

التوازنات غير المتجانسة في المحاليل المائية (جداء الانحلال)

المحاليل غير المتجانسة عبارة عن جمل تحتوي على اطوار مختلفة غير قابلة للامتزاج.

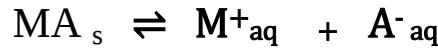
سندرس المحاليل المشبعة التي تشكل رواسب ويكون هناك توازن بين شوارد المحلول والراسب.

شوارد المحلول $\rightleftharpoons$ الراسب

الانحلالية هي مقدار ماينحل من الراسب الصلب في المذيب متحولاً الى شوارد ويرمز لها S .

جداء الانحلال K_{sp} :

من اجل مركب صلب MA_s



بفرض δ سطح الطور الصلب فتكون

$$v_1 \sim k_1 \delta$$

$$v_2 \sim k_2 \delta$$

حيث $k_{1,2}$ ثوابت تناسب

$$v_1 = k_1 a_M^+ \cdot a_A^- \cdot \delta$$

$$v_2 = k_2 \delta$$

لحظة التوازن $v_1 = v_2$ وبالتالي

$$k_1 a_M^+ \cdot a_A^- \cdot \delta = k_2 \delta$$

$$K_{sp} = K_2 / K_1 = a_M^+ \cdot a_A^-$$

يمثل K_{sp} جداء الانحلال او قابلية انحلال المادة في المذيب

وهو جداء فعاليات شوارد كهربييت ضعيف الانحلال في محلول مشبع يتعلق بدرجة الحرارة. وهو شرط الترسيب فلا يظهر الراسب حتى تصل جداء فعاليات (التركيز)

قيمة K_{sp}

$$K_{sp} = C_{M^+} \cdot C_{A^-} \cdot \gamma_{M^+} \cdot \gamma_{A^-}$$

حيث $a_{A,M} = \gamma \cdot C$ فعالية الشوارد

في المحاليل الممددة $\gamma = 1$ بخطأ بسيط

بمعرفة K_{sp} نحدد متى يمكن اهمال معامل الفعالية γ :

عندما $K_{sp} < 10^{-7}$ نعتبر $\gamma = 1$

نعتبر $\gamma \neq 1$ عندما $K_{sp} > 10^{-7}$

تحسب الانحلالية S من التوازن الكيميائي،

فمن اجل ملح MA يعطي 1mol (شاردة غرامية) من M^+ و 1mol من A^- عندها



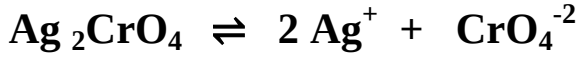
$$S = C_{A^-} = C_{M^+}$$

$$K_{sp} = C_{A^-} \cdot C_{M^+} = S^2$$

$$S = \sqrt{K_{sp}}$$

مثال

احسب انحلالية كرومات الفضة حيث ان $K_{sp} = 9 \times 10^{-12}$



$$2S \quad S$$

$$K_{sp} = C_{Ag^+}^2 \cdot C_{CrO_4^{2-}} = (2S)^2 \cdot S = 4S^3$$

$$S = (K_{sp} / 4)^{1/3} = 1.31 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$S = C_{CrO_4^{2-}} = 1.31 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$C_{Ag^+} = 2S = 2 \times 1.31 \times 10^{-4} = 2.62 \times 10^{-4} \text{ M}$$

مثال

احسب انحلالية وتركيز شوارد CaF_2 حيث ان $K_{sp} = 3.5 \times 10^{-11}$

حدود تطبيق قاعدة جداء الانحلال:

هناك بعض الانحرافات عن ثابت الجداء الشاردي نتيجة تشكل معقدات مميّه في المحلول او تجمع متداوبات (نويات) من جديد مما يسبب عدم ثبات في جداء التراكيز المتوازنة. بذلك يمكن استخدام الفعاليات بدلا من التراكيز بحيث يكون جاء الانحلال بشكله العام :

$$K_{sp} = a_{M^+} \cdot a_{A^-}$$

بفرض ان جداء انحلال لكهرليت بدلالة التراكيز

$$K_{sp(a)} = C_{M^+} \cdot C_{A^-}$$

$$K_{sp(a)} = \frac{a_{M^+} \cdot a_{A^-}}{\gamma_{M^+} \cdot \gamma_{A^-}} = \frac{K_{sp}}{\gamma_{M^+} \cdot \gamma_{A^-}}$$

وبالتالي

$$K_{sp(a)} = \frac{K_{sp}}{\gamma_{M^+}^2} = \frac{K_{sp}}{\gamma_{A^-}^2}$$

وعندما $\gamma = 1$ فان

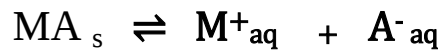
$$K_{sp(a)} = K_{sp}$$

هذا صحيح في المحاليل الممددة جدا والراسب ملح ضعيف الانحلال

مثال

احسب انحلالية ملح MA وتركيز الشوارد في محلول الملح المشبع حيث

$$K_{sp} = 8.1 \times 10^{-9}$$



$$K_{sp(a)} = K_{sp} = C_{M^+} \cdot C_{A^-}$$

$$K_{sp} = S \cdot S = S^2$$

$$C_A = C_M = (K_{sp})^{1/2} = (8.1 \times 10^{-9})^{1/2} = 9 \times 10^{-5} M$$

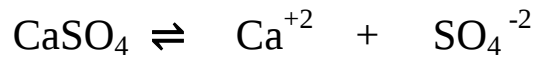
مثال

احسب K_{sp} و $K_{sp(a)}$ لكبريتات الكالسيوم عند اذابة ١ g/l

الحل

CaSO_4 ملح قليل الانحلال أي نعتبر $\gamma = 1$

$$n = m/M, \quad C_{\text{CaSO}_4} = 1/136 = 7.4 \times 10^{-3} \text{ M}$$



$$C_{\text{Ca}^{+2}} = C_{\text{SO}_4^{-2}} = 7.4 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$K_{sp(a)} = C_{\text{Ca}^{+2}} \cdot C_{\text{SO}_4^{-2}} = C^2 = [7.4 \times 10^{-3}]^2 = 5.5 \times 10^{-6}$$

لحساب K_{sp} العام يجب حساب القوة الشاردية I

$$I = (1/2) \sum C_i Z_i^2$$

حيث C_i التركيز المولاري و Z_i شحنة الشاردة

$$I = (1/2) [C_{\text{Ca}^{+2}} Z_{\text{Ca}^{+2}}^2 + C_{\text{SO}_4^{-2}} Z_{\text{SO}_4^{-2}}^2]$$

$$= (1/2) [7.4 \times 10^{-3} \cdot 2^2 + 7.4 \times 10^{-3} \times (-2)^2] = 0.03$$

بما ان $0.01 < I < 0.1$ نستخدم العلاقة لحساب γ

$$-\log \gamma = \frac{0.5X \parallel Z_{\text{Ca}^{+2}} \cdot Z_{\text{SO}_4} \parallel \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

$$\gamma_{\text{Ca}} = \gamma_{\text{SO}_4} = 0.55$$

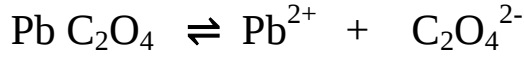
$$K_{sp} = C_{\text{Ca}^{+2}} \cdot C_{\text{SO}_4^{-2}} \cdot \gamma_{\text{Ca}^{+2}} \cdot \gamma_{\text{SO}_4^{-2}}$$

$$= [7.4 \times 10^{-3}]^2 [0.55]^2$$

$$K_{SP} = 16.563 \times 10^{-6}$$

مثال

احسب جداء الانحلال لحماضات الرصاص ، اذا علمت ان كل 100 ml من المحلول المشبع عند 25°C تحتوي على 0.165 mg من $\text{Pb C}_2\text{O}_4$
الحل



$$C_{\text{Pb C}_2\text{O}_4} = \{ [0.165 \times 10^{-3}] / 295.5 \} \times [1/100 \times 10^{-3}] = 5.6 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$K_{\text{sp (a)}} = C_{\text{Pb}^{2+}} \cdot C_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = [5.6 \times 10^{-6}]^2 = 3.14 \times 10^{-11}$$

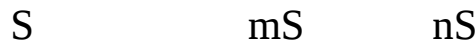
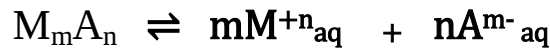
جداء الانحلال بدلالة الفعالية

$$I = (1/2) [5.6 \times 10^{-6} \cdot 2^2 + 5.6 \times 10^{-6} \cdot (-2)^2] = 22.4 \times 10^{-11}$$

نلاحظ ان $I \ll 0.01$

$$K_{\text{sp (a)}} = K_{\text{sp}} \text{ يمكن اعتبار } \gamma = 1 \text{ للشوارد أي ان}$$

حساب انحلالية وتركيز الشوارد المكونة لملاح قليل الانحلال:



$$K_{\text{sp}} = a_M^m \cdot a_A^n = K_{\text{sp}} = C_M^m \cdot C_A^n \cdot \gamma_M^m \cdot \gamma_A^n$$

$$C_M = mS \quad , \quad C_A = nS$$

$$K_{\text{sp}} = [mS]^m \cdot [nS]^n \cdot \gamma_M^m \cdot \gamma_A^n$$

$$K_{\text{sp}} = m^m S^m \cdot n^n S^n \cdot \gamma_M^m \cdot \gamma_A^n$$

$$K_{\text{sp}} = m^m \cdot n^n S^{m+n} \cdot \gamma_M^m \cdot \gamma_A^n$$

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{K_{\text{sp}}}{m^m \cdot n^n \cdot \gamma_M^m \cdot \gamma_A^n}}$$

هذه العلاقة تعطي انحلالية ملح بأي صيغة، في المحاليل الممددة $\gamma = 1$ وبالتالي

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{K_{sp}}{m^m \cdot n^n}}$$

$$C_M = m S = m \sqrt[m+n]{\frac{K_{sp}}{m^m \cdot n^n}}$$

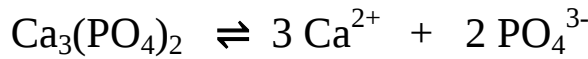
$$C_A = n S = n \sqrt[m+n]{\frac{K_{sp}}{m^m \cdot n^n}}$$

مثال

احسب انحلالية فوسفات الكالسيوم وماهو تركيز كل الشوارد في المحلول

حيث ان $K_{sp} = 2 \times 10^{-29}$

حيث ان $K_{sp} < 10^{-7}$ فان $K_{sp(a)} = K_{sp}$



$$C_{\text{Ca}} = 3S, \quad C_{\text{PO}_4} = 2S$$

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{K_{sp}}{m^m \cdot n^n}} = \sqrt[3+2]{\frac{2 \times 10^{-29}}{3^3 \cdot 2^2}} = 7.14 \times 10^{-7} M$$

$$C_{\text{Ca}} = 3S = 3 \times 7.14 \times 10^{-7} = 21.42 \times 10^{-7} M,$$

$$C_{\text{PO}_4} = 2S = 2 \times 7.14 \times 10^{-7} = 14.28 \times 10^{-7} M$$

العوامل المؤثرة في انحلالية الاملاح قليلة الانحلال

مقارنة ترسيب الاملاح ضعيفة الانحلال اعتمادا على جداء الانحلال ذلك يعتمد على

تراكيز الشوارد في الوسط بالمقارنة مع K_{SP}

$K_{sp} > C_{M+} \cdot C_{A-}$ المحلول غير مشبع (لا يوجد راسب)

$K_{sp} = C_{M+} \cdot C_{A-}$ المحلول مشبع وبعدها يبدأ الترسيب (حالة توازن)

$K_{sp} < C_{M+} \cdot C_{A-}$ المحلول فوق مشبع وتزداد سرعة الترسيب (يوجد راسب)

نلاحظ انه لايتشكل راسب الا اذا كان جداء الشوارد للملح اكبر قيمة K_{sp} على هذا

الاساس تم ترتيب قيم K_{sp} للجميع الاملاح المهمة في جداول.

مثال

من اجل شوارد Mg^{+2} , Ca^{+2} , Sr^{+2} , Ba^{+2} في نفس المحلول مع شوارد SO_4^{--}				
Salt	MgSO_4	Ca SO_4	Sr SO_4	Ba SO_4
K_{sp}	largest	6.2×10^{-5}	3.6×10^{-7}	9.9×10^{-11}
الترسيب		3^d	2^{nd}	$1^{st}(\text{smallest})$

أي الرواسب يتشكل أولاً؟

هذه المقارنة صحيحة عندما يكون للمركبات نفس الصيغة العامة

اما عند اختلاف الصيغ فيجب العودة الى انحلالية الملح

مثلا مقارنة $\text{BaSO}_4 : K_{sp1} = 9.9 \times 10^{-11}$

مع $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 : K_{sp2} = 9 \times 10^{-12}$

نلاحظ $K_{sp} \text{ BaSO}_4 > K_{sp} \text{ Ag}_2\text{CrO}_4$

ولكن الانحلاليات معاكسة $S > S_{\text{BrSO}_4}$

لذلك راسب BaSO_4 يتشكل أولاً

أي ان اسبقية الترسيب تحدد بالانحلالية

العوامل المؤثرة في انحلالية الاملاح

١- تأثير الشاردة المشتركة

لايوجد مواد عديمة الانحلال. من اهم المواد التي تخفض الانحلالية هي زيادة

الشوارد المرسبة بدون تشكل معقد .

الشوارد المكونة للملح تدعى شوارد مشتركة مع الشوارد الموجودة في المحلول.

لندرس ترسيب AgCl بوجود شوارده Ag^+ , Cl^-



$$S_{\text{AgCl}} = C_{\text{Cl}^-} = K_{sp} \text{ AgCl} / C_{\text{Ag}^+} \dots (1)$$

بإضافة فائض من Ag^+ يصبح $C_{Ag^+} > C_{Cl^-}$
 فيكون تركيز شوارد الفضة في المحلول : $C_{Ag^+} + C_{Ag^+ \text{ added}}$
 عندها

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

$$S_{AgCl} = C_{Cl^-} = K_{sp \text{ AgCl}} / [C_{Ag^+} + C_{Ag^+ \text{ added}}] \quad \dots (٢)$$

بمقارنة ١ مع ٢ نلاحظ انه :

تنخفض انحلالية الملح $AgCl$ بإضافة فائض من Ag^+ كشاردة مشتركة
 وتكون S_{AgCl} اعظمية في محلول مشبع من الكهرليت.

يمكن اهمال C_{Ag^+} في (٢) لأن $C_{Ag^+} \ll C_{Ag^+ \text{ added}}$ وبالتالي

$$S_{AgCl} = C_{Cl^-} = K_{sp \text{ AgCl}} / C_{Ag^+ \text{ added}} \quad \dots (3)$$

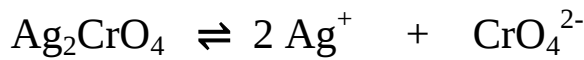
يمكن ان نكتب بشكل عام من اجل ملح ضعيف الانحلال MA

$$S_{MA} = C_{A^-} = K_{sp} / C_{M^+ \text{ added}} \text{ or } S_{MA} = C_{M^+} = K_{sp} / C_{A^- \text{ added}}$$

مثال

احسب انحلالية Ag_2CrO_4 في الحالات:

أ- في الماء



$$S = [K_{sp} / 4]^{1/3}$$

$$= [9 \times 10^{-12} / 4]^{1/3} = 9 \times 10^{-3}$$

ب- في $0.1M \text{ AgNO}_3$

$$K_{sp} = [C_{Ag^+} + C_{Ag^+ \text{ added}}]^2 \cdot C_{CrO_4^{2-}}$$

$$C_{Ag^+} \ll C_{Ag^+ \text{ added}}$$

$$S_{Ag_2CrO_4} = C_{CrO_4^{2-}} = K_{sp} / C_{Ag^+ \text{ added}}^2 = 9 \times 10^{-12} / (0.1)^2$$

$$S = 9 \times 10^{-10} \text{ M}$$

اي تنخفض الانحلالية

ت- $0.1M \text{ Na}_2\text{CrO}_4$

$$K_{sp} = C_{Ag^+}^2 \cdot [C_{CrO_4} + C_{CrO_4 \text{ add}}]$$

$$S_{Ag_2CrO_4} = C_{Ag^+} = (K_{sp} / C_{CrO_4 \text{ add}})^{1/2}$$

$$= 9 \times 10^{-12} / (0.1)^{1/2}$$

$$S = 9.49 \times 10^{-6} M$$

C	H ₂ O	0.1M AgNO ₃	0.1M Na ₂ CrO ₄
---	------------------	------------------------	---------------------------------------

S	9x10 ⁻³	>	9x10 ⁻¹⁰	>	1.8x10 ⁻⁹
---	--------------------	---	---------------------	---	----------------------

أي بزيادة الشاردة المشتركة تتخفض الانحلالية

مثال: احسب انحلالية ملح AgCl بوجود: 0.001M KCl و 0.1M

$$K_{sp} = 1.8 \times 10^{-10} \text{ حيث}$$

0.001M KCl - ١



$$K_{sp} = C_{Ag^+} \cdot C_{Cl^-} = 1.8 \times 10^{-10}$$

$$S_{AgCl} = C_{Ag^+}$$

$$C_{Cl^-} = S_{AgCl} + 0.001$$

$$S \cdot [S + 0.001] = 1.8 \times 10^{-10} \Rightarrow S = 1.8 \times 10^{-7}$$

0.1M KCl - ٢

$$C_{Ag^+} = S$$

$$C_{Cl^-} = S + 0.1 = 0.1$$

$$S \cdot 0.1 = 1.8 \times 10^{-10} \Rightarrow S = 1.8 \times 10^{-9}$$

بمقارنة انحلالية AgCl في الماء النقي $S = 1.34 \times 10^{-5}$

C	H ₂ O	0.001KCl	0.1KCl
---	------------------	----------	--------

S	1.34x10 ⁻⁵	>	1.8x10 ⁻⁷	>	1.8x10 ⁻⁹
---	-----------------------	---	----------------------	---	----------------------



لوحظ تجريبيا انه تزداد الانحلالية مع زيادة التركيز

ولانتناقص بعكس ماهو متوقع بتأثير الشاردة المشتركة

في الجدول يبين S المحسوبة تتناقص
السبب يعود لتشكّل معقدات للشوارد Ag^+ , Cl^-
٢- تأثير كهربي قوي على الانحلالية

الكهربية جيد الانحلال يزيد من انحلالية الملح قليل الانحلال ذلك بعدم وجود
شاردة مشتركة، تسمى هذه بالظاهرة الملحية.

إضافة الكهربية يسبب زيادة القوة الشاردية I وينقص معامل الفعالية γ

$$K_{sp} = C_{M^+} \cdot C_{A^-} \cdot \gamma_{M^+} \cdot \gamma_{A^-}$$

كون K_{sp} ثابت بزيادة I للمحلول تزيد تركيز شوارد الملح
وبالتالي تزداد الانحلالية

مثال

هل تتغير انحلالية $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ في محلول $0.1 M NaCl$ حيث

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



$$K_{sp} = C_{Ca^{2+}} \cdot C_{C_2O_4^{2-}} \cdot \gamma_{Ca^{2+}} \cdot \gamma_{C_2O_4^{2-}}$$

بحساب معامل الفعالية بوجود $NaCl$ نجد $\gamma = 0.43$

$$S_{CaC_2O_4} = \sqrt{\frac{K_{sp}}{\gamma^2}} = \sqrt{\frac{2 \times 10^{-9}}{0.43^2}} = 3.15 \times 10^{-5}$$

بحساب الانحلالية في الماء المقطر $4.47 \times 10^{-5} M$

بالمقارنة تزداد الانحلالية في $NaCl$ حوالي ثلاث مرات

تزداد S للملح قليل الانحلال بزيادة شحنة شوارد الراسب

٣- تأثير شوارد الهيدروجين H^+ على الانحلالية

تزيد K_{sp} وانحلالية الكهرليات بزيادة H^+ في محاليل الكهرليات ضعيفة الانحلال .

كما يتناقص ثابت التشرذ للحمض بازدياد انحلالية الكهرليت.

من اجل مل قليل الانحلال لحمض ضعيف MA



ترتبط A^- مع H^+ باضافة حمض قوي فيتشكل حمض HA
قبل اضافة الحمض القوي:

$$K_{sp} = K_{sp(a)} = C_{M^+} \cdot C_{A^-}$$

هناك مصدرين لـ A^- : قسم يرتبط مع H^+ ليشكل HA

القسم الاخر يبقى حرا

$$C_{M^+} = C_{A^-} + C_{HA} \quad (1) \quad \text{وحسب قانون المصونية}$$

بالتعويض في جداء الانحلال

$$C_{M^+} = K_{sp} / C_{A^-} = C_{A^-} + C_{HA} \quad (2)$$

$$\text{But } C_{HA} = (C_{A^-} + C_{H^+}) / K_{a(HA)}$$

$$\frac{K_{sp}}{C_{A^-}} = \frac{C_{H^+} \cdot C_{A^-}}{K_{HA}} + C_{A^-} \quad (3)$$

$$C_{A^-} = \sqrt{\frac{K_{sp}}{(1 + \frac{C_{H^+}}{K_{HA}})}} \quad (4)$$

حيث ان S انحلالية الملح ضعيف الانحلال

$$S_{MA} = C_M = \frac{K_{sp}}{C_{A^-}} \quad (5)$$

$$\text{From (4,5): } S_{MA} = C_M = \sqrt{\frac{K_{sp}}{(1 + \frac{C_{H^+}}{K_{HA}})}}$$

$$? \quad S_{MA} = C_{M^+} = K_{sp} \sqrt{\frac{(1 + \frac{C_{H^+}}{K_{HA}})}{K_{sp}}}$$

$$S_{MA} = C_{M^+} = \sqrt{\frac{K_{sp}^2}{K_{sp}} (1 + \frac{C_{H^+}}{K_{HA}})}$$

$$S_{MA} = \sqrt{K_{sp} (1 + \frac{C_{H^+}}{K_{HA}})}$$

$$\text{When } K_{HA} = C_{H^+} \rightarrow S_{MA} = \sqrt{K_{sp}(1 + 1)} = \sqrt{2K_{sp}}$$

$$S_{MA} = 1.41 \sqrt{K_{sp}} \quad (6)$$

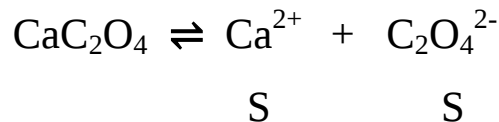
أي بزيادة H^+ فان تزداد انحلالية الملح وجداء الانحلال.

مثال : احسب انحلال اكزالات الكالسيوم في :

الماء المقطر ، ومحلول حمض $pH = 3$ حيث ان :

$$K_{sp} = 2.29 \times 10^{-9} \quad , \quad K_{HA} = 5.84 \times 10^{-5}$$

١- في الماء المقطر



$$K_{sp} = C_{\text{Ca}^{2+}} \cdot C_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = S^2$$

$$S = \sqrt{K_{sp}} = \sqrt{2.29 \times 10^{-9}} = 4.79 \times 10^{-5}$$

٢- في محلول حمض $pH = 3$ ؟ نحسب H^+

$$pH = -\log C_{H^+} \rightarrow C_{H^+} = 10^{-3}$$



لدينا حمض ضعيف وآخر قوي فنهمل H^+ من الضعيف

$$S_{\text{CaC}_2\text{O}_4} = \sqrt{K_{sp} (1 + \frac{C_{H^+}}{K_{HA}})}$$

$$= \sqrt{2.29 \times 10^{-9} \left(1 + \frac{10^{-3}}{5.89 \times 10^{-5}}\right)} = 22.14 \times 10^{-5} M$$

تزداد الانحلالية بوسط حمضي حوالي ٤-٥ مرات

٤- تأثير درجة الحرارة على الانحلالية

تؤثر درجة الحرارة T على ثابت التوازن K

عندما يكون مركب ماص للحرارة عندها ارتفاع T سيزيد

الانحلالية حسب لوشاتوليه



أي زيادة T تسبب تشتت الراسب

عموما تزداد قابلية الانحلال بزيادة T سوف تزيد كلا من K_{sp} , S

الجدول يوضح ذلك

C°	K_{sp}
4.9	0.21×10^{-10}
25	1.56×10^{-10}
50	13.2×10^{-10}
100	215×10^{-10}

