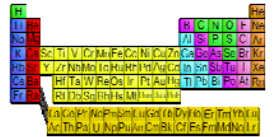
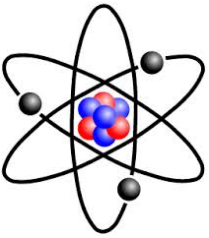
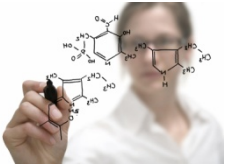
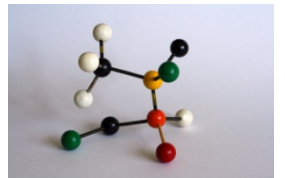


«تعدادات رسوبها»



مؤلف: مهندس شاهی



پیش گفتار

جزوه ای که در پیش رو دارید، بخشی از جزوات آموزشی مربوط به شیمی تجزیه است. قبل از شروع به مطالعه این جزوه آشنایی خواننده با تعادل شیمیائی، روش حل سیستماتیک، تعادلات اسید- باز، قدرت یونی و فعالیت ضروری است. در این جزوه رسوبها، عوامل تاثیرگذار بر انحلال آنها و نحوه محاسبه انحلال پذیری آنها تحت شرایط مختلف بررسی شده اند. جزوه حاوی مثالهای حل شده فراوانی است تا به خواننده دید بهتری نسبت به قضیه بدهند و تسلط خواننده بر مطلب و قدرت حل مسئله او را افزایش دهند. در بخش تمارین، تعدادی تمرین به همراه حلشان آورده شده اند. توصیه می شود که خواننده در ابتدا خود سعی در حل تمارین بنماید و سپس به راه حل و جوابهای تمارین رجوع کند. امید است این جزوه و جزوات دیگر برای دانش آموزان و دانشجویان علاقه مند به شیمی مفید واقع شود و به پیشرفت آنان در زمنه یادگیری علم شیمی کمک شایانی بنماید.

مهندس شاهی

فهرست

شماره صفحه	عنوان
1	❖ مقدمه
1	❖ انحلالیت رسوبها
3	❖ اثر یون مشترک
7	❖ اثر قدرت یونی
10	❖ اثر pH بر انحلال پذیری رسوب
25	❖ اثر تشکیل کمپلکس بر انحلال پذیری رسوب
31	❖ رسوب گیری جز به جز
34	❖ تمارین

مقدمه

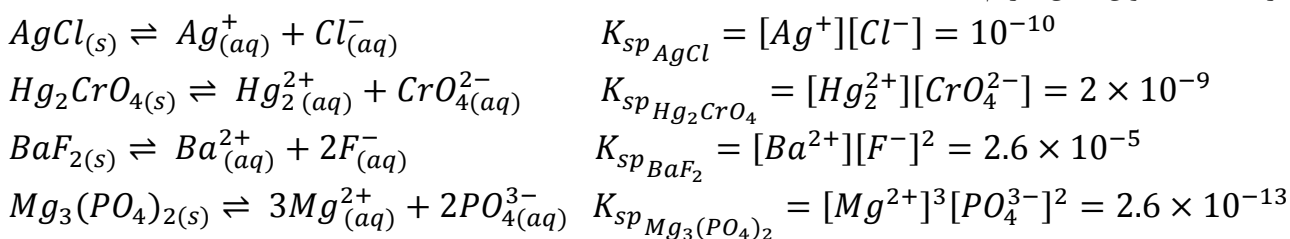
رسوب ها ترکیباتی هستند که انحلال پذیری آنها بطور معمول در آب بعنوان حلال ناچیز است. در میحث تعدلات رسوبها، ما واکنشهای تعادلی مربوط به رسوبها را بررسی می کنیم و با محاسبه ی انحلالیت آنها تحت شرایط مختلف آشنا می شویم.

انحلالیت رسوبها

همانطور که می دانیم رسوب ها ترکیباتی هستند که انحلال پذیری آنها بطور معمول در آب بعنوان حلال ناچیز است. چنین ترکیباتی به صورت های مختلف مثل حل شدن مولکولی (گونه وارد شده به محلول بصورت یک ترکیب خنثی مثلا زوج یون است)، حل شدن یونی (گونه های وارد شده به محلول یونهای سازنده ترکیب هستند)، حل شدن همراه با واکنش و تشکیل ترکیبات جدید مثل کمپلکسها و ... ممکن است ناچیز یا قابل توجه حل شوند. برای رسوب های متشکل از یونها واکنش انحلال را می توان معمولاً به صورت زیر در نظر گرفت:



همانطور که دیده می شود، انحلال معمولاً همراه با تفکیک یونی به یونهای سازنده است. ثابت تعادل مربوط به حل شدن رسوب به صورت یونی، ثابت حاصلضرب انحلال پذیری نامیده می شود و با K_{sp} نمایش داده می شود که از یک معمولاً بسیار کوچکتر است. بنابراین واکنش حل شدن رسوب ها معمولاً غیر کمی است و غلظت یونهای حاصل از حل شدن رسوب معمولاً ناچیز است. به عنوان مثال داریم :



در مورد مقایسه خارج قسمت واکنش حل شدن یونی رسوب (یعنی $Q = [A^{n+}]^m [B^{m-}]^n$ که غلظت های یونها لزوماً غلظت های تعادلی نیستند) با ثابت تعادل واکنش مربوطه (یعنی K_{sp}) سه حالت $Q > K_{sp}$ ، $Q = K_{sp}$ ، $Q < K_{sp}$ پیش خواهد آمد. در صورتیکه $Q < K_{sp}$ باشد، در صورت حضور رسوب در تماس با محلول رسوب در محلول حل خواهد شد و منجر به افزایش غلظت یونها و مقدار Q خواهد شد تا زمانیکه $Q = K_{sp}$ شود و سیستم در حال تعادل محسوب شود. در صورت عدم حضور رسوب محلول بدون تشکیل رسوب به همان شکل باقی خواهد ماند.

در صورتیکه $Q > K_{sp}$ باشد، یونهای تشکیل دهنده رسوب در محلول با هم واکنش داده و به رسوب تبدیل خواهند شد. این مطلب منجر به کاهش غلظت یونها و مقدار Q خواهد شد تا زمانیکه $Q = K_{sp}$ شود و سیستم در حال تعادل محسوب شود. در صورتیکه $Q = K_{sp}$ باشد، در صورت حضور رسوب محلول در حالت تعادل محسوب می شود و تغییری در مقدار رسوب یا غلظت های یونهای تشکیل دهنده رسوب در محلول رخ نخواهد داد. در صورت عدم حضور رسوب معمولاً محلول در آستانه تشکیل رسوب در نظر گرفته می شود.

مثال: محلولهای محتوی یونهای نقره و کلرید با هم مخلوط می شوند بطوریکه در محلول نهایی غلظت یونهای نقره و کلرید قبل از انجام واکنش احتمالی به صورتی است که در موارد زیر ذکر شده است. تعیین کنید که در هر مورد رسوب نقره کلرید تشکیل خواهد شد یا نه؟

$$[Ag^+] = 10^{-9} M, [Cl^-] = 10^{-2} M \text{ (الف)}$$

$$[Ag^+] = 10^{-9} M, [Cl^-] = 10^{-1} M \text{ (ب)}$$

$$[Ag^+] = 10^{-3} M, [Cl^-] = 10^{-2} M \text{ (ج)}$$

$$\text{اطلاعات: } K_{spAgCl} = 10^{-10}$$

حل:

با توجه به مطالب یاد شده در مورد (الف) رسوب تشکیل نخواهد شد، در مورد (ب) رسوب در آستانه تشکیل خواهد بود و در مورد (ج) رسوب تشکیل خواهد شد.

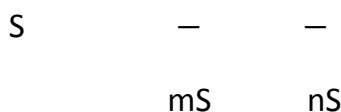
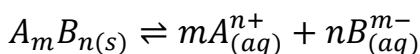
مثال: حداقل غلظت مورد نیاز یونهای فسفات در محلول محتوی یونهای منیزیم با غلظت برابر $0.1 M$ برای شروع به تشکیل رسوب منیزیم فسفات ($K_{sp} = 2.6 \times 10^{-13}$) چقدر است؟

حل:

برای آنکه رسوب منیزیم فسفات شروع به تشکیل کند، بایستی $Q > K_{sp}$ باشد. پس:

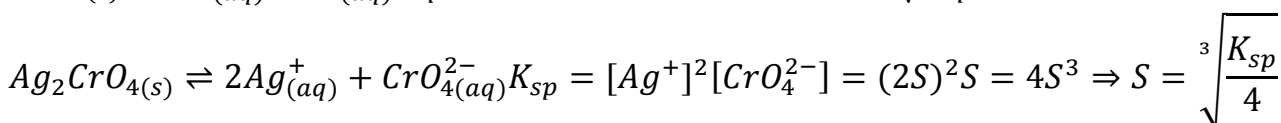
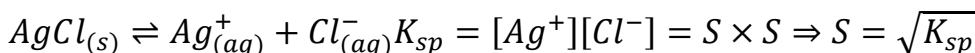
$$[Mg^{2+}]^3 [PO_4^{3-}]^2 > K_{sp} \Rightarrow [PO_4^{3-}] > \sqrt{\frac{2.6 \times 10^{-13}}{(0.1)^3}} \Rightarrow [PO_4^{3-}] > 1.61 \times 10^{-5} M$$

از موارد حائز اهمیت بالا در هنگام بررسی رسوب ها می توان به انحلال پذیری اشاره کرد. انحلال پذیری یک رسوب به صورت مقدار رسوب حل شده به مقدار حلال بکار رفته یا مقدار محلول تعریف می شود. متداول است که برای رسوبها انحلال پذیری مولی (S) در نظر گرفته شود که به صورت مقدار رسوب حل شده بر حسب مول در لیتر محلول تعریف می شود. در صورتی که یون های حاصل از رسوب در محلول فقط از رسوب تولید شده باشند و در واکنشهای جانبی شرکت نکنند، رابطه ی S و K_{sp} را می توان به صورت زیر بدست آورد:



$$K_{sp} = [A^{n+}]^m [B^{m-}]^n = (mS)^m (nS)^n = m^m n^n S^{m+n} \Rightarrow S = \sqrt[m+n]{\frac{K_{sp}}{m^m n^n}}$$

به عنوان مثال داریم:



انحلال پذیری رسوب های مشابه (m, n یکسان) با توجه به رابطه ی بدست آمده با افزایش مقدار K_{sp} افزایش می یابد. مثلاً داده های جدول بعدی را در نظر بگیرید.

رسوب	K_{sp}	S
<i>AgCl</i>	1.8×10^{-10}	$1.34 \times 10^{-5} M$
<i>AgBr</i>	5×10^{-13}	$7.07 \times 10^{-7} M$
<i>AgI</i>	8.5×10^{-17}	$9.2 \times 10^{-9} M$

برای رسوب های غیر مشابه (m, n متفاوت) مقدار K_{sp} در کنار مقدار m, n حلالیت رسوب را تعیین می کند. با توجه به اینکه K_{sp} از یک بسیار کوچکتر است، با افزایش m, n حاصل فرجه ($n+m$) آن افزایش می یابد و ممکن است کوچکتر بودن K_{sp} جبران شود. مثلاً داده های جدول بعدی را در نظر بگیرید.

رسوب	K_{sp}	S
<i>AgCl</i>	1.8×10^{-10}	$1.34 \times 10^{-5} M$
<i>Ag₂CrO₄</i>	1.9×10^{-12}	$7.8 \times 10^{-5} M$

با وجود اینکه K_{sp} برای *AgCl* بزرگتر است. اما S برای *Ag₂CrO₄* بیشتر است !! در حالت کلی انحلال پذیری رسوبها می تواند تحت تأثیر عوامل مختلفی مثل اثر یون مشترک، اثر قدرت یونی، اثر pH ، اثر تشکیل کمپلکس و اثر واکنشهای اکسایش-کاهش قرار گیرد که در ادامه به بررسی این اثرات و نحوه محاسبه انحلال پذیری رسوبها با در نظر گرفتن این اثرات می پردازیم.

اثر یون مشترک

اثر یون مشترک اشاره به حضور یکی از یونهای سازنده یک رسوب در محلول بطوریکه منبعی غیر از آن رسوب داشته باشد، مثلاً از یک نمک محلول یا یک رسوب دیگر ناشی شده باشد، دارد. بعنوان مثال حل شدن رسوب نقره کلرید در محلول حاوی سدیم کلرید را می توان در نظر گرفت. در اینصورت معمولاً بنا بر اصل لوشاتلیه تعادل حل شدن یونی رسوب به سمت رسوب جابجا خواهد شد و رسوب به مقدار کمتری حل خواهد شد و انحلالپذیری آن کاهش خواهد یافت. البته گاهی اوقات نیز حضور یون مشترک باعث افزایش انحلالپذیری رسوب بعلت حل شدن رسوب بر اثر تشکیل کمپلکس می شود که بعداً بدان خواهیم پرداخت. محاسبه انحلالپذیری رسوبها با در نظر گرفتن اثر یون مشترک معمولاً شامل نوشتن رابطه موازنه جرم برای یون مشترک، ساده سازی رابطه موازنه جرم با اعمال تقریب های مناسب، حل همزمان رابطه موازنه جرم ساده شده و روابط ثابت حاصلضرب انحلال پذیری برای محاسبه انحلال پذیری و در نهایت چک کردن درستی تقریب های اعمال شده است که در ادامه به همراه مثال این روش کار را بیشتر توضیح می دهیم.

برای محاسبه انحلالپذیری رسوب با در نظر گرفتن اثر یون مشترک ناشی از یک نمک محلول معمولاً می توان از تغییر غلظت یون مشترک بر اثر حل شدن رسوب با توجه به ناچیز بودن آن صرف نظر کرد و غلظت یون مشترک را همان غلظت یون مشترک ناشی از نمک محلول در نظر گرفت. سپس با جایگذاری غلظت یون مشترک در رابطه حاصلضرب انحلال پذیری می توان غلظت یون دیگر رسوب را بدست آورد و بر اساس اینکه یون دیگر فقط از حل شدن رسوب ناشی شده است، انحلال پذیری رسوب را میتوان تعیین کرد. در صورتیکه از تغییر غلظت یون مشترک بر اثر حل شدن رسوب نتوان صرف نظر کرد یا

حتی برعکس از غلظت یون مشترک ناشی از نمک محلول بتوان نظر کرد، غلظت یون مشترک را به صورت مجموع غلظت ناشی از نمک محلول (که ممکن است صرف نظر شود) و غلظت ناشی از رسوب می نویسیم که دومی بر حسب انحلال پذیری رسوب بصورت پارامتری نوشته خواهد شد و سپس مشابه قبل عمل می کنیم. برای آنکه تعیین کنیم از تغییر غلظت یون مشترک بر اثر حل شدن رسوب می توان صرف نظر کرد یا نه، میتوان بر اساس بزرگی و کوچکی غلظت یون مشترک ناشی از نمک محلول و ثابت حاصلضرب انحلال پذیری رسوب اظهار نظر کرد. در صورت بزرگ بودن غلظت یون مشترک و کوچک بودن ثابت حاصلضرب انحلال پذیری رسوب احتمالاً صرف نظر کردن مشکلی ایجاد نخواهد کرد. مثلاً اگر غلظت یون

مشترک ناشی از نمک محلول از غلظت یون مشترک ناشی از رسوب در حالت عادی (که از $S = \sqrt[m+n]{\frac{K_{sp}}{m^m n^n}}$ می تواند بدست آید) بسیار بزرگتر باشد، با توجه به کاهش انحلالپذیری رسوب در حضور یون مشترک صرف نظر کردن قطعاً درست خواهد بود. همچنین می توان در ابتدا صرف نظر کردن را انجام داد و انحلالپذیری رسوب را تعیین کرد و سپس بررسی نمود که صرف نظر کردن درست بوده است یا نه. در صورت درست بودن انحلالپذیری رسوب همان انحلالپذیری بدست آمده است، در غیراینصورت بایستی انحلالپذیری رسوب را مجدداً با در نظر گرفتن یون مشترک ناشی از هر دو حساب کرد.

مثال: انحلال پذیری رسوب نقره کلرید و غلظت تعادلی یونهای نقره و کلرید را در هر یک از محلولهای زیر تعیین کنید.
($K_{sp}=10^{-10}$)

الف) آب خالص (ب) محلول $NaCl 0.1M$ (ج) محلول $CaCl_2 0.1M$

د) محلول $NaCl 10^{-5}M$ (ه) محلول $NaCl 10^{-7}M$

حل:

الف) اثر یون مشترک نداریم و انحلالپذیری رسوب $AgCl$ را بصورت عادی حساب می کنیم:

$$[Ag^+][Cl^-] = K_{sp_{AgCl}} \Rightarrow S \times S = 10^{-10} \Rightarrow S = 10^{-5}M$$

برای غلظت تعادلی یونهای نقره و کلرید داریم:

$$[Ag^+] = S = 10^{-5}M, [Cl^-] = S = 10^{-5}M$$

ب) اثر یون مشترک داریم. در این محلول یون کلرید هم از نمک محلول $NaCl$ به مقدار $0.1M$ و هم از رسوب $AgCl$ به مقدار S می آید، اما یون نقره فقط از رسوب $AgCl$ به مقدار S می آید. پس برای غلظت تعادلی دقیق یونهای نقره و کلرید می توان نوشت:

$$[Ag^+] = S, [Cl^-] = 0.1 + S$$

در رابطه غلظت یون کلرید مقدار S بایستی بسیار کمتر از 0.1 باشد، چراکه در حالت عادی (مورد الف) برابر 10^{-5} بدست آمد و در اینجا بنابر اصل لوشاتلیه و اثر یون مشترک بایستی S حتی کمتر از 10^{-5} نیز باشد و در نتیجه بایستی بتوان از S در مقابل 0.1 صرف نظر کرد و نوشت:

$$[Cl^-] = 0.1 + S \Rightarrow [Cl^-] \approx 0.1 \Rightarrow S \times 0.1 = K_{sp_{AgCl}} \Rightarrow S = 10^{-9}M$$

با توجه به مقدار S بدست آمده تقریب اعمال شده و در نتیجه جواب بدست آمده قابل قبول است. برای غلظت تعادلی یونهای نقره و کلرید داریم:

$$[Ag^+] = S = 10^{-9}M, [Cl^-] = 0.1M$$

ج) در اینجا مشابه مورد (ب) به صورت زیر عمل می کنیم:

$$[Cl^-] = 0.2 + S \Rightarrow [Cl^-] \approx 0.2 \Rightarrow S \times 0.2 = K_{sp_{AgCl}} \Rightarrow S = 5 \times 10^{-10}M$$

با توجه به مقدار S بدست آمده تقریب اعمال شده و در نتیجه جواب بدست آمده قابل قبول است. برای غلظت تعادلی یونهای نقره و کلرید داریم:

$$[Ag^+] = S = 5 \times 10^{-10} M, [Cl^-] = 0.2 M$$

(د) در اینجا نمی توان از یون کلرید ناشی از رسوب چشم پوشید و بایستی به صورت زیر عمل کرد:

$$[Cl^-] = 10^{-5} + S \Rightarrow S \times (10^{-5} + S) = K_{sp} AgCl \Rightarrow S = 6.18 \times 10^{-6} M$$

برای غلظت تعادلی یونهای نقره و کلرید داریم:

$$[Ag^+] = S = 6.18 \times 10^{-6} M, [Cl^-] = 10^{-5} + S = 1.618 \times 10^{-5} M$$

(و) در اینجا می توان از یون کلرید ناشی از نمک محلول چشم پوشید و می توان نوشت:

$$[Cl^-] = 10^{-7} + S \Rightarrow [Cl^-] \approx S \Rightarrow S \times S = K_{sp} AgCl \Rightarrow S = 10^{-5} M$$

مقدار بدست آمده درست بودن تقریب اعمال شده و در نتیجه جواب بدست آمده را اثبات می نماید. برای غلظت تعادلی یونهای نقره و کلرید داریم:

$$[Ag^+] = S = 10^{-5} M, [Cl^-] = 10^{-7} + S \approx S = 10^{-5} M$$

گاهی اوقات ممکن است دو یا چند رسوب در یک یون مشترک باشند. بعنوان مثال میتوان محلول در حال تعادل با رسوبهای $AgCl$ و $AgBr$ را که در یون نقره مشترک هستند، در نظر گرفت. همچنین ممکن است علاوه بر رسوبها یون مشترک از نمک های محلول نیز نشأت بگیرد. بعنوان مثال میتوان محلول $AgNO_3 0.1M$ در حال تعادل با رسوبهای $AgBr$ و $AgCl$ را که در یون نقره مشترک هستند، در نظر گرفت. برای محاسبه انحلال پذیری رسوبها تحت این شرایط نوشتن رابطه موازنه جرم برای یون مشترک معمولاً نقطه شروع مناسبی است. مقدار یون مشترک حاصل از تمام منابع تولید کننده یون مشترک را در رابطه موازنه جرم می نویسیم و سپس از سهم منابع ضعیفتر در مقابل سهم منابع قویتر صرف نظر می کنیم. در این راستا در نظر گرفتن این نکته که مقدار یون مشترک حاصل از نمک های محلول در غلظت های معمولی معمولاً بسیار بیشتر از رسوب هاست و بین رسوبها مقدار یون مشترک رسوب ها با انحلال پذیری بیشتر در شرایط عادی معمولاً معادل با ثابت حاصلضرب انحلال پذیری بزرگتر مهمتر است، می تواند مفید واقع شود. بعد از اعمال تقریب در رابطه موازنه جرم از حل همزمان رابطه موازنه جرم ساده شده و روابط ثابت حاصلضرب انحلال پذیری می توان انحلال پذیری رسوبها را بدست آورد و درستی تقریب های اعمال شده را چک کرد.

مثال: انحلال پذیری هر یک از رسوب ها را برای هر یک از موارد زیر حساب کنید.

الف) محلول $AgNO_3 0.1M$ در تعادل با رسوب های $AgCl$ ($pK_{sp} = 9.75$) و AgI ($pK_{sp} = 15.8$)

ب) محلول در تعادل با رسوب های $AgCl$ ($pK_{sp} = 9.75$) و AgI ($pK_{sp} = 15.8$)

ج) محلول در تعادل با رسوب های $AgBr$ ($pK_{sp} = 12.5$) و $AgSCN$ ($pK_{sp} = 12$)

د) محلول در تعادل با رسوب های Ag_2CrO_4 ($pK_{sp} = 11.05$) و Hg_2CrO_4 ($pK_{sp} = 8.3$)

حل:

الف) در صورتیکه انحلال پذیری مولی رسوب $AgCl$ را S_1 و انحلال پذیری مولی رسوب AgI را S_2 فرض کنیم، غلظت یونهای حاصل از رسوب ها بر حسب S_1 و S_2 به صورت زیر خواهد بود:

$$[Cl^-] = S_1, [I^-] = S_2, [Ag^+] = 0.1 + S_1 + S_2$$

دقت داشته باشید که در رابطه مربوط به غلظت یون نقره، 0.1 بیانگر یون نقره حاصل از نمک $AgNO_3$ ، S_1 بیانگر یون نقره حاصل از رسوب $AgCl$ و S_2 بیانگر یون نقره حاصل از رسوب AgI است. فرض می‌کنیم که میتوان از S_1 و S_2 در مقابل 0.1 صرف نظر کرد، در اینصورت خواهیم داشت:

$$[Ag^+] \approx 0.1 \Rightarrow S_1 = [Cl^-] = \frac{K_{spAgCl}}{[Ag^+]} = \frac{10^{-9.75}}{0.1} = 1.8 \times 10^{-9} M,$$

$$S_2 = [I^-] = \frac{K_{spAgI}}{[Ag^+]} = \frac{10^{-15.8}}{0.1} = 1.6 \times 10^{-15} M$$

با توجه به مقادیر S_1 و S_2 بدست آمده تقریب اعمال شده بر قرار است.

ب) در صورتیکه انحلال پذیری مولی رسوب $AgCl$ را S_1 و انحلال پذیری مولی رسوب AgI را S_2 فرض کنیم، غلظت یونهای حاصل از رسوب‌ها بر حسب S_1 و S_2 به صورت زیر خواهد بود:

$$[Cl^-] = S_1, [I^-] = S_2, [Ag^+] = S_1 + S_2$$

دقت داشته باشید که در رابطه مربوط به غلظت یون نقره، S_1 بیانگر یون نقره حاصل از رسوب $AgCl$ و S_2 بیانگر یون نقره حاصل از رسوب AgI است. با توجه به مقادیر K_{sp} ها نتیجه می‌گیریم رسوب $AgCl$ بسیار بیشتر از رسوب AgI حل می‌شود و از S_2 در مقابل S_1 صرف نظر می‌کنیم، در اینصورت خواهیم داشت:

$$[Ag^+] \approx S_1 \Rightarrow S_1 \times S_1 = K_{spAgCl} = 10^{-9.75} \Rightarrow S_1 = 1.3 \times 10^{-5} M,$$

$$S_2 = [I^-] = \frac{K_{spAgI}}{S_1} = \frac{10^{-15.8}}{1.3 \times 10^{-5}} = 1.2 \times 10^{-11} M$$

با توجه به مقادیر S_1 و S_2 بدست آمده تقریب اعمال شده بر قرار است.

ج) در صورتیکه انحلال پذیری مولی رسوب $AgBr$ را S_1 و انحلال پذیری مولی رسوب $AgSCN$ را S_2 فرض کنیم، غلظت یونهای حاصل از رسوب‌ها بر حسب S_1 و S_2 به صورت زیر خواهد بود:

$$[Br^-] = S_1, [SCN^-] = S_2, [Ag^+] = S_1 + S_2$$

با توجه به نزدیک بودن مقادیر K_{sp} ها نتیجه می‌گیریم احتمالاً نمی‌توان از یک رسوب در مقابل دیگری صرف نظر کرد و به صورت زیر عمل می‌کنیم:

$$[Ag^+] = [Br^-] + [SCN^-] = \frac{K_{spAgBr}}{[Ag^+]} + \frac{K_{spAgSCN}}{[Ag^+]} \Rightarrow$$

$$[Ag^+] = \sqrt{K_{spAgBr} + K_{spAgSCN}} = \sqrt{10^{-12.5} + 10^{-12}} = 1.15 \times 10^{-6} M$$

$$\Rightarrow S_1 = [Br^-] = \frac{K_{spAgBr}}{[Ag^+]} = \frac{10^{-12.5}}{1.15 \times 10^{-6}} = 2.9 \times 10^{-7} M$$

$$\Rightarrow S_2 = [SCN^-] = \frac{K_{spAgSCN}}{[Ag^+]} = \frac{10^{-12}}{1.15 \times 10^{-6}} = 8.7 \times 10^{-7} M$$

با توجه به مقادیر S_1 و S_2 بدست آمده می‌توان مشاهده نمود که از هیچیک در مقابل دیگری نمی‌توان صرف نظر کرد.

همچنین دقت داشته باشید که لزومی ندارد که از اول مسیر و برقرار بودن یا نبودن تقریبها را درست تشخیص دهیم. می‌توان از هر تقریبی استفاده نمود به شرطی که بعد از اعمال تقریب، ساده سازی و حل مسئله درستی تقریب اعمال شده را چک کرد و در صورت برقرار نبودن مسئله را از اول بدون آن تقریب حل کرد. مثلاً ممکن بود ما در اینجا از S_1 در مقابل S_2

بعلت کمتر بودن مقدار K_{sp} رسوب $AgBr$ از رسوب $AgSCN$ صرف نظر کنیم، در اینصورت بعد از حل مسئله و بدست آوردن مقادیر S_1 و S_2 متوجه اشتباه خود می شدیم و مجبور می شدیم مسئله را از اول به همان شیوه ای که گفته شد، بدون صرف نظر کردن از S_1 در مقابل S_2 حل کنیم.

د) در صورتیکه انحلال پذیری مولی رسوب Ag_2CrO_4 را S_1 و انحلال پذیری مولی رسوب Hg_2CrO_4 را S_2 فرض کنیم، غلظت یونهای حاصل از رسوب ها بر حسب S_1 و S_2 به صورت زیر خواهد بود:

$$[Ag^+] = 2S_1, [Hg_2^{2+}] = S_2, [CrO_4^{2-}] = S_1 + S_2$$

برای محاسبه غلظت ها و S_1 و S_2 به صورت زیر عمل می کنیم:

$$[CrO_4^{2-}] = 0.5 \times [Ag^+] + [Hg_2^{2+}] = 0.5 \times \sqrt{\frac{K_{spAg_2CrO_4}}{[CrO_4^{2-}]}} + \frac{K_{spHg_2CrO_4}}{[CrO_4^{2-}]}$$

معادله حاصل را مثلا بروش تقریب های متوالی برای بدست آوردن غلظت یون کرومات حل میکنیم. خواهیم داشت:

$$[CrO_4^{2-}] = 1.5 \times 10^{-4} \Rightarrow S_1 = 0.5 \times [Ag^+] = 0.5 \times \sqrt{\frac{K_{spAg_2CrO_4}}{[CrO_4^{2-}]}} = 0.5 \times \sqrt{\frac{10^{-11.05}}{1.5 \times 10^{-4}}}$$

$$= 1.2 \times 10^{-4} M$$

$$\Rightarrow S_2 = [Hg_2^{2+}] = \frac{K_{spHg_2CrO_4}}{[CrO_4^{2-}]} = \frac{10^{-8.3}}{1.5 \times 10^{-4}} = 3 \times 10^{-5} M$$

با توجه به مقادیر S_1 و S_2 بدست آمده می توان مشاهده نمود که از هیچیک در مقابل دیگری نمی توان صرف نظر کرد.

اثر قدرت یونی

همانطور که در بخش قدرت یونی و فعالیت دیدیم، در صورتیکه نتوان قدرت یونی محلول را صفر یا تقریبا برابر صفر در نظر گرفت، ضریب فعالیت یونها از یک انحراف قابل توجهی خواهد داشت (مثلا برای قدرت یونی های بزرگتر از 10^{-3}) و به تبع آن برابر گرفتن ثابت تعادل های غلظتی با ثابت تعادل های ترمودینامیکی خطای قابل توجهی وارد محاسبات خواهد کرد. اثر قدرت یونی در محاسبه انحلال پذیری رسوب ها اشاره به در نظر گرفتن بحث قدرت یونی و ضریب فعالیت ها در محاسبات مربوطه را دارد که بحث های مربوطه قبلا در بخش قدرت یونی و فعالیت ارائه شده است. همانطور که قبلا نیز بحث شده است، روش کار بطور کلی و خلاصه شامل محاسبه یا تخمین قدرت یونی، محاسبه ضریب فعالیت ها بر اساس قدرت یونی محاسبه یا تخمین زده شده، محاسبه ثابت تعادل های غلظتی بر اساس ضریب فعالیت های محاسبه شده، حل مسئله با روشهای قبلی و بدست آوردن غلظت ها بر اساس ثابت تعادل های غلظتی محاسبه شده و در نهایت در صورت نیاز چک کردن درستی قدرت یونی تخمین زده شده است که در صورت درست نبودن معمولا بایستی از یک روش بازگشتی که هر مرحله شامل تمام این کارها می شود، استفاده نمود. مثالهای در ادامه آمده را در نظر بگیرید.

مثال: انحلال پذیری $AgCl$ را در هریک از محلول های زیر با در نظر گرفتن اثر قدرت یونی تعیین کنید.

(ج) محلول $NaCl 0.1M$

(ب) محلول $NaNO_3 0.1M$

(الف) آب خالص

$$K_{spAgCl} = 10^{-10}$$

حل:

الف) یونهای حاضر در محلول H^+ و OH^- ناشی از خودیونش آب و Ag^+ و Cl^- ناشی از حل شدن رسوب هستند که مقدار غلظت آنها ناچیز بوده و می توان قدرت یونی را تقریباً برابر صفر در نظر گرفت و مسئله را بدون در نظر گرفتن بحث قدرت یونی و فعالیت حل کرد. بطور معادل تقریباً برابر صفر بودن قدرت یونی بیانگر اینست که ضریب فعالیت ها تقریباً برابر یک هستند و برابر گرفتن ثابت تعادل های غلظتی با ثابت تعادل های ترمودینامیکی مشکلی ندارد و می توان مسئله را مثل قبل به صورت زیر حل کرد:

$$S = [Ag^+] = [Cl^-] = \sqrt{K_{sp}} = 10^{-5} M$$

ب) بعلت حضور یونهای سدیم و نیترات با غلظت قابل توجه تقریباً برابر صفر در نظر گرفتن قدرت یونی و حل مسئله بدون در نظر گرفتن بحث قدرت یونی و فعالیت خطای قابل توجهی وارد محاسبات خواهد کرد. برای محاسبه قدرت یونی فقط یونهای سدیم و نیترات را که با غلظت قابل توجه حضور دارند، در نظر می گیریم و از اثر مابقی یونها روی مقدار قدرت یونی بعلت غلظت ناچیزشان صرف نظر می کنیم:

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2 = \frac{1}{2} (0.1 \times 1^2 + 0.1 \times 1^2) = 0.1$$

با در دست داشتن مقدار قدرت یونی مقدار ضریب فعالیت ها را از جداول یا روابط موجود مثل رابطه دبی-هوکل می یابیم:

$$-\log f_{Cl^-} = -\log f_{Ag^+} = \frac{0.51 Z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} = 0.1225 \Rightarrow f_{Ag^+} = f_{Cl^-} = 0.754$$

سپس از روی مقدار ضریب فعالیت ها مقدار ثابت تعادل غلظتی حل شدن رسوب را تحت شرایط مسئله و قدرت یونی محلول بدست می آوریم و مسئله را با روشهای قبلی حل می کنیم. دقت داشته باشید که در اینجا حضور سدیم نیترات بجز تغییر قدرت یونی و مقدار ثابت تعادل غلظتی حل شدن رسوب تاثیر دیگری روی انحلال پذیری رسوب ندارد. برای محاسبه انحلال پذیری رسوب داریم:

$$K_{sp, AgCl} = a_{Ag^+} \times a_{Cl^-} = f_{Ag^+} \times f_{Cl^-} \times [Ag^+] \times [Cl^-] \Rightarrow K_c = [Ag^+][Cl^-] = \frac{10^{-10}}{0.754^2} = 1.76 \times 10^{-10}$$

$$S = [Ag^+] = [Cl^-] = \sqrt{K_c} = \sqrt{1.76 \times 10^{-10}} = 1.33 \times 10^{-5} M$$

ج) مسئله مشابه قسمت (ب) است با این تفاوت که اثر یون مشترک نیز باید در نظر گرفته شود. داریم:

$$I = 0.1 \Rightarrow f_{Ag^+} = f_{Cl^-} = 0.754 \Rightarrow [Ag^+][Cl^-] = \frac{K_{sp}}{f_{Ag^+} f_{Cl^-}} = 1.76 \times 10^{-10}$$

$$[Cl^-] = 0.1 + [Ag^+] \Rightarrow [Cl^-] \approx 0.1 \Rightarrow S = [Ag^+] = \frac{1.76 \times 10^{-10}}{0.1} = 1.76 \times 10^{-9} M$$

مثال: انحلال پذیری $SrCl_2$ را در آب خالص با در نظر گرفتن اثر قدرت یونی تعیین کنید. ($pK_{sp}=4$)

حل:

بعلت نسبتاً بزرگ بودن K_{sp} رسوب غلظت یونهای حاصل از رسوب قابل توجه بوده و تقریباً برابر صفر در نظر گرفتن قدرت یونی و حل مسئله بدون در نظر گرفتن بحث قدرت یونی و فعالیت خطای قابل توجهی وارد محاسبات خواهد کرد. روابط حاکم بر سیستم با صرف نظر از اثر H^+ و OH^- ناشی از خودیونش آب روی مقدار قدرت یونی به صورت زیر خواهند بود:

$$[Sn^{2+}] = S, [I^-] = 2S \Rightarrow I = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2 = \frac{1}{2} ([Sn^{2+}] \times 2^2 + [I^-] \times 1^2) \Rightarrow$$

$$I = \frac{1}{2} (S \times 2^2 + 2S \times 1^2) = 3S$$

$$-\log f_{Sn^{2+}} = \frac{0.51 \times 2^2 \times \sqrt{3S}}{1 + \sqrt{3S}}, -\log f_{I^-} = \frac{0.51 \times 1^2 \times \sqrt{3S}}{1 + \sqrt{3S}}$$

$$K_{sp_{SnI_2}} = a_{Sn^{2+}} \times a_{I^-}^2 = f_{Sn^{2+}} \times f_{I^-}^2 \times [Sn^{2+}] \times [I^-]^2 = 10^{-4} \Rightarrow$$

$$[Sn^{2+}] \times [I^-]^2 = \frac{10^{-4}}{f_{Sn^{2+}} \times f_{I^-}^2}$$

$$\Rightarrow S \times (2S)^2 = \frac{10^{-4}}{f_{Sn^{2+}} \times f_{I^-}^2} \Rightarrow S = \sqrt[3]{\frac{10^{-4}}{4 \times f_{Sn^{2+}} \times f_{I^-}^2}}$$

یک روش برای محاسبه انحلال پذیری می تواند بصورت بازگشتی باشد. برای این منظور، یک حدس اولیه برای S مثلا $S = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{4}}$ در نظر می گیریم و با آن قدرت یونی، سپس ضریب فعالیت ها و سپس از نو S را با روابط یاد شده بدست می آوریم. با S جدید مجددا قدرت یونی، سپس ضریب فعالیت ها و سپس از نو S را بدست می آوریم و این عمل را تا ثابت شدن S ادامه می دهیم. جدول بعدی مقادیر بدست آمده را نشان می دهد. همانطور که در جدول می توان دید بعد از چهار بار تکرار مقدار S با سه رقم بعد از اعشار ثابت می شود.

S	I	$f_{Sn^{2+}}$	f_{I^-}
0.029 M	0.087	0.34	0.766
0.050 M	0.15	0.27	0.724
0.056 M	0.168	0.255	0.71
0.058 M	0.174	0.251	0.71
0.058 M	0.174	0.251	0.71
...

همانطور که مثالها نیز نشان می دهند، در غلظت های معمولی یونها و تا قدرت یونی های نه چندان بالا بعثت کمتر بودن ضرایب فعالیت از یک در نظر گرفتن اثر قدرت یونی منجر به افزایش انحلال پذیری رسوب می شود. در نظر گرفتن بحث قدرت یونی و فعالیت ها معمولا به مقدار قابل توجهی محاسبات لازم را افزایش می دهد و از اینرو معمولا در حل مسائل در نظر گرفته نمی شود، مگر آنکه مسئله به صراحت در نظر گرفتن بحث قدرت یونی و فعالیت ها را متذکر شده باشد. به هر حال برای همخوانی محاسبات تئوری و داده های تجربی در نظر گرفتن بحث قدرت یونی و فعالیت ها در قدرت های یونی معمولی و بالا ضروری است.

اثر pH بر روی انحلال پذیری رسوب

رسوب هایی که یون های با خصلت اسیدی یا بازی تولید می کنند، انحلال پذیریشان تحت تأثیر هیدرولیز اسیدی یا بازی یون هایشان و pH محلول قرار می گیرد که از آن معمولاً بعنوان اثر pH روی انحلال پذیری رسوب یاد می شود. بعنوان مثال رسوب سرب (II) سولفید (PbS) یون سولفید تولید می کند که در آب بخوبی هیدرولیز می شود یا بخوبی از اسیدها پروتون می گیرد و به هیدروژن سولفید و دی هیدروژن سولفید تبدیل می شود. مصرف یونهای رسوب در واکنشهای اسید-باز منجر به کاهش غلظت آنها و پیشرفت واکنش حل شدن رسوب به سمت تولید آنها بنابر اصل لوشاتلیه و در نتیجه افزایش انحلال پذیری رسوب می شود. در صورتیکه یون حاصل از رسوب خصلت بازی داشته باشد، مقدار افزایش انحلال پذیری رسوب با افزایش خصلت بازی یون حاصل از رسوب و افزایش خصلت اسیدی محلول (کاهش pH محلول) افزایش می یابد. بطور بالعکس می توان برای حالتی که یون حاصل از رسوب خصلت اسیدی داشته باشد، بحث کرد.

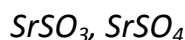
مثال: انتظار دارید انحلال پذیری مولی کدامیک از رسوب های زیر در محلول اسیدی بیشتر از آب خالص باشد؟



حل:

بعلت خصلت بازی کربنات و فسفات جواب Ag_2CO_3 و $Sr_3(PO_4)_2$ خواهد بود.

مثال: اسیدی شدن محلول انحلال پذیری مولی کدامیک از رسوب های زیر را به مقدار بیشتری تحت تأثیر قرار می دهد؟
($H_2SO_3: K_{a1}=1.2 \times 10^{-2}, K_{a2}=6.2 \times 10^{-8}, HSO_4^-: K_a=1.2 \times 10^{-2}$)



حل:

با توجه به اینکه خصلت بازی یون سولفیت از یون سولفات بیشتر است، جواب $SrSO_3$ خواهد بود.

برای محاسبه ی اثر pH به طور کلی دو حالت زیر پیش می آید:

حالت اول: pH در یک pH معین بافری شده است یا pH ثابت است.

حالت دوم: pH به علت واکنشهای اسید-باز یون حاصل از رسوب می تواند تغییر کند.

برای حالت اول جزء مولی یونی از رسوب را که هیدرولیز می شود در pH داده شده حساب می کنیم و در رابطه ی K_{sp} برای به دست آوردن انحلال پذیری مولی اعمال می کنیم. مثال های زیر را در نظر بگیرید.

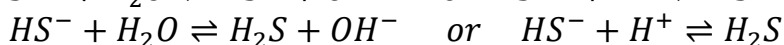
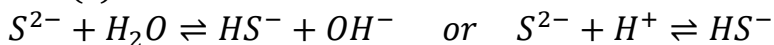
مثال: انحلال پذیری مولی PbS را در محلول های بافری با pH زیر تعیین کنید.

الف) $pH=10$ ب) $pH=4$

اطلاعات: $pK_{sp} PbS = 27.1, pK_{aH_2S} = 7.14$

حل:

رسوب و یون سولفید حاصل از آن می توانند در واکنشهای زیر شرکت کنند:



رابطه انحلال پذیری مولی رسوب با غلظت یونهای حاصل از آن بصورت زیر خواهد بود:

$$S = [Pb^{2+}] = [H_2S] + [HS^-] + [S^{2-}]$$

با توجه به بحث جز مولی در مبحث تعادلات اسیدها و بازها روابط زیر را برای جز مولی یون سولفید خواهیم داشت:

$$\alpha_{S^{2-}} = \frac{[S^{2-}]}{[S^{2-}] + [HS^-] + [H_2S]} = \frac{K_{a1}K_{a2}}{[H^+]^2 + [H^+]K_{a1} + K_{a1}K_{a2}}$$

با در نظر گرفتن دو رابطه قبلی غلظت یون سولفید به صورت زیر توسط جز مولی یون سولفید به انحلال پذیری مولی رسوب مربوط می شود:

$$[S^{2-}] = \alpha_{S^{2-}} \times S$$

که جز مولی یون سولفید تنها تابعی از غلظت H^+ محلول است و با معلوم بودن pH محلول می توان آن را بسادگی بدست آورد. بعد از محاسبه جز مولی یون سولفید برای محاسبه انحلال پذیری مولی رسوب می توان بصورت زیر عمل کرد:

$$[Pb^{2+}] \times [S^{2-}] = K_{sp} \Rightarrow S \times \alpha_{S^{2-}} \times S = K_{sp} \Rightarrow S = \sqrt{\frac{K_{sp}}{\alpha_{S^{2-}}}}$$

حال بسادگی می توان انحلال پذیری مولی رسوب را برای هر کدام از موارد (الف) و (ب) بدست آورد.
(الف)

$$\alpha_{S^{2-}} = \frac{K_{a1}K_{a2}}{[H^+]^2 + [H^+]K_{a1} + K_{a1}K_{a2}} = \frac{10^{-21}}{10^{-20} + 10^{-17} + 10^{-21}} \approx 10^{-4}$$

$$S = \sqrt{\frac{K_{sp}}{\alpha_{S^{2-}}}} \Rightarrow S = \sqrt{\frac{10^{-27.1}}{10^{-4}}} = 2.82 \times 10^{-12} M$$

(ب)

$$\alpha_{S^{2-}} = \frac{K_{a1}K_{a2}}{[H^+]^2 + [H^+]K_{a1} + K_{a1}K_{a2}} = \frac{10^{-21}}{10^{-8} + 10^{-11} + 10^{-21}} \approx 10^{-13}$$

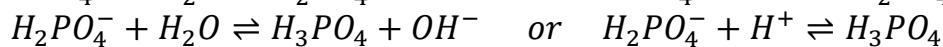
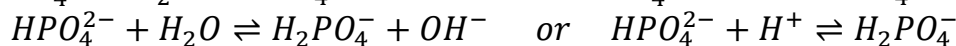
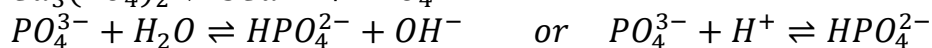
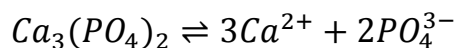
$$S = \sqrt{\frac{K_{sp}}{\alpha_{S^{2-}}}} \Rightarrow S = \sqrt{\frac{10^{-27.1}}{10^{-13}}} = 8.9 \times 10^{-8} M$$

مثال: انحلال پذیری مولی $Ca_3(PO_4)_2$ را در محلول بافری با $pH=6$ تعیین کنید.

$$اطلاعات: pK_{spCa_3(PO_4)_2} = 25, pK_{aH_3PO_4} = 2.1, 7.2, 12$$

حل:

رسوب و یون فسفات حاصل از آن می توانند در واکنشهای زیر شرکت کنند:



رابطه انحلال پذیری مولی رسوب با غلظت یونهای حاصل از آن بصورت زیر خواهد بود:

$$S = \frac{1}{3} [Ca^{2+}] = \frac{1}{2} ([PO_4^{3-}] + [HPO_4^{2-}] + [H_2PO_4^-] + [H_3PO_4])$$

با توجه به بحث جز مولی در مبحث تعادلات اسیدها و بازها روابط زیر را برای جز مولی یون فسفات خواهیم داشت:

$$\alpha_{PO_4^{3-}} = \frac{[PO_4^{3-}]}{[H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}]} \Rightarrow$$

$$\alpha_{PO_4^{3-}} = \frac{K_{a1}K_{a2}K_{a3}}{[H^+]^3 + K_{a1}[H^+]^2 + K_{a1}K_{a2}[H^+] + K_{a1}K_{a2}K_{a3}}$$

با در نظر گرفتن دو رابطه قبلی غلظت یون فسفات به صورت زیر توسط جز مولی یون فسفات به انحلال پذیری مولی رسوب مربوط می شود:

$$[PO_4^{3-}] = \alpha_{PO_4^{3-}} \times 2S$$

با معلوم بودن pH محلول می توان جز مولی یون فسفات را بسادگی بدست آورد. بعد از محاسبه جز مولی یون فسفات برای محاسبه انحلال پذیری مولی رسوب می توان بصورت زیر عمل کرد:

$$[Ca^{2+}]^3 \times [PO_4^{3-}]^2 = K_{sp} \Rightarrow (3S)^3 \times (\alpha_{PO_4^{3-}} \times 2S)^2 = K_{sp} \Rightarrow S = \sqrt[5]{\frac{K_{sp}}{108 \times \alpha_{PO_4^{3-}}^2}}$$

حال بسادگی می توان انحلال پذیری مولی رسوب را بدست آورد.

$$\alpha_{PO_4^{3-}} = \frac{K_{a1}K_{a2}K_{a3}}{[H^+]^3 + K_{a1}[H^+]^2 + K_{a1}K_{a2}[H^+] + K_{a1}K_{a2}K_{a3}} \Rightarrow$$

$$\alpha_{PO_4^{3-}} = \frac{10^{-21.3}}{10^{-18} + 10^{-14.1} + 10^{-15.3} + 10^{-21.3}} \approx 5.93 \times 10^{-8}$$

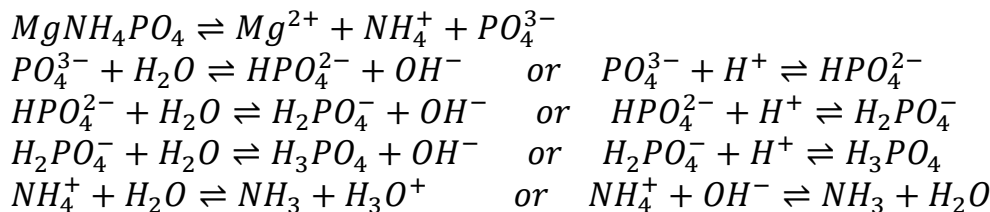
$$S = \sqrt[5]{\frac{K_{sp}}{108 \times \alpha_{PO_4^{3-}}^2}} \Rightarrow S = \sqrt[5]{\frac{10^{-25}}{108 \times (5.93 \times 10^{-8})^2}} = 3.1 \times 10^{-3} M$$

مثال: انحلال پذیری مولی $MgNH_4PO_4$ را در محلول بافری با $pH=10$ تعیین کنید.

$$اطلاعات: pK_{spMgNH_4PO_4} = 11.6, pK_{aH_3PO_4} = 2.1, 7.2, 12, pK_{aNH_4^+} = 9.25$$

حل:

رسوب، یون فسفات و یون آمونیوم حاصل از آن می توانند در واکنشهای زیر شرکت کنند:



رابطه انحلال پذیری مولی رسوب با غلظت یونهای حاصل از آن بصورت زیر خواهد بود:

$$S = [Mg^{2+}] = [NH_4^+] + [NH_3] = [PO_4^{3-}] + [HPO_4^{2-}] + [H_2PO_4^-] + [H_3PO_4]$$

با توجه به بحث جز مولی در مبحث تعادلات اسیدها و بازها روابط زیر را برای جز مولی یون فسفات و یون آمونیوم خواهیم داشت:

$$\alpha_{PO_4^{3-}} = \frac{[PO_4^{3-}]}{[H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}]} \Rightarrow$$

$$\alpha_{PO_4^{3-}} = \frac{K_{a1}K_{a2}K_{a3}}{[H^+]^3 + K_{a1}[H^+]^2 + K_{a1}K_{a2}[H^+] + K_{a1}K_{a2}K_{a3}}$$

$$\alpha_{NH_4^+} = \frac{[NH_4^+]}{[NH_4^+] + [NH_3]} = \frac{[H^+]}{[H^+] + K_{a1}}$$

با در نظر گرفتن روابط قبلی غلظت یون فسفات و یون آمونیوم به صورت زیر توسط جز مولی هایشان به انحلال پذیری مولی رسوب مربوط می شود:

$$[PO_4^{3-}] = \alpha_{PO_4^{3-}} \times S, [NH_4^+] = \alpha_{NH_4^+} \times S$$

با معلوم بودن جز مولی ها برای محاسبه انحلال پذیری مولی رسوب می توان بصورت زیر عمل کرد:

$$[Mg^{2+}] \times [NH_4^+] \times [PO_4^{3-}] = K_{sp} \Rightarrow S \times (\alpha_{NH_4^+} \times S) \times (\alpha_{PO_4^{3-}} \times S) = K_{sp} \Rightarrow$$

$$S = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{\alpha_{NH_4^+} \times \alpha_{PO_4^{3-}}}}$$

حال بسادگی می توان انحلال پذیری مولی رسوب را بدست آورد.

$$\alpha_{S^{2-}} = \frac{K_{a1}K_{a2}K_{a3}}{[H^+]^3 + K_{a1}[H^+]^2 + K_{a1}K_{a2}[H^+] + K_{a1}K_{a2}K_{a3}} \Rightarrow$$

$$10^{-21.3}$$

$$\alpha_{S^{2-}} = \frac{10^{-30} + 10^{-22.1} + 10^{-19.3} + 10^{-21.3}}{10^{-10}} \simeq 9.9 \times 10^{-3}$$

$$\alpha_{NH_4^+} = \frac{[H^+]}{[H^+] + K_{a1}} = \frac{10^{-10}}{10^{-10} + 10^{-9.25}} = 0.151$$

$$S = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{\alpha_{NH_4^+} \times \alpha_{PO_4^{3-}}}} \Rightarrow S = \sqrt[3]{\frac{10^{-11.6}}{0.151 \times 9.9 \times 10^{-3}}} = 1.2 \times 10^{-3} M$$

مثال: pH یک محلول را در چه بازه ای تنظیم کنیم تا هر لیتر آن محلول بتواند حداقل 10^{-5} مول PbS در خود حل کند. اطلاعات: $pK_{sp} PbS = 27.1, pK_{a_{H_2S}} = 7, 14$

حل:

با توجه به بحث های قبلی می توان نوشت:

$$S = \sqrt{\frac{K_{sp}}{\alpha_{S^{2-}}}} \geq 10^{-5} \Rightarrow \sqrt{\frac{10^{-27.1}}{\alpha_{S^{2-}}}} \geq 10^{-5} \Rightarrow \alpha_{S^{2-}} \leq 10^{-17.1} \Rightarrow$$

$$\alpha_{S^{2-}} = \frac{K_{a1}K_{a2}}{[H^+]^2 + [H^+]K_{a1} + K_{a1}K_{a2}} \leq 10^{-17.1} \Rightarrow [H^+]^2 + [H^+]K_{a1} + K_{a1}K_{a2} \geq 10^{-3.9}$$

با حل نامساوی بالا می توان محدوده مد نظر را بدست آورد. برای ساده کردن کار این نکته را در نظر می گیریم که بسیار کوچک است، پس محیط بایستی بسیار اسیدی باشد و بتوان از سهم S^{2-} و HS^- یعنی $K_{a1}K_{a2}$ و $K_{a1}[H^+]$ در مقابل سهم H_2S یعنی $[H^+]^2$ صرف نظر کرد (در صورت نیاز به جزوه تعادلات اسید- باز رجوع کنید!!) و نوشت:

$$[H^+]^2 + [H^+]K_{a1} + K_{a1}K_{a2} \geq 10^{-3.9} \Rightarrow [H^+]^2 \geq 10^{-3.9} \Rightarrow [H^+] \geq 10^{-1.95} \Rightarrow pH \leq 1.95$$

با توجه به اینکه محدوده pH بدست آمده بسیار کمتر از pK_{a1} است، صرف نظرهای اعمال شده قابل قبول هستند. (چرا؟!)

مثال: دانش آموزی ادعا می کند که انحلال پذیری مولی رسوب Hg_2CO_3 در محلولهای تامپونه در برخی از محدوده های pH می تواند از رابطه زیر حساب شود:

$$S = k \times [H^+]^r$$

که k و r ثوابتی هستند که به محدود pH انتخاب شده بستگی دارند.

$$pK_{spHg_2CO_3} = 16, pK_{aH_2CO_3} = 6.4, 10.3$$

(الف) یک رابطه دقیق برای محاسبه انحلال پذیری مولی رسوب Hg_2CO_3 در تمام pH ها بر حسب $[H^+]$ بدست آورید.

(ب) درستی ادعای دانش آموز را بررسی کنید و در صورت صادق بودن، محدوده های pH ای که رابطه دانش آموز می تواند بکار گرفته شود را به همراه ثوابت k و r مربوطه تعیین کنید.

(ج) در یک نمودار بطور تقریبی نحوه تغییرات لگاریتم انحلال پذیری مولی رسوب با pH محلول بافر را نشان دهید.

حل:

(الف) مشابه مثالهای قبل می توانیم عمل کنیم و روابط زیر را بنویسیم:

$$S = [Hg_2^{2+}] = [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]$$

$$\alpha_{CO_3^{2-}} = \frac{[CO_3^{2-}]}{[H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]} = \frac{K_{a1}K_{a2}}{[H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2}}$$

$$[Hg_2^{2+}] \times [CO_3^{2-}] = K_{sp} \Rightarrow S \times \alpha_{CO_3^{2-}} \times S = K_{sp} \Rightarrow S = \sqrt{\frac{K_{sp}}{\alpha_{CO_3^{2-}}}}$$

$$\Rightarrow S = \sqrt{\frac{K_{sp} \times ([H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2})}{K_{a1}K_{a2}}}$$

(ب) با توجه به بحث جز مولی و دیاگرام برتری گونه ها در مبحث تعادلات اسید- باز می توانیم به صورت زیر عمل کنیم:

for $pH \ll pK_{a1}$:

$$[H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2} \approx [H^+]^2 \Rightarrow S = \sqrt{\frac{K_{sp} \times [H^+]^2}{K_{a1}K_{a2}}} = \sqrt{\frac{K_{sp}}{K_{a1}K_{a2}}} \times [H^+]$$

for $pK_{a1} \ll pH \ll pK_{a2}$:

$$[H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2} \approx K_{a1}[H^+] \Rightarrow S = \sqrt{\frac{K_{sp} \times K_{a1}[H^+]}{K_{a1}K_{a2}}} = \sqrt{\frac{K_{sp}}{K_{a2}}} \times [H^+]^{0.5}$$

for $pK_{a2} \ll pH$:

$$[H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2} \approx K_{a1}K_{a2} \Rightarrow S = \sqrt{\frac{K_{sp} \times K_{a1}K_{a2}}{K_{a1}K_{a2}}} = \sqrt{K_{sp}} \times [H^+]^0$$

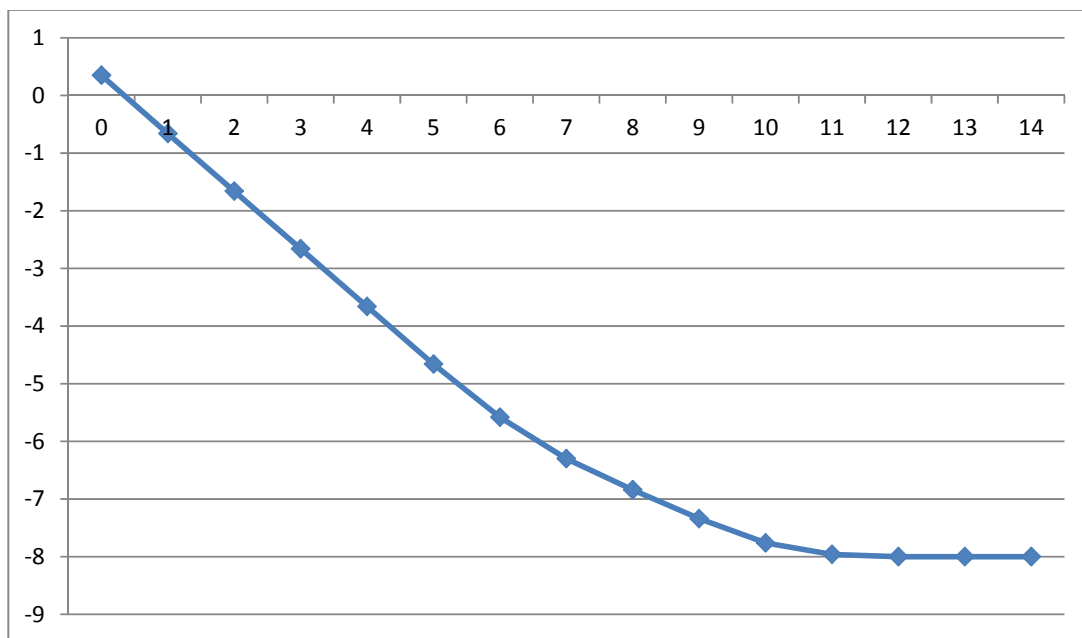
بنابراین ادعای دانش آموز درست است و محدوده های pH و ثوابت k و r مربوطه بصورت زیر هستند:

$$\text{for } pH \ll pK_{a_1}: \quad k = \sqrt{\frac{K_{sp}}{K_{a_1}K_{a_2}}}, r = 1$$

$$\text{for } pK_{a_1} \ll pH \ll pK_{a_2}: \quad k = \sqrt{\frac{K_{sp}}{K_{a_2}}}, r = 0.5$$

$$\text{for } pK_{a_2} \ll pH: \quad k = \sqrt{K_{sp}}, r = 0$$

(ج) با استفاده از تابع بدست آمده در (الف) می توان نمودار دقیق انحلال پذیری مولی رسوب بر حسب pH محلول را رسم نمائیم. کفایت بجای $[H^+]$ ، 10^{-pH} در نظر بگیریم و سپس از کل تابع لگاریتم بگیریم. همچنین می توانیم محدوده های pH بدست آمده در (ب) و توابع ساده شده مربوطه را در نظر بگیریم و یک نمودار تقریبی بدست آوریم که نمودار در قسمت های خارج از محدوده های pH بدست آمده با میانمایی تکمیل می شود. در هر حال نمودار تقریبی به صورت زیر خواهد بود:



نمودار تقریبی لگاریتم انحلال پذیری مولی رسوب Hg_2CO_3 بر حسب pH محلول بافر

در اینجا آشنایی با ثابت تعادل مشروط می تواند مفید واقع شود. مثال حل شدن رسوب سرب (II) سولفید (PbS) در آب که یون سولفید تولید می کند و یون سولفید در آب بخوبی هیدرولیز می شود یا بخوبی از اسیدها پروتون می گیرد و به هیدروژن سولفید و دی هیدروژن سولفید تبدیل می شود، را در نظر بگیرید. فرض کنید علاقه مند به واکنشهای اسید- باز یون سولفید نباشیم و برایمان مهم نباشد یا نخواهیم پیدا کنیم یا نخواهیم درگیر این شویم که چه کسری از یون سولفید به هیدروژن سولفید و دی هیدروژن سولفید تبدیل می شود و چه کسری از آن دست نخورده می ماند. در اینصورت احتمالاً ترجیح خواهیم داد که بجای غلظت یون سولفید با مجموع غلظت یون سولفید و غلظت گونه های ناشی از آن بر اثر شرکت در واکنشهای اسید- باز کار کنیم. مثلاً داشته باشیم:

$$C_{S-II} = [H_2S] + [HS^-] + [S^{2-}]$$

از آنجائیکه در اینجا عدد اکسایش گوگرد در همه این ترکیبات II- است، این مجموع را با C_{S-II} نشان دادیم. با توجه به بحث های قبلی رابطه غلظت یون سولفید با مجموع غلظت های تعریف شده (C_{S-II}) بصورت زیر خواهد بود:

$$[S^{2-}] = \alpha_{S^{2-}} \times C_{S-II}$$

که $\alpha_{S^{2-}}$ جز مولی یون سولفید است. کار کردن با C_{S-II} راحت تر از کار کردن با $[S^{2-}]$ است. مثلاً اگر فرض کنیم S مول از رسوب در هر لیتر محلول حل شده است، C_{S-II} برابر S خواهد بود در حالیکه $[S^{2-}]$ برابر S نیست و باید بدان اثر شرکت در واکنشهای اسید- باز یا جز مولی اضافه شود.

می توان رابطه قبلی را در رابطه ثابت حاصلضرب انحلال پذیری رسوب جایگذاری کرد و نوشت:

$$[Pb^{2+}] \times [S^{2-}] = K_{sp} \Rightarrow [Pb^{2+}] \times \alpha_{S^{2-}} \times C_{S-II} = K_{sp} \Rightarrow [Pb^{2+}] \times C_{S-II} = \frac{K_{sp}}{\alpha_{S^{2-}}}$$

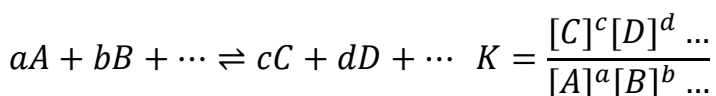
به شباهت رابطه آخر با رابطه ثابت حاصلضرب انحلال پذیری رسوب توجه کنید. در رابطه آخر در مقایسه با رابطه ثابت حاصلضرب انحلال پذیری رسوب بجای غلظت یون سولفید مجموع غلظت آن با غلظت گونه های ناشی از آن بر اثر شرکت در واکنشهای اسید- باز یعنی C_{S-II} در نظر گرفته شده است و بجای K_{sp} ، $\frac{K_{sp}}{\alpha_{S^{2-}}}$ را داریم. همان نقش K_{sp} را اما با در نظر گرفتن شرکت یون سولفید در واکنشهای اسید- باز بازی می کند. بعنوان مثال در صورتیکه یون سولفید در واکنشهای اسید- باز شرکت نمی کرد، انحلال پذیری مولی رسوب به صورت زیر محاسبه می شد:

$$[Pb^{2+}] \times [S^{2-}] = K_{sp} \Rightarrow S \times S = K_{sp} \Rightarrow S = \sqrt{K_{sp}}$$

اما در عمل بعلت شرکت یون سولفید در واکنشهای اسید- باز، انحلال پذیری مولی رسوب به صورت زیر محاسبه خواهد شد:

$$[Pb^{2+}] \times [S^{2-}] = K_{sp} \Rightarrow S \times \alpha_{S^{2-}} \times S = K_{sp} \Rightarrow S = \sqrt{\frac{K_{sp}}{\alpha_{S^{2-}}}}$$

بنابراین در صورتیکه $\frac{K_{sp}}{\alpha_{S^{2-}}}$ را K'_{sp} تعریف کنیم، رابطه محاسبه انحلال پذیری مولی رسوب با در نظر گرفتن شرکت یون سولفید در واکنشهای اسید- باز یعنی $S = \sqrt{K'_{sp}}$ مشابه رابطه محاسبه انحلال پذیری مولی رسوب بدون در نظر گرفتن یا در صورت عدم شرکت یون سولفید در واکنشهای اسید- باز یعنی $S = \sqrt{K_{sp}}$ خواهد بود. K'_{sp} ثابت حاصلضرب انحلال پذیری مشروط نامیده می شود که همان نقش ثابت حاصلضرب انحلال پذیری را به شرط در نظر گرفتن شرکت یون سولفید در واکنشهای اسید- باز در خودش بازی می کند. دقت داشته باشید که در اینجا بزرگی K'_{sp} در مقایسه با بزرگی K_{sp} ملاک بهتری برای تخمین بزرگی انحلال پذیری مولی رسوب است، چراکه انحلال پذیری مولی رسوب تحت تاثیر واکنشهای اسید- باز قرار دارد و K'_{sp} این مطلب را در نظر می گیرد، در حالیکه K_{sp} کاری به واکنشهای اسید- باز ندارد. K'_{sp} زمانی مشابه ثابت تعادل ها مستقل از غلظت ها خواهد بود که جز مولی یون سولفید یا در واقع pH محلول ثابت باشد و استفاده از آن هم تحت این شرایط مناسب است. کاربرد ثابت تعادل های مشروط به این مثال محدود نمی شود و در کلیه مباحث و مسائل مربوط به تعدادات اسید-باز، رسوب، کمپلکس و ... ممکن است بکار گرفته شود. در حالت کلی برای واکنش تعادلی بصورت زیر:



که گونه های شرکت کننده در واکنش بالا در واکنشهای تعادلی دیگر یا جانبی مثل واکنشهای اسید- باز شرکت می کنند، می توان بجای غلظت هر گونه شرکت کننده در واکنش، مجموع غلظت آن گونه و غلظت گونه های ناشی از آن بر اثر شرکت

در واکنشهای جانبی را در نظر گرفت و این دو را با ضرایب جز مولی بهم مربوط ساخت. مثلا اگر گونه A در واکنشهای جانبی گونه های A', A'', A''', \dots را تولید کند، می توانیم بنویسیم:

$$C_A = [A] + [A'] + [A''] + [A'''] + \dots$$

$$\alpha_A = \frac{[A]}{C_A} \Rightarrow [A] = \alpha_A \times C_A$$

سپس می توان بجای غلظت هر گونه شرکت کننده در واکنش، مجموع غلظت مربوط به آن گونه را در رابطه ثابت تعادل در نظر گرفت و ترکیب ثابت تعادل و ضرایب جز مولی را ثابت تعادل مشروط (K') نامید. مثلا برای واکنش قبل می توانیم بنویسیم:

$$K = \frac{[C]^c [D]^d \dots}{[A]^a [B]^b \dots} \Rightarrow K = \frac{(\alpha_C \times C_C)^c (\alpha_D \times C_D)^d \dots}{(\alpha_A \times C_A)^a (\alpha_B \times C_B)^b \dots} \Rightarrow \frac{C_C^c C_D^d \dots}{C_A^a C_B^b \dots} = K \times \frac{\alpha_A^a \alpha_B^b \dots}{\alpha_C^c \alpha_D^d \dots} = K'$$

با توجه به رابطه قبلی ثابت تعادل مشروط زمانی مستقل از غلظت ها خواهد بود که ضرایب جز مولی ثابت باشند، از این رو ثابت تعادل مشروط معمولا زمانی بکار گرفته می شود که شرط فوق برقرار باشد. در صورتیکه ثابت تعادل مشروط را داشته باشیم و با آن کار کنیم، دیگر نگران شرکت گونه های حاضر در واکنش در واکنشهای جانبی نخواهیم بود و بجای غلظت یک گونه مجموع غلظت مربوط به آن گونه را در نظر خواهیم گرفت. بنابراین اثرات شرکت گونه های حاضر در واکنش در واکنشهای جانبی می تواند از قبل به صورت ضرایب جز مولی گزارش شود و کار تحلیل را آسان کند.

مثال: انحلال پذیری مولی رسوب $Co_3(AsO_4)_2$ را در محلولی که یونهای رسوب در آن در واکنشهای جانبی شرکت می کنند، بدست آورید. ضرایب جز مولی Co^{2+} و AsO_4^{3-} ثابت و به ترتیب برابر 1.8×10^{-3} و 5.3×10^{-4} است.

$$(pK_{spCo_3(AsO_4)_2} = 28.1)$$

حل:

با در نظر گرفتن بحث های قبلی می توانیم به صورت زیر عمل کنیم:

$$[Co^{2+}]^3 [AsO_4^{3-}]^2 = K_{sp} \Rightarrow (\alpha_{Co^{2+}} \times C_{Co^{2+}})^3 (\alpha_{AsO_4^{3-}} \times C_{AsO_4^{3-}})^2 = K_{sp} \Rightarrow$$

$$C_{Co^{2+}}^3 C_{AsO_4^{3-}}^2 = \frac{K_{sp}}{\alpha_{Co^{2+}}^3 \alpha_{AsO_4^{3-}}^2} = \frac{10^{-28.1}}{(1.8 \times 10^{-3})^3 (5.3 \times 10^{-4})^2} = K'_{sp} \Rightarrow$$

$$(3S)^3 (2S)^2 = 4.85 \times 10^{-14}$$

$$\Rightarrow S = 8.5 \times 10^{-4} M$$

مثال: انحلال پذیری مولی رسوب MnS را در محلول $NaHS$ $0.1M$ که pH آن توسط یک بافر بی اثر در $pH=8$ تثبیت

$$\text{شده است، بدست آورید. } (pK_{spMnS} = 14.3, pK_{a_{H_2S}} = 7, 14)$$

حل:

استفاده از ثابت تعادل مشروط در اینجا می تواند مفید واقع شود. مقدار جز مولی یون سولفید و ثابت تعادل مشروط بصورت زیر می تواند محاسبه شود:

$$\alpha_{S^{2-}} = \frac{K_{a1} K_{a2}}{[H^+]^2 + K_{a1} [H^+] + K_{a1} K_{a2}} = \frac{10^{-21}}{10^{-16} + 10^{-15} + 10^{-21}} \approx 9.1 \times 10^{-7}$$

$$[Pb^{2+}] \times C_{S-II} = \frac{K_{sp}}{\alpha_{S^{2-}}} = K'_{sp} \Rightarrow K'_{sp} = \frac{10^{-14.3}}{9.1 \times 10^{-7}} = 5.5 \times 10^{-9}$$

موازنه جرم برای C_{S-II} بصورت زیر خواهد بود:

$$C_{S-II} = [H_2S] + [HS^-] + [S^{2-}] = 0.1 + S \Rightarrow C_{S-II} \approx 0.1M$$

برای محاسبه انحلال پذیری مولی خواهیم داشت:

$$[Pb^{2+}] \times C_{S-II} = K'_{sp} \Rightarrow S \times 0.1 = 5.5 \times 10^{-9} \Rightarrow S = 5.5 \times 10^{-8}M$$

همانطور که قبلا هم گفتیم، برای محاسبه ی اثر pH به طور کلی دو حالت زیر پیش می آید:

حالت اول: pH در یک pH معین بافری شده است یا pH ثابت است که در مورد آن بحث کردیم.

حالت دوم: pH به علت واکنشهای اسید- باز یون حاصل از رسوب می تواند تغییر کند. در حالت دوم یا مواردی که pH بافری نشده است، محلول اولیه یا همان محلول حل کننده رسوب ممکن است آب خالص باشد یا ممکن است حاوی اسیدها یا بازها باشد.

اگر محلول اولیه آب خالص باشد یا محلولی فاقد گونه هایی با خصلت اسیدی یا بازی باشد، می توان به طور کلی سه دسته زیر را در نظر گرفت:

دسته اول: از اثر هیدرولیز یون حاصل از رسوب روی pH محلول به علت ناچیز بودن انحلال پذیری یا ناچیز بودن هیدرولیز یون حاصل از رسوب یا هر دو می توان صرف نظر کرد. pH تغییر نمی کند و همان pH اولیه محلول است، مثلا اگر رسوب در آب خالص حل می شود، pH همان pH آب خنثی یا $pH = 7$ است. در اینصورت مشابه حالتی که pH محلول بافری شده است، عمل می کنیم و ضرایب جز مولی را در pH اولیه محلول حساب کرده و در روابط مربوطه برای بدست آوردن انحلال پذیری رسوب بکار می گیریم.

دسته دوم: pH محلول را هیدرولیز یون حاصل از رسوب به علت بالا بودن انحلال پذیری یا بالا بودن ثابت هیدرولیز یون حاصل از رسوب یا هر دو تعیین می کند و تفکیک یا خود یونش آب در تعیین pH محلول مهم نیست. در اینصورت از واکنش خود یونش آب صرف نظر می کنیم و بر اساس مهمترین واکنشها، که معمولا واکنش حل شدن رسوب و واکنش اسید-باز یون حاصل از رسوب است، و روابط حاکم بر آنها غلظت گونه های مختلف و انحلال پذیری رسوب را بدست می آوریم.

دسته سوم: هم آب و هم رسوب در تعیین pH مؤثرند و مجبور خواهیم بود هر دو را در محاسبات در نظر بگیریم. اگر محلول اولیه اسید یا باز داشته باشد، معمولا بدین صورت مسئله را حل می کنیم که واکنش رسوب با آن اسید یا باز را در نظر بگیریم و ثابت تعادل آن را حساب کنیم. اگر واکنش غیر کمی باشد، از تغییر pH محلول اولیه بر اثر حل شدن رسوب صرف نظر می کنیم و مشابه حالتی که محلول تامپونه است، مسئله را حل می کنیم (بر اساس pH اولیه محلول جز مولی یون(های) رسوب که در واکنش(های) اسید- باز شرکت کرده اند را بدست می آوریم و از آنها برای محاسبه انحلال پذیری رسوب کمک می گیریم). اگر واکنش مابین باشد، پیشرفت واکنش را یک پارامتر مجهول در نظر می گیریم و غلظت های تعادلی را بر حسب آن می نویسیم و در رابطه ثابت تعادل جایگذاری می کنیم تا آن پارامتر مجهول، غلظت های تعادلی و انحلال پذیری رسوب را بدست آوریم. اگر واکنش کمی باشد، رسوب در آن واکنش باندازه اسید یا باز موجود مصرف شده و حل خواهد شد. در هر سه حالت یاد شده اگر K_{sp} رسوب نسبتا بزرگ باشد یا در واقع رسوب نسبتا محلول باشد، ممکن است نیاز باشد که علاوه بر واکنش رسوب با اسید یا باز محلول، واکنش حل شدن عادی رسوب نیز در نظر گرفته شود.

در ادامه مثالهایی برای دسته های یاد شده در نظر می گیریم.
مثال: انحلال پذیری رسوب HgS را در آب خالص تعیین کنید.

$$pK_{sp_{HgS}} = 50, \quad pK_{a_{H_2S}} = 7,14$$

حل:

از آنجائیکه رسوب یاد شده K_{sp} بسیار کوچکی دارد، انتظار داریم حتی علیرغم هیدرولیز خوب یون سولفید انحلال رسوب تاثیری روی pH محلول نداشته باشد و بتوان pH محلول را برابر همان pH آب خنثی یا $pH = 7$ بصورت ثابت در نظر گرفت و برای محاسبه انحلال پذیری بصورت زیر عمل کرد:

$$S = [Hg^{2+}] = [H_2S] + [HS^-] + [S^{2-}]$$

$$\alpha_{S^{2-}} = \frac{[S^{2-}]}{[H_2S] + [HS^-] + [S^{2-}]} = \frac{K_{a_1}K_{a_2}}{K_{a_1}K_{a_2} + K_{a_1}[H^+] + [H^+]^2} \xrightarrow{pH=7}$$

$$\alpha_{S^{2-}} = \frac{10^{-21}}{10^{-21} + 10^{-14} + 10^{-14}} = 5 \times 10^{-8}$$

$$K_{sp} = [Hg^{2+}][S^{2-}] \Rightarrow K_{sp} = S \times \alpha_{S^{2-}} \times S \Rightarrow S = \sqrt{\frac{K_{sp}}{\alpha_{S^{2-}}}} = \sqrt{\frac{10^{-50}}{5 \times 10^{-8}}} \Rightarrow S = 4.5 \times 10^{-22} M$$

برای اطمینان از برقرار بودن تقریب اعمال شده (صرف نظر از تاثیر رسوب روی pH محلول) غلظت یون هیدرکسید حاصل از یون سولفید را بدست می آوریم و با غلظت یون هیدرکسید حاصل از آب مقایسه می کنیم. از آنجائیکه تولید هر یون HS^- از یون سولفید حاصل از رسوب همراه با تولید یک یون هیدرکسید و تولید هر H_2S از یون سولفید حاصل از رسوب همراه با تولید دو یون هیدرکسید است، برای غلظت یون هیدرکسید حاصل از هیدرولیز یون سولفید رسوب می توانیم بنویسیم:

$$[OH^-]_{From\ HgS} = [HS^-] + 2[H_2S]$$

از آنجائیکه انحلال پذیری مولی رسوب و pH محلول معلوم است، می توانیم بسادگی غلظت های HS^- و H_2S را از روابط زیر بدست آوریم و با جایگذاری در رابطه قبلی غلظت یون هیدروکسید حاصل از رسوب را تعیین کنیم:

$$[HS^-] = \alpha_{HS^-} \times ([H_2S] + [HS^-] + [S^{2-}]) = \frac{K_{a_1}[H^+]}{K_{a_1}K_{a_2} + K_{a_1}[H^+] + [H^+]^2} \times S$$

$$[H_2S] = \alpha_{H_2S} \times ([H_2S] + [HS^-] + [S^{2-}]) = \frac{[H^+]^2}{K_{a_1}K_{a_2} + K_{a_1}[H^+] + [H^+]^2} \times S$$

اما از آنجائیکه هدف فقط چک کردن درستی تقریب اعمال شده است، می توانیم خیلی ساده تر به صورت زیر عمل کنیم:

$$[OH^-]_{From\ HgS} = [HS^-] + 2[H_2S] < 2([H_2S] + [HS^-] + [S^{2-}]) = 2S \Rightarrow$$

$$[OH^-]_{From\ HgS} < 2S = 2 \times 4.5 \times 10^{-22} M \Rightarrow [OH^-]_{From\ HgS} < 9 \times 10^{-22} M$$

بنابراین غلظت یون هیدرکسید حاصل از رسوب از $9 \times 10^{-22} M$ کمتر است و قطعا در مقابل غلظت یون هیدرکسید حاصل از آب یعنی $10^{-7} M$ قابل صرف نظر کردن است. بنابراین تقریب اعمال شده و پاسخ بدست آمده قابل قبول هستند. لازم بذکر است که رسوبهایی مثل Cu_2S ($pK_{sp} = 47.8$), Ag_2S ($pK_{sp} = 49$), Hg_2S ($pK_{sp} = 43.2$), ... که K_{sp} بسیار کوچکی دارند، علیرغم هیدرولیز خوب یون سولفید تاثیری روی pH محلول ندارند و برای محاسبه انحلال پذیری آنها به صورت مشابه عمل می کنیم.

مثال: انحلال پذیری رسوب $BaSO_4$ را در آب خالص حساب کنید.

$$pK_{spBaSO_4} = 10, pK_{aHSO_4^-} = 1.92$$

حل:

از آنجائیکه ثابت هیدرولیز بازی یون سولفات ($K_{bSO_4^{2-}} = \frac{K_W}{K_{aHSO_4^-}} = \frac{10^{-14}}{10^{-1.92}} = 10^{-12.08}$) بسیار کوچک است، انتظار داریم انحلال رسوب تأثیری روی pH محلول نداشته باشد و بتوان pH محلول را برابر همان pH آب خنثی یا $pH = 7$ بصورت ثابت در نظر گرفت. در اینصورت چون $pH \gg pK_a$ است، تقریباً برابر یک خواهد بود و برای محاسبه انحلال پذیری می توان نوشت:

$$S = [Ba^{2+}] = [HSO_4^-] + [SO_4^{2-}]$$

$$\alpha_{[SO_4^{2-}]} = \frac{[SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-] + [SO_4^{2-}]} = \frac{K_a}{[H^+] + K_a} \xrightarrow{pH=7} \alpha_{SO_4^{2-}} \approx 1$$

$$K_{sp} = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}] \Rightarrow K_{sp} = S \times \alpha_{SO_4^{2-}} \times S \Rightarrow S = \sqrt{\frac{K_{sp}}{\alpha_{SO_4^{2-}}}} \approx \sqrt{K_{sp}} \Rightarrow S = 10^{-5} M$$

برای اطمینان از برقرار بودن تقریب اعمال شده بصورت زیر عمل می کنیم:

$$[OH^-]_{From BaSO_4} = [HSO_4^-] = \alpha_{HSO_4^-} \times S = \frac{[H^+]}{[H^+] + K_a} \times S = \frac{10^{-7}}{10^{-7} + 10^{-1.92}} \times 10^{-5} \Rightarrow$$

$$[OH^-]_{From BaSO_4} = 10^{-10.08} M$$

بنابراین یون هیدرکسید حاصل از رسوب از یون هیدرکسید حاصل از آب بسیار کمتر است. پس تقریب اعمال شده و پاسخ بدست آمده قابل قبول هستند.

مثال: انحلال پذیری مولی رسوب $MnCO_3$ را حساب کنید.

$$pK_{spMnCO_3} = 10.1, pK_{aH_2CO_3} = 6.4, 10.3$$

حل:

با یک سری محاسبه سرانگشتی و تقریبی می توان برآوردی برای OH^- ناشی از رسوب یافت و آن را با آب مقایسه کرد.

$$[OH^-] = \text{انحلال پذیری مولی رسوب را از فرمول عادی } S = \sqrt{\frac{K_{sp}}{m^n n^n}} \text{ و } OH^- \text{ ناشی از یون کربنات را از فرمول}$$

$$\sqrt{K_{b1}[CO_3^{2-}]}$$

برای بازهای ضعیف بصورت زیر می یابیم:

$$S = \sqrt{K_{sp}} = 10^{-5.05}, [OH^-] = \sqrt{K_{b1}[CO_3^{2-}]} = \sqrt{10^{-3.7} \times 10^{-5.05}} = 10^{-4.4} M$$

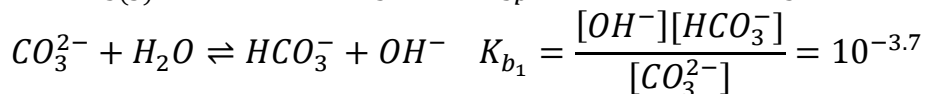
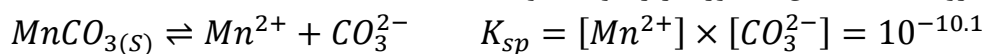
دقت داشته باشید که محاسبات بالا درست نیستند (اگر می توانستیم انحلال پذیری مولی رسوب را از فرمول عادی

$$S = \sqrt{\frac{K_{sp}}{m^n n^n}}$$

محاسب کنیم، نیازی به این همه بحث نبود!!!)، اما برای برآورد و مقایسه و یافتن تقریب های مناسب

مسئله می توانند مفید واقع شوند. با توجه به برآورد بالا pH محلول را هیدرولیز یون حاصل از رسوب به علت نسبتاً بالا بودن انحلال پذیری و بالا بودن ثابت هیدرولیز یون حاصل از رسوب تعیین می کند و تفکیک یا خود یونش آب در تعیین pH محلول مهم نیست. بنابراین از تفکیک آب صرف نظر می کنیم. هر یون کربنات می تواند دو بار هیدرولیز بازی انجام

دهد که هیدرولیز بازی اول بعلت ثابت تعادل بزرگتر مهمتر است و یک تقریب مناسب دیگر در اینجا صرف نظر کردن از اثر هیدرولیز بازی دوم روی pH محلول است. با در نظر گرفتن تقریب های یاد شده واکنشهای اصلی در تعیین انحلال پذیری مولی رسوب و pH محلول بهمراه روابط ثابت تعادل به صورت زیر خواهند بود:



در صورتیکه پیشرفت واکنش اول را S و پیشرفت واکنش دوم را x فرض کنیم و غلظت های تعادلی را بر حسب S و x بدست آوریم و در روابط ثابت تعادل جایگذاری کنیم، به روابط زیر می رسیم:

$$[Mn^{2+}] \times [CO_3^{2-}] = S \times (S - x) = K_{sp} = 10^{-10.1}$$

$$\frac{[OH^-][HCO_3^-]}{[CO_3^{2-}]} = \frac{x \times x}{(S - x)} = K_{b_1} = 10^{-3.7}$$

با حل همزمان دو رابطه قبلی می توان S (انحلال پذیری مولی رسوب) و x (غلظت OH^- محلول) را بدست آورد. برای حل این روابط می توان S را از رابطه دوم بر حسب x بدست آورد و در رابطه اول جایگذاری کرد و معادله درجه سه حاصله برای x را با برنامه های ماشین حساب ها یا کامپیوترها یا روشهای عددی مثل روش تقریب های متوالی حل کرد و سپس مقدار S را از روی مقدار بدست آمده برای x حساب کرد.

در اینجا از یک روش دیگر به صورت زیر برای محاسبه غلظت ها استفاده می کنیم:

$$[HCO_3^-] = [OH^-] \Rightarrow K_{b_1} = \frac{[OH^-][HCO_3^-]}{[CO_3^{2-}]} = \frac{[HCO_3^-]^2}{[CO_3^{2-}]} \Rightarrow [HCO_3^-] = \sqrt{K_{b_1}[CO_3^{2-}]}$$

$$S = [Mn^{2+}] = [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [H_2CO_3] \Rightarrow S = [Mn^{2+}] \approx [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] \Rightarrow$$

$$[Mn^{2+}] = [CO_3^{2-}] + \sqrt{K_{b_1}[CO_3^{2-}]} \Rightarrow [Mn^{2+}] = \frac{K_{sp}}{[Mn^{2+}]} + \sqrt{\frac{K_{b_1}K_{sp}}{[Mn^{2+}]}} \Rightarrow$$

$$[Mn^{2+}]^2 = K_{sp} + \sqrt{K_{b_1}K_{sp}[Mn^{2+}]} \Rightarrow [Mn^{2+}] = \sqrt{K_{sp} + \sqrt{K_{b_1}K_{sp}[Mn^{2+}]}}$$

که می توان رابطه آخر را بروش تقریب های متوالی حل کرد و به نتایج زیر برای غلظت ها رسید:

$$S = [Mn^{2+}] = 2.71 \times 10^{-5} M, [CO_3^{2-}] = \frac{K_{sp}}{[Mn^{2+}]} = 2.93 \times 10^{-6} M,$$

$$[HCO_3^-] = [OH^-] = \sqrt{K_{b_1}[CO_3^{2-}]} = 2.42 \times 10^{-5} M, [H_2CO_3] = K_{b_2} \times \frac{[HCO_3^-]}{[OH^-]} = K_{b_2} = 2.5 \times 10^{-8} M$$

مقدار بدست آمده برای غلظت OH^- درست بودن صرف نظر از آب در محاسبه غلظت OH^- را تأیید می کند. بسیار کوچکتر بودن غلظت H_2CO_3 در مقایسه با غلظت های HCO_3^- و OH^- درست بودن صرف نظر از هیدرولیز بازی دوم در محاسبه انحلال پذیری مولی و غلظت OH^- را تأیید می کند.

مثال: انحلال پذیری $Ca_3(PO_4)_2$ را در آب خالص حساب کنید.

$$\text{اطلاعات } pK_{spCa_3(PO_4)_2} = 25, pK_{aH_3PO_4} = 2.1, 7.2, 12$$

حل:

در اینجا مجدداً از روی محاسبات سر انگشتی یا به علت نسبتاً بالا بودن انحلال پذیری (دقت داشته باشید که K_{sp} برابر 10^{-25} است که نسبتاً کوچک است اما در عوض فرم رسوب به صورت A_3B_2 است و فرجه پنجمی که در محاسبه انحلال پذیری از K_{sp} گرفته میشود، یک مقدار نسبتاً بالا برای انحلال پذیری نتیجه میدهد) و بالا بودن ثابت هیدرولیز یون حاصل از رسوب ($K_{b1} = 0.01$) می توان بدین نتیجه رسید که تفکیک یا خود یونش آب در تعیین pH محلول مهم نیست. بنابراین از تفکیک آب صرف نظر می کنیم. هر یون فسفات می تواند سه بار هیدرولیز بازی انجام دهد که هیدرولیز بازی اول بعلت ثابت تعادل بزرگتر مهمتر است و یک تقریب مناسب دیگر در اینجا صرف نظر کردن از هیدرولیز بازی دوم و سوم است. با در نظر گرفتن تقریب های یاد شده، واکنشهای اصلی در تعیین انحلال پذیری مولی رسوب و pH محلول به همراه روابط ثابت تعادل به صورت زیر خواهند بود:



برای تعیین انحلال پذیری مولی رسوب بصورت زیر عمل می کنیم:

$$[HPO_4^{2-}] = [OH^-] \Rightarrow K_{b1} = \frac{[OH^-][HPO_4^{2-}]}{[PO_4^{3-}]} = \frac{[HPO_4^{2-}]^2}{[PO_4^{3-}]} \Rightarrow [HPO_4^{2-}] = \sqrt{K_{b1}[PO_4^{3-}]}$$

$$S = \frac{1}{3}[Ca^{2+}] = \frac{1}{2}([PO_4^{3-}] + [HPO_4^{2-}] + [H_2PO_4^-] + [H_3PO_4])$$

$$S = \frac{1}{3}[Ca^{2+}] \approx \frac{1}{2}([PO_4^{3-}] + [HPO_4^{2-}]) \Rightarrow [Ca^{2+}] \approx \frac{3}{2}([PO_4^{3-}] + [HPO_4^{2-}])$$

$$\Rightarrow [Ca^{2+}] = \frac{3}{2}([PO_4^{3-}] + \sqrt{K_{b1}[PO_4^{3-}]}) \Rightarrow [Ca^{2+}] = \frac{3}{2} \left(\sqrt{\frac{K_{sp}}{[Ca^{2+}]^3}} + \sqrt{K_{b1} \sqrt{\frac{K_{sp}}{[Ca^{2+}]^3}}} \right) \Rightarrow$$

$$[Ca^{2+}]^3 = \frac{3}{2} \left(\sqrt{K_{sp}[Ca^{2+}]} + \sqrt{K_{b1} \sqrt{K_{sp}[Ca^{2+}]^5}} \right) \Rightarrow$$

$$[Ca^{2+}] = \sqrt[3]{\frac{3}{2} \left(\sqrt{K_{sp}[Ca^{2+}]} + \sqrt{K_{b1} \sqrt{K_{sp}[Ca^{2+}]^5}} \right)}$$

که می توان رابطه آخر را بروش تقریب های متوالی حل کرد و به نتایج زیر برای غلظت ها رسید:

$$[Ca^{2+}] = 9.1 \times 10^{-5}, [PO_4^{3-}] = \sqrt{\frac{K_{sp}}{[Ca^{2+}]^3}} = 3.64 \times 10^{-7} M,$$

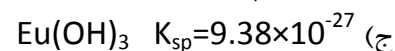
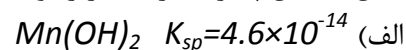
$$[HPO_4^{2-}] = [OH^-] = \sqrt{K_{b1}[PO_4^{3-}]} = 6.03 \times 10^{-5} M, [H_2PO_4^-] = K_{b2} \times \frac{[HPO_4^{2-}]}{[OH^-]} = K_{b2} \\ = 1.6 \times 10^{-7} M$$

$$[H_3PO_4] = K_{b_3} \times \frac{[H_2PO_4^-]}{[OH^-]} = 1.26 \times 10^{-12} \times \frac{1.6 \times 10^{-7}}{6.03 \times 10^{-5}} = 3.34 \times 10^{-15} M$$

$$S = \frac{1}{3} [Ca^{2+}] = 3.03 \times 10^{-5} M$$

از روی مقایسه غلظت ها می توان درستی تقریب های اعمال شده را تحقیق نمود.

مثال: انحلال پذیری هر یک از رسوب های زیر را در آب خالص بدست آورید.



حل:

الف) در اینجا از OH^- ناشی از آب در مقابل OH^- ناشی از رسوب می توان صرف نظر کرد و برای محاسبه انحلال پذیری می توان نوشت:

$$S = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{4}} \Rightarrow S = 2.26 \times 10^{-5} M$$

ب) در اینجا از OH^- ناشی از رسوب در مقابل OH^- ناشی از آب می توان صرف نظر کرد و برای محاسبه انحلال پذیری می توان نوشت:

$$[Au^{3+}][OH^-]^3 = K_{sp} \Rightarrow S \times (10^{-7})^3 = 10^{-53} \Rightarrow S = 10^{-32} M$$

ج) در اینجا بایستی هم OH^- ناشی از رسوب و هم OH^- ناشی از آب در نظر گرفته شوند و نمی توان از یکی در مقابل دیگری صرف نظر کرد. برای محاسبه غلظت یون هیدروکسید و انحلال پذیری رسوب می توان نوشت:

$$[OH^-] = 3[Eu^{3+}] + [H^+] \Rightarrow [OH^-] = 3 \frac{K_{sp}}{[OH^-]^3} + \frac{K_w}{[OH^-]}$$

$$\Rightarrow [OH^-]^4 = 3K_{sp} + K_w[OH^-]^2 \Rightarrow [OH^-]^4 - K_w[OH^-]^2 - 3K_{sp} = 0$$

$$\Rightarrow t^2 - K_w t - 3K_{sp} = 0 \Rightarrow t = 1.73 \times 10^{-13} \Rightarrow [OH^-] = \sqrt{t} = 4.16 \times 10^{-7} M$$

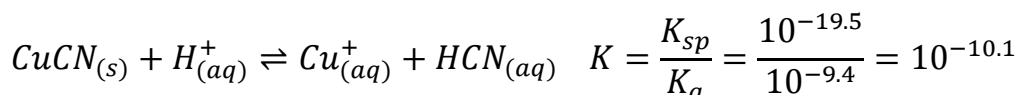
$$S = [Eu^{3+}] = \frac{K_{sp}}{[OH^-]^3} = \frac{9.38 \times 10^{-27}}{(4.16 \times 10^{-7})^3} = 1.3 \times 10^{-7} M$$

مثال: انحلال پذیری مولی رسوب $CuCN$ در محلول HCl $0.01M$ را بدست آورید.

$$pK_{spCuCN} = 19.5, pK_{aHCN} = 9.4$$

حل:

واکنش رسوب با اسید را نوشته و ثابت تعادل آن را بدست می آوریم:



با توجه به غیر کمی بودن واکنش، از تغییر pH محلول بعزت حل شدن رسوب و مصرف شدن H^+ محلول توسط یون CN^-

حاصل از رسوب صرف نظر می کنیم. در اینصورت خواهیم داشت:

$$[H^+] = c_{HCl} = 0.01$$

$$\alpha_{CN^-} = \frac{[CN^-]}{[CN^-] + [HCN]} = \frac{K_a}{K_a + [H^+]} \Rightarrow \alpha_{CN^-} = \frac{10^{-9.4}}{10^{-9.4} + 0.01} = 4 \times 10^{-8}$$

$$[Cu^+][CN^-] = K_{sp} \Rightarrow S \times \alpha_{CN^-} \times S = K_{sp} \Rightarrow S = \sqrt{\frac{10^{-19.5}}{4 \times 10^{-8}}} = 8.9 \times 10^{-7} M$$

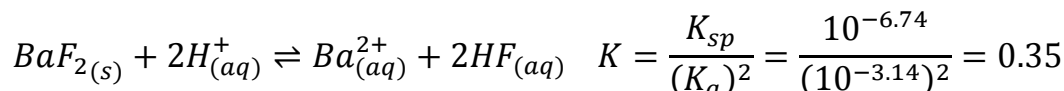
دقت داشته باشید که مقدار ناچیز بدست آمده برای انحلال پذیری مولی رسوب در مقایسه با مقدار اسید بیانگر درستی تقریب استفاده شده و جواب بدست آمده است.

مثال: انحلال پذیری مولی رسوب BaF_2 در محلول HCl $0.1M$ را بدست آورید.

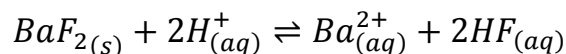
$$pK_{spBaF_2} = 6.74, pK_{aHF} = 3.14$$

حل:

واکنش رسوب با اسید را نوشته و ثابت تعادل آن را بدست می آوریم:



با توجه به اینکه واکنش یاد شده بین حالت کمی و غیر کمی است، برای محاسبه انحلال پذیری مولی به صورت زیر عمل می کنیم:

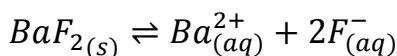


$$\begin{array}{cccc} S & 0.1 & - & - \\ & 0.1 - 2S & S & 2S \end{array}$$

$$K = \frac{[Ba^{2+}][HF]^2}{[H^+]^2} = 0.35 \Rightarrow \frac{S(2S)^2}{(0.1 - 2S)^2} = 0.35 \Rightarrow S = 0.0377M$$

که معادله آخر به روش تقریب های متوالی حل شده است. دقت داشته باشید که مقدار S بدست آمده خود نشان می دهد که نمی توان از تغییر غلظت H^+ صرف نظر کرد و pH را ثابت در نظر گرفت.

از آنجائیکه K_{sp} رسوب با در نظر گرفتن فرم رسوب نسبتا بزرگ است یا در واقع رسوب خود بدون نیاز به اسید نسبتا محلول است، ممکن است نیاز باشد که علاوه بر واکنش رسوب با اسید یا باز محلول، واکنش حل شدن عادی رسوب نیز در نظر گرفته شود. در محاسبات بالا از واکنش حل شدن عادی رسوب که به صورت زیر است، صرف نظر شده است:



با توجه به واکنش بالا مقدار رسوب حل شده به صورت عادی نصف غلظت یون فلئورید محلول خواهد بود که بر اساس محاسبات بالا به صورت زیر می تواند حساب شود:

$$[Ba^{2+}][F^-]^2 = K_{sp} \Rightarrow [F^-] = \sqrt{\frac{K_{sp}}{[Ba^{2+}]}} = \sqrt{\frac{10^{-6.74}}{0.0377}} = 0.0022M$$

نصف غلظت یون فلئورید حساب شده که همان مقدار رسوب حل شده به صورت عادی است، کمتر از 3% مقدار رسوب حل شده بر اثر واکنش با اسید است، بنابراین صرف نظر از واکنش حل شدن عادی رسوب نسبتا قابل قبول است. در صورتیکه بخواهیم دقیقتر کار کنیم و هر دو واکنش را همزمان در نظر بگیریم، می توانیم پیشرفت واکنش حل شدن بر اثر واکنش با

اسید را X و پیشرفت واکنش حل شدن عادی را Y در نظر بگیریم، غلظت های تعادلی را بر حسب X و Y بدست آوریم و با جایگذاری در روابط ثابت تعادل X و Y را بدست آوریم و در نهایت S را از مجموع X و Y بدست آوریم. روابط مربوطه به صورت زیر خواهند بود:

$$\frac{(x+y)(2x)^2}{(0.1-2x)^2} = 0.35, (x+y)(y)^2 = 10^{-6.74}, S = x+y$$

حل روابط، تعیین S و مقایسه با S قبلی بعهدہ خواننده واگذار می شود.

اثر تشکیل کمپلکس بر انحلال پذیری رسوب

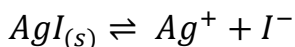
در مواردی که یون(های) حاصل از رسوب با یکی از گونه های موجود در محلول یا حتی با یون دیگر حاصل از رسوب قابلیت تشکیل کمپلکس داشته باشد، انحلال پذیری رسوب تحت اثر تشکیل کمپلکس قرار می گیرد. تشکیل کمپلکس منجر به کاهش غلظت یون(های) حاصل از رسوب و در نتیجه بنا بر اصل لوشاتلیه افزایش انحلال پذیری رسوب می شود. هر چه غلظت لیگاند بیشتر باشد، افزایش انحلال پذیری هم بیشتر خواهد بود. در چنین مواردی معمولاً غلظت لیگاند را ثابت فرض می کنیم و بر مبنای غلظت ثابت لیگاند و ثابت تعادل های تشکیل یا تفکیک کمپلکس جزء مولی یون را مشابه بحث جزء مولی در اسیده ها به دست می آوریم و با اعمال در رابطه ی K_{sp} انحلال پذیری را حساب می کنیم.

مثال: انحلال پذیری مولی رسوب AgI در محلول NH_3 $0.1 M$ را تعیین کنید.

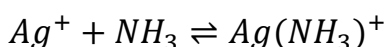
$$pK_{spAgI} = 16, Ag(NH_3)_2^+: pK_{d1} = 3.8, pK_{d2} = 3.3$$

حل:

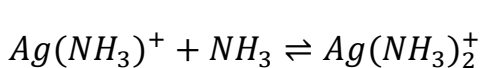
واکنشهای مربوط به حل شدن رسوب به صورت زیر هستند:



$$K_{sp} = 10^{-16}$$



$$K_{f1} = \frac{[Ag(NH_3)^+]}{[Ag^+][NH_3]} = 10^{3.3}$$



$$K_{f2} = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag(NH_3)^+][NH_3]} = 10^{3.8}$$

با توجه به شرکت یون نقره در واکنشهای تشکیل کمپلکس با آمونیاک می توان برای آن جز مولی به شکل زیر در نظر گرفت:

$$\alpha_{Ag^+} = \frac{[Ag^+]}{[Ag^+] + [Ag(NH_3)^+] + [Ag(NH_3)_2^+]} \Rightarrow$$

$$\alpha_{Ag^+} = \frac{[Ag^+]}{[Ag^+] + K_{f1}[Ag^+][NH_3] + K_{f1}K_{f2}[Ag^+][NH_3]^2} \Rightarrow$$

$$\alpha_{Ag^+} = \frac{1}{1 + K_{f1}[NH_3] + K_{f1}K_{f2}[NH_3]^2}$$

با معلوم شدن غلظت آمونیاک می توان جز مولی یون نقره را بدست آورد. برای تعیین غلظت آمونیاک رابطه موازنه جرم را برای آن می نویسیم:

$$[NH_3] + [NH_4^+] + [Ag(NH_3)^+] + 2[Ag(NH_3)_2^+] = 0.1$$

در رابطه موازنه جرم آمونیاک احتمالا می توان از غلظت یون آمونیوم بعلت درجه تفکیک بازی کم آمونیاک در غلظت های معمولی (دقت داشته باشید که آمونیاک یک باز ضعیف است) در مقابل غلظت آمونیاک صرف نظر کرد. همچنین احتمالا غلظت کمپلکس های یون نقره با آمونیاک بعلت ناچیز بودن انحلال رسوب در مقابل غلظت آمونیاک بایستی قابل صرف نظر کردن باشد. در اینصورت رابطه موازنه جرم آمونیاک به صورت زیر ساده می شود:

$$[NH_3] + [NH_4^+] + [Ag(NH_3)^+] + 2[Ag(NH_3)_2^+] = 0.1 \Rightarrow [NH_3] \approx 0.1M$$

با در دست داشتن غلظت آمونیاک می توان جز مولی یون نقره را حساب کرد:

$$\alpha_{Ag^+} = \frac{1}{1 + 10^{+3.3} \times 0.1 + 10^{+7.1} \times 0.1^2} \Rightarrow \alpha_{Ag^+} = 7.93 \times 10^{-6}$$

با در دست داشتن جز مولی یون نقره انحلال پذیری مولی رسوب را می توان به صورت زیر حساب کرد:

$$S = [I^-] = [Ag^+] + [Ag(NH_3)^+] + [Ag(NH_3)_2^+]$$

$$[Ag^+] = \alpha_{Ag^+} \times ([Ag^+] + [Ag(NH_3)^+] + [Ag(NH_3)_2^+]) = \alpha_{Ag^+} \times S$$

$$[Ag^+][I^-] = K_{sp} \Rightarrow \alpha_{Ag^+} \times S \times S = 10^{-16} \Rightarrow S = \sqrt{\frac{K_{sp}}{\alpha_{Ag^+}}} = 3.55 \times 10^{-6}M$$

با توجه به انحلال پذیری مولی بدست آمده صرف نظر کردن از غلظت کمپلکس های یون نقره با آمونیاک در مقابل غلظت آمونیاک کار درستی بوده است. بعبارتی داریم:

$$[Ag(NH_3)^+] + 2[Ag(NH_3)_2^+] < 2S = 7.1 \times 10^{-6}M \ll [NH_3] \approx 0.1M$$

مثال: 0.002 مول رسوب AgSCN در دو لیتر آب به حالت تعلیق در می آوریم.

الف) حداقل چند مول آمونیاک بایستی بدان اضافه کنیم تا تمام رسوب حل شود؟ از تغییر حجم محلول صرف نظر کنید.

ب) به محلول نهایی قسمت الف) چند مول HCl اضافه کنیم تا 0.001 مول رسوب مجددا تشکیل شود؟

$$pK_{spAgSCN} = 12, \quad Ag(NH_3)_2^+: pK_d = 7.1$$

حل:

الف) حل شدن 0.002 مول رسوب AgSCN در دو لیتر آب معادل انحلال پذیری مولی برابر 0.001M است و برای حل مسئله می توانیم بنویسیم:

$$S = [SCN^-] = [Ag^+] + [Ag(NH_3)_2^+] = 10^{-3}M$$

$$[Ag^+][SCN^-] = K_{sp} \Rightarrow \alpha_{Ag^+} \times S \times S = 10^{-12} \Rightarrow \alpha_{Ag^+} = 10^{-6}$$

$$\alpha_{Ag^+} = \frac{[Ag^+]}{[Ag^+] + [Ag(NH_3)_2^+]} = \frac{1}{1 + K_f[NH_3]^2} \Rightarrow 10^{-6} = \frac{1}{1 + 10^{7.1}[NH_3]^2} \Rightarrow [NH_3] = 0.282M$$

دقت داشته باشید که غلظت بدست آمده برای آمونیاک غلظت تعادلی آن است. برای بدست آوردن غلظت اولیه بایستی آمونیاک مصرف شده برای تشکیل کمپلکس $Ag(NH_3)_2^+$ را بدان اضافه کنیم:

$$Initial\ Concentration\ of\ Ammonia = [NH_3]_0 = [NH_3]_{eq} + 2[Ag(NH_3)_2^+]$$

$$\Rightarrow [NH_3]_0 = [NH_3]_{eq} + 2 \times \alpha_{Ag(NH_3)_2^+} \times S = [NH_3]_{eq} + 2 \times (1 - \alpha_{Ag^+}) \times S$$

$$\Rightarrow [NH_3]_0 = 0.282 + 2 \times (1 - 10^{-6}) \times 10^{-3} \Rightarrow [NH_3]_0 = 0.285M$$

با توجه به اینکه حجم محلول برابر دو لیتر است، حداقل مول آمونیاک لازم به صورت زیر حساب می شود:

$$\text{minimum required amount of Ammonia} = 0.285 \times 2 = 0.57 \text{ mol}$$

ب) اسید اضافه شده با آمونیاک واکنش کمی داده و آن را به یون آمونیوم تبدیل می کند. کاهش غلظت آمونیاک منجر به کاهش اثر تشکیل کمپلکس و در نتیجه کاهش انحلال پذیری مولی رسوب می شود. 0.001 مول رسوب مجدداً تشکیل شود و تنها 0.001 مول رسوب به صورت حل شده می ماند. حل شدن 0.001 مول رسوب $AgSCN$ در دو لیتر آب معادل انحلال پذیری مولی برابر $5 \times 10^{-4} M$ است و برای حل مسئله می توانیم بنویسیم:

$$S = [SCN^-] = [Ag^+] + [Ag(NH_3)_2^+] = 5 \times 10^{-4} M$$

$$[Ag^+][SCN^-] = K_{sp} \Rightarrow \alpha_{Ag^+} \times S \times S = 10^{-12} \Rightarrow \alpha_{Ag^+} = 4 \times 10^{-6}$$

$$\alpha_{Ag^+} = \frac{1}{1 + K_f[NH_3]^2} \Rightarrow 4 \times 10^{-6} = \frac{1}{1 + 10^{7.1}[NH_3]^2} \Rightarrow [NH_3] = 0.141 M$$

از موازنه جرم برای آمونیاک می توان غلظت یون آمونیوم را بدست آورد:

$$[NH_3] + [NH_4^+] + 2[Ag(NH_3)_2^+] = [NH_3]_0 = 0.285 M \Rightarrow$$

$$[NH_4^+] = 0.285 - 0.141 - 2 \times (1 - 4 \times 10^{-6}) \times 5 \times 10^{-4} = 0.143 M$$

یون آمونیوم بر اثر واکنش کمی اسید اضافه شده با آمونیاک تولید شده که در واکنش مذکور اسید محدود کننده بوده است (به غلظت آمونیاک توجه کنید، واضح است که آمونیاک اضافه آمده است). مقدار اسید از روی مقدار یون آمونیوم به صورت زیر حساب می شود:

$$n_{HCl} = 0.143 \times 2 = 0.286 \text{ mol}$$

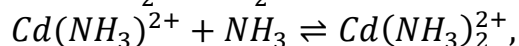
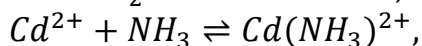
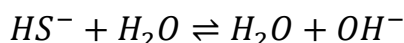
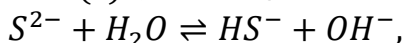
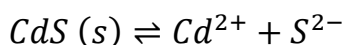
مثال: انحلال پذیری رسوب CdS را در محلول بافری با $pH=9.5$ و غلظت کل NH_3 برابر یک مولار $([NH_3] + [NH_4^+] = 1 M)$ حساب کنید.

$$K_{sp_{CdS}} = 2 \times 10^{-28}, K_{a_{H_2S}} = 5.7 \times 10^{-8}, 1.2 \times 10^{-15}, pK_{a_{NH_4^+}} = 9.2$$

$$Cd(NH_3)_6^{2+}: K_{f_1} = 10^{2.6}, K_{f_2} = 10^{2.1}, K_{f_3} = 10^{1.2}, K_{f_4} = 10^9, K_{f_5} = 10^{-3}, K_{f_6} = 10^{-1.7}$$

حل:

واکنشهای مربوط به حل شدن رسوب به صورت زیر هستند:



با توجه به واکنشهای بالا در اینجا هم اثر pH و هم اثر تشکیل کمپلکس داریم.

با توجه به شرکت یون سولفید در واکنشهای اسید- باز می توان برای آن جز مولی به شکل زیر در نظر گرفت:

$$\alpha_{S^{2-}} = \frac{[S^{2-}]}{[S^{2-}] + [HS^-] + [H_2S]} = \frac{K_{a_1} K_{a_2}}{K_{a_1} K_{a_2} + K_{a_1} [H^+] + [H^+]^2}$$

$$\Rightarrow \alpha_{S^{2-}} = \frac{5.7 \times 10^{-8} \times 1.2 \times 10^{-15}}{5.7 \times 10^{-8} \times 1.2 \times 10^{-15} + 5.7 \times 10^{-8} \times 10^{-9.5} + (10^{-9.5})^2} \Rightarrow \alpha_{S^{2-}} = 3.77 \times 10^{-6}$$

$$S = [S^{2-}] + [HS^-] + [H_2S] \Rightarrow [S^{2-}] = \alpha_{S^{2-}} \times S = 3.77 \times 10^{-6} \times S$$

با توجه به شرکت یون کادمیم در واکنشهای تشکیل کمپلکس با آمونیاک می توان برای آن جز مولی به شکل زیر در نظر گرفت:

$$\alpha_{Cd^{2+}} = \frac{[Cd^{2+}]}{[Cd^{2+}] + [Cd(NH_3)^{2+}] + \dots + [Cd(NH_3)_6^{2+}]} \Rightarrow$$

$$\alpha_{Cd^{2+}} = \frac{1}{1 + K_{f_1}[NH_3] + K_{f_1}K_{f_2}[NH_3]^2 + \dots + K_{f_1}K_{f_2}K_{f_3}K_{f_4}K_{f_5}K_{f_6}[NH_3]^6}$$

برای محاسبه جز مولی یون کادمیم به غلظت آمونیاک نیاز داریم. برای بدست آوردن غلظت آمونیاک در ابتدا موازنه جرم را برای آن می نویسیم:

$$[NH_3] + [NH_4^+] + [Cd(NH_3)^{2+}] + 2[Cd(NH_3)_2^{2+}] + \dots + 6[Cd(NH_3)_6^{2+}] = 1$$

سپس از غلظت کمپلکس های یون کادمیم با آمونیاک بعلت ناچیز بودن انحلال رسوب در مقابل غلظت آمونیاک صرف نظر می کنیم. در اینصورت رابطه موازنه جرم آمونیاک به صورت زیر ساده می شود:

$$[NH_3] + [NH_4^+] = 1M$$

سپس با توجه به معلوم بودن pH محلول رابطه زیر را در نظر می گیریم:

$$K_{a_{NH_4^+}} = \frac{[NH_3][H^+]}{[NH_4^+]} \Rightarrow 10^{-9.2} = \frac{[NH_3] \times 10^{-9.5}}{[NH_4^+]} \Rightarrow \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = 2$$

با استفاده از دو رابطه قبلی برای آمونیاک و یون آمونیوم می توان غلظت آنها را بدست آورد:

$$[NH_3] = 0.67 M, [NH_4^+] = 0.33 M$$

با جایگذاری غلظت آمونیاک در رابطه جز مولی یون کادمیم، جز مولی یون کادمیم را بدست می آوریم:

$$\alpha_{Cd^{2+}} = \frac{1}{1 + K_{f_1}[NH_3] + K_{f_1}K_{f_2}[NH_3]^2 + \dots + K_{f_1}K_{f_2}K_{f_3}K_{f_4}K_{f_5}K_{f_6}[NH_3]^6}$$

$$\Rightarrow \alpha_{Cd^{2+}} = \frac{1}{1 + 10^{2.6} \times 0.67 + 10^{4.7} \times (0.67)^2 + \dots + 10^{4.8} \times (0.67)^6} \Rightarrow$$

$$\alpha_{Cd^{2+}} = 5.1 \times 10^{-7}$$

با در دست داشتن جز مولی یون کادمیم می توان غلظت یون کادمیم و انحلال پذیری مولی رسوب را بهم مرتبط کرد:

$$S = [Cd^{2+}] + [Cd(NH_3)^{2+}] + \dots + [Cd(NH_3)_6^{2+}]$$

$$[Cd^{2+}] = \alpha_{Cd^{2+}} \times S \Rightarrow [Cd^{2+}] = 5.1 \times 10^{-7} \times S$$

روابط بدست آمده برای غلظت یونهای کادمیم و سولفید بر حسب انحلال پذیری مولی را در رابطه ثابت حاصلضرب انحلال پذیری جایگذاری می کنیم تا انحلال پذیری مولی را بدست آوریم:

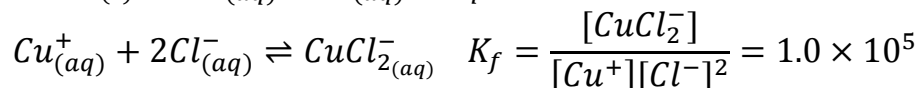
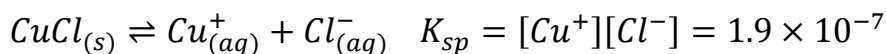
$$[Cd^{2+}][S^{2-}] = K_{sp} \Rightarrow \alpha_{Cd^{2+}} \times S \times \alpha_{S^{2-}} \times S = 2 \times 10^{-28}$$

$$\Rightarrow S = \sqrt{\frac{2 \times 10^{-28}}{5.1 \times 10^{-7} \times 3.77 \times 10^{-6}}} \Rightarrow S = 1.02 \times 10^{-8} M$$

با توجه به انحلال پذیری مولی بدست آمده صرف نظر کردن از غلظت کمپلکس های یون کادمیم با آمونیاک در مقابل مجموع غلظت آمونیاک و آمونیوم کار درستی بوده است. چراکه داریم:

$$[Cd(NH_3)^{2+}] + 2[Cd(NH_3)_2^{2+}] + \dots + 6[Cd(NH_3)_6^{2+}] < 6S \ll [NH_3] + [NH_4^+] \approx 1M$$

مثال: یک محلول در تعادل با رسوب $CuCl$ در نظر بگیرید که غلظت تعادلی یون کلرید محلول قابل تنظیم روی هر عددی توسط آزمایشگر است. با توجه به داده های زیر:



(الف) رابطه انحلال پذیری مولی رسوب با غلظت تعادلی یون کلرید را بدست آورید.

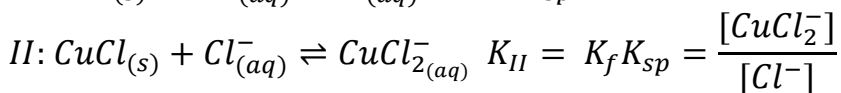
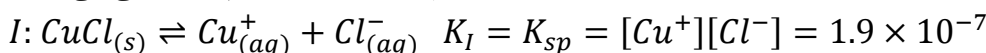
(ب) بحث کنید که واکنش اصلی حل شدن رسوب، حل شدن همراه با تفکیک به یونهای سازنده است یا حل شدن همراه با تولید کمپلکس؟ چه نوع حل شدن دیگری می توان در نظر گرفت که از آن در اینجا صرف نظر شده است؟

(ج) بصورت کیفی نحوه تغییرات انحلال پذیری مولی رسوب با تغییرات غلظت تعادلی یون کلرید را توضیح دهید و دلیل آورید.

(د) بطور تقریبی نمودار انحلال پذیری مولی رسوب بر حسب غلظت تعادلی یون کلرید را رسم نمائید و در صورت داشتن اکستریم (مینیمم یا ماکزیمم) مختصات مربوطه را بدست آورید.

حل:

(الف) یون کلرید فقط از رسوب ناشی نمی شود و ممکن است توسط آزمایشگر کم یا زیاد شده باشد، اما برای یون مس موجود در محلول که به دو شکل Cu^+ و $CuCl_2^-$ است می توان فرض کرد که فقط از حل شدن رسوب ناشی شده باشد. Cu^+ از حل شدن یونی رسوب (واکنش اول زیر) و $CuCl_2^-$ از حل شدن رسوب بر اثر تشکیل کمپلکس (واکنش دوم زیر) ناشی می شود:



انحلال پذیری مولی رسوب مجموع مقادیر رسوب حل شده بعلاوه دو واکنش بالا خواهد بود. در واکنش اول رسوب باندازه غلظت Cu^+ و در واکنش دوم رسوب باندازه غلظت $CuCl_2^-$ حل می شود، پس می توان نوشت:

$$S = [Cu^+] + [CuCl_2^-]$$

با استفاده از روابط ثابت تعادل می توان رابطه بالا برای انحلال پذیری مولی رسوب را بر حسب غلظت تعادلی یون کلرید که خواسته مسئله است، نوشت:

$$S = \frac{K_{sp}}{[Cl^-]} + K_f [Cu^+][Cl^-]^2 \Rightarrow S = \frac{K_{sp}}{[Cl^-]} + K_f K_{sp} [Cl^-]$$

(ب) با توجه به رابطه انحلال پذیری مولی رسوب بر حسب غلظت تعادلی یون کلرید که در قسمت قبل بدست آمد، در غلظت

های خیلی پایین یون کلرید جمله $\frac{K_{sp}}{[Cl^-]}$ که مربوط به حل شدن یونی رسوب است، مقدار انحلال پذیری مولی رسوب را

تعیین خواهد کرد و در غلظت های خیلی بالای یون کلرید جمله $K_f K_{sp} [Cl^-]$ که مربوط به حل شدن بر اثر تشکیل

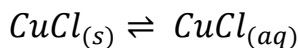
کمپلکس است، مقدار انحلال پذیری مولی رسوب را تعیین خواهد کرد. بنابراین در غلظت های خیلی پایین یون کلرید

واکنش اصلی حل شدن رسوب واکنش حل شدن یونی رسوب (واکنش I در قسمت الف) و در غلظت های خیلی بالای یون

کلرید واکنش اصلی حل شدن رسوب واکنش حل شدن بر اثر تشکیل کمپلکس (واکنش II در قسمت الف) است.

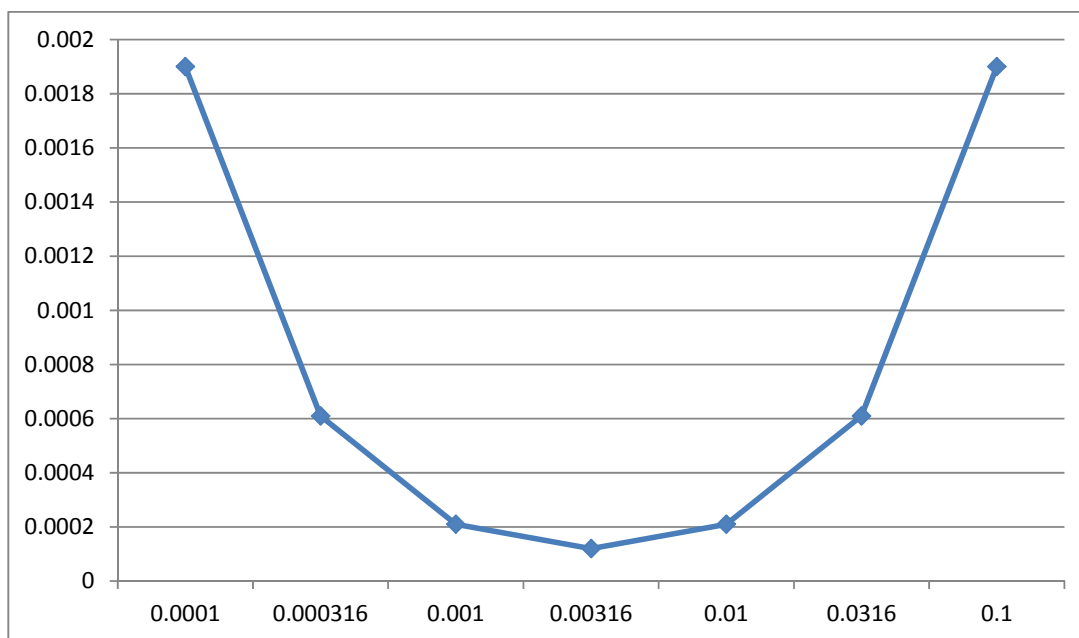
نوع دیگری از حل شدن که همواره حضور دارد اما معمولاً قابل چشمپوشی است، حل شدن مولکولی است که برای $CuCl$ به

صورت زیر خواهد بود:



ج) در غلظت های خیلی پایین یون کلرید که واکنش اصلی حل شدن رسوب واکنش حل شدن یونی است، اثر یون مشترک خواهیم داشت و با افزایش غلظت یون کلرید، انحلال پذیری مولی رسوب کاهش خواهد یافت. در غلظت های خیلی بالای یون کلرید که واکنش اصلی حل شدن رسوب واکنش حل شدن بر اثر تشکیل کمپلکس است، اثر تشکیل کمپلکس خواهیم داشت و با افزایش غلظت یون کلرید یا همان غلظت لیگاند، انحلال پذیری مولی رسوب افزایش خواهد یافت.

د) با استفاده از تابع بدست آمده در الف برای انحلال پذیری مولی رسوب بر حسب غلظت تعادلی یون کلرید می توان نمودار زیر را رسم نمود:



برای محاسبه مختصات محل مینیمم می توانیم به صورت زیر عمل کنیم:

$$S = \frac{K_{sp}}{[Cl^-]} + K_f K_{sp} [Cl^-] \Rightarrow \frac{dS}{d[Cl^-]} = \frac{-K_{sp}}{[Cl^-]^2} + K_f K_{sp}$$

$$\frac{dS}{d[Cl^-]} = 0 \Rightarrow \frac{-K_{sp}}{[Cl^-]^2} + K_f K_{sp} = 0 \Rightarrow [Cl^-] = \sqrt{\frac{1}{K_f}} = 10^{-2.5} = 3.16 \times 10^{-3}$$

$$S_{min} = \frac{K_{sp}}{3.16 \times 10^{-3}} + K_f K_{sp} \times 3.16 \times 10^{-3} \Rightarrow S_{min} = 1.2 \times 10^{-4} M$$

رسوب‌گیری جزء به جزء

در یک محلول ممکن است چند یون بتوانند با یک یون دیگر تشکیل رسوب بدهند و رقیب هم باشند. مثلاً در محلول $NaCl$ هم $0.1M$ KI و هم $0.1M$ یون کلرید و هم یون یدید می‌توانند با یون نقره رسوب بدهند و در صورت اضافه نمودن محلول یا نمک محتوی یون نقره برای تشکیل رسوب با آن با هم رقابت خواهند کرد. واضح است که رسوبی در ابتدا تشکیل می‌شود که نیازمند غلظت کمتری از یون رسوب دهنده برای تشکیل رسوب باشد که معمولاً معادل با این است که K_{sp} کوچکتری داشته باشد.

رسوب‌گیری جزء به جزء یکی از روش‌های جداسازی یون‌هاست و به معنای رسوب دادن بیش از 99٪ یک یون در حضور یون رقیب بدون تشکیل رسوب یون رقیب است. (گاهی به جای 99٪، معیارهای دقیقتری مثل 99.9٪ یا 99.99٪ یا ... در نظر گرفته می‌شود).

مثال: فرض کنید محلولی حاوی $0.1 M$ Cl^- و $0.1 M$ I^- است. به این محلول ذره ذره نیترات نقره می‌افزاییم. فرض کنید تغییر حجمی در کار نیست.

الف) غلظت Ag^+ لازم برای تشکیل رسوب $AgCl$ ، AgI را محاسبه کنید.

ب) هنگامی که رسوب $AgCl$ شروع به تشکیل می‌کند، درصد یون یدید باقی‌مانده در محلول و مقدار یون نقره اضافه شده به هر لیتر محلول را حساب کنید.

ج) آیا رسوب‌دهی جزء به جزء یون یدید در حضور یون کلرید با معیار 99.9٪ برای محلول فوق امکان‌پذیر است؟

$$K_{spAgCl} = 10^{-10} \quad , \quad K_{spAgI} = 10^{-16}$$

حل:

الف) با توجه به اینکه برای شروع به تشکیل رسوب، جایگذاری غلظت یونها در رابطه ثابت حاصلضرب انحلال پذیری بایستی عدد بزرگتری از ثابت حاصلضرب انحلال پذیری نتیجه بدهد، حداقل غلظت Ag^+ لازم برای تشکیل رسوب AgI را به شکل زیر می‌توان حساب کرد:

$$[Ag^+][I^-] > K_{spAgI} \Rightarrow [Ag^+] > \frac{10^{-16}}{0.1} \Rightarrow [Ag^+] > 10^{-15} M$$

حداقل غلظت Ag^+ لازم برای تشکیل رسوب $AgCl$ را هم می‌توان بطور مشابه حساب کرد:

$$[Ag^+][Cl^-] > K_{spAgCl} \Rightarrow [Ag^+] > \frac{10^{-10}}{0.1} \Rightarrow [Ag^+] > 10^{-9} M$$

ب) با توجه به (الف) زمانیکه رسوب $AgCl$ شروع به تشکیل می‌کند، غلظت Ag^+ برابر $10^{-9} M$ است. با توجه به اینکه قبل از رسیدن غلظت Ag^+ به این مقدار رسوب AgI تشکیل میشود، رابطه ثابت حاصلضرب انحلال پذیری رسوب AgI برقرار است (محلول در تماس با رسوب است و با آن به تعادل رسیده است) و با جایگذاری غلظت یون نقره در آن می‌توان غلظت یون یدید را در لحظه شروع به تشکیل رسوب $AgCl$ حساب کرد:

$$[I^-] = \frac{K_{spAgI}}{[Ag^+]} \Rightarrow [I^-] = \frac{10^{-16}}{10^{-9}} = 10^{-7} M$$

با توجه به اینکه غلظت اولیه یون یدید برابر $0.1M$ بوده است، درصد یون یدید باقی‌مانده در محلول را در لحظه شروع به تشکیل رسوب $AgCl$ می‌توان به شکل زیر حساب کرد:

$$\text{درصد } [I^-] \text{ باقی مانده} = \frac{10^{-7}}{10^{-1}} \times 100 = 0.0001\%$$

بعبارتی دیگر 99.9999% یون یدید اولیه رسوب کرده است.

مقدار یون نقره اضافه شده در اینجا مجموع یون نقره رسوب کرده با یون یدید و یون نقره آزاد در محلول است. دقت داشته باشید که هنوز رسوب نقره کلرید تشکیل نشده (رسوب نقره کلرید تازه در آستانه تشکیل است) و یون نقره ای برای آن مصرف نشده است. بر این اساس مقدار یون نقره اضافه شده به هر لیتر محلول را می توان به صورت زیر حساب کرد:

$$n_{Ag^+} = \frac{99.9999}{100} \times 0.1 + 10^{-7} \Rightarrow n_{Ag^+} \approx 0.1 \text{ mol}$$

(ج) با توجه به قسمت (ب) می توان 99.9999% یون یدید اولیه را رسوب داد، بدون آنکه رسوب نقره کلرید تشکیل شده باشد. بنابراین رسوب دهی جزء به جزء یون یدید در حضور یون کلرید برای محلول فوق نه تنها با معیار 99.9٪ بلکه حتی با معیار بهتر و دقیقتر 99.9999% هم امکان پذیر است.

مثال: در چه محدوده ای از $pI = -\log([I^-])$ در محلول $Hg^{2+} 0.001 M$ و $Pb^{2+} 0.1 M$ بیش از 99.99% یون جیوه (II) به صورت HgI_2 رسوب خواهد کرد، در حالیکه چیزی از یون سرب (II) رسوب نخواهد کرد؟

$$pK_{spHgI_2} = 28.4, pK_{spPbI_2} = 8.1$$

حل:

در صورتیکه بیش از 99.99% یون جیوه (II) به صورت HgI_2 رسوب کند، غلظت یون جیوه (II) در نامساوی زیر صدق خواهد کرد:

$$[Hg^{2+}] < \frac{100 - 99.99}{100} \times 0.001 \Rightarrow [Hg^{2+}] < 10^{-7} M$$

در اینصورت با توجه به برقراری رابطه ثابت حاصلضرب انحلال پذیری رسوب HgI_2 بعلمت حضور رسوب در تماس با محلول، غلظت یون یدید در نامساوی زیر صدق خواهد کرد:

$$[Hg^{2+}][I^-]^2 = K_{spHgI_2} \Rightarrow [I^-] > \sqrt{\frac{K_{spHgI_2}}{[Hg^{2+}]_{max}}} = \sqrt{\frac{10^{-28.4}}{10^{-7}}} \Rightarrow [I^-] > 10^{-10.7} M$$

نامساوی بالا برای غلظت یون یدید، محدوده زیر را برای pI نتیجه خواهد داد:

$$[I^-] > 10^{-10.7} \Rightarrow pI < 10.7$$

برای آنکه چیزی از یون سرب (II) رسوب نکنند، بایستی جایگذاری غلظت یونها در رابطه ثابت حاصلضرب انحلال پذیری رسوب PbI_2 بایستی عدد کوچکتري از ثابت حاصلضرب انحلال پذیری نتیجه بدهد. از این مطلب به صورت زیر یک محدوده برای غلظت یون یدید و pI نتیجه می شود:

$$[Pb^{2+}][I^-]^2 < K_{spPbI_2} \Rightarrow 0.1 \times [I^-]^2 < 10^{-8.1} \Rightarrow [I^-] < 10^{-3.55} M \Rightarrow pI > 3.55$$

اشتراک دو محدوده pI بدست آمده پاسخ مسئله خواهد بود:

$$3.55 < pI < 10.7$$

مثال: محلولی محتوی $Fe^{2+} 0.1M$ و $Mn^{2+} 0.1M$ است و از گاز H_2S اشباع شده است بطوریکه غلظت H_2S در محلول ثابت و برابر $0.1M$ است. pH محلول را در چه بازه‌ای می‌توان تنظیم کرد بطوریکه رسوب‌دهی جزء به جزء Fe^{2+} در حضور Mn^{2+} با معیار 99٪ امکان‌پذیر باشد؟

$$pK_{spFeS} = 17.3, pK_{spMnS} = 14.3, pK_{aH_2S} = 7, 14$$

حل:

از آنجائیکه ثابت حاصلضرب انحلال پذیری رسوب FeS از رسوب MnS کمتر است، ممکن است بتوان با تنظیم غلظت یون سولفید بیشتر Fe^{2+} را رسوب داد، بدون آنکه Mn^{2+} رسوب کند. با توجه به ثابت بودن غلظت H_2S در محلول و روابط زیر می‌توان برای تنظیم غلظت یون سولفید از تنظیم غلظت H^+ و pH محلول استفاده کرد:

$$\frac{[H^+]^2[S^{2-}]}{[H_2S]} = K_{a_1}K_{a_2} \Rightarrow \frac{[H^+]^2[S^{2-}]}{0.1} = 10^{-7} \times 10^{-14} \Rightarrow [H^+]^2[S^{2-}] = 10^{-22}$$

محدوده pH ای که در آن 99٪ یون Fe^{2+} یا بیشتر رسوب می‌کند، می‌تواند بصورت زیر حساب شود:

$$[Fe^{2+}] = 0.01 \times 10^{-1} = 10^{-3} M \Rightarrow [S^{2-}] = \frac{K_{spFeS}}{[Fe^{2+}]} = \frac{10^{-17.3}}{10^{-3}} = 10^{-14.3} M$$

$$[H^+]^2 = \frac{10^{-22}}{10^{-14.3}} = 10^{-7.7} \Rightarrow [H^+] = 10^{-3.85} M \Rightarrow pH = 3.85$$

$$so\ if:\ pH \geq 3.85 \Rightarrow [H^+] \leq 10^{-3.85} M \Rightarrow [S^{2-}] \geq 10^{-14.3} M \Rightarrow [Fe^{2+}] \leq 10^{-3} M$$

محدوده pH ای که در آن یون Mn^{2+} رسوب نخواهد کرد، می‌تواند بصورت زیر حساب شود:

$$[Mn^{2+}] = 0.1M \Rightarrow [S^{2-}] = \frac{K_{spMnS}}{[Mn^{2+}]} = \frac{10^{-14.3}}{0.1} = 10^{-13.3} M$$

$$[H^+]^2 = \frac{10^{-22}}{10^{-13.3}} = 10^{-8.7} \Rightarrow [H^+] = 10^{-4.35} M \Rightarrow pH = 4.35$$

$$so\ if:\ pH \leq 4.35 \Rightarrow [H^+] \geq 10^{-4.35} M \Rightarrow [S^{2-}] \leq 10^{-13.3} M \Rightarrow$$

$$0.1 \times [S^{2-}] \leq K_{spMnS} \Rightarrow MnS(s)\ will\ not\ form!$$

محدوده pH ای که پاسخ مسئله خواهد بود از اشتراک دو محدوده pH قبلی بصورت زیر بدست می‌آید:

$$3.85 \leq pH \leq 4.35$$

تمارین به همراه حل

سوالات

1- انحلال پذیری مولی رسوب Hg_2I_2 را در آب خالص بدست آورید. $pK_{spHg_2I_2} = 28.3$ 2- غلظت Ag^+ و pAg را برای محلول $NaSCN 10^{-4}M$ در تعادل با رسوب $AgSCN$ تعیین نمائید.

$$pK_{spAgSCN} = 12$$

3- $50 ml$ محلول $NaCl 0.05M$ را با $25ml$ محلول $AgNO_3 0.2M$ مخلوط می کنیم. غلظت تعادلی یونهای نقره و کلرید در محلول نهایی را بدست آورید. ($pK_{spAgCl} = 10$)4- برای محلول در حال تعادل با رسوب های HgI_2 و Bil_3 انحلال پذیری مولی هر یک از رسوب ها را بدست آورید.

$$pK_{spHgI_2} = 28.4, pK_{spBil_3} = 18.1$$

5- انحلال پذیری مولی (S) رسوب برمید جیوه (I) (Hg_2Br_2) را در محلولی که حاوی $0.1 M NaNO_3$ است، حساب کنید.

$$K_{spHg_2Br_2} = 1.3 \times 10^{-22}, -\log fi = \frac{0.51 Zi^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

6- انحلال پذیری مولی رسوب $Mg(OH)_2$ در محلول تامپونه با $pH=11$ چقدر است؟

$$K_{spMg(OH)_2} = 8.9 \times 10^{-12}$$

7- غلظت Sr^{+2} برحسب ppm در محلول در حال تعادل با رسوب $SrSO_4$ برابر است با؟

$$pK_{spSrSO_4} = 6.55, pK_{aHSO_4^-} = 1.92, Sr = 87.6$$

8- برای آنکه $3.21 mg$ رسوب $Fe(OH)_3$ را در 500 میلی لیتر محلول بطور کامل حل کنیم، حداکثر مقدار pH نهایی محلول چقدر بایستی باشد؟

$$K_{spFe(OH)_3} = 6 \times 10^{-38}, Fe = 56, O = 16, H = 1$$

9- محلولی در $pH = 9$ بافری شده است و با رسوب های $Mg(OH)_2$ و $Fe(OH)_3$ در حال تعادل است. نسبت غلظت Mg^{2+} به Fe^{3+} در این محلول چقدر است؟

$$K_{spFe(OH)_3} = 6 \times 10^{-38}, K_{spMg(OH)_2} = 8.9 \times 10^{-12}$$

10- آیا انحلال پذیری مولی (S) رسوب CuS با $K_{sp} = 4 \times 10^{-36}$ با تغییر pH تغییر می کند؟ آیا سرعتتغییرات انحلال پذیری مولی رسوب یاد شده با تغییر pH در pH های مختلف یکسان است؟ در صورت منفی بودن پاسخ انتظار دارید در کدام بازه pH ، انحلال پذیری مولی (S) رسوب برحسب pH با سرعت بیشتری تغییر می کند؟ $pK_{aH_2S} = 7, 14$ 11- انحلال پذیری مولی (S) رسوب کربنات کبالت (II) را در محلولی که $\alpha_{CO_3^{2-}} = 10^{-3}$ و $\alpha_{CO_3^{2+}} = 0.1$ است، با فرض ثابت بودن ضرایب α را بدست آورید. $K_{spCoCO_3} = 8 \times 10^{-13}$ 12- انحلال پذیری مولی $Cu(OH)_2$ در آب خالص را بدست آورید. $K_{spCu(OH)_2} = 1.6 \times 10^{-19}$ 13- انحلال پذیری مولی (S) رسوب Ag_3PO_4 را در آب خالص محاسبه کنید.

$$K_{spAg_3PO_4} = 1.8 \times 10^{-18}, pK_{aH_3PO_4} = 2.1, 7.2, 12$$

14- غلظت جیوه بر حسب ppm در محلول در حال تعادل با رسوب $Hg_2(CN)_2$ برابر است با؟

$$pK_{spHg_2(CN)_2} = 39.9, pK_{aHCN} = 9.2, Hg = 200.6$$

15- انحلال پذیری مولی (S) رسوب HgS در محلول در حال تعادل با رسوب های HgS و $Mg_3(PO_4)_2$ برابر است با؟

$$pK_{spHgS} = 50, pK_{spMg_3(PO_4)_2} = 12.6, pK_{aH_2S} = 7, 14, pK_{aH_3PO_4} = 2.1, 7.2, 12$$

16- انحلال پذیری مولی (S) رسوب CuS در محلول NH_3 $1M$ و $NH_4^+Cl^-$ $1M$ چقدر است؟

$$K_{spCuS} = 4 \times 10^{-36}, K_f_{Cu(NH_3)_4^{2+}} = 10^{+12}, K_{aNH_4^+} = 10^{-9.2}, K_{aH_2S} = 10^{-7}, 10^{-14}$$

17- حداقل چند مول NH_3 بایستی به 500 میلی لیتر محلول با pH تثبیت شده در $pH = 8.9$ اضافه نمایم تا محلول بتواند 5×10^{-4} مول رسوب $AgSCN$ را بطور کامل در خود حل کند؟

$$pK_{spAgSCN} = 12, pK_{aNH_4^+} = 9.2, pK_{d_{Ag(NH_3)_2^+/Ag^+}} = 7.2$$

18- انحلال پذیری مولی (S) رسوب $Al(OH)_3$ را بر حسب غلظت OH^- محلول بدست آورید. فرض کنید غلظت

OH^- معلومست و توسط آزمایشگر تنظیم می شود. همچنین مقدار مینیمم انحلال پذیری مولی و غلظت OH^- متناظر را محاسبه کنید.

$$K_{d_{Al(OH)_4^-/Al^{3+}}} = 1.2 \times 10^{-34}, K_{spAl(OH)_3} = 5 \times 10^{-33}$$

19- PAG و غلظت Ag^+ را در محدوده خطای 0.1% برای محلول در حال تعادل با رسوب $AgNO_2$ بدست آورید.

$$pK_{spAgNO_2} = 3.92, pK_{aHNO_2} = 3.35, -\log f_i = \frac{0.51 Zi^2\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

20- انحلال پذیری مولی (S) رسوب $MgNH_4PO_4$ را در آب خالص به همراه pH نهایی محلول بدست آورید.

$$pK_{spMgNH_4PO_4} = 12.7, pK_{aNH_4^+} = 9.2, pK_{aH_3PO_4} = 2.1, 7.2, 12$$

جوابها

1- حل:

$$[Hg_2^{2+}][I^-]^2 = K_{sp} \Rightarrow S \times (2S)^2 = 10^{-28.2} \Rightarrow S = 2.32 \times 10^{-10} M$$

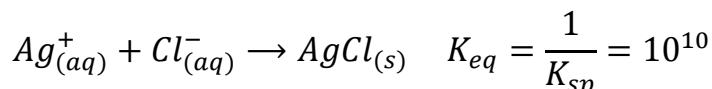
2- حل:

$$[SCN^-] = 10^{-4} + [Ag^+] \Rightarrow [SCN^-] \approx 10^{-4} M$$

$$[Ag^+][SCN^-] = K_{sp} \Rightarrow [Ag^+] \times 10^{-4} = 10^{-12} \Rightarrow [Ag^+] = 10^{-8} M \Rightarrow pAg = 8$$

3- حل:

موقع اختلاط محلولها واکنش کمی تشکیل رسوب $AgCl$ را به صورت زیر خواهیم داشت:



یون کلرید واکنگر محدود کننده و یون نقره واکنشگر اضافی است. غلظت یون نقره اضافی در محلول نهایی به صورت زیر می تواند محاسبه شود:

$$[Ag^+] = \frac{C_{Ag^+}V_{Ag^+} - C_{Cl^-}V_{Cl^-}}{V_{Ag^+} + V_{Cl^-}} = \frac{0.2 \times 25 - 0.05 \times 50}{25 + 50} = 3.33 \times 10^{-2} M$$

مقدار ناچیزی از رسوب حل شده مثلا x مول بازای هر لیتر محلول عکس واکنش کمی تشکیل رسوب را انجام خواهد داد و در محلول حل خواهد شد. در اینصورت برای غلظت تعادلی یونهای نقره و کلرید در محلول می توان روابط زیر را نوشت:

$$[Ag^+] = 3.33 \times 10^{-2} + x, [Cl^-] = x$$

از تغییر غلظت یون نقره بخاطر حل شدن رسوب صرف نظر می کنیم و غلظت ها را بصورت زیر بدست می آوریم:

$$[Ag^+] \approx 3.33 \times 10^{-2} \Rightarrow [Cl^-] = \frac{K_{sp}}{[Ag^+]} = \frac{10^{-10}}{3.33 \times 10^{-2}} \Rightarrow [Cl^-] = 3 \times 10^{-9} M$$

4- حل:

در صورتیکه انحلال پذیری مولی رسوب Bil_3 را S_1 و انحلال پذیری مولی رسوب Hgl_2 را S_2 فرض کنیم، غلظت یونهای حاصل از رسوب ها بر حسب S_1 و S_2 به صورت زیر خواهد بود:

$$[Bi^{3+}] = S_1, [Hg^{2+}] = S_2, [I^-] = 3S_1 + 2S_2$$

با توجه به مقادیر K_{sp} ها حدس می زنیم که رسوب Bil_3 بسیار بیشتر از رسوب Hgl_2 حل می شود و از $2S_2$ در مقابل $3S_1$ صرف نظر می کنیم، در اینصورت خواهیم داشت:

$$[I^-] \approx 3S_1 \Rightarrow S_1 \times (3S_1)^3 = K_{sp_{Bil_3}} = 10^{-18.1} \Rightarrow S_1 = 1.31 \times 10^{-5} M,$$

$$S_2 = [Hg^{2+}] = \frac{K_{sp_{Hgl_2}}}{[I^-]^2} \Rightarrow S_2 = [Hg^{2+}] = \frac{10^{-28.4}}{(3 \times 1.31 \times 10^{-5})^2} = 2.6 \times 10^{-20} M$$

با توجه به مقادیر S_1 و S_2 بدست آمده تقریب اعمال شده بر قرار است.

5- حل:

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2 = \frac{1}{2} (0.1 \times 1^2 + 0.1 \times 1^2) = 0.1$$

$$-\log f_{Br^-} = \frac{0.51Z_i^2\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} = \frac{0.51\sqrt{0.1}}{1 + \sqrt{0.1}} = 0.1225 \Rightarrow f_{Br^-} = 0.754$$

$$-\log f_{Hg_2^{2+}} = \frac{0.51Z_i^2\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} = \frac{0.51 \times 2^2 \times \sqrt{0.1}}{1 + \sqrt{0.1}} = 0.49 \Rightarrow f_{Hg_2^{2+}} = 0.324$$

$$K_{sp_{Hg_2Br_2}} = a_{Hg_2^{2+}} \times a_{Br^-} = f_{Hg_2^{2+}} \times f_{Br^-}^2 \times [Hg_2^{2+}] \times [Br^-]^2 \Rightarrow$$

$$K_c = [Hg_2^{2+}] \times [Br^-]^2 = \frac{1.3 \times 10^{-22}}{0.324 \times 0.754^2} = 7.1 \times 10^{-22}$$

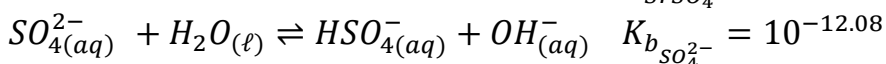
$$S = [Hg_2^{2+}] = \frac{[Br^-]}{2} = \sqrt[3]{\frac{K_c}{4}} = \sqrt[3]{\frac{7.1 \times 10^{-22}}{4}} = 5.62 \times 10^{-8} M$$

-6 حل:

$$pH = 11 \Rightarrow [OH^-] = 10^{-3} \Rightarrow S = [Mg^{2+}] = \frac{K_{sp}}{[OH^-]^2} \Rightarrow S = [Mg^{2+}] = 8.9 \times 10^{-6} M$$

-7 حل:

واکنشهای مربوط به حل شدن رسوب بصورت زیر هستند:



$$S = [Sr^{2+}] = [SO_4^{2-}] + [HSO_4^{-}]$$

$$\alpha_{SO_4^{2-}} = \frac{[SO_4^{2-}]}{[SO_4^{2-}] + [HSO_4^{-}]} = \frac{K_{a_{HSO_4^{-}}}}{K_{a_{HSO_4^{-}}} + [H^+]}, [SO_4^{2-}] = \alpha_{SO_4^{2-}} \times S$$

$$K_{sp_{SrSO_4}} = [Sr^{2+}][SO_4^{2-}] = S \times \alpha_{SO_4^{2-}} \times S \Rightarrow S = \sqrt{\frac{K_{sp_{SrSO_4}}}{\alpha_{SO_4^{2-}}}}$$

pH محلول 7 (در صورتیکه بتوان از تأثیر هیدرولیز بازی SO_4^{2-} بر روی pH محلول صرف نظر کرد) یا بزرگتر از 7 (در صورتیکه هیدرولیز بازی SO_4^{2-} در تعیین pH محلول مهم باشد) خواهد بود. در هر دو صورت، از آنجائیکه $pH \gg pK_{a_{SO_4^{2-}}}$ ، گونه حاکم خواهد بود و خواهیم داشت:

$$\alpha_{SO_4^{2-}} \approx 1$$

پس:

$$S = \sqrt{\frac{K_{sp}}{\alpha}} = \sqrt{\frac{10^{-6.55}}{1}} \Rightarrow S = 5.3 \times 10^{-4} M$$

$$ppm \text{ بر حسب } Sr^{2+} \text{ غلظت} = 5.3 \times 10^{-4} \times 87.6 \times 1000 = 46.5 ppm$$

-8 حل:

در صورتیکه 3.21 mg رسوب $Fe(OH)_3$ در 500 ml محلول حل شود، غلظت Fe^{3+} برابر خواهد بود با:

$$[Fe^{3+}] = 3.21 \text{ mg } Fe(OH)_3 \times \frac{1 \text{ mmol } Fe(OH)_3}{107 \text{ mg } Fe(OH)_3} \times \frac{10^{-3} \text{ mol } Fe^{3+}}{1 \text{ mmol } Fe(OH)_3} \times \frac{1000 \text{ ml محلول}}{500 \text{ ml محلول}} \Rightarrow$$

$$[Fe^{3+}] = 6 \times 10^{-5} \text{ M}$$

بنابراین:

$$S \geq 6 \times 10^{-5} \text{ M}, \quad [Fe^{3+}][OH^-]^3 \leq K_{spFe(OH)_3}$$

$$\Rightarrow [OH^-]^3 \leq \frac{K_{sp}}{\min(S)} \Rightarrow [OH^-] \leq \sqrt[3]{\frac{6 \times 10^{-38}}{6 \times 10^{-5}}} = 10^{-11} \text{ M} \Rightarrow pOH \geq 11 \Rightarrow pH \leq 3$$

9- حل:

$$pH = 9 \Rightarrow [OH^-] = 10^{-5} \text{ M}$$

$$[Fe^{3+}][OH^-]^3 = K_{spFe(OH)_3} \Rightarrow [Fe^{3+}] = \frac{6 \times 10^{-38}}{(10^{-5})^3} \Rightarrow [Fe^{3+}] = 6 \times 10^{-23} \text{ M}$$

$$[Mg^{2+}][OH^-]^2 = K_{spMg(OH)_2} \Rightarrow [Mg^{2+}] = \frac{8.9 \times 10^{-12}}{(10^{-5})^2} \Rightarrow [Mg^{2+}] = 8.9 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$\Rightarrow \frac{[Mg^{2+}]}{[Fe^{3+}]} = \frac{8.9 \times 10^{-2} \text{ M}}{6 \times 10^{-23} \text{ M}} = 1.5 \times 10^{-21}$$

10- حل:

از آنجائیکه یون سولفید حاصل از رسوب در واکنشهای اسید- باز شرکت می کند، با تغییر pH محلول انحلال پذیری مولی رسوب تغییر می کند. روابط زیر را می توان در نظر گرفت:

$$S = [Cu^{2+}] = [H_2S] + [HS^-] + [S^{2-}]$$

$$\alpha_{S^{2-}} = \frac{[S^{2-}]}{[H_2S] + [HS^-] + [S^{2-}]} = \frac{K_{a1}K_{a2}}{[H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2}}$$

$$[Cu^{2+}] \times [S^{2-}] = K_{sp} \Rightarrow S \times \alpha_{S^{2-}} \times S = K_{sp} \Rightarrow S = \sqrt{\frac{K_{sp}}{\alpha_{S^{2-}}}}$$

$$\Rightarrow S = \sqrt{\frac{K_{sp} \times ([H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2})}{K_{a1}K_{a2}}}$$

با توجه به بحث جز مولی و دیاگرام برتری گونه ها در مبحث تعادلات اسید- باز می توانیم به صورت زیر عمل کنیم:

$$\text{for } pH \ll pK_{a1}: [H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2} \approx [H^+]^2 \Rightarrow S = \sqrt{\frac{K_{sp} \times [H^+]^2}{K_{a1}K_{a2}}}$$

$$\text{for } pK_{a1} \ll pH \ll pK_{a2}: [H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2} \approx K_{a1}[H^+] \Rightarrow$$

$$S = \sqrt{\frac{K_{sp} \times K_{a1}[H^+]}{K_{a1}K_{a2}}}$$

$$\text{for } pK_{a_2} \ll pH: [H^+]^2 + K_{a_1}[H^+] + K_{a_1}K_{a_2} \approx K_{a_1}K_{a_2} \Rightarrow S = \sqrt{\frac{K_{sp} \times K_{a_1}K_{a_2}}{K_{a_1}K_{a_2}}}$$

با توجه به روابط بالا، سرعت تغییرات انحلال پذیری مولی رسوب یاد شده با تغییر pH در pH های مختلف یکسان نیست و از آنجائیکه در محدوده $pH \ll pK_{a_1}$ در رابطه S بر حسب $[H^+]$ ، $[H^+]$ توان بزرگتری دارد، نتیجه می گیریم سرعت تغییرات انحلال پذیری مولی رسوب یاد شده با تغییر pH در محدوده $pH \ll pK_{a_1}$ بیشتر است.

-11 حل:

$$[CO^{2+}][CO_3^{2-}] = K_{sp} \Rightarrow \alpha_{CO^{2+}} \times S \times \alpha_{CO_3^{2-}} \times S = K_{sp} \Rightarrow$$

$$S = \sqrt{\frac{8 \times 10^{-13}}{0.1 \times 10^{-3}}} = 8.9 \times 10^{-5} M$$

-12 حل:

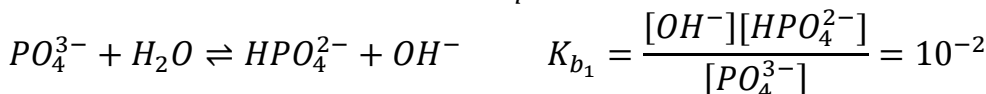
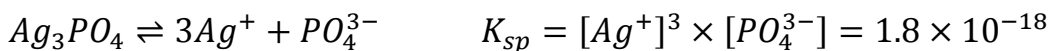
$$[OH^-] = 2[Cu^{2+}] + [H^+] \Rightarrow [OH^-] = 2 \frac{K_{sp}}{[OH^-]^2} + \frac{K_W}{[OH^-]}$$

$$\Rightarrow [OH^-]^3 - K_W[OH^-] - 2K_{sp} = 0$$

$$\Rightarrow [OH^-] = 6.9 \times 10^{-7} \Rightarrow S = [Cu^{2+}] = \frac{K_{sp}}{[OH^-]^2} \Rightarrow S = 3.36 \times 10^{-7} M$$

-13 حل:

واکنشهای اصلی در تعیین انحلال پذیری مولی رسوب و pH محلول به همراه روابط ثابت تعادل به صورت زیر خواهند بود:



برای تعیین انحلال پذیری مولی رسوب بصورت زیر عمل می کنیم:

$$[HPO_4^{2-}] = [OH^-] \Rightarrow K_{b_1} = \frac{[OH^-][HPO_4^{2-}]}{[PO_4^{3-}]} = \frac{[HPO_4^{2-}]^2}{[PO_4^{3-}]} \Rightarrow [HPO_4^{2-}] = \sqrt{K_{b_1}[PO_4^{3-}]}$$

$$S = \frac{1}{3}[Ag^+] = ([PO_4^{3-}] + [HPO_4^{2-}] + [H_2PO_4^-] + [H_3PO_4])$$

$$S = \frac{1}{3}[Ag^+] \approx ([PO_4^{3-}] + [HPO_4^{2-}]) \Rightarrow [Ag^+] \approx 3([PO_4^{3-}] + [HPO_4^{2-}])$$

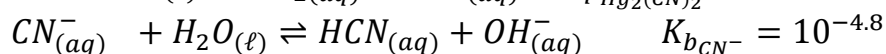
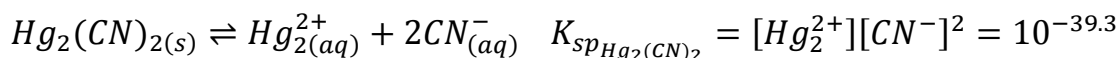
$$\Rightarrow [Ag^+] = 3 \left([PO_4^{3-}] + \sqrt{K_{b_1}[PO_4^{3-}]} \right) \Rightarrow [Ag^+] = 3 \left(\frac{K_{sp}}{[Ag^+]^3} + \sqrt{K_{b_1} \frac{K_{sp}}{[Ag^+]^3}} \right) \Rightarrow$$

$$[Ag^+]^4 = 3 \left(K_{sp} + \sqrt{K_{b_1}K_{sp}[Ag^+]^3} \right) \Rightarrow [Ag^+] = \sqrt[4]{3 \left(K_{sp} + \sqrt{K_{b_1}K_{sp}[Ag^+]^3} \right)}$$

که می توان رابطه آخر را بروش تقریب های متوالی حل کرد و به نتایج زیر رسید:

$$[Ag^+] = 1.8 \times 10^{-4} M, S = \frac{1}{3}[Ag^+] = 6 \times 10^{-5} M$$

-14 حل:



$$S = [Hg_2^{2+}] = \frac{[CN^-] + [HCN]}{2}, \alpha_{CN^-} = \frac{[CN^-]}{[CN^-] + [HCN]} = \frac{K_{aHCN}}{K_{aHCN} + [H^+]}, [CN^-] = \alpha_{CN^-} \times 2S$$

با توجه به مقدار خیلی کوچک K_{sp} بایستی حدس بزیم که سیانید ناچیزی بر اثر حل شدن رسوب وارد محلول می شود و احتمالاً می توان از OH^- ناشی از هیدرولیز بازی یون CN^- در مقابل OH^- ناشی از آب صرف نظر نمود و pH محلول را همان pH آب خنثی برابر 7 در نظر گرفت. در اینصورت داریم:

$$pH = 7 \Rightarrow \alpha_{CN^-} = \frac{K_{aHCN}}{K_{aHCN} + [H^+]} = \frac{10^{-9.2}}{10^{-9.2} + 10^{-7}} \Rightarrow \alpha_{CN^-} \approx 10^{-2.2}$$

$$[Hg_2^{2+}][CN^-]^2 = K_{spHg_2(CN)_2} \Rightarrow S \times (\alpha_{CN^-} \times 2S)^2 = K_{sp} \Rightarrow S = \sqrt[3]{\frac{10^{-39.3}}{4 \times 10^{-4.4}}} \Rightarrow$$

$$S = 1.467 \times 10^{-12} M$$

$$ppm \text{ برحسب } Hg_2^{2+} \text{ غلظت} = 1.467 \times 10^{-12} \times 2 \times 200.6 \times 1000 = 5.88 \times 10^{-7} ppm$$

برای چک کردن تقریب اعمال شده به صورت زیر عمل می کنیم:

$$CN^- \text{ ناشی از هیدرولیز بازی } OH^- = [HCN] \leq 2S \ll OH^- = 10^{-7} M$$

بنابراین صرف نظر کردن از OH^- ناشی از CN^- در مقابله OH^- آب درست بوده است.

-15 حل:

$$HgS \text{ انحلال پذیری رسوب } S = [Hg^{2+}] = [S^{2-}] + [HS^-] + [H_2S]$$

$$\alpha_{S^{2-}} = \frac{[S^{2-}]}{[S^{2-}] + [HS^-] + [H_2S]} = \frac{K_{a1}K_{a2}}{K_{a1}K_{a2} + K_{a1}[H^+] + [H^+]^2}, [S^{2-}] = \alpha_{S^{2-}} \times S$$

$$K_{spHgS} = [Hg^{2+}][S^{2-}] = S \times \alpha_{S^{2-}} \times S \Rightarrow S = \sqrt{\frac{K_{spAgS}}{\alpha_{S^{2-}}}}$$

با توجه به روابط بالا، برای محاسبه S رسوب HgS بایستی pH محلول و $\alpha_{S^{2-}}$ را داشته باشیم. برای محاسبه pH محلول از اثر هیدرولیز بازی S^{2-} بر روی pH محلول به علت کوچک بودن K_{sp} رسوب HgS و در نتیجه ناچیز بودن S^{2-} وارد شده به محلول صرف نظر می کنیم. با توجه به اینکه رسوب $Mg_3(PO_4)_2$ چندان کوچک نیست ($K_{sp} = 10^{-12.6}$) و یون فسفات خوب هیدرولیز بازی انجام می دهد ($K_{bPO_4^{3-}} = 10^{-2}$)، حدس می زنیم که احتمالاً می توان از OH^- ناشی از آب در مقابل OH^- ناشی از هیدرولیز بازی فسفات صرف نظر کرد و می توان نوشت:

$$[OH^-] = [H^+] + [HPO_4^{2-}] + 2[H_2PO_4^-] + 3[H_3PO_4]$$

از هیدرولیز بازی دوم و سوم یون فسفات نیز در مقابل هیدرولیز بازی اول صرف نظر می کنیم و می نویسیم:

$$[OH^-] \approx [HPO_4^{2-}] \Rightarrow [OH^-] \approx [HPO_4^{2-}] = \sqrt{K_{bPO_4^{3-}} \times [PO_4^{3-}]}$$

برای حل شدن رسوب $Mg_3(PO_4)_2$ داریم:

$$\frac{[Mg^{2+}]}{3} = \frac{[PO_4^{3-}] + [HPO_4^{2-}] + [H_2PO_4^-] + [H_3PO_4]}{2} \Rightarrow \frac{[Mg^{2+}]}{3} = \frac{[PO_4^{3-}] + \sqrt{10^{-2}[PO_4^{3-}]}}{2}$$

$$\Rightarrow \frac{[Mg^{2+}]}{3} = \frac{\sqrt{\frac{K_{sp}}{[Mg^{2+}]^3}} + \sqrt{10^{-2} \times \sqrt{\frac{K_{sp}}{[Mg^{2+}]^3}}}}{2} \Rightarrow [Mg^{2+}] =$$

$$\sqrt[3]{\frac{3}{2} \left(\sqrt{K_{sp}[Mg^{2+}]} + \sqrt{10^{-2} \sqrt{K_{sp}[Mg^{2+}]^5}} \right)} \Rightarrow$$

$$[Mg^{2+}] = 6.3 \times 10^{-3} M \Rightarrow [PO_4^{3-}] = \sqrt{\frac{K_{sp}}{[Mg^{2+}]^3}} = 10^{-3} M \Rightarrow$$

$$[OH^-] = [HPO_4^{2-}] = \sqrt{K_{b1}[PO_4^{3-}]} = 10^{-2.5}$$

$$[H_2PO_4^-] = K_{b2} \times \frac{[HPO_4^{2-}]}{[OH^-]} \Rightarrow [H_2PO_4^-] = 10^{-6.8} M,$$

$$[H_3PO_4] = K_{b3} \times \frac{[H_2PO_4^-]}{[OH^-]} = 6.31 \times 10^{-17} M$$

با توجه به مقادیر غلظت های PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$ و H_3PO_4 ، صرف کردن از هیدرولیز بازی دوم و سوم یون فسفات صحیح بوده است. با توجه به مقدار غلظت OH^- ، صرف نظر کردن از OH^- ناشی از خود یونش آب در مقابل OH^- ناشی از هیدرولیز بازی اول یون فسفات صحیح بوده است.

پس:

$$[OH^-] = 10^{-2.5} M \Rightarrow [H^+] = 10^{-11.5} M \Rightarrow \alpha_{S^{2-}} = \frac{10^{-7} \times 10^{-14}}{10^{-7} \times 10^{-14} + 10^{-7} \times 10^{-11.5} + (10^{-11.5})^2}$$

$$\Rightarrow \alpha_{S^{2-}} = 10^{-2.5} \Rightarrow S_{Hgs} = \sqrt{\frac{K_{spHgs}}{\alpha_{S^{2-}}}} = \sqrt{\frac{10^{-50}}{10^{-2.5}}} \Rightarrow S_{Hgs} = 1.78 \times 10^{-4} M$$

برای چک کردن برقراری تقریب مربوط به صرف نظر از تأثیر S^{2-} بر pH محلول به صورت زیر عمل می کنیم:

$$S^{2-} \text{ ناشی از } OH^- = [HS^-] + 2[H_2S] < 2S_{Hgs} \ll OH^- = 10^{-2.5} M$$

16- حل:

هم اثر pH و هم اثر تشکیل کمپلکس داریم.

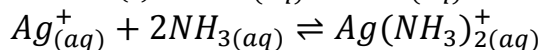
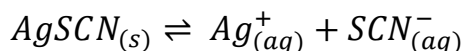
$$pH = pK_a + \log\left(\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}\right) \Rightarrow pH = 9.2 + \log\left(\frac{1}{1}\right) \Rightarrow pH = 9.2$$

$$\alpha_{S^{2-}} = \frac{K_{a1}K_{a2}}{K_{a1}K_{a2} + K_{a1}[H^+] + [H^+]^2} = 1.57 \times 10^{-5}$$

$$\alpha_{Cd^{2+}} = \frac{1}{[Cu^{2+}] + [Cu(NH_3)_4^{2+}]} = \frac{1}{1 + K_f[NH_3]^4} = \frac{1}{1 + 10^{12} \times (1)^4} = 10^{-12}$$

$$[Cu^{2+}][S^{2-}] = K_{sp} \Rightarrow \alpha_{Cu^{2+}} \times S \times \alpha_{S^{2-}} \times S = 4 \times 10^{-36} \Rightarrow S = 5 \times 10^{-10} M$$

-17 حل:



$$[SCN^-] = [Ag^+] + [Ag(NH_3)_2^+] = 5 \times 10^{-4} mol \times \frac{1000}{500} = 10^{-3} M$$

با توجه به اینکه حداقل مقدار NH_3 مد نظر است:

$$[Ag^+][SCN^-] = K_{sp} AgSCN = 10^{-12} \Rightarrow [Ag^+] = \frac{10^{-12}}{[SCN^-]} = \frac{10^{-12}}{10^{-3}} \Rightarrow [Ag^+] = 10^{-9} M$$

$$[Ag(NH_3)_2^+] = 10^{-3} - [Ag^+] \approx 10^{-3} M$$

$$K_{d_{Ag(NH_3)_2^+}} = \frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^+]} \Rightarrow 10^{-7.2} = \frac{10^{-9} \times [NH_3]^2}{10^{-3}} \Rightarrow [NH_3] = 0.251 M$$

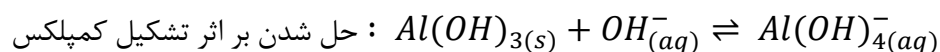
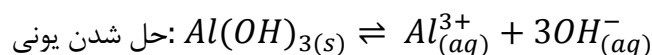
$$[NH_4^+] = \frac{[H^+]}{K_{a_{NH_4^+}}} = \frac{0.2512 \times 10^{-8.9}}{10^{-9.2}} \Rightarrow [NH_4^+] = 0.501 M$$

$$NH_3 \text{ مورد نیاز} = [NH_3] + [NH_4^+] + 2[Ag(NH_3)_2^+] \Rightarrow$$

$$NH_3 \text{ مورد نیاز} = 0.251 + 0.501 + 2 \times 10^{-3} = 0.754 M$$

$$NH_3 \text{ مورد نیاز} = 0.754 \times \frac{500}{1000} = 0.377 mol \approx 0.38 mol$$

-18 حل:



$$S = [Al^{3+}] + [Al(OH)_4^-] = \frac{K_{sp}}{[OH^-]^3} + K_{f_{Al(OH)_4^-}} \times [Al^{3+}] \times [OH^-]^4$$

$$\Rightarrow S = \frac{K_{sp}}{[OH^-]^3} + K_f K_{sp} [OH^-] \Rightarrow S = \frac{5 \times 10^{-33}}{[OH^-]^3} + 41.67 [OH^-]$$

$$\frac{dS}{d[OH^-]} = \frac{-3 \times 5 \times 10^{-33}}{[OH^-]^4} + 41.67 = 0 \Rightarrow [OH^-] = 4.356 \times 10^{-9} M$$

با توجه به اینکه برای $[OH^-] < 4.356 \times 10^{-9}$ ، $\frac{dS}{d[OH^-]} < 0$ است و برای $[OH^-] > 4.356 \times 10^{-9}$ است، نتیجه می گیریم که در $[OH^-] = 4.356 \times 10^{-9} M$ مینیمم انحلال پذیری

را داریم که برابر است با:

$$S_{min} = \min(S) = \frac{5 \times 10^{-33}}{(4.356 \times 10^{-9})^3} + 41.67 \times 4.356 \times 10^{-9} \Rightarrow S_{min} = 2.42 \times 10^{-7} M$$

-19 حل:

در مورد رسوب $AgNO_2$ اثر قدرت یونی و اثر pH را برای انحلال پذیری مولی رسوب داریم. با توجه به مقدار K_{sp} از اثر قدرت یونی در محدوده خطای مجاز 0.1% نمی توان صرف نظر کرد، در حالیکه از هیدرولیز بازی NO_2^- واثر آن بر روی انحلال پذیری رسوب به علت حاکم بودن NO_2^- در $pH \geq 7$ می توان صرف نظر نمود. بر این

اساس داریم:

$$S = [Ag^+] = [NO_2^-] + [HNO_2]$$

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2 = \frac{1}{2} ([Ag^+] \times 1^2 + [NO_2^-] \times 1^2 + [H^+] \times 1^2 + [OH^-] \times 1^2) = \frac{1}{2} (S + S) = S$$

$$-\log f_{Ag^+} = -\log f_{NO_2^-} = \frac{0.51 Z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} = \frac{0.5 \sqrt{S}}{1 + \sqrt{S}}$$

$$K_{sp_{AgNO_2}} = a_{Ag^+} \times a_{NO_2^-} = f_{Ag^+} \times f_{NO_2^-} \times [Ag^+] \times [NO_2^-] \Rightarrow S = \sqrt{\frac{K_{sp}}{f_{Ag^+} \times f_{NO_2^-}}}$$

با جایگذاری $f_{NO_2^-}$ و f_{Ag^+} بر حسب S می توان یک معادله بر حسب تنها مجهول S داشت که با حل آن توسط کامپیوتر یا ماشین حسابهای پیشرفته می توان مقدار S را پیدا نمود. همچنین می توان به صورت زیر عمل نمود:

قدم اول:

$$S = \sqrt{K_{sp}} = 0.011 \Rightarrow I = 0.011 \Rightarrow f_{Ag^+} = f_{NO_2^-} = 0.895 \Rightarrow S = \sqrt{\frac{K_{sp}}{f_{Ag^+} f_{NO_2^-}}} = 0.012256$$

قدم دوم:

$$S = 0.0123 M \Rightarrow I = 0.0123 \Rightarrow f_{Ag^+} = f_{NO_2^-} = 0.8895 \Rightarrow S = \sqrt{\frac{K_{sp}}{f_{Ag^+} f_{NO_2^-}}} = 0.0123263$$

در محدوده خطای مجاز 0.1% جواب S برابر $0.01233 M$ خواهد بود و pAg نیز برابر 1.91 خواهد بود.

-20 حل:

$$S = [Mg^{2+}] = [NH_3] + [NH_4^+] = [PO_4^{3-}] + [HPO_4^{2-}] + [H_2PO_4^-] + [H_3PO_4]$$

$$[NH_4^+] = \alpha_{NH_4^+} \times S, \alpha_{NH_4^+} = \frac{K_{a_{NH_4^+}}}{K_{a_{NH_4^+}} + [H^+]}$$

$$[PO_4^{3-}] = \alpha_{PO_4^{3-}} \times S, \alpha_{PO_4^{3-}} = \frac{K_{a_1} K_{a_2} K_{a_3}}{K_{a_1} K_{a_2} K_{a_3} + K_{a_1} K_{a_2} [H^+] + K_{a_1} [H^+]^2 + [H^+]^3}$$

$$K_{sp} = [Mg^{2+}][NH_4^+][PO_4^{3-}] = S \times \alpha_{NH_4^+} \times S \times \alpha_{PO_4^{3-}} \times S$$

$$\Rightarrow \alpha_{NH_4^+} \times \alpha_{PO_4^{3-}} \times S^3 = K_{sp} = 10^{-12.7} \quad \text{رابطه (I)}$$

$$[H^+] = [OH^-] - [HPO_4^{2-}] - 2[H_2PO_4^-] - 3[H_3PO_4] + [NH_3]$$

$$\Rightarrow [H^+] = \frac{K_w}{[H^+]} - \alpha_{HPO_4^{2-}} \times S - 2\alpha_{H_2PO_4^-} \times S - 3\alpha_{H_3PO_4} \times S + \alpha_{NH_3} \times S \quad \text{رابطه (II)}$$

در روابط (I) و (II)، $[H^+]$ و S مجهولات ما هستند، با حل این دو رابطه می توان $[H^+]$ و S را بدست آورد. از رابطه (II) می توان S را بر حسب $[H^+]$ و α ها (که خود بر حسب $[H^+]$ نوشته می شوند) بدست آورد و با جایگذاری در رابطه (I) یک معادله با تنها مجهول $[H^+]$ داشت که از حل آن $[H^+]$ و در نهایت S بدست می آید. بهتر است که با یافتن تقریب های مناسب، رابطه II را ساده تر نمود. با توجه به اینکه از حل شدن رسوب مقادیر برابر NH_4^+ و PO_4^{3-} تولید می شود و هیدرولیز بازی PO_4^{3-} ($K_b = 10^{-2}$) از تفکیک اسیدی NH_4^+ ($K_a = 10^{-9.2}$) کمی تر است، حدس می زنیم که محلول نهایی بازی است و چون K_{sp} رسوب و K_b یون فسفات مقادیر خیلی کوچکی ندارند، حدس می زنیم که خلصت بازی محلول نسبتاً قابل توجه باشد! بر این اساس می توان ادعا نمود که از $[H^+]$ و $3[H_3PO_4]$ در رابطه (II) می توان صرف نظر نمود و نوشت:

$$\frac{K_w}{[H^+]} = (\alpha_{HPO_4^{2-}} + 2\alpha_{H_2PO_4^-} - \alpha_{NH_3})S$$

با جایگذاری این رابطه در رابطه (I) داریم:

$$\alpha_{NH_4^+} \times \alpha_{PO_4^{3-}} \times \left(\frac{K_w}{[H^+](\alpha_{HPO_4^{2-}} + 2\alpha_{H_2PO_4^-} - \alpha_{NH_3})} \right)^3 = 10^{-12.7}$$

$$\Rightarrow [H^+] = \frac{\sqrt[3]{\alpha_{NH_4^+} \times \alpha_{PO_4^{3-}} \times 10^{-29.7}}}{(\alpha_{HPO_4^{2-}} + 2\alpha_{H_2PO_4^-} - \alpha_{NH_3})} \quad \text{رابطه (III)}$$

رابطه (III) را به روش تقریب های متوالی حل می کنیم. در صورتیکه حدس اولیه را 10^{-7} فرض کنیم، جوابی بدست نمی آوریم. چون محلول بازی است، حدس اولیه را 10^{-10} در نظر می گیریم. می بینیم که $[H^+]$ بین مقادیر نزدیک به 1.4×10^{-10} و 1×10^{-10} نوسان می کند. حدس اولیه را به 1.2×10^{-10} تغییر می دهیم و جواب را برابر 1.21×10^{-10} بدست می آوریم. برای مقدار غلظت گونه های مختلف داریم:

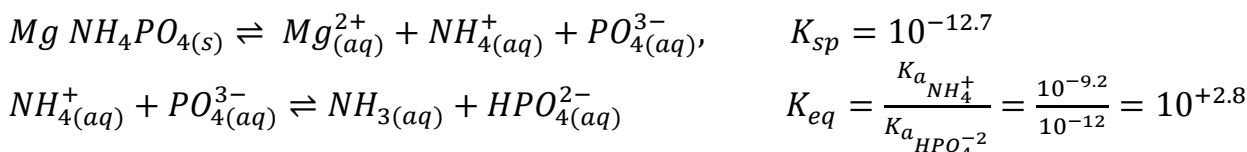
$$[H^+] = 1.21 \times 10^{-10} M, [OH^-] = 8.26 \times 10^{-5} M, \alpha_{NH_3} = 0.839, \alpha_{NH_4^+} = 0.161$$

$$\alpha_{PO_4^{3-}} = 0.00818, \alpha_{HPO_4^{2-}} = 0.9899, \alpha_{H_2PO_4^-} = 0.001898, \alpha_{H_3PO_4} = 2.9 \times 10^{-11}$$

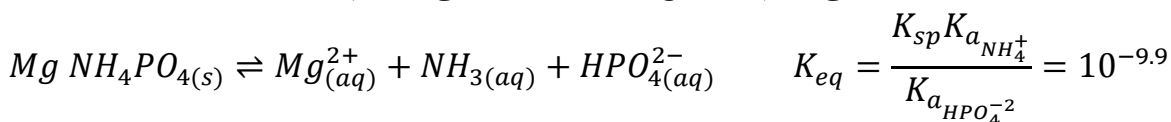
$$S = 5.332 \times 10^{-4} M$$

دقت داشته باشید که صرف نظر کردن از $[H^+]$ و $3[H_3PO_4]$ در رابطه (II) صحیح بوده است. همچنین امکان صرف نظر کردن از $2[H_2PO_4^-]$ نیز در رابطه (II) وجود داشت.

همچنین می توانستیم این مسئله را با یک زاویه دید دیگر نیز حل نمائیم! مهمترین واکنشهای موجود در محلول را در نظر می گیریم و براساس آنها غلظت گونه های مختلف را بدست می آوریم. واکنش حل شدن رسوب و واکنش تبادل پروتون یون فسفات با یون آمونیوم مهمترین واکنشها با توجه به شرایط مسئله هستند. می توانیم بنویسیم:



با توجه به کمی بودن واکنش تبادل پروتون NH_4^+ با PO_4^{3-} ، از غلظت های NH_4^+ و PO_4^{3-} در مقابل غلظت های NH_3 و HPO_4^{2-} صرف نظر می کنیم و با جمع کردن دو واکنش می نویسیم:



$$S \quad \quad \quad S \quad \quad \quad S \quad \quad \quad S$$

$$\Rightarrow K_{eq} = [Mg^{2+}(aq)][NH_3(aq)][HPO_4^{2-}(aq)] \Rightarrow S^3 = 10^{-9.9} \Rightarrow S = 5 \times 10^{-4}$$

$$\Rightarrow K_{eq} = \frac{K_{a_{NH_4^+}}}{K_{a_{HPO_4^{2-}}}} = 10^{2.8} = \frac{[NH_3][HPO_4^{2-}]}{[NH_4^+][PO_4^{3-}]} = \frac{(5 \times 10^{-4})^2}{\varepsilon^2} \Rightarrow \varepsilon = 2 \times 10^{-5} M$$

در محدوده خطای 5% صرف نظر کردن از $[NH_4^+]$ در مقابل $[NH_3]$ و $[PO_4^{3-}]$ در مقابل $[HPO_4^{2-}]$ صحیح بوده است. در نهایت بایستی غلظت H^+ و OH^- را بدست آوریم تا درستی صرف نظر کردن از واکنشهای تفکیک اسیدی NH_4^+ ، هیدرولیز بازی PO_4^{3-} و خود یونش آب را چک نمائیم. برای محاسبه pH به صورت زیر عمل می کنیم:

$$\Rightarrow S = \sqrt[3]{10^{-9.9} + 10^{-7.3} S + 10^{-5.35} S^2}$$

با حل معادله حاصله روش تقریب های متوالی و با شروع با حدس اولیه برابر $\sqrt[3]{Ksp}$ داریم:

$$S = 5.32 \times 10^{-4} M, \quad [OH^-] = y = \frac{10^{-7.35}}{S} = 8.4 \times 10^{-5} M \Rightarrow pH = 9.92$$

با بدست آوردن غلظت کلیه گونه ها می توان برقراری فرض های اعمال شده را چک نمود.

ممکن است این سؤال پیش آید که چرا با وجود اینکه صرف نظر کردن از واکنش هیدرولیز بازی یون فسفات غیرقابل قبول است (pH های بدست آمده در دو حالت را با هم مقایسه کنید!!)، انحلال پذیری مولی بدست آمده در

حالت صرف نظر کردن از هیدرولیز بازی یون فسفات ($S = 5 \times 10^{-4} M$) با مقدار واقعی ($S = 5.3 \times$

$10^{-4} M$) چندان متفاوت نیست؟ این مطلب براین اساس می تواند توجیه شود که غلظت بالاتر برای OH^- منجر

به $\alpha_{PO_4^{3-}}$ غلط بالاتر و $\alpha_{NH_4^+}$ غلط پایین تری می شود، اما حاصلضرب $\alpha_{PO_4^{3-}}$ و $\alpha_{NH_4^+}$ چندان تغییر نمی کند

(چندان غلط نمی شود!!) و به همین جهت با توجه به رابطه $S(I)$ نهایی بدست آمده نزدیک به مقدار واقعی می

شود. دقت کنید که این مطلب برحسب اتفاق بوده است و در حالت کلی حاصلضرب α ها نیز ممکن است به شدت

تحت تأثیر تغییر pH قرار بگیرد!!