أدوات الاستخلاص المستمر continuous solvent extraction، وتنظومات الاستخلاص المتعدد multiple extraction، والتي تسمى الاستخلاص بالتيار المتعاكس Counter Current مثل جهاز كريك Craig، ومنظومة الخلط والفصل Mixer-settler وغيرها.

يتم في هذه الطريقة انتقال المادة عن المحلول المائي إلى المذيب العضوي، وتكون الطبقة السفلى هي الأثقل من حيث الوزن النوعي.

### معامل التوزيع : Distribution Coefficient, $K_d$

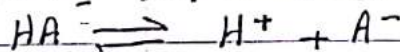
يعبر عن توزيع المادة بين الطورين بدلالة معامل التوزيع  $K_d$  وهو: "النسبة بين تركيز المذاب في الطور العضوي إلى تركيز المذاب في الطور المائي". إذا كانت المذاب حامضاً ضعيفاً HA، يبرهن  $K_d$  كما يلي:

$$K_d = \frac{[HA]_{org}}{[HA]_{aq}}$$

[HA]<sub>org</sub>: تركيز المذاب HA في الطور العضوي  
[HA]<sub>aq</sub>: تركيز المذاب HA في الطور المائي

### نسبة التوزيع : Distribution Ratio, D

هي نسبة تركيز المذاب في جميع أشكاله وصورته في الطور العضوي، إلى تركيز المذاب في جميع صورته وأشكاله في الطور المائي. " HA حامض ضعيف يتفكك جزئياً في المحلول المائي:



وتكون نسبة التوزيع D:

$$D = \frac{[HA]_{org}}{[HA]_{aq} + [A^-]_{aq}}$$

يمكن التعبير عن تركيز المناب في أي طور بدلالة عدد مولات المادة المرهجرة في حجم معين من الطور

$$[C]_{org} = \frac{\text{mmol}_{org}}{V_{org, ml}} = \frac{\text{عدد مولات المادة في الطور العضوي}}{\text{حجم الطور العضوي، مل}} = \text{التركيز (طور عضوي)}$$

$$[C]_{aq} = \frac{\text{mmol}_{aq}}{V_{aq, ml}} = \frac{\text{عدد مولات المادة في الطور المائي}}{\text{حجم الطور المائي، مل}} = \text{التركيز (طور مائي)}$$

Ex. (50) A 20 ml of 0.1 M aqueous butyric acid sample was extracted with 10 ml of ether in separation funnel. Moreover, 0.5 mmol of this acid was remaining in the aqueous solution. Calculate distribution ratio, D?

النسبة المئوية للاستخلاص: Percent extraction, %E

هي نسبة استخلاص المادة المنذابة في الطور المائي إلى الطور العضوي، وهي نسبة تركيز المادة أو عدد مولات المادة في الطور العضوي إلى المجموع الكلي للتركيز أو عدد مولات المادة في الطورين العضوي والمائي مقروب في 100.

$$\%E = \frac{\text{mmol}_{org}}{\text{mmol}_{org} + \text{mmol}_{aq}} \times 100 \quad (1)$$

يعوض عدد مولات المادة:

$$\%E = \frac{C_o V_o}{C_o V_o + C_a V_a} \times 100 \quad (2)$$

يقسم البسط والمقام على  $C_a$ :

$$\%E = \frac{\frac{C_o}{C_a} V_o}{\frac{C_o}{C_a} V_o + \frac{C_a}{C_a} V_a} \times 100 \quad (3)$$

تبسط المعادلة وتعويض  $\frac{C_o}{C_a}$  بنسبة التوزيع D

$$\%E = \frac{D V_o}{D V_o + V_a} \times 100 \quad (4)$$

$$\%E = \frac{D}{D + \frac{V_a}{V_o}} \times 100 \quad (5)$$

ويقسم البسط والمقام على  $V_o$ :



وعندما تكون هجوع الطورين العضوي والمائي متساوية  $V_o = V_a$  ، تكون المعادلة :

$$\%E = \frac{D}{D+1} \times 100 \quad \text{--- (6)}$$

ويمكن كتابتها كما يلي :

$$\%E = \frac{100 D}{D+1}$$

ex. (51) :

Calculate the percent extraction, %E, in ex. 50 ?

ex. (52) :

A 10 ml of 0.5 M aqueous propanoic acid was mixed with 20 ml of organic solvent in separation funnel, a 0.001 mole of this acid was remaining in aqueous solution. calculate the distribution ratio and percent extraction?

\* في عمليات الفصل بالاستخلاص ، يتوزع المذاب بين الطورين ، العضوي والمائي ، ويعتمد

انتقال المادة من الطور المائي إلى الطور العضوي على عدة عوامل منها :

1- قيم كل من معامل التوزيع  $K$  أو نسبة التوزيع  $D$  لعملية الاستخلاص .

2- حجم كل من الطور العضوي والمائي .

3- عدد دفعات (مرات) الاستخلاص .

بزيادة عدد دفعات الاستخلاص يزداد تركيز المادة في الطبقة العضوية ويقل تركيزها في الطبقة المائية .

التركيز المولاري للمذاب في الطور ، يعبر عنه بدلالة عدد ملي مولات المادة الموجودة في حجم معين من الطور (مل) .

$$C = \frac{\text{mmol}}{V, \text{ml}}$$

ويعبر عن النسبة المئوية للمادة المذابة ، والمتخلصة من الطبقة المائية إلى الطبقة

العضوية : عدد ملي مولات المادة في الطبقة (أو الطور) العضوية مقسوماً على عدد ملي مولات

المادة القابلية الموجود في الطورين (العضوي والمائي) مضروباً  $\times 100$  .

$$\%E = \frac{\text{mmol}_{org}}{\text{mmol}_{org} + \text{mmol}_{aq}} \times 100$$

$$\%E = \frac{C_o V_o}{C_o V_o + C_a V_a} \times 100$$

توجد معادلة مشابهة يمكن من خلالها حساب نسبة المادة المتبقية في الطبقة المائية المتبقية في الطبقة المائية ويعبر عنها: عدد مولات المادة في الطبقة المائية مقسوماً على عدد مولات المادة الكلي في الطبقتين المائية والعضوية

$$\frac{[Ca]_n}{[Ca]_i} = \left( \frac{C_a V_a}{C_a V_a + C_o V_o} \right)^n \quad (1)$$

$[Ca]_n$ : التركيز المولاري للمادة المتبقية في الطور المائي بعد عدد  $n$  من مرات الاستخلاص.

$[Ca]_i$ : التركيز المولاري للمادة المنزلة الاصل في الطور المائي قبل إجراء عملية الاستخلاص

$n$ : عدد مرات الاستخلاص.

ويمكن حساب النسبة المئوية للمادة المتبقية في الطبقة المائية وكالتالي:

$$\% = \left( \frac{[Ca]_n}{[Ca]_i} \right) \times 100$$

ويمكن من خلال المعادلة الآتية حساب النسبة المئوية للمادة المتبقية في الطور العضوي

$$\% E = 100 - \left( \frac{[Ca]_n \times 100}{[Ca]_i} \right)$$

ويمكن تبسيط المعادلة (1) بقسمة البسط والمقام على  $C_a$ :

$$\frac{[Ca]_n}{[Ca]_i} = \left( \frac{V_a}{V_a + \frac{C_o}{C_a} V_o} \right)^n \quad (2)$$

ويعرف عن  $D = \frac{C_o}{C_a}$

$$\frac{[Ca]_n}{[Ca]_i} = \left( \frac{V_a}{V_a + D V_o} \right)^n \quad (3)$$

وبترتيب المعادلة يمكن الحصول

على معادلة يمكن استعمالها لحساب التركيز المتبقي من المادة المنزلة في الطبقة المائية بعد عدد  $n$  من مرات الاستخلاص.

$$[Ca]_n = \left( \frac{V_a}{V_a + D V_o} \right)^n [Ca]_i \quad (4)$$

ويمكن تبسيط المعادلة (3) بالقسمة على  $V_a$ :

$$\frac{[Ca]_n}{[Ca]_i} = \left( \frac{1}{1 + \frac{V_o}{V_a} D} \right)^n$$



وعندما تتكون هجوزم الطورين العضوي والمائي متساوية ،  $V_o = V_a$  :

$$\frac{[Ca]_n}{[Ca]_i} = \left( \frac{1}{1+D} \right)^n$$

ويمكن كتابة المعادلة (4) بدلالة الوزن

$$[Wa]_n = \left( \frac{V_a}{V_a + DV_o} \right)^n [Wa]_i \quad \text{--- (5)}$$

$[Wa]_n$  : وزن المادة المذابة والمبتقي في الطور المائي بعد عدد  $n$  من مرات الاستخلاص

$[Wa]_i$  : وزن المادة المذابة الاصل في الطور المائي قبل إجراء عملية الاستخلاص

ويمكن كتابة المعادلة الناتجة من معادلة (4) عندما تتكون هجوزم الإطور متساوية أثناء عمليات

$$[Ca]_n = \left( \frac{1}{1+D} \right)^n [Ca]_i$$

مثال (53) : محلول مائي لخاص البيوتريك تركيزه 0.002 مولاري و حجمه 20 مل ، مزيج مع حجم 10 مل من الايثر ، وبعد عملية استخلاص واحدة وجد ان تركيز الخاص المتبقي في الطبقة المائية هو 0.0005 مولاري . اذهب نسبة التوزيع والنسبة المئوية للاستخلاص ؟

(53) A 20 ml of 0.002 M aqueous butyric acid was mixed with 10 ml of ether in separation funnel, at one batch extraction, the concentration of this acid remaining in aqueous solution was 0.0005 M. Calculate the distribution ratio and percent extraction ?

مثال (54) : ماهي النسبة المئوية للاستخلاص كلوريد الحديد المذاب في محلول مائي باستخدام هجوزم متساوية من الماء والايثر ولترتين من عمليات الاستخلاص ، وأن نسبة التوزيع تساوي 9 ؟

ex. (54) : Calculate the percent extraction of ferric chloride dissolved in aqueous solution using the same volume of ether at twice batch extraction. The distribution ratio was 9 ?

## انتقائية الاستخلاص ومعامل الفصل:

عندما يكون لدينا خليط من المكونات ويكون الغرض والهدف من الاستخلاص هو فصل مكونه معينة عن مكونات الخليط ، يكون الاستخلاص أكثر تعقيداً بسبب وجود أكثر من مكونة واحدة تتوزع في وقت واحد في الطورين ، وأن درجة الفصل التي يمكن إنجازها تعتمد على الاختلاف والفرق في نسبة التوزيع للمكونات المختلفة في الطورين ، ويمكن حصول الفصل بين المكونات عندما لا تتساوى نسبة توزيع المكونة الأولى مع نسبة توزيع المكونة الثانية  $D_1 \neq D_2$  وأتت إمكانية الفصل للمكونتين تعتمد على معامل الفصل Separation factor,  $\alpha$  والذي يعبر عنه بما يلي:

$$\alpha = \frac{D_A}{D_B}$$

حيث  $\alpha$  = معامل الفصل

$D_A$  = نسبة توزيع المكونة A

$D_B$  = نسبة توزيع المكونة B

ومن المتفق عليه في عملية الاستخلاص المنيع ، أن توضع القيمة الأكبر لنسبة التوزيع D من المكونتين في البسط للحصول على قيمة لمعامل الفصل عديدة أعلاه .

يمكن زيادة قيمة معامل الفصل  $\alpha$  بأختيار هجوم الاطوار المستعمل المناسبة أو تعديل نسبة الهجوم Volume ratio ، وأن قيمة معامل الفصل  $\alpha$  يجب أن تكون 105 على الأقل لكي تكون عملية الفصل كفوءة ،

إذا كانت معامل الفصل جيد ولكن قيمة نسبة التوزيع D للمادة المتداخلة تلتص بحيث يتم استخلاص المكونتين معاً ، في هذه الحالة يتم الاستفادة من العوامل الكيميائية الأخرى مثل: التلحم في قيم الدالة المأمية pH للمحلل ، أو إضافة عوامل حجب masking agents معينة لتقليل استخلاص المادة المتداخلة غير المرغوبة ، وعندما تقترب قيمة معامل الفصل  $\alpha$  من الوحدة الواحدة 1 يفضل استعمال طرق الاستخلاص المتعددة أو استعمال طرق التوزيع المتناسق المتناسق .



Extraction methods

طرائق الاستخلاص :

أما الغرض من استخلاص ونقل المذاب من مملوئ سائل إلى مملوئ آخر هو إما لفصل  
الفصل أو تنقية المادة المرغوب فيها ، مثلا ، يتم استخلاص المادة من المملوئ الأصلي  
والذي تبقى فيه المواد الأخرى غير المرغوب فيها ، وفي حالات أخرى تبقى المادة المرغوب  
تقديرها في المملوئ الأصلي ويتم استخلاص الشوائب والمواد المتداخلة غير المرغوب  
وقد يساعد الاستخلاص على زيادة تركيز المادة .

يعتمد اختيار طريقة الاستخلاص على ملائمتها ، ولكن أحيانا يتم الاختيار تبعاً لـ  
قيم نسبية التوزيع ، وطبيعة الفروع ونوع المشكلة المراد معالجتها .

يمكن تصنيف طرائق الاستخلاص كالتالي :

Batches extraction

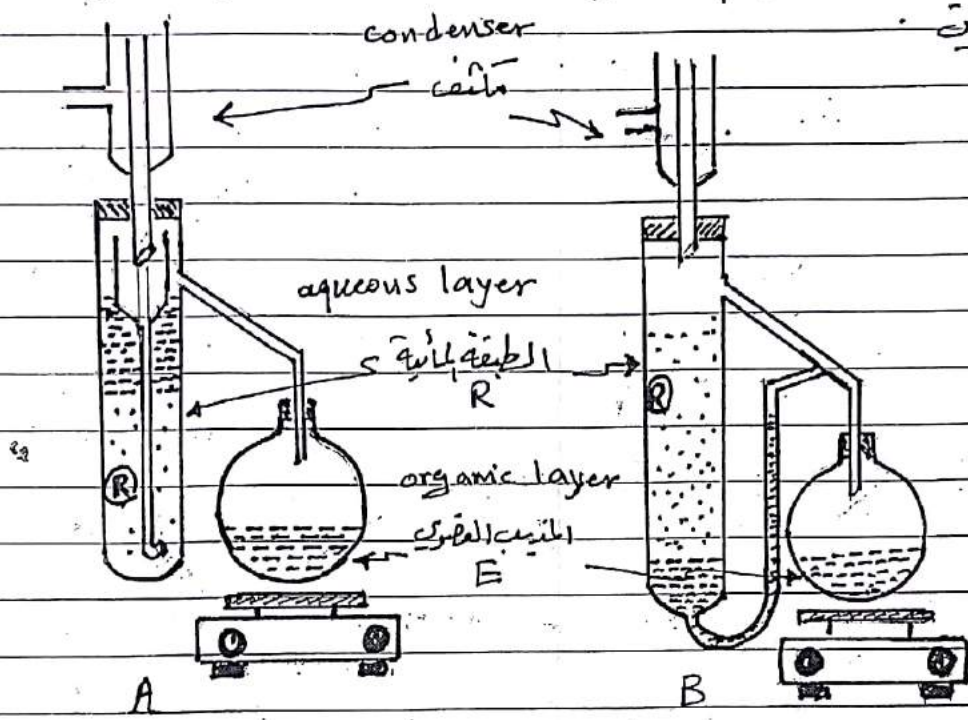
1- استخلاص الدفعات المنفصلة :

تستخدم هذه الطريقة عندما يكون للمادة المذابة نسبة توزيع  $D$  عالية في الطورين ،  
ويتطلب عدد قليل من خطوات التوازن (عدد قليل من مرات الاستخلاص) كافية لاستخلاص  
المادة المذابة بالطريقة بشكل تام وكامل ، مثلاً عندما تكون نسبة التوزيع أكبر من  
4 ، يكون عدد مرات الاستخلاص  $n$  ثلاث مرات تكفي لاستخلاص 99% من  
المادة المراد تقديرها واستخلاصها ،

أما لغرض الفصل ، يكون الفصل بهذه الطريقة عملية كفوءة عندما يكون لأحد  
المكونات معامل توزيع جيد ( 10 أو أكثر ) ومعامل توزيع قليل للمادة الأخرى  
في مدى 0.1 - 0.5 أو أقل ، حيث يمكن إجراء عملية الاستخلاص في قمع  
فصل بسهولة متعاقبة 4 أو 5 مرات بأجزاء صغيرة من المذيب المستعمل .  
قمع الفصل المستعمل يكون بشكل آخرى ، ويوزع الطورين أو الطبقتين كلياً في قمع  
الفصل ثم تترك الطبقتين للانفصال وتُسحب الطبقة السفلى من خلال الصنوبر ثم  
يُسحب الطبقة العليا .

2- الاستخلاص المتواصل : Continuous extraction

يستعمل هذا النوع من الاستخلاص عندما تكون نسبة التوزيع D قليلة ويتم في هذه الطريقة مرور وأنسياب متواصل للذييب غير القابل للاقتزاع من خلال الطور المائي ، وتقدر كفاءة الاستخلاص على : مقدار نسبة التوزيع D ، لزوجة الطبقتين ، نسبة حجم الطورين ، مساحة التلامس بين الطورين ، السرعة النسبية للطورين .



جهاز الاستخلاص المتواصل  
A: الذييب أخف من الماء ، B: الذييب أثقل من الماء

يتألف عمل هذه الآداة كما يلي :  
يتم تحضير الذييب العضوي في دورق الذييب المستعمل لاستخلاص E (الدورق الاصل) ، حيث يتألف بخار الذييب بعد مروره في المكثف ويسقط الذييب المتكثف ويحرك خلال عمية التوزيع المائية المراد استخلاصها المادة من R ، حيث يتجمع ناتج التكثيف بعد استخلاص المادة في أداة الاستخلاص وبعد وصول الحجم الى علامة محددة ينقل المحلول الى الدورق الاصل مع المادة ، وتعاد العملية من جديد بتسخين ونجف الذييب لمرارة وبعد الاستخلاص ويتم العمل لفترة معينة يتم فيها استخلاص المادة بشكل تام .



### 3- الاستخلاص المتعدد : Multiple extraction

وتسمى الاستخلاص بالتيار المتعكس Counter-current extraction مثل جهاز كريك Craig وأجهزة الخلط والفصل Mixer-setler. هنا يكون عامل الفصل لا يخرج ويجمع ويجمع تقريباً، في هذه الأجهزة تبدأ عملية الاستخلاص بأدخال كمية من المنيع في أول جزء من مقدمة الجهاز وتعد كفاءة هذه الأجهزة على عدد المراحل stages المتعملة في الفصل. وقد يتم استخلاص أكثر من مكونة معاً من قبل المنيع المتحرك للاستخلاص ومن ثم يتم استخراج أو استرجاع لأحدهما (المادة المتأخلة مثلاً) وتبقى فقط مادة واحدة مستخلصة في الطور العضوي والآخرى تعود إلى الطبقة المائية.

#### العوامل المؤثرة على الاستخلاص :

##### 1- المنيع :

- تعد عملية الاستخلاص على نوعية المنيع المستعمل ويفقد اختيار المنيع على سهولة استرجاع المادة المتأخية منه.
- له قابلية كبيرة لإذابة المادة بشكل تام.
- يكون غير سام وغير قابل للاشتعال.

##### 2- الدالة الحامضية pH :

يمكن زيادة انتقائية الاستخلاص من خلال السيطرة على قيمة pH، مثلاً كل أيون له قيمة pH مناسبة لاستخلاصه بمتصل كاشف معين، مثل كاشف داي ثيازون dithiazone، كاشف محلي (كيلييه) يستخلص عدد كبير من الأيونات الفانزية في أوساط حامضية وقاعدية مختلفة.

| metal ion | Hg <sup>2+</sup> | Ag <sup>+</sup> | Cu <sup>2+</sup> | Bi <sup>3+</sup> | Sn <sup>2+</sup> | Pb <sup>2+</sup> | Zn <sup>2+</sup> | Cd <sup>2+</sup> |
|-----------|------------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| pH range  | 0-1              | 1-2             | 2-2.5            | 3                | 4-6              | 7-8              | 8-9              | 10-12            |

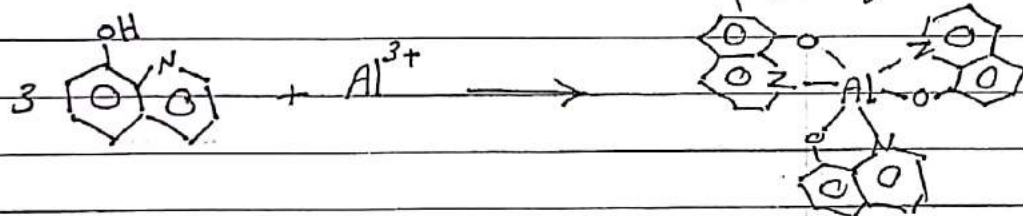
يلاحظ وجود فرق جوهري بين pH لكل من Hg<sup>2+</sup>, Bi<sup>3+</sup>, Sn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> وهذا يدل على أن هذه الأيونات تشبهت قيم pH وبين فصل Cd<sup>2+</sup> في وسط قاسي عند قيمة pH تساوي 10 بوجود باقي الأيونات.

وعند تنظيم pH المحلول بين 6 و 3 فإن كل من  $Sn^{2+}$  و  $Bi^{3+}$  يستخلص مع الكاشف إلى الطبقة العضوية وعند معالجة الطور العضوي بمحلول مائي ذو قيمة  $pH=3$  ، يسترجع  $Sn^{2+}$  إلى الطبقة المائية مرة أخرى ، ولا يمكن فصل الزئبق باستعمال هذا الكاشف عند وجود الفضة وذلك لتقارب قيم pH والتي فيها يكون الكاشف معقدات مع هذه العناصر .

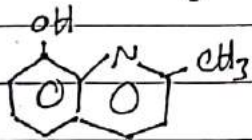
3 - استعمال عوامل الحجب ؛ Masking agents

يمكن زيادة انتقائية عملية الاستخلاص باستعمال عوامل الحجب ، وعوامل الحجب ؛ هي كاشف أيونية أو معادله ، هذه العوامل تعمل إما بتكوين معقدات مستقرة مع الأيونات أو المواد الأخرى وتبقيها في المحلول ولا تستخلص .  
مثال ؛ أيون الفلورايد  $F^{-}$  والثانيونيد  $Cu^{2+}$  وأوكسيد الفناديوم تعمل معقدات مع الكاشف EDTA ويمتاز معقد الثنائي أنه يقر بتلاصق معقد الفناديوم ، ولهذا يستعمل الفناديوم .

ويمكن استعمال عوامل حجب لها أفاعلية فرافجية لزيادة انتقائية فصل الأيونات ، مثلا الكاشف 8- هيدروكسي كوينولين  $8\text{-hydroxy quinoline}$  يعطي معقدات متداخلة مع عدد كبير من الفلزات ومنها الألمنيوم ؛



لوناخذ مثق لهذا الكاشف يحتوي على مجموعة ميثيل معوضه في الموقع 2 ، و - ميثيل - 8- هيدروكسي كوينولين  $2\text{-methyl-8-hydroxy quinoline}$  .



هذا الكاشف لا يعمل معقد مع ايون  $Al^{3+}$  بسبب الافاعية الفراغية التي تمنع تجمع ثلاثة جزئيات مع الكاشف مع ايون الألمنيوم ، ويتم الافاعية منها في فصل فلزات اخرى بوجود الألمنيوم .



## Extraction systems

## أنظمة الاستخلاص:

الأملاح اللاعضوية المقيمة أكثر ذوباناً في الماء مقارنة مع المذيبات العضوية بسبب التأثيرات والقوى ما بين الجزيئات المختلفة. الجزيئات العضوية تكون أكثر ذوباناً في المذيبات العضوية... إلا إذا أضيفت بعدد من الجاميع القطبية المحبة للماء hydrophilic groups.

الصف الأول من أنظمة الاستخلاص هو: الجزيئات البسيطة المتعادلة وتوزعها يخضع إلى قانون التوزيع.

الصف الثاني هو: المركبات الأيونية، ولا يتوقع أن تستخلص من المحلول المائي بسهولة بسبب الخسارة البيرة التي تحصل في طاقة التذبذب الأهرابية ويمنع هجب الصفات الأيونية إضافة بروتون أو أزاحة بروتون أو إضافة عوامل هجب وتكوين مواد متعادلة قابلة للاستخلاص. ويتضمن هذا النوع من أنظمة الاستخلاص معقدات الفلزات الخالية المتعادلة.

الصف الثالث هو: المركبات الأيونية التي تنجذب صفاتها الأيونية من خلال تجمع الايونات أو الترابط الأيوني Ion Association بسبب التأثيرات التي تحصل مع المذيب.

## Simple molecules

## 1. الجزيئات البسيطة:

تتوزع المواد العضوية بين الطورين العضوي والمائي وفق قانون التوزيع، وتكون قابلية ذوبان هذه المواد في المذيبات العضوية 10 أضعاف ذوبانيتها في الماء  $K_D \geq 10$ . يزداد معامل توزيع  $K_D$  المركبات الهيدروكربونية بزيادة طول السلسلة ويقتدر 4 وحدة لكل مجموعة  $CH_2$  جديدة، بينما يقل التفرغ للمركبات العضوية من قيم  $K_D$  مقارنة مع المركبات المنفحة غير المتفرعة.

وجود الجاميع القطبية المحبة للماء مثل الهيدروكسيل  $-OH$ ، الأربونيل  $-CO$ ، يقلل من قيمة معامل التوزيع بمقدار 5-150 بسبب تأويتها آصرة هيدروجين مع الماء وبهذا تصبح محبة للماء والطور المائي أعلى مما هو في الطور العضوي.

المواد اللاعضوية مثل جزيئة اليود  $I_2$ ،  $HgCl_2$ ، رابع أولسيد الأوزميوم أو الروثينيوم يمتد ذوبانها في الطور العضوي كبيراً ومعامل التوزيع  $K_D$  عالياً مقارنة مع الماء والسبب هو أواصرها تساهمية، ولهذا يستخلص اليود  $I_2$  بسهولة من الطور المائي إلى العضوي، ولكن إضافة أيون الأيوديد  $I^-$  يتكون معقد اليود الثلاثي  $I_3^-$  الذي يفضل الطور المائي على الطور العضوي.

تفكك الحامض العضوي في الطور المائي:

نفرض ان HA هو حامض عضوي ضعيف يتفكك جزئياً في المحلول المائي:



ثابت تفكك الحامض  $K_a$ :

$$K_a = \frac{[H^+]_{aq} [A^-]_{aq}}{[HA]_{aq}} \quad (1)$$

$$[A^-]_{aq} = \frac{K_a [HA]_{aq}}{[H^+]_{aq}} \quad (2)$$

معامل التوزيع  $K_d$ :

$$K_d = \frac{[HA]_{org}}{[HA]_{aq}} \quad (3)$$

$$[HA]_{org} = K_d [HA]_{aq} \quad (4)$$

نسبة التوزيع  $D$ :

$$D = \frac{[HA]_{org}}{[HA]_{aq} + [A^-]_{aq}} \quad (5)$$

نعوض قيم  $[A^-]_{aq}$  من المعادلة (2) و  $[HA]_{org}$  من المعادلة (4) في معادلة رقم (5) معادلة نسبة التوزيع:

$$D = \frac{K_d [HA]_{aq}}{[HA]_{aq} + \frac{K_a [HA]_{aq}}{[H^+]_{aq}}} \quad (6)$$

يقسم البسط والمقام على  $[HA]_{aq}$ :

$$D = \frac{K_d}{1 + \frac{K_a}{[H^+]_{aq}}} \quad (7)$$

من المعادلة رقم (7) ... يمكن معرفة تأثير كل من الدالة الحامضية pH وقيم ثابت تفكك الحامض أو  $pK_a$  على كفاءة أستخلاص الحامض العضوي الضعيف من الطبقة المائية إلى العضوية وبالعكس ، وهل يوجد تأثير للتركيز على كفاءة الأستخلاص ؟



تأثير قيم الدالة الحامضية pH وقيم  $pK_a$  الحامض على الاستخلاص:

أستخلاص المذاب إلى الطور العضوي يعتمد على ميل المذاب للبقاء في أحد الطورين والذي يعتمد على شكل أو حالة المذاب، أي يكون بشكل متعاد أو أيون، وعادة يكون للطور المائي قابلية كبيرة لأذابة الأضغاف المشحونة أو الأيونات والتي تفضل الطور المائي، أما الأضغاف المتعادلة أو الجزيئات فهي تفضل الطور العضوي.

لأستخلاص الحامض الضعيف وبغفاءة عالية من الطبقة المائية إلى العضوية، يفضل أن تكون قيمة pH صغيرة، أي أن تركز  $[H^+]$  على، وقيمة  $pK_a$  كبيرة أي يكون ثابت تفكك الحامض  $K_a$  صغير جداً ... أي أن:

$$[H^+] \gg K_a$$

أي أن تفكك الحامض قليل جداً ويبقى بشكل أضغاف متعادلة تفضل الطور العضوي على المائي ... وتتكون المعادلة (7) كما يلي:

$$D = K_d$$

ثابت تفكك الحامض  $K_a$  صغير جداً، ولهذا يكون المقام 1 ويهمل، أما تركيز  $[H^+]$  يكون كبير وهو المؤثر في قيمة  $K_d$  ويتوجب فيه:

لأستخلاص الحامض الضعيف HA والذي يتفكك جزئياً إلى الطبقة المائية من الطبقة العضوية ... هنا يجب أن يكون تركيز الحامض  $[H^+]$  قليل، أي pH عالية وجعل الملول قاعدي وزيادة تفكك الحامض إلى الشكل الأيوني، أي زيادة  $K_a$ ، أي أن:

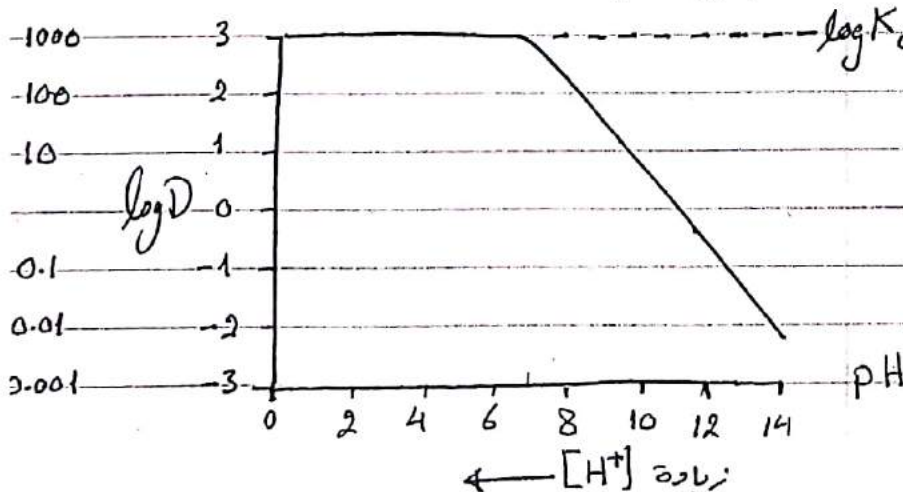
$$K_a \gg [H^+]$$

أن الشكل الأيوني للحامض يفضل الطور المائي على العضوي، وتعتبر المعادلة (7) كما يلي:

$$D = \frac{K_d [H^+] a_a}{K_a}$$

أن قيمة  $K_a$  كبيرة مقارنة مع 1، ولهذا يهمل العدد 1 من المقام.

ويمكن تمثيل العلاقة بين قيم pH ونسبة التوزيع كما يلي:

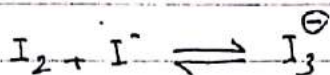


تركيز الحامض  $[H^+]$  هل يؤثر على كفاءة الاستخلاص؟

من المعادلة (7) يلاحظ أنه تأثير التركيز فقط في حالة تكون المذاب حامضاً حيث يزداد تركيز  $[H^+]$  بزيادة تركيز المذاب ، ولهذا يمكن تثبيت تركيز  $[H^+]$  في المحلول بإضافة الجاليل المنظمة ، البفرات Buffer solutions .

### تأثير تكوين المعقد : Effect of complex formation

عند استخلاص هيدروكسيد اليود  $I_2$  من محلول مائي باستخدام مذيب عضوي مثل رابع كلوريد الكربون  $CCl_4$  ، تتأثر كفاءة الاستخلاص بإضافة أيون اليوديد  $I^-$  إلى الطبقة المائية ، حيث تؤدي الأضافة إلى تكوين معقد اليود الثلاثي  $I_3^-$  يعطي التوازن الآتي :



ثابتة تكوين أيون اليود الثلاثي هو  $K_f$  :

$$K_f = \frac{[I_3^-]_{aq}}{[I_2]_{aq} [I^-]_{aq}} \quad (1)$$

$$[I_3^-]_{aq} = K_f [I_2]_{aq} [I^-]_{aq} \quad (2)$$

معامل توزيع هيدروكسيد اليود  $I_2$  هو  $K_d$  :

$$K_d = \frac{[I_2]_{org}}{[I_2]_{aq}} \quad (3)$$

$$[I_2]_{org} = K_d [I_2]_{aq} \quad (4)$$

نسبة التوزيع  $D$  :

$$D = \frac{[I_2]_{org}}{[I_2]_{aq} + [I_3^-]_{aq}} \quad (5)$$

نعوض قيمة  $[I_3^-]_{aq}$  من المعادلة (2) وقيمة  $[I_2]_{org}$  من المعادلة (4) في معادلة (5) :

$$D = \frac{K_d [I_2]_{aq}}{[I_2]_{aq} + K_f [I_2]_{aq} [I^-]_{aq}} \quad (6)$$

يقسم البسط والمقام على  $[I_2]_{aq}$  :

$$D = \frac{K_d}{1 + K_f [I^-]_{aq}} \quad (7)$$



ان وجود أيون اليوديد  $[I^-]$  يؤثر على استخلاص هيدروكسيد اليود  $I_2$  ويقال من نسبة التوزيع  $D$ .

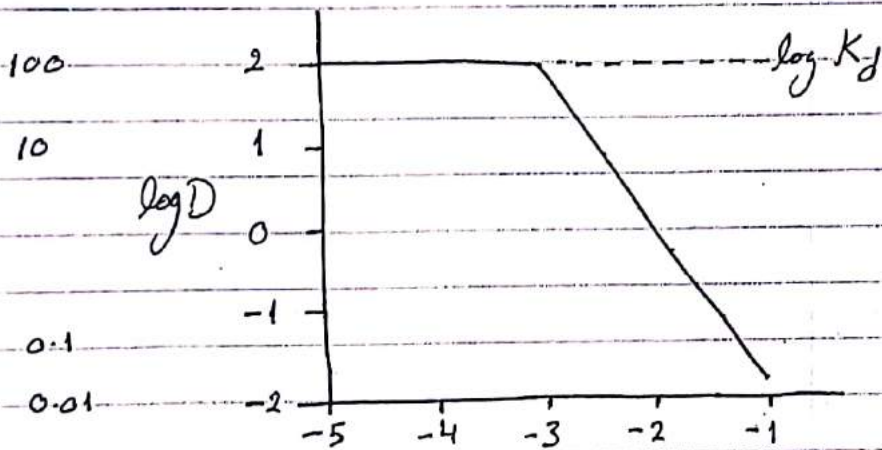
عندما يكون تركيز أيون اليوديد  $[I^-]$  قليل ، يقل تكوين معقد اليود الثلاثي  $[I_3^-]$  ويكون مقدار ثابت تكوين المعقد  $K_f$  صغير ، ولهذا تزداد نسبة التوزيع وتزداد كفاءة الاستخلاص وتصبح المعادلة ⑦ كما يلي :

$$D = K_d$$

وعندما يكون تركيز أيون اليوديد  $[I^-]$  عالياً ، يزداد تكوين معقد اليود الثلاثي  $[I_3^-]$  ، ويزداد ثابت التكوين  $K_f$  ، ولهذا تقل نسبة التوزيع  $D$  ويقال استخلاص هيدروكسيد اليود ، وتصبح المعادلة ⑦ كما يلي :

$$D = \frac{K_d}{K_f [I^-]_{aq}}$$

ويمكن تمثيل العلاقة بين قيم تركيز أيون اليوديد  $[I^-]$  ونسبة التوزيع كما يلي :

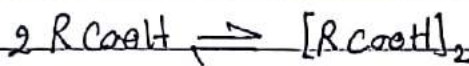


$$[I^-] = 1 \times 10^{-5} \quad 1 \times 10^{-4} \quad 1 \times 10^{-3} \quad 1 \times 10^{-2} \quad 1 \times 10^{-1}$$

التجمع في الطور العضوي : Association in the organic phase

ان ازدياد الجزيئات dimerization وتجمعها بشكل ثنائيات أو أعلى في الطور العضوي يساعد على زيادة نسبة التوزيع D والسبب ان تتركز الجزيئات المنفردة والقيام دور مباشر في عملية التوزيع بين الطورين سوف يقل ، ولهذا يزداد التوزيع

مثلا تجم الحامض الكربوكسي في الطور العضوي :



ثابت ازدياد الصيغة الجزيئية  $K_{dimer}$  في الطور العضوي :

$$K_{dimer} = \frac{[RCOOH]_2}_{org}}{[RCOOH]_{org}^2} \quad (1)$$

$$[RCOOH]_2}_{org} = K_{dimer} [RCOOH]_{org}^2 \quad (2)$$

معامل توزيع الحامض الكربوكسي  $K_d$  :

$$K_d = \frac{[RCOOH]_{org}}{[RCOOH]_{aq}} \quad (3)$$

$$[RCOOH]_{org} = K_d [RCOOH]_{aq} \quad (4)$$

نسبة توزيع الحامض D :

$$D = \frac{[RCOOH]_{org} + 2 [RCOOH]_2}_{org}}{[RCOOH]_{aq}} \quad (5)$$

نعوض قيمة  $[RCOOH]_2}_{org}$  من معادلة (2) وقيمة  $[RCOOH]_{org}$  من معادلة (4) في معادلة (5) نسبة التوزيع  $D$  :

$$D = \frac{K_d [RCOOH]_{aq} + 2 K_{dimer} [RCOOH]_{org}^2}{[RCOOH]_{aq}} \quad (6)$$

نقسم البسط والمقام بـ  $[RCOOH]_{aq}$  :

$$D = K_d + 2 K_{dimer} K_d [RCOOH]_{org} \quad (7)$$



وبترتيب المعادلة :

$$D = K_d (1 + 2K_{dimer} [R_{COOH}]_{org}) \quad (8)$$

من المعادلة (6) - (8) ، يلاحظ ان زيادة اذدواج الجزئيات (زيادة  $K_{dimer}$ ) يؤدي الى زيادة نسبة التوزيع D وزيادة الاستخلاص .

اذ قابلية تكوين الدير dimer أو المرافق الكربوكسيل الثاني تعتمد على إمكانية مجاميع الكربوكسيل  $-COOH$  على تكوين أصرة الهيدروجين وكذلك تعتمد على قطبية المذيب .

فما كانت قطبية المذيب قليلة زادت احتمالية تكوين الديرات ، ولهذا يكون ثابت اذدواج الصيغة الجزئية  $K_{dimer}$  عالي جداً عند استعمال المحاليل أو ابيج كلوريد الأربون والبنزين وأقل منها عند استعمال الكلوروفورم  $CHCl_3$  الذي يعتبر رابع ضعيف لأواصر الهيدروجين .

يكون اذدواج الجزئيات قليل عند استعمال مذيبات أولساجينية مثل الاثيرات والستونات التي تعتبر متقلبات جيدة لأواصر الهيدروجين ويكون اذدواج الجزئيات غير محان في المذيبات التي تحتوي على مجاميع الهيدروكسيل مثل الكحولات .

Metal chelate systems

نظرة الغاز الخلية :

لأجل تحويل الأيونات الغازية إلى صنف قابل للاستخلاص من المحلول المائي، من الضروري معادلة شحنة الأيونات الغازية وإزالة ماء التميؤ.

عند أحاطة الأيونات الغازية بليكاندات كارهية للماء ولها القابلية على معادلة الشحنات وأمثال ذلك جميع المواقع التي تنسيقية كروية حول الأيونات الغازية، يتجه توزيع هذا الأيونات الغازية نحو المذيبات العضوية.

الكواشف العضوية الخلية أما هوائيات أو قواعد ضعيفة، مثلاً الحوامض الضعيفة يرمز لها HL.

عمل عملية الاستخلاص بإضافة كاشف خلية وتكوين معقد متعادل الشحنة مع الأيونات الغازية المراد استخلاصه بالخطوات الآتية:

A- توزيع الكاشف HL بين الطبقتين العضوية والمائية وكلاهما:



معامل توزيع الكاشف  $K_d$

$$K_d = \frac{[HL]_{org}}{[HL]_{aq}}$$

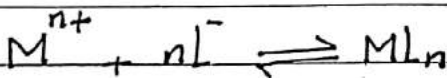
B- تأين الكاشف العضوي في الطور المائي، ويعبر عن هذا التوازن بثابت تأين



$$K_a = \frac{[H^+]_{aq} [L^-]_{aq}}{[HL]_{aq}}$$

C: تفاعل الأيونات المراد فصله مع الجزء الب من الكاشف لتكوين مركب متعادل،

ويعبر عن هذا التوازن بثابت التكوين  $K_f$ .



$$K_f = \frac{[ML_n]}{[M^{n+}][L^-]^n}$$

D- توزيع المعقد الناتج بين الطورين العضوي والمائي، ويعبر عن هذا التوازن بدلالة

معامل التوزيع  $K_d$ .

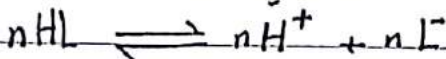


$$K_d = \frac{[ML_n]_{org}}{[ML_n]_{aq}}$$



التوازنات في عمليات الاستلام على الماء والمعلقة إضافة  
كاشف تخليق (كيميائية) :

تفك الكاشف HL في الماء يعبر عنه بالمعادلة الآتية :



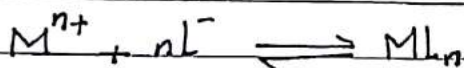
$$K_a = \frac{[H^+]_{aq}^n [L^-]_{aq}^n}{[HL]_{aq}^n}$$

ويعبر عن التوازن بثابت التفك  $K_a$  : (1)

$$[L^-]_{aq}^n = \frac{K_a [HL]_{aq}^n}{[H^+]_{aq}^n}$$

(2)

عند وجود أيون فلزي في المحلول المائي فإنه يتحد مع الأيونات البسيطة لتكوين  
المعقدات ويصلي معقد متعادلة.



$$K_f = \frac{[ML_n]_{aq}}{[M^{n+}]_{aq} [L^-]_{aq}^n}$$

ويعبر عن ثابت تكوين المعقد  $K_f$  :

(3)

$$K_d = \frac{[ML_n]_{org}}{[ML_n]_{aq}}$$

ويعبر عن ثابت توزيع المعقد المتكون  $K_d$  :

(4)

$$[ML_n]_{aq} = \frac{[ML_n]_{org}}{K_d}$$

(5)

$$K_f = \frac{[ML_n]_{aq} [H^+]_{aq}^n}{[M^{n+}]_{aq} K_a [HL]_{aq}^n}$$

نوعاً من معادلة (2) في المعادلة (3) :

(6)

$$K_f = \frac{[ML_n]_{org} [H^+]_{aq}^n}{K_d [M^{n+}]_{aq} K_a [HL]_{aq}^n}$$

وكذلك مع المعادلة (5) في المعادلة (6) :

(7)

$$K_f K_a K_d [HL]_{aq}^n = \frac{[ML_n]_{org} [H^+]_{aq}^n}{[M^{n+}]_{aq}}$$

وتبسيط المعادلة :

(8)

$$K_f K_a K_d [HL]_{aq}^n = K'$$

نقدها إذ تركيز الكاشف  $[HL]_{aq}^n$  ثابتة

76  
SAM

$$K^- = \frac{[ML_n]_{org} [H^+]_{aq}^n}{[M^{n+}]_{aq}} \quad (9)$$

$$K^- = \frac{[ML_n]_{org}}{[H^+]_{aq}^n [M^{n+}]_{aq}} \quad (10)$$

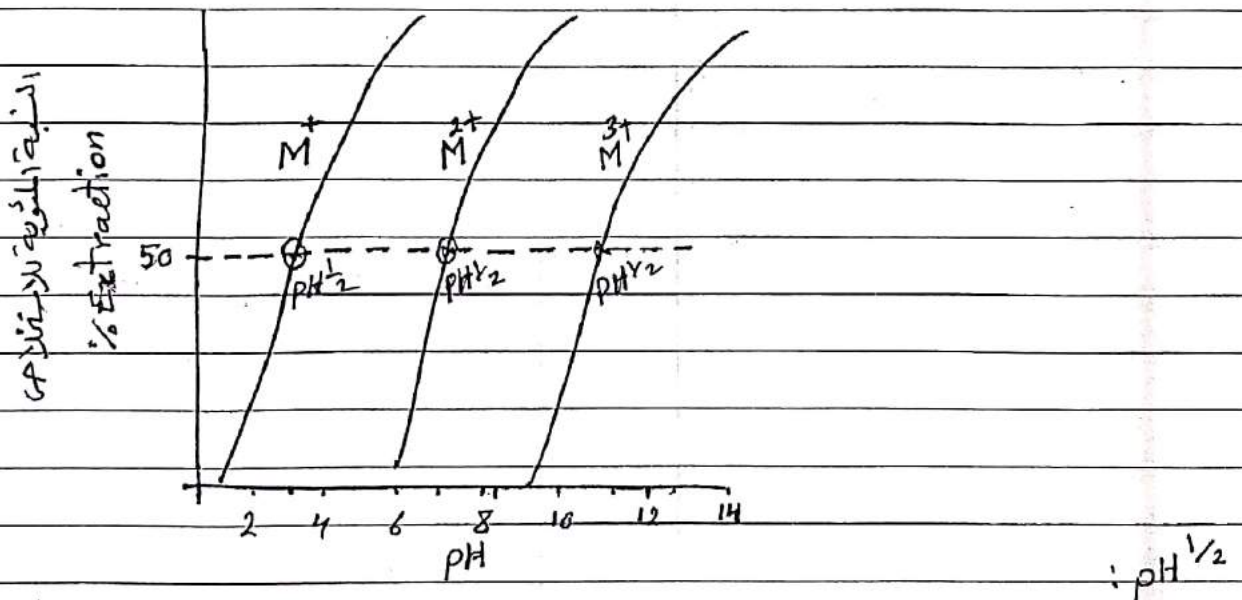
وَأخَذَ لَوْغَارِيَتَهُ الطَّرْفَيْنِ :

$$\log K^- - n \log [H^+]_{aq} = \log [ML_n]_{org} - \log [M^{n+}]_{aq} \quad (11)$$

إذا كانت نسبة الاستخلاص في الطور العضوي تساوي E، وأن المطبق من الأيونات الغازية في الطور المائي هو 100-E، تصبح المعادلة كما يلي :

$$\log K^- + n pH = \log E - \log (100 - E) \quad (12)$$

وعند رسم قيم E مقابل قيم pH نصل على منحنى بشكل حرف S، وهو يوضح تأثير الحالة الحامضية pH على استخلاص الأيونات من الأيونات بغير تغير معين.



هذه الحالة الحامضية pH التي عندها يتم استخلاص 50% من الأيونات الغازية من الطور المائي هي عندما تكون  $pH = pH^{1/2}$  فإذن :

$$\% E = 50$$

وعند تعويضها في المعادلة (12) نصل :

$$\log K^- = -n pH^{1/2} \quad (13)$$

$$pH^{1/2} = -\frac{1}{n} \log K^- \quad (14)$$