

6 สมดุลของการละลาย SOLUBILITY EQUILIBRIA

การตกตะกอนเป็นเทคนิคที่ดีที่สุดที่ใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณได้ทั้งการวิเคราะห์โดยน้ำหนัก (gravimetric analysis) และปริมาตรวิเคราะห์ (volumetric analysis) นอกจากนี้ยังใช้เป็นเทคนิคในการแยก (Separation technique) สารตัวที่สนใจออกมาเพื่อนำไปวิเคราะห์โดยวิธีการอื่น ๆ ต่อไปอีก ดังนั้นจึงต้องมีการศึกษาคุณสมบัติของตะกอนคือ การละลายของตะกอน (solubility of precipitates) และอิทธิพลต่าง ๆ ที่มีผลต่อการละลายของตะกอน ตะกอนที่มีคุณสมบัติเหมาะสมที่จะนำไปใช้ในการวิเคราะห์แบบต่าง ๆ ต้องเป็นตะกอนที่มีการละลายต่ำ การละลายเป็นสมบัติเฉพาะตัวของตะกอนชนิดหนึ่ง ๆ เมื่อนำสารประกอบที่ละลายน้ำยาก หรือตะกอนมาละลายน้ำจะเกิดสมดุลขึ้นระหว่างส่วนที่ละลายน้ำกับส่วนที่ไม่ละลายน้ำ ดังนี้



สมดุลของปฏิกิริยาเกิดขึ้นเป็น 2 ขั้นตอน

ขั้นตอนที่ 1



สมดุลของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเรียกว่า intrinsic solubility (S^0)

$$S^0 = \frac{[MA_{(soln)}]}{[MA_{(solid)}]} \quad \dots \dots (6.3)$$

เนื่องจาก $MA_{(solid)}$ เป็นของแข็ง และการละลายของ $MA_{(solid)}$ ไม่ได้ขึ้นอยู่กับปริมาณของ $MA_{(solid)}$ แต่ขึ้นอยู่กับปริมาณของตัวทำละลาย (solvent) ดังนั้นปริมาณ $MA_{(solid)}$ ที่มีอยู่ในสมดุล จึงเปรียบเสมือนเป็นสภาวะมาตรฐาน (standard state) ซึ่งถือว่ามีความเข้มข้นเป็น 1 หน่วยแอกติวิตี ดังนั้นจึงสามารถแทนค่าความเข้มข้นเท่ากับ 1

$$[MA_{(solid)}] = 1$$

$$\therefore S^0 = [MA_{(soln)}] \quad \dots \dots (6.4)$$

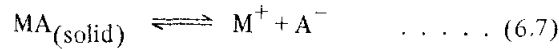
ขั้นตอนที่ 2



สมดุลของปฏิกิริยา คือ $\frac{1}{K_1}$ (K_1 = first stepwise formation constant) หรือ K_d (dissociation constant)

$$K_d = \frac{1}{K_1} = \frac{[M^+][A^-]}{[MA_{(sol^n)}]} \quad (6.6)$$

เมื่อนำสมการ (6.2) + (6.5) จะได้



นำค่าคงที่ของสมดุลของสมการ (6.4) คูณกับ (6.6) จะได้ค่าคงที่ของสมดุลของปฏิกิริยา (6.7)

$$S^0 \times \frac{1}{K_1} = \frac{[MA_{(sol^n)}] \cdot [M^+][A^-]}{[MA_{(sol^n)}]} \quad \dots \dots (6.8)$$

$$= [M^+][A^-] \quad \dots \dots (6.9)$$

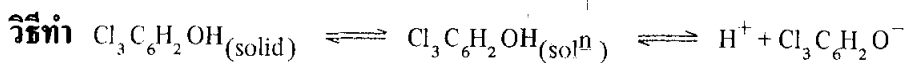
ผลคูณระหว่าง $[M^+]$ กับ $[A^-]$ จะเป็นค่าคงที่มีค่าเท่ากับ $S^0 \times \frac{1}{K_1}$ ซึ่งเรียกว่า ค่าผลคูณของการละลาย (solubility product constant) และมีสัญลักษณ์คือ K_{sp}

นั่นคือ

$$K_{sp} = [M^+][A^-] \quad \dots \dots (6.10)$$

ค่าผลคูณของการละลาย (K_{sp}) เป็นค่าคงที่สำหรับสารประกอบที่ละลายน้ำยากแต่ละชนิดที่อุณหภูมิหนึ่ง ๆ เท่านั้น ถ้าอุณหภูมิสูงขึ้นค่า K_{sp} จะมีค่ามากขึ้นด้วย

ตัวอย่างที่ 6.1 กรด 2, 4, 6 ไตรคลอโรฟีนอล ($Cl_3C_6H_2OH$) มีการละลายเท่ากับ $4.0 \times 10^{-3} M$ ในน้ำและค่าคงที่ของการแตกตัวเท่ากับ 1.0×10^{-6} จงคำนวณหาค่า intrinsic solubility และผลคูณของการละลาย สมมุติว่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีมีค่า = 1



สมมุติว่า $Cl_3C_6H_2OH_{(sol^n)}$ สามารถแตกตัวได้ = x

$$[H^+] = [Cl_3C_6H_2O^-] = x$$

$$S^0 = [Cl_3C_6H_2OH_{sol^n}] \text{ ที่สมดุล} = 4.0 \times 10^{-3} - x$$

จากสมดุลของการแตกตัว

$$\frac{[H^+][Cl_3C_6H_2O^-]}{[Cl_3C_6H_2OH_{sol^n}]} = 1.0 \times 10^{-6}$$

$$\frac{x^2}{4.0 \times 10^{-3} - x} = 1.0 \times 10^{-6}$$

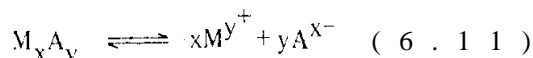
แก้สมการหาค่า x

$$x = [H^+] = [Cl_3C_6H_2O^-] = 6.3 \times 10^{-5}$$

$$S^0 = 4.0 \times 10^{-3} - 6.3 \times 10^{-5} \\ = 3.94 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$K_{sp} = [H^+] [Cl_3C_6H_2O^-] \\ = (6.3 \times 10^{-5})^2 \\ = 4.0 \times 10^{-9}$$

การศึกษาการละลายของตะกอนในขั้นนี้จะศึกษาเฉพาะตะกอนที่ละลายน้ำแล้วสามารถแตกตัวได้หมด 100% คือเป็นพวกอิเล็กโทรไลต์แก่ที่ไม่มีค่า intrinsic solubility (S^0) เกิดขึ้น ดังนั้นการหาค่าผลคูณของการละลาย (K_{sp}) ของตะกอนแต่ละชนิดหาได้โดยเอาความเข้มข้นของไอออนแต่ละตัวที่จุดสมดุลของปฏิกิริยามาคูณกัน ซึ่งสามารถเขียนเป็นสูตรทั่ว ๆ ไปได้ดังนี้



$$K_{sp} = [M^{y+}]^x [A^{x-}]^y \quad \dots \dots (6.12)$$

K_{sp} มีหน่วยเป็น (โมล/ลบ.ดม.)^{x+y} จะเห็นได้ว่าหน่วยของ K_{sp} สามารถเปลี่ยนแปลงได้หลายหน่วยขึ้นอยู่กับชนิดของตะกอน ดังนั้นหน่วยของ K_{sp} จึงละไว้ในฐานที่เข้าใจการเขียนค่า K_{sp} ส่วนใหญ่จึงไม่จำเป็นต้องเขียนหน่วยด้วย

เราสามารถคำนวณค่า K_{sp} ของสารประกอบได้ถ้าทราบค่าการละลายของมัน และในทางตรงกันข้ามถ้าทราบค่า K_{sp} ก็สามารถคำนวณหาค่าการละลาย (solubility) ได้ นอกจากนี้การทราบค่า K_{sp} ยังมีประโยชน์ในการคำนวณเพื่อให้ทราบว่าสารละลายที่มีอยู่มีความเข้มข้นสูงพอที่จะตกตะกอนได้หรือไม่ โดยเอาความเข้มข้นของไอออนที่มีอยู่ในสารละลายมาคูณกัน จะได้ค่าผลคูณที่เรียกว่า ICP (ion concentration products) แล้วนำค่า ICP มาเปรียบเทียบกับค่า K_{sp} ถ้ามากกว่าก็แสดงว่าสารละลายนั้นสามารถตกตะกอนได้ ถ้าผลคูณของ ICP น้อยกว่าค่า K_{sp} แสดงว่าจะไม่มีการตกตะกอนเกิดขึ้น

ตัวอย่าง ค่าผลคูณของการละลาย (K_{sp}) ของตะกอนบางชนิด

ตะกอน	ผลคูณของการละลาย (K_{sp})
$BaSO_4$	$[Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = 1.3 \times 10^{-10}$
Ag_2CrO_4	$[Ag^+]^2[CrO_4^{2-}] = 1.1 \times 10^{-12}$
CaF_2	$[Ca^{2+}][F^-]^2 = 4.9 \times 10^{-11}$
$Al(OH)_3$	$[Al^{3+}][OH^-]^3 = 2.0 \times 10^{-32}$

การคำนวณหาค่าผลคูณของการละลาย (K_{sp}) เมื่อทราบค่าการละลาย (solubility)

ตัวอย่างที่ 6.2 การละลายของเงินคลอไรด์ที่ $25^\circ C$ มีค่าเท่ากับ 0.00019 กรัมต่อ 100 ลบ.ซม. จงคำนวณหาค่า K_{sp} ของ $AgCl$

วิธีทำ



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

$$AgCl \text{ สามารถละลายในน้ำได้ } = 0.00019 \text{ กรัมต่อ } 100 \text{ ลบ.ซม.}$$

$$= 0.0019 \text{ กรัมต่อ } \mathbf{1000} \text{ ลบ.ซม.}$$

$$M.W. AgCl = 143$$

$$\text{การละลายของ } AgCl = \frac{0.0019}{143} \text{ โมลต่อ ลบ.ดม.}$$

$$= 1.33 \times 10^{-5} \text{ โมลต่อ ลบ.ดม.}$$

นั่นคือ

$$[Ag^+] = 1.33 \times 10^{-5} \text{ โมลต่อ ลบ.ดม.}$$

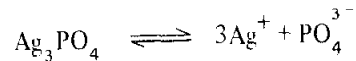
$$[Cl^-] = 1.33 \times 10^{-5} \text{ โมลต่อ ลบ.ดม.}$$

$$K_{sp} = (1.33 \times 10^{-5})(1.33 \times 10^{-5})$$

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

ตัวอย่างที่ 6.3 การละลายของ Ag_3PO_4 มีค่าเท่ากับ 0.20 มก.ต่อ 100 ลบ.ซม. จงคำนวณหาค่า K_{sp}

วิธีทำ



$$K_{sp} = [\text{Ag}^+]^3 [\text{PO}_4^{3-}]$$

การละลายของ $\text{Ag}_3\text{PO}_4 = 0.20$ มิลลิกรัมต่อ 100 ลบ.ซม.

$= 0.0020$ กรัมต่อ ลบ.ดม.

M.W. $\text{Ag}_3\text{PO}_4 = 419$

การละลายของ $\text{Ag}_3\text{PO}_4 = \frac{0.0020}{419}$

$= 4.8 \times 10^{-6}$ โมลต่อ ลบ.ดม.

จากสมการของการแตกตัวจะเห็นว่าถ้า Ag_3PO_4 สามารถละลายได้ 1 โมล จะให้ $\text{Ag}^+ = 3$ โมล และ $\text{PO}_4^{3-} = 1$ โมล

$$[\text{Ag}^+] = 3 \times 4.8 \times 10^{-6}$$

$$= 1.44 \times 10^{-5} \quad \text{โมลต่อ ลบ.ดม.}$$

$$[\text{PO}_4^{3-}] = 4.8 \times 10^{-6} \quad \text{โมลต่อ ลบ.ดม.}$$

$$K_{sp} = [\text{Ag}^+]^3 [\text{PO}_4^{3-}]$$

$$= (1.44 \times 10^{-5})^3 (4.8 \times 10^{-6})$$

$$= 1.4 \times 10^{-20}$$

ตัวอย่างที่ 6.4 จงคำนวณหาค่า K_{sp} ของนิกเกิล (2) ไฮดรอกไซด์ (M.W. = 92.7) ถ้าการละลายมีค่าเท่ากับ 1.82×10^{-2} มิลลิกรัมต่อ 100 ลบ.ซม.

วิธีทำ



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

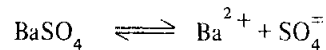
$$\begin{aligned}
 \text{การละลายของ Ni(OH)}_2 &= 1.80 \times 10^{-2} \text{ มิลลิกรัมต่อ } 100 \text{ ลบ.ชม.} \\
 &= 1.82 \times 10^{-4} \text{ กรัมต่อ ลบ.ดม.} \\
 &= \frac{1.82 \times 10^{-4}}{92.1} \text{ โมลต่อ ลบ.ดม.} \\
 &= 1.97 \times 10^{-6} \text{ โมลต่อ ลบ.ดม.} \\
 [\text{Ni}^{2+}] &= 1.97 \times 10^{-6} \text{ โมลต่อ ลบ.ดม.} \\
 [\text{OH}^-] &= 2 \times 1.97 \times 10^{-6} + 3.94 \times 10^{-6} \\
 K_{sp} &= (1.97 \times 10^{-6}) (3.94 \times 10^{-6})^2 \\
 &= 3.06 \times 10^{-17}
 \end{aligned}$$

ตัวอย่างที่ 6.5 การละลายของ BaSO_4 (M.W. = 233) ที่ 25°C มีค่าเท่ากับ 0.00023 กรัมต่อ 100 ลบ.ชม. จงคำนวณหาค่า K_{sp}

วิธีทำ

การละลายมีค่าเท่ากับ 0.23 มิลลิกรัมต่อ 100 ลบ.ชม. = 0.0023 มิลลิกรัมต่อ ลบ.ชม.

$$\therefore \text{ความเข้มข้น } \text{BaSO}_4 = \frac{0.0023}{233} = 1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$$



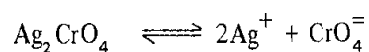
แสดงว่าการละลายของ BaSO_4 1 โมล จะให้ Ba^{2+} และ SO_4^{2-} อย่างละ 1 โมลด้วย

$$\begin{aligned}
 [\text{Ba}^{2+}] &= [\text{SO}_4^{2-}] = 1.0 \times 10^{-5} \\
 K_{sp} &= [\text{Ba}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] = (1.0 \times 10^{-5})^2 \\
 &= 1.0 \times 10^{-10}
 \end{aligned}$$

ตัวอย่างที่ 6.6 การละลายของ Ag_2CrO_4 (M.W. = 332) มีค่าเท่ากับ 0.0279 กรัมต่อ 1 ลบ.ดม. ที่ 25°C จงคำนวณหาค่า K_{sp} โดยไม่คำนึงถึงการเกิดการแยกสลายด้วยน้ำ (Hydrolysis)

วิธีทำ

$$\text{ความเข้มข้นของ } \text{Ag}_2\text{CrO}_4 = \frac{0.0279}{332} = 8.4 \times 10^{-5} \text{ M}$$



เพราะว่า Ag_2CrO_4 1 โมล จะให้ Ag^+ 2 โมล และ CrO_4^{2-} 1 โมล

$$\therefore [\text{Ag}^+] = 2 \times 8.4 \times 10^{-5} = 1.7 \times 10^{-4}$$

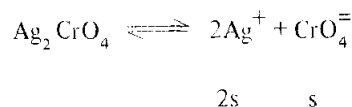
$$[\text{CrO}_4^{2-}] = 8.4 \times 10^{-5}$$

$$\begin{aligned} K_{sp} &= [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] \\ &= (1.7 \times 10^{-4})^2 (8.4 \times 10^{-5}) \\ &= 2.4 \times 10^{-12} \end{aligned}$$

การคำนวณหาการละลายของตะกอน (solubility) เมื่อทราบค่าผลคูณของการละลาย (K_{sp})

ตัวอย่างที่ 6.7 ค่า K_{sp} ของ $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 = 1.3 \times 10^{-12}$ จงคำนวณหาการละลายเป็นโมลาร์ ความเข้มข้นของไอออนเป็นโมลาร์ในสารละลายและคำนวณการละลายเป็นกรัมต่อ 100 ลบ.ซม.

วิธีทำ



$$K_{sp} = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] = 1.3 \times 10^{-12}$$

สมมติให้ molar solubility ของ $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 = S$ โมลต่อ ลบ.ดม.

$$[\text{Ag}^+] = 2S \quad \text{โมลต่อ ลบ.ดม.}$$

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = S \quad \text{โมลต่อ ลบ.ดม.}$$

$$K_{sp} = (2S)^2 (S) = 1.3 \times 10^{-12}$$

$$4S^3 = 1.3 \times 10^{-12}$$

$$S = 6.9 \times 10^{-5}$$

การละลายของ $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 = 6.9 \times 10^{-5}$ โมลต่อ ลบ.ดม.

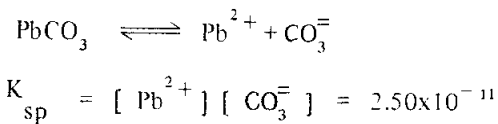
$$[\text{Ag}^+] = 2 \times 6.9 \times 10^{-5} \quad \text{โมลต่อ ลบ.ดม.}$$

$$= 1.4 \times 10^{-4} \quad \text{โมลต่อ ลบ.ดม.}$$

$$\begin{aligned}
 [\text{CrO}_4^{2-}] &= 6.9 \times 10^{-5} && \text{โมลต่อ ลบ.ตม.} \\
 \text{M. W. Ag}_2\text{CrO}_4 &= 332 \\
 \text{การละลายของ Ag}_2\text{CrO}_4 &= 6.9 \times 10^{-5} \times 332 && \text{กรัมต่อ ลบ.ตม.} \\
 &= 2.3 \times 10^{-2} && \text{กรัมต่อ ลบ.ตม.} \\
 &= 2.3 \times 10^{-3} && \text{กรัมต่อ 100 ลบ.ตม.}
 \end{aligned}$$

ตัวอย่างที่ 6.8 จงคำนวณหาค่าการละลายเป็นมิลลิกรัมต่อ 100 ลบ.ตม. ของ PbCO_3 ซึ่งมีค่าผลคูณของการละลายเท่ากับ 2.50×10^{-11}

วิธีทำ



สมมติให้ PbCO_3 สามารถละลายได้ S โมลต่อ ลบ.ตม. จะให้

$$[\text{Pb}^{2+}] = S \text{ โมลต่อ ลบ.ตม. และ } [\text{CO}_3^{2-}] = S \text{ โมลต่อ ลบ.ตม.}$$

$$(S)(S) = 2.50 \times 10^{-11}$$

$$\begin{aligned}
 S &= \sqrt{2.50 \times 10^{-11}} \\
 &= 5.00 \times 10^{-6} && \text{โมลต่อ ลบ.ตม.}
 \end{aligned}$$

$$\text{M.W. PbCO}_3 = 267$$

$$\text{PbCO}_3 = 267 \times 5.00 \times 10^{-6} \quad \text{กรัมต่อ ลบ.ตม.}$$

$$= 1.34 \times 10^{-3} \quad \text{กรัมต่อ ลบ.ตม.}$$

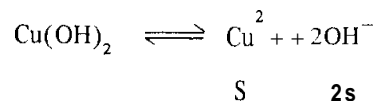
$$= 1.34 \times 10^{-4} \quad \text{กรัมต่อ 100 ลบ.ตม.}$$

$$= 1.34 \times 10^{-1} \quad \text{มิลลิกรัมต่อ 100 ลบ.ตม.}$$

$$= 0.134 \quad \text{มิลลิกรัมต่อ 100 ลบ.ตม.}$$

ตัวอย่างที่ 6.9 จงคำนวณหาค่าการละลายเป็นกรัมต่อ 100 ลบ.ตม. ของ คิวปริกไฮดรอกไซด์ ซึ่งมีค่า $K_{\text{sp}} = 8.52 \times 10^{-20}$

วิธีทำ



$$K_{sp} = [Cu^{2+}][OH^-]^2 = 8.52 \times 10^{-20}$$

สมมุติว่า การละลายของ $Cu(OH)_2$ มีค่าเท่ากับ s โมลต่อ ลบ.ตม.

$$[Cu^{2+}] = s \quad \text{โมลต่อ ลบ.ตม.}$$

$$[OH^-] = 2s \quad \text{โมลต่อ ลบ.ตม.}$$

$$(s)(2s)^2 = 8.52 \times 10^{-20}$$

$$4s^3 = 8.52 \times 10^{-20}$$

$$s = \sqrt[3]{\frac{8.52 \times 10^{-20}}{4}}$$

$$= 2.77 \times 10^{-7} \quad \text{โมลต่อ ลบ.ตม.}$$

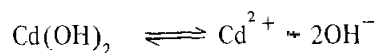
$$M.W. Cu(OH)_2 = 97.6$$

การละลายของ $Cu(OH)_2 = 2.77 \times 10^{-7} \times 97.6$ กรัมต่อ ลบ.ตม.

$$= 2.7 \times 10^{-6} \quad \text{กรัมต่อ 100 ลบ.ซม.}$$

ตัวอย่างที่ 6 . 10 จงคำนวณหาค่าการละลายเป็นโมลาร์ของ $Cd(OH)_2$ เมื่อค่า K_{sp} ของ $Cd(OH)_2$ มีค่าเท่ากับ 5.9×10^{-15}

วิธีทำ



$$s \quad 2s$$

ให้การละลายของ $Cd(OH)_2$ มีค่าเท่ากับ s โมลต่อ ลบ.ตม.

$$[Cd^{2+}] = s$$

$$[OH^-] = 2s$$

$$K_{sp} = [Cd^{2+}][OH^-]^2 = 5.9 \times 10^{-15}$$

$$s(2s)^2 = 5.9 \times 10^{-15}$$

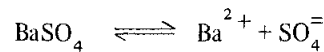
$$4s^3 = 5.9 \times 10^{-15}$$

$$s = 1.1 \times 10^{-5} \quad \text{โมลต่อ ลบ.ตม.}$$

การคำนวณเพื่อพิจารณาว่าสารละลายจะตกตะกอนหรือไม่และคำนวณว่าควรจะใช้ความเข้มข้นเท่าไรจึงจะตกตะกอนได้

ตัวอย่างที่ 6.11 ค่า K_{sp} ของ $BaSO_4 = 1.0 \times 10^{-10}$ ถ้า 0.0010 โมลของ Ba^{2+} และ 0.00010 โมลของ SO_4^{2-} ถูกนำมาผสมกันแล้วทำให้สารละลายเป็น 1 ลบ.ดม. จงหาว่า $BaSO_4$ จะตกตะกอนหรือไม่

วิธีทำ



$$K_{sp} = [Ba^{2+}] [SO_4^{2-}] = 1.0 \times 10^{-10}$$

คำนวณหา ICP

ตามที่โจทย์บอกมา $[Ba^{2+}] = 1.0 \times 10^{-3}$ โมลต่อ ลบ.ดม.

$[SO_4^{2-}] = 1.0 \times 10^{-4}$ โมลต่อ ลบ.ดม.

$$\begin{aligned} ICP &= [Ba^{2+}] [SO_4^{2-}] \\ &= 1.0 \times 10^{-3} \times 1.0 \times 10^{-4} \\ &= 1.0 \times 10^{-7} \end{aligned}$$

เปรียบเทียบ ICP กับ K_{sp}

$$ICP > K_{sp}$$

∴ แสดงว่าสารละลายที่ประกอบด้วย $[Ba^{2+}] = 1.0 \times 10^{-3} M$ และ $[SO_4^{2-}] = 1.0 \times 10^{-4} M$ เมื่อรวมกันแล้วจะเกิดการตกตะกอน $BaSO_4$ ขึ้น

ตัวอย่างที่ 6.12 จงคำนวณหาปริมาณของโครเมตไอออนที่ไม่ตกตะกอนเมื่อเติมตะกั่วไนเตรต ($Pb(NO_3)_2$) ลงในสารละลายของโซเดียมโครเมต (Na_2CrO_4) และทำให้ความเข้มข้นของ (Pb^{2+}) มีค่าเท่ากับ $0.01 M$ ในสารละลาย 100 ลบ.ซม.

วิธีทำ

$$K_{sp} = [Pb^{2+}] [CrO_4^{2-}] = 1.82 \times 10^{-14}$$

ความเข้มข้นสุดท้ายของ $[Pb^{2+}] = 0.01 M$

$$[CrO_4^{2-}] = \frac{K_{sp}}{[Pb^{2+}]}$$

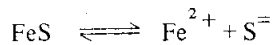
$$= \frac{1.82 \times 10^{-14}}{0.01} = 1.82 \times 10^{-12} \text{ M}$$

$$M.W + \text{CrO}_4^{2-} = 116$$

$$\begin{aligned} \text{จำนวนมิลลิกรัม } \text{CrO}_4^{2-} \text{ ที่เหลืออยู่} &= 1.82 \times 10^{-12} \times 116 \times 10^3 \text{ มิลลิกรัมต่อ ลบ.ตม.} \\ &= 2.11 \times 10^{-8} \text{ มิลลิกรัมต่อ 100 ลบ.ตม.} \end{aligned}$$

ตัวอย่างที่ 6.13 จงคำนวณหาความเข้มข้นของซัลไฟด์ไอออนที่ต้องการทำให้เริ่มมีการตกตะกอน FeS โดยเติมลงในสารละลายของ $1.0 \times 10^{-4} \text{ M Fe}^{2+}$ ค่า K_{sp} ของ FeS = 5.0×10^{-18}

วิธีทำ



$$K_{sp} = [\text{Fe}^{2+}] [\text{S}^{2-}] = 5.0 \times 10^{-18}$$

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{K_{sp}}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$= \frac{5.0 \times 10^{-18}}{1.0 \times 10^{-4}}$$

$$= 5.0 \times 10^{-14} \text{ โมลต่อ ลบ.ตม.}$$

สิ่งที่มีผลต่อการละลายของตะกอน (Factors that effecting solubility of precipitates)

การละลายของตะกอนสามารถเพิ่มขึ้นหรือลดลงได้ถ้ามีสิ่งหนึ่งสิ่งใดมารบกวน สมดุลการละลายของมัน การศึกษาถึงสิ่งที่มีผลต่อการละลายของตะกอน จึงเป็นประโยชน์มากในการวิเคราะห์หาปริมาณโดยวิธีการตกตะกอน ในการตกตะกอนต้องพยายามศึกษาถึงวิธีการตกตะกอนให้ได้สมบูรณ์ และมีความบริสุทธิ์สูงพยายามหลีกเลี่ยงอิทธิพลที่จะทำให้ตะกอนละลายได้ดีขึ้นและการตกตะกอนร่วมด้วยของมลทินซึ่งสามารถแสดงได้ด้วยวิธีการคำนวณ สิ่งที่มีผลต่อการละลายของตะกอนมีดังต่อไปนี้คือ

1) ผลของคอมมอนไอออน (Common ion effect)

การละลายของตะกอนจะลดลงถ้าเติมคอมมอนไอออนของตะกอนลงไปในการละลายของตะกอนนั้น ทั้งนี้เพราะการเติมคอมมอนไอออนของตะกอนลงไปจะทำให้สมดุลของปฏิกิริยาเกิดการเปลี่ยนแปลงย้อนกลับมาทางซ้ายมือมากขึ้น ตามหลักของ

เลอชาเตอลิเยร์ (Le Châtelier Principle) เช่น



ถ้าเติม Ba^{2+} หรือ SO_4^{2-} ซึ่งเป็นคอมมอนไอออนของตะกอนลงไปในการละลายของตะกอน BaSO_4 จะทำให้การละลายลดลง ทั้งนี้เพื่อยังคงรักษาให้ผลคูณระหว่าง $[\text{Ba}^{2+}]$ กับ $[\text{SO}_4^{2-}]$ ยังคงมีค่าคงที่เท่ากับ K_{sp} จากหลักอันนี้นักเคมีนำมาใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณโดยการตกตะกอน ซึ่งทำได้โดยการเติมสารที่ทำให้เกิดตะกอน (precipitating agent) ให้มากเกินไป เพื่อลดการละลายของตะกอนที่เกิดขึ้น

พิจารณาตัวอย่างของตะกอน CaF_2 ที่มีการละลายเท่ากับ 2.2×10^{-4} โมลต่อ ลบ.ตม. ในน้ำบริสุทธิ์ ซึ่งเมื่อนำ Ca^{2+} และ F^- มาผสมกันในอัตราส่วน 1:2 เช่น 0.02 และ 0.04 M จะพบว่าตกตะกอนได้เพียง 99% แต่ถ้าเติมตัวใดตัวหนึ่งให้มากเกินไปจะทำให้ตกตะกอนได้ดีขึ้น

ในเมื่อ CaF_2 เป็นอิเล็กโทรไลต์แก่ และจากค่าการละลายสามารถคำนวณหา ค่า ผลคูณของการละลายได้

$$[\text{Ca}^{2+}] = 2.2 \times 10^{-4} \quad \text{โมลต่อ ลบ.ตม.}$$

$$[\text{F}^-] = 4.4 \times 10^{-4} \quad \text{โมลต่อ ลบ.ตม.}$$



$$\begin{aligned} K_{sp} &= [\text{Ca}^{2+}] [\text{F}^-]^2 \\ &= (2.2 \times 10^{-4}) (4.4 \times 10^{-4})^2 \\ &= 4.3 \times 10^{-11} \end{aligned}$$

เมื่อเติม Ca^{2+} หรือ F^- ลงในการละลายจะทำให้การละลายของ CaF_2 ลดลง ลองพิจารณา เมื่อเติม F^- ลงไปจนทำให้ที่สมดุลมีความเข้มข้นของ F^- เป็น 0.10 M จากค่า K_{sp} ทำให้คำนวณหาความเข้มข้นของ Ca^{2+} ที่สมดุลได้

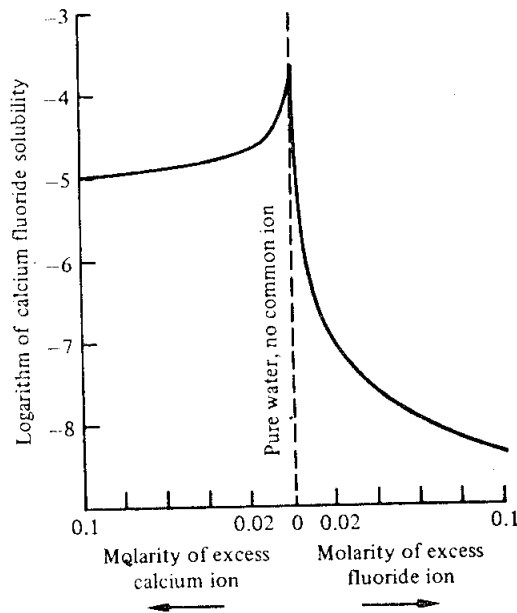
$$\begin{aligned} [\text{Ca}^{2+}] &= \frac{K_{sp}}{[\text{F}^-]^2} = \frac{4.3 \times 10^{-11}}{(0.10)^2} \\ &= 4.3 \times 10^{-9} \end{aligned}$$

จะเห็นได้ชัดเจนว่าความเข้มข้นของ Ca^{2+} เดิมมีค่าเท่ากับ 2.2×10^{-4} จะลดลงเหลือเพียง 4.3×10^{-9} เท่านั้นในการละลายที่มี 0.10 M F^- ซึ่งปรากฏการณ์นี้เรียกว่า ผลของคอมมอน

ไอออน (common ion effect) ถ้าลองพิจารณา กรณีที่เติม Ca^{2+} ให้มากเกินไปจนทำให้ความเข้มข้นของ Ca^{2+} ที่สมดุลมีค่าเท่ากับ 0.10 M

$$\begin{aligned}
 [\text{F}^-] &= \left[\frac{K_{\text{sp}}}{[\text{Ca}^{2+}]} \right]^{1/2} \\
 &= \left[\frac{4.3 \times 10^{-11}}{0.1} \right]^{1/2} \\
 &= 2.1 \times 10^{-5}
 \end{aligned}$$

ความเข้มข้นของ F^- ในกรณีที่ไม่มีกรรบบกวนสมดุลมีค่าเท่ากับ 4.4×10^{-4} M แต่เมื่อเติม $[\text{Ca}^{2+}]$ ให้มากเกินไปจนความเข้มข้นของ Ca^{2+} เป็น 0.10 M จะได้ $[\text{F}^-] = 2.1 \times 10^{-5}$ ซึ่งแตกต่างจากเดิม 4.4×10^{-4} M เพียง 20 เท่า ในขณะที่เมื่อเติม F^- ให้มากเกินไปเท่ากัน (0.10 M) ความเข้มข้นของ Ca^{2+} ที่สมดุลจะแตกต่างกันถึง 50,000 เท่า ทั้งนี้เนื่องมาจาก 1 โมลของ CaF_2 จะให้ F^- 2 โมล ทำให้เทอมความเข้มข้นของ F^- ในสมการของค่า K_{sp} ต้องยกกำลัง 2 แต่ถ้าเป็นกรณีของตะกอนที่มีอัตราส่วน 1:1 เช่น AgCl ผลที่เกิดขึ้นจะมีค่าเท่ากัน รูปที่ 6.1 เป็นรูปแสดงการละลายของตะกอน CaF_2 เมื่อมีคอมมอนไอออน ตัวใดตัวหนึ่งมากเกินไป

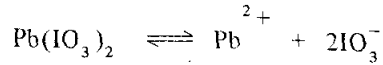


รูปที่ 6.1 แสดงการละลายของ CaF_2

ตัวอย่างที่ 6.14 จงคำนวณหาการละลายของ $Pb(IO_3)_2$ ในสารละลาย 0.03 F KIO_3 และเปรียบเทียบกับ การละลายในน้ำบริสุทธิ์

ค่า K_{sp} ของ $Pb (IO_3)_2 = 2.6 \times 10^{-13}$

วิธีทำ



พิจารณาการละลายของ $Pb(IO_3)_2$ ในน้ำบริสุทธิ์ สมมติให้การละลายของ

$Pb(IO_3)_2$	s
$[Pb^{2+}]$	s
$[IO_3^-]$	2S
$K_{sp} = [Pb^{2+}][IO_3^-]^2$	$= (S)(2S)^2$
4s	$= 2.6 \times 10^{-13}$
s	$= 4.0 \times 10^{-5}$ โมลต่อ ลบ.ดม.

พิจารณาการละลายของ $Pb(IO_3)_2$ ในสารละลาย **0.03** F KIO_3

สมมติให้การละลายของ $Pb(IO_3)_2$	x
$[Pb^{2+}]$	x

ความเข้มข้นของ $[IO_3^-]$ ทั้งหมด = $2x + 0.03$

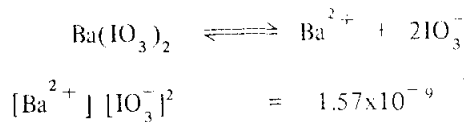
นั่นคือ

$x(2x + 0.03)^2$	$= 2.6 \times 10^{-13}$
$2x \ll 0.03$	
$x(0.03)^2$	$= 2.6 \times 10^{-13}$
x	$= \frac{2.6 \times 10^{-13}}{9 \times 10^{-4}}$
	$= 2.9 \times 10^{-10}$ โมลต่อ ลบ.ดม.

เปรียบเทียบการละลาย $x = 2.9 \times 10^{-10}$ M กับการละลายของ $S = 4.0 \times 10^{-5}$ M จะเห็นได้อย่างชัดเจนว่าถ้าในสารละลายเพิ่ม IO_3^- เข้าไปจะทำให้การละลายลดลง

ตัวอย่างที่ 6.15 จงคำนวณหาค่าการละลายเป็นฟอร์แมลของ $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ ในสารละลาย 0.020 F KIO_3 ค่าผลคูณของการละลาย (K_{sp}) ของ $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ คือ 1.57×10^{-9}

วิธีทำ



สมมติให้การละลายของ $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2 = x \text{ F}$

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

$$[\text{IO}_3^-] = 2x \text{ F}$$

แต่ในสารละลายมี $\text{KIO}_3 = 0.020 \text{ F}$

$$\therefore [\text{IO}_3^-] \text{ ทั้งหมด} = 2x + 0.020 \text{ F}$$

$$x(2x + 0.020)^2 = 1.57 \times 10^{-9}$$

$$7x \ll 0.020$$

$$x(0.020)^2 = 1.57 \times 10^{-9}$$

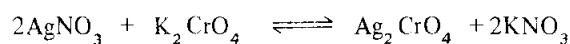
$$x = \frac{1.57 \times 10^{-9}}{4 \times 10^{-4}}$$

$$= 3.9 \times 10^{-6} \text{ F}$$

การละลายของ $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2 = 3.9 \times 10^{-6} \text{ F}$

ตัวอย่างที่ 6.16 สารละลาย AgNO_3 0.100 M จำนวน 50.0 ลบ.ซม. นำมาผสมกับ $0.156 \text{ M K}_2\text{CrO}_4$ จำนวน 25.0 ลบ.ซม. จงคำนวณหาความเข้มข้นของไอออนต่าง ๆ ในสารละลายที่สมดุล, ปริมาณตะกอน Ag_2CrO_4 และเปอร์เซ็นต์ของ Ag^+ ที่เหลืออยู่ในสารละลาย

วิธีทำ



จากปฏิกิริยา AgNO_3 2 โมล จะทำปฏิกิริยาพอดีกับ K_2CrO_4 1 โมล

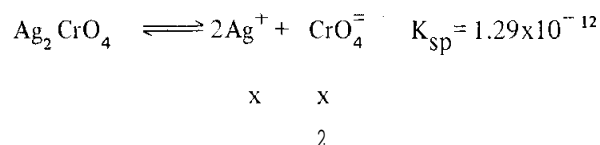
ปริมาณ AgNO_3 ที่มีอยู่ = $0.100 \times 50.0 = 5$ มิลลิโมล

ปริมาณ K_2CrO_4 ที่มีอยู่ = $0.156 \times 25 = 3.9$ มิลลิโมล

∴ แสดงว่าในสารผสมนี้จะเกิดตะกอน Ag_2CrO_4 แล้วมี K_2CrO_4 เหลืออยู่

$$\begin{aligned}
 \text{Ag}_2\text{CrO}_4 \text{ ที่เกิดขึ้นจะเท่ากับ } 1/2 \text{ ของ } \text{AgNO}_3 \text{ ที่มีอยู่} \\
 &= \frac{0.100 \times 50.0 \times 1}{2} \text{ มิลลิโมล} \\
 &= 0.0025 \text{ โมล} \\
 &= 0.0025 \times 331.73 \text{ กรัม} \\
 \therefore \text{Ag}_2\text{CrO}_4 \text{ ที่เกิดขึ้น} &= 0.83 \text{ กรัม} \\
 \text{ปริมาณ } \text{K}_2\text{CrO}_4 \text{ ที่มีอยู่เริ่มต้น} &= 3.9 \text{ มิลลิโมล} \\
 \text{ปริมาณ } \text{K}_2\text{CrO}_4 \text{ ที่ถูกใช้ไป} &= 2.5 \text{ มิลลิโมล} \\
 \therefore \text{K}_2\text{CrO}_4 \text{ ที่เหลืออยู่} &= 1.4 \text{ มิลลิโมล} \\
 \text{ปริมาตรรวมของสารละลายผสม} &= 75 \text{ ลบ.ซม.} \\
 \text{K}_2\text{CrO}_4 \text{ ที่เหลือเข้มข้น} &= 1.4 \times \frac{1}{75} \\
 &= 0.0187 \text{ M}
 \end{aligned}$$

จากตะกอน Ag_2CrO_4 สามารถแตกตัวและมีสมมูลดังนี้



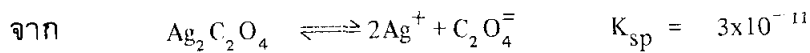
$$\begin{aligned}
 \text{ความเข้มข้น } [\text{CrO}_4^{2-}] \text{ ทั้งหมด} &= 0.0187 + \frac{x}{2} \\
 \frac{x^2 (0.0187 + x)}{2} &= 1.29 \times 10^{-12} \\
 [\text{Ag}^+] &= x = 8.3 \times 10^{-6} \text{ M} \\
 [\text{CrO}_4^{2-}] &= \frac{x}{2} + 0.0187 = \frac{8.3 \times 10^{-6}}{2} + 0.0187 \\
 &\cong 0.0187 \text{ M} \\
 &= 2 \times 0.156 \times \frac{25}{75} \\
 [\text{K}^+] &= 0.104 \text{ M}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 [\text{NO}_3^-] &= 0.100 \times \frac{50}{75} \\
 &= 0.067 \text{ M} \\
 \text{ปริมาณ } [\text{Ag}^+] \text{ ที่ไม่ตกตะกอน} &= 8.3 \times 10^{-6} \text{ M} \\
 &= 8.3 \times 10^{-6} \times 75 \text{ มิลลิโมล} \\
 \text{ก่อนตกตะกอนมี } [\text{Ag}^+] \text{ อยู่} &= 5 \text{ มิลลิโมล} \\
 \% [\text{Ag}^+] \text{ ที่เหลือ} &= \frac{8.3 \times 10^{-6} \times 75 \times 100}{5} \\
 &= 0.125
 \end{aligned}$$

ในการวิเคราะห์หาปริมาณโดยวิธีการตกตะกอน เราต้องให้อิออนที่สนใจตกตะกอนทั้งหมดทุกตัว (100%) แต่เป็นไปได้ ทั้งนี้เพราะว่าตะกอนมีสมดุลของการละลายเกิดขึ้น ดังนั้นในการตกตะกอนจะยังคงมีไอออนที่สนใจเหลืออยู่ในสารละลายได้อีก ในการวิเคราะห์หาปริมาณที่ถือว่าได้ผลถูกต้องนั้นหมายถึงว่าการตกตะกอนต้องสมบูรณ์ถึง 99.9% ตะกอนบางชนิดที่มีการละลายต่ำมาก เช่น AgI เมื่อเติม Ag^+ ลงในสารละลาย I^- จำนวนที่เท่ากัน ก็จะได้ตะกอน AgI ที่ถือว่าตกตะกอนได้สมบูรณ์ แต่ตะกอนบางชนิดต้องเติมตัวตกตะกอนให้มากกว่า ไอออนที่จะตกตะกอนในสารละลาย เพื่อให้ได้ตะกอนที่สมบูรณ์ขึ้นตามหลักของผลของคอมมอนไอออนที่กล่าวมาแล้ว เราสามารถคำนวณได้ว่าควรเติมตัวตกตะกอนจำนวนเท่าไร จึงจะทำให้ตกตะกอนได้ 99.9%

ตัวอย่างที่ 6.17 ถ้าต้องการตกตะกอนไอออนออกซาเลต ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) จากสารละลายที่มีออกซาเลตเข้มข้น 0.02 M โดยใช้ไอออนเงินเป็นตัวตกตะกอน จงคำนวณหาปริมาณของเงินไอออนที่ต้องใช้จำนวนน้อยที่สุดที่ทำให้ตกตะกอนได้สมบูรณ์ทางการวิเคราะห์ (quantitatively)

วิธีทำ



ในการวิเคราะห์ที่ถือว่าตะกอนตกสมบูรณ์นั้น หมายถึงตกตะกอนได้ 99.9% นั่นคือต้องมี $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ เหลือที่สมดุลเท่ากับ 0.1%

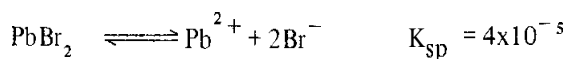
$$\therefore [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = \frac{0.02 \times 0.1}{100} = 2 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\begin{aligned}
 [\text{Ag}^+] &= \left[\frac{K_{sp}}{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]} \right]^{1/2} \\
 &= \left[\frac{3 \times 10^{-11}}{2 \times 10^{-5}} \right]^{1/2} \\
 &= 1.2 \times 10^{-3} \text{ M}
 \end{aligned}$$

นั่นคือปริมาณของเงินในเทรตที่น้อยที่สุดที่ทำให้การวิเคราะห์ตกตะกอนได้สมบูรณ์ 99.9% คือ $1.2 \times 10^{-3} \text{ M}$

ตัวอย่างที่ 6.18 จะเป็นไปได้หรือไม่ที่จะทำการตกตะกอนโบรไมด์ไอออนได้อย่างสมบูรณ์จากการวิเคราะห์หาปริมาณ จากสารละลาย 0.03 M KBr โดยการเติมตะกั่วในเทรต ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) ให้มากเกินไป

วิธีทำ



ถ้าต้องการตกตะกอน Br^- ให้สมบูรณ์ ความเข้มข้นของ Br^- ที่มีอยู่ในสารละลายที่สมดุลมีค่าเป็น 0.1% ของสารละลายเริ่มต้น

$$\begin{aligned}
 [\text{Br}^-] &= 0.03 \times \frac{9.1}{100} \\
 &= 3 \times 10^{-5} \text{ M}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 [\text{Pb}^{2+}] &= \frac{K_{sp}}{[\text{Br}^-]^2} = \frac{4 \times 10^{-5}}{(3 \times 10^{-5})^2} \\
 &= 4.4 \times 10^{-4} \text{ M}
 \end{aligned}$$

แสดงว่าต้องใช้ความเข้มข้นของ $[\text{Pb}^{2+}]$ จำนวนมากถึง $4.4 \times 10^{-4} \text{ M}$ จึงจะทำให้ตกตะกอน Br^- ได้สมบูรณ์ ซึ่งความเข้มข้นที่สูงขนาดนี้ไม่เหมาะสมที่จะใช้ในการตกตะกอน ดังนั้นการตกตะกอน PbBr_2 ไม่เหมาะสมที่จะใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณ

2. ผลของความเข้มข้นของไฮโดรเจนไอออน (Effect of hydrogen ion concentration)

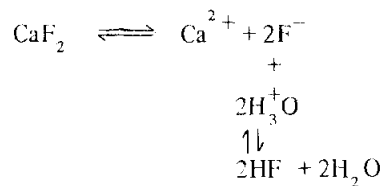
ความเข้มข้นของไฮโดรเจนไอออน (H^+) หรือความเป็นกรด-เบส (pH) ของสารละลายจะมีผลต่อการละลายของตะกอนอยู่ 2 แบบคือ

ก. แบบที่ H^+ หรือ OH^- เป็นคอมมอนไอออนของตะกอนนั้นด้วย ดังนั้นการเพิ่มหรือลดความเข้มข้นของ H^+ หรือ OH^- ก็จะมีผลต่อการละลายของตะกอน เช่น

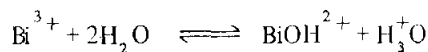
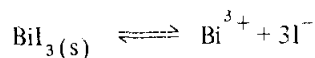


ในกรณีนี้ถ้ายังเพิ่มความเป็นเบส (OH^-) ให้แก่สารละลาย ตะกอน $Mg(OH)_2$ ก็จะไม่ละลายได้ยาก แต่ถ้าในสารละลายที่เป็นกรด ปรากฏว่าตะกอนจะละลายได้มากขึ้น

ข. แบบที่ตะกอนเป็นสารประกอบที่เป็นเกลือของกรดอ่อน และกรดอ่อนชนิดนั้นเป็นชนิดที่ละลายน้ำได้ยากจะพบว่าการละลายของตะกอนจะดีขึ้น ถ้าสารละลายมีความเป็นกรดมาก เช่น



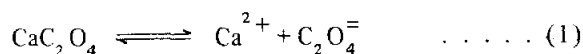
ถ้าเป็นสารประกอบที่เป็นเกลือของเบสอ่อนก็จะเกิดในทางตรงกันข้าม คือการละลายจะลดลงถ้าเพิ่มความเป็นกรดให้แก่สารละลาย เช่น



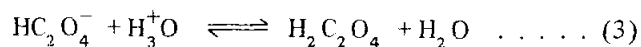
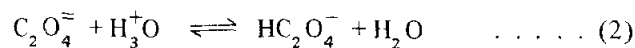
ทั้งนี้เพราะแคตไอออนของเบสอ่อนสามารถเกิดการแยกสลายด้วยน้ำให้โปรตอน เมื่อเพิ่มโปรตอนให้แก่สารละลาย การแยกสลายด้วยน้ำก็เกิดได้น้อยลง BiI_3 จึงแตกตัวได้น้อยลง

ตัวอย่างที่ 6.19 จงคำนวณหาค่าการละลายเป็นฟอร์แมล ของ CaC_2O_4 ในสารละลายที่มีความเข้มข้นของไฮโดรเจนไอออนเท่ากับ $1.00 \times 10^{-4} M$

วิธีทำ ปฏิบัติการละลายที่สมดุลคือ



ออกซาเลตสามารถเกิดปฏิกิริยากับไฮโดรเนียมไอออน ในสารละลายได้กรดอ่อน ออกซาลิกดังนี้



นั่นคือ

$$\text{solubility} = [\text{Ca}^{2+}] = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] \dots \dots (4)$$

$$K_{\text{sp}} = [\text{Ca}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 2.3 \times 10^{-9} \dots \dots (5)$$

จากสมการ (2)

$$K_2 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{[\text{HC}_2\text{O}_4^-]} = 5.42 \times 10^{-5} \dots \dots (6)$$

จากสมการ (3)

$$K_1 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]} = 5.36 \times 10^{-2} \dots \dots (7)$$

โจทย์กำหนดให้ปฏิกิริยามีความเข้มข้นของ $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.00 \times 10^{-4} \text{M}$ จะเห็นได้ว่ามีตัวไม่ทราบค่าอยู่ 4 ตัว คือ $[\text{Ca}^{2+}]$, $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$, $[\text{HC}_2\text{O}_4^-]$ และ $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]$ และมีสมการอยู่ 4 สมการคือ 4, 5, 6 และ 7 จึงสามารถคำนวณหาค่าได้ดังนี้
จากสมการที่ 6

$$\begin{aligned} \frac{(1.00 \times 10^{-4})[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{[\text{HC}_2\text{O}_4^-]} &= 5.42 \times 10^{-5} \\ [\text{HC}_2\text{O}_4^-] &= \frac{1.00 \times 10^{-4} [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{5.42 \times 10^{-5}} \\ &= 1.84 [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \end{aligned}$$

แทนค่า $[\text{HC}_2\text{O}_4^-]$ ลงในสมการ (7)

$$\frac{1.00 \times 10^{-4} \times 1.84 [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]} = 5.36 \times 10^{-2}$$

$$\therefore [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = \frac{1.00 \times 10^{-4} \times 1.84 [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{5.36 \times 10^{-2}} = 0.0034 [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$$

แทนค่า $[\text{HC}_2\text{O}_4^-]$ และ $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]$ ลงในสมการ (4)

$$\begin{aligned} [\text{Ca}^{2+}] &= [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + 1.84 [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + 0.0034 [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \\ &= 2.84 [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \end{aligned}$$

แทนค่า $[Ca^{2+}] = 2.84 [C_2O_4^{2-}]$ ลงในสมการ (5)

$$[Ca^{2+}] \cdot \frac{[Ca^{2+}]}{2.84} = 2.3 \times 10^{-9}$$

$$[Ca^{2+}]^2 = 6.53 \times 10^{-9}$$

$$[Ca^{2+}] = 8.1 \times 10^{-5} \text{ F}$$

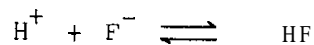
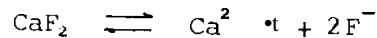
นั่นคือการละลายของ CaC_2O_4 จะมีค่าเท่ากับ $8.1 \times 10^{-5} \text{ F}$

ตัวอย่างที่ 6.20 จงคำนวณว่า CaF_2 กี่กรัมที่สามารถละลายได้ใน 200 ลบ.ซม. ของกรดแก่ เช่น HNO_3 ที่สมดุล เมื่อไฮโดรเจนไอออน เข้มข้น 0.20 M

วิธีทำ

$$K_{sp} \text{ CaF}_2 = 4.0 \times 10^{-11}$$

$$K_a \text{ HF} = 2.4 \times 10^{-4}$$



$$[Ca^{2+}][F^-]^2 = 4.0 \times 10^{-11} \quad \dots \dots (1)$$

$$\frac{[H^+][F^-]}{[HF]} = 2.4 \times 10^{-4} \quad \dots \dots (2)$$

$$\text{molar solubility} = [Ca^{2+}] = \frac{1}{2} \{ [F^-] + [HF] \} \quad \dots \dots (3)$$

$$\text{จาก (2) } [HF] = \frac{0.20[F^-]}{2.4 \times 10^{-4}} \quad \dots \dots (4)$$

แทนค่า (4) ลงใน (3)

$$[Ca^{2+}] = \frac{1}{2}[F^-] + \frac{1}{2} \left[\frac{0.20[F^-]}{2.4 \times 10^{-4}} \right]$$

$$= \left[\frac{1}{2} + 0.042 \times 10^4 \right] [F^-]$$

$$= 4.2 \times 10^2 [F^-]$$

$$\text{หรือ } [F^-] = \frac{[Ca^{2+}]}{4.2 \times 10^2} \quad \dots \dots (5)$$

แทน (5) ลงใน (1)

$$\begin{aligned}
 [\text{Ca}^{2+}] \left[\frac{[\text{Ca}^{2+}]}{4.2 \times 10^2} \right]^2 &= 4.0 \times 10^{-11} \\
 [\text{Ca}^{2+}]^3 &= 4.0 \times 10^{-11} \times 1.764 \times 10^5 \\
 &= 7.05 \times 10^{-6} \\
 3 \log [\text{Ca}^{2+}] &= \log 7.05 \times 10^{-6} \\
 &= 0.8482 - 6 \\
 \log [\text{Ca}^{2+}] &= \frac{-5.1518}{3} = -1.7173 \\
 &= \bar{2}.2827
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 [\text{Ca}^{2+}] &= 1.917 \times 10^{-2} \\
 \text{molar solubility CaF}_2 &= 1.92 \times 10^{-2} \text{ โมลต่อ ลบ.ตม.}
 \end{aligned}$$

ต้องการคำนวณหา CaF_2 ที่ละลายใน 200 ลบ.ตม.

$$\therefore \text{CaF}_2 \text{ จะละลายได้} = \frac{1.92 \times 10^{-2} \times 200}{1,000} \text{ โมลต่อ 200 ลบ.ตม.}$$

$$\text{M.W. CaF}_2 = 78$$

$$\begin{aligned}
 \therefore \text{CaF}_2 \text{ ละลายได้} &= \frac{1.92 \times 10^{-2} \times 200 \times 78}{1,000} \text{ กรัมต่อ 200 ลบ.ตม.} \\
 &= 0.30 \text{ กรัมต่อ 200 ลบ.ตม.}
 \end{aligned}$$

ตัวอย่างที่ 6.21 จงคำนวณหาการละลายของ CaC_2O_4 ในสารละลายกรดเกลือที่มี $\text{pH} = 3.00$

กำหนดให้

$$K_{sp} = 2 \times 10^{-9}$$

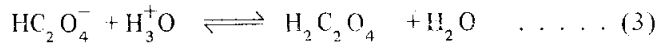
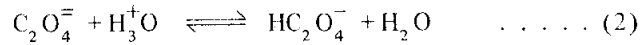
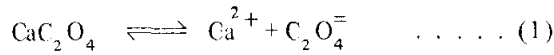
$$K_{a_1} = 6.5 \times 10^{-2}$$

$$K_{a_2} = 6.1 \times 10^{-5}$$

วิธีทำ การคำนวณนอกจากใช้วิธีการเดียวกับตัวอย่างที่ (6.10) และ (6.20) ข้างต้นอาจคำนวณได้อีกวิธีหนึ่งดังนี้คือ

$$\text{pH} = 3.00$$

$$\therefore [\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$$



ให้ C_T คือความเข้มข้นรวมทั้งหมดของออกซาเลตสปีชีส์ (oxalate species)

$$C_T = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] \dots \dots (4)$$

และ α_2 คือเศษส่วนของ $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$ ที่มีอยู่ในสารละลายที่สมดุล

$$\alpha_2 = \frac{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{C_T} \text{ หรือ } [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = \alpha_2 C_T \dots \dots (5)$$

จาก (2) และ (3)

$$[\text{HC}_2\text{O}_4^-] = \frac{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] [\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a_2}} \quad (6)$$

$$[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = \frac{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] [\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{a_1} K_{a_2}} \dots \dots (7)$$

แทนค่า (6) และ (7) ลงใน (4)

$$C_T = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \left\{ \frac{K_{a_1} K_{a_2} + K_{a_1} [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{a_1} K_{a_2}} \right\} \dots \dots (8)$$

แทน (8) ลงใน (5)

$$\alpha_2 = \frac{K_{a_1} K_{a_2}}{K_{a_1} K_{a_2} + K_{a_1} [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+]^2} \quad (9)$$

$$\frac{6.5 \times 10^{-2} \times 6.1 \times 10^{-5}}{(6.5 \times 10^{-2} \times 6.1 \times 10^{-5}) + (6.5 \times 10^{-2} \times 10^{-3}) + (10^{-3})^2}$$

$$= 0.057$$

จากค่า $K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \dots \dots (10)$

แทน (5) ลงใน (10) ได้ $K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}] \times \alpha_2 C_T$

$$K_{\text{eff}} = \frac{K_{\text{sp}}}{\alpha_2} = [\text{Ca}^{2+}] C_T$$

$$K_{\text{eff}} = \frac{2 \times 10^{-9}}{0.057} = 3.5 \times 10^{-8} = [\text{Ca}^{2+}] C_T$$

จากสมการของมวลสมดุล

$$\text{molar solubility } S = [\text{Ca}^{2+}] = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{H}_2\text{CO}_4]$$

$$= C_T$$

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

จาก $[\text{Ca}^{2+}] C_T = 3.5 \times 10^{-8}$

$$(S)(S) = 3.5 \times 10^{-8}$$

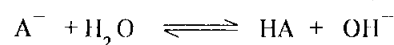
$$S = 1.9 \times 10^{-4} \quad \text{โมลต่อ ลบ.ตม.}$$

นั่นคือ การละลายของ CaC_2O_4 ในกรดเกลือที่ pH 3.00 มีค่าเท่ากับ 1.9×10^{-4} โมลต่อลบ.ตม.

หมายเหตุ การคำนวณแบบตัวอย่างที่ 3 นี้ ถ้าต้องการให้เข้าใจดีขึ้นควรศึกษาเกี่ยวกับองค์ประกอบของสารละลายกรดหลายโปรตอน (polyprotic acid) ที่ขึ้นกับ pH ในบทที่ 8 ด้วย

3. ผลของการแยกสลายด้วยน้ำ (effect of Hydrolysis)

ถ้าตะกอนที่นำมาละลายน้ำเป็นตะกอนที่มาจากเกลือของกรดอ่อน หรือเกลือของเบสอ่อน เมื่อละลายน้ำแล้วไอออนของกรดอ่อน หรือเบสอ่อนจะเกิดการแยกสลายด้วยน้ำขึ้น ทำให้ได้ไฮโดรเนียมไอออน (H_3O^+) หรือ ไฮดรอกไซด์ไอออน (OH^-)¹ ซึ่งความเข้มข้นของ H_3O^+ หรือ OH^- ที่เกิดขึ้นจากการแยกสลายด้วยน้ำยังเป็นค่าที่ไม่ทราบ ดังนั้นการคำนวณจะยุ่งยากกว่าการคำนวณที่มีการควบคุม pH



การคำนวณสามารถแบ่งได้เป็น 2 แบบคือ

1) ถ้าการละลายของตะกอนนั้นน้อยมากจนทำให้ pH ของน้ำไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง

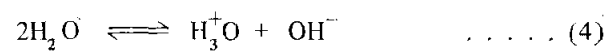
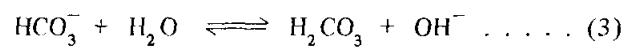
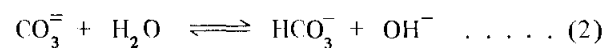
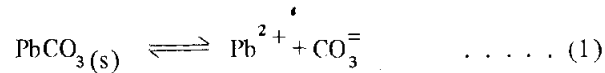
1. ดูรายละเอียดการแตกตัวของเกลือของกรดอ่อนหรือเกลือของเบสอ่อน และการแยกสลายด้วยน้ำได้ในบทที่ 8

แปลงเนื่องจากการแยกสลายด้วยน้ำ การคำนวณให้คำนึงถึง H_3O^+ และ OH^- ที่มาจากการแตกตัวของน้ำเพียงอย่างเดียว

2) ถ้าการละลายของตะกอนมีค่ามากจนทำให้เกิดการแยกสลายด้วยน้ำให้ OH^- หรือ H_3O^+ ได้มาก ดังนั้นการคำนวณไม่ต้องคำนึงถึง H_3O^+ และ OH^- ที่มาจากการแตกตัวของน้ำ ให้คำนวณจากที่มาจากการแยกสลายด้วยน้ำเพียงอย่างเดียว

การคำนวณทั้ง 2 แบบได้แสดงไว้ในตัวอย่างข้างล่างนี้

ตัวอย่างที่ 6.2 จงคำนวณหาการละลายของ $PbCO_3$ ในน้ำบริสุทธิ์
วิธีทำ เมื่อนำ $PbCO_3$ มาละลายน้ำ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นทั้งหมดมีดังนี้



$$\text{solubility} = [Pb^{2+}] = [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [H_2CO_3]$$

จากสมการ (1), (2), (3) และ (4) จะเขียนสมการของค่าคงที่ของสมดุล (equilibrium constant) ได้ดังนี้

$$[Pb^{2+}] [CO_3^{2-}] = K_{sp} = 3.3 \times 10^{-14} \quad \dots \dots (5)$$

$$\frac{[HCO_3^-][OH^-]}{[CO_3^{2-}]} = \frac{K_w}{K_2} = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{4.7 \times 10^{-11}} = 2.13 \times 10^{-4} \quad (6)$$

$$\frac{[H_2CO_3][OH^-]}{[HCO_3^-]} = \frac{K_w}{K_1} = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{4.45 \times 10^{-7}} = 2.25 \times 10^{-8} \quad \dots \dots (7)$$

$$[H_3O^+] [OH^-] = 1.00 \times 10^{-14} \quad \dots \dots (8)$$

สมการของมวลสมดุล

$$[Pb^{2+}] = [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [H_2CO_3] \quad \dots \dots (9)$$

สมการของประจุสมดุล

$$2[\text{Pb}^{2+}] + [\text{H}_3\text{O}^+] = 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{OH}^-] \dots\dots(10)$$

จะเห็นได้ว่า PbCO_3 เมื่อละลายน้ำแล้วให้ $[\text{OH}^-]$ ดังนั้น $[\text{H}_3\text{O}^+]$ จะมียอยู่ในสารละลายน้อยมาก นั่นคือ $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{Pb}^{2+}]$ และถ้าพิจารณาจากสมการที่ (6) กับ (7) จะเห็นได้ว่า K_w/K_1 มีค่าประมาณ $\frac{1}{10,000}$ ของ K_w/K_2 แสดงว่า H_2CO_3 จะมีโอกาสเกิดขึ้นได้ยากกว่า HCO_3^- ซึ่งแสดงว่า $[\text{HCO}_3^-] \gg [\text{H}_2\text{CO}_3]$ นั่นคือ

จากสมการที่ (9) จะได้

$$[\text{Pb}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] \dots\dots(11)$$

และจากสมการที่ (10) จะได้

$$2[\text{Pb}^{2+}] = 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{OH}^-] \dots\dots(12)$$

$$(12) - (11) \times 2$$

$$0 = [\text{OH}^-] - [\text{HCO}_3^-]$$

$$[\text{OH}^-] = [\text{HCO}_3^-] \dots\dots(13)$$

แทนค่า (13) ลงใน (6)

$$\frac{[\text{HCO}_3^-]^2}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{K_w}{K_2}$$

$$[\text{HCO}_3^-] = \sqrt{\frac{K_w [\text{CO}_3^{2-}]}{K_2}} \dots\dots(14)$$

แทนค่า (14) ลงใน (11)

$$[\text{Pb}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] + \sqrt{\frac{K_w [\text{CO}_3^{2-}]}{K_2}} \dots\dots(15)$$

จากสมการ (5)

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

แทนค่าลงในสมการ (15)

$$\therefore [\text{Pb}^{2+}] = \frac{K_{sp}}{[\text{Pb}^{2+}]} + \sqrt{\frac{K_w K_{sp}}{K_2 [\text{Pb}^{2+}]}}$$

นำค่า $[\text{Pb}^{2+}]$ คูณตลอดและจัดรูปสมการใหม่

$$[\text{Pb}^{2+}]^2 - \sqrt{\frac{K_w K_{sp}}{K_2} [\text{Pb}^{2+}]} - K_{sp} = 0$$

แทนค่า K_w, K_2 และ K_{sp} จะได้

$$[\text{Pb}^{2+}]^2 - 2.65 \times 10^{-9} [\text{Pb}^{2+}]^{1/2} - 3.3 \times 10^{-14} = 0$$

หาค่า $[\text{Pb}^{2+}]$ โดยวิธีการพยายามแก้ข้อผิดพลาด

แทนค่า $[\text{Pb}^{2+}] = 1 \times 10^{-5}$

$$(1 \times 10^{-5})^2 - (2.65 \times 10^{-9}) (1 \times 10^{-5})^{1/2} - (3.3 \times 10^{-14}) = 9 \times 10^{-11}$$

ลองแทนค่า $[\text{Pb}^{2+}] = 1 \times 10^{-6}$

$$(1 \times 10^{-6})^2 - (2.65 \times 10^{-9}) (1 \times 10^{-6})^{1/2} - (3.3 \times 10^{-14}) = -2 \times 10^{-12}$$

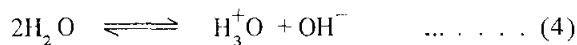
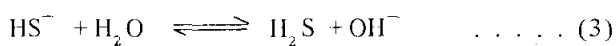
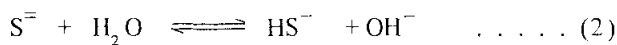
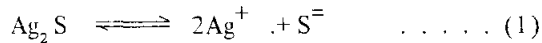
แสดงให้เห็นว่าค่า $[\text{Pb}^{2+}]$ ควรอยู่ระหว่าง 1×10^{-5} กับ 1×10^{-6}

ลองใช้ค่า $[\text{Pb}^{2+}] = 5 \times 10^{-6}$ จะได้ค่าของสมการ = 1.9×10^{-11}

ซึ่งยังคงมากไปอีกเล็กน้อย ให้ลองพยายามอีกจะพบว่าค่าที่ถูกต้องของ $[\text{Pb}^{2+}]$ คือ 1.9×10^{-6}

\therefore การละลายของ $\text{PbCO}_3 = 1.9 \times 10^{-6}$ โมลต่อ ลบ.ดม.

ตัวอย่างที่ 6.23 จงคำนวณหาการละลายของเงินซัลไฟด์ (Ag_2S) ในน้ำบริสุทธิ์
วิธีทำ ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นคือ



การละลายของตะกอน

$$\%[\text{Ag}^+] = [\text{S}^{2-}] + [\text{HS}^-] + [\text{H}_2\text{S}]$$

สมดุลของปฏิกิริยามีค่าดังนี้

$$[\text{Ag}^+]^2 [\text{S}^{2-}] = 6 \times 10^{-50} \quad \dots \dots (5)$$

$$\frac{[\text{HS}^-][\text{OH}^-]}{[\text{S}^{2-}]} = \frac{K_2}{K_1} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.2 \times 10^{-15}} = 8.3 \quad \dots \dots (6)$$

$$\frac{[\text{H}_2\text{S}][\text{OH}^-]}{[\text{HS}^-]} = \frac{K_w}{K_1} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{5.7 \times 10^{-8}} = 1.8 \times 10^{-7} \quad \dots \dots (7)$$

สมการมวลสมดุล

$$\frac{1}{2}[\text{Ag}^+] = [\text{S}^{2-}] + [\text{HS}^-] + [\text{H}_2\text{S}] \quad \dots \dots (8)$$

สมการประจุสมดุล

$$[\text{Ag}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = 2[\text{S}^{2-}] + [\text{HS}^-] + [\text{OH}^-] \quad \dots \dots (9)$$

จากค่า K_{sp} ของ Ag_2S จะเห็นว่ามีความน้อยมากคือ $= 6 \times 10^{-50}$ ดังนั้น $[\text{S}^{2-}]$ ที่มาทำปฏิกิริยากับ H_2O แล้วให้ $[\text{OH}^-]$ ก็ย่อมมีน้อย แสดงว่า $[\text{OH}^-]$ ที่เกิดจาก $[\text{S}^{2-}]$ (สมการ (2) และ (3)) มีความน้อยมากเมื่อเทียบกับ $[\text{OH}^-]$ ที่มาจากการแตกตัวของน้ำ (สมการ (4))

$$\therefore [\text{H}_3\text{O}^+] \approx [\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-7}$$

แทนค่า $[\text{OH}^-]$ ลงใน (6) และ (7)

$$\frac{[\text{HS}^-]}{[\text{S}^{2-}]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.2 \times 10^{-15} \times 10^{-7}} = 8.3 \times 10^7$$

$$\therefore [\text{HS}^-] = 8.3 \times 10^7 [\text{S}^{2-}] \quad \dots \dots (10)$$

$$\frac{[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{HS}^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{5.7 \times 10^{-8} \times 10^{-7}} = 1.8$$

$$[\text{H}_2\text{S}] = 1.8[\text{HS}^-]$$

$$= 1.8 \times 8.3 \times 10^7 [S^{2-}]$$

$$= 14.9 \times 10^7 [S^{2-}] \quad \dots \dots (11)$$

แทน (10) และ (11) ลงใน (8)

$$\frac{1}{2}[Ag^+] = [S^{2-}] + 8.3 \times 10^7 [S^{2-}] + 14.9 \times 10^7 [S^{2-}]$$

$$[S^{2-}] = 2.16 \times 10^{-9} [Ag^+] \quad (12)$$

แทนค่า (12) ลงใน (5)

$$2.16 \times 10^{-9} [Ag^+]^3 = 6 \times 10^{-50}$$

$$[Ag^+] = 3.0 \times 10^{-14}$$

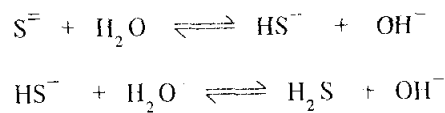
solubility = $\frac{1}{2}[Ag^+] = 1.5 \times 10^{-14} \text{ M}$

ตัวอย่างที่ 6.24 จงคำนวณหาการละลายเป็นโมลาร์ ของ CuS และ MnS ในน้ำ กำหนดให้

$$K_{sp} \text{ CuS} = 4 \times 10^{-38}$$

$$K_{sp} \text{ MnS} = 1 \times 10^{-16}$$

วิธีทำ เมื่อเกลือ CuS และ MnS ละลายน้ำจะแตกตัวให้ S^{2-} ที่สามารถเกิดการแยกสลายด้วยน้ำได้



พิจารณา CuS จากค่าผลคูณของการละลายที่มีค่าต่ำมากทำให้ S^{2-} ที่เกิดขึ้นนั้นน้อยมากดังนั้น OH^- ที่มาจากการแยกสลายด้วยน้ำตัดทิ้งได้ OH^- ที่เกิดขึ้นจะได้อาจจากการแตกตัวของน้ำ = $1 \times 10^{-7} \text{ M}$

โดยวิธีการคำนวณแบบเดียวกับตัวอย่างที่ 6.21 ของผลของไฮโดรเจนไอออน หน้า 198

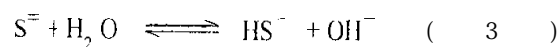
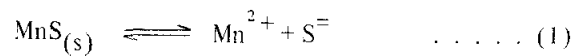
$$\alpha_2 = \frac{[S^{2-}]}{C_T} = \frac{K_{a1} K_{a2}}{[H_3O^+]^2 + [H_3O^+]K_{a1} + K_{a1} K_{a2}}$$

$$= \frac{1 \times 10^{-22}}{(1 \times 10^{-7})^2 + (1 \times 10^{-7})(1 \times 10^{-7}) + 1 \times 10^{-22}}$$

$$\begin{aligned}
 &= 5 \times 10^{-9} \\
 K_{\text{eff}} &= \frac{K_{\text{sp}}}{\alpha_2} = \frac{4 \times 10^{-38}}{5 \times 10^{-9}} \\
 &= 8 \times 10^{-30} \\
 K_{\text{eff}} &= [\text{Cu}^{2+}] C_T \\
 [\text{Cu}^{2+}] &= S \\
 C_T &= S \\
 K_{\text{eff}} &= S \times S = 8 \times 10^{-30} \\
 S &= 3 \times 10^{-15}
 \end{aligned}$$

นั่นคือการละลายของ CuS ในน้ำบริสุทธิ์มีค่าเท่ากับ 3×10^{-15} โมลต่อ ลบ.ดม.

พิจารณา MnS โดยคำนึงถึงการเกิดการแยกสลายด้วยน้ำ



ค่าคงที่ของสมดุลสมการ 3 คือ

$$\begin{aligned}
 K &= K_{\text{sp}} \frac{K_w}{K_{a_2}} = \frac{1 \times 10^{-16} \times 1 \times 10^{-14}}{1 \times 10^{-15}} \\
 &= 1 \times 10^{-15}
 \end{aligned}$$

ถ้าการละลายของ MnS มีค่า = S จากสมการ (3) จะได้

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

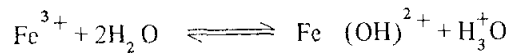
$$[\text{HS}^-] = S$$

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

$$S^3 = 1 \times 10^{-15}$$

$$S = 1 \times 10^{-5} \text{ โมลต่อ ลบ.ดม.}$$

การแยกสลายด้วยน้ำไม่จำเป็นต้องเกิดจากแอนไอออนเพียงอย่างเดียว แคตไอออนก็สามารถเกิดได้ เช่น

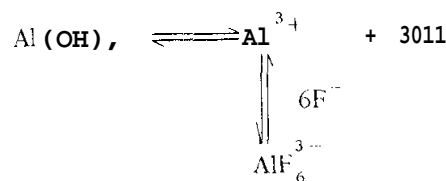


บางทีโลหะบางตัวสามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนชนิดไฮดรอกไซด์ที่มีไฮดรอกไซด์ของโลหะได้มากกว่า 1 อะตอม เช่น



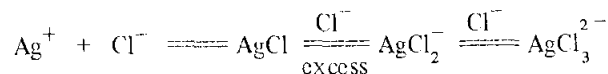
4. ผลของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนที่มีต่อการละลาย (Effect of Complex Formation on Solubility)

การละลายของตะกอนสามารถเปลี่ยนแปลงได้เมื่อสารละลายมีไอออนอื่นที่สามารถทำปฏิกิริยากับไอออนของตะกอนแล้วให้สารประกอบเชิงซ้อน (complex) ที่ละลายน้ำได้ และเสถียร (stable) ซึ่งจะทำให้การละลายของตะกอนดีขึ้น เช่น $\text{Al}(\text{OH})_3$ จะละลายได้ดีขึ้น ถ้าในสารละลายมีฟลูออไรด์ไอออน (F^-) ปนอยู่ด้วย

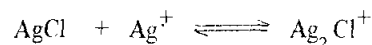


ถ้ามี F^- มาก การละลายของตะกอนก็ยิ่งเพิ่มมากขึ้น

ในบางกรณีตะกอนอาจรวมตัวเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับไอออนของมันเอง (common ion) และให้สารประกอบเชิงซ้อน ที่ละลายน้ำได้ เช่น ตะกอน AgCl ถ้าในสารละลายมี Cl^- อยู่มากเกินไปจะเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของ AgCl_2^- AgCl_3^{2-} ซึ่งละลายได้

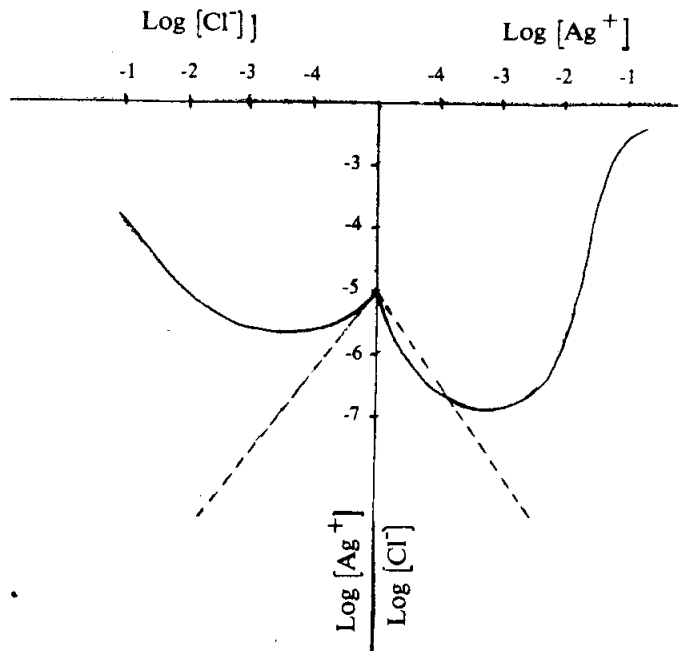


และถ้ามี Ag^+ มากเกินไปจะเกิด Ag_2Cl^+



รูปที่ 6.2 เป็นการแสดงการละลายของตะกอน AgCl ในสารละลายของ AgNO_3 และ NaCl พบว่าในสารละลาย 0.1 M AgNO_3 หรือ 1.0 M NaCl การละลายของ AgCl

จะมีค่ามากกว่าละลายในน้ำบริสุทธิ์ การที่มีคอมมอนไอออนมากเกินไปจนทำให้เกิดสารประกอบเชิงซ้อนที่ละลายน้ำได้จะเป็นเหตุผลที่ทำให้การวิเคราะห์โดยวิธีการตกตะกอน ควรเติมตัวตะกอนให้มากเกินไปเพียง 10% เท่านั้นไม่ควรเติมให้มากกว่านี้

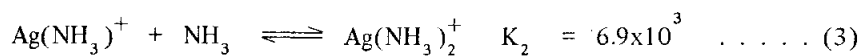
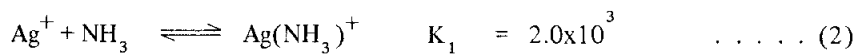
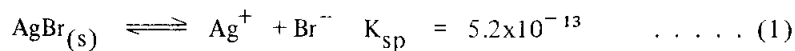


รูปที่ 6.2 แสดงการละลายของ AgCl ในสารละลายของ NaCl และ AgNO₃

การละลายของตะกอนเมื่อมีตัวทำให้เกิดสารประกอบเชิงซ้อนขึ้นอยู่กับความสามารถคำนวณได้ ถ้าทราบค่าคงที่ในการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน ดังตัวอย่างต่อไปนี้

ตัวอย่างที่ 6.25 จงหาการละลายของเงินโบรไมด์ (silver bromide) ในสารละลายแอมโมเนีย

วิธีทำ



$$\text{solubility} = S = [\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = [\text{Br}^-] \quad (4)$$

จาก (2)

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] = K_1[\text{Ag}^+][\text{NH}_3] \quad (5)$$

จาก (3)

$$\begin{aligned} [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] &= K_2[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+][\text{NH}_3] \\ &= K_1K_2[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2 \end{aligned} \quad (6)$$

แทนค่า (5) และ (6) ลงใน (4)

$$S = [\text{Ag}^+] + K_1[\text{Ag}^+][\text{NH}_3] + K_1K_2[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2 = [\text{Br}^-]$$

จาก

$$\frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{Br}^-]} = \frac{K_{sp}}{[\text{Br}^-]}$$

$$\therefore S = \frac{K_{sp}}{[\text{Br}^-]} + \frac{K_1K_{sp}[\text{NH}_3]}{[\text{Br}^-]} + \frac{K_1K_2K_{sp}[\text{NH}_3]^2}{[\text{Br}^-]} = [\text{Br}^-]$$

เมื่อ $S = [\text{Br}^-]$ สามารถเขียนได้เป็น

$$S = \frac{K_{sp}}{S} + \frac{K_1K_{sp}[\text{NH}_3]}{S} + \frac{K_1K_2K_{sp}[\text{NH}_3]^2}{S}$$

$$S^2 = K_{sp} + K_1K_{sp}[\text{NH}_3] + K_1K_2K_{sp}[\text{NH}_3]^2$$

ถ้ากำหนดให้แอมโมเนียเข้มข้น 0.1 F

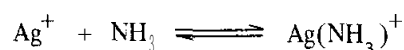
$$S = (5.2 \times 10^{-13})^{1/2} [1 + (2.0 \times 10^3)(0.1) + (2.0 \times 10^3)(6.9 \times 10^3)(0.1)]^{1/2}$$

$$= (0.72 \times 10^{-6}) \times (3.7 \times 10^2)$$

$$= 2.76 \times 10^{-4} \quad \text{โมลต่อ ลบ.ตม.}$$

นั่นคือการละลายของ AgBr ใน 0.1 F NH₃ จะมีค่า = 2.76 × 10⁻⁴ โมลต่อ ลบ.ตม.

การคำนวณการละลายของ AgBr ใน 0.1 F NH₃ สามารถคำนวณได้อีกวิธีหนึ่งคือ





$$[\text{Ag}^+][\text{Br}^-] = K_{sp} = 5.2 \times 10^{-13} \quad \dots\dots(1)$$

$$\frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]} = K_1 = 2.0 \times 10^3 \quad \dots\dots(2)$$

$$\frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+][\text{NH}_3]} = K_2 = 6.9 \times 10^3 \quad \dots\dots(3)$$

$$\frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = K_b = 1.76 \times 10^{-5} \quad \dots\dots(4)$$

สมการมวลสมดุล

$$[\text{Br}^-] = [\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] \quad \dots\dots(5)$$

และความเข้มข้นเริ่มต้นของ $[\text{NH}_3] = 0.1 \text{ F}$ ดังนั้นสามารถเขียนสมการได้เป็น

$$0.1 = [\text{NH}_3] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] + 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] + [\text{NH}_4^+] \quad \dots\dots(6)$$

เมื่อนำ NH_3 มาละลายน้ำจะเกิด OH^- และ NH_4^+ และถ้าไม่คำนึงถึงการแตกตัวของน้ำซึ่งจะให้ OH^- น้อยกว่าที่มาจาก NH_3 จะได้

$$[\text{OH}^-] \approx [\text{NH}_4^+] \quad \dots\dots(7)$$

สมการประจุสมดุล

$$[\text{NH}_4^+] + [\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] \approx [\text{Br}^-] + [\text{OH}^-] \quad \dots\dots(e)$$

ในเมื่อ $[\text{OH}^-] = [\text{NH}_4^+]$ และจากสมการ (2) กับ (3) ค่า K มีค่ามาก ดังนั้น

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] \gg [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] \text{ และ } [\text{Ag}^+]$$

นั่นคือ จากสมการ (8) จะได้

$$[\text{Br}^-] \approx [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] \quad \dots\dots(9)$$

จากสมการ (6) จะได้

$$\begin{aligned} [\text{NH}_3] &= 0.1 - 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] \\ &= 0.1 - 2[\text{Br}^-] \quad \dots\dots(10) \end{aligned}$$

นำเอาสมการ (2) x (3)

$$K_1 K_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} = 1.38 \times 10^7 \quad (1 \quad 1)$$

แทนค่าสมการ (9) และ (10) ลงใน (11)

$$\frac{[\text{Br}^-]}{[\text{Ag}^+](0.1 - 2[\text{Br}^-])^2} = 1.38 \times 10^7$$

จากสมการ (1)

$$[\text{Ag}^+] = K_{sp} = \frac{5.2 \times 10^{-13}}{[\text{Br}^-]}$$

$$\frac{[\text{Br}^-]}{[5.2 \times 10^{-13} / [\text{Br}^-]] [0.1 - 2[\text{Br}^-]]^2} = 1.38 \times 10^7$$

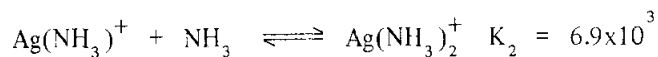
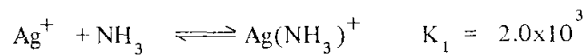
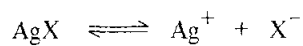
$$\frac{[\text{Br}^-]^2}{[0.1 - 2[\text{Br}^-]]^2} = 7.2 \times 10^{-6}$$

$$[\text{Br}^-]^2 + 2.88 \times 10^{-6} [\text{Br}^-] - 7.2 \times 10^{-8} = 0$$

$$[\text{Br}^-] = 2.7 \times 10^{-4}$$

การละลายของ AgBr ใน 0.1 F NH₃ = 2.7 × 10⁻⁴ โมลต่อ ลบ.ตม.

การคำนวณเนื่องจากอิทธิพลของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของ Ag⁺ กับ NH₃ สามารถคำนวณได้อีกแบบหนึ่งคือ



ให้คำนวณหาค่า α_{Ag} แบบเดียวกับการคำนวณหาค่า α_{Zn} ในบทที่ 12 หน้า 487 จะได้

$$\alpha_{\text{Ag}} = \frac{[\text{Ag}^+]}{C_M} = \frac{1}{1 + K_1[\text{NH}_3] + K_1 K_2 [\text{NH}_3]^2} \quad (6.13)$$

$$K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{X}^-] \quad (6.14)$$

แทนค่าสมการ (6.13) ลงใน (6.14)

$$K_{sp} = \alpha_{Ag} C_M [X] \quad (6.15)$$

$$K_{eff} = \frac{K_{sp}}{\alpha_{Ag}} = C_M [X^-] \quad (6.16)$$

ตัวอย่างที่ 6.26 จงคำนวณหาการละลายเป็นโมลาร์ ของ AgCl ในสารละลาย 0.010 M NH₃ ($K_{sp} AgCl = 1.0 \times 10^{-10}$)

วิธีทำ จากสมการที่ (6.13)

$$\begin{aligned} \text{คำนวณหาค่า } \alpha_{Ag} &= \frac{1}{1 + 2.0 \times 10^3 (10^{-2}) + 1.4 \times 10^7 (10^{-2})^2} \\ &= 7.1 \times 10^{-4} \end{aligned}$$

$$K_{eff} = \frac{K_{sp}}{\alpha_{Ag}} = \frac{1.0 \times 10^{-10}}{7.1 \times 10^{-4}} = 1.4 \times 10^{-7}$$

$$C_M = [Cl^-] = S$$

$$K_{eff} = C_M [Cl^-] = 1.4 \times 10^{-7}$$

$$(S) (S) = 1.4 \times 10^{-7}$$

$$S = 3.7 \times 10^{-4} \text{ โมลต่อ ลบ.ดม.}$$

$$\therefore \text{การละลายของ AgCl} = 3.7 \times 10^{-4} \text{ โมลต่อ ลบ.ดม.}$$

ตัวอย่างที่ 6.27 จงคำนวณหาความเข้มข้นของ OH⁻ ในสารละลายที่ทำให้การละลายของ Zn(OH)₂ มีค่าน้อยที่สุด

วิธีทำ ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นในสารละลายคือ



ให้ x คือ การละลายเป็นฟอर्मลของ Zn(OH)₂

$$x = [Zn^{2+}] + [Zn(OH)_4^{2-}] \quad \dots \dots (1)$$

ค่าสมดุลของปฏิกริยามีดังนี้

$$K_{sp} = [Zn^{2+}] [OH^-]^2 = 1.2 \times 10^{-17} \quad \dots \dots (2)$$

$$K_f = \frac{[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}]}{[\text{Zn}(\text{OH})_2][\text{OH}^-]^2} = 0.13 \quad \dots \dots (3)$$

$[\text{Zn}(\text{OH})_2]$ มีค่า = 1 เพราะว่าเป็นของแข็งอยู่ในสารละลาย

$$K_f = \frac{[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}]}{[\text{OH}^-]^2} = 0.13 \quad \dots \dots (3)$$

จากสมการ (2)

$$[\text{Zn}^{2+}] = \frac{K_{sp}}{[\text{OH}^-]^2} \quad \dots \dots (4)$$

จากสมการ (3)

$$[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}] = K_f [\text{OH}^-]^2 \quad \dots \dots (5)$$

แทนค่าสมการ (4) และ (5) ลงในสมการ (1)

$$x = \frac{K_{sp}}{[\text{OH}^-]^2} + K_f [\text{OH}^-]^2 \quad \dots \dots (6)$$

จากสมการ (6) จะเห็นได้ว่าการละลายของ $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (ค่า x) จะขึ้นอยู่กับ $[\text{OH}^-]$ เพียงอย่างเดียว การหาค่าของ $[\text{OH}^-]$ ที่ทำให้ x มีค่าน้อยที่สุด หาได้โดยการดิฟเฟอเรนเชียลค่า x เทียบกับ $[\text{OH}^-]$ แล้วให้สมการมีค่า = 0

$$\therefore \frac{dx}{d[\text{OH}^-]} = \frac{-2K_{sp}}{[\text{OH}^-]^3} + 2K_f [\text{OH}^-] = 0$$

$$-2 \frac{K_{sp}}{[\text{OH}^-]^3} + 2 K_f [\text{OH}^-] = 0$$

$$\frac{2 K_{sp}}{[\text{OH}^-]^3} = 2 K_f [\text{OH}^-]$$

$$[\text{OH}^-] = \left[\frac{K_{sp}}{K_f} \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$= \left[\frac{1.2 \times 10^{-17}}{0.13} \right]^{1/2}$$

$$\therefore [\text{OH}^-] = 9.8 \times 10^{-5} \quad \text{โมลต่อ ลบ.ตม.}$$

ความเข้มข้นของ (OH⁻) เมื่อมีค่าเท่ากับ 9.8x10⁻⁵ โมลต่อ ลบ.ตม. จะทำให้การละลายของ [Zn(OH)₂] มีค่าน้อยที่สุด

จากสมการ (6)

$$\text{minimum solubility} = \frac{1.2 \times 10^{-17}}{(9.8 \times 10^{-5})^2} + 0.13(9.8 \times 10^{-5})^2$$

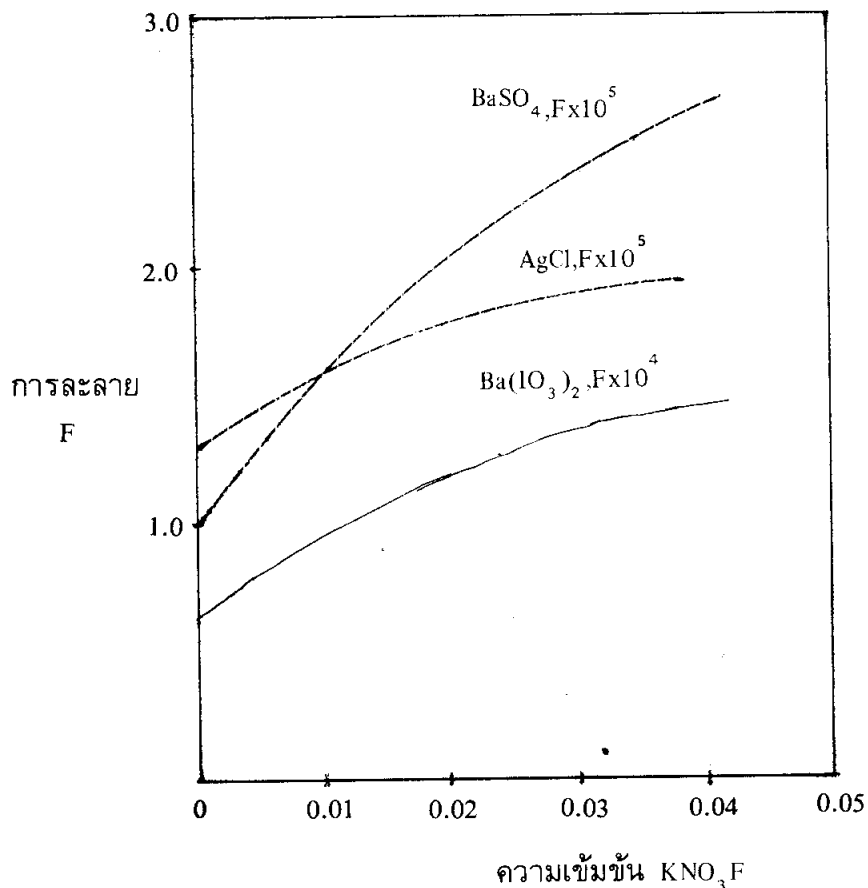
$$\text{การละลายที่น้อยที่สุด} = 2.5 \times 10^{-9} \quad \text{โมลต่อ ลบ.ตม.}$$

5. ผลของไดเวอร์สไอออน (Diverse-ion effect)

โดยการทดลองพบว่ามีตะกอนหลายชนิดสามารถละลายได้ดีขึ้น ถ้าในสารละลายมีไอออนอื่นที่ไม่ใช่คอมมอนไอออนอยู่ด้วย อิทธิพลนี้มีชื่อเรียกได้หลายชื่อ คือ ผลของไดเวอร์สไอออน, ผลของเกลือที่เป็นกลาง หรือผลของแอกติวิตี ตารางที่ 6.1 และรูปที่ 6.3 แสดงการละลายที่เพิ่มขึ้นของเงินคลอไรด์ และแบเรียมซัลเฟตในสารละลายโพแทสเซียมไนเตรต พบว่าในสารละลาย 0.010 M KNO₃ จะทำให้การละลายของ AgCl เพิ่มขึ้น 12% และ BaSO₄ เพิ่มขึ้น 70% เมื่อเทียบกับการละลายในน้ำบริสุทธิ์

ตารางที่ 6.1 การละลายของ AgCl และ BaSO₄ ในสารละลาย KNO₃

ความเข้มข้น KNO ₃ (M)	ความเข้มข้น AgCl x 10 ⁵ M	ความเข้มข้น BaSO ₄ x 10 ⁵ M
0.000	1.00	1.00
0.001	1.04	1.21
0.005	1.08	1.48
0.010	1.12	1.70



รูปที่ 6.3 ผลของความเข้มข้นของอิเล็กโทรไลต์ ที่มีต่อการละลายของเกลือบางชนิด

ตามที่ได้กล่าวมาแล้วในบทที่ 2 เกี่ยวกับแอกติวิตีของไอออนในสารละลาย ในสารละลายที่มีความเข้มข้นของอิเล็กโทรไลต์มากๆ จะมีผลทำให้แอกติวิตีของไอออนลดลง การคำนวณค่าผลคูณของการละลายที่ถูกต้องควรคำนวณจากค่าแอกติวิตีของไอออนในสารละลาย เช่น ผลคูณของการละลาย AgCl คือ

$$K_{sp}^0 = a_{Ag^+} \times a_{Cl^-} \quad \dots \dots (6.17)$$

เมื่อ K_{sp}^0 คือค่าผลคูณของการละลายที่คำนวณจากค่าแอกติวิตี

$$K_{sp}^0 = f_{Ag^+} [Ag^+] \times f_{Cl^-} [Cl^-] \quad \dots \dots (6.18)$$

$$\frac{K_{sp}^0}{f_{Ag^+} \cdot f_{Cl^-}} = [Ag^+][Cl^-] = K_{sp} \quad (6.19)$$

จากสมการแสดงให้เห็นว่าถ้าค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีของแต่ละไอออนมีค่าน้อย ค่า K_{sp} จะมีค่ามาก การที่ค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีจะมีค่าน้อยได้นั้นในสารละลายจะต้องมีอิเล็กโทรไลต์อยู่มาก นั่นคือถ้ามีอิเล็กโทรไลต์หรือไดเวอร์สไอออน (diverse ion) ในสารละลายมาก จะทำให้ค่าการละลายของตะกอนเพิ่มขึ้นนั่นเอง การละลายของ $BaSO_4$ เพิ่มขึ้นมากกว่า $AgCl$ ในสารละลายที่มีอิเล็กโทรไลต์แบบเดียวกัน ทั้งนี้เนื่องจากค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีของไบวาเลนต์ไอออน (bivalent ions) จะลดลงอย่างรวดเร็วกว่ายูนิวาเลนต์ไอออน (univalent ions) เมื่อมีการเพิ่มความเข้มข้นของอิเล็กโทรไลต์ ในกรณีที่สารละลายเจือจางมาก ๆ ค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีมีค่าเข้าใกล้ 1 ดังนั้นค่า K_{sp}^0 จะมีค่าเท่ากับ K_{sp}

การคำนวณต่อไปนี้เป็นารแสดงถึงอิทธิพลของแอกติวิตีที่มีต่อการละลาย ตัวอย่างที่ 6.28 จงคำนวณหาค่า K_{sp} ของ $BaSO_4$ ในสารละลาย 0.01 M KNO_3 เปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากการทดลองที่แสดงในตารางที่ 6.1 โดยการใช้สมการที่ 2.3 หน้า 11 ในการคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตี

$$\log f_i = -AZ_i^2 \sqrt{\mu} \quad (A=0.512) \quad \dots \dots (1)$$

ในเมื่อ μ คือค่าความแรงของไอออน

$$\mu = \frac{1}{2} \sum (C_i Z_i^2) \quad \dots \dots (2)$$

ในสารละลายจะมีไอออนต่าง ๆ คือ K^+ , NO_3^- , Ba^{2+} และ SO_4^{2-} เนื่องจาก Ba^{2+} และ SO_4^{2-} ได้จากการละลายของตะกอนที่มีค่าน้อยมาก ดังนั้นการคำนวณหาความแรงของไอออนสามารถคำนวณได้จาก ความเข้มข้นของ K^+ และ NO_3^- เท่านั้น

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{1}{2} [0.01 (1)^2 + 0.01 (-1)^2] \quad \dots \dots (3) \\ &= 0.01 \end{aligned}$$

จาก

$$\frac{K_{sp}^0}{f_{Ba^{2+}} \cdot f_{SO_4^{2-}}} = K_{sp} \quad \dots \dots (4)$$

$$\log K_{sp} = \log K_{sp}^0 - \log f_{Ba^{2+}} - \log f_{SO_4^{2-}} \quad (5)$$

$$\log K_{sp} = \log K_{sp}^0 + 0.5 \times (2)^2 \sqrt{0.01} + 0.5(-2)^2 \sqrt{0.01} \quad (6)$$

จากตารางที่ 6.1 เมื่อ $KNO_3 = 0.000 \text{ M}$ การละลายของ $BaSO_4$ มีค่าเท่ากับ 1.00×10^{-5}

$$\begin{aligned} \therefore K_{sp}^0 &= 1.00 \times 10^{-5} \times 1.00 \times 10^{-5} \\ &= 1.00 \times 10^{-10} \quad \text{หรือดูจากตารางหายเล่ม} \end{aligned}$$

แทนค่า K_{sp}^0 ลงใน (6)

$$\begin{aligned} \log K_{sp} &= -10.0 + 4 \sqrt{0.01} \\ &= -10.0 + 0.4 \\ &= -9.6 \end{aligned}$$

$$K_{sp} = 2.5 \times 10^{-10}$$

เปรียบเทียบกับตารางที่ 6.1

$$\begin{aligned} K_{sp} &= (1.70 \times 10^{-5}) (1.70 \times 10^{-5}) \\ &= 2.9 \times 10^{-10} \end{aligned}$$

การแยกไอออนโดยการควบคุมความเข้มข้นของตัวตกตะกอน

(Separation of Ions by Control of the Concentration of the Precipitating Reagent)

จากการศึกษาการละลายของตะกอนข้างต้น จะเห็นได้ว่าไอออนแต่ละชนิด จะเกิดการตกตะกอนได้ต่อเมื่อผลคูณของความเข้มข้นของไอออนที่จะเกิดเป็นตะกอน คูณกันแล้ว มีค่ามากกว่าค่า K_{sp} ของมัน ถ้ามีไอออน 2 ตัวผสมกันอยู่ เช่น Cl^- กับ I^- และไอออนทั้งสองชนิดนี้สามารถตกตะกอนได้กับเงินไอออน (Ag^+) เราสามารถคำนวณหาความเข้มข้นของ Ag^+ ที่เหมาะสมในการที่จะเติมลงไปในสารละลาย แล้วทำให้ไอออนตัวใดตัวหนึ่งตกตะกอนเพียงตัวเดียวได้ หรือสามารถคำนวณได้ว่าในการตกตะกอน ตะกอนที่ได้จะมีความบริสุทธิ์ หรือว่ามีไอออนตัวอื่นตกตะกอนร่วมด้วย ส่วนการตกตะกอน โลหะซัลไฟด์พบว่าซัลไฟด์ไอออนจะมีความเข้มข้นเท่าไรนั้นขึ้นอยู่กับ pH ดังนั้นการแยก โลหะที่สามารถตกตะกอนกันซัลไฟด์สามารถทำได้โดยการควบคุม pH ตัวอย่างเช่น ตะกอนซัลไฟด์ของโลหะกลุ่มที่ 2 เป็นตะกอนที่ละลายได้น้อยที่สุด โดยตกตะกอนกับ

H₂S ใน 0.10 M HCl ถ้าเพิ่ม pH ให้สูงขึ้น โลหะกลุ่มที่ 3 จะตกตะกอนได้ เราสามารถแสดงวิธีการคำนวณให้เห็นได้ว่าความเข้มข้นของซัลไฟด์ไอออนจะมีค่าเท่ากับเท่าไร สำหรับใช้ในการตกตะกอนนั้นขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของไฮโดรเนียมไอออน [H₃⁺O] ดังนี้

ในการคำนวณหาค่า α₂ ของกรด H₂S ได้ผลคือ

$$\alpha_2 = \frac{K_{a_1} K_{a_2}}{[H_3^+O]^2 + [H_3^+O]K_{a_1} + K_{a_1} K_{a_2}} \dots \dots \dots (6.20)$$

(ด้วยวิธีการเดียวกับตัวอย่างที่ (6.21))

เพราะว่าค่า K_{a₁} = 5.7x10⁻⁸ และ K_{a₂} = 1.2x10⁻¹⁵ ซึ่งมีค่าน้อยมาก ดังนั้นเทอม [H₃⁺O]K_{a₁} และ K_{a₁} K_{a₂} สามารถตัดทิ้งได้นั้นคือ

$$\alpha_2 \simeq \frac{K_{a_1} K_{a_2}}{[H_3^+O]^2} \dots \dots \dots (6.21)$$

จาก C_T = [H₂S]+[HS⁻]+[S⁼] (6.22)

เพราะว่า [HS⁻] และ [S⁼] เกิดขึ้นได้น้อยมาก

$$\therefore C_T \cong [H_2S] \dots \dots \dots (6.23)$$

จาก α₂ = $\frac{[S^{=}]}{C_T}$ (6.24)

$$\therefore [S^{=}] = \alpha_2 C_T \dots \dots \dots (6.25)$$

แทนค่า (6.21) และ (6.23) ใน (6.25)

$$\therefore [S^{=}] = \frac{K_{a_1} K_{a_2}}{[H_3^+O]^2} \times [H_2S] \dots \dots \dots (6.26)$$

การตกตะกอนโลหะซัลไฟด์ต้องใช้ซัลไฟด์ไอออนที่อิ่มตัวซึ่งมีความเข้มข้นของ H₂S เท่ากับ 0.10 M

$$\therefore [S^{=}] = \frac{6.8 \times 10^{-24}}{[H_3^+O]^2} \dots \dots \dots (6.27)$$

จะเห็นได้ว่าการตกตะกอนด้วยซัลไฟด์ไอออนความเข้มข้นของซัลไฟด์ไอออนจะมีค่าเท่าไรนั้น ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของ H₃⁺O) หรือ pH เพียงอย่างเดียว

ตัวอย่างที่ 6.29 สารละลายผสมของ 0.10 M Cu^{2+} , 0.10 M Mn^{2+} และ $0.20 \text{ M H}_3\text{O}^+$ จำนวน 100 ลบ.ซม. อิ่มตัวด้วยกรด H_2S

- จงคำนวณหาว่าโลหะซัลไฟด์ตัวใดสามารถตกตะกอนได้
- ต้องใช้ความเข้มข้นของ H_3O^+ เท่าไรจึงจะทำให้ MnS สามารถตกตะกอนได้

วิธีทำ

$$\text{a) } K_{\text{sp}} \text{ CuS} = 4 \times 10^{-38}$$

$$K_{\text{sp}} \text{ MnS} = 1 \times 10^{-16}$$

ความเข้มข้นของซัลไฟด์ไอออน คือ

จากสมการ (6.27)

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{6.8 \times 10^{-24}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} = \frac{6.8 \times 10^{-24}}{(0.20)^2} = 1.7 \times 10^{-22}$$

$$\text{ICP CuS} = (0.1) (1.7 \times 10^{-22})$$

$$= 1.7 \times 10^{-23}$$

$\text{ICP CuS} > K_{\text{sp}} \text{ CuS}$ แสดงว่า CuS สามารถตกตะกอนได้

$\text{ICP MnS} = 1.7 \times 10^{-23}$ ด้วย ซึ่งน้อยกว่า $K_{\text{sp}} \text{ MnS}$ แสดงว่า MnS ไม่สามารถตกตะกอนได้

b) การที่จะทำให้ MnS สามารถตกตะกอนได้นั้น ต้องทำให้ผลคูณระหว่าง $[\text{Mn}^{2+}]$ กับ $[\text{S}^{2-}]$ มีค่าเท่ากับค่า K_{sp}

$$(0.1) [\text{S}^{2-}] = 1 \times 10^{-16}$$

$$[\text{S}^{2-}] = 1 \times 10^{-15}$$

$$\text{จากสมการ (6.27) } [\text{S}^{2-}] = \frac{6.8 \times 10^{-24}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}$$

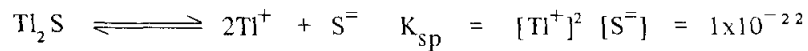
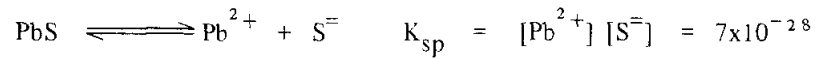
$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = \frac{6.8 \times 10^{-24}}{1 \times 10^{-15}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 8.2 \times 10^{-5}, \text{ pH} = 4.1$$

ต้องใช้ $\text{pH} = 4.1$ จึงจะทำให้ MnS ตกตะกอนได้ แสดงว่าการควบคุม pH ทำให้สามารถแยก CuS ออกจาก MnS ได้

ตัวอย่างที่ 6.30 จงหาสภาวะที่สามารถแยก Pb^{2+} และ Tl^+ ออกจากกันอย่างสมบูรณ์ทางการวิเคราะห์หาปริมาณ โดยการตกตะกอนกับ H_2S ในสารละลายที่มี Pb^{2+} และ Tl^+ เข้มข้นอย่างละ 0.1 F

วิธีทำ



จากค่า K_{sp} ของตะกอนทั้งสองจะเห็นได้ว่า Pb^{2+} สามารถตกตะกอนกับ $S^{=}$ ได้ โดยใช้ความเข้มข้นน้อยกว่าของ Tl^+ (Pb^{2+} จะตกตะกอนก่อน)

เมื่อต้องการตกตะกอนแยก Pb^{2+} จาก Tl^+ ให้สมบูรณ์นั้น ความเข้มข้นของ Pb^{2+} ที่ควรมีอยู่หลังจากที่ตกตะกอนหมด คือ 10^{-6} M ดังนั้นสามารถคำนวณหาความเข้มข้นของ $[S^{=}]$ ที่มีอยู่เมื่อ Pb^{2+} ตกตะกอนโดยสมบูรณ์ได้

$$10^{-6} [S^{=}] = 7 \times 10^{-28}$$

$$[S^{=}] = 7 \times 10^{-22}$$

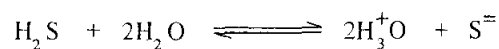
จากที่โจทย์กำหนดมาให้ Tl^+ มีความเข้มข้น = 0.1 F นั้น ทำให้สามารถคำนวณได้ว่าต้องใช้ $[S^{=}]$ เข้มข้นเท่าไรจึงจะทำให้ Tl^+ ตกตะกอนได้

$$(0.1)^2 [S^{=}] = 1 \times 10^{-22}$$

$$[S^{=}] = 1 \times 10^{-20}$$

สรุปได้ว่าความเข้มข้นของ $[S^{=}]$ ควรอยู่ระหว่าง 7×10^{-22} ถึง 1×10^{-20} M จึงจะทำให้ Pb^{2+} ตกตะกอนหมดโดยที่ Tl^+ ไม่ตกตะกอน แต่จะเริ่มตกเมื่อความเข้มข้นของ $[S^{=}]$ ถึง 1×10^{-20} Mพอดี

เนื่องจากปริมาณของ $[S^{=}]$ จะมีค่าเท่าไรนั้น ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของไฮโดรเนียมไอออน (H_3^+O) เพราะ H_2S เป็นกรดอ่อน



$$K_{a1} \times K_{a2} = \frac{[H_3^+O]^2 [S^{=}] }{[H_2S]} = 6.8 \times 10^{-23}$$

หรือจะคำนวณแบบการหาค่า \propto_2 ข้างต้น ก็จะได้ผลเท่ากัน (หน้า 218)

โดยปกติการตกตะกอนด้วย $[S^{2-}]$ จะใช้ตกตะกอนด้วย H_2S ที่อิ่มตัว ซึ่งสารละลายที่ประกอบด้วย H_2S ที่อิ่มตัวในน้ำจะมีความเข้มข้นของ $H_2S \cong 0.1 \text{ M}$

$$[H_3O^+]^2 [S^{2-}] = 6.8 \times 10^{-23} \times (0.1)$$

$$\therefore [S^{2-}] = \frac{6.8 \times 10^{-24}}{[H_3O^+]^2}$$

หรือ $[H_3O^+]^2 = \frac{6.8 \times 10^{-24}}{[S^{2-}]}$

ในกรณีที่ $[S^{2-}] = 7 \times 10^{-22}$

$$[H_3O^+]^2 = \frac{6.8 \times 10^{-24}}{7 \times 10^{-22}}$$

$$= 0.97 \times 10^{-2}$$

$$[H_3O^+] = 0.098 \cong 0.1 \text{ M}$$

ในกรณีที่ $[S^{2-}] = 1 \times 10^{-20}$

$$[H_3O^+]^2 = \frac{6.8 \times 10^{-24}}{1 \times 10^{-20}}$$

$$[H_3O^+] = 0.026 \cong 0.03 \text{ M}$$

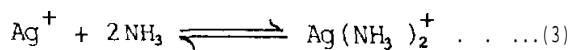
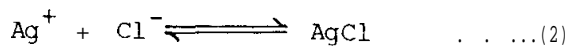
นั่นคือเงื่อนไข (condition) ที่ใช้ตกตะกอนสารผสมของ Pb^{2+} กับ Pt^{2+} โดยให้ Pb^{2+} ตกตะกอนแยกออกมาก่อนโดยสมบูรณ์ คือต้องตกตะกอนกับสารละลาย H_2S ที่อิ่มตัวและมีความเข้มข้นของ $[H_3O^+]$ ในช่วง 0.03-0.1 M

ตัวอย่างที่ 6.31 สารละลายประกอบด้วย 2.5 มิลลิโมล NaCl, 2.5 มิลลิโมล NaI และ 100 มิลลิโมล NH_3 เมื่อเติม 3.0 มิลลิโมล $AgNO_3$ ลงไปแล้วทำให้สารละลายมีปริมาตรเป็น 100 ลบ.ซม. ถ้า $Ag(NH_3)_2^+$ เป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่มีค่าคงที่ (K_f) เท่ากับ 1.5×10^7 จงแสดงให้เห็นว่า AgI สามารถตกตะกอนได้ ในขณะที่ AgCl ไม่สามารถตกตะกอน

$$K_{sp} \text{ AgCl} = 1.0 \times 10^{-10}$$

$$K_{sp} \text{ AgI} = 1.5 \times 10^{-16}$$

วิธีทำ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น



สมดุลของปฏิกิริยาคือ

$$[\text{Ag}^+][\text{I}^-] = K_{sp} = 1.5 \times 10^{-16} \dots\dots(4)$$

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = K_{sp} = 1.0 \times 10^{-10} \dots\dots(5)$$

$$\frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} = K_f = 1.5 \times 10^7 \dots\dots(6)$$

จากสมการ (4), (5) และ (6) จะเห็นได้ว่าในสารละลายมี $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$ อยู่มากกว่า Ag^+ เพราะค่า K_f มีค่ามากกว่าค่า K_{sp} อยู่มาก

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] \gg [\text{Ag}^+]$$

นั่นคือ $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$ มีค่าประมาณ $[\text{Ag}^+]$ ที่เติมลงไปในตอนเริ่มต้น

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = \frac{3.0}{100} = 0.030 \text{ M} \dots\dots(7)$$

$$[\text{NH}_3] \text{ ที่เหลือ} = [\text{NH}_3] \text{ เริ่มต้น} - 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$$

$$= 100 - 2(3.0) \text{ มิลลิโมล}$$

$$= 94 \text{ มิลลิโมล}$$

$$= \frac{94}{100} = 0.94 \text{ M} \dots\dots(E)$$

แทนค่า (7) และ (8) ลงใน (6)

$$\frac{0.03}{[\text{Ag}^+](0.94)^2} = 1.5 \times 10^7$$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{0.03}{1.5 \times 10^7 \times (0.94)^2}$$

$$= 2.3 \times 10^{-9} \text{ M}$$

แสดงว่าในสารละลายมี $[\text{Ag}^+] = 2.3 \times 10^{-9} \text{ M}$

$$\begin{aligned} \text{ICP ของ AgI} &= (2.3 \times 10^{-9}) (2.5 \times 10^{-2}) \\ &= 5.8 \times 10^{-11} \end{aligned}$$

$$\text{ICP ของ AgI} > K_{sp} \text{ ของ AgCl}$$

แสดงว่า AgI สามารถเกิดตะกอนได้

$$\begin{aligned} \text{ICP ของ AgCl} &= (2.3 \times 10^{-9}) (2.5 \times 10^{-2}) \\ &= 5.8 \times 10^{-11} \end{aligned}$$

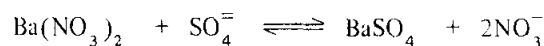
$$\text{ICP ของ AgCl} < K_{sp} \text{ ของ AgCl}$$

แสดงว่า AgCl ไม่สามารถเกิดตะกอนได้

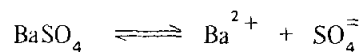
ตัวอย่างที่ 6.32 สารละลาย 100.0 ลบ.ซม. ประกอบด้วย 0.0100 M ของ $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ และ 0.0100 M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ในการทดลองพยายามที่จะตกตะกอน BaSO_4 ให้บริสุทธิ์โดยผู้ทดลองได้เติม SO_4^{2-} มากเกินพอเล็กน้อยในการตกตะกอน Ba^{2+} คือเติม 101.0 ลบ.ซม. ของ 0.0100 M H_2SO_4 สมมุติว่า SO_4^{2-} ไม่เกิดเป็น HSO_4^- ในการตกตะกอน จงคำนวณหาส่วนประกอบของไอออนต่าง ๆ และตะกอนในสารละลาย

วิธีทำ

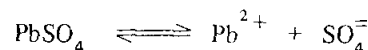
$$K_{sp} \text{ of } \text{BaSO}_4 = 1.00 \times 10^{-10} \quad K_{sp} \text{ of } \text{PbSO}_4 = 1.70 \times 10^{-8}$$



เมื่อเกิดตะกอนของ BaSO_4 และ PbSO_4 ขึ้น ตะกอนจะมีการแตกตัวและมีสมมูลเกิดขึ้นคือ



$$K_{sp} = [\text{Ba}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] = 1.00 \times 10^{-10} \quad \dots \dots (1)$$



$$K_{sp} = [\text{Pb}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] = 1.70 \times 10^{-8} \quad \dots \dots (2)$$

ปริมาณของ SO_4^{2-} ที่เติมลงไปสามารถตกได้ทั้ง Ba^{2+} และ Pb^{2+} แต่ไม่มากพอที่จะตกหมดทั้งสองตัว ซึ่งเราสามารถคำนวณหาความเข้มข้นของ Ba^{2+} และ Pb^{2+} ที่เหลือหลังจากตกตะกอนไปแล้วได้

$$[\text{Ba}^{2+}] + [\text{Pb}^{2+}] = \frac{\left[\text{mmole Ba}^{2+} + \text{mmole Pb}^{2+} \right]_{\text{ที่มีอยู่ในตอนเริ่มต้น}} - \left[\text{mmole Ba}^{2+} + \text{mmole Pb}^{2+} \right]_{\text{ที่ถูกใช้ไป}}}{\text{ปริมาตรของสารละลายทั้งหมด} \dots \dots \dots (3)}$$

จำนวน (mmole Ba²⁺ + mmole Pb²⁺) ที่ถูกใช้ไปจะเท่ากับจำนวน SO₄²⁻ ที่เติมลงไป

$$[\text{Ba}^{2+}] + [\text{Pb}^{2+}] = \frac{[(100.0)(0.01000) + (100.0)(0.01000) - (101.0)(0.01000)]}{201.0} \dots \dots \dots (4)$$

จากการแก้สมการ (1), (2) และ (4) จะได้

$$\begin{aligned} [\text{Pb}^{2+}] &= 0.00490 \text{ M} \\ [\text{Ba}^{2+}] &= 2.88 \times 10^{-5} \text{ M} \\ [\text{SO}_4^{2-}] &= 3.47 \times 10^{-6} \text{ M} \end{aligned}$$

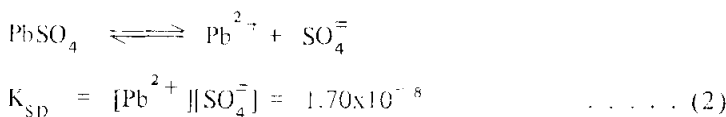
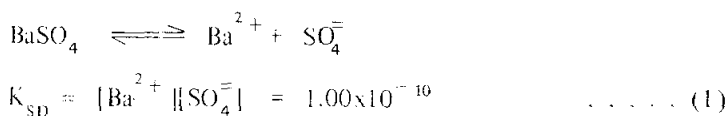
$$\begin{aligned} \text{mmole BaSO}_4 \text{ ที่ตกตะกอน} &= (\text{mmole Ba}^{2+} \text{ เริ่มต้น}) - (\text{mmole Ba}^{2+} \text{ ที่เหลือ}) \\ &= (100.0)(0.01000) - (201.0)(2.88 \times 10^{-5}) \\ &= 0.994 \cong 1 \text{ มิลลิโมล} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{mmole PbSO}_4 \text{ ที่ตกตะกอน} &= (\text{mmole Pb}^{2+} \text{ เริ่มต้น}) - (\text{mmole Pb}^{2+} \text{ ที่เหลืออยู่}) \\ &= (100.0)(0.01000) - (201.0)(0.00490) \\ &= 0.015 \text{ มิลลิโมล} \end{aligned}$$

จากการคำนวณสรุปได้ว่าทุก ๆ 1 โมลของ BaSO₄ ที่ตกตะกอนจะมี PbSO₄ ตกตะกอนร่วมด้วย 0.015 โมล

ตัวอย่างที่ 6.33 จากตัวอย่างที่ 6.32 แสดงให้เห็นว่าไม่สามารถตกตะกอน BaSO₄ ได้บริสุทธิ์ ผู้ทดลองได้พยายามทดลองใหม่โดยการเติม 0.0100 M H₂SO₄ เพียง 98.0 ลบ.ซม. จึงแสดงให้เห็นว่าตะกอน BaSO₄ ที่ตกได้นั้นบริสุทธิ์

วิธีทำ



จากค่า K_{sp} แสดงว่า $BaSO_4$ จะตกตะกอนก่อน และเนื่องจากปริมาณของ SO_4^{2-} ที่เติมนั้นยังไม่เพียงพอที่จะสมดุลกับ Ba^{2+} ดังนั้นจึงสมมุติได้ว่า SO_4^{2-} ที่เติมลงไปจะตกตะกอนเฉพาะ Ba^{2+}

$$\begin{aligned}
 [Ba^{2+}] &= \frac{\left[\begin{array}{c} \text{mmole } Ba^{2+} \\ \text{ที่มีอยู่ในตอนเริ่มต้น} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{mmole } SO_4^{2-} \\ \text{ที่เติมลงในสารละลาย} \end{array} \right]}{\text{ปริมาตรของสารละลายทั้งหมด}} \\
 &= \frac{(100.0)(0.01000) - (98.0)(0.01000)}{198.0} \\
 &= 1.0 \times 10^{-4} \text{ M}
 \end{aligned}$$

จากสมการ (1) สามารถหา $[SO_4^{2-}]$ ที่มีอยู่ในสารละลายที่สมดุลได้

$$\begin{aligned}
 [SO_4^{2-}] &= \frac{K_{sp}}{[Ba^{2+}]} \\
 &= \frac{1.00 \times 10^{-10}}{1.0 \times 10^{-4}} = 1.0 \times 10^{-6} \text{ M}
 \end{aligned}$$

เมื่อเติม $[SO_4^{2-}]$ ลงในสารละลายทำให้มีปริมาตรเป็น 198.0 ลบ.ซม.

$$\begin{aligned}
 [Pb^{2+}] &= 0.01000 \times \frac{100.0}{198.0} \\
 &\cong 0.0050 \text{ M}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{หา ICP ของ } PbSO_4 &= [Pb^{2+}] [SO_4^{2-}] \\
 &= [0.0050] [1.0 \times 10^{-6}] \\
 &= 5.0 \times 10^{-9}
 \end{aligned}$$

พิจารณา ICP ของ $PbSO_4$ จะเห็นได้ว่ามีค่าน้อยกว่า K_{sp} ของ $PbSO_4$ (ดูจากสมการ (2)) แสดงว่า $PbSO_4$ จะไม่ตกตะกอน

การตกตะกอนโลหะไฮดรอกไซด์สามารถตกตะกอนแยกออกจากกันได้โดยการควบคุม pH ดังตัวอย่าง

ตัวอย่างที่ 6.34 จงคำนวณหา pH ที่สามารถตกตะกอน $0.1 \text{ M } Fe^{3+}$ และ $0.1 \text{ M } Mg^{2+}$ ในสารละลายผสม

วิธีทำ

การตกตะกอน $\text{Fe}(\text{OH})_3$

$$(K_{sp} = 1 \times 10^{-36})$$

$$[\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = 1 \times 10^{-36}$$

$$(0.1) [\text{OH}^-]^3 = 1 \times 10^{-36}$$

$$[\text{OH}^-]^3 = 1 \times 10^{-35}$$

$$3\text{pOH} = 35$$

$$\text{pOH} = 11.7$$

$$\text{pH} = 2.3$$

การตกตะกอน $\text{Mg}(\text{OH})_2$

$$(K_{sp} = 1 \times 10^{-11})$$

$$[\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 1 \times 10^{-11}$$

$$(0.1) [\text{OH}^-]^2 = 1 \times 10^{-11}$$

$$[\text{OH}^-]^2 = 1 \times 10^{-10}$$

$$2\text{pOH} = 10.0$$

$$\text{pOH} = 5.0$$

$$\text{pH} = \mathbf{9.0}$$

แสดงว่าถ้าจะตกตะกอน Fe^{3+} และ Mg^{2+} แยกออกจากกันสามารถทำได้โดยการควบคุม pH ถ้าใช้ pH ในช่วงต่ำกว่า 7 Fe^{3+} สามารถตกตะกอนได้โดยที่ Mg^{2+} ไม่ตกตะกอน เมื่อต้องการให้ Mg^{2+} ตกตะกอนต้องใช้ pH สูงถึง 9

แบบฝึกหัดบทที่ 6

- 1) จงอธิบายว่าข้อความต่อไปนี้ถูกต้องหรือเป็นจริงหรือไม่
- AgCl ละลายใน 1.0 M KNO_3 ได้ดีกว่าในน้ำ
 - AgCl ละลายใน 1.0 M HCl ได้ดีกว่าในน้ำ
 - AgCl ละลายใน 1.0 M NH_3 ได้ดีกว่าในน้ำ
 - AgCl ละลายใน 0.01 M HCl ได้น้อยกว่าในน้ำ
 - $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ละลายใน 0.10 M NH_3 ได้น้อยกว่าในน้ำ
 - $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ละลายใน 0.10 M NH_3 ได้ดีกว่าในน้ำ
 - CaF_2 ละลายในสารละลายที่มี pH_3 ได้ดีกว่า pH_4
 - Ag_2CrO_4 ละลายใน 0.01 M AgNO_3 ได้น้อยกว่าใน 0.01 M K_2CrO_4
- 2) (3.1) ค่าผลคูณของการละลายของสารประกอบไอโอไดต์ 4 ชนิด มีค่าดังนี้คือ
- $\text{TlI } K_{\text{sp}} = 6.5 \times 10^{-8}$
 - $\text{AgI } K_{\text{sp}} = 8.3 \times 10^{-17}$
 - $\text{PbI}_2 K_{\text{sp}} = 7.1 \times 10^{-9}$
 - $\text{BiI}_3 K_{\text{sp}} = 8.1 \times 10^{-19}$
- จงเรียงสารประกอบทั้ง 4 ชนิดตามลำดับของการละลายจากมากไปน้อยเมื่อ
- ละลายในน้ำ
 - 0.10 F NaI
 - 0.10 F ในสารละลายที่มีแคตไอออนของสารประกอบแต่ละชนิดละลายอยู่
- ตอบ a) $\text{PbI}_2 > \text{TlI} > \text{BiI}_3 > \text{AgI}$
- 3) (3.3) จงคำนวณหาการละลายของสารประกอบต่อไปนี้

สารประกอบ	ตอบในเทอมของ	$\text{p}K_{\text{sp}}$
a) $\text{Cu}(\text{OH})_2$	mg/dm^3	19.07
b) $\text{Co}(\text{OH})_2$	$\text{mg}/100 \text{ cm}^3$	15.60
c) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	g/dm^3	28.70
d) AgCl	mg/cm^3	9.81
e) $\text{Cr}(\text{OH})_3$	M	30.22

ตอบ b) 0.037

- 4) จากค่าผลคูณของการละลายในภาคผนวก จงคำนวณหาการละลายของสารประกอบต่อไปนี้ในเทอมของ จำนวนโมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร
 a) CdS b) BaF₂ c) BiI₃ d) Cu(IO₃)₂ e) SrSO₄ f) Ca(IO₃)₂
- 5) (3.2) จงคำนวณหาค่า K_{sp} ของสารประกอบต่อไปนี้จากข้อมูลของการละลายที่ให้มา

สารประกอบ	การละลาย
a) Ag ₂ C ₂ O ₄	$3.30 \times 10^{-2} \text{ g/dm}^3$
b) Ag ₂ S	$5.70 \times 10^{-16} \text{ mg/cm}^3$
c) Cd(OH) ₂	$2.60 \times 10^{-2} \text{ mg/100 cm}^3$
d) CdS	$1.0 \times 10^{-9} \text{ mg/dm}^3$
e) BiS ₃	$3.10 \times 10^{-18} \text{ mg/100 cm}^3$

ตอบ b) 4.9×10^{-53}

- 6) (3.4) จงคำนวณหาปริมาณของน้ำที่ต้องใช้ในการละลายสารประกอบต่อไปนี้
- a) 10.0 มิลลิกรัม ของ PbF₂ e) 1.0 ไมโครกรัมของ Fe(OH)₃
 b) 0.50 มิลลิกรัม ของ BaSO₄ f) H₂S 1 โมเลกุล
 c) 20 มิลลิกรัม ของ Ca(IO₃)₂ (1 mole = 6.0×10^{23} โมเลกุล)
 d) 1.0 มิลลิกรัม ของ MnS
7. (3.5) จงแสดงว่าสารผสมต่อไปนี้สามารถจะตกตะกอนได้หรือไม่
- a) 0.010 M CaCl₂ ผสมกับ 0.010 M NaOH โดยปริมาตรเท่ากัน
 b) 100 ลบ.ซม. ของ 0.0015 M Ag⁺ รวมกับ 200 ลบ.ซม. ของ 0.0010 M Cl⁻
 c) 1.0 ลบ.ซม. ของ 0.10 M Sr²⁺ เติมลงใน 1 ลบ.ดม. ของ 0.050 M CrO₄²⁻
 d) 1.0 ไมโครกรัมของ Ag⁺ รวมกับ 1.0 ไมโครกรัมของ I⁻ ในน้ำ 500 ลบ.ซม.
 e) 1.0 มิลลิกรัม ของ Ca(NO₃)₂ รวมกับ 1.0 มิลลิกรัม ของ (NH₄)₂C₂O₄ ในน้ำ 1 ลบ.ดม.
- 8) จงคำนวณหาความเข้มข้นของ Ag⁺ และ CrO₄²⁻ ในสารละลายที่มี Ag₂CrO₄ อิ่มตัว
 ตอบ (Ag⁺) = $1.3 \times 10^{-4} \text{ M}$
- 9) จงคำนวณหาความเข้มข้นของ Ba²⁺ ในสารละลายเมื่อนำ 15.0 มิลลิกรัม ของ

- 0.200 M K_2CrO_4 ผสมกับ 25.0 ลบ.ซม. ของ 0.100 M $BaCl_2$ ตอบ 1.9×10^{-8} M
- ๑) ความเข้มข้นของ PO_4^{3-} ควรมีค่าเท่ากับเท่าไร ที่จะทำให้สารละลาย 0.10 M $AgNO_3$ เริ่มตกตะกอนเป็น Ag_3PO_4 พอดี ตอบ 1.3×10^{-17} M
- 11) จงคำนวณหาหน้าหนักของ Ag_3AsO_4 ที่สามารถละลายได้ในน้ำ 250 ลบ.ซม.
- 12) ถ้าค่าผลคูณของการละลาย (K_{sp}) ของ $AgCl$ มีค่าเท่ากับ 1.78×10^{-10} และของ Ag_2CrO_4 มีค่าเท่ากับ 2.45×10^{-12} จงแสดงให้เห็นว่าสารประกอบตัวใดจะมีการละลายมากกว่าในน้ำ
- 13) สารละลายชนิดใดที่มีความเข้มข้นของ Ag^+ มากกว่า
- สารละลายที่อิ่มตัวของ $AgIO_3$ หรือ Ag_2CrO_4
 - สารละลายที่อิ่มตัวของ $AgIO_3$ หรือ AgI
 - สารละลายที่อิ่มตัวของ $AgBrO_3$ หรือ $AgCl$
- 14) จงคำนวณหาความเข้มข้นของ Ca^{2+} ที่สามารถมีอยู่ในสารละลายที่มี F^- จำนวน 3.00 โมลใน 1 ลบ.ดม.
- 15) (3.6) จงคำนวณหาจำนวนมิลลิกรัมของ Mn^{2+} ที่ไม่ตกตะกอนในสารละลายที่มี 0.100 M $MnSO_4$ จำนวน 100 ลบ.ซม. และเติม Na_2S ที่มากเพียงพอที่ทำให้ เมื่อตกตะกอนแล้วมีความเข้มข้นของ S^{2-} เท่ากับ 0.001 M สมมุติว่าไม่มีการเปลี่ยนแปลงปริมาตรเมื่อเติม Na_2S ตอบ 1.65×10^{-6} mg/100 cm³
- 16) (3.7) จากโจทย์ลักษณะเดียวกับข้อ 15 จงคำนวณหาจำนวนมิลลิกรัมของไอออนต่าง ๆ ที่ไม่ตกตะกอนดังนี้

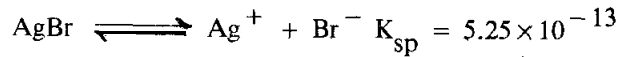
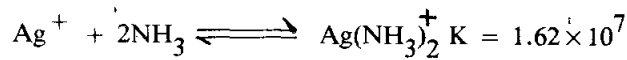
ไอออนที่ไม่ตกตะกอน	สารที่มีอยู่	สารที่เติม	ความเข้มข้นสุดท้าย โมลต่อ ลบ.ดม.
a) SO_4^{2-}	Na_2SO_4	$BaCl_2$	$Ba^{2+} = 0.005$
b) CrO_4^{2-}	K_2CrO_4	$PbCl_2$	$Pb^{2+} = 0.010$
c) Fe^{3+}	$FeCl_3$	$NaOH$	$OH^- = 1.0 \times 10^{-4}$
d) Ag^+	$AgNO_3$	KI	$I^- = 0.033$

- 17) ต้องใช้ความเข้มข้นของไฮดรอกไซด์เท่าไรจึงจะทำให้สารละลาย 0.01 F $MgSO_4$

สามารถตกตะกอนเป็น $Mg(OH)_2$ ได้

- 18) จงคำนวณหาความเข้มข้นเป็นโมลาร์ของสารประกอบต่อไปนี้โดยไม่ต้องคำนึงถึงอิทธิพลของการแยกสลายด้วยน้ำ
- a) $BaSO_4$ ใน $0.01 F K_2SO_4$ ตอบ 1×10^{-8}
 b) MgF_2 ใน $0.20 F NaF$ ตอบ 2×10^{-7}
 c) $Ag_2C_2O_4$ ใน $0.001 F AgNO_3$ ตอบ 5×10^{-6}
- 19) (3.8) จงคำนวณหาความเข้มข้นเป็นโมลาร์ของเงินออกซาเลต ในสารละลาย $0.020 M Na_2C_2O_4$ ซึ่งมีความเข้มข้นของไฮโดรเจนไอออนเท่ากับ 0.10 โมลาร์
ตอบ $1.5 \times 10^{-3} M$
- 20) สารละลายที่มี Na_2SO_4 0.50 กรัมในน้ำ 150 ลบ.ซม. เมื่อเติมในสารละลาย $BaCl_2$ ที่มี $BaCl_2$ 1.00 กรัมในน้ำ 50 ลบ.ซม. จงคำนวณหาปริมาณลิกรัมของ SO_4^{2-} ที่ไม่ตกตะกอน
ตอบ 3.2×10^{-4}
- 21) (3.9) ถ้าเติม H_2S ลงในสารละลายที่เป็นกรดของ $0.100 M Pb(NO_3)_2$ และ $0.100 M Mn(NO_3)_2$ จงหาว่าตะกอนซัลไฟด์ตัวใดจะตกตะกอนก่อน และคำนวณหาว่าจะมีไอออนของตัวที่ตกตะกอนก่อนเหลืออยู่ที่มิลลิกรัม เมื่อไอออนตัวที่สองเริ่มตกตะกอน
- 22) (3.10) จงคำนวณหาการละลายของ $BaSO_4$ ในสารละลายต่อไปนี้
- a) สารละลายที่เป็นกลาง ตอบ $1.1 \times 10^{-5} F$
 b) $0.100 F HCl$ ตอบ $3.5 \times 10^{-5} F$
- $(HSO_4^- + H_2O \rightleftharpoons [H_3O]^+ + SO_4^{2-}; K_2 = 1.2 \times 10^{-2})$
- 23) (3.11) จงคำนวณหาการละลายของเงินออกซาเลต ($Ag_2C_2O_4$) ในสารละลายที่มีความเข้มข้นของ H_3O^+ ดังนี้
- a) $1.0 \times 10^{-6} M$ ตอบ $2.1 \times 10^{-4} M$
 b) $1.0 \times 10^{-4} M$ ตอบ $2.9 \times 10^{-4} M$
 c) $1.0 \times 10^{-2} M$ ตอบ $1.2 \times 10^{-3} M$
- 24) (3.12) จงคำนวณหาการละลายของ $BaCO_3$ ในน้ำ
- 1) ไม่คำนึงถึงความเป็นเบสของ CO_3^{2-} ตอบ $7.1 \times 10^{-5} F$
 2) คำนึงถึงความเป็นเบสของ CO_3^{2-} ตอบ $1.3 \times 10^{-4} F$

25) กำหนดให้



จงคำนวณหาความเข้มข้นของแอมโมเนียที่ต้องใช้เพื่อป้องกันไม่ให้เกิดการตกตะกอน AgBr ในสารละลายที่มี 0.025 M Br^- และ $0.045 \text{ M Ag}(\text{NH}_3)_2^+$

ตอบ 11.5 F

26) จงคำนวณหาการละลายเป็นโมลาร์ของสารประกอบต่อไปนี้

a) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ที่ pH 12.30

b) CdS ที่ pH 1.70, สารละลายอิ่มตัวด้วย H_2S

c) ZnS ที่ pH 0.60, สารละลายอิ่มตัวด้วย H_2S

27) จงคำนวณหาการละลายเป็นโมลาร์ ของสารประกอบต่อไปนี้

a) CaF_2 ใน HCl ที่ pH = 1.70

ตอบ 2.3×10^{-3}

b) CaC_2O_4 ใน HCl ที่ pH = 2.30

ตอบ 4.2×10^{-4}

c) MgF_2 ใน HCl ที่ pH = 3.00

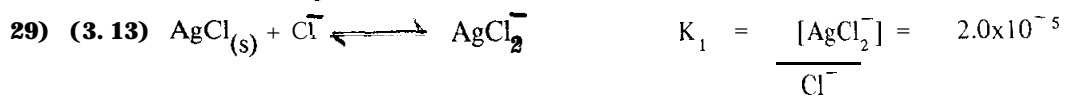
ตอบ 2.3×10^{-3}

28) จงคำนวณหาการละลายเป็นกรัมต่อ 100 ลบ.ซม. ($\text{g}/100 \text{ cm}^3$) ของสารประกอบต่อไปนี้

a) AgCl ใน 1.0 M NH_3

b) AgBr ใน 4.0 M NH_3

c) AgI ใน 15 M NH_3



จากค่าสมดุลของปฏิกิริยาทั้งสอง ให้คำนวณหาการละลายของ AgCl ในสารละลายที่มีความเข้มข้นของคลอไรด์ไอออน ดังนี้

a) 2.0 F

ตอบ $1.2 \times 10^{-4} \text{ F}$

b) 0.50 F

ตอบ $1.5 \times 10^{-5} \text{ F}$

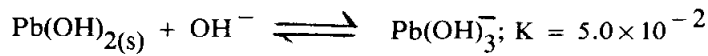
c) $5.0 \times 10^{-2} \text{ F}$

ตอบ $1.1 \times 10^{-6} \text{ F}$

d) $5.0 \times 10^{-4} \text{ F}$

ตอบ $3.7 \times 10^{-7} \text{ F}$

- 30) (3.14) จงคำนวณว่าต้องใช้ความเข้มข้นของ OH^- เท่าไร เพื่อที่จะละลาย 0.200 กรัม ของ $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ในสารละลาย 200 ลบ.ซม.



ตอบ 2.48×10^{-7}

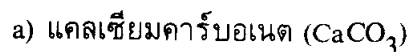
- 31) (3.15) ผลคูณของการละลายของ MgNH_4PO_4 มีค่าเท่ากับ 2.5×10^{-12} จงคำนวณหาการละลายของ MgNH_4PO_4 ในสารละลายที่มี pH เท่ากับ 8, 9 และ 10 และมีความเข้มข้นรวมของ $\text{NH}_4^+ + \text{NH}_3 = 0.2 \text{ M}$ และความเข้มข้นรวมของทุกสปีชีส์ของฟอสเฟตเท่ากับ 0.01 M ค่าคงที่ของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของ $\text{Mg}(\text{OH})^+ = 300 K_a$ ของ $\text{NH}_4^+ = 5 \times 10^{-10}$ และค่า pK_a ของ $\text{H}_3\text{PO}_4 = 2.15, 7.15, 12.4$ ตามลำดับ

ตอบ pH8 = 3.8×10^{-5}

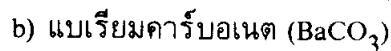
pH9 = 5.6×10^{-6}

pH10 = 2.2×10^{-6}

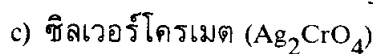
- 32) เมื่อต้องการแยกโลหะ M^{2+} ออกจาก N^+ โดยการตกตะกอนกับซัลไฟด์ไฮดรอกไซด์จากสารละลายที่มีความเข้มข้นของ H_3O^+ เท่ากับ 0.10 M และอิ่มตัวด้วย H_2S ถ้าต้องการแยก N_2S ออกมาก่อนโดยให้ความเข้มข้นเหลือเพียง 10^{-6} M โดยที่ MS ไม่ตกตะกอนเลย เมื่อ M^+ มีความเข้มข้นเท่ากับ 0.10 M จงหาว่าอัตราส่วนที่น้อยที่สุดของค่า $-K_{sp}$ ของ MS ต่อ N_2S ควรจะมีค่าเท่ากับเท่าไร จึงจะแยกออกจากกันได้ตามที่กล่าวมา
- 33) จงคำนวณหาค่าการละลายเป็นโมลาร์ของสารประกอบต่อไปนี้ในน้ำโดยที่แอนไอออนของมันสามารถเกิดการแยกสลายด้วยน้ำได้



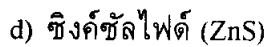
ตอบ 1×10^{-4}



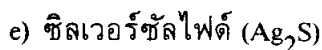
ตอบ 1.8×10^{-6}



ตอบ 1.1×10^{-5}

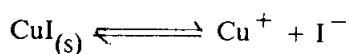


ตอบ 1.4×10^{-8}

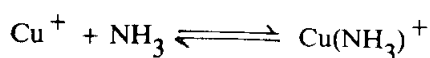


ตอบ 3.7×10^{-14}

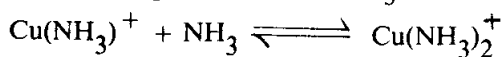
- 34) จงคำนวณหาการละลายของคิวปรัสไอโอไดด์ (CuI) ในสารละลาย 0.35 F NH_3



$K_{sp} = 5.1 \times 10^{-12}$



$K_1 = 8.5 \times 10^5$



$K_2 = 8.5 \times 10^4$