المحاضرة 7 من 30

الطائفة الأولى: الأسس النظرية

Group I Cations (Ag^+, Pb^{2+}, Hg_2^{2+}) · Theoretical Basis

أهداف المحاضرة

1. يفسر الطالب سبب ترسيب أيونات الطائفة الأولى بأيون الكلوريد دون غيرها.
2. يربط بين ثابت حاصل الإذابة Ksp وذوبانية كلوريدات الطائفة.
3. يفسر لماذا يُستخدم HCl بتركيز 3M بقطرات محدودة، ولماذا يفصل الماء الحار الرصاص.

الخاصية المشتركة

تتكون الطائفة الأولى من الفضة Ag^+ والرصاص Pb^{2+} والزئبقوز Hg_2^{2+}. تُظهر الخواص الكيميائية للفلزات المقررة أن كلوريدات هذه الأيونات الثلاثة **غير ذائبة**، بينما كلوريدات بقية الأيونات ذائبة. لذلك يمكن فصلها عن الباقي بإضافة Cl^- من حامض الهيدروكلوريك المخفف (3M):

$$Ag^+ + HCl \rightarrow AgCl\downarrow + H^+$$

$$Pb^{2+} + 2HCl \rightarrow PbCl_2\downarrow + 2H^+$$

$$Hg_2^{2+} + 2HCl \rightarrow Hg_2Cl_2\downarrow + 2H^+$$

لماذا يُكتب الزئبقوز Hg_2^{2+} وليس Hg^+؟

أيون الزئبق الأحادي لا يوجد منفرداً، بل على هيئة أيون ثنائي الذرة $[Hg–Hg]^{2+}$، أي ذرتين مرتبطتين برابطة تساهمية وشحنته الكلية 2+. لذلك يُكتب كلوريده Hg_2Cl_2 وليس HgCl.

ثابت حاصل الإذابة والذوبانية

كلما صغرت قيمة Ksp قلّت ذوبانية الملح وكان ترسيبه أكمل. القيم التالية تقريبية عند 25°C وقد تختلف قليلاً بين المراجع:

الملح	Ksp تقريباً	الذوبانية المولارية s	الملاحظة
AgCl	1.8×10^{-10}	1.3×10^{-5} M	ترسيب شبه كامل
Hg_2Cl_2	1.3×10^{-18}	6.9×10^{-7} M	الأقل ذوباناً
$PbCl_2$	1.7×10^{-5}	1.6×10^{-2} M	ترسيب غير كامل

قيمة Ksp لكلوريد الرصاص كبيرة نسبياً، لذلك يبقى جزء من Pb^{2+} ذائباً في الراشح ويظهر لاحقاً مع الطائفة الثانية.

مثال محلول: حساب الذوبانية من Ksp

كلوريد الفضة (نسبة 1:1)

$AgCl \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^- \;\rightarrow\; Ksp = s^2 \;\rightarrow\; s = \sqrt{(1.8\times10^{-10})} = 1.34\times10^{-5}\ M$

كلوريد الرصاص (نسبة 1:2)

$PbCl_2 \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2Cl^- \;\rightarrow\; Ksp = s(2s)^2 = 4s^3 \;\rightarrow\; s = \sqrt[3]{(1.7\times10^{-5}/4)} = 1.62\times10^{-2}\ M$

تأثير تركيز الحامض

تأثير الأيون المشترك: فائدة القليل من الزيادة

إضافة كمية بسيطة زائدة من Cl^- تدفع الاتزان نحو تكوين الراسب فتقلل الذوبانية، وهذا ما يُسمى تأثير الأيون المشترك (common ion effect).

تكوين المعقدات: ضرر الزيادة الكبيرة

إذا ارتفع تركيز Cl^- كثيراً تتكون معقدات ذائبة فيذوب جزء من الراسب:

$AgCl + Cl^- \rightarrow [AgCl_2]^- \qquad PbCl_2 + 2Cl^- \rightarrow [PbCl_4]^{2-}$

لهذا تُضاف قطرات محددة (1–3 قطرات) من HCl 3M، والحامض المخفف يحافظ أيضاً على الوسط حامضياً فيمنع ترسيب هيدروكسيدات بعض الفلزات مثل البزموث والأنتيمون على هيئة أملاح قاعدية.

أساس فصل أيونات الطائفة عن بعضها

الخطوة	الأساس النظري
الماء الحار	ذوبانية $PbCl_2$ تزداد كثيراً بالحرارة (حوالي ثلاثة أضعاف بين 20°C و100°C)، بينما يبقى AgCl وHg_2Cl_2 غير ذائبين.
الأمونيا	تكوّن الفضة معقداً ذائباً مستقراً $[Ag(NH_3)_2]^+$. أما الزئبقوز فيعاني **تفاعل تأكسد واختزال ذاتي** (disproportionation): جزء يُختزل إلى Hg^0 الأسود وجزء يتأكسد إلى Hg(II) في $HgNH_2Cl$ الأبيض.
حامض النتريك	يتفاعل مع الأمونيا فيحطم المعقد ويحرر Ag^+، الذي يتحد مع Cl^- الموجود فيعود AgCl للترسب.

أسئلة تطبيقية مع الإجابة

س1: احسب الذوبانية المولارية لـ Hg_2Cl_2 إذا علمت أن $Ksp = 1.3\times10^{-18}$.

$Hg_2Cl_2 \rightleftharpoons Hg_2^{2+} + 2Cl^-$، إذن $Ksp = 4s^3$، ومنه $s = \sqrt[3]{(1.3\times10^{-18}/4)} \approx 6.9\times10^{-7}\ M$.

س2: لماذا يظهر الرصاص في الطائفتين الأولى والثانية؟

لأن $PbCl_2$ ذوبانيته كبيرة نسبياً (Ksp كبير)، فلا يترسب كلياً مع الطائفة الأولى ويبقى جزء منه في الراشح ليترسب مع الثانية على هيئة PbS.

س3: ماذا يحدث لو أُضيف HCl مركز بكمية كبيرة؟

تتكون معقدات كلوريدية ذائبة مثل $[AgCl_2]^-$ و$[PbCl_4]^{2-}$ فيذوب جزء من الراسب، وقد تُفقد الأيونات من الطائفة الأولى.

مصدر المحتوى: ملزمة Practice Qualitative Chemical Analysis، التجربة رقم 1، الجامعة المستنصرية. أُضيفت قيم Ksp والحسابات وشرح تأثير الأيون المشترك والمعقدات والأسئلة توسعةً للمادة.