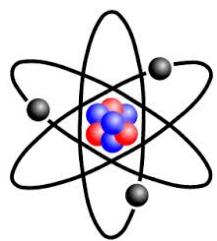
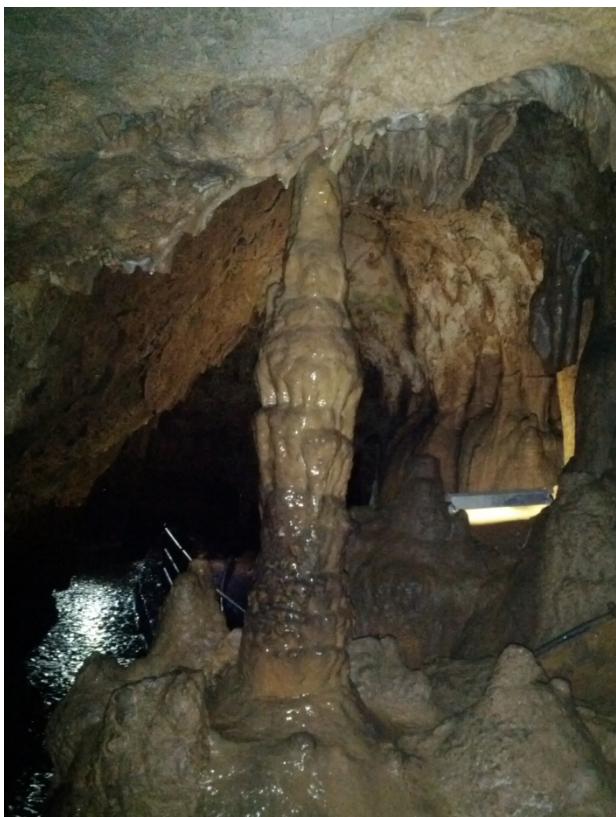


«تعادلات رسوبيها»

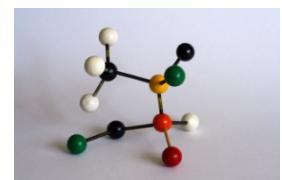


| | |
|----|-----|
| H | He |
| Li | C |
| Be | N |
| B | O |
| Na | F |
| Mg | Ne |
| Al | P |
| Si | S |
| Cl | C |
| K | N |
| Ca | Br |
| Sc | Kr |
| Ti | Y |
| V | La |
| Cr | Lu |
| Mn | Lu |
| Fe | Os |
| Co | Ir |
| Ni | Pt |
| Cu | Au |
| Zn | Ag |
| Ga | In |
| Ge | Tl |
| As | Sb |
| Se | Te |
| Br | I |
| Rb | Xe |
| Sn | Ta |
| Bi | W |
| Po | Re |
| At | Osl |
| Rn | Fr |
| Fr | Ro |
| Pa | Sm |
| U | Th |
| Np | Pu |
| Pu | Cf |
| Cf | Fm |
| Mn | Nu |
| Nu | U |



مولف: مهندس شاهی

www.ShimiPedia.ir



پیش گفتار

جزوه ای که در پیش رو دارد، 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 بدنه و تسلط خواننده بر مطلب و قدرت حل مسئله او را افزایش دهند. در بخش تمارین، تعدادی تمرین بهمراه 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 جزو و جزوات دیگر برای دانش آموزان و دانشجویان علاقه مند به شیمی مفید واقع شود و به پیشرفت آنان در زمانه یادگیری علم شیمی کمک شایانی بنماید.

مهندش 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

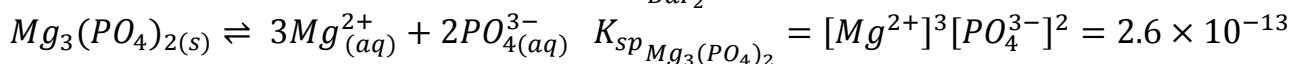
رسوب‌ها ترکیباتی هستند که انحلال پذیری آنها بطور معمول در آب بعنوان حلال ناچیز است. در مبحث تعادلات رسوبها، ما واکنش‌های تعادلی مربوط به رسوب‌ها را بررسی می‌کنیم و با محاسبه اتحادیت آنها تحت شرایط مختلف آشنا می‌شویم.

انحلالیت رسوبها

همانطور که می‌دانیم رسوب‌ها ترکیباتی هستند که انحلال پذیری آنها بطور معمول در آب بعنوان حلال ناچیز است. چنین ترکیباتی به صورت‌های مختلف مثل حل شدن مولکولی (گونه وارد شده به محلول بصورت یک ترکیب خنثی مثلاً زوج یون است)، حل شدن یونی (گونه‌های 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 رسوب‌های مشکل از یونها واکنش انحلال را می‌توان معمولاً به صورت زیر در نظر گرفت:



همانطور که دیده می‌شود، 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 می‌شود و با K_{sp} نمایش داده می‌شود که از یک معمولاً بسیار کوچکتر است. بنابراین واکنش حل شدن رسوب‌ها 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 غلظت‌های یونها لزوماً غلظت‌های 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 غلظت‌یونها 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 غلظت‌یونها 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 می‌شود و تغییری در مقدار رسوب یا غلظت‌های یونهای تشکیل دهنده رسوب در محلول رخ نخواهد داد. در صورت عدم حضور رسوب معمولاً محلول در آستانه تشکیل رسوب در نظر گرفته می‌شود.

مثال: محلولهای محتوی یونهای نقره و کلرید با هم مخلوط می‌شوند 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؟

$$[Ag^+] = 10^{-9} M, [Cl^-] = 10^{-2} M$$

$$[Ag^+] = 10^{-9} M, [Cl^-] = 10^{-1} M$$

$$[Ag^+] = 10^{-3} M, [Cl^-] = 10^{-2} M$$

اطلاعات: $K_{sp, AgCl} = 10^{-10}$

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.

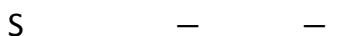
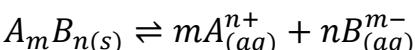
مثال: حداقل غلظت مورد نیاز یونهای فسفات در محلول محتوی یونهای منیزیم با غلظت برابر $0.1 M$ برای شروع به تشکیل رسوب منیزیم فسفات ($K_{sp} = 2.6 \times 10^{-13}$) چقدر است؟

حل:

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

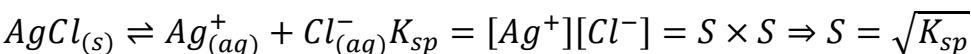
$$[Mg^{2+}]^3 [PO_4^{3-}]^2 > K_{sp} \Rightarrow [PO_4^{3-}] > \sqrt{\frac{2.6 \times 10^{-13}}{(0.1)^3}} \Rightarrow [PO_4^{3-}] > 1.61 \times 10^{-5} M$$

از موارد حائز اهمیت بالا در هنگام بررسی رسوب‌ها می‌توان به انحلال پذیری اشاره کرد. انحلال پذیری یک رسوب به صورت مقدار رسوب حل شده به مقدار حل بکار رفته یا مقدار محلول تعریف می‌شود. 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 می‌شود. در صورتی که یون‌های حاصل از رسوب در محلول فقط از رسوب تولید شده باشند و در واکنش‌های جانبی شرکت نکنند، رابطه‌ی S و K_{sp} را می‌توان 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:



$$Ag_2CrO_4_{(s)} \rightleftharpoons 2Ag_{(aq)}^+ + CrO_4^{2-} K_{sp} = [Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}] = (2S)^2 S = 4S^3 \Rightarrow S = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{4}}$$

انحلال پذیری رسوب‌های مشابه (m, n یکسان) با توجه به رابطه‌ی بدست آمده با افزایش مقدار K_{sp} افزایش می‌یابد. مثلًاً داده‌های جدول بعدی را در نظر بگیرید.

| رسوب | K_{sp} | S |
|--------|-----------------------|-------------------------|
| $AgCl$ | 1.8×10^{-10} | $1.34 \times 10^{-5} M$ |
| $AgBr$ | 5×10^{-13} | $7.07 \times 10^{-7} M$ |
| AgI | 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 حلایت 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 |
|-------------|-----------------------|-------------------------|
| $AgCl$ | 1.8×10^{-10} | $1.34 \times 10^{-5} M$ |
| Ag_2CrO_4 | 1.9×10^{-12} | $7.8 \times 10^{-5} M$ |

با وجود اینکه K_{sp} برای $AgCl$ بزرگتر است. اما S برای Ag_2CrO_4 بیشتر است !! در حالت کلی انحلال پذیری رسوب ها 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 رسوب ها با در نظر گرفتن این اثرات می پردازیم.

اثر یون مشترک

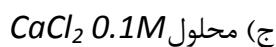
اثر یون مشترک اشاره به حضور یکی از یونهای سازنده یک رسوب در محلول بطوریکه منبعی غیر از آن رسوب داشته باشد، مثلاً از یک نمک محلول یا یک رسوب دیگر ناشی شده باشد، دارد. بعنوان مثال حل شدن رسوب نقره کلرید در محلول حاوی سدیم کلرید را می توان در نظر گرفت. در اینصورت معمولاً بنا بر اصل لوشاتلیه تعادل حل شدن یونی رسوب به سمت رسوب جابجا خواهد شد و رسوب به مقدار کمتری حل خواهد شد و انحلال پذیری آن کاهش خواهد یافت. البته گاهی اوقات نیز حضور یون مشترک باعث افزایش انحلال پذیری رسوب بعلت حل شدن رسوب بر اثر تشکیل کمپلکس می شود که بعداً بدان خواهیم پرداخت. محاسبه انحلال پذیری رسوبها با در نظر گرفتن اثر یون مشترک معمولاً شامل نوشتن رابطه موازن جرم برای یون مشترک، ساده سازی رابطه موازن جرم با اعمال تقریب های مناسب، حل همزمان رابطه موازن جرم ساده شده و روابط ثابت حاصل ضرب 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 انحلال پذیری 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 ناجیز 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 حاصل ضرب 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 بر عکس از غلظت یون مشترک ناشی از نمک محلول بتوان صرف 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 اظهارنظر 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.

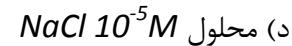
$$(K_{sp} = 10^{-10})$$



الف) آب خالص



ب) محلول



ج) محلول

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 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) S 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 $AgBr$ و $AgCl$ را که در یون نقره مشترک هستند، در نظر گرفت. همچنین ممکن است علاوه بر رسوبها یون مشترک از نمک های محلول نیز نشات 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 مهمنتر 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 در تعادل با رسوب های $AgNO_3 0.1M$ و AgI ($pK_{sp} = 15.8$) و $AgCl$ ($pK_{sp} = 9.75$)

(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 $AgNO_3$ ، S_1 ، $AgCl$ یون نقره حاصل از رسوب AgI است. فرض می کنیم که میتوان از S_1 و S_2 در مقابل 0.1 صرف نظر کرد، در اینصورت خواهیم داشت:

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

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

با توجه به مقادیر S_1 و S_2 بدست آمده تقریب اعمال شده برقرار 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 رسوب ها 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، 0.1 بیانگر یون نقره $AgCl$ و S_2 بیانگر یون نقره حاصل از رسوب AgI است. با توجه به مقادیر K_{sp} ها نتیجه می گیریم رسوب $AgCl$ بسیار بیشتر از رسوب AgI حل می شود و از S_2 در مقابل S_1 صرف نظر می کنیم، در اینصورت خواهیم داشت:

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

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

با توجه به مقادیر S_1 و S_2 بدست آمده تقریب اعمال شده برقرار 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 رسوب ها 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 می گیریم احتمالاً نمی توان از یک رسوب در مقابل دیگری صرف نظر کرد و به صورت زیر عمل می کنیم:

$$[Ag^+] = [Br^-] + [SCN^-] = \frac{K_{sp_{AgBr}}}{[Ag^+]} + \frac{K_{sp_{AgSCN}}}{[Ag^+]} \Rightarrow$$

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

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

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

با توجه به مقادیر S_1 و S_2 بدست آمده می توان مشاهده نمود که از هیچیک در مقابل دیگری نمی توان صرف نظر کرد. همچنین دقت داشته باشید که لزومی ندارد که از اول مسیر و برقرار بودن یا نبودن تقریبها را درست تشخیص دهیم. می توان 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

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

د) در صورتیکه انحلال پذیری مولی رسوی Ag_2CrO_4 را S_1 و انحلال پذیری مولی رسوی Hg_2CrO_4 را S_2 فرض کنیم، غلظت یونهای حاصل از رسوی‌ها 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 غلظت‌ها و S_1 و S_2 به صورت زیر عمل می‌کنیم:

$$[CrO_4^{2-}] = 0.5 \times [Ag^+] + [Hg_2^{2+}] = 0.5 \times \sqrt{\frac{K_{sp, Ag_2CrO_4}}{[CrO_4^{2-}]} + \frac{K_{sp, Hg_2CrO_4}}{[CrO_4^{2-}]}}$$

معادله حاصل را مثلاً بروش تقریب‌های متوالی برای بدست آوردن غلظت یون کرومات حل می‌کنیم. خواهیم داشت:

$$[CrO_4^{2-}] = 1.5 \times 10^{-4} \Rightarrow S_1 = 0.5 \times [Ag^+] = 0.5 \times \sqrt{\frac{K_{sp, Ag_2CrO_4}}{[CrO_4^{2-}]}} = 0.5 \times \sqrt{\frac{10^{-11.05}}{1.5 \times 10^{-4}}} \\ = 1.2 \times 10^{-4} M$$

$$\Rightarrow S_2 = [Hg_2^{2+}] = \frac{K_{sp, Hg_2CrO_4}}{[CrO_4^{2-}]} = \frac{10^{-8.3}}{1.5 \times 10^{-4}} = 3 \times 10^{-5} M$$

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

اثر قدرت یونی

همانطور که در بخش قدرت یونی و فعالیت دیدیم، در صورتیکه نتوان قدرت یونی محلول را صفر یا تقریباً برابر صفر در نظر گرفت، ضریب فعالیت یونها از یک انحراف قابل توجهی خواهد داشت (مثلاً برای قدرت یونی‌های بزرگتر از 10^{-3}) و به تبع آن برابر گرفتن ثابت تعادل‌های غلظتی با ثابت تعادل‌های ترمودینامیکی خطای قابل توجهی وارد محاسبات خواهد کرد. اثر قدرت یونی در محاسبه انحلال پذیری رسوی‌ها اشاره به در نظر گرفتن بحث قدرت یونی و ضریب فعالیت‌ها در محاسبات مربوطه را دارد که بحث‌های مربوطه قبلاً در بخش قدرت یونی و فعالیت ارائه شده است. همانطور که قبلاً نیز بحث شده است، روش کار بطور کلی و خلاصه شامل محاسبه یا تخمين قدرت یونی، محاسبه ضریب فعالیت‌ها بر اساس قدرت یونی محاسبه یا تخمين زده شده، محاسبه ثابت تعادل‌های غلظتی بر اساس ضریب فعالیت‌های محاسبه شده، حل مسئله با روش‌های قبلی و بدست آوردن غلظت‌ها بر اساس ثابت تعادل‌های غلظتی محاسبه شده و در نهایت در صورت نیاز چک کردن درستی قدرت یونی تخمين زده شده است که در صورت درست نبودن معمولاً بایستی از یک روش بازگشتی که هر مرحله شامل تمام این کارها می‌شود، استفاده نمود. مثالهای در ادامه آمده را در نظر بگیرید.

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

الف) آب خالص ب) محلول $NaNO_3 0.1M$

$$K_{sp, AgCl} = 10^{-10}$$

ج) محلول $NaCl 0.1M$

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 دبای-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 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 SnI_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 خواهد 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 بازگشته 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 بعلت 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 عنوان اثر pH روی انحلال پذیری رسوب یاد می شود. عنوان 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.

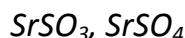
مثال: انتظار دارید انحلال پذیری مولی کدامیک از رسوب های زیر در محلول اسیدی بیشتر از آب خالص باشد؟



حل:

بعثت 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؟ ($H_2SO_3: Ka_1=1.2\times 10^{-2}, Ka_2=6.2\times 10^{-8}$, $HSO_4^-: Ka=1.2\times 10^{-2}$)



حل:

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

برای محاسبه 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 جزو مولی یونی از رسوب را که هیدرولیز می شود در pH داده شده حساب می کنیم و در رابطه i

برای به دست آوردن انحلال پذیری مولی اعمال می کنیم. مثال های زیر را در نظر بگیرید.

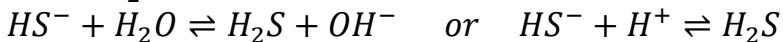
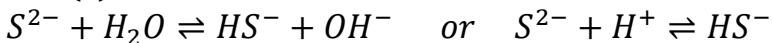
مثال: انحلال پذیری مولی PbS را در محلول های بافری با pH زیر تعیین کنید.

$$(الف) pH=4 \quad (ب) pH=10$$

$pK_{sp} PbS = 27.1, pK_{a_{H_2S}} = 7.14$: اطلاعات

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:

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

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)

$$\alpha_{S^{2-}} = \frac{K_{a_1} K_{a_2}}{[H^+]^2 + [H^+] K_{a_1} + K_{a_1} K_{a_2}} = \frac{10^{-21}}{10^{-20} + 10^{-17} + 10^{-21}} \approx 10^{-4}$$

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

(ب)

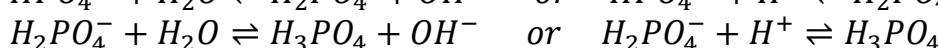
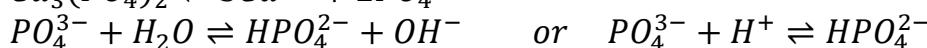
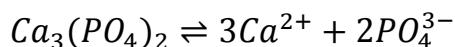
$$\alpha_{S^{2-}} = \frac{K_{a_1} K_{a_2}}{[H^+]^2 + [H^+] K_{a_1} + K_{a_1} K_{a_2}} = \frac{10^{-21}}{10^{-8} + 10^{-11} + 10^{-21}} \approx 10^{-13}$$

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

مثال: انحلال پذیری مولی $Ca_3(PO_4)_2$ را در محلول بافری با $pH=6$ تعیین کنید.
اطلاعات: $pK_{sp, Ca_3(PO_4)_2} = 25$, $pK_{a, H_3PO_4} = 2.1, 7.2, 12$

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:

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

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

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.

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

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

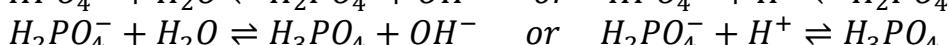
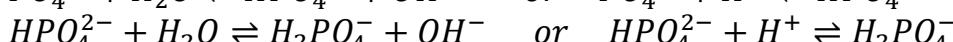
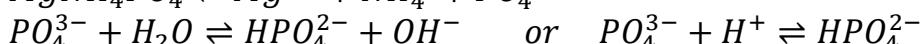
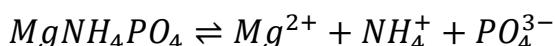
$$S = \sqrt[5]{\frac{K_{sp}}{108 \times \alpha_{PO_4^{3-}}^2}} \Rightarrow S = \sqrt[5]{\frac{10^{-25}}{108 \times (5.93 \times 10^{-8})^2}} = 3.1 \times 10^{-3} M$$

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

$$pK_{spMgNH_4PO_4} = 11.6, pK_{a_{H_3PO_4}} = 2.1, 7.2, 12, pK_{a_{NH_4^+}} = 9.25$$

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:

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

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

$$\alpha_{NH_4^+} = \frac{[NH_4^+]}{[NH_4^+] + [NH_3]} = \frac{[H^+]}{[H^+] + K_{a_1}}$$

با در نظر گرفتن روابط قبلی غلظت یون فسفات و یون آمونیوم به صورت زیر توسط جز مولی هایشان به اتحال 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 اتحال 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 اتحال پذیری مولی رسوب را بدست آورد.

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

$$10^{-21.3}$$

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

$$\alpha_{NH_4^+} = \frac{[H^+]}{[H^+] + K_{a_1}} = \frac{10^{-10}}{10^{-10} + 10^{-9.25}} = 0.151$$

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

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:

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

$$\alpha_{S^{2-}} = \frac{K_{a_1} K_{a_2}}{[H^+]^2 + [H^+] K_{a_1} + K_{a_1} K_{a_2}} \leq 10^{-17.1} \Rightarrow [H^+]^2 + [H^+] K_{a_1} + K_{a_1} K_{a_2} \geq 10^{-3.9}$$

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 H^+ و $K_{a_1} K_{a_2}$ در مقابل سهم H_2S یعنی $[H^+]^2$ صرف نظر کرد (در صورت نیاز به جزوه تعادلات اسید-باز رجوع کنید!!) و نوشت:

$$[H^+]^2 + [H^+] K_{a_1} + K_{a_1} K_{a_2} \geq 10^{-3.9} \Rightarrow [H^+]^2 \geq 10^{-3.9} \Rightarrow [H^+] \geq 10^{-1.95} \Rightarrow pH \leq 1.95$$

با توجه به اینکه محدوده pH بدست آمده بسیار کمتر از pK_{a_1} 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.

$$pK_{sp_{Hg_2CO_3}} = 16, pK_{a_{H_2CO_3}} = 6.4, 10.3$$

(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 بهمراه ثابت 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:

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

$$\alpha_{CO_3^{2-}} = \frac{[CO_3^{2-}]}{[H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]} = \frac{K_{a_1} K_{a_2}}{[H^+]^2 + K_{a_1}[H^+] + K_{a_1} K_{a_2}}$$

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

$$\Rightarrow S = \sqrt{\frac{K_{sp} \times ([H^+]^2 + K_{a_1}[H^+] + K_{a_1} K_{a_2})}{K_{a_1} K_{a_2}}}$$

(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 $pH \ll pK_{a_1}$:

$$[H^+]^2 + K_{a_1}[H^+] + K_{a_1} K_{a_2} \approx [H^+]^2 \Rightarrow S = \sqrt{\frac{K_{sp} \times [H^+]^2}{K_{a_1} K_{a_2}}} = \sqrt{\frac{K_{sp}}{K_{a_1} K_{a_2}}} \times [H^+]$$

for $pK_{a_1} \ll pH \ll pK_{a_2}$:

$$[H^+]^2 + K_{a_1}[H^+] + K_{a_1} K_{a_2} \approx K_{a_1}[H^+] \Rightarrow S = \sqrt{\frac{K_{sp} \times K_{a_1}[H^+]}{K_{a_1} K_{a_2}}} = \sqrt{\frac{K_{sp}}{K_{a_2}}} \times [H^+]^{0.5}$$

for $pK_{a_2} \ll pH$:

$$[H^+]^2 + K_{a_1}[H^+] + K_{a_1} K_{a_2} \approx K_{a_1} K_{a_2} \Rightarrow S = \sqrt{\frac{K_{sp} \times K_{a_1} K_{a_2}}{K_{a_1} K_{a_2}}} = \sqrt{K_{sp}} \times [H^+]^0$$

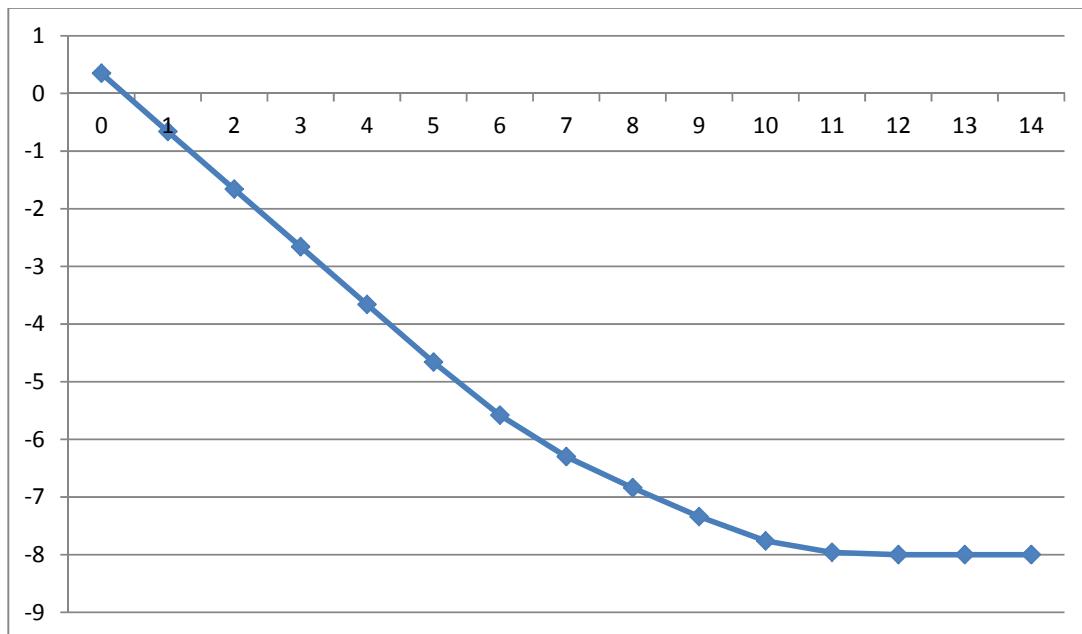
بنابراین ادعای دانش آموز درست است و محدوده های pH و ثابت k و r مربوطه بصورت زیر هستند:

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

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

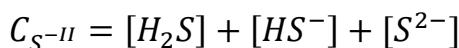
$$\text{for } pK_{a_2} \ll pH: \quad k = \sqrt{K_{sp}}, r = 0$$

ج) با استفاده از تابع بدست آمده در (الف) می‌توان نمودار دقیق انحلال پذیری مولی رسوب بر حسب pH محلول را رسم نمائیم. کافیست بحای $[H^+] = 10^{-pH}$ در نظر بگیریم و سپس از کل تابع لگاریتم بگیریم. همچنین می‌توانیم محدوده‌های 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 محدوده‌های pH بدست آمده با میانیابی تکمیل می‌شود. 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 می‌تواند مفید واقع شود. مثال حل شدن رسوب سرب (II) سولفید (PbS) در آب که یون سولفید تولید می‌کند و یون سولفید در آب بخوبی هیدرولیز می‌شود یا بخوبی از اسیدها پروتون می‌گیرد و به هیدروژن سولفید و دی هیدروژن سولفید تبدیل می‌شود، 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 می‌شود و چه کسری از آن دست نخورده می‌ماند. در اینصورت احتمالاً ترجیح خواهیم داد که بجای غلظت یون سولفید با مجموع غلظت یون سولفید و غلظت گونه‌های ناشی از آن بر اثر شرکت در واکنشهای اسید- باز کار کنیم. مثلاً داشته باشیم:



از آنجاییکه در اینجا عدد اکسایش گوگرد در همه این ترکیبات // است، این مجموع را با C_{S-II} نشان دادیم. با توجه به بحث های قبلی رابطه غلظت یون سولفید با مجموع غلظت های تعريف 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. مثلا 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 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} ، $\frac{K_{sp}}{\alpha_{S^{2-}}}$ همان نقش K_{sp} را اما با در نظر گرفتن شرکت یون سولفید در واکنشهای اسید- باز بازی می کند. عنوان 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} تعريف کنیم، رابطه محاسبه انحلال پذیری مولی رسوب با در نظر گرفتن شرکت یون سولفید در واکنشهای اسید- باز یعنی $\sqrt{K'_{sp}}$ = S مشابه رابطه محاسبه انحلال پذیری مولی رسوب بدون در نظر گرفتن یا در صورت عدم شرکت یون سولفید در واکنشهای اسید- باز یعنی $\sqrt{K_{sp}}$ = S 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. وقت 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. باز 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 تعادلات اسید- باز، رسوب، کمپلکس و ... ممکن است بکار گرفته شود. در حالت کلی برای واکنش تعادلی بصورت زیر:

$$aA + bB + \dots \rightleftharpoons cC + dD + \dots \quad K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \dots$$

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. مثلاً 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. مثلاً 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 معمولاً 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.

$$(pK_{sp_{Co_3(AsO_4)_2}} = 28.1)$$

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 $pH=8$ تثبیت شده است، بدست آورید.

$$(pK_{sp_{MnS}} = 14.3, pK_{a_{H_2S}} = 7.14)$$

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:

$$\alpha_{S^{2-}} = \frac{K_{a_1} K_{a_2}}{[H^+]^2 + K_{a_1} [H^+] + K_{a_1} K_{a_2}} = \frac{10^{-21}}{10^{-16} + 10^{-15} + 10^{-21}} \approx 9.1 \times 10^{-7}$$

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

موازنۀ 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 اتحال 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 محاسبه‌ی اثر pH به طور کلی دو حالت زیر پیش می‌آید:

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 می‌تواند تغییر کند. در حالت دوم یا مواردی که 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 گونه‌هایی با خصلت اسیدی یا بازی باشد، می‌توان 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 اتحال پذیری یا ناچیز بودن هیدرولیز یون حاصل از رسوب یا هر دو می‌توان صرف نظر کرد. pH تغییر نمی‌کند و همان pH اولیه محلول است، مثلاً اگر رسوب در آب خالص حل می‌شود، pH همان pH آب خنثی یا 7 است. در اینصورت مشابه حالتی که pH محلول بافری شده است، عمل می‌کنیم و ضرایب جز مولی را در pH اولیه محلول حساب کرده و در روابط مربوطه برای بدست آوردن اتحال پذیری رسوب بکار می‌گیریم.

دسته دوم: pH محلول را هیدرولیز یون حاصل از رسوب به علت بالا بودن اتحال پذیری یا بالا بودن ثابت هیدرولیز یون حاصل از رسوب یا هر دو تعیین می‌کند و تفکیک یا خود یونش آب در تعیین pH محلول مهم نیست. در اینصورت از واکنش خود یونش آب صرف نظر می‌کنیم و بر اساس مهمترین واکنشها، که معمولاً واکنش حل شدن رسوب و واکنش اسید- باز یون حاصل از رسوب است، و روابط حاکم بر آنها غلظت گونه‌های مختلف و اتحال پذیری رسوب را بدست می‌آوریم.

دسته سوم: هم آب و هم رسوب در تعیین pH مؤثرند و مجبور خواهیم بود هر دو در محاسبات در نظر بگیریم. اگر محلول اولیه اسید یا باز داشته باشد، معمولاً بدین صورت مسئله را حل می‌کنیم 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 می‌کنیم و مشابه حالتی که محلول تامپونه است، مسئله را حل می‌کنیم (بر اساس pH اولیه محلول جز مولی یون(های) رسوب که در واکنش(های) اسید- باز شرکت کرده اند را بدست می‌آوریم و از آنها برای محاسبه اتحال پذیری رسوب کمک می‌گیریم). اگر واکنش مابین باشد، پیشرفت واکنش را یک پارامتر مجھول در نظر می‌گیریم و غلظت‌های تعادلی را بر حسب آن می‌نویسیم و در رابطه ثابت تعادل جایگذاری می‌کنیم تا آن پارامتر مجھول، غلظت‌های تعادلی و اتحال 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 نسبتاً بزرگ باشد یا در واقع رسوب نسبتاً 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 آنجاییکه 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 $pH = 7$ 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 آنجاییکه 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 آنجاییکه 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 آنجاییکه 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 قطعاً 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 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.

$$pK_{sp_{BaSO_4}} = 10, pK_{a_{HSO_4^-}} = 1.92$$

حل:

از آنجائیکه ثابت هیدرولیز بازی یون سولفات ($K_{b_{SO_4^{2-}}} = \frac{K_W}{K_{a_{HSO_4^-}}} = \frac{10^{-14}}{10^{-1.92}} = 10^{-12.08}$) بسیار کوچک است، انتظار داریم 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. در اینصورت چون $\alpha_{SO_4^{2-}} \gg pK_a$ است، $pH \approx pK_a$ تقریباً برابر یک خواهد بود و برای محاسبه انحلال پذیری می‌توان 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 می‌کنیم:

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

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

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.

$$pK_{sp_{MnCO_3}} = 10.1, pK_{a_{H_2CO_3}} = 6.4, 10.3$$

حل:

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

$$[OH^-] = S = \sqrt[m+n]{\frac{K_{sp}}{m^m n^n}} \quad \text{و } OH^- \text{ ناشی از یون کربنات را از فرمول } \sqrt{K_{b_1}[CO_3^{2-}]} \text{ برای بازهای ضعیف بصورت زیر می‌یابیم:$$

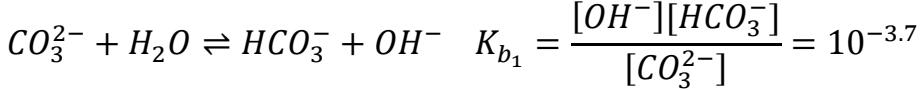
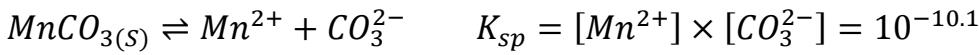
$$S = \sqrt{K_{sp}} = 10^{-5.05}, [OH^-] = \sqrt{K_{b_1}[CO_3^{2-}]} = \sqrt{10^{-3.7} \times 10^{-5.05}} = 10^{-4.4} M$$

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

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{K_{sp}}{m^m n^n}} \text{ حساب کنیم، نیازی به این همه بحث نبود!!!، اما برای برآورد و مقایسه و یافتن تقریب‌های مناسب}$$

مسئله می‌توانند 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 می‌کند و تفکیک یا خود یونش آب در تعیین pH محلول مهم نیست. بنابراین از تفکیک آب صرف نظر می‌کنیم. هر یون کربنات می‌تواند 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 تقریب‌های یاد شده واکنشهای اصلی در تعیین انحلال‌پذیری مولی رسوب و pH محلول بهمراه روابط ثابت تعادل به صورت زیر خواهد بود:



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

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

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

با حل همزمان دو رابطه قبلی می‌توان S (انحلال‌پذیری مولی رسوب) و x (غلظت OH^- محلول) را بدست آورد. برای حل این روابط می‌توان 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 برنامه‌های ماشین حساب‌ها یا کامپیوتراها یا روش‌های عددی مثل روش تقریب‌های 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 غلظت‌های استفاده می‌کنیم:

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

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

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

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

که می‌توان رابطه آخر را بروش تقریب‌های متوالی حل کرد و به نتایج زیر برای غلظت‌ها 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 تائید می‌کند. بسیار کوچکتر بودن غلظت H_2CO_3 در مقایسه با غلظتهای HCO_3^- و OH^- درست بودن صرف نظر از هیدرولیز بازی دوم در محاسبه انحلال‌پذیری مولی و غلظت OH^- را تائید می‌کند.

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

$$pK_{spCa_3(PO_4)_2} = 25, pK_{a_{H_3PO_4}} = 2.1, 7.2, 12$$

حل:

در اینجا مجددا از روی محاسبات سر انگشتی یا به علت نسبتا بالا بودن انحلال پذیری (دقت داشته باشید که K_{sp} برابر 10^{-25} است که نسبتا کوچک است اما در عوض فرم رسوب به صورت A_3B_2 است و فرجه پنجی که در محاسبه انحلال پذیری از K_{sp} گرفته میشود، یک مقدار نسبتا بالا برای انحلال پذیری نتیجه میدهد) و بالا بودن ثابت هیدرولیز یون حاصل از رسوب ($K_{b_1} = 0.01$) 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 بهمراه روابط ثابت تعادل به صورت زیر خواهند بود:

$$Ca_3(PO_4)_2 \rightleftharpoons 3Ca^{2+} + 2PO_4^{3-} \quad K_{sp} = [Ca^{2+}]^3 \times [PO_4^{3-}]^2 = 10^{-25}$$

$$PO_4^{3-} + H_2O \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + OH^- \quad K_{b_1} = \frac{[OH^-][HPO_4^{2-}]}{[PO_4^{3-}]} = 10^{-2}$$

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

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

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

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

$$\Rightarrow [Ca^{2+}] = \frac{3}{2} \left([PO_4^{3-}] + \sqrt{K_{b_1}[PO_4^{3-}]} \right) \Rightarrow [Ca^{2+}] = \frac{3}{2} \left(\sqrt{\frac{K_{sp}}{[Ca^{2+}]^3}} + \sqrt{K_{b_1} \sqrt{\frac{K_{sp}}{[Ca^{2+}]^3}}} \right) \Rightarrow$$

$$[Ca^{2+}]^3 = \frac{3}{2} \left(\sqrt{K_{sp}[Ca^{2+}]} + \sqrt{K_{b_1} \sqrt{K_{sp}[Ca^{2+}]^5}} \right) \Rightarrow$$

$$[Ca^{2+}] = \sqrt[3]{\frac{3}{2} \left(\sqrt{K_{sp}[Ca^{2+}]} + \sqrt{K_{b_1} \sqrt{K_{sp}[Ca^{2+}]^5}} \right)}$$

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

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

$$[HPO_4^{2-}] = [OH^-] = \sqrt{K_{b_1}[PO_4^{3-}]} = 6.03 \times 10^{-5} M, [H_2PO_4^-] = K_{b_2} \times \frac{[HPO_4^{2-}]}{[OH^-]} = K_{b_2} \\ = 1.6 \times 10^{-7} M$$

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

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

از روی مقایسه غلظت‌ها می‌توان درستی تقریب‌های اعمال شده را تحقیق نمود.

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

(الف) $Mn(OH)_2 \quad K_{sp}=4.6 \times 10^{-14}$

(ب) $Au(OH)_3 \quad K_{sp}=10^{-53}$

(ج) $Eu(OH)_3 \quad K_{sp}=9.38 \times 10^{-27}$

حل:

(الف) در اینجا از OH^- ناشی از آب در مقابل OH^- ناشی از رسوب می‌توان صرف نظر کرد و برای محاسبه انحلال پذیری می‌توان 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 می‌توان صرف نظر کرد و برای محاسبه انحلال پذیری می‌توان 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 نمی‌توان از یکی در مقابل دیگری صرف نظر کرد. برای محاسبه غلظت یون هیدروکسید و انحلال پذیری رسوب می‌توان نوشت:

$$\begin{aligned} [OH^-] &= 3[Eu^{3+}] + [H^+] \Rightarrow [OH^-] = 3 \frac{K_{sp}}{[OH^-]^3} + \frac{K_w}{[OH^-]} \\ &\Rightarrow [OH^-]^4 = 3K_{sp} + K_w[OH^-]^2 \Rightarrow [OH^-]^4 - K_w[OH^-]^2 - 3K_{sp} = 0 \\ &\Rightarrow t^2 - K_w t - 3K_{sp} = 0 \Rightarrow t = 1.73 \times 10^{-13} \Rightarrow [OH^-] = \sqrt{t} = 4.16 \times 10^{-7} M \\ S &= [Eu^{3+}] = \frac{K_{sp}}{[OH^-]^3} = \frac{9.38 \times 10^{-27}}{(4.16 \times 10^{-7})^3} = 1.3 \times 10^{-7} M \end{aligned}$$

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

$$pK_{sp_{CuCN}} = 19.5, pK_{a_{HCN}} = 9.4$$

حل:

واکنش رسوب با اسید را نوشه و ثابت تعادل آن را بدست می‌آوریم:

$$CuCN_{(s)} + H_{(aq)}^+ \rightleftharpoons Cu_{(aq)}^+ + HCN_{(aq)} \quad K = \frac{K_{sp}}{K_a} = \frac{10^{-19.5}}{10^{-9.4}} = 10^{-10.1}$$

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

حاصل از رسوب صرف نظر می‌کنیم. 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.

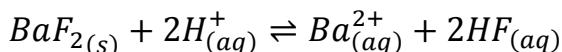
$$pK_{sp_{BaF_2}} = 6.74, pK_{a_{HF}} = 3.14$$

حل:

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

$$BaF_{2(s)} + 2H_{(aq)}^+ \rightleftharpoons Ba_{(aq)}^{2+} + 2HF_{(aq)} \quad K = \frac{K_{sp}}{(K_a)^2} = \frac{10^{-6.74}}{(10^{-3.14})^2} = 0.35$$

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:

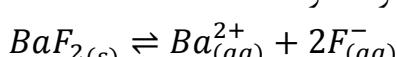


| | | | |
|-----|------------|-----|------|
| S | 0.1 | $-$ | $-$ |
| | $0.1 - 2S$ | S | $2S$ |

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

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 نسبتاً بزرگ است یا در واقع رسوب خود بدون نیاز به اسید نسبتاً 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 فلوئورید محلول خواهد بود که بر اساس محاسبات بالا به صورت زیر می تواند حساب شود:

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

نصف غلظت یون فلوئورید 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 نسبتاً 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 خواهد 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 بعده خواننده و اگذار می شود.

اثر تشکیل کمپلکس بر انحلال پذیری رسوب

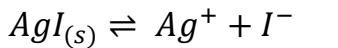
در مواردی که یون(های) حاصل از رسوب با یکی از گونه های موجود در محلول یا حتی با یون دیگر حاصل از رسوب قابلیت تشکیل کمپلکس داشته باشد، انحلال پذیری رسوب تحت اثر تشکیل کمپلکس قرار می گیرد. تشکیل کمپلکس منجر به کاهش غلظت یون(های) حاصل از رسوب و در نتیجه بنا بر اصل لوشتاتیله افزایش انحلال پذیری رسوب می شود. 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 تفكیک کمپلکس جزء مولی یون را مشابه بحث جزء مولی در اسیدها به دست می آوریم و با اعمال در رابطه K_{sp} انحلال پذیری را حساب می کنیم.

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

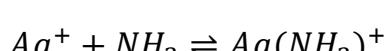
$$pK_{sp_{AgI}} = 16, \quad Ag(NH_3)_2^+ : pK_{d_1} = 3.8, pK_{d_2} = 3.3$$

حل:

واکنشهای مربوط به حل شدن رسوب به صورت زیر هستند:



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



$$K_{f_1} = \frac{[Ag(NH_3)^+]}{[Ag^+][NH_3]} = 10^{3.3}$$



$$K_{f_2} = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag(NH_3)^+][NH_3]} = 10^{3.8}$$

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

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

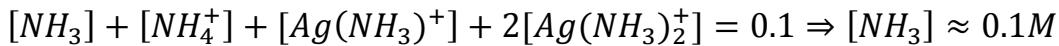
$$\alpha_{Ag^+} = \frac{[Ag^+]}{[Ag^+] + K_{f_1}[Ag^+][NH_3] + K_{f_1}K_{f_2}[Ag^+][NH_3]^2} \Rightarrow$$

$$\alpha_{Ag^+} = \frac{1}{1 + K_{f_1}[NH_3] + K_{f_1}K_{f_2}[NH_3]^2}$$

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

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

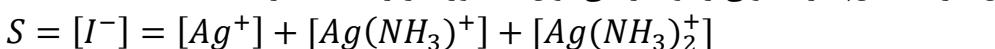
در رابطه موازن جرم آمونیاک احتمالاً می‌توان از غلظت یون آمونیوم بعلت درجه تفکیک بازی کم آمونیاک در غلظت‌های معمولی (دقت داشته باشید که آمونیاک یک باز ضعیف است) در مقابل غلظت آمونیاک صرف نظر کرد. همچنین احتمالاً غلظت کمپلکس‌های یون نقره با آمونیاک بعلت ناچیز بودن انحلال رسوب در مقابل غلظت آمونیاک بایستی قابل صرف نظر نظر کردن باشد. در اینصورت رابطه موازن جرم آمونیاک به صورت زیر ساده می‌شود:



با در دست داشتن غلظت آمونیاک می‌توان 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 انحلال‌پذیری مولی رسوب را می‌توان به صورت زیر حساب کرد:



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

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

با توجه به انحلال‌پذیری مولی بدلت آمده صرف نظر کردن از غلظت کمپلکس‌های یون نقره با آمونیاک در مقابل غلظت

آمونیاک کار درستی بوده است. عبارتی 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 می‌آوریم.

(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 مجدد تشکیل شود؟

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

حل:

(الف) حل شدن 0.002 مول رسوب $AgSCN$ در دو لیتر آب معادل انحلال‌پذیری مولی برابر $0.001M$ است و برای حل مسئله می‌توانیم 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 بدلت آمده برای آمونیاک غلظت تعادلی آن است. برای بدلت 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 می‌شود:

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 رسوی می شود. ۰.۰۰۱ مول رسوی مجدداً تشکیل شود و تنها ۰.۰۰۱ مول رسوی به صورت حل شده می ماند. حل شدن ۰.۰۰۱ مول رسوی AgSCN در دو لیتر آب معادل انحلال پذیری مولی برابر $M \times 10^{-4}$ است و برای حل مسئله می توانیم بنویسیم:

$$S = [\text{SCN}^-] = [\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 5 \times 10^{-4} M$$

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

$$\alpha_{\text{Ag}^+} = \frac{1}{1 + K_f [\text{NH}_3]^2} \Rightarrow 4 \times 10^{-6} = \frac{1}{1 + 10^{7.1} [\text{NH}_3]^2} \Rightarrow [\text{NH}_3] = 0.141 M$$

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

$$[\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] + 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = [\text{NH}_3]_0 = 0.285 M \Rightarrow$$

$$[\text{NH}_4^+] = 0.285 - 0.141 - 2 \times (1 - 4 \times 10^{-6}) \times 5 \times 10^{-4} = 0.143 M$$

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:

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

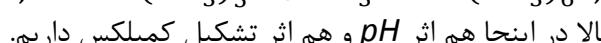
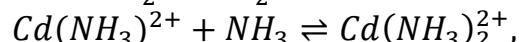
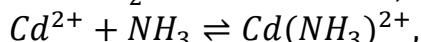
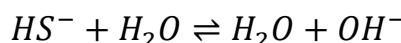
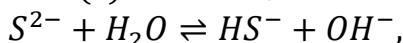
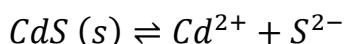
مثال: انحلال پذیری رسوی CdS را در محلول بافری با $pH=9.5$ و غلظت کل NH_3 برابر یک مولار $[\text{NH}_4^+] = 1 M$ حساب کنید.

$$K_{sp_{cds}} = 2 \times 10^{-28}, K_{a_{\text{H}_2\text{S}}} = 5.7 \times 10^{-8}, 1.2 \times 10^{-15}, pK_{a_{\text{NH}_4^+}} = 9.2$$

$$\text{Cd}(\text{NH}_3)_6^{2+}: K_{f_1} = 10^{2.6}, K_{f_2} = 10^{2.1}, K_{f_3} = 10^{1.2}, K_{f_4} = 10^{-9}, K_{f_5} = 10^{-3}, K_{f_6} = 10^{-1.7}$$

حل:

واکنشهای مربوط به حل شدن رسوی 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:

$$\alpha_{\text{S}^{2-}} = \frac{[\text{S}^{2-}]}{[\text{S}^{2-}] + [\text{HS}^-] + [\text{H}_2\text{S}]} = \frac{K_{a_1} K_{a_2}}{K_{a_1} K_{a_2} + K_{a_1} [\text{H}^+] + [\text{H}^+]^2}$$

$$5.7 \times 10^{-8} \times 1.2 \times 10^{-15}$$

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

$$S = [\text{S}^{2-}] + [\text{HS}^-] + [\text{H}_2\text{S}] \Rightarrow [\text{S}^{2-}] = \alpha_{\text{S}^{2-}} \times S = 3.77 \times 10^{-6} \times S$$

با توجه به شرکت یون کادمیم در واکنشهای تشکیل کمپلکس با آمونیاک می‌توان 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 موازنۀ جرم را برای آن می‌نویسیم:

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

سپس از غلظت کمپلکس‌های یون کادمیم با آمونیاک بعلت ناچیز بودن انحلال رسوب در مقابل غلظت آمونیاک صرف نظر می‌کنیم. در اینصورت رابطه موازنۀ جرم آمونیاک به صورت زیر ساده می‌شود:

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

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

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

با استفاده از دو رابطه قبلی برای آمونیاک و یون آمونیوم می‌توان 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 می‌آوریم:

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

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

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

با در دست داشتن جز مولی یون کادمیم می‌توان 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 می‌کنیم تا انحلال پذیری مولی را بدست آوریم:

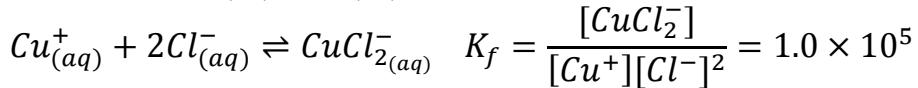
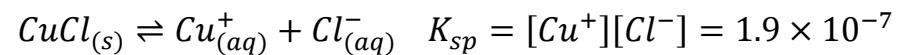
$$[Cd^{2+}][S^{2-}] = K_{sp} \Rightarrow \alpha_{Cd^{2+}} \times S \times \alpha_{S^{2-}} \times S = 2 \times 10^{-28}$$

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

با توجه به انحلال پذیری مولی بدست آمده صرف نظر کردن از غلظت کمپلکس‌های یون کامیم 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 روى 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.

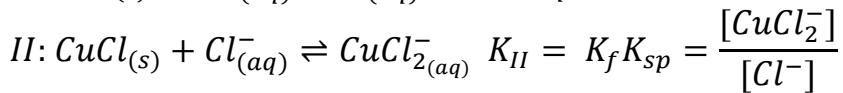
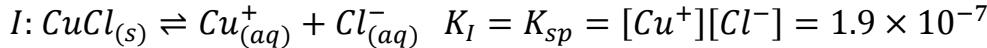
(ب) بحث کنید که واکنش اصلی حل شدن رسوب، حل شدن همراه با تفکیک به یونهای سازنده است یا حل شدن همراه با تولید کمپلکس؟ چه نوع حل شدن دیگری می توان در نظر گرفت که از آن در اینجا صرف نظر شده است؟

(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 اکسترمم (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 بعلت 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:

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

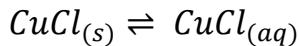
با استفاده از روابط ثابت تعادل می توان رابطه بالا برای انحلال پذیری مولی رسوب را بر حسب غلظت تعادلی یون کلرید که خواسته مسئله است، نوشت:

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

(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

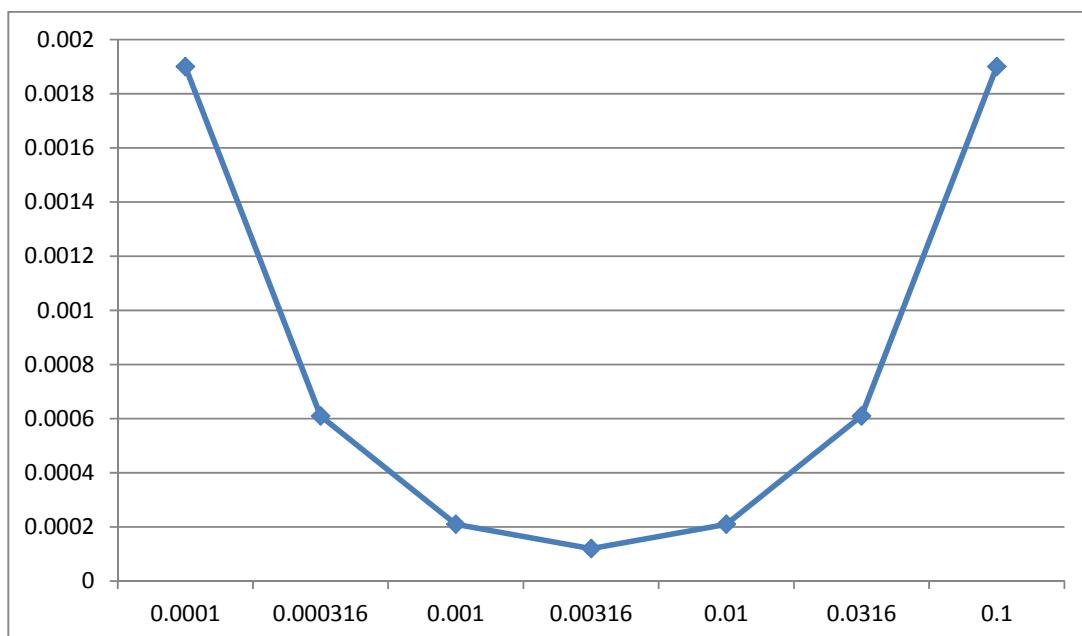
تعیین خواهد کرد و در غلظت های خیلی بالای یون کلرید جمله $K_f K_{sp} [Cl^-]$ که مربوط به حل شدن بر اثر تشکیل کمپلکس است، مقدار انحلال پذیری مولی رسوب را تعیین خواهد کرد. بنابراین در غلظت های خیلی پایین یون کلرید واکنش اصلی حل شدن رسوب واکنش حل شدن یونی رسوب (واکنش I در قسمت الف) و در غلظت های خیلی بالای 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 همواه حضور دارد اما معمولاً قابل چشمپوشی است، حل شدن مولکولی است که برای $CuCl$ به صورت زیر خواهد بود:



ج) در غلظت‌های 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 غلظت‌های 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 می‌توان نمودار زیر رارسم نمود:



برای محاسبه مختصات محل مینیمم می‌توانیم 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 بدهنند و رقیب هم باشند. مثلاً در محلول NaCl ۰.۱M، KI ۰.۱M هم یون کلرید و هم یون یدید می‌توانند با یون نقره رسوب بدهنند 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 یون‌های به معنای رسوب دادن بیش از ۹۹٪ یک یون در حضور یون رقیب بدون تشکیل رسوب یون رقیب است. (گاهی به جای ۹۹٪، معیارهای دقیقترا مثلاً ۹۹.۹٪ یا ۹۹.۹۹٪ یا ... در نظر گرفته می‌شود).

مثال: فرض کنید محلولی حاوی Ag^+ ۰.۱ M، Cl^- ۰.۱ M است. به این محلول ذره ذره نیترات نقره می‌افزاییم. فرض کنید تغییر حجمی در کار نیست.

(الف) غلظت Ag^+ لازم برای تشکیل رسوب AgI, AgCl 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 ۹۹.۹٪ برای محلول فوق امکان‌پذیر است؟

$$K_{sp_{\text{AgCl}}} = 10^{-10}, \quad K_{sp_{\text{AgI}}} = 10^{-16}$$

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:

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

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

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

(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:

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

با توجه به اینکه غلظت اولیه یون یدید برابر ۰.۱M بوده است، درصد یون یدید باقیمانده در محلول را در لحظه شروع به تشکیل رسوب AgCl می‌توان به شکل زیر حساب کرد:

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

بعبارتی دیگر ۹۹.۹۹۹۹٪ 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 می‌توان 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) می‌توان ۹۹.۹۹۹۹٪ یون یدید اولیه را رسوب داد، بدون آنکه رسوب نقره کلرید تشکیل شده باشد. بنابراین رسوب‌دهی جزء به جزء یون یدید در حضور یون کلرید برای محلول فوق نه تنها با معیار ۹۹.۹٪ بلکه حتی با معیار بهتر و دقیق‌تر ۹۹.۹۹۹۹٪ هم امکان‌پذیر است.

مثال: در چه محدوده ای از $pI = -\log([I^-])$ در محلول $Pb^{2+} 0.1 M$ و $Hg^{2+} 0.001 M$ ، بیش از ۹۹.۹۹٪ یون جیوه(II) به صورت HgI_2 رسوب خواهد کرد، در حالیکه چیزی از یون سرب (II) رسوب نخواهد کرد؟
 $pK_{sp_{HgI_2}} = 28.4, pK_{sp_{PbI_2}} = 8.1$

حل:

در صورتیکه بیش از ۹۹.۹۹٪ 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 بعلت حضور رسوب در تماس با محلول، غلظت یون یدید در نامساوی زیر صدق خواهد کرد:

$$[Hg^{2+}][I^-]^2 = K_{sp_{HgI_2}} \Rightarrow [I^-] > \sqrt{\frac{K_{sp_{HgI_2}}}{[Hg^{2+}]_{max}}} = \sqrt{\frac{10^{-28.4}}{10^{-7}}} \Rightarrow [I^-] > 10^{-10.7} M$$

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 نکند، بایستی جایگذاری غلظت یونها در رابطه ثابت حاصلضرب انحلال پذیری رسوب PbI_2 باشیستی عدد کوچکتری از ثابت حاصلضرب انحلال پذیری نتیجه بدهد. از این مطلب به صورت زیر یک محدوده برای غلظت یون یدید و pI نتیجه می‌شود:

$$[Pb^{2+}][I^-]^2 < K_{sp_{PbI_2}} \Rightarrow 0.1 \times [I^-]^2 < 10^{-8.1} \Rightarrow [I^-] < 10^{-3.55} M \Rightarrow pI > 3.55$$

اشتراک دو محدوده pI بدست آمده پاسخ مسئله خواهد بود:

$$3.55 < pI < 10.7$$

مثال: محلولی محتوی $Mn^{2+} 0.1M$ و $Fe^{2+} 0.1M$ 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 ۹۹٪ امکان‌پذیر باشد؟

$$pK_{sp_{FeS}} = 17.3, pK_{sp_{MnS}} = 14.3, pK_{a_{H_2S}} = 7.14$$

حل:

از آنجائیکه ثابت حاصلضرب انحلال پذیری 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 ۹۹٪ یون Fe^{2+} یا بیشتر رسوب می‌کند، می‌تواند بصورت زیر حساب شود:

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

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

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

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

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

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

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

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

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- اتحال پذیری مولی رسوب Hg_2I_2 را در آب خالص بدست آورید.

2- غلظت pAg^+ و Ag را برای محلول $NaSCN 10^{-4}M$ در تعادل با رسوب $AgSCN$ تعیین نمایید.

$$pK_{sp_{AgSCN}} = 12$$

3- محلول $50 ml$ $NaCl 0.05M$ را با $25ml$ محلول $AgNO_3 0.2M$ مخلوط می کنیم. غلظت تعادلی یونهای نقره و کلرید در محلول نهایی را بدست آورید. ($pK_{sp_{AgCl}} = 10$)

4- برای محلول در حال تعادل با رسوب های HgI_2 و BiI_3 اتحال پذیری مولی هر یک از رسوب ها را بدست آورید.

$$pK_{sp_{HgI_2}} = 28.4, pK_{sp_{BiI_3}} = 18.1$$

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

$$K_{sp_{Hg_2Br_2}} = 1.3 \times 10^{-22}, -\log fi = \frac{0.51 Zi^2\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

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

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

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

$$pK_{sp_{SrSO_4}} = 6.55, pK_{a_{HSO_4^-}} = 1.92, Sr = 87.6$$

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

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

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

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

10- آیا اتحال پذیری مولی (S) رسوب CuS با pH با تغییر pH تغییر می کند؟ آیا سرعت تغییرات اتحال 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 ، اتحال پذیری مولی (S) رسوب بحسب pH با سرعت بیشتری تغییر می کند؟

$$pK_{a_{H_2S}} = 7, 14$$

11- اتحال پذیری مولی (S) رسوب کربنات کبات (II) را در محلولی که $\alpha_{CO_3^{2-}} = 10^{-3}$ و $\alpha_{Co^{2+}} = 0.1$ است، با فرض ثابت بودن ضرایب α را بدست آورید.

$$K_{sp_{CoCO_3}} = 8 \times 10^{-13}$$

12- اتحال پذیری مولی $Cu(OH)_2$ در آب خالص را بدست آورید.

13- اتحال پذیری مولی (S) رسوب Ag_3PO_4 را در آب خالص محاسبه کنید.

$$K_{sp_{Ag_3PO_4}} = 1.8 \times 10^{-18}, pK_{a_{H_3PO_4}} = 2.1, 7.2, 12$$

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

$$pK_{sp_{Hg_2(CN)_2}} = 39.9, pK_{a_{HCN}} = 9.2, Hg = 200.6$$

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؟

$$pK_{sp_{HgS}} = 50, pK_{sp_{Mg_3(PO_4)_2}} = 12.6, pK_{a_{H_2S}} = 7, 14, pK_{a_{H_3PO_4}} = 2.1, 72, 12$$

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

$$K_{sp_{CuS}} = 4 \times 10^{-36}, K_f_{Cu(NH_3)_4^{2+}} = 10^{+12}, K_{a_{NH_4^+}} = 10^{-9.2}, K_{a_{H_2S}} = 10^{-7}, 10^{-14}$$

17- حداقل چند مول NH_3 بایستی به 500 میلی لیتر محلول با pH تثبیت شده در 8.9 اضافه نمائیم تا

محلول بتواند $10^{-4} \times 5$ مول رسوب $AgSCN$ را بطور کامل در خود حل کند؟

$$pK_{sp_{AgSCN}} = 12, pK_{a_{NH_4^+}} = 9.2, pK_d_{Ag(NH_3)_2^+/Ag^+} = 7.2$$

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

OH^- معلوم است و توسط آزمایشگر تنظیم می شود. همچنین مقدار مینیمم انحلال پذیری مولی و غلظت

متناظر را محاسبه کنید.

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

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

$$pK_{sp_{AgNO_2}} = 3.92, pK_{a_{HNO_2}} = 3.35, -\log f_i = \frac{0.51 Z i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

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

$$pK_{sp_{MgNH_4PO_4}} = 12.7, pK_{a_{NH_4^+}} = 9.2, pK_{a_{H_3PO_4}} = 2.1, 7.2, 12$$

جوابها

- حل:

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

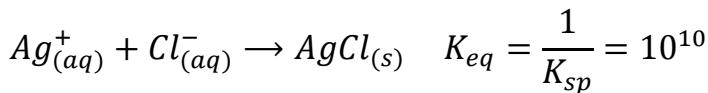
- حل:

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

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

- حل:

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



یون کلرید واکنگر محدود کننده و یون نقره واکنگر اضافی است. غلظت یون نقره اضافی در محلولنهایی 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:

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

- حل:

در صورتیکه انحلال پذیری مولی رسوب Bil_3 و انحلال پذیری مولی رسوب HgI_2 را S_1 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 HgI_2 حل می شود و از S_2 در مقابل $3S_1$ صرف نظر می کنیم، در اینصورت خواهیم داشت:

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

$$S_2 = [Hg^{2+}] = \frac{K_{sp_{HgI_2}}}{[I^-]^2} \Rightarrow S_2 = [Hg^{2+}] = \frac{10^{-28.4}}{(3 \times 1.31 \times 10^{-5})^2} = 2.6 \times 10^{-20} M$$

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

- حل:

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

$$\begin{aligned} -\log f_{Br^-} &= \frac{0.51Z_i^2\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} = \frac{0.51\sqrt{0.1}}{1+\sqrt{0.1}} = 0.1225 \Rightarrow f_{Br^-} = 0.754 \\ -\log f_{Hg_2^{2+}} &= \frac{0.51Z_i^2\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} = \frac{0.51 \times 2^2 \times \sqrt{0.1}}{1+\sqrt{0.1}} = 0.49 \Rightarrow f_{Hg_2^{2+}} = 0.324 \\ K_{sp_{Hg_2Br_2}} &= a_{Hg_2^{2+}} \times a_{Br^-}^{-2} = f_{Hg_2^{2+}} \times f_{Br^-}^{-2} \times [Hg_2^{2+}] \times [Br^-]^2 \Rightarrow \\ K_c &= [Hg_2^{2+}] \times [Br^-]^2 = \frac{1.3 \times 10^{-22}}{0.324 \times 0.754^2} = 7.1 \times 10^{-22} \\ S &= [Hg_2^{2+}] = \frac{[Br^-]}{2} = \sqrt[3]{\frac{K_c}{4}} = \sqrt[3]{\frac{7.1 \times 10^{-22}}{4}} = 5.62 \times 10^{-8} M \end{aligned}$$

حل 6

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

حل 7

واکنشهای مربوط به حل شدن رسوب بصورت زیر هستند:

$$SrSO_{4(s)} \rightleftharpoons Sr_{(aq)}^{2+} + SO_{4(aq)}^{2-} \quad K_{sp_{SrSO_4}} = [Sr^{2+}][SO_4^{2-}] = 10^{-6.55}$$

$$SO_{4(aq)}^{2-} + H_2O_{(\ell)} \rightleftharpoons HSO_{4(aq)}^- + OH_{(aq)}^- \quad K_{b_{SO_4^{2-}}} = 10^{-12.08}$$

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

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

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

pH 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 آنجاییکه

SO_4^{2-} گونه حاکم خواهد بود و خواهیم داشت:

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

پس:

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

$$ppm_{Sr^{2+}} = 5.3 \times 10^{-4} \times 87.6 \times 1000 = 46.5 ppm$$

حل 8

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

$$[Fe^{3+}] = 3.21 \text{ mg } Fe(OH)_3 \times \frac{1 \text{ mmol } Fe(OH)_3}{107 \text{ mg } Fe(OH)_3} \times \frac{10^{-3} \text{ mol } Fe^{3+}}{1 \text{ mmol } Fe(OH)_3} \times \frac{1000 \text{ ml}}{500 \text{ ml}} \Rightarrow [Fe^{3+}] = 6 \times 10^{-5} \text{ M}$$

بنابراین:

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

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

- حل 9

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

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

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

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

- حل 10

از آنجاییکه 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:

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

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

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

$$\Rightarrow S = \sqrt{\frac{K_{sp} \times ([H^+]^2 + K_{a_1}[H^+] + K_{a_1} K_{a_2})}{K_{a_1} K_{a_2}}}$$

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

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

$$\text{for } pK_{a_1} \ll pH \ll pK_{a_2}: [H^+]^2 + K_{a_1}[H^+] + K_{a_1} K_{a_2} \approx K_{a_1}[H^+] \Rightarrow$$

$$S = \sqrt{\frac{K_{sp} \times K_{a_1}[H^+]}{K_{a_1} K_{a_2}}}$$

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

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

حل: - 11

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

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

حل: - 12

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

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

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

حل: - 13

واکنشهای اصلی در تعیین اتحال پذیری مولی رسوب و pH محلول بهمراه روابط ثابت تعادل به صورت زیر خواهد بود:

$$Ag_3PO_4 \rightleftharpoons 3Ag^+ + PO_4^{3-} \quad K_{sp} = [Ag^+]^3 \times [PO_4^{3-}] = 1.8 \times 10^{-18}$$

$$PO_4^{3-} + H_2O \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + OH^- \quad K_{b_1} = \frac{[OH^-][HPO_4^{2-}]}{[PO_4^{3-}]} = 10^{-2}$$

برای تعیین اتحال پذیری مولی رسوب بصورت زیر عمل می‌کنیم:

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

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

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

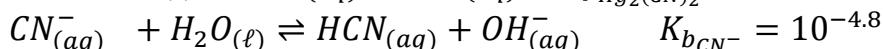
$$\Rightarrow [Ag^+] = 3 \left([PO_4^{3-}] + \sqrt{K_{b_1}[PO_4^{3-}]} \right) \Rightarrow [Ag^+] = 3 \left(\frac{K_{sp}}{[Ag^+]^3} + \sqrt{K_{b_1} \frac{K_{sp}}{[Ag^+]^3}} \right) \Rightarrow$$

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

که می‌توان رابطه آخر را بروش تقریب‌های متوالی حل کرد و به نتایج زیر رسید:

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

- حل 14:



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

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

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

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

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

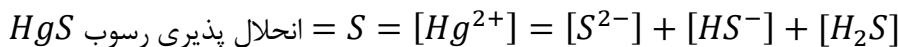
$$ppm \text{ } Hg_2^{2+} \text{ بحسب} = 1.467 \times 10^{-12} \times 2 \times 200.6 \times 1000 = 5.88 \times 10^{-7} ppm$$

برای چک کردن تقریب اعمال شده به صورت زیر عمل می‌کنیم:

$$CN^- = [HCN] \leq 2S \ll OH^- = 10^{-7} M$$

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

- حل 15:



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

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

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 می‌کنیم. با توجه به اینکه K_{sp} رسوب $Mg_3(PO_4)_2$ چندان کوچک نیست ($K_{sp} = 10^{-12.6}$) و یون فسفات خوب هیدرولیز بازی انجام می‌دهد ($K_{b_{PO_4^{3-}}} = 10^{-2}$)، حدس می‌زنیم که احتمالاً می‌توان از OH^- ناشی از آب در مقابل OH^- ناشی از هیدرولیز بازی فسفات صرف نظر کرد و می‌توان 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 می‌کنیم و می‌نویسیم:

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

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 H_3PO_4 , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} , 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:

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

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

برای چک کردن برقراری تقریب مربوط به صرف نظر از تأثیر S^{2-} بر pH محلول به صورت زیر عمل می کنیم:
 $S^{2-} + OH^- = HS^- + H_2S < 2S_{HgS} \ll OH^- = 10^{-2.5} M$

- حل 16

هم اثر pH و هم اثر تشکیل کمپلکس داریم.

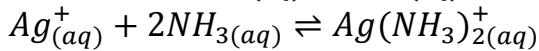
$$pH = pK_a + \log \left(\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} \right) \Rightarrow pH = 9.2 + \log \left(\frac{1}{1} \right) \Rightarrow pH = 9.2$$

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

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

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

حل: - 17



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

با توجه به اینکه حداقل مقدار NH_3 مد نظر است:

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

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

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

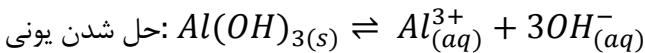
$$[NH_4^+] = \frac{[H^+]}{K_{a_{NH_4^+}}} = \frac{0.2512 \times 10^{-8.9}}{10^{-9.2}} \Rightarrow [NH_4^+] = 0.501 M$$

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

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

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

حل: - 18



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

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

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

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

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

حل: - 19

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% نمی‌توان صرف نظر کرد، در حالیکه از هیدرولیز بازی NO_2^- و

اثر آن بر روی انحلال پذیری رسوب به علت حاکم بودن NO_2^- در $pH \geq 7$ می‌توان 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^+} برحسب S می توان یک معادله برحسب تنها مجھول S داشت که با حل آن توسط کامپیوٹر یا ماشین حسابهای پیشرفته می توان مقدار S را پیدا نمود. همچنین می توان به صورت زیر عمل نمود:

قدم اول :

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

قدم دوم :

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

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

- حل 20

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

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

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

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

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

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

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

در روابط (I) و (II) و S مجھولات ما هستند، با حل این دو رابطه می توان $[H^+]$ و S را بدست آورد. از

رابطه (II) می توان S را برحسب $[H^+]$ و α ها (که خود برحسب $[H^+]$ نوشته می شوند) بدست آورد و با جایگذاری در رابطه (I) یک معادله با تنها مجھول $[H^+]$ 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

NH_4^+ و PO_4^{3-} تولید می شود و هیدرولیز بازی PO_4^{3-} ($K_b = 10^{-2}$) از تفکیک اسیدی

($K_a = 10^{-9.2}$) کمی تر است، حدس می زیم که محلول نهایی بازی است و چون K_{sp} رسوب و K_b یون

فسفات مقادیر خیلی کوچکی ندارند، حدس می زیم که خصلت 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:

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

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

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 $10^{-10} \times 10^{-10}$ و 1.4×10^{-10} نوسان می کند. حدس اولیه را به $10^{-10} \times 1.2 \times 10^{-10}$ تغییر می دهیم و جواب را برابر 1.21×10^{-10} بدست می آوریم. برای مقدار غلظت گونه های مختلف داریم:

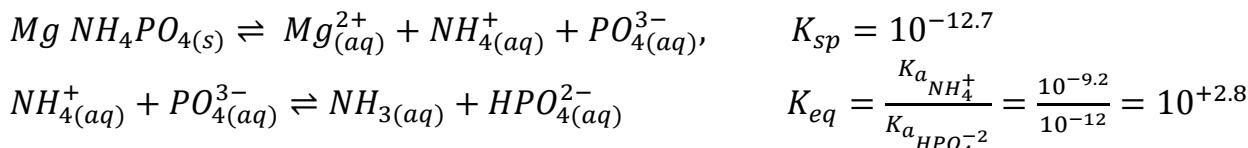
$$[H^+] = 1.21 \times 10^{-10} M, [OH^-] = 8.26 \times 10^{-5} M, \alpha_{NH_3} = 0.839, \alpha_{NH_4^+} = 0.161$$

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

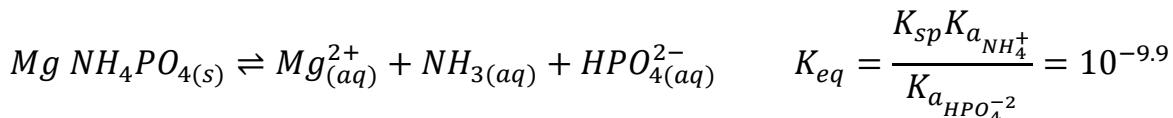
$$S = 5.332 \times 10^{-4} M$$

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



$$\begin{array}{ccccccc} S & - & - & - \\ & S & S & S \end{array}$$

$$\Rightarrow K_{eq} = [Mg_{(aq)}^{2+}][NH_3_{(aq)}][HPO_4^{2-}_{(aq)}] \Rightarrow S^3 = 10^{-9.9} \Rightarrow S = 5 \times 10^{-4}$$

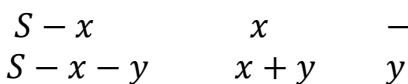
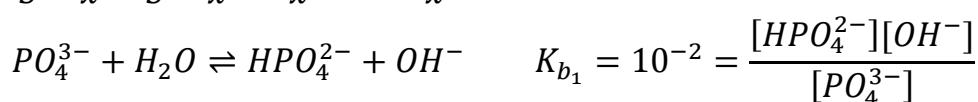
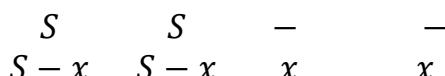
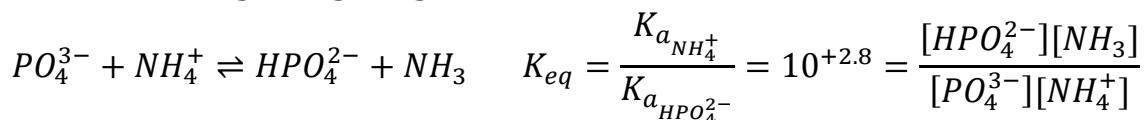
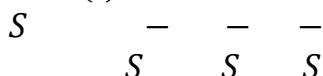
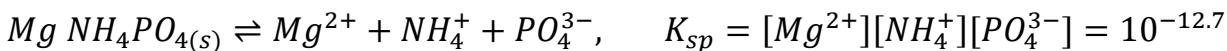
$$\Rightarrow K_{eq} = \frac{K_a_{NH_4^+}}{K_a_{HPO_4^{-2}}} = 10^{2.8} = \frac{[NH_3][HPO_4^{2-}]}{[NH_4^+][PO_4^{3-}]} = \frac{(5 \times 10^{-4})^2}{\varepsilon^2} \Rightarrow \varepsilon = 2 \times 10^{-5} M$$

در محدوده خطای 5% صرف نظر کردن از $[NH_4^+]$ و $[PO_4^{3-}]$ در مقابل $[NH_3]$ در مقابل $[HPO_4^{2-}]$ صحیح بوده است. در نهایت با استی 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:

$$pH = pK_{a_{NH_4^+}} + \log\left(\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}\right) = pK_{a_{HPO_4^{2-}}} + \log\left(\frac{[PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]}\right) \Rightarrow$$

$$pH = 10.6 \Rightarrow [OH^-] = 10^{-3}M$$

با توجه به pH بدست آمده، صرف نظر کردن از هیدرولیز بازی PO_4^{3-} درست نبوده است و بایستی آن را نیز به واکنشهای در نظر گرفته شده قبلی بیافزاییم. بنابراین سه واکنش تعادلی به صورت زیر در نظر می‌گیریم. پیشرفت واکنش اول را S ، واکنش دوم را x و واکنش سوم را y فرض می‌کنیم:



برای حل این روابط به صورت زیر عمل می‌کنیم. از آنجاییکه PO_4^{3-} در یک واکنش کمی شرکت می‌کند، حدس می‌زنیم که بایستی بتوان از غلظت آن در مقابل غلظت گونه‌های دیگر در نظر گرفته شده در واکنشهای بالا صرف نظر نمود، در اینصورت خواهیم داشت:

$$x + y \approx S \Rightarrow y \approx S - x$$

با جایگذاری $(x + y)$ با S در رابطه ثابت تعادل هیدرولیز بازی فسفات برای (y) داریم:

$$S - x - y = 100yS$$

با جایگذاری (y) با S و $(x + y)$ با $100yS$ در رابطه ثابت تعادل واکنش فسفات با یون آمونیوم برای $(S - x)$ داریم:

$$S - x = \frac{10^{-4.8}x}{y}$$

با جایگذاری مقادیر بدست آمده برای y و $S - x - y$ در رابطه ثابت حاصلضرب انحلال پذیری داریم:

$$S \times \frac{10^{-4.8}x}{y} \times 100yS = 10^{-12.7} \Rightarrow x = 10^{-9.9}/S^2$$

با استفاده از رابطه‌های $\frac{10^{-9.9}}{S^2}$ و $R = \frac{10^{-4.8}x}{y}$ برای y داریم:

$$y = \frac{10^{-4.8}x}{S - x} = \frac{10^{-4.8}x}{y} = \frac{10^{-4.8}x \times 10^{-9.9} \times S^{-2}}{y} \Rightarrow y = 10^{-7.3}$$

با جایگذاری x, y بر حسب S در رابطه $S - x - y = 100yS$ داریم:

$$S - \frac{10^{-9.9}}{S^2} - \frac{10^{-7.35}}{S^2} = 100 \times \frac{10^{-7.35}}{S} \times 8$$

$$\Rightarrow S^3 - 10^{-5.35}S^2 - 10^{-7.3}S - 10^{-9.9} = 0$$

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

با حل معادله حاصله روش تقریب های متوالی و با شروع با حدس اولیه برابر $\sqrt[3]{K_{sp}}$ 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 $\alpha_{PO_4^{3-}}$ غلظت بالاتر و $\alpha_{NH_4^+}$ غلظت پایین تری می شود، اما حاصلضرب $\alpha_{PO_4^{3-}} \cdot \alpha_{NH_4^+}$ چندان تغییر نمی کند

(چندان غلظت نمی شود!!) و به همین جهت با توجه به رابطه (I) S 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!!