جامعة المثنى كلية العلوم قسم الكيمياء

الكيمياء التحليلية

للمرحلة الاولى

2015

اعداد م.م. حيدر شنشول محمد

المحاضرة السادسة

اتزان الذائبية وحاصل ضرب الذائبية

Solubility Equilibria and the Solubility Products

❋ قد تذوب بعض المركبات بشكل كامل في الماء (soluble) وبعضها قد يذوب بكميات شحيحة (slightly soluble)، ونستطيع الاستدلال على الذائبية من حاصل ضرب الذائبية.

(Solubility product constant (K_{sp})

$$AB_{(s)} \leftrightarrows AB_{(aq)} \rightarrow A^{+}_{(aq)} + B^{-}_{(aq)}$$

ونستطيع اختصارها كالتالي:

$$AB_{(s)} \leftrightarrows A^{+}_{(aq)} + B^{-}_{(aq)}$$

$[AB_{(aq)}] = [A^{+}_{(aq)}] = [B^{-}_{(aq)}]$ = solubility (الذائبية)

❋ كلما زادت (K_{sp}) زادت الذائبية.

$K_{sp} \uparrow \Rightarrow$ solubility $\uparrow$

Example:

1) $AgCl_{(s)} \leftrightarrows Ag^{+}_{(aq)} + Cl^{-}_{(aq)}$

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

2) $Ca(OH)_{2(s)} \leftrightarrows Ca^{+2}_{(aq)} + 2OH^{-}_{(aq)}$

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

3) $Bi_2S_{3(s)} \leftrightarrows 2Bi^{+3}_{(aq)} + 3S^{-2}_{(aq)}$

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

Example:

Calculate the solubility of AgI "$K_{sp} = 1.5\times10^{-16}$"?

Solution:

$AgI_{(s)} \leftrightarrows Ag^{+}_{(aq)} + I^{-}_{(aq)}$

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

$\Rightarrow [Ag^{+}] = [I^{-}] = X$

$\Rightarrow K_{sp} = (X)\,(X)$

$1.5\times10^{-16} = X^2$

نأخذ الجذر للطرفين

$\Rightarrow X = \sqrt{1.5\times10^{-16}} = 1.22\times10^{-8}$

$\Rightarrow X = [Ag^{+}] = [I^{-}] = [AgI_{(aq)}] = \text{solubility}$

Example:

Copper (I) bromide has a measured solubility of 2.0×10^{-4} mol/L at 25°C. Calculate its K_{sp} value.

قيست الذائبية لبروميد النحاس ووجدت تساوي (2.0×10^{-4} mol/L) عند درجة حرارة 25°C، احسب قيمة K_{sp}.

Solution:

$CuBr^{(s)} \leftrightarrows Cu^{+1}_{(aq)} + Br^{-}_{(aq)}$

(x) (x)

$K_{sp} = [Cu^{+1}]\;[Br^{-}]$

$\Rightarrow \text{solubility} = [CuBr_{(aq)}] = [Cu^{+1}] = [Br^{-}] = (x) = 2\times10^{-4}$

$\Rightarrow K_{sp} = (2\times10^{-4})\,(2\times10^{-4}) = 4\times10^{-8}$

Example:

Calculate the K_{sp} value for bismuth sulfide (Bi_2S_3), which has a solubility of 1.0×10^{-15} mol/L at 25°C.

Solution:

$Bi2S3(s) \leftrightarrows 2Bi^{+3}_{(aq)} + 3S^{-2}_{(aq)}$

$(2x) \quad (3x)$

Solubility = $[Bi_2S_{3(aq)}] = x = 1\times10^{-15}$

$\Rightarrow K_{sp} = [Bi^{+3}]^2\ [S^{-2}]^3$

$K_{sp} = [2x]^2\ [3x]^3$

$K_{sp} = [2(1\times10^{-5})]^2\ [3(1\times10^{-15})]^3 = 1.08 \times 10^{-53}$

Example:

The K_{sp} value for copper (II) iodate, $Cu(IO_3)_2$, is 1.4×10^{-7} at 25°C. Calculate its solubility at 25°C.

Solution:

$Cu(IO_3)_{2(s)} \leftrightarrows Cu^{+2}_{(aq)} + 2IO^{-}_{3\,(aq)}$

$K_{sp} = [Cu^{+2}]\,[IO_3^-]^2$

$1.4\times10^{-7} = (x)\ (2x)^2$

$1.4\times10^{-7} = 4\ x^3$

$$x = \sqrt[3]{\frac{1.4\times10^{-7}}{4}} = 3.3\times10^{-3}\ \text{mol/L}$$

Solubility

Example:

How many grams of $Ba(IO_3)_2$ (487 g/mol) can be dissolved in 500 mL of water at 25°C?

كم عدد الغرامات من $Ba(IO_3)_2$ (Mw=487 g/mol) تستطيع الذوبان في (500 ml) من الماء عند درجة حرارة 25°C ؟ ($Ksp=1.57 \times 10^{-9}$)

Solution:

ملاحظة:

عزيزي الطالب في أي سؤال يتضمن وجود ثابت يجب ذكر درجة الحرارة في هذا السؤال لأن معظم الثوابت تتأثر بتغير درجة الحرارة، وذكر درجة الحرارة لا يدخل في عملية الحساب.

$$Ba(IO_3)_{2\,(s)} \rightleftharpoons \underset{X}{Ba^{2+}_{(aq)}} + \underset{2X}{2\,IO_3^-}$$

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

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

$$\Rightarrow \text{Solubility} = X = \sqrt{\frac{1.57\times10^{-9}}{34}} = 7.32\times10^{-4}\ M$$

الذائبية

$$M = \frac{n}{V} \Rightarrow n = M \times V$$

$$V = 500\ ml = 0.5\ L$$

$$\Rightarrow n = 7.32\times10^{-4} \times 0.5 = 3.66\times10^{-4}\ mol$$

$$\Rightarrow m = n \times Mw$$

$$= 3.66\times10^{-4} \times 487 = 0.178\ g$$

Common Ion Effect تأثير الأيون المشترك

$$AB_{(s)} \leftrightarrows A^{+}_{(aq)} + B^{-}_{(aq)}$$

❋ الأيون المشترك هو أي مركب قد يعطي عند تفككه أحد الأيونات (A^{+} أو B^{-}).

❋ لذلك كلما زادت كمية الأيون المشترك فإن التفاعل سوف ينزاح لليسار مما يؤدي إلى تقليل الذائبية للمركب.

common ion $\uparrow \Rightarrow$ solubility $\downarrow$

Example:

Calculate the solubility of solid CaF_2 ($Ksp = 4.0\times10^{-11}$) in a 0.025 M NaF solution.

Solution:

$$CaF_{2(s)} \leftrightarrows \underset{(x)}{Ca^{+2}_{(aq)}} + \underset{(2x)}{2F^{-}_{(aq)}}$$

$$\underset{0.025\ M}{NaF_{(s)}} \xrightarrow{\text{يتفكك بشكل كامل}} \underset{(0.025\ M)}{Na^{+}_{(aq)}} + \underset{(0.025\ M)}{F^{-}_{(aq)}}$$

لأنه لم تعطى له قيمة لـ K_{sp}

$\Rightarrow [Ca^{+2}] = x$

$[F^-] = 2x + 0.025 \approx 0.025\ M$

تهمل لأنها صغيرة جداً ودليلنا على ذلك قيمة (K_{sp}) الصغيرة جداً

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

$4\times10^{-11} = (x)\ (0.025)^2$

$\Rightarrow x = 6.4\times10^{-8}\ M$

Solubility

$A^+_{(aq)} + B^-_{(aq)} \leftrightarrows AB_{(s)}$

1) يتكون راسب فقط في حال كانت

$[A^+]\ [B^-] > K_{sp}$

2) أما إذا كان ($[A^+]\ [B^-] \leq K_{sp}$) فلا يوجد راسب (precipitate).

Example:

A solution is prepared by adding 750.0 ml of 4.00×10^{-3} M $Ce(NO_3)_3$ to 300.0 ml of 2.00×10^{-2} M KIO_3. Will $Ce(IO_3)_3$ ($K_{sp} = 1.9\times10^{-10}$) precipitate from this solution?

محلول حُضّر بإضافة 750 ml بتركيز (4×10^{-3} M) من $Ce(NO_3)_2$ مع 300 ml بتركيز (2×10^{-2} M) من KIO_3، هل سيترسب $Ce(IO_3)$ ($K_{sp}= 1.9\times10^{-10}$) في هذا المحلول؟

Solution:

$Ce(NO_3)_3 \rightarrow \quad Ce^{+3} \quad + \quad 3NO_3^-$

$4\times10^{-3}M \qquad 4\times10^{-3}\ M$

$KIO_3 \qquad \rightarrow \quad K^+ + IO_3^-$

$2\times10^{-2}\ M \qquad\qquad 2\times10^{-2}\ M$

$Ce^{+3} \quad + \ 3IO_3^- \leftrightarrows Ce(IO_3)_{3(s)}$

❋ سوف نقوم بحساب تراكيز الأيونات $(Ca^{+3},\ IO_3^-)$ الجديدة بـــالمحلول الجديد الذي يمتلك حجم يساوي $(750 + 300 = 1050\ ml)$.

1) for Ce^{+3}

$M_1V_1 = M_2V_2$

$(4\times10^{-3}) \times(750) = (M_2) \times(1050)$

$\Rightarrow M_2 = 2.86\times10^{-3}\ M$

2) for IO_3^-

$M_1V_1 = M_2V_2$

$(2\times10^{-2})\times(300) = (M_2) \times(1050)$

$M_2 = 5.71\times10^{-3}\ M$

$\Rightarrow [Ce^{+3}]\ [IO_3^-]^3 = [2.86\times10^{-3}]\ [5.7\times10^{-3}]^3 = 5.29\times10^{-10}$

$\Rightarrow 5.29\times10^{-10} > K_{sp}\ (1.9\times10^{-10})$

$\Rightarrow Ce(IO_3)_3$ will precipitate (سوف يترسب)

Example:

A solution is prepared by mixing 150.0 ml of 1.00×10^{-2} M $Mg(NO_3)_2$ and 250.0 ml of 1.00×10^{-1} M NaF. Calculate the concentrations of Mg^{+2} and F^- at equilibrium with solid MgF_2 ($K_{sp} = 6.4\times10^{-9}$).

محلول حُضّر بخلط 150 ml بتركيز (1×10^{-2} M) من $Mg(NO_3)_2$ مع 250 ml بتركيز (1×10^{-1} M) من NaF. احسب تركيز (Mg^{+2}) و(F^-) عند الاتزان مع الراسب MgF_2 ($K_{sp} = 6.4\times10^{-9}$).

Solution:

$$Mg^{+2}_{(aq)} + 2F^-_{(aq)} \leftrightarrows MgF_{2(s)}$$

✵ يجب تحديد عدد مولات كل من ((Mg^{+2}) و(F^-)) لمعرفة من هو العامل المحدد (limiting reactant) ومن هي المادة الزائدة (excess).

1) $n_{Mg(NO_3)_2} = M\times V = (1\times10^{-2})(0.15) = 1.5\times10^{-3}$ mol

قمنا بتحويل الحجم لوحدة اللتر (L)

$$n_{Mg(NO_3)_2} = n_{Mg} = 1.5\times10^{-3} \text{ mol}$$

2) $n_{NaF} = M\times V = (1\times10^{-1})(0.25) = 2.5\times10^{-2}$ mol

$\Rightarrow n_{NaF} = n_{F^-} = 2.5\times10^{-2}$ mol

$$Mg^{+2}_{(aq)} + 2F^-_{(aq)} \leftrightarrows MgF_2$$

$n = 1.5\times10^{-3}$ mol $n = 2.5\times10^{-2}$ mol

$$\frac{1.5\times10^{-3}}{1} = 1.5\times10^{-3}$$

الأصغر فهو (L.R)

$$\frac{2.5\times10^{-2}}{2} = 1.25\times10^{-2}$$

$$n_{F^-(excess)} = n_{F^-(total)} - n_{F^-(Reactant\ with\ Mg^{+2})}$$

الزائد الكلي التي تفاعلت مع Mg^{+2}

$$= 2.5\times10^{-2} - (2\times1.5\times10^{-3})$$
$$= 2.2\times10^{-2}\ mol$$

$$[F^-]_{excess} = \frac{n}{v_{Total}} = \frac{2.2\times10^{-2}}{(0.15+0.25)} = 5.5\times10^{-2}\ M$$

$$\Rightarrow [I^-] = 5.5\times10^{-2}\ M$$

❋ أما أيونات Mg^{+2} فهي التي نتجت عن تفكك الراسب (MgF_2) فقط.

❋

$$MgF_{2(s)} \quad \leftrightarrows \quad Mg^{+2} + 2F^-$$
$$(x) \qquad (2x + 5.5\times10^{-2})$$

$$K_{sp} = [Mg^{+2}]\,[F^-]^2$$
$$6.4\times10^{-9} = (x)\ (5.5\times10^{-2})^2$$
$$x = 2.1\times10^{-6}\ M$$
$$\Rightarrow [Mg^{+2}] = 2.1\times10^{-6}\ M$$

Example:

Calculate the molar solubility of $Ba(IO_3)_2$ in a solution that is 0.0200 M in $Ba(NO_3)_2$

احسب الذائبية المولارية لـ $Ba(IO_3)_2$ $(Ksp=1.57\ x\ 10^{-9})$ في محلول يحتوي $(0.0200\ M)$ من $Ba(NO_3)_2$ ؟

Solution:

يتفكك كلياً لأنه لايمتلك ثابت إتزان

$$Ba(NO_3)_{2\,(s)} \longrightarrow Ba^{2+}_{(aq)} + 2\,NO^{-}_{3(aq)}$$

0.02 M 0.02 M 2 x 0.02=0.04 M

$$Ba(IO_3)_{2\,(s)} \rightleftharpoons Ba^{2+}_{(aq)} + 2\,IO^{-1}_{3(aq)}$$

X 2X

نلاحظ وجود مصدرين لـــ (Ba^{+2})

$$Ksp = [Ba^{+2}]\,[IO_3^-]^2$$
$$1.57 \times 10^{-9} = (0.02 + X)\,(2X)^2$$

تحذف لأنها صغيرة جداً مقارنة بـــ0.02

وصغر Ksp هو الذي يدل على هذه النتيجة

$$1.57 \times 10^{-9} = (0.02)\,(2X)^2$$
$$1.57 \times 10^{-9} = (0.02)\,(2X)^2$$
$$1.57 \times 10^{-9} = 0.08\,X^2$$
$$\Rightarrow X = \sqrt{\frac{1.57\times10^{-9}}{0.08}} = 1.4\times10^{-4}\ M$$

Example:

Calculate the solubility of $Ba(IO_3)_2$ in a solution prepared by mixing 200 mL of 0.0100 M $Ba(NO_3)_2$ with 100 mL of 0.100 M $NaIO_3$

احسب ذائبية $Ba(IO_3)_2$ ($Ksp=1.57 \times 10^{-9}$) في محلول يحضر بواسطة خلط (200 ml) من $Ba(NO_3)_2$ بتركيز (0.0100 M) مع (100 ml) من $NaIO_3$ بتركيز (0.100 M)؟

Solution:

عند خلط هاتين المادتين ($NaIO_3 + Ba(NO_3)_2$) سينتج راسب من $Ba(IO_3)_2$ وسوف تبقى إحدى المادتين المتفاعلتين بشكل زائد (excess) لذلك يجب معرفة هذه الكمية الزائدة ليصبح حل هذا السؤال كما مرّ معنا سابقاً في تأثير الأيون المشترك.

$$Ba(NO_3)_{2(aq)} + 2\,NaIO_{3(aq)} \rightleftharpoons Ba(IO_3)_{2(s)} + 2\,NaNO_{3(aq)}$$

$V = 200$ ml
$= 0.2$ L
$M = 0.01$ M
$n = M \times V$
$= 2 \times 10^{-3}$ mol

$V = 100$ ml
$= 0.1$ L
$M = 0.1$ M
$n = M \times V$
$= 0.1 \times 0.1$
$= 1 \times 10^{-2}$ mol

$$\frac{2\times10^{-3}}{1} = 2\times10^{-3}$$

$$\frac{1\times10^{-2}}{2} = 5\times10^{-3}$$

الأصغر ⇐ هو العامل المحدد L.R

نلاحظ أن ($NaIO_3$) هي المادة الزائدة (excess) ولحساب الكمية الزائـدة منها، سوف نقوم بحساب عدد مولات $NaIO_3$ المتفاعلـة مـع $Ba(NO_3)_2$ كالتالي:

$$1\ mol\ Ba(NO_3)_2 \longrightarrow 2\ mol\ NaIO_3$$
$$2\times10^{-3}\ mol\ Ba(NO_3)_2 \longrightarrow X\ mol\ NaIO_3$$

$$n_{NaIO3} = 2 \times 2x10^{-3} = 4 \times 10\ mol$$

المتفاعلة

$$n_{NaIO3}\ (\text{الزائدة}) = n_{NaIO3}\ (\text{الأصلية}) - n_{NaIO3}\ (\text{المتفاعلة})$$

$$= (1 \times 10^{-2}) - (4 \times 10^{-3}) = 6 \times 10^{-3}\ mol$$

$$\Rightarrow [NaIO_3]\ (\text{الزائدة}) = \frac{n}{V_{Total}} = \frac{6\times10^{-3}}{0.2+0.1} = 0.02\ M$$

الحجم الكلي

الآن يصبح السؤال كالسابق

$$NaIO_{3(aq)} \longrightarrow Na^{+}_{(aq)} + IO^{-}_{3(aq)}$$
$$0.02\ M \quad 0.02\ M$$

$$Ba(IO_3)_{2(s)} \rightleftharpoons Ba^{+2}_{(aq)} + 2\ IO^{-}_{3(aq)}$$
$$X \quad 2X$$

$Ksp = [Ba^{+2}]\,[IO_3^-]^2$

$1.57 \times 10^{-9} = (X)\,(0.02 + 2X)^2$

$1.57 \times 10^{-9} = (X)\,(0.02)^2$ ← تحذف

$X = 3.925 \times 10^{-6}\ M$

****

الأحماض

(acids)

حمض ضعيف

(weak acids)

تتفكك جزئياً عند ذوبانها بالماء

"partial dissociation"

$HA \leftrightarrows H^+ + A^-$

مثال:

CH_3CO_2H , HF, HCN, HClO ..... الخ

حمض قوي

(strong acids)

تتفكك كلياً عند ذوبانها بالماء

"complete dissociation"

$HA \rightarrow H^+ + A^-$

مثال:

HBr, $HClO_4$, HNO_3, HCl, H_2SO_4 ..... الخ