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 ⇌ الراسب

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

جداء الانحلال K_{sp} :

من اجل مركب صلب MA_s

$$MA_s \rightleftharpoons M^+_{aq} + A^-_{aq}$$

بفرض δ سطح الطور الصلب فتكون

سرعة تشكل الراسب $v_1 \sim k_1\delta$

سرعة الانحلال $v_2 \sim k_2\,\delta$

حيث $k_{1,2}$ ثوابت تناسب

$$v_1 = k_1\, a_{M^+} . a_{A^-} .\, \delta$$

$$v_2 = k_2\,\delta$$

لحظة التوازن $v_1 = v_2$ وبالتالي

$$k_1\, a_{M^+} . a_{A^-} .\, \delta = k_2\,\delta$$

$$\mathbf{K_{sp} = K_2 / K_1 = a_{M^+} . a_{A^-}}$$

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

وهو جداء فعاليات شوارد كهرليت ضعيف الانحلال في محلول مشبع يتعلق بدرجة الحرارة. وهو شرط الترسيب فلا يظهر الراسب حتى تصل جداء فعاليات (التراكيز) قيمة K_{sp}

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

حيث $a_{A,M} = \gamma . C$ 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 $\gamma = 1$

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

تحسب الانحلالية S من التوازن الكيميائي،

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

$$MA_s \rightleftharpoons M^+_{aq} + A^-_{aq}$$

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

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

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

مثال

احسب انحلالية كرومات الفضة حيث ان $K_{sp} = 9x10^{-12}$

$$\mathbf{Ag_2CrO_4 \rightleftharpoons 2\,Ag^+ + CrO_4^{-2}}$$

$$\mathbf{2S \qquad S}$$

$$K_{sp} = C_{Ag^+}{}^2 . C_{CrO4}{}^{--} = (2S)^2 . S = 4S^3$$

$$S = (K_{sp} / 4)^{1/3} = 1.31x10^{-4} \ M$$

$$S = C_{CrO4}{}^{--} = 1.31x10^{-4} \ M$$

$$C_{Ag^+} = 2S = 2x1.31x10^{-4} = 2.62x10^{-4} M$$

مثال

احسب انحلالية وتركيز شوارد CaF_2 حيث ان $K_{sp} = 3.5x10^{-11}$

حدود تطبيق قاعدة جداء الانحلال:

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

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

بفرض ان جداء انحلال لكهرليت بدلالة التراكيز

$$K_{sp\,(a)} = C_{M+} . C_{A-}$$

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

وبالتالي

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

وعندما $\gamma = ١$ 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

$K_{sp} = 8.1x10^{-9}$

$$MA_{s} \rightleftharpoons M^{+}_{aq} + A^{-}_{aq}$$

$$K_{sp\,(a)} = K_{sp} = C_{M+} . C_{A-}$$

$$K_{sp} = S . S = S^2$$

$$C_A = C_M = (K_{sp})^{1/2} = (8.1x10^{-9})^{1/2} = 9x10^{-5}M$$

مثال

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

الحل

$CaSO_4$ ملح قليل الانحلال أي نعتبر $\gamma = ١$

$n = m/M$, $C_{CaSO4} = 1/136 = 7.4x10^{-3}\ M$

$CaSO_4 \rightleftharpoons Ca^{+2} + SO_4^{-2}$

$C_{Ca+2} = C_{SO4\ -2} = 7.4x10^{-3}\ M$

$K_{sp\ (a)} = C_{Ca+2} \cdot C_{SO4\ -2} = C^2 = [7.4x10^{-3}]^2 = 5.5x10^{-6}$

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

$$I = (1/2) [\ C_{Ca+2}\ Z^2_{Ca+2} + C_{SO4\ -2}\ Z^2_{SO4\ -2}\ ]$$

$$= (1/2) [\ 7.4x10^{-3}.\ 2^2 + 7.4x\ 10^{-3}x(-2)^2\ ] = 0.03$$

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

$$-\log\gamma = \frac{0.5X \parallel Z_{Ca2+}.Z_{SO4} \parallel \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

$$\gamma_{Ca} = \gamma_{So4} = 0.55$$

$$K_{sp} = C_{Ca2+} \cdot C_{SO4--} \cdot \gamma_{Ca2+} \cdot \gamma_{SO4—}$$

$$= [7.4x10^{-3}]^2\ [0.55]^2$$

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

مثال

احسب جداء الانحلال لحماضات الرصاص ، اذا علمت ان كل 100 ml من المحلول المشبع عند 25^oC تحتوي على 0.165 mg من $Pb\ C_2O_4$

الحل

$$Pb\ C_2O_4 \rightleftharpoons Pb^{2+} + C_2O_4^{2-}$$

$$C_{Pb\ C2O4} = \{[\ 0.165x10^{-3}] / 295.5\}x\ [1/100x10^{-3}] = 5.6x10^{-6}\ M$$

$$K_{sp\ (a)} = C_{Pb2+} \cdot C_{C2O4\ 2-} = [5.6x10^{-6}]^2 = 3.14x10^{-11}$$

جداء الانحلال بدلالة الفعالية

$$I = (1/2)\ [\ 5.6x10^{-6}.\ 2^2 + 5.6x\ 10^{-6}x(-2)^2\ ] = 22.4x10^{-11}$$

نلاحظ ان $I << 0.01$

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

حساب انحلالية وتركيز الشوارد المكونة لملح قليل الانحلال:

$$M_mA_n \rightleftharpoons mM^{+n}{}_{aq} + nA^{m-}{}_{aq}$$

$$S \qquad mS \qquad nS$$

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

$C_M = mS$, $C_A = nS$

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

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

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

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

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 $K_{sp} = 2x10^{-29}$

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

$$Ca_3(PO_4)_2 \rightleftharpoons 3\,Ca^{2+} + 2\,PO_4^{3-}$$

$$C_{ca} = 3S\ , \qquad C_{PO4} = 2S$$

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{K_{sp}}{m^m \cdot n^n}} = \sqrt[3+2]{\frac{2X10^{-29}}{3^3 \cdot 2^2}} = 7.14X10^{-7}M$$

$C_{ca} = 3S = 3\ X7.14X10^{-7} = 21.42X\ 10^{-7}M,$

$C_{PO4} = 2S = 2X\ 7.14X10^{-7} = 14.28X\ 10^{-7}\ M$

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}

$Ksp > C_{M+} \cdot C_{A-}$ *المحلول غير مشبع (لايوجد راسب)*

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

$Ksp < C_{M+} \cdot C_{A-}$ *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 Ba^{+2}, Sr^{+2}, Ca^{+2}, Mg^{+2} في نفس المحلول مع شوارد SO_4^{--}

Salt	$MgSO_4$	$Ca\ SO_4$	$Sr\ SO_4$	$Ba\ SO_4$
K_{sp}	largest	$6.2x10^{-5}$	$3.6x10^{-7}$	$9.9x10^{-11}$
الترسيب		3^d	2^{nd}	1^{st}(smallest)

أي الرواسب يتشكل اولا؟

هذه المقارنة صحيحة عندما يكون للمركبات نفس الصيغة العامة

اما عند اختلاف الصيغ فيجب العودة الى انحلالية الملح

مثلا مقارنة $BaSO_4 : K_{sp1}= 9.9x10^{-11}$

مع $Ag_2CrO_4 : K_{sp2} = 9x10^{-12}$

نلاحظ $K_{sp\ BaSO4} > K_{sp\ Ag2CrO4}$

ولكن الانحلاليات معاكسة $S > S_{BrSo4}$

لذلك راسب $\underline{BaSO_4}$ **يتشكل اولا**

أي ان اسبقية الترسيب تحدد بالانحلالية

العوامل المؤثرة في انحلالية الاملاح

١ـ 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^-

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

$$S_{AgCl} = C_{Cl-} = K_{sp\ AgCl} / C_{Ag+} \quad \ldots(1)$$

باضافة فائض من Ag^+ يصبح $C_{Ag+} > C_{Cl-}$

فيكون تركيز شوارد الفضة في المحلول : $C_{Ag+} + C_{Ag+\ added}$

عندها

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

$$S_{AgCl} = C_{Cl-} = K_{sp\ AgCl} / [C_{Ag+} + C_{Ag+\ adde}] \quad \ldots(٢)$$

بمقارنة ١ مع ٢ نلاحظ انه :

تنخفض انحلالية الملح AgCl باضافة فائض من Ag^+ كشاردة مشتركة

وتكون S_{AgCl} اعظمية في محلول مشبع من الكهرليت.

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

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

يمكن ان نكتب بشكل عام من اجل ملح ضعيف الانحلال MA

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

مثال

احسب انحلالية Ag_2CrO_4 في الحالات:

أ- في الماء

$$Ag_2CrO_4 \rightleftharpoons 2\,Ag^+ + CrO_4^{2-}$$

$$S = [\,Ksp / 4\,]^{1/3}$$

$$= [\,9x10^{-12} / 4\,]^{1/3} = 9x10^{-3}$$

ب- في $0.1M\ AgNO_3$

$$K_{sp} = [C_{Ag+} + C_{Ag+\ \textbf{add}ed}]^2 \cdot C_{\ CrO4--}$$

$$C_{Ag+} << C_{Ag+\ added}$$

$$S_{\ Ag2CrO4} = C_{CrO4} = Ksp / C_{Ag\ \textbf{add}}^{\ 2} = 9x10^{-12} / (0.1)^2$$

$S = 9x10^{-10}\ M$ اي تنخفض الانحلالية

ت- $0.1M\ Na_2CrO_4$

$K_{sp} = C_{Ag+}{}^2 . [C_{CrO4} + C_{CrO4\ add}]$

$S_{Ag2CrO4} = C_{Ag+} = (Ksp / C_{CrO4\ add})^{1/2}$

$= 9x10^{-12} / (0.1)^{1/2}$

$S = 9.49x10^{-6}M$

C	H_2O	0.1M $AgNO_3$	0.1M Na_2CrO_4
S	$9x10^{-3}$	> $9x10^{-10}$	> $1.8x10^{-9}$

أي بزيادة الشاردة المشتركة تنخفض الانحلالية

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

حيث $K_{sp} = 1.8x10^{-10}$

١- 0.001M KCl

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

$K_{sp} = C_{Ag+} . C_{Cl-} = 1.8x10^{-10}$

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

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

$S . [S + 0.001] == 1.8x10^{-10} \Rightarrow \mathbf{S = 1.8x10^{-7}}$

٢- 0.1M KCl

$C_{Ag+} = S$

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

$S . 0.1 = 1.8x10^{-10} \Rightarrow \mathbf{S = 1.8x10^{-9}}$

بمقارنة انحلالية AgCl في الماء النقي $\mathbf{S = 1.34x10^{-5}}$

C	H_2O	0.001KCl	0.1KCl
S	$1.34x10^{-5}$	> $1.8x10^{-7}$	> $1.8x10^{-9}$

لوحظ تجريبيا انه تزداد الانحلالية مع زيادة التركيز

ولاتتناقص بعكس ماهو متوقع بتأثير الشاردة المشتركة

في الجدول يبين S المحسوبة تتناقص
السبب يعود لتشكل معقدات للشوارد Ag^{+}, Cl^{-}

٢- تأثير كهرليت قوي على الانحلالية

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

اضافة الكهرليت 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 $CaC_2O_4.H_2O$ في محلول 0.1 M NaCl حيث
$Ksp = 2x10^{-9}$

$$CaC_2O_4 \rightleftharpoons Ca^{2+} + C_2O_4^{2-}$$

$$K_{sp} = C_{Ca2+} \cdot C_{C2O4-} \cdot \gamma_{Ca2+} \cdot \gamma_{C2O42-}$$

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

$$S_{CaC2O4} = \sqrt{\frac{Ksp}{\gamma^2}} = \sqrt{\frac{2x10^{-9}}{0.43^{\ 2}}} = 3.15x10^{-5}$$

بحساب الانحلالية في الماء المقطر $4.47x10^{-5}$ M
بالمقارنة تزداد الانحلالية في NaClحوالي ثلاث مرات
تزداد S للملح قليل الانحلال بزيادة شحنة شوارد الراسب

٣- تأثير شوارد الهيدروجين H^+ على الانحلالية

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

كما يتناقص ثابت التشرد للحمض بازدياد انحلالية الكهرليت.

من اجل مل قليل الانحلال لحمض ضعيف MA

$$MA \rightleftharpoons M^+ + A^-$$

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

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

بالتعويض في جداء الانحلال

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

مثال : احسب انحلال اكزالات الكالسيوم في :

الماء المقطر ، ومحلول حمض pH = 3 حيث ان :

$K_{sp} = 2.29x10^{-9}$ ، $K_{HA} = 5.84x10^{-5}$

١ـ في الماء المقطر

$CaC_2O_4 \rightleftharpoons Ca^{2+} + C_2O_4^{2-}$

S S

$K_{sp} = C_{Ca2+} . C_{C2O4-} = S^2$

$S = \sqrt{K_{sp}} = \sqrt{2.29x10^{-9}} = 4.79x10^{-5}$

٢ـ في محلول حمض pH = 3 ؟ نحسب H^+

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

acid = $H_2C_2O_4$

لدينا حمض ضعيف وآخر قوي فنهمل H^+ من الضعيف

$S_{CaC2O4} = \sqrt{K_{sp}(1 + \frac{C_{H+}}{K_{HA}})}$

$$= \sqrt{2.29\text{x}10^{-9}\ (1 + \frac{10^{-3}}{5.89x10^{-5}})} = 22.14x10^{-5}M$$

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 لوشاتولييه

$$MA \rightleftharpoons M^+ + A^- \quad \Delta H \text{ endotherm.}$$

أي زيادة T تسبب تشرد الراسب

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

الجدول يوضح ذلك

C^o	K_{sp}
4.9	$0.21\text{x}10^{-10}$
25	$1.56\text{x}10^{-10}$
50	13.210^{-10}
100	$215\text{x}10^{-10}$

ز