

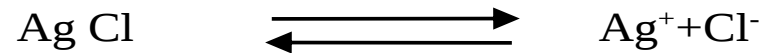
الفصل الرابع

جداء الانحلال

Solubility Product

4-1- مفهوم جداء الانحلال :

عند وضع ملح قليل الانحلال في الماء تحدث حالة توازن بين أيونات هذا الملح في المحلول المشبع والملح الصلب الموجود بكمية فائضة في المحلول , وتبين المعادلة التالية حالة التوازن بين ملح كلوريد الفضة وأيوناته المنحلة في المحلول .



ويعطى ثابت التوازن في هذه الحالة للمعادلة السابقة بالعلاقة التالية :

$$K = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}_{(s)}]}$$

وبما أن ملح كلوريد الفضة مادة صلبة ويوجد بكمية فائضة في المحلول فإن تركيزه في حالة قياسية أي أن قيمته ثابتة . وبالتالي يمكن إدخاله مع ثابت التوازن K .

أي تصبح العلاقة السابقة بالشكل التالي :

$$K.[AgCl_{(s)}] = [Ag^+].[Cl^-]$$

والثابت الجديد الناتج يدعى ثابت جداء الانحلال constant of solubility product ويرمز له بالرمز K_{sp} أي أن :

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

وبصورة عامة إذا كان لدينا ملح قليل انحلال صيغته العامة M_xX_m موجود بتماس مع محلوله المشبع فإن التوازن بين الملح الصلب وأيوناته يعطى بالمعادلة التالية :



أما ثابت جداء الانحلال لهذا الملح فيعطى بالعلاقة التالية :

$$K_{sp} = [M^{m+}]^x \cdot [X^{x-}]^m$$

وبصورة عامة إذا كان لدينا ملح قليل الانحلال بتماس مع محلوله المشبع فإن حاصل جداء تراكيز أيوناته المنحلة (المكونة للملح) مرفوعة إلى عدد مولاتها يجب أن يبقى ثابتاً عند درجة حرارة معينة . ويعطي الجدول رقم (8) قيم جداء الانحلال لبعض الأملاح القليلة الانحلال في الدرجة 20C وبصورة عامة يمكن القول إنه :

- إذا كان $K_{sp} < [M^{m+}]^x \cdot [X^{x-}]^m$ فسوف يترسب الملح .
- وعندما يكون $K_{sp} > [M^{m+}]^x \cdot [X^{x-}]^m$ لن يترسب الملح .
- أما إذا كان $K_{sp} = [M^{m+}]^x \cdot [X^{x-}]^m$ فسوف نحصل على محلول مشبع .

الجدول (8) : قيم جداء الانحلال لبعض الأملاح القليلة الانحلال

الملح	جداء الانحلال	الملح	جداء الانحلال
Ag ₂ S	$1 \cdot 10^{-51}$	Fe(OH) ₂	$1 \cdot 10^{-38}$
Al(OH) ₃	$1 \cdot 10^{-33}$	FeS	$1 \cdot 10^{-22}$
BaCO ₃	$5 \cdot 10^{-9}$	HgS	$1 \cdot 10^{-54}$
Bi ₂ S ₃	$1 \cdot 10^{-72}$	PbS	$1 \cdot 10^{-28}$
CaF ₂	$4 \cdot 10^{-11}$	SnCO ₃	$1 \cdot 10^{-9}$
CaCO ₃	$4,8 \cdot 10^{-9}$	ZnS	$1 \cdot 10^{-23}$

4-2- العوامل المؤثرة في جداء الانحلال :

هناك عدة عوامل تؤثر في جداء الانحلال وهي درجة الحرارة، التركيز، الأيون المشترك وتأثير المحل .

1- تأثير درجة الحرارة :

تؤثر درجة الحرارة تأثيراً كبيراً في ثابت جداء الانحلال، حيث أن ازدياد درجة الحرارة يؤدي إلى ازدياد الطاقة الحركية، وهذا يؤدي إلى ازدياد انحلال الملح وهذا يعني ازدياد ثابت جداء الانحلال . كما أن انخفاض درجة الحرارة للمحلول تؤدي إلى ترسيب الملح وبالتالي ينقص تركيز أيونات الملح المنحلة مما يؤدي ذلك إلى نقصان ثابت جداء الانحلال. وبالتالي يمكن القول إن عند كل درجة حرارة يوجد ثابت جداء انحلال يختلف قيمته باختلاف درجات الحرارة .

2- تأثير الضغط :

بما أن الدراسة تتم على المحاليل . والمحاليل غير قابلة للضغط أو تأثيرات الضغط مهمة عليها، لذلك تأثير الضغط هنا ضعيف جداً . وبالتالي يمكن اعتبار تأثيره مهملاً .

3- تأثير التركيز :

لا تؤثر تغيّرات التركيز في ثابت جداء الانحلال، حيث أن كل تغيّر في التركيز له حالة توازن جديدة . أي أن ثابت جداء الانحلال لا يتغيّر .

4- تأثير الأيون المشترك :

تؤثر إضافة كمية من الأيون المشترك (الذي يشترك مع أحد مكونات الملح بإحدى أيوناته) بشكل ملموس في جداء انحلال الأملاح في محاليلها .

فإذا أضيف إلى محلول كبريتات الباريوم الموجودة في حالة التوازن مع أيوناتها كمية من أيون الكبريتات، كأن نضيف إلى المحلول كمية من حمض الكبريت مثلاً ، فيلاحظ أن التوازن الموجود في التفاعل التالي سوف ينزاح نحو اليسار، وستسعى الجملة للاقتراب من حالة توازن جديدة وذلك حسب مبدأ لوشاتلييه، بحيث يسير التوازن باتجاه ترسيب كبريتات الباريوم :



إن انزياح التوازن السابق نتيجة إضافة الأيون المشتركة وهي الكبريتات يستمر في الانزياح نحو اليسار إلى أن يحقق تركيز الأيونات في المحلول شروط التوازن الجديدة

$$K_{sp} = [\text{SO}_4^{2-}] \cdot [\text{Ba}^{2+}]$$

أي أنه عندما توجد زيادة من أيونات الكبريتات في المحلول يصبح عدد المولات المنحلة من كبريتات الباريوم أقل منه فيما لو كان هذا الملح منحللاً في الماء النقي . وهذا يعني أن إضافة الأيون المشترك (SO_4^{2-}) تؤدي إلى نقصان انحلالية الملح . لتوضيح تأثير الأيون المشترك في جداء الانحلال حسابياً لاحظ الأمثلة الموجودة في الفقرة (3-4) القادمة والتي تتناول بعض التطبيقات على جداء الانحلال .

5- تأثير المحل :

يؤثر المحل على انحلالية الأملاح . فمثلاً إذا كان لدينا مادة معينة تنحل في الماء فإن انحلالها يتناقص إذا استخدم بدلاً من الماء محل آخر ثابت عزله الكهربائي أصغر من الماء . فمثلاً انحلال ملح كلوريد الصوديوم في الماء أكبر من انحلاله في الكحول الإيثيلي (ثابت العزل الكهربائي للماء أكبر من ثابت العزل الكهربائي للكحول الإيثيلي) لذلك عندما يضاف الكحول الإيثيلي إلى محلول مائي يحوي كلوريد الصوديوم يؤدي ذلك إلى انخفاض انحلالية ملح كلوريد الصوديوم في المحلول الجديد مقارنة مع انحلاليتها في الماء النقي .

4-3- تطبيقات على جداء الانحلال

مثال (1)

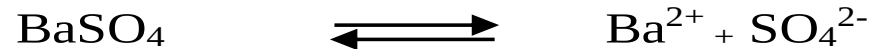
محلول من كبريتات الباريوم حجمه 1 لتر ، موجود في حالة توازن مع أيوناته ، أضيف إليه 0.1 مولاً من أيونات الكبريتات ، مع افتراض أن الحجم بقي ثابتاً من جراء الإضافة ، وقيمة ثابت جداء انحلال كبريتات الباريوم تساوي إلى 1.5×10^{-9} والمطلوب ما يلي :

1- حساب انحلالية ملح كبريتات الباريوم قبل الإضافة

2- حساب انحلالية ملح كبريتات الباريوم بعد الإضافة

الحل :

إن معادلة تأين ملح كبريتات الباريوم هي :



1- حساب انحلالية ملح كبريتات الباريوم قبل الإضافة

تكتب علاقة ثابت جداء الانحلال ملح كبريتات الباريوم بالشكل التالي :

$$K_{sp} = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]$$

S ولنفرض تركيز كل من شاردتي الباريوم والكبريتات في المحلول المائي هي وبالتعويض في العلاقة السابقة نجد :

$$1.5 \times 10^{-9} = S.S = S^2$$

$$S = \sqrt{1.5 \times 10^{-9}} = 3.9 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = 3.9 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

أي أن

2- حساب انحلالية ملح كبريتات الباريوم بعد الإضافة :

في هذه الحالة يكون تركيز كل من أيونات الباريوم والكبريتات مساوياً :

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

$$[\text{SO}_4^{2-}] = (S+0.1)$$

وبالتعويض في علاقة ثابت جداء الانحلال نجد

$$K_{sp} = S.(S + 0.1) = 1.5 \times 10^{-9}$$

وبإهمال قيمة S من الحد (S+0.1) لأن قيمتها قليلة جداً مقارنة مع القيمة 0.1، بالتالي تصبح العلاقة السابقة بالشكل :

$$S \times 0.1 = 1.5 \times 10^{-9}$$

$$S = 1.5 \times 10^{-8} \text{ mol / L}$$

وبالتالي نجد أن انحلالية ملح كبريتات الأمونيوم بوجود الأيون المشترك قد انخفض من القيمة 3.9×10^{-5} إلى القيمة 1.5×10^{-8} أي انخفض بقيمة تقارب 1000 مرة .

وبالتالي يمكن أن يشار هنا إلى نتيجة عملية تنبثق عن حقيقة انخفاض انحلالية ملح كبريتات الباريوم بإضافة الأيون المشترك ، وهي أنه إذا كان من الضروري ترسيب أيونات الباريوم ترسيباً كاملاً في المحلول على شكل كبريتات الباريوم، فيكفي لتحقيق هذا الغرض أن نضيف إلى المحلول زيادة من أيون الكبريتات .

مثال (2) :

في تجربة ما وجد أن قيمة انحلال كربونات الفضة في محلول له يساوي 3.17×10^{-2} غ/ليتر عند درجة الحرارة 20°C والمطلوب حساب جداء انحلال ملح كربونات الفضة .

الحل :

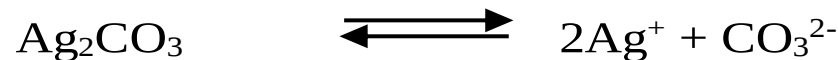
يجب بداية تحويل تركيز كربونات الفضة من غ/ليتر إلى مول / ليتر :

$$M = \frac{\text{وزن المادة المنحلة في 1 ليتر}}{M_w}$$

إن الكتلة الجزيئية لكربونات الفضة تساوي إلى 267 غ / مول

$$M = 0.0317 / 267 = 1.15 \times 10^{-4} \text{ mol /L}$$

وبكتابة معادلة الانحلال :



نلاحظ من المعادلة السابقة أن تركيز أيون الفضة يساوي ضعف تركيز أيون الكربونات . أي أن كل مول من كربونات الفضة يتفكك إلى شاردتين من الفضة وأيون من الكربونات .

وبالتالي فإن 1.15×10^{-4} مول / لتر من كربونات الفضة تعطي :

$$[\text{Ag}^+] = 2 (1.15 \times 10^{-4}) \text{ mol /L}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = 1.15 \times 10^{-4} \text{ mol /L}$$

وبكتابة علاقة جداء الانحلال لملاح كربونات الفضة :

$$K_{sp} = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}]$$

وبتبادل قيم التراكيز نجد :

$$K_{sp} = [2 \times 1.15 \times 10^{-4}]^2 \cdot [1.15 \times 10^{-4}]$$

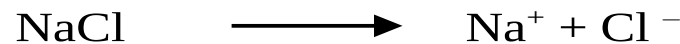
$$K_{sp} = 6.08 \times 10^{-12}$$

مثال (3) :

هل يتشكل راسب من ملح كلوريد الفضة عند إضافة 100 مل من محلول نترات الفضة ذي التركيز 0.01M إلى 100 مل من محلول كلوريد الصوديوم ذي التركيز 0.01M علماً أن ثابت جداء الانحلال لمُح كلوريد الفضة يساوي 1×10^{-10}

الحل :

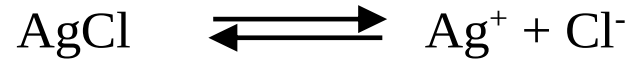
إن كلاً من نترات الفضة وكلوريد الصوديوم يتأينان في محلولهما بشكل كامل وفق المعادلتين التاليتين :



عند إضافة 100 مل من محلول نترات الفضة إلى 100 مل من محلول كلوريد الصوديوم فإن تركيز كل من شاردتي الكلوريد والفضة سينقص إلى النصف. أي تركيز كل منهما يصبح مساوياً :

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = 0.01/2 = 0.005 \text{ mol /L}$$

وبما أن ملح كلوريد الفضة ملح قليل الانحلال نطبق علاقة ثابت جداء
الانحلال :



$$K_{sp} = [\text{Ag}^+].[\text{Cl}^-] = 1 \times 10^{-10}$$

ولنحسب الجداء الأيوني لكل من أيونات الفضة والكلوريد في المحلول

$$[\text{Ag}^+].[\text{Cl}^-] = 0.005 \times 0.005 = 2.5 \times 10^{-5}$$

وبمقارنة قيمة جداء تراكيز الأيونات هذه مع قيمة جداء الانحلال لملاح
كلوريد الفضة الذي يساوي 1×10^{-10} نجد أن القيمة الأولى أكبر من الثانية أي :

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

بالتالي سوف يتشكل راسب من AgCl في هذا المحلول .

مثال (4) :

$$1.8 \times 10^{-10}$$

محلول من ملح كلوريد الفضة، ثابت جداء الانحلال له يساوي
والمطلوب حساب انحلال هذا الملح في كل من الحالات التالية :

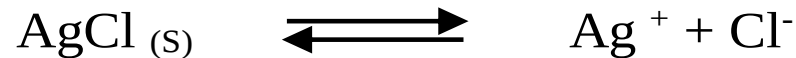
1- في الماء المقطر

2- في محلول من كلوريد الصوديوم $1 \times 10^{-4} \text{ M}$

3- في محلول من كلوريد البوتاسيوم تركيزه 0.1 M

الحل :

1- حساب مقدار الانحلال في الماء المقطر



لنفرض أن انحلال كلوريد الفضة في الماء S بالتالي

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

$$K_{sp} = S \cdot S = 1.8 \times 10^{-10}$$

$$S = [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = 1.34 \times 10^{-5} \text{ mol /L}$$

2- في محلول من كلوريد الصوديوم تركيزه $1 \times 10^{-4} \text{ M}$
هنا الأيون المشترك هي أيون الكلوريد وتصبح بالتالي
تراكيز الأيونات هي :

$$[\text{Ag}^+] = S$$

$$[\text{Cl}^-] = 0.0001 + S$$

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

$$K_{sp} = S.(0.0001 + S) = 1.8 \times 10^{-10}$$

$$S = 1.75 \times 10^{-6} \text{ mol / L}$$

3- في محلول من كلوريد البوتاسيوم تركيزه 0.1M:

أيضاً هنا الأيون المشترك هي أيون الكلوريد، وبالتالي تصبح التراكيز كما يلي:

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

$$K_{sp} = S.(0.1 + S) = 1.8 \times 10^{-10}$$

وبإهمال القيمة S من الحد $(0.1 + S)$ نتيجة صغرها مقارنة مع القيمة 0.1، بالتالي تصبح القيمة السابقة

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

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

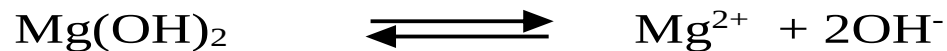
يظهر في هذا المثال تأثير الأيون المشترك واضحاً عند مقارنة الانحلال من خلال الحالات السابقة حيث يلاحظ بأن الانحلالية تقل كلما ازداد تركيز الأيون المشترك .

مثال (5) :

احسب مقدار انحلال هيدروكسيد المغنزيوم في الماء النقي وفي محلول من نترات المغنزيوم تركيزه 0.02M ، علماً أن ثابت جداء انحلال هيدروكسيد المغنزيوم Mg(OH)_2 يساوي 1.8×10^{-11}

الحل :

1- انحلالية هيدروكسيد المغنزيوم في الماء النقي :



ولنفرض أن انحلال هيدروكسيد المغنزيوم في الماء النقي هو S

بالتالي يكون تركيز الأيونات في المحلول هي :

$$[\text{OH}^-] = 2S$$

$$[\text{Mg}^{2+}] = S$$

$$K_{sp} = [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-] = 1.8 \times 10^{-11}$$

$$S \cdot (2S)^2 = 1.8 \times 10^{-11}$$

$$4S^3 = 1.8 \times 10^{-11}$$

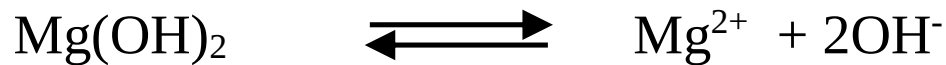
$$S = \sqrt[3]{1.8 \times 10^{-11}} = 1.65 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

2- انحلالية هيدروكسيد المنغنيوم في محلول من نترات المنغنيوم تركيزه : 0.02M

بما أن ملح نترات المنغنيوم تام التآين أي :



بالتالي تركيز أيون المنغنيوم الناتجة عن التآين السابق تساوي تركيز ملح نترات المنغنيوم وتساوي إلى 0.02 M ولنفرض أن انحلالية $\text{Mg}(\text{OH})_2$ في المحلول كما يلي :



$$[\text{OH}^-] = 2x$$

$$[\text{Mg}^{2+}] = x + 0.02$$

$$K_{sp} = [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = 1.8 \times 10^{-11}$$

$$(x+0.02) \cdot (2x)^2 = 1.8 \times 10^{-11}$$

ولكن قيمة X صغير جداً بالمقارنة مع 0.02 في الحد $(X+0.02)$ لذلك يمكن إهمالها وبالتالي تصبح علاقة جداء الانحلال على الشكل :

$$(0.02).(2X)^2 = 1.8 \times 10^{-11}$$

$$0.08. X^2 = 1.8 \times 10^{-11}$$

$$X = \sqrt{\frac{1.8 \times 10^{-11}}{0.08}} = 1.5 \times 10^{-5} \text{ mol / L}$$

وبمقارنة انحلال $Mg(OH)_2$ في الماء النقي مع انحلالية في المحلول من نترات المنغنيزيوم تركيزه 0.02 M نجد أن هذه الانحلالية قد تناقصت تقريباً 11 مرة .