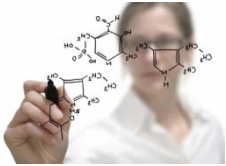


## «روش حل سیستماتیک»



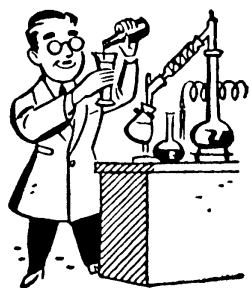
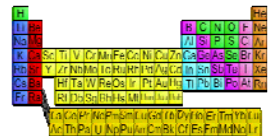
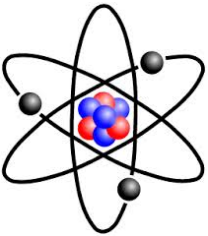
- $Ag^+ + I^- \rightarrow AgI$ ,
- $Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl$

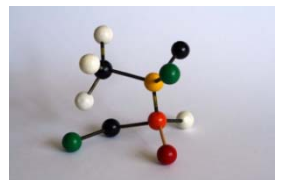
- $AgCl \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$ ,  $AgI \rightleftharpoons Ag^+ + I^-$
- $[Ag^+] = [Cl^-] + [I^-]$

- $[Ag^+] \approx [Cl^-] = \sqrt{K_{spAgCl}}$
- $[I^-] = K_{spAgI} / [Ag^+]$



مؤلف: مهندس شاهی



## پیش گفتار

جزوه ای که در پیش رو دارید، بخشی از جزوات آموزشی مربوط به شیمی تجزیه است. در این جزوه اصول کلی بدست آوردن غلظت های تعادلی در مسایل شیمی تجزیه توضیح داده شده است. روش توضیح داده شده روش حل سیستماتیک است که دارای اصول و مراحل معینی است که گرچه ممکن است نحوه پیاده سازی آنها از یک مسئله به مسئله دیگر تفاوت کند، اما اساس آنها یکسان خواهد بود. برای آشنایی با روش حل سیستماتیک ، آشنایی با نحوه نوشتن انواع روابط برای غلظت ها، بحث تقریب زدن و خطا و همچنین ویژگی کمی یا غیر کمی بودن واکنشها و نحوه برخورد با آنها بر اساس این ویژگیشان ضروری است. بنابراین در ابتدا مباحث یاد شده توضیح داده شده و سپس به روش حل سیستماتیک پرداخته شده است. سعی شده است توضیحات کاملا شفاف و مفید بوده و همراه با مثالهای فراوان باشد تا امر یادگیری را تسهیل کند. لازم بذکر است که روش حل سیستماتیک در شیمی تجزیه یک روش پرکاربرد و متداول بوده و تکرار و استفاده از آن در بحث های دیگر مثل تعادلات اسیدها و بازها، رسوب ها، کمپکس ها و ... به یادگیری اصول این روش و نحوه استفاده از آن کمک شایانی خواهد کرد. 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	❖ روابط در شیمی تجزیه .....
9	❖ تقریب زدن و خطا .....
11	❖ کمی و غیر کمی بودن واکنشها .....
15	❖ روش حل سیستماتیک .....
21	❖ تمارین .....

## مقدمه

در این جزوه با روش حل سیستماتیک برای بدست آوردن غلظت های تعادلی در مسایل شیمی تجزیه آشنا می شویم. استفاده از روش حل سیستماتیک در اغلب مسایل شیمی تجزیه مفید واقع می شود. این روش یک چارچوب معین برای حل مسایل در نظر می گیرد. شاید جزئیات مربوط به استفاده از این روش از یک مسئله به مسئله دیگر تغییر کند، اما چارچوب کلی اعمال روش در مسائل مختلف یکسان است.

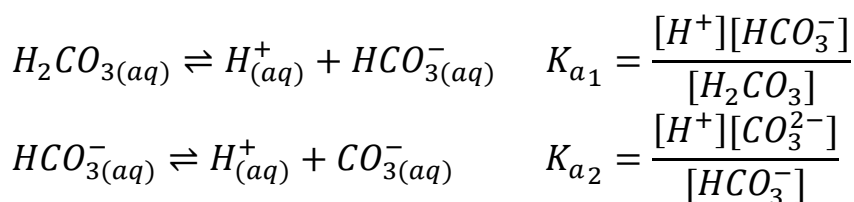
قبل از توضیح این روش، انواع روابط برای غلظت ها و مثالهای مربوطه، تقریب زدن و خطا و همچنین بحث کمی یا غیر کمی بودن واکنشها که در روش حل سیستماتیک مورد نیاز است، توضیح داده شده است.

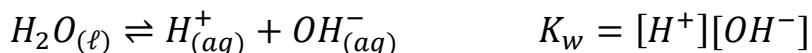
## روابط در شیمی تجزیه

غلظت ها در شیمی تجزیه می توانند به دو دسته ی غلظت های تجزیه ای و تعادلی تقسیم شوند. غلظت تجزیه ای یک ماده در محلول همان غلظت اولیه ماده یا غلظت ماده بدون در نظر گرفتن شرکت آن ماده در واکنش های تعادلی است. غلظت تعادلی یک ماده در واقع غلظت حقیقی ماده در محلول یا غلظت در تعادل ماده است. به عبارتی در غلظت تعادلی یک ماده، اثر شرکت ماده در واکنشهای تعادلی موجود در سیستم در نظر گرفته شده است و اثر مصرف یا تولید آن ماده بخاطر واکنشهای موجود در غلظت آن لحاظ شده است. به عنوان مثال فرض کنید که  $10^{-4}$  مول اسید استیک در یک لیتر آب حل کنیم و یک لیتر محلول اسید استیک بدست آوریم. غلظت تجزیه ای اسیداستیک در این محلول برابر  $10^{-4}$  مولار خواهد بود، اما غلظت تعادلی آن بعلا شرکت در واکنش تفکیک اسیدی کمتر از  $10^{-4}$  مولار خواهد بود. محاسبات نشان می دهد که غلظت باقیمانده اسید استیک بعد از واکنش تفکیک اسیدی آن  $(HOAc \rightleftharpoons H^+ + OAc^-)$  برابر  $6.73 \times 10^{-5}$  مولار است، بنابراین غلظت تعادلی آن نیز  $6.73 \times 10^{-5} M$  می باشد.

در یک سیستم شیمی تجزیه غلظت های تعادلی مجهول می باشند و هدف از حل مسأله در شیمی تجزیه می تواند بدست آوردن غلظت های تعادلی مواد شرکت کننده در واکنشهای تعادلی با توجه به غلظت های اولیه آنها و واکنشهای تعادلی موجود یا در نظر گرفته شده باشد. برای بدست آوردن این مجهولات ما بایستی روابطی بین آنها بدست آوریم. روابط بین غلظت های تعادلی به سه دسته ی روابط ثابت تعادل، رابطه موازنه بار و روابط موازنه جرم تقسیم می شوند که در ادامه با آنها آشنا می شویم.

1- روابط ثابت تعادل: به تعداد واکنشهای تعادلی مستقل موجود در یک محلول می توان روابط ثابت تعادل بین غلظت های در حال تعادل نوشت. واکنشهای تعادلی مستقل واکنشهایی هستند که آن ها را نتوان از جمع یا تفریق هم بدست آورد. به عنوان مثال برای محلول اسید کربنیک واکنشهای تعادلی زیر را می توان در نظر گرفت و روابط ثابت تعادل آنها را می توان روابطی بین مجهولات در نظر گرفت:





$HCO_3^-$  در ابتدا در محلول وجود ندارد، اما بر اثر تفکیک اسیدی اول اسید کربنیک تولید می شود و خود یک واکنش تعادلی دیگری را ایجاد می نماید ( همان تفکیک اسیدی دوم اسید کربنیک ). این مطلب همواره بایستی در نظر گرفته شود که گونه های جدید تولید شده بخاطر واکنشهای محلول ممکن است خود نیز منجر به واکنشهای تعادلی یا غیرتعادلی دیگری شوند که معمولاً بایستی در محاسبات لحاظ شوند. برای محلول بالا ممکن بود بخواهیم واکنشهای هیدرولیز بازی  $HCO_3^-$  و  $CO_3^{2-}$  را نیز به عنوان واکنشهای تعادلی ممکن اضافه کنیم. از آنجائیکه این واکنشهای تعادلی را می توان از جمع و تفریق واکنشهای تفکیک اسیدی اول و دوم با واکنش خود یونش آب بدست آورد ( چگونه؟! )، روابط ثابت تعادل آنها مستقل از روابط ثابت تعادل قبلی در نظر گرفته شده  $(K_{a1}, K_{a2}, K_w)$  نیستند و بنابراین روابط جدیدی یا مستقلی محسوب نمی شوند و نیازی به در نظر گرفتن این روابط ثابت تعادل یا واکنشهای تعادلی متناظر نیست.

2- رابطه موازنه بار : در یک محلول بایستی مجموع بارهای مثبت با مجموع بارهای منفی برابر باشد یا به عبارتی محلول از لحاظ الکتریکی بایستی خنثی باشد. فرض کنید یک محلول حاوی کاتیونهای  $A^{a+}$ ،  $B^{b+}$  و ... و آنیونهای  $C^{c-}$  و  $D^{d-}$  و ... داریم. تعداد هر یون را با  $N_i$  نمایش می دهیم که  $i$  نماد یون مربوطه است. برای خنثی بودن محلول بایستی داشته باشیم :

$$a \times N_{A^{a+}} + b \times N_{B^{b+}} + \dots = c \times N_{C^{c-}} + d \times N_{D^{d-}} + \dots$$

با تقسیم طرفین بر عدد آووگادرو ( $N_A$ ) داریم :

$$a \times \left( \frac{N_{A^{a+}}}{N_A} \right) + b \times \left( \frac{N_{B^{b+}}}{N_A} \right) + \dots = c \times \left( \frac{N_{C^{c-}}}{N_A} \right) + d \times \left( \frac{N_{D^{d-}}}{N_A} \right) + \dots$$

با توجه به اینکه  $\frac{N_i}{N_A} = n_i$  که  $n_i$  تعداد مول گونه  $i$  است داریم:

$$a \times n_A + b \times n_B + \dots = c \times n_C + d \times n_D + \dots$$

با تقسیم طرفین بر حجم محلول داریم :

$$a \times \left( \frac{n_A}{V} \right) + b \times \left( \frac{n_B}{V} \right) + \dots = c \times \left( \frac{n_C}{V} \right) + d \times \left( \frac{n_D}{V} \right) + \dots$$

با توجه به اینکه  $\frac{n_i}{V} = [i]$  که  $[i]$  غلظت گونه  $i$  بر حسب مول بر لیتر محلول یا مولاریته گونه  $i$  است، داریم :

$$a \times [A^{a+}] + b \times [B^{b+}] + \dots = c \times [C^{c-}] + d \times [D^{d-}] + \dots$$

عبارتی رابطه موازنه بار را می توان به صورت تساوی مجموع حاصلضرب غلظت کاتیونها در بار آنها با مجموع حاصلضرب غلظت آنیونها در بار آنها در نظر گرفت. برای هر محلول تنها یک رابطه موازنه بار می توان نوشت و بایستی دقت شود که کلیه کاتیونها یا آنیونهای موجود در محلول، در رابطه موازنه بار در نظر گرفته شوند. البته ممکن است از یک یا چند کاتیون یا آنیون بعلت ناچیز بودن غلظتشان در مقایسه با دیگر یونها موقع نوشتن رابطه موازنه بار صرف نظر شود.

3- روابط موازنه جرم : روابطی هستند که بیانگر قانون پایستگی جرم برای گونه های موجود در محلول هستند. البته این روابط معمولاً برحسب غلظت مولاریته نوشته می شوند و به عبارتی مولهای گونه ها را لحاظ می کنند و نه دقیقاً جرم آنها را. به عنوان مثال در محلول اسید استیک  $10^{-4}M$ ، تفکیک هر  $HOAc$  یک  $OAc^-$  ایجاد می کند و از طرفی هیدرولیز بازی هر  $OAc^-$  تولید شده یا ترکیب هر  $OAc^-$  تولید شده با  $H^+$  موجود در محلول یک  $HOAc$  تولید می کند. بنابراین به همان میزانی که از تعداد مول یا غلظت  $HOAc$  کم می شود، به تعداد مول یا غلظت  $OAc^-$  اضافه می شود و بالعکس، پس مجموع غلظت

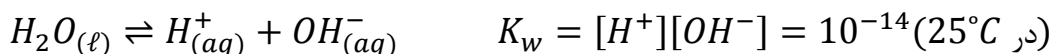
$HOAc$  و  $OAc^-$  بایستی ثابت و برابر غلظت اولیه  $HOAc$  یعنی  $10^{-4}M$  باشد. عبارتی مجموع غلظت تعادلی یا نهایی یک گونه اولیه و غلظت تعادلی یا نهایی گونه های حاصل از آن گونه اولیه با در نظر گرفتن نسبت ضرایب در واکنشهای تبدیل بایستی برابر غلظت اولیه گونه اولیه باشد. در حالت کلی نیز برای نوشتن روابط موازنه جرم محلولها بایستی گونه های اولیه موجود در محلول را به همراه غلظت های اولیه آنها در نظر بگیریم و سپس براساس استوکیومتری واکنشهایی که گونه های اولیه را به گونه های نهایی یا در حال تعادل محلول تبدیل می کنند، روابط موازنه جرم را بدست بیاوریم.

در صورتیکه  $n$  گونه داشته باشیم که در واکنشهای تعادلی شرکت کنند،  $n$  غلظت تعادلی مجهول خواهیم داشت. برای بدست آوردن این  $n$  مجهول بایستی  $n$  رابطه بین آنها که مستقل نیز باشند، بنویسیم. اگر تعداد روابط ثابت تعادل مستقل  $m$  تا باشند، به  $(n-m-1)$  رابطه موازنه جرم مستقل احتیاج خواهیم داشت که در کنار یک رابطه موازنه بار و روابط ثابت تعادل،  $n$  رابطه مستقل مورد نیاز را برای بدست آوردن غلظت های تعادلی تمام  $n$  گونه یا همان تمام مجهولاتمان تشکیل می دهند. مثالهای حل شده در ادامه آمده به شفاف سازی مطلب کمک می کنند. اینک یاد می گیریم که چگونه روابط مورد نیاز را بنویسیم و در آینده یاد خواهیم گرفت که چگونه این روابط بدست آمده را برای بدست آوردن مقادیر عددی غلظت های تعادلی گونه ها حل کنیم.

مثال: برای تمام موارد زیر، روابط ثابت تعادل، موازنه بار و روابط موازنه جرم مورد نیاز را برای بدست آوردن غلظت های تعادلی گونه ها در سیستم در حال تعادل بنویسید.

الف) آب خالص

حل:



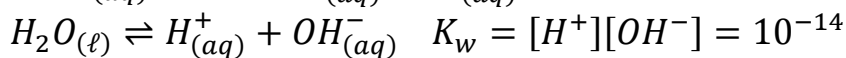
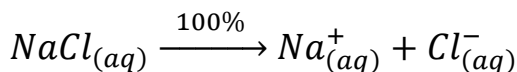
$2 = \text{تعداد روابط مورد نیاز} \Rightarrow 2 = \text{تعداد مجهولات } H^+ \text{ و } OH^-$ : مجهولات

رابطه موازنه بار:  $[H^+] = [OH^-]$

یک رابطه موازنه بار در کنار یک رابطه ثابت تعادل، دو رابطه مورد نیاز برای بدست آوردن غلظت تعادلی  $H^+$  و  $OH^-$  بعنوان دو مجهول را بدست می دهد. همچنین خوب است که دقت کنیم گاهی اوقات رابطه موازنه بار دارای تفسیر موازنه جرم نیز هست. مثلاً در مورد آب خالص، تفکیک هر مولکول آب یک  $H^+$  و یک  $OH^-$  را بدست می دهد.  $H^+$  و  $OH^-$  از منبع دیگری نمی آیند و جای دیگری هم مصرف نمی شوند، بنابراین بایستی غلظت آنها با هم برابر باشد که همان رابطه موازنه بار است.

ب) محلول  $NaCl$   $1M$ :

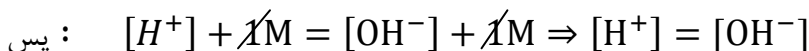
حل:



$[Na^+] = [Cl^-] = 1M$

$2 = \text{تعداد روابط مورد نیاز} \Rightarrow 2 = \text{تعداد مجهولات } H^+ \text{ و } OH^-$ : مجهولات

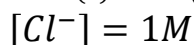
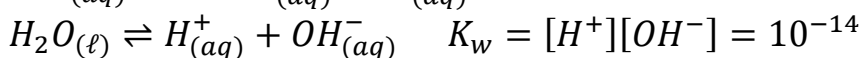
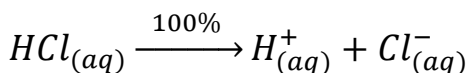
رابطه موازنه بار:  $[H^+] + [Na^+] = [OH^-] + [Cl^-]$



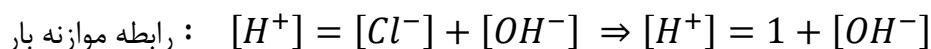
در مثال مورد (ب) بایستی در نظر داشت که  $Na^+$  و  $Cl^-$  در واکنشهای تعادلی شرکت نمی کنند و غلظت آنها مجهول نیست و از همان اول معلوم و برابر مقدار ناشی از تفکیک یونی کامل سدیم کلرید است. بهمین جهت نیز جز مجهولات در نظر گرفته نشده اند.

ج ( محلول  $HCl$  یک مولار :

حل:



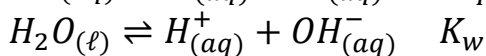
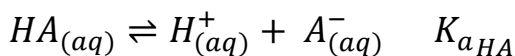
$= 2$  = تعداد روابط مورد نیاز  $\Rightarrow 2$  = تعداد مجهولات  $H^+$  و  $OH^-$  : مجهولات



بایستی توجه داشت که  $Cl^-$  در واکنشهای تعادلی شرکت نمی کند و غلظت آن معلوم است. همچنین بایستی توجه داشت که رابطه موازنه بار را می توان به صورت یک رابطه موازنه جرم نیز در نظر گرفت.  $H^+$  دو منبع تولید یکی تفکیک  $HCl$  و دیگری خود یونش  $H_2O$  دارد. از اولی به اندازه  $Cl^-$  و از دومی به اندازه  $OH^-$  می آید، پس بایستی غلظت  $H^+$  برابر مجموع غلظت های آنها می باشد.

د ( محلول حاوی اسید ضعیف  $HA$  با غلظت اولیه  $C_0$  :

حل:



$= 4$  = تعداد روابط مورد نیاز  $\Rightarrow 4$  = تعداد مجهولات  $OH^-$  و  $H^+$  و  $A^-$  و  $HA$  : مجهولات

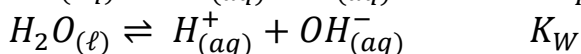
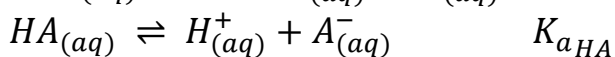
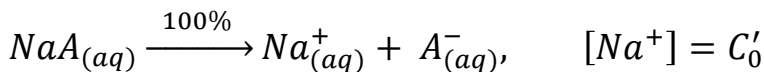
به صورت موازنه جرم نیز می تواند تفسیر شود  $\rightarrow [H^+] = [A^-] + [OH^-]$  : موازنه بار



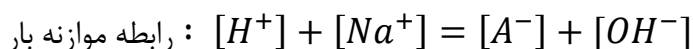
ه ( محلول حاوی  $HA$  ( یک اسید ضعیف) با غلظت اولیه  $C_0$  و  $NaA$  با غلظت اولیه  $C'_0$  :

حل:

مثلاً محلول  $0.1M HOAC$  و  $0.2M NaOAC$  یک اینچنین محلولی است.



$= 4$  = تعداد روابط مورد نیاز  $\Rightarrow 4$  = تعداد مجهولات  $HA, A^-, H^+, OH^-$  : مجهولات

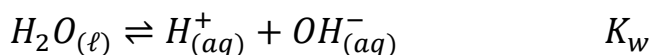
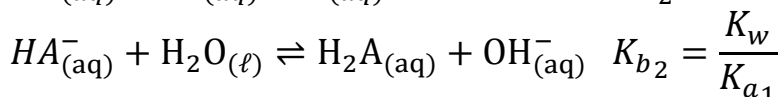
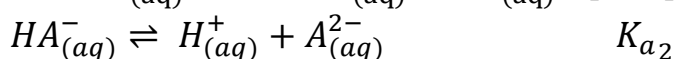
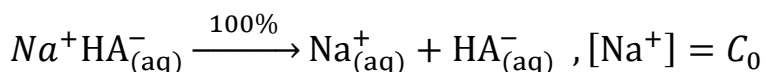


$$\text{رابطه موازنه جرم: } [HA] + [A^-] = C_0 + C'_0$$

دقت کنید که اسیدهای قوی، بازهای قوی، نمک های حاصل از واکنش اسید قوی با باز قوی (مثل  $NaCl$ )، اسید قوی با باز ضعیف (مثل  $NH_4Cl$ ) و اسید ضعیف با باز قوی (مثل  $NaF$ ) معمولاً الکترولیت های قوی هستند و درصد تفکیک یونی آنها 100% است. مثلاً  $NaA$  که نمک حاصل از واکنش اسید ضعیف ( $HA$ ) با باز قوی ( $NaOH$ ) است، یک الکترولیت قوی است و واکنش تفکیک یونی آن 100% در نظر گرفته شده است.

( و محلول  $Na^+HA^-$  با غلظت اولیه  $C_0$  که  $H_2A$  یک اسید ضعیف دو ظرفیتی است:

مثلاً محلول  $Na^+HCO_3^-$   $0.1M$  یک اینچنین محلولی است.



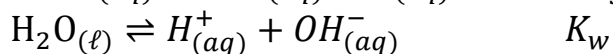
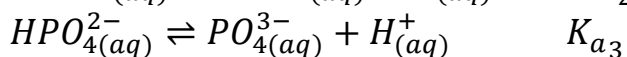
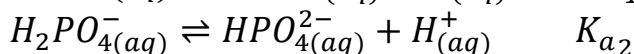
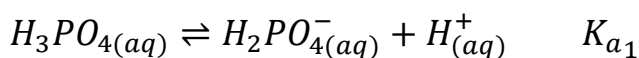
5 = تعداد روابط مورد نیاز  $\Rightarrow$  5 = تعداد مجهولات  $H_2A, HA^-, A^{2-}, H^+, OH^-$  : مجهولات

$$\text{رابطه موازنه بار: } [H^+] + [Na^+] = [HA^-] + 2[A^{2-}] + [OH^-]$$

$$\text{رابطه موازنه جرم: } [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}] = C_0$$

( ز ) محلول اسید فسفریک با غلظت 1 مولار :

حل:



مجهولات :  $H_3PO_4, H_2PO_4^-, HPO_4^{2-}, PO_4^{3-}, H^+, OH^-$

6 = تعداد روابط مورد نیاز  $\Rightarrow$  6 : تعداد مجهولات

4 رابطه ثابت تعادل مستقل داریم، پس با توجه به تعداد مجهولات، بایستی یک رابطه موازنه بار و یک رابطه موازنه جرم بنویسیم تا به تعداد مجهولات رابطه داشته باشیم. داریم:

$$\text{رابطه موازنه بار: } [H^+] = [H_2PO_4^-] + 2[HPO_4^{2-}] + 3[PO_4^{3-}] + [OH^-]$$

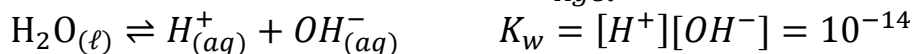
$$\text{رابطه موازنه جرم: } [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}] = 1M$$

دقت کنید که رابطه موازنه بار را می توانید به صورت یک رابطه موازنه جرم نیز تفسیر کنید ( این کار را بکنید! )

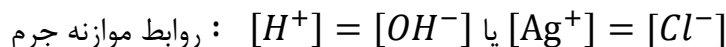
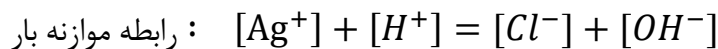
( ح ) محلول در حال تعادل با رسوب  $AgCl$  :



حل:



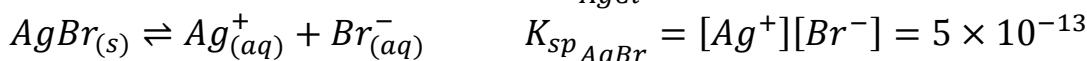
4 = تعداد روابط مورد نیاز  $\Rightarrow$  4 : تعداد مجهولات  $Ag^+, Cl^-, H^+, OH^-$  : مجهولات



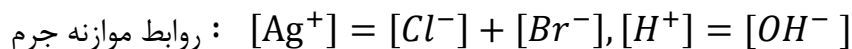
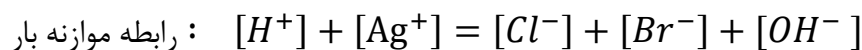
از آنجائیکه تفکیک هر  $AgCl$  یک  $Ag^+$  و یک  $Cl^-$  ایجاد می کند و  $Ag^+$  و  $Cl^-$  منبع تولید دیگری ندارند و جای دیگر نیز مصرف نمی شوند، بایستی  $Ag^+$  و  $Cl^-$  غلظت های برابری داشته باشند. این مطلب بطور مشابه در مورد  $H^+$  و  $OH^-$  نیز برقرار است. همچنین بایستی در نظر داشت که ما در کل 4 رابطه مستقل نیاز داریم. دو رابطه ثابت تعادل داریم و سه رابطه موازنه بار و جرم که البته روابط بار و جرم از هم مستقل نیستند ( این مطلب را می توان به آسانی تحقیق نمود، این کار را بکنید !! ). دو رابطه موازنه جرم ( که ساده تر و در نتیجه بهتر از موازنه بار هستند) در کنار دو رابطه ثابت تعادل ، 4 رابطه مورد نیاز ما را تشکیل می دهند.

ط ( محلول در حال تعادل با رسوب  $AgCl$  و  $AgBr$  ):

حل:



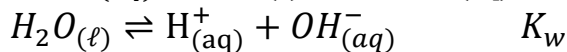
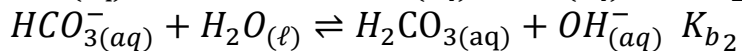
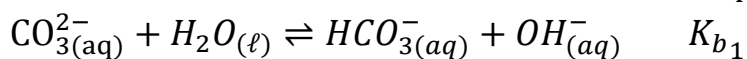
5 = تعداد روابط مورد نیاز  $\Rightarrow$  5 = تعداد مجهولات



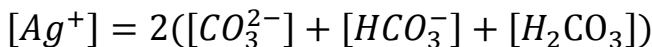
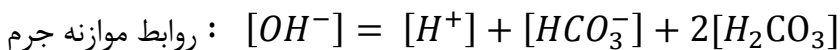
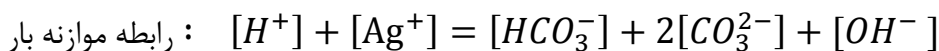
از آنجائیکه  $Ag^+$  در منبع تولید یکی  $AgCl$  و دیگری  $AgBr$  دارد و از اولی به اندازه  $Cl^-$  و از دومی به اندازه  $Br^-$  تولید می شود، غلظتش را می توان از مجموع غلظت های  $Cl^-$  و  $Br^-$  بدست آورد. همچنین بایستی دقت کرد که سه رابطه نوشته شده برای بار و جرم مستقل از هم نیستند و دو رابطه موازنه جرم ( که ساده تر از رابطه موازنه بار هستند ) در کنار 3 رابطه ثابت تعادل مستقل از هم ، 5 رابطه مورد نیاز برای حصول 5 مجهول موجود را بدست می دهند.

ی ( محلول در حال تعادل با رسوب  $Ag_2CO_3$  ):

حل:

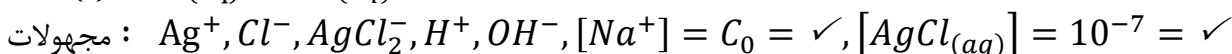
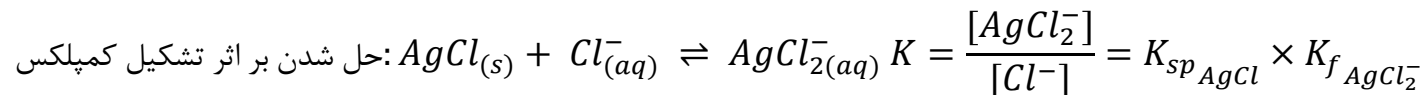
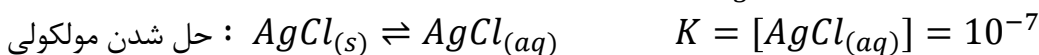
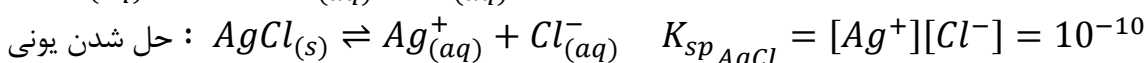
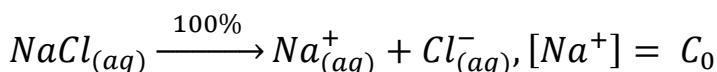


تعداد روابط مورد نیاز  $\Rightarrow 6 =$  تعداد مجهولات



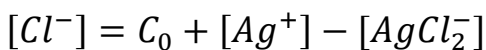
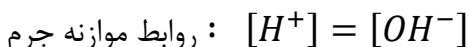
دقت داشته باشید که سه رابطه نوشته شده برای موازنه بار و جرم، مستقل از هم نیستند و دو رابطه از این سه رابطه بایستی انتخاب شود.

ل) محلول  $NaCl$  با غلظت  $C_0$  در حال تعادل با رسوب  $AgCl$  (گونه های  $AgCl(aq)$  و  $AgCl_2^-(aq)$  را در نظر بگیرید):  
حل:



$\Rightarrow 5 =$  تعداد مورد نیاز  $= 5$  تعداد مجهولات

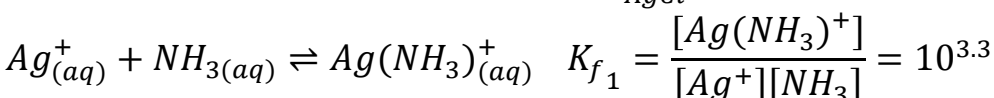
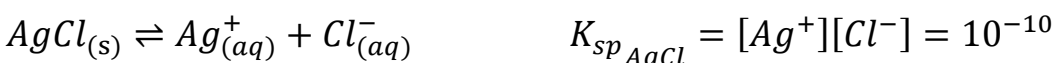
3 رابطه ثابت تعادل استفاده نشده داریم، در نتیجه یک رابطه موازنه بار و یک رابطه موازنه جرم نیاز داریم. از رابطه ثابت تعادل واکنش  $AgCl(s) \rightleftharpoons AgCl(aq)$  برای تعیین غلظت  $AgCl(aq)$  به آسانی بهره می بریم و به همین جهت  $[AgCl(aq)]$  جز مجهولات نیست.

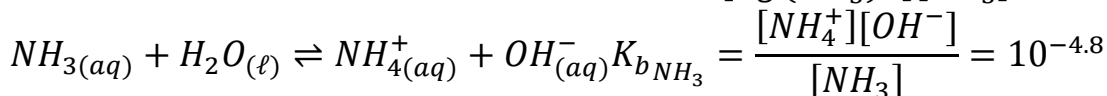
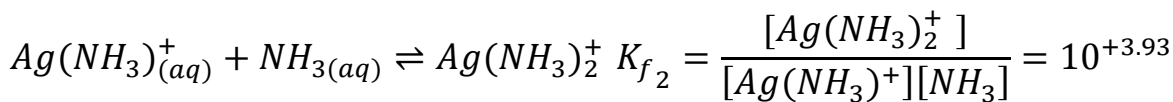


دقت داشته باشید که سه رابطه نوشته شده برای موازنه بار و جرم، مستقل از هم نیستند و دو رابطه از این سه رابطه بایستی انتخاب شود. در رابطه موازنه جرم  $Cl^-$ ،  $C_0$  بیانگر  $Cl^-$  ناشی از  $NaCl$ ،  $Ag^+$  بیانگر  $Cl^-$  ناشی از حل شدن یونی  $AgCl$  و  $AgCl_2^-$  بیانگر  $Cl^-$  مصرف شده بخاطر تولید  $AgCl_2^-$  از منبع اولیه  $AgCl(s)$  است.

م) محلول حاوی  $1M NH_3$  در حال تعادل با رسوب  $AgCl$  (تشکیل کمپلکس های  $Ag(NH_3)^+$  و  $Ag(NH_3)_2^+$  را در نظر بگیرید):

حل:





مجهولات:  $Ag^+, Ag(NH_3)^+, Ag(NH_3)_2^+, Cl^-, NH_3, NH_4^+, H^+, OH^-$

تعداد روابط مورد نیاز = 8  $\Rightarrow$  تعداد مجهولات = 8

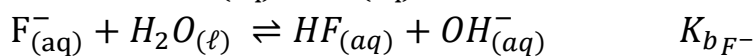
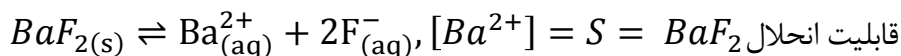
$$\text{رابطه موازنه بار: } [H^+] + [Ag^+] + [NH_4^+] + [Ag(NH_3)^+] + [Ag(NH_3)_2^+] = [Cl^-] + [OH^-]$$

$$\text{رابطه موازنه جرم: } [Ag^+] + [Ag(NH_3)^+] + [Ag(NH_3)_2^+] = [Cl^-]$$

$$[NH_3] + [Ag(NH_3)^+] + 2[Ag(NH_3)_2^+] + [NH_4^+] = 1M$$

ک ( محلول سیر شده  $BaF_2$  که در محلول تنها یونهای  $H^+, OH^-, Ba^{2+}, F^-, HF, HF_2^-,$  وجود می آیند. ) قابلیت انحلال  $BaF_2$  را  $S$  مول بر لیتر فرض کنید و از انحلال به صورت مولکولی صرف نظر کنید:

حل:



تعداد مجهولات:  $F^-, HF_2^-, HF, H^+, OH^-$

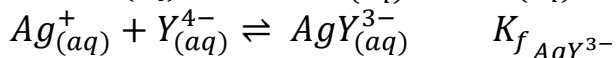
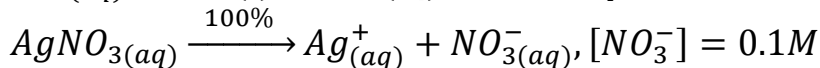
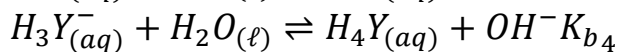
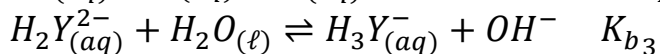
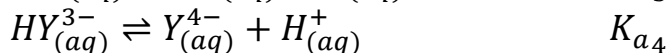
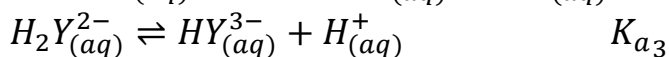
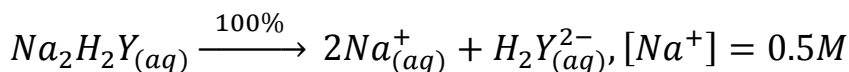
تعداد روابط مورد نیاز = 5  $\Rightarrow$  تعداد مجهولات = 5

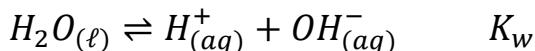
$$\text{رابطه موازنه بار: } [H^+] + 2[Ba^{2+}] = [OH^-] + [HF_2^-] + [F^-]$$

$$\text{رابطه موازنه جرم: } [F^-] + [HF] + 2[HF_2^-] = 2S$$

ن ( محلول حاوی  $AgNO_3$   $0.1M$  ,  $Na_2H_2Y$   $0.25M$  که  $H_4Y$  بیانگر  $EDTA$  است:

حل:





9 رابطه  $\Rightarrow$  مجهول  $Ag^+, AgY^{3-}, H_4Y, H_3Y^-, H_2Y^{2-}, HY^{3-}, Y^{4-}, H^+, OH^-$  : مجهولات

رابطه موازنه بار :  $[Ag^+] + [H^+] + [Na^+]$

$$= [OH^-] + [NO_3^-] + [H_3Y^-] + 2[H_2Y^{2-}] + 3[HY^{3-}] + 4[Y^{4-}] + 3[AgY^{3-}]$$

روابط موازنه جرم :  $[Ag^+] + [AgY^{3-}] = 0.1M$

$$[H_4Y] + [H_3Y^-] + [H_2Y^{2-}] + [HY^{3-}] + [Y^{4-}] + [AgY^{3-}] = 0.25$$

\*\*\*\*\*

### تقریب زدن و خطا

در حل سیستماتیک ما بایستی با بحث تقریب زدن در عمل جمع و تفریق و همچنین خطا آشنا باشیم که در این قسمت این مطالب را بحث می کنیم.

صفر عنصر بی اثر عمل جمع و تفریق است، به عبارتی جمع و تفریق صفر با یک عدد آن عدد را تغییر نمی دهد. به طور مشابه می توان فرض نمود که جمع و تفریق یک عدد بسیار کوچک با یک عدد بزرگ، آن عدد بزرگ را تقریباً تغییر نمی دهد، بعبارتی می توان به طور تقریبی از اعداد کوچکتر در مقابل اعداد بزرگتر در جمع و تفریق صرف نظر کرد. اینکه از یک پارامتر یا متغیر یا عدد در مقابل پارامتر، متغیر یا عدد دیگر بتوان صرف نظر کرد یا نه، یا به عبارتی معیار بزرگی و کوچکی اعداد در مقابل هم بستگی به محدوده خطای در نظر گرفته شده دارد.

خطا به دو صورت خطای مطلق و خطای نسبی ( یا درصد خطای نسبی ) تعریف می شود. داریم :

مقدار واقعی کمیت - مقدار در نظر گرفته شده برای کمیت = خطای مطلق

$$\text{خطای نسبی} = \frac{\text{مقدار واقعی کمیت} - \text{مقدار در نظر گرفته شده برای کمیت}}{\text{مقدار واقعی کمیت}}$$

$$100 \times \text{خطای نسبی} = \text{درصد خطای نسبی}$$

در کارهای آزمایشگاهی، معمولاً مقدار در نظر گرفته شده برای کمیت همان مقدار حاصل از مشاهدات یا کارهای تجربی است و مقدار واقعی کمیت مقداری است که توسط روشهای تجربی بسیار دقیقتر تعیین شده است. در بحث های تئوری، مقدار در نظر گرفته شده برای کمیت معمولاً مقدار حاصل برای کمیت براساس یک تئوری است که در مقایسه با تئوری یا روشی که مقدار واقعی کمیت را نتیجه می دهد، ساده تر یا تقریبی تر است.

به عنوان مثال در صورتیکه طول دقیق یک جسم برابر  $50 \text{ cm}$  باشد و اندازه گیری تجربی همان طول توسط خط کش ما عدد  $55 \text{ cm}$  را نتیجه می دهد، اندازه گیری ما خطای مطلق برابر  $+5 \text{ cm}$  و درصد خطای نسبی ای برابر  $+10\%$  دارد. اگر اندازه گیری تجربی آن طول عدد  $40 \text{ cm}$  را نتیجه می داد، خطای مطلق و خطای نسبی اندازه گیری به ترتیب برابر  $-20\%$  و  $10 \text{ cm}$  می شدند.

به طور کلی خطای نسبی معیار بهتری برای ارزیابی مقدار داده هاست. به عنوان مثال فرض کنید یک دانشمند قطر یک اتم را با خطای مطلق برابر  $1\text{cm}$  اندازه گیری کند و همچنین دانشمند دیگری فاصله مرکز زمین تا ماه را با خطای مطلق برابر  $1\text{cm}$  اندازه گیری کند. با وجود اینکه خطای مطلق اندازه گیری هر دو دانشمند یکسان است، اما به وضوح روشن است که اندازه گیری اول فاقد هرگونه ارزشی است در حالیکه اندازه گیری دوم بسیار ارزشمند است. این مطلب با مقایسه مقدار خطای مطلق نسبت به مقدار واقعی کمیت حاصل می شود که خطای نسبی می تواند بیانگر آن باشد.

با توجه به بحث بالا، در شیمی تجزیه ما معمولاً بر مبنای خطای نسبی، محدوده خطای مجاز تعریف می کنیم. متداول است که محدوده خطای مجاز در گزارش داده ها ماکزیمم  $\pm 10\%$  (یا معیار بهتر  $\pm 1\%$ ) به صورت درصد خطای نسبی در نظر گرفته شود. به عنوان مثال محدوده درصد خطای نسبی  $\pm 1\%$  یا به طور ساده تر محدوده خطای مجاز  $\pm 1\%$  بدین معنی است که خطای مطلق ما در گزارش داده از  $\pm 0.01$  مقدار واقعی داده بیشتر نمی شود. در محدوده خطای مجاز  $\pm 1\%$  تقریب در عمل جمع و تفریق به صورت زیر خواهد بود:

$$\text{اگر: } |y| < 0.01 |x| \Rightarrow x \pm y \simeq x$$

$$\text{اگر: } |y + Z - w + \dots| < 0.01|x| \Rightarrow x \pm (y + Z - w + \dots) \simeq x$$

بایستی توجه داشت که از اعداد بسیار کوچک در عمل ضرب یا تقسیم نمی توان صرف نظر کرد، اما با توجه به اینکه عدد یک عنصر بی اثر عمل ضرب یا تقسیم (تقسیم به شرط بودن یک در مخرج) است، از اعداد فوق العاده نزدیک به 1 در عمل ضرب یا تقسیم می توان صرف نظر نمود.

بایستی توجه داشت که هنگام انجام عملیات ریاضی مثل جمع و تفریق، ضرب و تقسیم، به توان رساندن و ... بر روی اعداد خطا دار یا غیر دقیق نتیجه حاصل نیز خطا خواهد داشت. بعنوان مثال فرض کنید مقدار کمیت A را برابر a با خطای مطلق برابر  $\Delta a$  ( $A = a - \Delta a$ ) و مقدار کمیت B را برابر b با خطای مطلق برابر  $\Delta b$  ( $B = b - \Delta b$ ) فرض کنیم. در اینصورت برای کمیت C که از حاصل جمع A و B بدست می آید، داریم:

$$C = A + B = (a - \Delta a) + (b - \Delta b) = (a + b) - (\Delta a + \Delta b)$$

بعبارتی مقدار کمیت C را برابر با  $a+b$  با خطای مطلق برابر  $(\Delta a + \Delta b)$  بدست خواهیم آورد. برای کمیت D که از حاصل ضرب A و B بدست می آید، داریم:

$$D = A \times B = (a - \Delta a) \times (b - \Delta b) = (a \times b) - (b\Delta a + a\Delta b - \Delta a \times \Delta b)$$

بعبارتی مقدار کمیت D را برابر با  $a \times b$  با خطای مطلق برابر  $(b\Delta a + a\Delta b - \Delta a \times \Delta b)$  بدست خواهیم آورد. همانطور که در مثالهای یاد شده نیز قابل مشاهده است، انجام عملیات ریاضی در حالت کلی مقدار خطا (چه مطلق و چه نسبی) را تغییر میدهد. بنابراین مثلاً درصد خطای نسبی برابر 1٪ برای کمیت های استفاده شده در بدست آوردن جواب ممکن است درصد خطای نسبی بزرگتر یا کمتر از 1٪ برای جواب نهایی نتیجه دهد. بعنوان مثال دیگر که از بحث یاد شده نشأت می گیرد، این نکته است که خطای محاسبه غلظت  $H^+$  بایستی بر حسب غلظت ها (غلظت واقعی  $H^+$  و غلظت در نظر گرفته شده آن) و نه مثلاً pH بدست آید، چرا که عمل لگاریتم گیری نیز بعنوان یک عمل ریاضی مقدار خطا را تغییر می دهد.

## کمی و غیر کمی بودن واکنشها

علاوه بر بحث خطا و تقریب زدن در عمل جمع و تفریق، بایستی با بحث تعیین کمی یا غیر کمی بودن واکنشها نیز آشنا باشیم تا بتوانیم روش حل سیستماتیک را یاد بگیریم. در بحث کمی یا غیر کمی بودن واکنشها مطرح می شود که واکنش ها با توجه به بزرگی ثابت تعادلهاشان بطور متفاوتی یا با مقادیر متفاوتی به سمت تشکیل محصولات پیشروی می کنند. با افزایش مقدار ثابت تعادل، مقدار پیشرفت واکنش به سمت محصولات افزایش می یابد و بالعکس. درجه کمی بودن یک واکنش در واقع بیانگر میزان پیشرفت یک واکنش به سمت تشکیل یا تولید محصولات است. هر چه یک واکنش کمی تر باشد، بعد از رسیدن به تعادل غلظت محصولات بیشتری ( با توجه به یا در مقایسه با غلظت مواد اولیه) نتیجه خواهد داد. واضح است که درجه کمی بودن واکنش با بزرگی ثابت تعادل آن رابطه مستقیم دارد و با افزایش ثابت تعادل واکنش میزان کمی بودن واکنش نیز افزایش می یابد و بالعکس. از لحاظ کمی بودن یا نبودن، واکنش ها را می توان به سه دسته ی کمی ( $K \gg 1$ )، غیر کمی ( $K \ll 1$ ) و ما بین ( $K$ ) نزدیک یک) طبقه بندی کرد. در واکنش های کمی مواد اولیه تقریباً بطور کامل با هم واکنش می دهند، بطوریکه یکی از مواد اولیه یا همه شان ( در صورت استوکیومتری بودن) تقریباً بطور کامل مصرف می شوند و تقریباً تماماً به محصولات تبدیل می شوند. در واکنش های غیر کمی، از پیشرفت یا انجام واکنش می توان تقریباً صرف نظر کرد و غلظت در حال تعادل مواد اولیه را می توان تقریباً همان غلظت اولیه آنها در نظر گرفت. در این واکنشها، غلظت محصولات تولید شده ناچیز بوده و تقریباً قابل صرف نظر کردن است. البته می توان همان مقدار ناچیز را از روی ثابت تعادل واکنش بدست آورد. در واکنشهای ما بین کمی و غیر کمی نه می توان پیشرفت واکنش را تقریباً کامل در نظر گرفت و نه می توان از پیشرفت واکنش تقریباً صرف نظر کرد. در این واکنشها، هم مواد اولیه و هم محصولات با غلظت های در حدود هم در کنار همدیگر بعد از رسیدن واکنش به تعادل حضور دارند.

اینکه غلظت مواد را براساس ثابت تعادل واکنش چگونه بدست آوریم، با آگاهی از نوع واکنش از لحاظ کمی یا غیر کمی بودن آسان تر می شود. به عبارتی نحوه برخورد با یک واکنش و انجام محاسبات استوکیومتری مربوطه براساس کمی یا ما بین یا غیر کمی بودن واکنش تعیین می شود. به عنوان مثال واکنش  $A + B \rightleftharpoons C + D$  با رابطه ثابت تعادل  $K = \frac{[C][D]}{[A][B]}$  را در نظر بگیرید. بسته به اینکه واکنش کمی ( $K \gg 1$  یا  $K$  بسیار بزرگتر از یک ) ، ما بین ( $K$  نزدیک یا حدود یک) یا غیر کمی ( $K \ll 1$  یا  $K$  بسیار کوچکتر از یک) باشد، نحوه برخورد ما با واکنش برای بدست آوردن راحتتر غلظت های تعادلی به صورت های زیر خواهد بود :

اگر  $K \gg 1$  یا کمی اگر

$$[A]_0 = [B]_0 = C_0 \quad [C]_0 = [D]_0 = 0$$

$$[A]_{eq} = [B]_{eq} = \varepsilon \approx 0, [C]_{eq} = [D]_{eq} = C_0 - \varepsilon \approx C_0$$

که  $\varepsilon$  از رابطه  $K = \frac{C_0^2}{\varepsilon^2}$  بدست می آید و بایستی داشته باشیم:  $\varepsilon \ll C_0$

اگر  $K \ll 1$  یا غیر کمی اگر

$$[A]_0 = [B]_0 = C_0 \quad [C]_0 = [D]_0 = 0$$

$$[A]_{eq} = [B]_{eq} = C_0 - \varepsilon \approx C_0, [C]_{eq} = [D]_{eq} = \varepsilon \approx 0$$

که  $\varepsilon$  از رابطه  $K = \frac{\varepsilon^2}{C_0^2}$  بدست می آید و بایستی داشته باشیم:  $\varepsilon \ll C_0$ .

همانطور که دیده می شود هنگامیکه مواد با غلظت اولیه زیاد تنها در واکنشهای غیر کمی شرکت می کنند، چندان دچار تغییر غلظت نمی شوند و غلظت های تعادلی یا نهایی آنها با غلظت اولیه آنها معمولاً می تواند یکسان فرض شود. بایستی متذکر شویم که همواره نمی توان از تغییر غلظت مواد بخاطر شرکت در واکنشهای غیر کمی صرف نظر نمود. بعنوان مثال می توان نشان داد که برای واکنش غیر کمی به فرم  $A \rightarrow B + C$  با کاهش غلظت اولیه  $A$ ، کسری از  $A$  اولیه که در واکنش مصرف می شود، افزایش می یابد. بطوریکه مستقل از کوچکی مقدار ثابت تعادل، در نهایت با میل کردن غلظت اولیه  $A$  به صفر، کسری از  $A$  اولیه که در واکنش مصرف می شود، به یک نزدیک می شود.

$K$ : نزدیک 1 یا مابین اگر

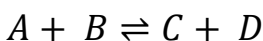
$$[A]_0 = [B]_0 = C_0 \quad [C]_0 = [D]_0 = 0$$

$$[A]_{eq} = [B]_{eq} = C_0 - x \quad [C]_{eq} = [D]_{eq} = x$$

که  $x$  از رابطه  $K = \frac{x^2}{(C_0 - x)^2}$  بدست می آید و در حدود  $C_0$  است.

نوع واکنش و محدوده خطای مجاز در نظر گرفته شده، محدوده های ثابت تعادل را برای تعیین کمی یا غیرکمی بودن واکنش مشخص می کند. مثال زیر را در نظر بگیرید.

مثال: مقدار مینیمم ثابت تعادل واکنش از نوع  $A + B \rightleftharpoons C + D$  را بدست آورید بطوریکه در محدوده خطای 5% بتوان واکنش را کمی گرفت یا معادلاً بتوان از غلظت مواد اولیه باقیمانده در مقابل غلظت محصولات صرف نظر کرد. غلظت های مواد اولیه در شروع را برابر  $C_0$  فرض کنید.  
حل:



$$[A]_0 = [B]_0 = C_0 \quad [C]_0 = [D]_0 = 0$$

$$[A]_{eq} = [B]_{eq} = \varepsilon \simeq 0, [C]_{eq} = [D]_{eq} = C_0 - \varepsilon \simeq C_0$$

در صورتیکه  $\varepsilon < 0.05C_0$  باشد، در محدوده خطای 5% می توان از  $\varepsilon$  در مقابل  $C_0$  صرف نظر کرد و غلظت تعادلی گونه های  $D, C$  را برابر  $C_0$  در نظر گرفت یا بعبارتی واکنش را تقریباً کامل فرض نمود. حداقل مقدار  $K$  برای اینکه  $\varepsilon < 0.05C_0$  باشد، به صورت زیر بدست می آید:

$$K = \frac{[C]_{eq}[D]_{eq}}{[A]_{eq}[B]_{eq}} = \frac{(C_0 - \varepsilon)(C_0 - \varepsilon)}{\varepsilon \times \varepsilon} \xrightarrow{\varepsilon < 0.05C_0} K > \frac{(C_0 - 0.05C_0)^2}{(0.05C_0)^2}$$

$$\Rightarrow K > \frac{0.95^2}{0.05^2} \times \frac{C_0^2}{C_0^2} \Rightarrow K > 361$$

بنابراین اگر  $K > 361$  باشد،  $\varepsilon < 0.05C_0$  بدست خواهد آمد و در محدوده خطای 5% می توان واکنش را کمی فرض نمود. بطور مشابه می توان بحث نمود که در اینجا اگر  $K < \frac{1}{361}$  باشد، در محدوده خطای 5% می توان واکنش را غیرکمی در نظر گرفت.



\*\*\*\*\*

بایستی بخاطر سپرد که در حالت کلی، مقدار مینیمم ثابت تعادل واکنش برای کمی فرض کردن واکنش ( یا بالعکس مقدار ماکزیمم ثابت تعادل واکنش برای غیرکمی فرض کردن واکنش) تابعی از نوع واکنش ( تعداد مواد دخیل در واکنش و ضرایب استوکیومتری آنها)، محدوده خطای در نظر گرفته شده و غلظت های اولیه است. برای سادگی، متداول است که برای واکنشهای معمول مثل اسید و باز مقدار مینیمم ثابت تعادل برای کمی در نظر گرفتن واکنش برابر 1000 ( گاهی اوقات 100 ) باشد و داشته باشیم:

واکنش کمی  $\Rightarrow K_{eq} \geq 1000$  اگر

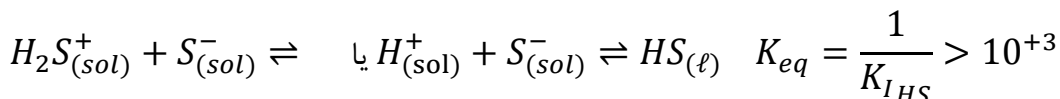
واکنش غیر کمی  $\Rightarrow K_{eq} \leq 10^{-3}$  اگر

واکنش ما بین کمی و غیر کمی  $\Rightarrow 10^{-3} < K_{eq} < 10^{+3}$  اگر

بنابراین با دانستن مقدار ثابت تعادل و معیار بالا می توان کمی یا غیرکمی بودن واکنش را نتیجه گرفت. همچنین براساس نوع واکنش می توان حدسهایی در مورد کمی یا غیرکمی بودن واکنش زد. به عنوان مثال انتظار می رود که واکنش خود یونش حلال یک واکنش غیرکمی باشد و مطالعه ثابت تعادل اتوپروتولیز حلالهای مختلف موید این مطلب است. در این راستا خوب است با واکنشهای کمی متداول زیر آشنا باشیم :

a) واکنش اسید قوی با باز قوی :

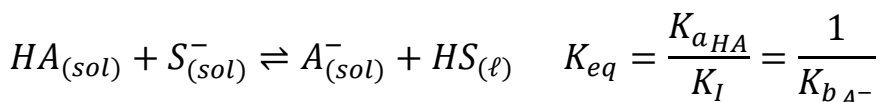
واکنش اسید قوی با باز قوی که همان واکنش گونه اسید قوی حلال با گونه باز قوی حلال یا همان عکس واکنش اتوپروتولیز حلال است، یک واکنش کمی است و داریم :



مثلاً واکنش HCl با NaOH در حلال آب با  $K_{eq} = 10^{+14}$  و واکنش  $NH_4^+Cl^-$  با  $Na^+NH_2^-$  در حلال آمونیاک با  $K_{eq} = 10^{+32}$  جزء واکنشهای کمی هستند.

b) واکنش اسید ضعیف با باز قوی :

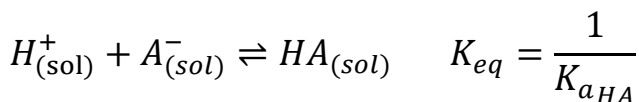
در حالت کلی این واکنش را می توان به صورت زیر نوشت :



در صورتیکه  $K_{bA^-} < 10^{-3}$  یا  $\frac{K_{aHA}}{K_I} > 10^{+3}$  ( $pK_{aHA} < PK_I - 3$ ) باشد، این واکنش کمی است. مثلاً واکنش  $(PK_a = 4.8)HOAC$  با  $NaOH$  در حلال آب با  $K_{eq} = 10^{+9.2}$  و واکنش  $(PK_a = 19)H_2O$  با  $Na^+NH_2^-$  در حلال آمونیاک با  $K_{eq} = 10^{+13}$  جزء واکنشهای کمی هستند.

c) واکنش اسید قوی با باز ضعیف :

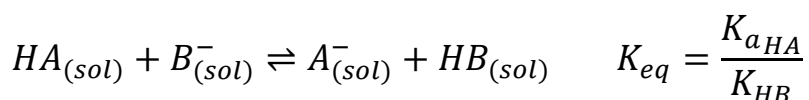
در حالت کلی این واکنش را می توان به صورت زیر نوشت :





در صورتیکه  $K_{a_{HA}} < 10^{-3}$  یا  $(pK_a > 3)$  باشد، این واکنش کمی است. مثلاً واکنش  $Na^+OAC^-$  با  $HCl$  در حلال آب با  $K_{eq} = 10^{+4.8}$  و واکنش  $Na^+OH^-$  با  $NH_4^+Cl^-$  در حلال آمونیاک با  $K_{eq} = 10^{+19}$  جزء واکنشهای کمی هستند. (d) واکنش اسید ضعیف با باز ضعیف:

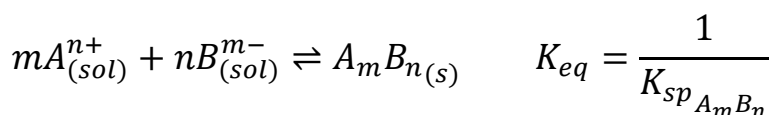
در حالت کلی این واکنش را می توان به صورت زیر نوشت:



در صورتیکه  $\frac{K_{a_{HA}}}{K_{a_{HB}}} < 10^{+3}$  یا  $pK_{a_{HB}} - pK_{a_{HA}} > 3$  باشد، این واکنش کمی است. به عبارتی اسیدی که شکسته می شود بایستی حداقل 1000 مرتبه قویتر از اسیدی باشد که تشکیل می شود.

به عنوان مثال واکنش  $HOAC$  ( $K_a = 10^{-4.8}$ ) با  $NH_3$  ( $K_{a_{NH_4^+}} = 10^{-9.2}$ ) در حلال آب با  $K_{eq} = 10^{+4.4}$  یک واکنش کمی است.

(e) واکنش تشکیل رسوب:



از آنجائیکه معمولاً  $K_{sp} \ll 1$  است،  $K_{eq} \gg 1$  است و واکنش بالا کمی است. مثلاً واکنش  $AgNO_3$  با  $NaCl$  و تشکیل رسوب  $AgCl$  ( $K_{sp} = 10^{-10}$ ) در حلال آب با  $K_{eq} = 10^{+10}$  یک واکنش کمی است. به هر حال بایستی در نظر داشت که واکنش انحلال یک رسوب ممکن است تحت تأثیر واکنشهای اسید-باز و تشکیل کمپلکس قرار می گیرد و تحت تأثیر آنها تشکیل رسوب دیگر کمی نباشد یا رسوب به صورت یک ماده محلول رفتار کند.

(f) واکنش تشکیل کمپلکس های پایدار:



از آنجائیکه معمولاً  $K_f \gg 1$  است،  $K_{eq} \gg 1$  است و واکنش بالا کمی است. مثلاً واکنش  $Zn^{+2}$  با  $CN^-$  و تشکیل  $Zn(CN)_4^{2-}$  ( $K_f = 10^{+19}$ ) در حلال آب با  $K_{eq} = 10^{+19}$  یک واکنش کمی است. به هر حال بایستی در نظر داشت که واکنش تشکیل یک کمپلکس ممکن است تحت تأثیر واکنشهای اسید-باز یا رسوب یا تشکیل کمپلکس های دیگر قرار گیرد و لزوماً کمی نباشد. مثلاً تشکیل کمپلکس  $Ag(NH_3)_2^+$  در آب در  $pH$  های بالا کمی است، در حالیکه در  $pH$  های پایین به علت تبدیل  $NH_3$  به  $NH_4^+$  غیر کمی است.

## روش حل سیستماتیک

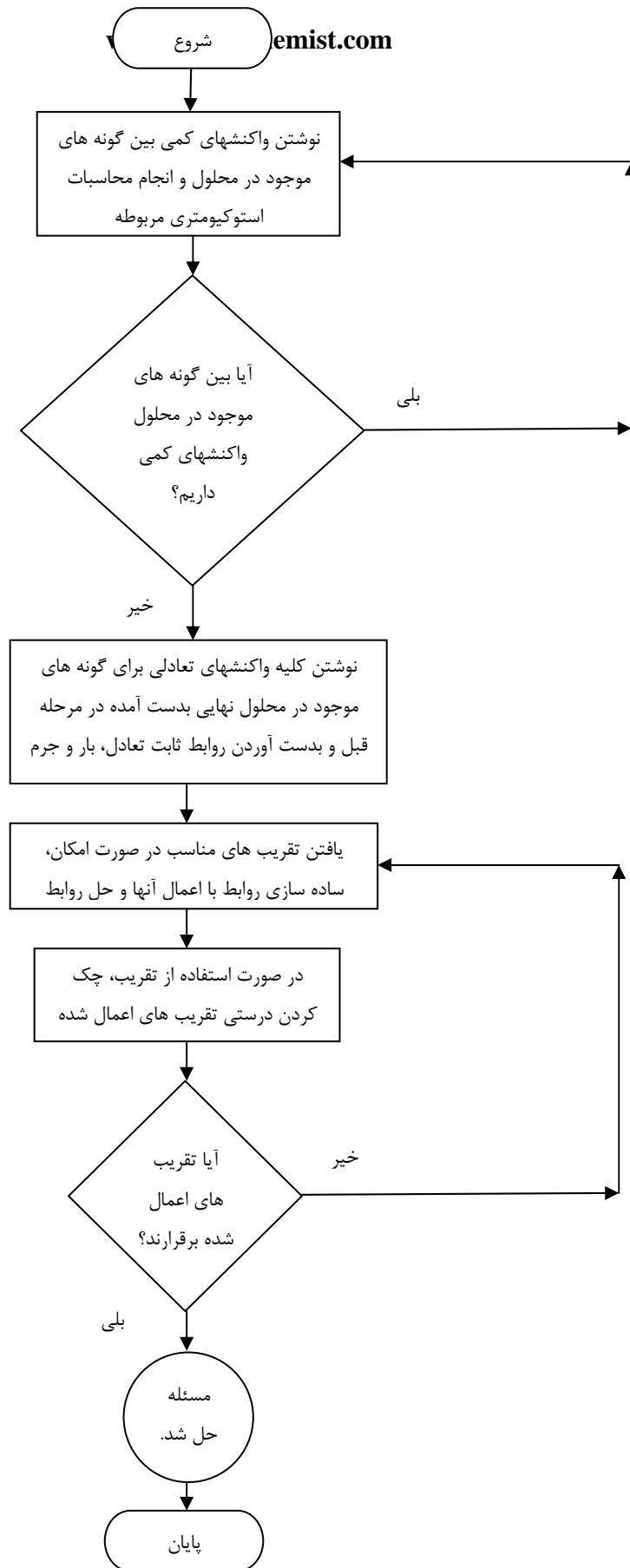
حال که با تقریب زدن و واکنشهای کمی و غیرکمی آشنا شدیم، می توانیم در مورد روش حل سیستماتیک بحث کنیم. بطور خلاصه و مفید، روش حل سیستماتیک را می توان شامل سه مرحله یا قدم زیر در نظر گرفت :

مرحله اول : نوشتن واکنشهای کمی بین گونه های موجود در محلول و انجام محاسبات استوکیومتری مربوطه تا جایی که بین گونه های نتیجه شده یا نهایی هیچ واکنش کمی نداشته باشیم.

مرحله دوم : نوشتن کلیه واکنشهای تعادلی برای گونه های موجود در محلول نهایی بدست آمده در مرحله اول و بدست آوردن روابط ثابت تعادل، بار و جرم بین غلظت های تعادلی گونه ها به عنوان مجهولات.

مرحله سوم : حل روابط بدست آمده در مرحله قبل برای بدست آوردن غلظت های تعادلی گونه های مد نظر، ترجیحاً با اعمال تقریب های مناسب و ساده سازی روابط و کاهش حجم محاسبات که در این صورت حتماً بایستی پس از حل مسئله درستی یا برقراری تقریب های اعمال شده چک شود. دقت داشته باشید که از همان مرحله دوم میتوان برای بدست آوردن غلظت های تعادلی برخی از گونه ها تقریب اعمال نمود. بدین صورت که از واکنشها با ثابت تعادلهای کوچکتر یا غیرکمی تر در مقابل واکنشها با ثابت تعادلهای بزرگتر یا کمی تر صرف نظر کنیم. بعنوان مثال برای محاسبه غلظت  $H^+$  در محلول آبی یک اسید ضعیف اغلب اوقات می توان از اثر واکنش خودیونش آب روی غلظت  $H^+$  در مقایسه با واکنش تفکیک اسید صرف نظر نمود.

این سه مرحله را می توان به صورت الگوریتم در ادامه آمده نمایش داد. دقت کنید که در نمایش الگوریتم، شروع و پایان با بیضی، دستورالعمل ها با مستطیل، شرطها با لوزی و نتیجه ها با دایره نمایش داده می شوند!



برای روش یاد شده مثال زیر را در نظر بگیرید.

مثال : غلظت های یونهای  $Ag^+$  و  $Cl^-$  را برای هریک از موارد زیر بدست آورید :

الف ( محلول در حال تعادل با رسوب  $AgCl$

ب ( محلول حاصل از اختلاط  $25ml$  محلول  $0.1M AgNO_3$  با  $25ml$  محلول  $0.1M NaCl$

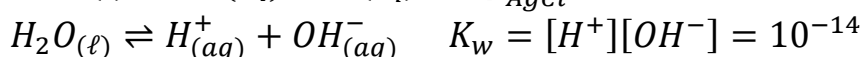
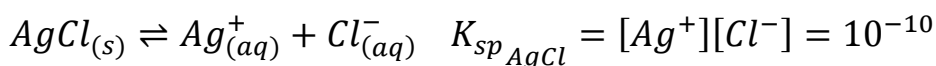
ج ( محلول حاوی  $0.1M NaCl$  در حال تعادل با رسوب  $AgCl$

د ( محلول حاصل از اختلاط  $25ml$  محلول  $0.4M NaCl$  با  $25ml$  محلول  $0.1M AgNO_3$

ه ( محلول در حال تعادل با رسوب های  $AgI$  و  $AgCl$

حل:

الف ( برای محلول در حال تعادل با رسوب  $AgCl$ ، هیچ واکنش کمی نداریم و بنابراین نیازی به مرحله اول نیست و یگراست سراغ مرحله دوم می رویم. داریم :



$4 =$  تعداد روابط مورد نیاز  $\Rightarrow 4 =$  تعداد مجهولات  $Ag^+, Cl^-, H^+, OH^-$  : مجهولات

رابطه موازنه بار :  $[H^+] + [Ag^+] = [Cl^-] + [OH^-]$

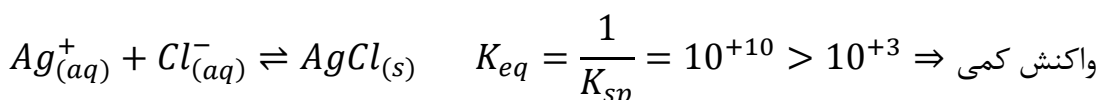
رابطه موازنه جرم :  $[Ag^+] = [Cl^-]$

با وجود اینکه چهار مجهول داریم و در حالت کلی بایستی تحت این شرایط، یک معادله درجه 4 یا 4 معادله و 4 مجهول حل شود، اما اینجا به علت عدم ظاهر شدن  $H^+$  و  $OH^-$  در روابط  $Ag^+$  و  $Cl^-$  می توان با حل دو معادله و دو مجهول، غلظت های تعادلی  $Ag^+$  و  $Cl^-$  را بدست آورد :

$$[Ag^+] = [Cl^-] \text{ و } [Ag^+][Cl^-] = 10^{-10} \Rightarrow [Ag^+] = [Cl^-] = 10^{-5}M$$

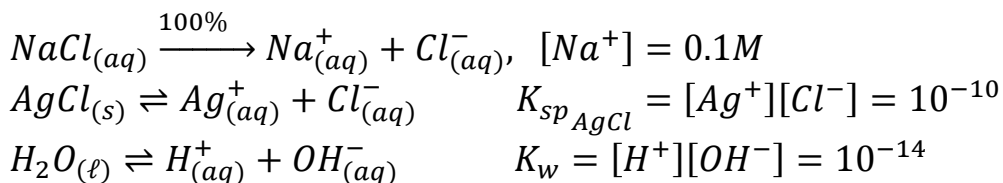
ب ( ابتدا اثر اختلاط را در نظر می گیریم.  $25ml$  محلول  $0.1M AgNO_3$  با  $25ml$  محلول  $0.1M NaCl$

$50ml$  محلول  $0.05M NaCl$  و  $0.05M AgNO_3$  نتیجه می دهد. در محلول حاصل از اختلاط،  $NaCl$  بطور کامل به  $Na^+$  و  $Cl^-$  و  $AgNO_3$  بطور کامل به  $Ag^+$  و  $NO_3^-$  تفکیک شده اند و یونهای  $Ag^+$  با  $Cl^-$  واکنش کمی تشکیل رسوب  $AgCl$  را می دهند:



از آنجائیکه  $Ag^+$  و  $Cl^-$  به مقادیر استوکیومتری در کنار هم حضور دارند و واکنش بین آنها کمی است، هر دو بطور کامل مصرف می شوند و رسوب  $AgCl$  را بوجود می آورند. بنابراین می توان فرض نمود که محلول پس از انجام واکنش کمی به صورت  $50ml$  محلول  $0.05M NaNO_3$  در تعادل با رسوب  $AgCl$  در می آید. حضور  $NaNO_3$  تأثیری در روابط مربوط به حل شدن رسوب  $AgCl$  ندارد ( البته با صرف نظر کردن از بحث قدرت یونی و فعالیت ها که بعدا خواهیم دید) و بنابراین مسئله مورد (ب) در نهایت به مسئله مورد (الف) تبدیل شده است و مشابه آن با نوشتن روابط ثابت تعادل، بار و جرم می توان غلظت های  $Ag^+$  و  $Cl^-$  را برابر  $10^{-5}M$  بدست آورد.

ج) برای محلول  $NaCl$   $0.1M$  در تعادل با رسوب  $AgCl$ ، هیچ واکنش کمی نداریم و بنابراین نیازی به مرحله اول نیست و یکراست سراغ مرحله دوم می رویم. داریم:



$4 =$  تعداد روابط مورد نیاز  $\Rightarrow 4 =$  تعداد مجهولات،  $Ag^+, Cl^-, H^+, OH^-$ : مجهولات

$$[H^+] + [Ag^+] + [Na^+] = [Cl^-] + [OH^-] \text{ : موازنه بار}$$

$$[Cl^-] = 0.1 + [Ag^+] \text{ : موازنه جرم}$$

موازنه جرم بر این اساس نوشته شده است که  $Cl^-$  دو منبع تولید دارد، یکی  $NaCl$  که به اندازه  $0.1M$  یون کلرید تولید می کند و دیگری  $AgCl$  که بر اثر تفکیک به اندازه  $[Ag^+]$ ، یون کلرید تولید می کند. بنابراین غلظت یون کلرید بایستی برابر مجموع  $[Ag^+]$  و  $0.1M$  باشد.

حال که روابط مورد نیاز را نوشته ایم، بایستی این روابط را برای بدست آوردن مجهولاتمان مثلاً غلظت های  $Ag^+$  و  $Cl^-$  (خواسته مسئله) حل کنیم. حل دقیق روابط بدست آمده امکان پذیر است، اما همواره بهتر است دنبال تقریب هایی باشیم که روابط را ساده تر می کنند و با حجم محاسبات کمتر نتیجه دلخواه را بدست می دهند. در مورد این مسئله هم روش حل دقیق بدون تقریب و هم روش حل تقریبی را در نظر می گیریم.

برای حل دقیق کافیتست رابطه موازنه جرم  $([Cl^-] = 0.1 + [Ag^+])$  را در رابطه حاصلضرب انحلال پذیری رسوب  $AgCl$  ( $K_{sp_{AgCl}} = [Ag^+][Cl^-]$ ) جایگذاری کنیم. داریم:

$$K_{sp_{AgCl}} = [Ag^+](0.1 + [Ag^+]) = 10^{-10} \Rightarrow$$

$$[Ag^+] = 9.9995 \times 10^{-10} \approx 10^{-9}M, [Cl^-] = 0.1 + [Ag^+] \approx 0.1M$$

برای حل تقریبی بایستی به این نکته توجه کنیم که  $Cl^-$  ناشی از حل شدن رسوب  $AgCl$  در مورد (الف) برابر  $10^{-5}M$  بدست آمد. در اینجا به خاطر حضور اولیه  $Cl^-$  به صورت  $NaCl$  و اصل لوشاتلیه،  $Cl^-$  ناشی از حل شدن رسوب  $AgCl$  بایستی کمتر از  $10^{-5}M$  باشد. واضح است که  $Cl^-$  ناشی از رسوب ( $< 10^{-5}M$ ) در مقابل  $Cl^-$  ناشی از  $NaCl$  ( $0.1M$ ) قابل صرف نظر کردن است و در رابطه موازنه جرم می توان تقریب  $[Ag^+] \ll 0.1$  را به صورت زیر اعمال کرد:

$$[Cl^-] = 0.1 + [Ag^+] \xrightarrow{Cl^- \text{ ناشی از رسوب } = [Ag^+] \ll 0.1} [Cl^-] \approx 0.1$$

سپس با جایگذاری  $[Cl^-] = 0.1$  در رابطه  $K_{sp}$  بدون نیاز به حل معادله درجه دو (همان کاری که در حل دقیق انجام دادیم) غلظت  $Ag^+$  را برابر  $10^{-9}M$  بدست آورد که گواهی بر این مطلب است که تقریب اعمال شده یعنی  $[Ag^+] \ll 0.1$  برقرار است.

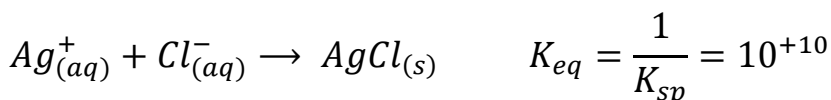
با داشتن جوابهای حل دقیق و حل تقریبی، می توان خطای راه حل تقریبی را به صورت زیر بدست آورد:

$$\text{خطای روش حل تقریبی} = \frac{\text{جواب دقیق} - \text{جواب تقریبی}}{\text{جواب دقیق}} \times 100$$

$$= \frac{10^{-9} - 9.9995 \times 10^{-10}}{9.9995 \times 10^{-10}} \times 100 = +0.005\%$$

همانطور که خطای روش حل تقریبی نشان می دهد، روش حل تقریبی جواب کاملاً قابل قبولی نتیجه داده است، بدون آنکه حجم محاسباتی به اندازه حجم محاسباتی روش حل دقیق باشد. به طور کلی همواره بایستی سعی کرد با استفاده از اعمال تقریب های مناسب ( که براساس شیمی مسئله می تواند حدس زده شود ) مسئله را ساده تر کرده و با حجم محاسبات کمتر به جواب نسبتاً معقولی رسید.

د) بر اثر اختلاط 50ml محلول  $NaCl$  0.2M و  $AgNO_3$  0.1M بدست می آید که یونهای  $Ag^+$  و  $Cl^-$  با هم واکنش کمی تولید رسوب  $AgCl$  را می دهند:



$$\begin{array}{ccc} 0.1 & 0.2 & - \\ - & 0.1 & 0.1 \end{array}$$

محلول حاصل، محلول  $NaCl$  0.1M و  $NaNO_3$  0.1M در تعادل با رسوب  $AgCl$  خواهد بود.  $NaNO_3$  تأثیری بر تعادلات حل شدن رسوب  $AgCl$  ندارد ( البته با صرف نظر کردن از بحث قدرت یونی و فعالیت ها که بعداً خواهیم دید ) و بنابراین این مسئله به مسئله (ج) تبدیل شده است که بطور مشابه غلظت  $Ag^+$  برابر  $10^{-9}M$  و غلظت  $Cl^-$  برابر  $0.1M$  نتیجه می شود.

ه) برای این محلول نیز واکنش کمی نداریم و سراغ نوشتن روابط می رویم :



مجهولات :  $Ag^+, Cl^-, I^-, H^+, OH^-$

$$\text{رابطه موازنه بار} : [H^+] + [Ag^+] = [Cl^-] + [I^-] + [OH^-]$$

$$\text{رابطه موازنه جرم} : [Ag^+] = [Cl^-] + [I^-]$$

رابطه موازنه جرم براین اساس نوشته شده است که  $Ag^+$  دو منبع تولید دارد: از  $AgCl$  با اندازه  $Cl^-$  و از  $AgI$  با اندازه  $I^-$ . حال برای بدست آوردن غلظت  $Ag^+$  و  $Cl^-$  می توان دو روش حل دقیق و تقریبی در نظر گرفت. برای حل دقیق می توان نوشت :

$$[Ag^+] = [Cl^-] + [I^-] = \frac{K_{sp_{AgCl}}}{[Ag^+]} + \frac{K_{sp_{AgI}}}{[Ag^+]} \Rightarrow [Ag^+] = \sqrt{10^{-10} + 10^{-16}} \approx 10^{-5}M$$

$$[Cl^-] = \frac{K_{sp_{AgCl}}}{[Ag^+]} \approx 10^{-5}M \quad , \quad [I^-] = \frac{K_{sp_{AgI}}}{[Ag^+]} \approx 10^{-11}M$$

برای حل تقریبی بایستی به این نکته توجه کنیم که قابلیت انحلال رسوب  $AgI$  به مراتب کمتر از  $AgCl$  است (  $K_{sp_{AgI}} = 10^{-16}$  را با  $K_{sp_{AgCl}} = 10^{-10}$  مقایسه کنید )، بنابراین می توان از  $Ag^+$  ناشی از حل شدن رسوب  $AgI$  یعنی  $I^-$  در مقابل  $Ag^+$  ناشی از حل شدن رسوب  $AgCl$  یعنی  $Cl^-$  صرف نظر کرد. یعنی می توان نوشت.

$$[Ag^+] = [Cl^-] + [I^-] \xrightarrow{[I^-] \ll [Cl^-]} [Ag^+] \approx [Cl^-]$$

سپس با جایگذاری رابطه بالا در رابطه  $K_{sp_{AgCl}}$ ، غلظت  $Ag^+$  و  $Cl^-$  را برابر  $10^{-5}M$  بدست آورد و در نهایت با جایگذاری  $[Ag^+]$  در رابطه  $K_{sp_{AgI}}$ ، غلظت  $I^-$  را برابر  $10^{-11}M$  بدست آورد و درستی تقریب زده شده را  $([I^-] \ll [Cl^-])$  چک نمود که خوشبختانه برقرار است. مجدداً می توان مشاهده نمود که اعمال تقریب های مناسب می تواند ما را به تقریباً همان جواب حل دقیق اما ساده تر و آسانتر برساند.

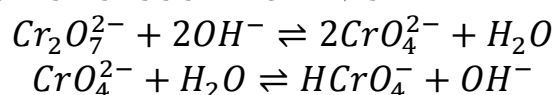
\*\*\*\*\*

## تمارین

1- محلول در حال تعادل با رسوب  $Ag_2S$  را در نظر بگیرید. هیدرولیز بازی  $S^{2-}$  به  $HS^-$  و  $H_2S$  را در نظر بگیرید.  
الف) واکنش های تعادلی مستقل را نوشته و روابط ثابت تعادل را برای آن ها به دست آورید.  
ب) روابط موازنه ی بار و جرم را به دست آورید.

2- محلول حاوی  $HF$   $1M$  ,  $KF$   $1M$  را در نظر بگیرید. تشکیل گونه ی  $HF_2^-$  را لحاظ کنید.  
الف) واکنش های تعادلی مستقل را نوشته و روابط ثابت تعادل را برای آن ها به دست آورید.  
ب) روابط موازنه ی بار و جرم را به دست آورید.

3- محلول دی کرومات سدیم  $1M$  و  $NaOH$   $1M$  داریم. تعادل های زیر را در نظر بگیرید.



$H_2CrO_4$  اسیدی قوی است پس  $HCrO_4^-$  هیدرولیز بازی انجام نمی دهد.

الف) واکنش (های) تعادلی امکان پذیر مستقل دیگر را نوشته و روابط ثابت تعادل آن ها را به دست آورید.  
ب) روابط موازنه ی بار و جرم را به دست آورید.

4-  $25\text{ ml}$  محلول  $HOAC$   $0.1M$  با  $25\text{ ml}$  محلول  $NaOAC$  (استات سدیم)  $2M$  مخلوط می شود. حجم نهایی را  $50\text{ ml}$  در نظر بگیرید. برای محلول نهایی:

الف) واکنش های تعادلی مستقل مربوطه را به همراه روابط ثابت تعادل آنها بنویسید.  
ب) روابط موازنه بار و جرم را برای آنها بدست آورید.

5- محلول حاوی  $HA$  (یک اسید ضعیف) با غلظت اولیه  $C_0$  و  $AgNO_3$  با غلظت اولیه  $C'_0$  است. فرض کنید  $Ag^+$  با یون  $A^-$  تنها توانایی تشکیل کمپلکس  $AgA_2^-$  را دارد.  
الف) روابط ثابت تعادل و واکنش های تعادلی مستقل را بنویسید.  
ب) روابط موازنه بار و جرم را بدست آورید.

6- روابط ثابت تعادل، موازنه بار و جرم را برای هریک از محلول های زیر بدست آورید.

الف) محلول حاوی اسیدهای ضعیف  $HA$ ,  $HB$ ,  $HC$  با غلظت های به ترتیب  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$  و ثابت تعادل های تفکیک اسیدی  $K_{a_1}$ ,  $K_{a_2}$ ,  $K_{a_3}$

ب) محلول  $1M$   $NH_3$ ,  $0.2M$   $NiCl_2$ ,  $0.1M$   $Na_2H_2Y$  (تفکیک  $NiCl_2$  به  $Ni^{+2}$  و  $Cl^-$  را کامل فرض کنید. همچنین  $NH_3$  با  $Ni^{+2}$  در 6 مرحله کمپلکس نهایی  $Ni(NH_3)_6^{+2}$  را تولید می کند و  $Y^{-4}$  با  $Ni^{+2}$  کمپلکس  $NiY^{-2}$  را می دهد)

ج) حل شدن رسوب  $AgCN$  در محلول  $1M$   $NaCN$

( حل شدن مولکولی، یونی و حل شدن بر اثر تشکیل کمپلکس  $Ag(CN)_2^-$  را در نظر بگیرید )

د) محلول  $0.1M$   $NiCl_2$ ,  $0.1M$   $EDA$



$EDA$  را بیانگر اتیلن دی آمین  $H_2\dot{N}CH_2CH_2\dot{N}H_2$  در نظر بگیرید و فرض کنید  $Ni^{+2}$  با  $EDA$  توانایی تشکیل  $Ni(NH_3)_3^{+2}$ ,  $Ni(EDA)_2^{+2}$ ,  $Ni(EDA)^{+2}$  را دارد. همچنین هر دو هیدرولیز بازی  $EDA$  را نیز لحاظ کنید (

ه) محلول در تعادل با رسوب های  $SrCO_3$ ,  $CaCO_3$

و) محلول  $Na_2H_2Y$   $0.1M$  در تعادل با رسوب های  $SrCO_3$ ,  $CaCO_3$

ز) محلول در تعادل با رسوب  $CdS$  و گاز  $H_2S$  با فشار  $1\ atm$

ح) محلول  $H_2O$   $0.1M$  در حلال آمونیاک ( $H_2O(\ell)$  در حلال آمونیاک یک اسید ضعیف تک پروتونی است)

ط) محلول  $HIC_0M$  در حلال آمونیاک ( $HI$  را در حلال آمونیاک اسید قوی در نظر بگیرید)

ی) محلول  $NaF$   $1M$ ,  $HF$   $0.5M$  در تعادل با رسوب  $CaF_2$  (تشکیل  $HF_2^-$  را نیز در نظر بگیرید)

ک) محلول  $Na_2H_2Y$   $0.1M$  در تعادل با رسوب های  $Fe(OH)_3$ ,  $Fe(OH)_2$

ل) محلول  $Na_2H_2Y$   $0.1M$  و  $CaCl_2$   $0.2M$  (تفکیک  $Na_2H_2Y$  به  $Na^+$  و  $H_2Y^{-2}$  و تفکیک  $CaCl_2$  به

$Ca^{2+}$  و  $Cl^-$  را کامل فرض کنید)

م) محلول  $Na_2S$   $1M$  در تعادل با گوگرد (تشکیل گونه های  $S_n^{2-}$  را در نظر بگیرید، اما هیدرولیز بازی را تنها برای

$S^{2-}$  به صورت دو مرحله ای لحاظ کنید)

7- در هر مورد تعیین کنید که بین مواد داده شده چه واکنشی رخ می دهد و کمی یا غیر کمی بودن واکنش را با به دست

آوردن ثابت تعادل مشخص کنید. حلال را آب فرض کنید مگر آنکه خلافش ذکر شده باشد.

الف)  $NaOH, HCl$  (ب)  $Na_3PO_4, Ba(OH)_2$  (ج)  $CH_3COO^-Na^+, HCl$

د)  $NaOH, HF$  (ه)  $Na^+F^-, HCN$  (و)  $NH_3, HCN$

ز)  $NH_3, HF$  (ح)  $Na_2CrO_4, AgNO_3$  (ط)  $Na_2C_2O_4, Al_2(SO_4)_3$

ی)  $Na^+C_2H_5O^-$ ,  $HCl$  در حلال اتانول ( $pK_I = 19$ )

داریم:  $pK_{aNH_4^+} = 9.25$  و  $pK_{aHCN} = 9.4$  و  $pK_{aHF} = 3.2$  و  $pK_{aCH_3COOH} = 4.8$   
 $pK_{spBa_3(PO_4)_2} = 38.2$  و  $pK_{dAl(C_2O_4)_3^{3-}} = 16.3$  و  $pK_{spAg_2CrO_4} = 11.72$