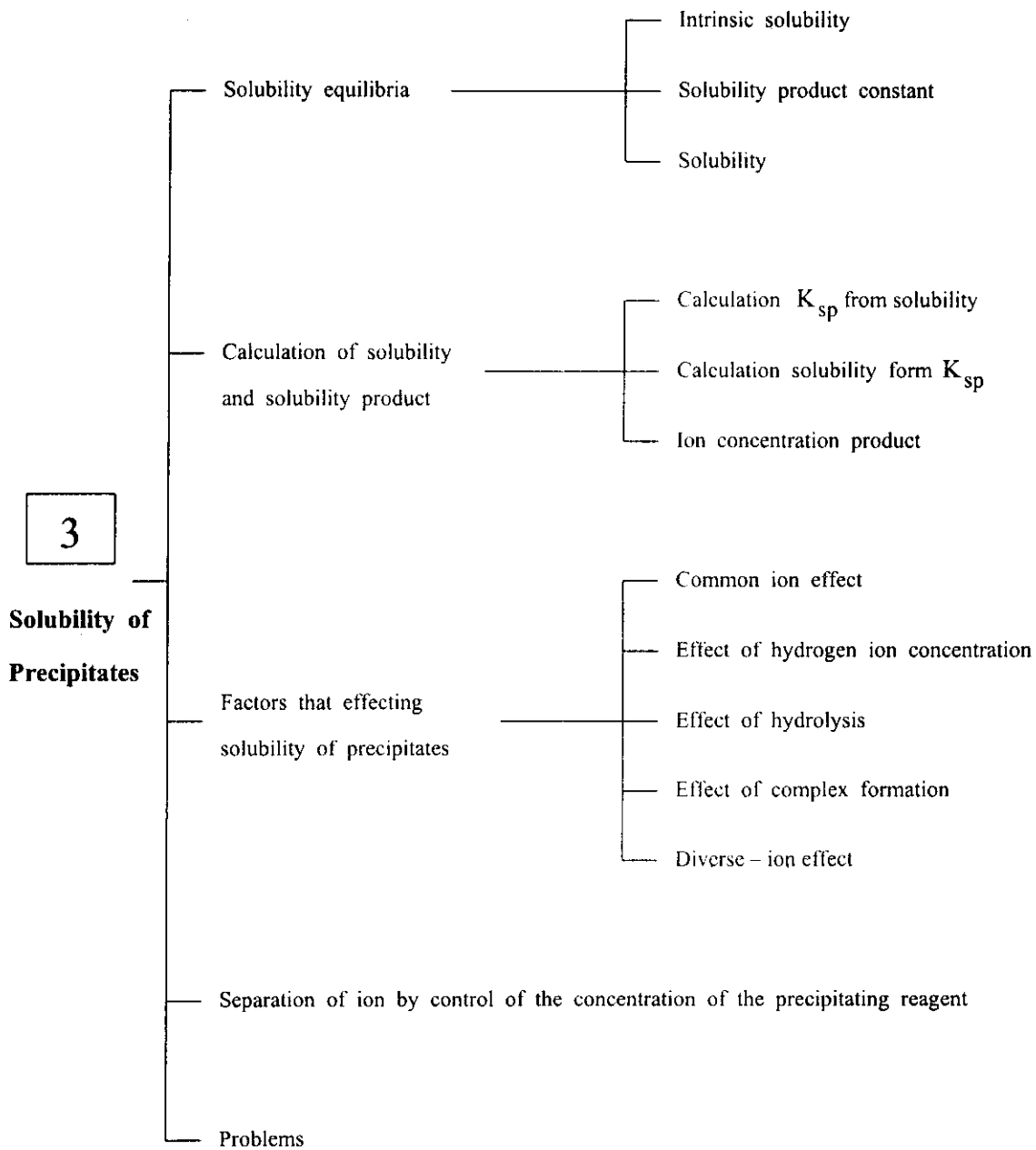


บทที่ 3

การละลายของตะกอน

Solubility of Precipitates

เค้าโครงเรื่อง





สาระสำคัญ

มีปฏิกิริยาเคมีหลายปฏิกิริยาที่ให้ผลิตภัณฑ์เป็นตะกอนหรือของแข็งที่ละลายน้ำยาก ความสามารถในการละลายของตะกอนแต่ละชนิดไม่เหมือนกัน ทำให้ตะกอนแต่ละชนิดมีค่าคงที่ของสมดุลของการละลาย (solubility equilibria) ไม่เท่ากัน ดังนั้นจึงมีการศึกษาคุณสมบัติการละลายของตะกอนและอิทธิพลต่าง ๆ ที่มีต่อการละลายของตะกอน การตกตะกอนสามารถใช้เป็นเทคนิคในการวิเคราะห์หาปริมาณได้ทั้งการวิเคราะห์โดยน้ำหนัก (gravimetric analysis) และปริมาตรวิเคราะห์ (volumetric analysis) นอกจากนี้ยังใช้เป็นเทคนิคในการแยก (separation technique) สารตัวที่สนใจออกจากสารตัวอื่น เพื่อนำไปวิเคราะห์โดยวิธีการอื่น ๆ ต่อไปอีก คุณสมบัติที่เหมาะสมของตะกอนที่สามารถนำมาใช้ในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคต่าง ๆ ได้นั้นต้องเป็นตะกอนที่มีการละลายต่ำและสามารถตกตะกอนแยกได้อย่างบริสุทธิ์

วัตถุประสงค์

เมื่อศึกษาบทเรียนนี้จบแล้ว ควรทราบว่า

1. สมดุลของการละลายมีความหมายอย่างไร
2. ค่าผลคูณของการละลาย (K_{sp}) และค่าการละลาย (S) คืออะไร
3. การคำนวณหาค่าผลคูณของการละลายเมื่อทราบค่าการละลายทำได้อย่างไร
4. การคำนวณหาค่าการละลาย เมื่อทราบค่าผลคูณของการละลายทำได้อย่างไร
5. การคำนวณเพื่อพิจารณาว่าจะมีการตกตะกอนเกิดขึ้นหรือไม่ มีวิธีการอย่างไร
6. สิ่งที่มีผลต่อการละลายของตะกอนมีอะไรบ้างและมีวิธีการคำนวณค่าการละลายเนื่องจากผลนั้น ๆ อย่างไร
7. การแยกไอออนโดยการควบคุมความเข้มข้นของตัวตะกอน มีวิธีการคำนวณอย่างไร

แบบทดสอบก่อนเรียน บทที่ 3

1. ค่าผลคูณของการละลาย (K_{sp}) และค่าการละลาย (S) คืออะไร
.....
.....
2. ถ้าเพิ่มอุณหภูมิในการละลายของตะกอน จะทำให้การละลายของตะกอนมากขึ้นหรือน้อยลง
.....
.....
3. ตะกอน AgCl มีค่า K_{sp} เท่ากับ 1.8×10^{-10} จะมีการละลายเท่ากับเท่าไร
.....
.....
4. เมื่อผลคูณของความเข้มข้น ไอออนของตะกอนในสารละลายมีค่ามากกว่าค่า K_{sp} ของตะกอน แสดงว่ามีอะไรเกิดขึ้น
.....
.....
5. ท่านเข้าใจผลของคอมมอนไอออน (common ion effect) อย่างไร
.....
.....
6. ตะกอน CaC_2O_4 สามารถละลายได้ดี เมื่อ pH ของสารละลายมีฤทธิ์เป็นกรดหรือเบส
.....
.....
7. ไอออนของตะกอนที่สามารถเกิดการแยกสลายด้วยน้ำได้ จะมีผลทำให้การละลายของตะกอนมากขึ้นหรือน้อยลง
.....
.....

8. ยกตัวอย่างการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของไอออนของตะกอน

.....
.....

9. การเพิ่มความแรงของไอออนในสารละลายของตะกอน มีผลทำให้การละลายของตะกอนมากขึ้นหรือน้อยลง

.....
.....

10. การควบคุมความเข้มข้นของตัวตกตะกอนทำให้เกิดการตกตะกอน แยกไอออน 2 ชนิดที่ผสมกันได้อย่างไร

.....
.....

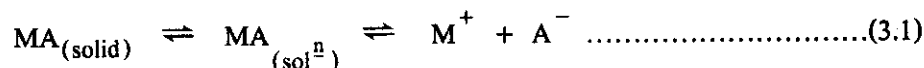


การละลายของตะกอน

Solubility of Precipitates

1. สมดุลของการละลาย (Solubility equilibria)

การละลายเป็นสมบัติเฉพาะตัวของตะกอนชนิดหนึ่ง ๆ เมื่อนำสารประกอบที่ละลายน้ำยาก หรือตะกอนมาละลายน้ำจะเกิดสมดุลขึ้นระหว่างส่วนที่ละลายน้ำกับส่วนที่ไม่ละลายน้ำ ดังนี้



สมดุลของปฏิกิริยาเกิดขึ้นเป็น 2 ขั้นตอน

ขั้นตอนที่ 1



สมดุลของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเรียกว่า intrinsic solubility (S°)

$$S^\circ = \frac{[MA_{(sol^n)}]}{[MA_{(solid)}]} \dots\dots\dots(3.3)$$

เนื่องจาก $MA_{(solid)}$ เป็นของแข็ง และการละลายของ $MA_{(solid)}$ ไม่ได้ขึ้นอยู่กับปริมาณของ $MA_{(solid)}$ แต่ขึ้นอยู่กับปริมาณของตัวทำละลาย (solvent) ดังนั้นปริมาณ $MA_{(solid)}$ ที่มีอยู่ในสมดุล จึงเปรียบเหมือนเป็นสภาวะมาตรฐาน (standard state) ซึ่งถือว่ามีความเข้มข้นเป็น 1 หน่วย แอคติวิตี จึงสามารถแทนค่าความเข้มข้นเท่ากับ 1

$$\begin{aligned} [MA_{(solid)}] &= 1 \\ \therefore S^\circ &= [MA_{(sol^n)}] \dots\dots\dots(3.4) \end{aligned}$$

ขั้นตอนที่ 2



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

$$K_d = \frac{1}{K_1} = \frac{[M^+][A^-]}{[MA_{(sol^n)}]} \dots\dots\dots(3.6)$$

เมื่อนำสมการ (3.2) + (3.5) จะได้



นำค่าคงที่ของสมดุลของสมการ (3.4) คูณกับ (3.6) จะได้ค่าคงที่ของสมดุลของปฏิกิริยา (3.7)

$$S^\circ \times \frac{1}{K_1} = [MA_{(sol^n)}] \cdot \frac{[M^+][A^-]}{[MA_{(sol^n)}]} \dots\dots\dots(3.8)$$

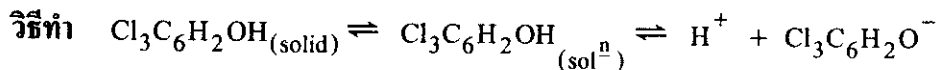
$$= [M^+][A^-] \dots\dots\dots(3.9)$$

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

$$K_{sp} = [M^+][A^-] \dots\dots\dots(3.10)$$

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

ตัวอย่างที่ 3.1 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 สมมติว่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีมีค่า = 1



สมมติว่า $Cl_3C_6H_2OH_{(sol^n)}$ สามารถแตกตัวได้ = X

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

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

จากสมดุลของการแตกตัว

$$\frac{[\text{H}^+][\text{Cl}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O}^-]}{[\text{Cl}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}]_{\text{sol}^n}} = 1.0 \times 10^{-6}$$

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

แก้สมการหาค่า X

$$\therefore X = [\text{H}^+] = [\text{Cl}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O}^-] = 6.3 \times 10^{-5}$$

$$S^\circ = 4.0 \times 10^{-3} - 6.3 \times 10^{-5}$$

$$= 3.94 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$K_{\text{sp}} = [\text{H}^+][\text{Cl}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O}^-]$$

$$= (6.3 \times 10^{-5})^2$$

$$= 4.0 \times 10^{-9}$$

การศึกษาการละลายของตะกอนในขั้นนี้จะศึกษาเฉพาะตะกอนที่ละลายน้ำแล้ว สามารถแตกตัวได้หมด 100% ก็คือเป็นพวกอิเล็กโทรไลต์แก่ที่ไม่มีค่า intrinsic solubility (S°) เกิดขึ้น ดังนั้นการหาค่าผลคูณของการละลาย (K_{sp}) ของตะกอนแต่ละชนิดหาได้โดยเอาความเข้มข้นของไอออนแต่ละตัวที่จุดสมดุลของปฏิกิริยามาคูณกัน ซึ่งสามารถเขียนเป็นสูตรทั่ว ๆ ไป ได้ดังนี้

$$M_x A_y \rightleftharpoons xM^{y+} + yA^{x-} \dots\dots\dots(3.11)$$

$$K_{\text{sp}} = [M^{y+}]^x [A^{x-}]^y \dots\dots\dots(3.12)$$

K_{sp} มีหน่วยเป็น (โมล/ลบ.คม.)^{x+y} จะเห็นได้ว่าหน่วยของ K_{sp} สามารถเปลี่ยนแปลงได้หลายหน่วยขึ้นอยู่กับชนิดของตะกอน ดังนั้นหน่วยของ K_{sp} จึงละไว้ในฐานที่เข้าใจ การเขียนค่า K_{sp} ส่วนใหญ่จึงไม่จำเป็นต้องเขียนหน่วยกำกับไว้ด้วย ค่า K_{sp} จัดเป็นค่าคงที่สำหรับตะกอนชนิดหนึ่ง ๆ ซึ่งได้รวบรวมและแสดงไว้ในตารางภาคผนวกที่ 4

ค่าการละลาย (Solubility) ของตะกอน หมายถึง ความเข้มข้นของตัวถูกละลายที่มีอยู่ในสารละลาย เมื่อมีส่วนที่ไม่ละลายอยู่ในสารละลายนั้นด้วยในสภาวะสมดุล โดยไม่คำนึงถึงว่าตัวถูกละลายนั้นส่วนที่ละลายได้จะแตกตัวหรือไม่แตกตัว สารประกอบอนินทรีย์แต่ละตัวจะมีค่าการ

ละลายในน้ำที่แน่นอน บางตัวละลายได้มากบางตัวละลายได้น้อย จึงสามารถจัดแบ่งสารประกอบอนินทรีย์ไว้เป็น 3 จำพวก คือ

(ก) สารประกอบที่ละลายได้ (soluble compounds) หมายถึง สารประกอบที่ละลายน้ำแล้วให้ค่าการละลายได้มากกว่า 1 M

(ข) สารประกอบไม่ละลาย (insoluble compounds) หมายถึง สารประกอบที่มีค่าการละลายน้อยกว่า 0.01 M

(ค) สารประกอบที่ละลายได้ปานกลาง (moderately soluble compounds) หมายถึง สารประกอบที่มีค่าการละลายอยู่ระหว่าง 0.01 – 1 M

กิจกรรมที่ 3.1

จงอธิบายความหมายของ

- Intrinsic solubility
- Solubility product constant
- Solubility

2. การคำนวณการละลายและผลคูณของการละลาย

(Calculation of solubility and solubility products)

เราสามารถคำนวณหาค่า K_{sp} ของสารประกอบได้ ถ้าทราบค่าการละลายของมัน และในทางตรงกันข้ามถ้าทราบค่า K_{sp} ก็สามารคำนวณหาค่าการละลาย (solubility) ได้ นอกจากนี้การทราบค่า K_{sp} ยังมีประโยชน์ในการคำนวณเพื่อให้ทราบว่าสารละลายที่มีอยู่มีความเข้มข้นสูงพอที่จะตกตะกอนได้หรือไม่ โดยเอาความเข้มข้นของไอออนที่มีอยู่ในสารละลายมาคูณกัน จะได้ค่าผลคูณที่เรียกว่า ICP (ion concentration products) แล้วนำค่า ICP มาเปรียบเทียบกับค่า K_{sp} ถ้า ICP มากกว่าก็แสดงว่าสารละลายนั้นสามารถตกตะกอนได้ ถ้าค่า ICP น้อยกว่าค่า K_{sp} แสดงว่า จะไม่มีการตกตะกอนเกิดขึ้น

ตารางที่ 3.1 การละลายของสารประกอบอนินทรีย์ในน้ำ

Solubilities of common inorganic salts in water^a

Ion	Compound	Solubility
NO_3^-	Nitrates	All soluble
NO_2^-	Nitrites	All soluble except Ag^+
CH_3CO_2^-	Acetates	All soluble except Ag^+ , Hg_2^{2+} , Bi^{3+}
Cl^-	Chlorides	All soluble except Ag^+ , Hg_2^{2+} , Bi^{3+}
Br^-	Bromides	All soluble except Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+}
I^-	Iodides	All soluble except Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+}
SO_4^{2-}	Sulfates	All soluble except Pb^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}
SO_3^{2-}	Sulfites	All insoluble except Na^+ , K^+ , NH_4^+
S^{2-}	Sulfides	All insoluble except Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}
PO_4^{3-}	Phosphates	All insoluble except Na^+ , K^+ , NH_4^+
CO_3^{2-}	Carbonates	All insoluble except Na^+ , K^+ , NH_4^+
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	Oxalates	All insoluble except Na^+ , K^+ , NH_4^+
O^{2-}	Oxides	All insoluble except Na^+ , K^+ , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}
OH^-	Hydroxides	All insoluble except Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}

^a The compounds listed here include only those of the common metals of groups IA, IB, IIA, and IIB, and Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Al, Sn, Pb, Sb, and Bi. The polyatomic ion NH_4^+ is included because of its importance and similarity to group IA metals.

2.1 การคำนวณหาค่าผลคูณของการละลาย เมื่อทราบค่าการละลาย

(Calculate K_{sp} from solubility)

ตัวอย่างที่ 3.2 การละลายของเงินคลอไรด์ที่ 25°C มีค่าเท่ากับ 0.00019 กรัมต่อ 100 ลบ.ซม. จงคำนวณหาค่า K_{sp} ของ AgCl

วิธีทำ



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

$$\begin{aligned} \text{AgCl} \text{ สามารถละลายในน้ำได้} &= 0.00019 && \text{กรัมต่อ 100 ลบ.ซม.} \\ &= 0.0019 && \text{กรัมต่อ 1000 ลบ.ซม.} \end{aligned}$$

$$\text{M.W. AgCl} = 143$$

$$\begin{aligned} \text{การละลายของ AgCl} &= \frac{0.0019}{143} && \text{โมลต่อ ลบ.คม.} \\ &= 1.33 \times 10^{-5} && \text{โมลต่อ ลบ.คม.} \end{aligned}$$

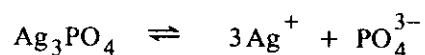
$$\text{นั่นคือ} \quad [\text{Ag}^{+}] = 1.33 \times 10^{-5} \text{ โมลต่อ ลบ.คม.}$$

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

$$\begin{aligned} K_{sp} &= (1.33 \times 10^{-5})(1.33 \times 10^{-5}) \\ &= 1.8 \times 10^{-10} \end{aligned}$$

ตัวอย่างที่ 3.3 การละลายของ Ag_3PO_4 มีค่าเท่ากับ 0.20 มิลลิกรัมต่อ 100 ลบ.ซม. จงคำนวณหาค่า K_{sp}

วิธีทำ



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

$$\begin{aligned} \text{การละลายของ Ag}_3\text{PO}_4 &= 0.20 && \text{มิลลิกรัมต่อ 100 ลบ.ซม.} \\ &= 0.0020 && \text{กรัมต่อ ลบ.คม.} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{M.W. Ag}_3\text{PO}_4 &= 419 \\ \text{การละลายของ Ag}_3\text{PO}_4 &= \frac{0.0020}{419} \\ &= 4.8 \times 10^{-6} \quad \text{โมลต่อ ลบ.คม.} \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned} [\text{Ag}^+] &= 3 \times 4.8 \times 10^{-6} \\ &= 1.44 \times 10^{-5} \quad \text{โมลต่อ ลบ.คม.} \\ [\text{PO}_4^{3-}] &= 4.8 \times 10^{-6} \quad \text{โมลต่อ ลบ.คม.} \\ K_{\text{sp}} &= [\text{Ag}^+]^3 [\text{PO}_4^{3-}] \\ &= (1.44 \times 10^{-5})^3 (4.8 \times 10^{-6}) \\ &= 1.4 \times 10^{-20} \end{aligned}$$

ตัวอย่างที่ 3.4 จงคำนวณหาค่า K_{sp} ของนิกเกิล (II) ไฮดรอกไซด์ (M.W. = 92.7) ถ้าการละลายมีค่าเท่ากับ 1.82×10^{-2} มิลลิกรัมต่อ 100 ลบ.ซม.

วิธีทำ

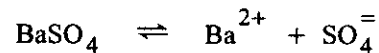
$$\begin{aligned} \text{Ni(OH)}_2 &\rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 2\text{OH}^- \\ K_{\text{sp}} &= [\text{Ni}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 \\ \text{การละลายของ Ni(OH)}_2 &= 1.82 \times 10^{-2} \quad \text{มิลลิกรัมต่อ 100 ลบ.ซม.} \\ &= 1.82 \times 10^{-4} \quad \text{กรัมต่อ ลบ.คม.} \\ &= \frac{1.82 \times 10^{-4}}{92.7} \quad \text{โมลต่อ ลบ.คม.} \\ &= 1.96 \times 10^{-6} \quad \text{โมลต่อ ลบ.คม.} \\ [\text{Ni}^{2+}] &= 1.96 \times 10^{-6} \quad \text{โมลต่อ ลบ.คม.} \\ [\text{OH}^-] &= 2 \times 1.96 \times 10^{-6} = 3.92 \times 10^{-6} \end{aligned}$$

$$K_{sp} = (1.96 \times 10^{-6}) (3.92 \times 10^{-6})^2 = 3.01 \times 10^{-17}$$

ตัวอย่างที่ 3.5 การละลายของ BaSO_4 (M.W. = 233) ที่ 25°C มีค่าเท่ากับ 0.00023 กรัมต่อ 100 ลบ.ซม. จงคำนวณหาค่า K_{sp}

วิธีทำ การละลายมีค่าเท่ากับ 0.23 มิลลิกรัมต่อ 100 ลบ.ซม. = 0.0023 มิลลิกรัมต่อ ลบ.ซม.

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



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

$$[\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = 1.0 \times 10^{-5}$$

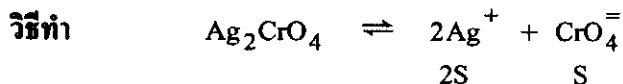
$$\begin{aligned} K_{sp} &= [\text{Ba}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] = (1.0 \times 10^{-5})^2 \\ &= 1.0 \times 10^{-10} \end{aligned}$$

กิจกรรมที่ 3.2 การละลายของ Ag_2CrO_4 (M.W. = 332) มีค่าเท่ากับ 0.0279 กรัมต่อ 1 ลบ.ดม. ที่ 25°C จงคำนวณหาค่า K_{sp} โดยไม่คำนึงถึงการเกิดการแยกสลายด้วยน้ำ (hydrolysis)

2.2 การคำนวณหาค่าการละลาย เมื่อทราบค่าผลคูณของการละลาย

(Calculate solubility from K_{sp})

ตัวอย่างที่ 3.6 ค่า K_{sp} ของ $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 = 1.3 \times 10^{-12}$ จงคำนวณหาค่าการละลายเป็นโมลาร์ ความเข้มข้นของไอออนเป็นโมลาร์ในสารละลาย และคำนวณการละลายเป็นกรัมต่อ 100 ลบ.ซม.



$$K_{sp} = [Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}] = 1.3 \times 10^{-12}$$

สมมติให้ molar solubility ของ $Ag_2CrO_4 = S$ โมลต่อ ลบ.คม.

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

$$[CrO_4^{2-}] = S \quad \text{โมลต่อ ลบ.คม.}$$

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

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

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

การละลายของ $Ag_2CrO_4 = 6.9 \times 10^{-5}$ โมลต่อ ลบ.คม.

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

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

$$[CrO_4^{2-}] = 6.9 \times 10^{-5} \quad \text{โมลต่อ ลบ.คม.}$$

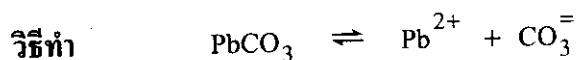
$$\text{M.W. } Ag_2CrO_4 = 332$$

การละลายของ $Ag_2CrO_4 = 6.9 \times 10^{-5} \times 332$ กรัมต่อ ลบ.คม.

$$= 2.3 \times 10^{-2} \quad \text{กรัมต่อ ลบ.คม.}$$

$$= 2.3 \times 10^{-3} \quad \text{กรัมต่อ 100 ลบ.ซม.}$$

ตัวอย่างที่ 3.7 จงคำนวณหาค่าการละลายเป็นมิลลิกรัมต่อ 100 ลบ.ซม. ของ $PbCO_3$ ซึ่งมีค่าผลคูณของการละลายเท่ากับ 2.50×10^{-11}



$$K_{sp} = [Pb^{2+}] [CO_3^{2-}] = 2.50 \times 10^{-11}$$

สมมติให้ $PbCO_3$ สามารถละลายได้ S โมลต่อ ลบ. คม. จะให้

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

$$(S)(S) = 2.5 \times 10^{-11}$$

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

$$= 5.00 \times 10^{-6} \quad \text{โมลต่อ ลบ.คม.}$$

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

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

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

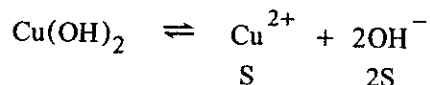
$$= 1.34 \times 10^{-4} \quad \text{กรัมต่อ 100 ลบ.ชม.}$$

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

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

ตัวอย่างที่ 3.8 จงคำนวณหาค่าการละลายเป็นกรัมต่อ 100 ลบ.ชม. ของ คิวปริกไฮดรอกไซด์ ซึ่ง
มีค่า $K_{sp} = 8.52 \times 10^{-20}$

วิธีทำ



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

สมมติว่า การละลายของ Cu(OH)_2 มีค่าเท่ากับ S โมลต่อ ลบ.คม.

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

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

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

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

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

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

$$\text{M.W. Cu(OH)}_2 = 97.6$$

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

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

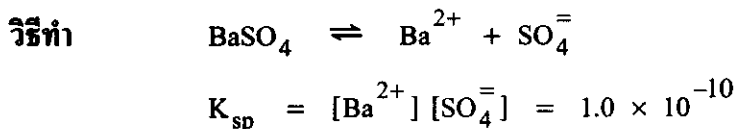
กิจกรรมที่ 3.3

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

2.3 ผลคูณของความเข้มข้นไอออน (Ion concentration product, ICP)

การคำนวณเพื่อพิจารณาว่าสารละลายจะตกตะกอนหรือไม่ และคำนวณว่าควรใช้ความเข้มข้นเท่าไรจึงจะตกตะกอนได้ สามารถพิจารณาได้จากค่าผลคูณของความเข้มข้นไอออน (ICP) เทียบกับค่า K_{sp}

ตัวอย่างที่ 3.9 ค่า K_{sp} ของ $\text{BaSO}_4 = 1.0 \times 10^{-10}$ ถ้า 0.0010 โมลของ Ba^{2+} และ 0.00010 โมลของ SO_4^{2-} ถูกนำมาผสมกันแล้วทำให้สารละลายเป็น 1 ลบ.คม. จงหาว่า BaSO_4 จะตกตะกอนหรือไม่



คำนวณหา ICP

ตามที่โจทย์บอกมา

$$[\text{Ba}^{2+}] = 1.0 \times 10^{-3} \quad \text{โมลต่อ ลบ.คม.}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 1.0 \times 10^{-4} \quad \text{โมลต่อ ลบ.คม.}$$

$$\text{ICP} = [\text{Ba}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}]$$

$$= (1.0 \times 10^{-3}) (1.0 \times 10^{-4})$$

$$= 1.0 \times 10^{-7}$$

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 3.10 จงคำนวณหาปริมาณของโครเมตไอออนที่ไม่ตกตะกอนเมื่อเติมตะกั่วไนเตรด ($Pb(NO_3)_2$) 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 $[Pb^{2+}] = 0.01 M$

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

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

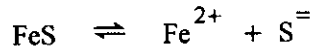
M.W. ของ $CrO_4^{2-} = 116$

จำนวนมิลลิกรัม CrO_4^{2-} ที่เหลืออยู่ = $1.82 \times 10^{-12} \times 116 \times 10^3$ มิลลิกรัมต่อ ลบ.ดม.

$$= 2.11 \times 10^{-8} \text{ มิลลิกรัมต่อ } 100 \text{ ลบ.ซม.}$$

ตัวอย่างที่ 3.11 จงคำนวณหาความเข้มข้นของซัลไฟด์ไอออนที่ต้องการทำให้เริ่มมีการตกตะกอน FeS โดยเติมซัลไฟด์ไอออน ลงในสารละลายของ $1.0 \times 10^{-4} M Fe^{2+}$ ค่า K_{sp} ของ $FeS = 5.0 \times 10^{-18}$

วิธีทำ



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

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

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

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

กิจกรรมที่ 3.4

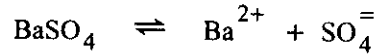
จงอธิบายวิธีการพิจารณาว่าสารละลายของตะกอนสามารถตกตะกอนได้หรือไม่

3. สิ่งที่มีผลต่อการละลายของตะกอน (Factors that effecting solubility of precipitates)

การละลายของตะกอนสามารถเพิ่มขึ้นหรือลดลงได้ถ้ามีสิ่งหนึ่งสิ่งใดมารบกวนสมดุลการละลายของมัน การศึกษาถึงสิ่งที่มีผลต่อการละลายของตะกอนจึงเป็นประโยชน์มากในการวิเคราะห์หาปริมาณโดยวิธีการตกตะกอน ในการตกตะกอนต้องพยายามศึกษาถึงวิธีการตกตะกอนให้ได้สมบูรณ์ และมีความบริสุทธิ์สูง พยายามหลีกเลี่ยงอิทธิพลที่จะทำให้ตะกอนละลายได้ดีขึ้นและการตกตะกอนร่วมด้วยของมลทิน ซึ่งสามารถแสดงได้ด้วยวิธีการคำนวณ สิ่งที่มีผลต่อการละลายของตะกอน มีดังต่อไปนี้คือ

3.1 ผลของคอมมอนไอออน (Common ion effect)

การละลายของตะกอนจะลดลง ถ้าเติมคอมมอนไอออนของตะกอนลงไปในการละลายของตะกอนนั้น ทั้งนี้เพราะการเติมคอมมอนไอออนของตะกอนลงไปจะทำให้สมดุลของปฏิกิริยาเกิดการเปลี่ยนแปลงย้อนกลับมาทางซ้ายมือมากขึ้น ตามหลักของเลอชาเตอลิเยร์ (Le Châtelier Principle) เช่น



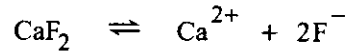
ถ้าเติม Ba^{2+} หรือ SO_4^{2-} ซึ่งเป็นคอมมอนไอออนของตะกอนลงไปในการละลายของตะกอน BaSO_4 จะทำให้การละลายลดลง ทั้งนี้เพื่อยังคงรักษาให้ค่าผลคูณระหว่าง $[\text{Ba}^{2+}]$ กับ $[\text{SO}_4^{2-}]$ ยังคงมีค่าคงที่เท่ากับ K_{sp} จากหลักการอันนี้นักเคมีนำมาใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณ โดยการตกตะกอน ซึ่งทำได้โดยการเติมสารที่ทำให้เกิดตะกอน (precipitating agent) ให้มากเกินไปเพื่อลดการละลายของตะกอนที่เกิดขึ้น

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 และจากค่าการละลายสามารถคำนวณหาค่าผลคูณของการละลายได้

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

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



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

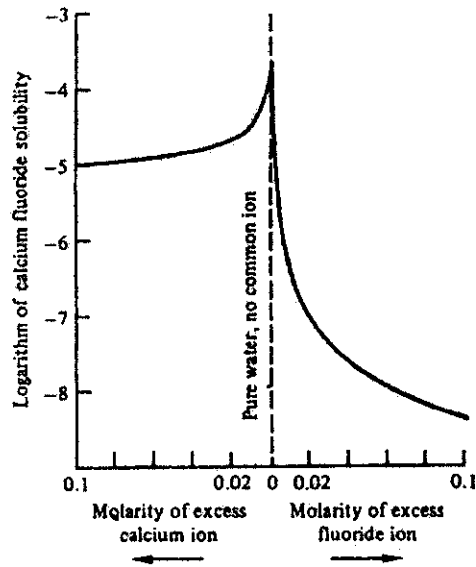
เมื่อเติม Ca^{2+} หรือ F^- ลงในการละลายจะทำให้การละลายของ CaF_2 ลดลง ลองพิจารณา เมื่อเติม F^- ลงไปจนทำให้ที่สมดุลมีความเข้มข้นของ F^- เป็น 0.10 M จากค่า K_{sp} ทำให้คำนวณหาความเข้มข้นของ Ca^{2+} ที่สมดุลได้

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

จะเห็นได้ชัดเจนว่า ความเข้มข้นของ Ca^{2+} เดิมมีค่าเท่ากับ 2.2×10^{-4} จะลดลงเหลือเพียง 4.3×10^{-9} เท่านั้น ในสารละลายที่มี 0.100 M F^- ซึ่งปรากฏการณ์นี้เรียกว่า ผลของคอมมอนไอออน (common ion effect) ถ้าลองพิจารณา กรณีที่เติม Ca^{2+} ให้มากเกินไป จนทำให้ความเข้มข้นของ Ca^{2+} ที่สมดุลมีค่าเท่ากับ 0.10 M

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

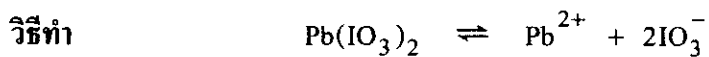
ความเข้มข้นของ F^- ในกรณีที่ไม่มีสารรบกวนสมดุลมีค่าเท่ากับ $4.4 \times 10^{-4} \text{ M}$ แต่เมื่อเติม $[\text{Ca}^{2+}]$ ให้มากเกินไปจนความเข้มข้นของ Ca^{2+} เป็น 0.10 M จะได้ $[\text{F}^-] = 2.1 \times 10^{-5}$ ซึ่งแตกต่างจากเดิม $4.4 \times 10^{-4} \text{ M}$ เพียง 20 เท่า ในขณะที่เมื่อเติม F^- ให้มากเกินไปเท่ากัน (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 แต่ถ้าเป็นกรณีของตะกอนที่มี อัตราส่วน 1:1 เช่น AgCl ผลที่เกิดขึ้นจะมีค่าเท่ากัน รูปที่ 3.1 เป็นรูปแสดงการละลายของตะกอน CaF_2 เมื่อมีคอมมอนไอออน ตัวใดตัวหนึ่งมากเกินไป



รูปที่ 3.1 แสดงการละลายของ CaF_2

ตัวอย่างที่ 3.12 จงคำนวณหาการละลายของ $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ ในสารละลาย 0.03 F KIO_3 เปรียบเทียบกับการละลายในน้ำบริสุทธิ์

$$\text{ค่า } K_{sp} \text{ ของ } \text{Pb}(\text{IO}_3)_2 = 2.6 \times 10^{-13}$$



พิจารณาการละลายของ $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ ในน้ำบริสุทธิ์

สมมติให้การละลายของ $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2 = S$

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

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

$$K_{sp} = [\text{Pb}^{2+}] [\text{IO}_3^-]^2 = (S) (2S)^2$$

$$4S^3 = 2.6 \times 10^{-13}$$

$$S = 4.0 \times 10^{-5} \text{ โมลต่อ ลบ.คม.}$$

พิจารณาการละลายของ $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ ในสารละลาย 0.03 F KIO_3
 สมมติให้การละลายของ $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2 = X$

$$[\text{Pb}^{2+}] = X$$

ความเข้มข้นของ $[\text{IO}_3^-]$ ทั้งหมด = $2X + 0.03$

นั่นคือ $X(2X + 0.03)^2 = 2.6 \times 10^{-13}$

$$\therefore 2X \ll 0.03$$

$$X(0.03)^2 = 2.6 \times 10^{-13}$$

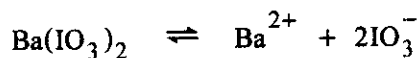
$$X = \frac{2.6 \times 10^{-13}}{9 \times 10^{-4}}$$

$$= 2.9 \times 10^{-10} \text{ โมลต่อ ลบ.คม.}$$

เปรียบเทียบการละลาย $X = 2.9 \times 10^{-10} \text{ M}$ กับการละลายของ $S = 4.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ จะ
 เห็นได้อย่างชัดเจนว่า ถ้าในสารละลายเพิ่ม IO_3^- เข้าไปจะทำให้การละลายลดลง

ตัวอย่างที่ 3.13 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



$$[\text{Ba}^{2+}] [\text{IO}_3^-]^2 = 1.57 \times 10^{-9}$$

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

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

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

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

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

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

$$2X \ll 0.020$$

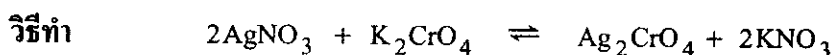
$$X(0.020)^2 = 1.57 \times 10^{-9}$$

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

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

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

ตัวอย่างที่ 3.14 สารละลาย AgNO_3 0.100 M จำนวน 50.0 ลบ.ซม. นำมาผสมกับ 0.156 MK_2CrO_4 จำนวน 25.0 ลบ.ซม. จงคำนวณหาความเข้มข้นของไอออนต่าง ๆ ในสารละลายที่สมดุล, ปริมาณตะกอน Ag_2CrO_4 และเปอร์เซ็นต์ของ Ag^+ ที่เหลืออยู่ในสารละลาย



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 = $0.156 \times 25.0 = 3.9$ มิลลิโมล

\therefore แสดงว่าในสารผสมนี้จะเกิดตะกอน Ag_2CrO_4 แล้วมี K_2CrO_4 เหลืออยู่

Ag_2CrO_4 ที่เกิดขึ้นจะเท่ากับครึ่งหนึ่งของ AgNO_3 ที่มีอยู่

$$= 0.100 \times 50.0 \times \frac{1}{2} \text{ มิลลิโมล}$$

$$= 0.0025 \text{ โมล}$$

$$= 0.0025 \times 331.73 \text{ กรัม}$$

$\therefore \text{Ag}_2\text{CrO}_4$ ที่เกิดขึ้น = 0.83 กรัม

ปริมาณ K_2CrO_4 ที่มีอยู่เริ่มต้น = 3.9 มิลลิโมล

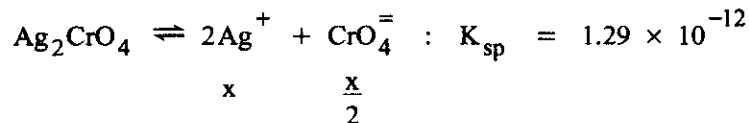
ปริมาณ K_2CrO_4 ที่ถูกใช้ไป = 2.5 มิลลิโมล (เท่ากับ Ag_2CrO_4 ที่เกิดขึ้น)

$$\therefore K_2CrO_4 \text{ ที่เหลืออยู่} = 3.9 - 2.5 = 1.4 \text{ มิลลิโมล}$$

ปริมาตรรวมของสารละลายผสม = 75 ลบ.ซม.

$$\begin{aligned} K_2CrO_4 \text{ ที่เหลือเข้มข้น} &= 1.4 \times \frac{1}{75} \\ &= 0.0187 \text{ M} \end{aligned}$$

จากตะกอน Ag_2CrO_4 สามารถแตกตัวและมีสมมูลดังนี้



$$\text{ความเข้มข้น } [CrO_4^{2-}] \text{ ทั้งหมด} = 0.0187 + \frac{x}{2}$$

$$x^2 (0.0187 + \frac{x}{2}) = 1.29 \times 10^{-12}$$

$$[Ag^+] = x = 8.3 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$\begin{aligned} [CrO_4^{2-}] &= \frac{x}{2} + 0.0187 = \frac{8.3 \times 10^{-6}}{2} + 0.0187 \\ &\cong 0.0187 \text{ M} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [K^+] &= 2 \times 0.156 \times \frac{25}{75} \\ &= 0.104 \text{ M} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [NO_3^-] &= 0.100 \times \frac{50}{75} \\ &= 0.067 \text{ M} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{ปริมาณ } [Ag^+] \text{ ที่ไม่ตกตะกอน} &= 8.3 \times 10^{-6} \text{ M} \\ &= 8.3 \times 10^{-6} \times 75 \text{ มิลลิโมล} \end{aligned}$$

$$\text{ก่อนตกตะกอนมี } [Ag^+] \text{ อยู่} = 5 \text{ มิลลิโมล}$$

$$\begin{aligned} \% [Ag^+] \text{ ที่เหลือ} &= 8.3 \times 10^{-6} \times 75 \times \frac{100}{5} \\ &= 0.125 \end{aligned}$$

ในการวิเคราะห์หาปริมาณโดยวิธีการตกตะกอน เราต้องการให้อิออนที่สนใจตกตะกอนหมดทุกตัว (100%) แต่เป็นไปได้ไม่ได้ ทั้งนี้เพราะตะกอนมีสมมูลของการละลายเกิดขึ้น ดังนั้นในการ

ตกตะกอนจะยังคงมีไอออนที่สนใจเหลืออยู่ในสารละลายได้อีก ในการวิเคราะห์หาปริมาณที่ถือว่าได้ผลถูกต้องนั้นหมายถึงการตกตะกอนต้องสมบูรณ์ถึง 99.9% ตะกอนบางชนิดที่มีการละลายต่ำมาก เช่น AgI เมื่อเติม Ag^+ ลงในสารละลาย I^- จำนวนที่เท่ากัน ก็จะได้ตะกอน AgI ที่ถือว่าตกตะกอนได้สมบูรณ์ แต่ตะกอนบางชนิดต้องเติมตัวตกตะกอนให้มากกว่าไอออนที่จะตกตะกอนในสารละลาย เพื่อให้ได้ตะกอนที่สมบูรณ์ขึ้นตามหลักของผลของคอมมอนไอออนที่กล่าวมาแล้ว สามารถคำนวณได้ว่าควรเติมตัวตกตะกอนจำนวนเท่าไร จึงจะทำให้ตกตะกอนได้ 99.9%

ตัวอย่างที่ 3.15 ถ้าต้องการตกตะกอนไอออนออกซาเลต ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) จากสารละลายที่มีออกซาเลตเข้มข้น 0.02 M โดยใช้ไอออนเงินเป็นตัวตกตะกอน จงคำนวณหาปริมาณของเงินไอออนที่ต้องใช้จำนวนน้อยที่สุดที่ทำให้ตกตะกอนได้อย่างสมบูรณ์ในทางปริมาณวิเคราะห์ (quantitatively)

วิธีทำ จาก $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+ + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ $K_{\text{sp}} = 3 \times 10^{-11}$

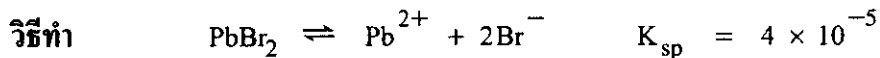
ในการวิเคราะห์ที่ถือว่าตะกอนตกสมบูรณ์นั้น หมายถึงตกตะกอนได้ 99.9% นั่นคือต้องมี $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ เหลือที่สมดุลเท่ากับ 0.1%

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

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

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

ตัวอย่างที่ 3.16 เป็นไปได้หรือไม่ที่จะทำการตกตะกอนโบรไมด์ไอออนได้อย่างสมบูรณ์ทางการวิเคราะห์หาปริมาณ จากสารละลาย 0.03 M KBr โดยการเติมตะกั่วไนเตรด ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) ให้มากเกินไป



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

$$\begin{aligned} [\text{Br}^-] &= 0.03 \times \frac{0.1}{100} \\ &= 3 \times 10^{-5} \text{ M} \end{aligned}$$

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

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

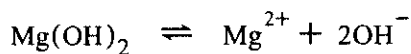
กิจกรรมที่ 3.5

จงสร้างกราฟการละลายของตะกอน Ag_2CrO_4 ในกรณีที่มีการเติมไอออนของ Ag^+ และ CrO_4^{2-} เพิ่มขึ้น
(ดูตัวอย่าง รูปที่ 3.1)

3.2 ผลของความเข้มข้นของไฮโดรเจนไอออน (Effect of hydrogen ion concentration)

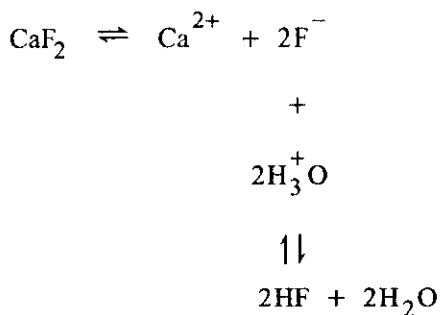
ความเข้มข้นของไฮโดรเจนไอออน (H^+) หรือความเป็นกรด-เบส (pH) ของสารละลายจะมีผลต่อการละลายของตะกอนอยู่ 2 แบบ คือ

3.2.1 แบบที่ H^+ หรือ OH^- เป็นคอมมอนไอออนของตะกอนนั้นด้วย ดังนั้น การเพิ่มหรือลดความเข้มข้นของ H^+ หรือ OH^- ก็จะมีผลต่อการละลายของตะกอน เช่น

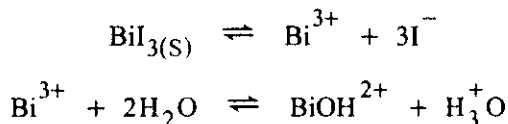


ในกรณีนี้ถ้าเพิ่มความเข้มข้นของ OH^- ให้แก่สารละลาย ตะกอน $Mg(OH)_2$ ก็จะยิ่งละลายได้ยาก แต่ถ้าในสารละลายเป็นกรด จะปรากฏว่าตะกอนละลายได้มากขึ้น

3.2.2 แบบที่ตะกอนเป็นสารประกอบที่เป็นเกลือของกรดอ่อน และกรดอ่อนชนิดนั้นเป็นชนิดที่ละลายน้ำได้ยาก จะพบว่าการละลายของตะกอนจะดีขึ้น ถ้าสารละลายมีความเป็นกรดมากขึ้น เช่น



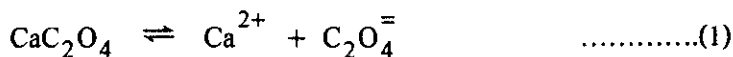
ถ้าเป็นสารประกอบที่เป็นเกลือของเบสอ่อนจะเกิดในทางตรงกันข้าม คือการละลายจะลดลงถ้าเพิ่มความเข้มข้นของกรดให้แก่สารละลาย เช่น



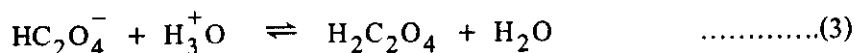
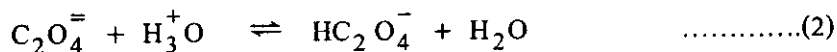
ทั้งนี้เพราะแคตไอออนของเบสอ่อนสามารถเกิดการแยกสลายด้วยน้ำให้โปรตอน เมื่อเพิ่มโปรตอนให้แก่สารละลาย การแยกสลายด้วยน้ำก็เกิดได้น้อยลง BiI_3 จึงแตกตัวได้น้อยลง

ตัวอย่างที่ 3.17 จงคำนวณหาค่าการละลายเป็นฟอร์แมล ของ CaC_2O_4 ในสารละลายที่มีความเข้มข้นของไฮโดรเจนไอออนเท่ากับ $1.00 \times 10^{-4} M$

วิธีทำ ปฏิริยาการละลายที่สมดุลคือ



ออกซาเลตสามารถเกิดปฏิกิริยากับไฮโดรเนียมไอออนในสารละลายได้กรดออกซาลิกที่เป็นกรดอ่อน ดังนี้



นั่นคือ

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

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

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

จากสมการ (3)
$$K_1 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]} = 5.36 \times 10^{-2} \quad \dots\dots\dots(7)$$

โจทย์กำหนดให้ปฏิกิริยามีความเข้มข้นของ $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.00 \times 10^{-4} \text{ M}$ จะเห็นได้ว่ามีเทอมที่ไม่ทราบค่าอยู่ 4 เทอม 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

จากสมการ (6)
$$\frac{(1.00 \times 10^{-4}) [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{[\text{HC}_2\text{O}_4^-]} = 5.42 \times 10^{-5}$$

$$[\text{HC}_2\text{O}_4^-] = \frac{1.00 \times 10^{-4}}{5.42 \times 10^{-5}} [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$$

$$= 1.84 [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$$

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

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

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

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 $[\text{Ca}^{2+}] = 2.84 [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$ ลงในสมการ (5)

$$\begin{aligned}[\text{Ca}^{2+}] \cdot \frac{[\text{Ca}^{2+}]}{2.84} &= 2.3 \times 10^{-9} \\ [\text{Ca}^{2+}]^2 &= 6.53 \times 10^{-9} \\ [\text{Ca}^{2+}] &= 8.1 \times 10^{-5} \text{ F}\end{aligned}$$

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

ตัวอย่างที่ 3.18 จงคำนวณว่า CaF_2 กี่กรัมที่สามารถละลายได้ใน 200 ลบ.ซม. ของกรดแก่ เช่น HNO_3 ที่สมมูล เมื่อไฮโดรเจนไอออนเข้มข้น 0.20 M

วิธีทำ

$$\begin{aligned}K_{\text{sp}} \text{ ของ } \text{CaF}_2 &= 4.0 \times 10^{-11} \\ K_{\text{a}} \text{ ของ HF} &= 2.4 \times 10^{-4} \\ \text{CaF}_2 &\rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{F}^- \\ \text{H}^+ + \text{F}^- &\rightleftharpoons \text{HF} \\ [\text{Ca}^{2+}] [\text{F}^-]^2 &= 4.0 \times 10^{-11} \quad \dots\dots\dots(1) \\ \frac{[\text{H}^+] [\text{F}^-]}{[\text{HF}]} &= 2.4 \times 10^{-4} \quad \dots\dots\dots(2) \\ \text{molar solubility} = [\text{Ca}^{2+}] &= \frac{[\text{F}^-] + [\text{HF}]}{2} \quad \dots\dots\dots(3)\end{aligned}$$

(ต้องการ 2 เพราะ F^- มีความเข้มข้นเป็น 2 เท่าของ Ca^{2+} เมื่อเกิดการแตกตัวของ CaF_2)

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

$$\begin{aligned} \text{แทนค่า (4) ลงใน (3)} \quad [Ca^{2+}] &= \frac{1}{2}[F^-] + \frac{1}{2}\left[\frac{0.20 [F^-]}{2.4 \times 10^{-4}}\right] \\ &= \left[\frac{1}{2} + 0.042 \times 10^4\right] [F^-] \\ &= 4.2 \times 10^2 [F^-] \end{aligned}$$

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

แทน (5) ลงใน (1)

$$\begin{aligned} [Ca^{2+}] \left[\frac{[Ca^{2+}]}{4.2 \times 10^2} \right]^2 &= 4.0 \times 10^{-11} \\ [Ca^{2+}]^3 &= 4.0 \times 10^{-11} \times 1.764 \times 10^5 \\ &= 7.05 \times 10^{-6} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 3 \log [Ca^{2+}] &= \log 7.05 \times 10^{-6} \\ &= 0.8482 - 6 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \log [Ca^{2+}] &= \frac{-5.1518}{3} = -1.7173 \\ &= \bar{2}.2827 \end{aligned}$$

$$[Ca^{2+}] = 1.917 \times 10^{-2}$$

molar solubility $CaF_2 = 1.92 \times 10^{-2}$ โมลต่อ ลบ.คม.

ต้องการคำนวณหา CaF_2 ที่ละลายใน 200 ลบ.ซม.

$$\therefore CaF_2 \text{ ละลายได้} = \frac{1.92 \times 10^{-2} \times 200}{1,000} \quad \text{โมลต่อ 200 ลบ.ซม.}$$

$$M.W. CaF_2 = 78$$

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

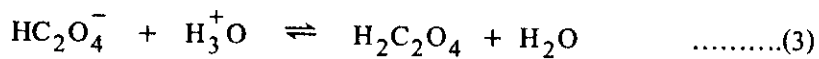
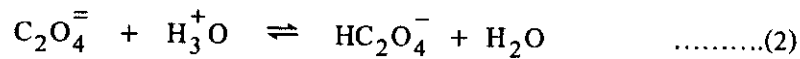
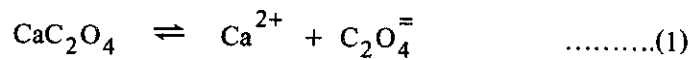
ตัวอย่างที่ 3.19 จงคำนวณหาการละลายของ CaC_2O_4 ในสารละลายกรดเกลือที่มี $\text{pH} = 3.00$

$$\begin{aligned} \text{กำหนดให้ } K_{\text{sp}} &= 2 \times 10^{-9} \\ K_{\text{a}_1} &= 6.5 \times 10^{-2} \\ K_{\text{a}_2} &= 6.1 \times 10^{-5} \end{aligned}$$

วิธีทำ การคำนวณนอกจากใช้วิธีการเดียวกับตัวอย่างที่ (3.17) และ (3.18) ข้างต้นอาจคำนวณได้อีกวิธีหนึ่ง ดังนี้คือ

$$\text{pH} = 3.00$$

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



ให้ C_T คือความเข้มข้นรวมทั้งหมดของออกซาเลตสปีชีส์ (oxalate species)

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

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

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

$$\text{จาก (2) และ (3)} \quad [\text{HC}_2\text{O}_4^-] = \frac{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] [\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{\text{a}_2}} \quad \text{.....(6)}$$

$$[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = \frac{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] [\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{\text{a}_1} K_{\text{a}_2}} \quad \text{.....(7)}$$

แทนค่า (6) และ (7) ลงใน (4)

$$C_T = [C_2O_4^{2-}] \left\{ \frac{K_{a_1} K_{a_2} + K_{a_1} [H_3O^+] + [H_3O^+]^2}{K_{a_1} K_{a_2}} \right\} \dots\dots\dots(8)$$

แทน (8) ลงใน (5)

$$\begin{aligned} \alpha_2 &= \frac{K_{a_1} K_{a_2}}{K_{a_1} K_{a_2} + K_{a_1} [H_3O^+] + [H_3O^+]^2} \dots\dots\dots(9) \\ &= \frac{6.5 \times 10^{-2} \times 6.1 \times 10^{-5}}{(6.5 \times 10^{-2} \times 6.1 \times 10^{-5}) + (6.5 \times 10^{-2} \times 10^{-3}) + (10^{-3})^2} \\ &= 0.057 \end{aligned}$$

จากค่า $K_{sp} = [Ca^{2+}] [C_2O_4^{2-}] \dots\dots\dots(10)$

แทน (5) ลงใน (10) ได้

$$\begin{aligned} K_{sp} &= [Ca^{2+}] \times \alpha_2 C_T \\ K_{eff} &= \frac{K_{sp}}{\alpha_2} = [Ca^{2+}] C_T \\ K_{eff} &= \frac{2 \times 10^{-9}}{0.057} = 3.5 \times 10^{-8} = [Ca^{2+}] C_T \end{aligned}$$

จากสมการของมวลสมดุล

$$\begin{aligned} \text{molar solubility } S &= [Ca^{2+}] = [C_2O_4^{2-}] + [HC_2O_4^-] + [H_2C_2O_4] \\ &= C_T \end{aligned}$$

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

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

$$(S) (S) = 3.6 \times 10^{-8}$$

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

นั่นคือ การละลายของ CaC_2O_4 ในกรดเกลือที่มี pH 3.00 มีค่าเท่ากับ 1.9×10^{-4} โมลต่อ ลบ.คม.

หมายเหตุ การคำนวณแบบตัวอย่างที่ 3.19 นี้ ถ้าต้องการให้เข้าใจดีขึ้นควรศึกษาเกี่ยวกับองค์ประกอบของสารละลายกรดหลายโปรตอน (polyprotic acid) ที่ขึ้นกับ pH ในบทที่ 6 ด้วย

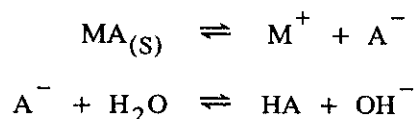
กิจกรรมที่ 3.6

จงคำนวณหาค่า Molar solubility ของ MgF_2 ที่ pH 7.00 และ pH 2.00

ตอบ $1.2 \times 10^{-3} M$ และ $7.4 \times 10^{-3} M$

3.3 ผลของการแยกสลายด้วยน้ำ (Effect of hydrolysis)

ถ้าตะกอนที่นำมาละลายน้ำเป็นตะกอนที่มาจากเกลือของกรดอ่อน หรือเกลือของเบสอ่อน เมื่อละลายน้ำแล้วไอออนของกรดอ่อนหรือเบสอ่อนจะเกิดการแยกสลายด้วยน้ำขึ้น ทำให้ได้ไฮโดรเนียมไอออน (H_3^+O) หรือ ไฮดรอกไซด์ไอออน (OH^-)¹ ซึ่งความเข้มข้นของ H_3^+O หรือ OH^- ที่เกิดขึ้นจากการแยกสลายด้วยน้ำยังเป็นค่าที่ไม่ทราบ ดังนั้นการคำนวณจะยุ่งยากกว่าการคำนวณที่มีการควบคุม pH



การคำนวณสามารถแบ่งได้เป็น 2 แบบ คือ

ก. ถ้าการละลายของตกตะกอนนั้นน้อยมากจนทำให้ pH ของน้ำไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงเนื่องจากการแยกสลายด้วยน้ำ การคำนวณให้คำนึงถึง H_3^+O และ OH^- ที่มาจากการแตกตัวของน้ำเพียงอย่างเดียว

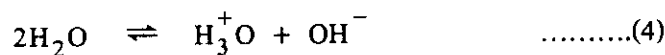
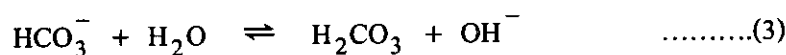
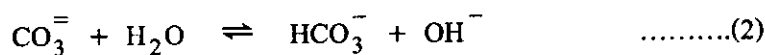
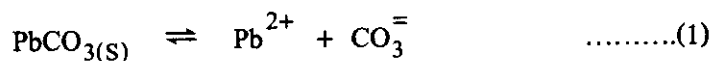
ข. ถ้าการละลายของตะกอนมีค่ามากจนทำให้เกิดการแยกสลายด้วยน้ำให้ OH^- หรือ H_3^+O ได้มาก ดังนั้นการคำนวณไม่ต้องคำนึงถึง H_3^+O และ OH^- ที่มาจากการแตกตัวของน้ำ ให้คำนวณจากการแยกสลายด้วยน้ำเพียงอย่างเดียว

¹ ดูรายละเอียดการแตกตัวของเกลือของกรดอ่อนหรือเกลือของเบสอ่อน และการแยกสลายด้วยน้ำได้ในบทที่ 6 หน้า 454

การคำนวณทั้ง 2 แบบ ได้แสดงไว้ในตัวอย่างต่อไปนี้

ตัวอย่างที่ 3.20 จงคำนวณหาการละลายของ PbCO_3 ในน้ำบริสุทธิ์

วิธีทำ เมื่อนำ PbCO_3 มาละลายน้ำ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นทั้งหมดมีดังนี้



$$\text{solubility} = [\text{Pb}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3]$$

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

$$[\text{Pb}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] = K_{\text{sp}} = 3.3 \times 10^{-14} \quad \text{.....(5)}$$

$$\frac{[\text{HCO}_3^-] \times [\text{OH}^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{K_w}{K_2} = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{4.7 \times 10^{-11}} = 2.13 \times 10^{-4} \quad \text{.....(6)}$$

$$\frac{[\text{H}_2\text{CO}_3] \times [\text{OH}^-]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{K_w}{K_1} = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{4.45 \times 10^{-7}} = 2.25 \times 10^{-8} \quad \text{.....(7)}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] = 1.00 \times 10^{-14} \quad \text{.....(8)}$$

สมการของมวลสมดุล

$$[\text{Pb}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3] \quad \text{.....(9)}$$

สมการของประจุสมดุล

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

จะเห็นได้ว่า PbCO_3 เมื่อละลายน้ำแล้วให้ $[\text{OH}^-]$ ดังนั้น $[\text{H}_3\text{O}^+]$ จะมีอยู่ในสารละลายน้อยมาก นั่นคือ $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{Pb}^{2+}]$ และถ้าพิจารณาจากสมการที่ (6) กับ (7) จะ

เห็นได้ว่า $\frac{K_w}{K_1}$ มีค่าประมาณ $\frac{1}{10,000}$ ของ $\frac{K_w}{K_2}$ แสดงว่า H_2CO_3 จะมีโอกาสเกิดขึ้นได้

ยากกว่า HCO_3^- ซึ่งแสดงว่า $[HCO_3^-] \gg [H_2CO_3]$

นั่นคือจากสมการที่ (9) จะได้

$$[Pb^{2+}] = [CO_3^{=}] + [HCO_3^-] \quad \text{.....(11)}$$

และจากสมการที่ (10) จะได้

$$2[Pb^{2+}] = 2[CO_3^{=}] + [HCO_3^-] + [OH^-] \quad \text{.....(12)}$$

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

$$0 = [OH^-] - [HCO_3^-]$$

$$[OH^-] = [HCO_3^-] \quad \text{.....(13)}$$

แทนค่า (13) ลงใน (6)

$$\frac{[HCO_3^-]^2}{[CO_3^{=}]} = \frac{K_w}{K_2}$$

$$[HCO_3^-] = \sqrt{\frac{K_w [CO_3^{=}]}{K_2}} \quad \text{.....(14)}$$

แทนค่า (14) ลงใน (11)

$$[Pb^{2+}] = [CO_3^{=}] + \sqrt{\frac{K_w [CO_3^{=}]}{K_2}} \quad \text{.....(15)}$$

จากสมการ (5)

$$[CO_3^{=}] = \frac{K_{sp}}{[Pb^{2+}]}$$

แทนค่าลงในสมการ (15)

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

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

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

แทนค่า K_w , K_2 และ K_{sp} จะได้

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

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

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

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

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

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

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}

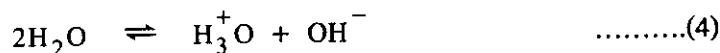
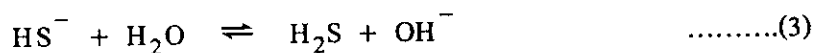
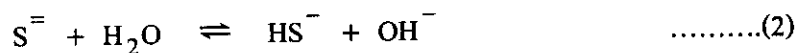
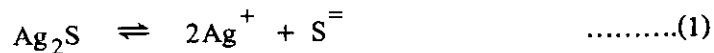
ซึ่งยังคงมากไปอีกเล็กน้อย ให้ลองพยายามอีกจนกว่าจะแทนค่าแล้ว ได้ค่าของสมการเท่ากับ 0

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

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

ตัวอย่างที่ 3.21 จงคำนวณหาการละลายของเงินซัลไฟด์ (Ag_2S) ในน้ำบริสุทธิ์

วิธีทำ ปฏิริยาที่เกิดขึ้นคือ



การละลายของตะกอน = $\frac{1}{2}[\text{Ag}^+] = [\text{S}^{2-}] + [\text{HS}^-] + [\text{H}_2\text{S}]$

สมดุลของปฏิริยามีค่าดังนี้

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

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

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

สมการมวลสมดุล

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

สมการประจุสมดุล

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

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

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

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

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

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

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

$$\begin{aligned} [\text{H}_2\text{S}] &= 1.8[\text{HS}^-] \\ &= 1.8 \times 8.3 \times 10^7 [\text{S}^{=}] \\ &= 14.9 \times 10^7 [\text{S}^{=}] \end{aligned} \dots\dots\dots(11)$$

แทน (10) และ (11) ลงใน (8)

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

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

แทนค่า (12) ลงใน (5)

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

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

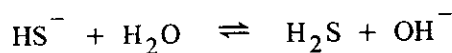
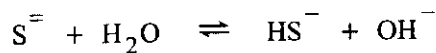
$$\text{solubility } \frac{1}{2}[Ag^+] = 1.5 \times 10^{-14} \text{ M}$$

ตัวอย่างที่ 3.22 จงคำนวณหาการละลายเป็นโมลาร์ของ CuS และ MnS ในน้ำ

กำหนดให้ $K_{sp} \text{ CuS} = 6 \times 10^{-36}$

$$K_{sp} \text{ CuS} = 3 \times 10^{-13}$$

วิธีทำ เมื่อเกลือ CuS และ MnS ละลายน้ำจะแตกตัวให้ $S^{=}$ ที่สามารถเกิดการแยกสลายด้วยน้ำได้



พิจารณา CuS จากค่าผลคูณของการละลายที่มีค่าต่ำมาก ทำให้ $S^{=}$ ที่เกิดขึ้นมีน้อยมาก ดังนั้น OH^- ที่มาจากการแยกสลายด้วยน้ำตัดทิ้งได้ OH^- ที่เกิดขึ้นจะได้จากการแตกตัวของน้ำ $= 1 \times 10^{-7} \text{ M}$

โดยวิธีการคำนวณแบบเดียวกับตัวอย่างที่ 3.19 ของผลของไฮโดรเจนไอออน หน้า 184

$$\begin{aligned} \alpha_2 &= \frac{[S^{=}] }{C_T} = \frac{K_{a_1} K_{a_2}}{[H_3^+O]^2 + [H_3^+O]K_{a_1} + K_{a_1} K_{a_2}} \\ &= \frac{6.8 \times 10^{-23}}{(1 \times 10^{-7})^2 + (1 \times 10^{-7})(5.7 \times 10^{-8}) + (6.8 \times 10^{-23})} \\ &= 4.3 \times 10^{-9} \end{aligned}$$

$$K_{\text{eff}} = \frac{K_{sp}}{\alpha_2} = \frac{6 \times 10^{-36}}{4.3 \times 10^{-9}}$$

$$= 1.4 \times 10^{-27}$$

$$K_{\text{eff}} = [\text{Cu}^{2+}]C_T$$

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

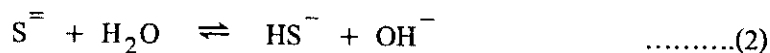
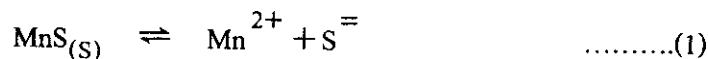
$$C_T = S$$

$$K_{\text{eff}} = S \times S = 1.4 \times 10^{-27}$$

$$S = 3.7 \times 10^{-14}$$

นั่นคือการละลายของ CuS ในน้ำบริสุทธิ์มีค่าเท่ากับ $= 3.7 \times 10^{-14}$ โมลต่อ ลบ.คม.

พิจารณา MnS โดยคำนึงถึงการเกิดการแยกสลายด้วยน้ำ



ค่าคงที่ของสมดุลสมการที่ 3 คือ

$$K = K_{\text{sp}} \frac{K_w}{K_{a_2}} = \frac{3 \times 10^{-13} \times 1 \times 10^{-14}}{1 \times 10^{-15}} = [\text{Mn}^{2+}][\text{HS}^-][\text{OH}^-]$$

$$= 3 \times 10^{-12}$$

จากสมการ (3) ถ้าการละลายของ MnS มีค่า = S จะได้

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

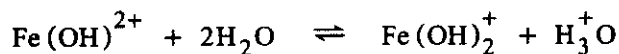
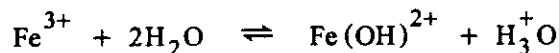
$$[\text{HS}^-] = S$$

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

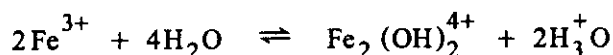
$$S^3 = 3 \times 10^{-12}$$

$$S = 1.4 \times 10^{-4} \text{ โมลต่อ ลบ.คม.}$$

การแยกสลายด้วยน้ำไม่จำเป็นต้องเกิดจากแอนไอออนเพียงอย่างเดียว แแคไอออนก็สามารถเกิดได้ เช่น



และบางครั้งโลหะบางตัวสามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนชนิดที่มีประจุบวก โดยที่มีไอออนของโลหะได้มากกว่า 1 อะตอม เช่น

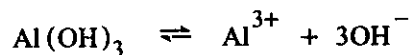


กิจกรรมที่ 3.7

ให้นักศึกษาทดลองอย่างตะกอนที่ละลายน้ำ แล้วให้ไอออนที่สามารถแยกสลายได้ด้วยน้ำมา 2 ตัวอย่าง พร้อมกับเขียนสมการที่เกิดขึ้น

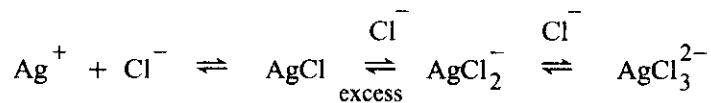
3.4 ผลของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน (Effect of complex formation)

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

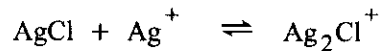


ถ้ามี F^- มาก การละลายของตะกอนก็ยิ่งเพิ่มมากขึ้น

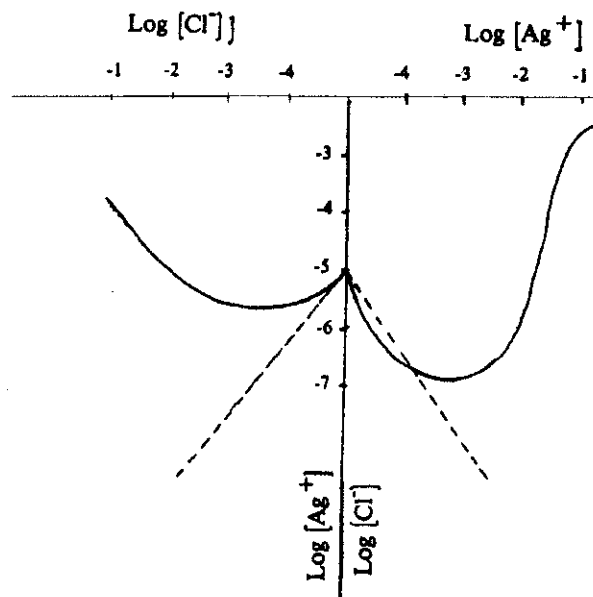
ในบางกรณีตะกอนอาจรวมตัวเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับไอออนของมันเอง (common ion) แล้วให้สารประกอบเชิงซ้อนที่ละลายน้ำได้ เช่น ตะกอน AgCl ถ้าในสารละลายมี Cl^- อยู่มากเกินไปจะเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของ AgCl_2^- และ AgCl_3^{2-} ซึ่งละลายได้



และถ้ามี Ag^+ มากเกินพอจะเกิด Ag_2Cl^+



รูปที่ 3.2 เป็นการแสดงการละลายของตะกอน AgCl ในสารละลายของ AgNO_3 และ NaCl พบว่าในสารละลาย 0.1 M AgNO_3 หรือ 1.0 M NaCl การละลายของ AgCl จะมีค่ามากกว่าการละลายในน้ำบริสุทธิ์ การที่มีคอมมอนไอออนมากเกินไปทำให้เกิดสารประกอบเชิงซ้อนที่ละลายน้ำได้จะเป็นเหตุผลที่ทำให้การวิเคราะห์โดยวิธีการตกตะกอน ควรเติมตัวตกตะกอนให้มากเกินไปเพียง 10% เท่านั้นไม่ควรเติมให้มากกว่านี้

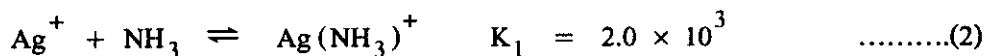


รูปที่ 3.2 แสดงการละลายของ AgCl ในสารละลายของ NaCl และ AgNO_3

การละลายของตะกอนเมื่อมีไอออนที่ทำให้เกิดสารประกอบเชิงซ้อนปนอยู่ด้วยสามารถคำนวณได้ ถ้าทราบค่าคงที่ในการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน ดังตัวอย่างต่อไปนี้

ตัวอย่างที่ 3.23 จงหาการละลายของเงินโบรไมด์ (silver bromide) ในสารละลายแอมโมเนีย

วิธีทำ



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

จาก (2) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] = K_1[\text{Ag}^+][\text{NH}_3] \quad \text{.....(5)}$

จาก (3) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = K_2[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+][\text{NH}_3] \quad \text{.....(6)}$

แทน (5) ลงใน (6) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = K_1K_2[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2 \quad \text{.....(7)}$

แทนค่า (5) และ (7) ลงใน (4)

$$S = [\text{Ag}^+] + K_1[\text{Ag}^+][\text{NH}_3] + K_1K_2[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2 = [\text{Br}^-] \quad \text{.....(8)}$$

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

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

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

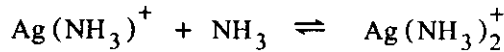
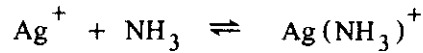
$$S = (5.2 \times 10^{-13})^{\frac{1}{2}} [1 + (2.0 \times 10^3)(0.1) + (2.0 \times 10^3)(6.9 \times 10^3)(0.1)^2]^{\frac{1}{2}}$$

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

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

นั่นคือการละลายของ AgBr ใน 0.1 F NH₃ จะมีค่า = 2.76×10^{-4} โมลต่อ ลบ.คม.

การคำนวณการละลายของ AgBr ใน 0.1 F NH₃ สามารถคำนวณได้อีกวิธีหนึ่งคือ



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

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

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

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

สมการมวลสมดุล

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

เมื่อความเข้มข้นเริ่มต้น $[\text{NH}_3] = 0.1\text{F}$ สามารถเขียนสมการมวลสมดุลได้เป็น

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

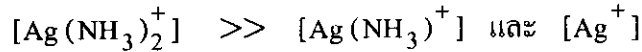
เมื่อนำ NH₃ มาละลายน้ำจะเกิด OH⁻ และ NH₄⁺ ถ้าไม่คำนึงถึงการแตกตัวของน้ำ ซึ่งจะให้ OH⁻ น้อยกว่าที่มาจาก NH₄⁺ จะได้

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

สมการประจุสมดุล

$$[\text{NH}_4^+] + [\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = [\text{Br}^-] + [\text{OH}^-] \quad \dots\dots\dots(8)$$

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



นั่นคือ จากสมการ (8) จะได้

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

จากสมการ (6) $[\text{NH}_4^+]$ น้อยมากจนละลายได้ ดังนั้นจะได้

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

นำเอาสมการ (2) \times (3)

$$K_1 K_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} = 1.38 \times 10^7 \quad \text{.....(11)}$$

แทนค่าสมการ (9) และ (10) ลงใน (11)

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

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

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

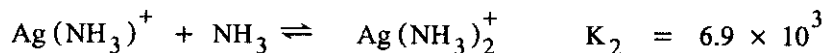
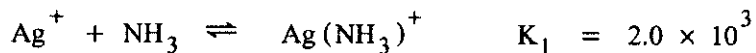
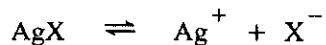
$$\frac{[\text{Br}^-]^2}{(0.1 - 2[\text{Br}^-])^2} = 7.2 \times 10^{-6}$$

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

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

การละลายของ AgBr ใน $0.1 \text{ F } \text{NH}_3 = 2.7 \times 10^{-4}$ โมลต่อ ลบ.คม.

การคำนวณเนื่องจากอิทธิพลของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของ Ag^+ กับ NH_3 สามารถคำนวณได้อีกแบบหนึ่งคือ



ให้คำนวณหาค่า α_{Ag} แบบเดียวกับการคำนวณหาค่า α_{Zn} ในบทที่ 9 หน้า 712 จะได้

$$\alpha_{\text{Ag}} = \frac{[\text{Ag}^+]}{C_M} = \frac{1}{1 + K_1[\text{NH}_3] + K_1K_2[\text{NH}_3]^2} \quad \dots\dots\dots(3.13)$$

$$K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+][\text{X}^-] \quad \dots\dots\dots(3.14)$$

แทนค่าสมการ 3.13 ลงใน 3.14

$$K_{\text{sp}} = \alpha_{\text{Ag}} C_M [\text{X}^-] \quad \dots\dots\dots(3.15)$$

$$K_{\text{eff}} = \frac{K_{\text{sp}}}{\alpha_{\text{Ag}}} = C_M [\text{X}^-] \quad \dots\dots\dots(3.16)$$

ตัวอย่างที่ 3.24 จงคำนวณหาการละลายเป็นโมลาร์ของ AgCl ในสารละลาย 0.010 M

NH_3 ($K_{\text{sp}} \text{AgCl} = 1.0 \times 10^{-10}$)

วิธีทำ จากสมการที่ 3.13

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

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

$$C_M = [\text{Cl}^-] = S$$

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

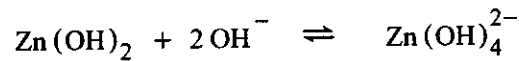
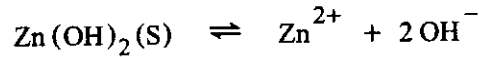
$$(S) (S) = 1.4 \times 10^{-7}$$

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

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

ตัวอย่างที่ 3.25 จงคำนวณหาความเข้มข้นของ OH^- ในสารละลายที่ทำให้การละลายของ Zn(OH)_2 มีค่าน้อยที่สุด

วิธีทำ ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นในสารละลายคือ



ให้ X คือ การละลายเป็นฟอร์มแมลของ Zn(OH)_2

$$X = [\text{Zn}^{2+}] + [\text{Zn(OH)}_4^{2-}] \quad \text{.....(1)}$$

ค่าสมมูลของปฏิกริยามีดังนี้

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

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

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

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

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

จากสมการ (3)

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

แทนค่าสมการ (4) และ (5) ลงในสมการ (1)

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

จากสมการ (6) จะเห็นได้ว่าการละลายของ $Zn(OH)_2$ (ค่า X) ขึ้นอยู่กับ $[OH^-]$ เพียงอย่างเดียว การหาค่าของ $[OH^-]$ ที่ทำให้ X มีค่าน้อยที่สุด หาได้โดยการดิฟเฟอเรนเชียล ค่า X เทียบกับ $[OH^-]$ แล้วทำให้สมการมีค่า = 0

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

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

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

$$[OH^-] = \left[\frac{K_{sp}}{K_f} \right]^{\frac{1}{4}}$$

$$= \left[\frac{1.2 \times 10^{-17}}{0.13} \right]^{\frac{1}{4}}$$

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

ความเข้มข้นของ $[OH^-]$ เมื่อมีค่าเท่ากับ $= 9.8 \times 10^{-5}$ โมลต่อ ลบ.คม. จะทำให้การละลายของ $[Zn(OH)_2]$ มีค่าน้อยที่สุด

จากสมการ (6)

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

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

กิจกรรมที่ 3.8

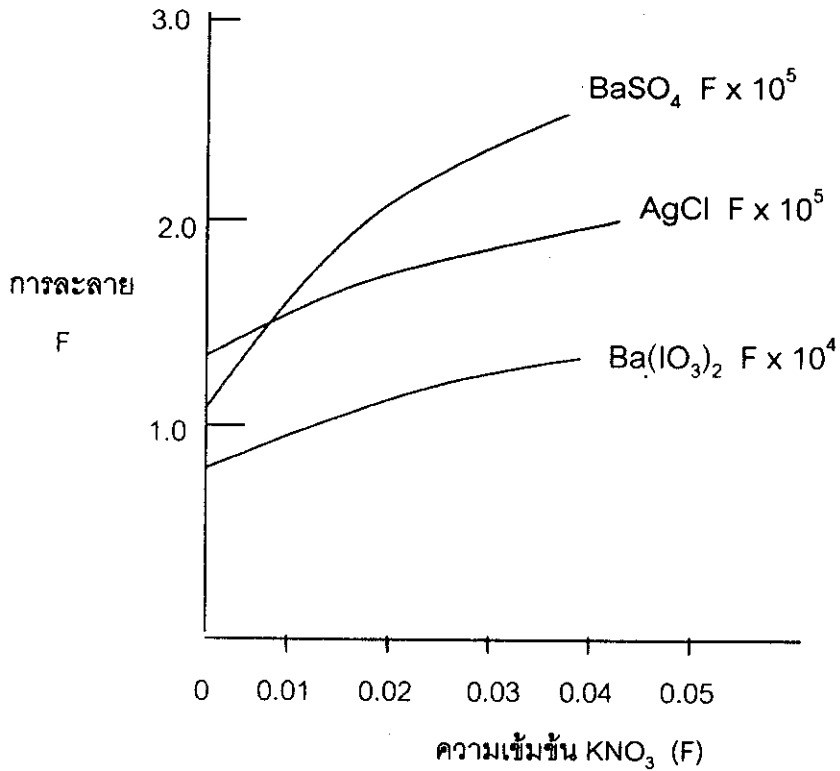
ถ้าต้องการให้ตะกอน $AgCl$ หนัก 0.100 มิลลิกรัม ละลายได้ ต้องทำอย่างไร

3.5 ผลของไอออนอื่น (Diverse – ion effect)

โดยการทดสอบพบว่า มีตะกอนหลายชนิดสามารถละลายได้ดีขึ้น ถ้าในสารละลายมีไอออนอื่นที่ไม่ใช่คอมมอนไอออนอยู่ด้วย อิทธิพลนี้มีชื่อเรียกได้หลายชื่อ คือ ผลของไอออนอื่น, ผลของเกลือที่เป็นกลาง, ผลของ ionic strength หรือผลของแอกติวิตี ตารางที่ 3.2 และรูปที่ 3.3 แสดงการละลายที่เพิ่มขึ้นของเงินคลอไรด์ และแบเรียมซัลเฟตในสารละลายโพแทสเซียมไนเตรต พบว่าในสารละลาย 0.010 M KNO_3 จะทำให้การละลายของ AgCl เพิ่มขึ้น 12% และ BaSO_4 เพิ่มขึ้น 70% เมื่อเทียบกับการละลายในน้ำบริสุทธิ์

ตารางที่ 3.2 การละลายของ AgCl และ BaSO_4 ในสารละลาย KNO_3

ความเข้มข้น KNO_3 (M)	ความเข้มข้น $\text{AgCl} \times 10^5$ M	ความเข้มข้น $\text{BaSO}_4 \times 10^5$ 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 3.3 ผลของความเข้มข้นของอิเล็คโทรไลต์ ที่มีต่อการละลายของเกลือบางชนิด

ตามได้กล่าวมาแล้วในบทที่ 1 เกี่ยวกับแอกติวิตีของไอออนในสารละลาย ในสารละลายที่มีความเข้มข้นของอิเล็คโทรไลต์มาก ๆ จะมีผลทำให้แอกติวิตีของไอออนลดลง การคำนวณค่าผลคูณของการละลายที่ถูกต้อง ควรคำนวณจากค่าแอกติวิตีของไอออนในสารละลาย เช่น ผลคูณของการละลาย AgCl คือ

$$K_{sp}^{\circ} = a_{Ag^+} \times a_{Cl^-} \quad \dots\dots\dots(3.17)$$

เมื่อ K_{sp}° คือค่าผลคูณของการละลายที่คำนวณจากค่าแอกติวิตี

$$K_{sp}^{\circ} = f_{Ag^+} [Ag^+] \times f_{Cl^-} [Cl^-] \quad \dots\dots\dots(3.18)$$

$$\frac{K_{sp}^{\circ}}{f_{Ag^+} \cdot f_{Cl^-}} = [Ag^+] [Cl^-] = K_{sp} \quad \dots\dots\dots(3.19)$$

จากสมการแสดงให้เห็นว่าถ้าค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีของแต่ละไอออนมีค่าน้อย ค่า K_{sp} จะมีค่ามาก การที่ค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีจะมีค่าน้อยได้นั้นในสารละลายจะต้องมีอิเล็กโทรไลต์อยู่มาก นั่นคือถ้ามีอิเล็กโทรไลต์หรือไอออนอื่น (diverse ion) ในสารละลายมาก จะทำให้ค่าการละลายของตะกอนเพิ่มขึ้นนั่นเอง การละลายของ $BaSO_4$ เพิ่มขึ้นมากกว่า $AgCl$ ในสารละลายที่มีอิเล็กโทรไลต์แบบเดียวกัน ทั้งนี้เนื่องจากค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีของไอออนวาเลนซ์ไอออน (bivalent ions) จะลดลงอย่างรวดเร็วกว่าไอออนวาเลนซ์ไอออน (univalent ions) เมื่อมีการเพิ่มความเข้มข้นของอิเล็กโทรไลต์ ในกรณีที่สารละลายเจือจางมาก ๆ ค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีมีค่าเข้าใกล้ 1 ดังนั้น K_{sp}° จะมีค่าเท่ากับ K_{sp}

การคำนวณต่อไปนี้เป็นการแสดงถึงอิทธิพลของแอกติวิตีที่มีต่อการละลาย

ตัวอย่างที่ 3.26 จงคำนวณหาค่า K_{sp} ของ $BaSO_4$ ในสารละลาย 0.01 M KNO_3 เปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากการทดลองที่แสดงในตารางที่ 3.2 โดยการใช้สมการที่ 1.5

ในการคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตี

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

ในเมื่อ μ คือค่าความแรงของไอออน

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

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

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

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

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

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

จากตารางที่ 3.2 เมื่อ $KNO_3 = 0.000 M$ การละลายของ $BaSO_4$ มีค่าเท่ากับ 1.00×10^{-5}

$$\begin{aligned} \therefore K_{sp}^{\circ} &= 1.00 \times 10^{-5} \times 1.00 \times 10^{-5} \\ &= 1.00 \times 10^{-10} \end{aligned}$$

แทนค่า K_{sp}° 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 3.2

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

กิจกรรมที่ 3.9

ผลของไคเวอร์สไอออนมีต่อการละลายของตะกอนอย่างไร จงอธิบาย

4. การแยกไอออนโดยการควบคุมความเข้มข้นของตัวตกตะกอน

(Separation of ions by control of the concentration of the precipitating reagent)

จากการศึกษาการละลายของตะกอนข้างต้น จะเห็นได้ว่าไอออนแต่ละชนิดจะเกิดการตกตะกอนได้ต่อเมื่อผลคูณของความเข้มข้นของไอออนที่จะเกิดเป็นตะกอนคูณกันแล้ว มีค่ามากกว่าค่า K_{sp} ของมัน ถ้ามีไอออน 2 ตัวผสมกันอยู่ เช่น Cl^- กับ I^- และไอออนทั้งสองชนิดนี้สามารถตกตะกอนได้กับเงินไอออน (Ag^+) เราสามารถคำนวณหาความเข้มข้นของ Ag^+ ที่เหมาะสมในการที่จะเติมลงไปในการละลาย แล้วทำให้ไอออนตัวใดตัวหนึ่งตกตะกอนเพียงตัว

เดียวได้ หรือสามารถคำนวณได้ว่าการตกตะกอนนั้น ตะกอนที่ได้จะมีความบริสุทธิ์ หรือว่ามี ไอออนตัวอื่นตกตะกอนร่วมด้วย ส่วนการตกตะกอนโลหะกับซัลไฟด์พบว่าซัลไฟด์ไอออนจะมีความเข้มข้นเท่าไรนั้นขึ้นอยู่กับ pH ดังนั้นการแยกโลหะที่สามารถตกตะกอนกับซัลไฟด์สามารถทำได้โดยการควบคุม pH ตัวอย่างเช่น ตะกอนซัลไฟด์ของโลหะกลุ่มที่ 2 เป็นตะกอนที่ละลายได้น้อยที่สุด โดย ตกตะกอนกับ H_2S ใน 0.10 M HCl ถ้าเพิ่ม pH ให้สูงขึ้น โลหะกลุ่มที่ 3 จะตกตะกอนได้ เราสามารถแสดงวิธีการคำนวณให้เห็นว่าความเข้มข้นของซัลไฟด์ไอออนจะมีค่าเท่ากับเท่าไร สำหรับใช้ในการตกตะกอนนั้นขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของไฮโดรเนียมไอออน $[H_3^+O]$ ดังนี้

ในการคำนวณหาค่า α_2 ของกรด H_2S ได้ผลคือ

$$\alpha_2 = \frac{K_{a_1} K_{a_2}}{[H_3^+O]^2 + [H_3^+O]K_{a_1} + K_{a_1} K_{a_2}} \dots\dots\dots(3.20)$$

(ด้วยวิธีการเดียวกับสมการที่ 9 ตัวอย่างที่ 3.19)

เพราะว่าค่า $K_{a_1} = 5.7 \times 10^{-8}$ และ $K_{a_2} = 1.2 \times 10^{-15}$ ซึ่งมีค่าน้อยมาก ดังนั้นเทอม $[H_3^+O]K_{a_1}$ และ $K_{a_1} K_{a_2}$ สามารถตัดทิ้งได้

นั่นคือ
$$\alpha_2 \cong \frac{K_{a_1} K_{a_2}}{[H_3^+O]^2} \dots\dots\dots(3.21)$$

ให้ความเข้มข้นรวมของ S ทุกสปีชีส์มีค่าเท่ากับ C_T

นั่นคือ
$$C_T = [H_2S] + [HS^-] + [S^{=}] \dots\dots\dots(3.22)$$

เพราะว่า $[HS^-]$ และ $[S^{=}]$ เกิดขึ้นได้น้อยมาก

$$\therefore C_T \cong [H_2S] \dots\dots\dots(3.23)$$

จาก
$$\alpha_2 = \frac{[S^{=}]}{C_T} \dots\dots\dots(3.24)$$

$$\therefore [S^{=}] = \alpha_2 C_T \dots\dots\dots(3.25)$$

แทนค่า (3.21) และ (3.23) ใน (3.25)

$$\therefore [S^{=}] = \frac{K_{a1} K_{a2}}{[H_3^+O]^2} \times [H_2S] \dots\dots\dots(3.26)$$

การตกตะกอนโลหะซัลไฟด์ต้องใช้ซัลไฟด์ไอออนที่อิ่มตัวซึ่งมีความเข้มข้นของ H_2S เท่ากับ 0.10 M

$$\therefore [S^{=}] = \frac{(5.7 \times 10^{-8}) (1.2 \times 10^{-15}) \times 0.1}{[H_3^+O]^2}$$

$$[S^{=}] = \frac{6.8 \times 10^{-24}}{[H_3^+O]^2} \dots\dots\dots(3.27)$$

จะเห็นได้ว่าการตกตะกอนด้วยซัลไฟด์ไอออนความเข้มข้นของซัลไฟด์ไอออนจะมีค่าเท่าไรนั้น ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของ H_3^+O หรือ pH เพียงอย่างเดียว

ตัวอย่างที่ 3.27 สารละลายผสมของ 0.10 M Cu^{2+} , 0.10 M Mn^{2+} และ 0.20 M H_3^+O จำนวน 100 ลบ.ซม. อิ่มตัวด้วยกรด H_2S

- จงคำนวณหาว่าโลหะซัลไฟด์ตัวใดสามารถตกตะกอนได้
- ต้องใช้ความเข้มข้นของ H_3^+O เท่าไรจึงจะทำให้ MnS สามารถตกตะกอนได้

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

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

ความเข้มข้นของซัลไฟด์ไอออน คือ

$$[S^{=}] = \frac{6.8 \times 10^{-24}}{[H_3^+O]^2} = \frac{6.8 \times 10^{-24}}{(0.20)^2} = 1.7 \times 10^{-22}$$

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

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

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

ICP MnS = 1.7×10^{-23} ค่าย ซึ่งน้อยกว่า K_{sp} MnS แสดงว่า MnS ไม่สามารถตกตะกอนได้

b) การที่จะให้ MnS สามารถตกตะกอนได้นั้น ต้องทำให้ผลคูณระหว่าง $[Mn^{2+}]$ กับ $[S^{=}]$ มีค่าเท่ากับค่า K_{sp}

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

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

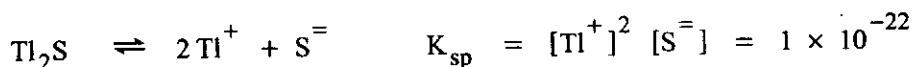
จากสมการ (3.27)
$$[S^{=}] = \frac{6.8 \times 10^{-24}}{[H_3O^+]^2}$$

$$[H_3O^+]^2 = \frac{6.8 \times 10^{-24}}{1 \times 10^{-15}}$$

$$[H_3O^+] = 8.2 \times 10^{-5}, \text{ pH} = 4.1$$

ต้องใช้ pH = 4.1 จึงจะทำให้ MnS ตกตะกอนได้ แสดงว่าการควบคุม pH ทำให้สามารถแยก CuS ออกจาก MnS ได้

ตัวอย่างที่ 3.28 จงหาสภาวะที่สามารถแยก Pb^{2+} และ Tl^+ ออกจากกันได้อย่างสมบูรณ์ทางการวิเคราะห์หาปริมาณ โดยการตกตะกอนกับ H_2S ในสารละลายที่มี Pb^{2+} และ Tl^+ เข้มข้นอย่างละ 0.1 F



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

เมื่อต้องการตกตะกอนแยก Pb^{2+} จาก Ti^+ ให้สมบูรณ์นั้น ความเข้มข้นของ Pb^{2+} ที่ควรมีอยู่หลังจากที่ตะกอนตกหมด คือ 10^{-6} M ดังนั้นสามารถคำนวณหาความเข้มข้นของ $[\text{S}^{=}]$ ที่มีอยู่เมื่อ Pb^{2+} ตกตะกอนโดยสมบูรณ์ได้

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

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

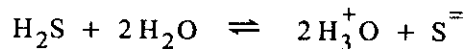
จากโจทย์กำหนดมาให้ Ti^+ มีความเข้มข้น = 0.1 F นั้น ทำให้สามารถคำนวณได้ว่าต้องใช้ $[\text{S}^{=}]$ เข้มข้นเท่าไรจึงจะทำให้ Ti^+ เริ่ม ตกตะกอนได้

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

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

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

เนื่องจากปริมาณของ $[\text{S}^{=}]$ จะมีค่าเท่าไรนั้น ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของไฮโดรเนียมไอออน $[\text{H}_3^+\text{O}]$ เพราะ H_2S เป็นกรดอ่อน



$$K_{a_1} \times K_{a_2} = \frac{[\text{H}_3^+\text{O}]^2 [\text{S}^{=}] }{[\text{H}_2\text{S}]} = 6.8 \times 10^{-23}$$

หรือจะคำนวณแบบการหาค่า α_2 ข้างต้น ก็จะได้ผลเท่ากัน (หน้า 221)

โดยปกติการตกตะกอนด้วย $[\text{S}^{=}]$ จะใช้ตกตะกอนด้วย H_2S ที่อิ่มตัว ซึ่งสารละลายที่ประกอบด้วย H_2S ที่อิ่มตัวในน้ำจะมีความเข้มข้นของ $\text{H}_2\text{S} = 0.1 \text{ M}$

$$[\text{H}_3^+\text{O}]^2 [\text{S}^{=}] = 6.8 \times 10^{-23} \times (0.1)$$

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

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

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

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = \frac{6.8 \times 10^{-24}}{7 \times 10^{-22}}$$

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

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0.098 = 0.1 \text{ M}$$

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

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = \frac{6.8 \times 10^{-24}}{1 \times 10^{-20}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0.026 \approx 0.03 \text{ M}$$

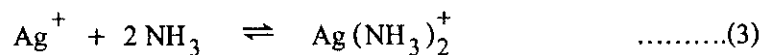
นั่นคือเงื่อนไข (condition) ที่ใช้ตกตะกอนสารผสมของ Pb^{2+} กับ Tl^+ โดยให้ Pb^{2+} ตกตะกอนแยกออกมาก่อนโดยสมบูรณ์ ก็คือต้องตกตะกอนกับสารละลาย H_2S ในช่วง 0.03 – 0.1 M

ตัวอย่างที่ 3.29 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 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ เป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่มีค่าคงที่ (K_f) เท่ากับ 1.5×10^7 จงแสดงให้เห็นว่า AgI สามารถตกตะกอนได้ ในขณะที่ AgCl ไม่สามารถตกตะกอน

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

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





สมการของปฏิกิริยาคือ

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

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

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

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

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

$$\begin{aligned} [\text{NH}_3] \text{ ที่เหลือ} &= [\text{NH}_3] \text{ เริ่มต้น} - 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] \\ &= 100 - 2(3.0) \quad \text{มิลลิโมล} \\ &= 94 \\ &= \frac{94}{100} = 0.94 \text{ M} \quad \text{.....(8)} \end{aligned}$$

แทนค่า (7) และ (8) ลงใน (6)

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

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

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

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

แสดงว่า AgI สามารถเกิดตะกอนได้

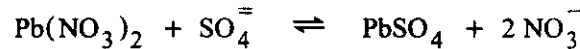
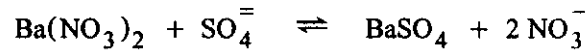
$$\begin{aligned} \text{ICP ของ AgCl} &= (2.3 \times 10^{-9}) (2.5 \times 10^{-2}) \\ &= 5.8 \times 10^{-11} \end{aligned}$$

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

แสดงว่า AgCl ไม่สามารถเกิดตะกอนได้

ตัวอย่างที่ 3.30 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 สมมติว่า SO_4^{2-} ไม่เกิดเป็น HSO_4^- ในการตกตะกอน จงคำนวณหาส่วนประกอบของไอออนต่างๆ และตะกอนในสารละลาย

* วิธีทำ K_{sp} ของ $\text{BaSO}_4 = 1.00 \times 10^{-10}$, K_{sp} ของ $\text{PbSO}_4 = 1.70 \times 10^{-8}$



เมื่อเกิดตะกอนของ BaSO_4 และ PbSO_4 ขึ้น ตะกอนจะมีการแตกตัวและมีสมดุลเกิดขึ้นคือ



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



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

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

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

จำนวน (mmole Ba²⁺ + mmole Pb²⁺) ที่ถูกใช้ไปจะเท่ากับจำนวน SO₄⁼ ที่เติมลงไป

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

จากการแก้สมการ (1), (2) และ (4) จะได้

$$[\text{Pb}^{2+}] = 0.00490 \text{ M}$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = 2.88 \times 10^{-5} \text{ M}$$

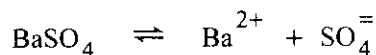
$$[\text{SO}_4^{=}] = 3.47 \times 10^{-6} \text{ M}$$

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

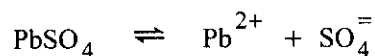
จากการคำนวณสรุปได้ว่าทุก ๆ 1 โมลของ BaSO₄ ที่ตกตะกอนมี PbSO₄ ตกตะกอนร่วมด้วย 0.015 โมล

ตัวอย่างที่ 3.31 จากตัวอย่างที่ 3.30 แสดงให้เห็นว่าไม่สามารถตกตะกอน BaSO₄ ได้บริสุทธิ์ ผู้ทดลองได้พยายามทดลองใหม่ โดยการเติม 0.0100 M H₂SO₄ เพียง 98.0 ลบ.ซม. จึงแสดงให้เห็นว่าตะกอน BaSO₄ ที่ตกได้นั้นบริสุทธิ์

วิธีทำ



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



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

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

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

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

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

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

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

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

พิจารณา ICP ของ $PbSO_4$ จะเห็นได้ว่ามีค่าน้อยกว่า K_{sp} ของ $PbSO_4$ (ดูจากสมการ (2)) แสดงว่า $PbSO_4$ ไม่ตกตะกอน แสดงว่าตะกอน $BaSO_4$ ที่ได้บริสุทธิ์

การตกตะกอนโลหะไฮดรอกไซด์สามารถตกตะกอนแยกออกจากกันได้โดยการควบคุม pH ดังตัวอย่าง

ตัวอย่างที่ 3.32 จงคำนวณหา pH ที่สามารถตกตะกอน 0.1 M Fe^{3+} และ 0.1 M Mg^{2+} แยกออกจากกันในสารละลายผสม

วิธีทำ การตกตะกอน $\text{Fe}(\text{OH})_3$

$$\begin{aligned} (K_{sp} &= 1 \times 10^{-36}) \\ [\text{Fe}^{3+}] [\text{OH}^-]^3 &= 1 \times 10^{-36} \\ (0.1) [\text{OH}^-]^3 &= 1 \times 10^{-36} \\ [\text{OH}^-]^3 &= 1 \times 10^{-35} \\ 3 \text{pOH} &= 35 \\ \text{pOH} &= 11.7 \\ \text{pH} &= 2.3 \end{aligned}$$

การตกตะกอน $\text{Mg}(\text{OH})_2$

$$\begin{aligned} (K_{sp} &= 1 \times 10^{-11}) \\ [\text{Mg}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 &= 1 \times 10^{-11} \\ (0.1) [\text{OH}^-]^2 &= 1 \times 10^{-11} \\ [\text{OH}^-]^2 &= 1 \times 10^{-10} \\ 2 \text{pOH} &= 10.0 \\ \text{pOH} &= 5.0 \\ \text{pH} &= 9.0 \end{aligned}$$

แสดงว่าถ้าจะตกตะกอน Fe^{3+} และ Mg^{2+} แยกออกจากกันสามารถทำได้โดยการควบคุม pH ในช่วง pH ต่ำกว่า 7 Fe^{3+} สามารถตกตะกอนได้โดยที่ Mg^{2+} ไม่ตกตะกอน เมื่อต้องการให้ Mg^{2+} ตกตะกอนให้ใช้ pH สูงถึง 9

กิจกรรมที่ 3.10

การแยก Cl^- ออกจาก I^- สามารถทำได้อย่างไร อธิบายพร้อมแสดงวิธีการคำนวณ เมื่อต้องการแยก $1.5 \times 10^{-2} \text{ M Cl}^-$ ออกจาก $1.0 \times 10^{-2} \text{ M I}^-$

แบบทดสอบหลังเรียน บทที่ 3

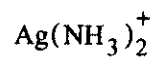
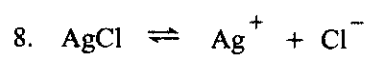
ให้นักศึกษาตอบคำถามต่อไปนี้โดยละเอียด

1. ค่าผลคูณของการละลาย (K_{sp}) และค่าการละลาย (S) คืออะไร
2. ถ้าเพิ่มอุณหภูมิในการละลายของตะกอน จะทำให้การละลายของตะกอนมากขึ้นหรือน้อยลง
3. ตะกอน AgCl มีค่า K_{sp} เท่ากับ 1.8×10^{-10} จะมีการละลายเท่ากับเท่าไร
4. เมื่อผลคูณของความเข้มข้น ไอออนของตะกอนในสารละลายมีค่ามากกว่าค่า K_{sp} ของตะกอน แสดงว่ามีอะไรเกิดขึ้น
5. ท่านเข้าใจผลของคอมมอนไอออน (common ion effect) อย่างไร
6. ตะกอน CaC_2O_4 สามารถละลายได้ดี เมื่อ pH ของสารละลายมีฤทธิ์เป็นกรดหรือเบส เพราะเหตุใด
7. ไอออนของตะกอนที่สามารถเกิดการแยกสลายด้วยน้ำได้ จะมีผลทำให้การละลายของตะกอนมากขึ้นหรือน้อยลง ให้เขียนสมการประกอบคำอธิบาย
8. ยกตัวอย่างการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของไอออนของตะกอน
9. การเพิ่มความแรงของไอออนในสารละลายของตะกอน มีผลทำให้การละลายของตะกอนมากขึ้นหรือน้อยลง เพราะเหตุใด
10. การควบคุมความเข้มข้นของตัวตกตะกอนทำให้เกิดการตกตะกอน แยกไอออน 2 ชนิดที่ผสมกันได้อย่างไร จงยกตัวอย่างตัวตกตะกอนที่สามารถควบคุมได้ด้วย pH

เฉลยแบบทดสอบ

1. คำตอบอยู่ในหน้า 176 และหน้า 177
2. มากขึ้น
3. 1.33×10^{-5}
4. จะมีการตกตะกอนเกิดขึ้น
5. คำตอบอยู่ในหน้า 187
6. pH เป็นกรด

7. มากขึ้น



9. มากขึ้น

10. คำตอบอยู่ในหน้า 220

แบบฝึกหัด

- 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 1.0 M HNO_3 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 ได้น้อยกว่า 0.01 M K_2CrO_4
- ค่าผลคูณของการละลายของสารประกอบไอโอดีน 4 ชนิด มีค่าดังนี้คือ

1) TlI $K_{sp} = 6.5 \times 10^{-8}$

2) AgI $K_{sp} = 8.3 \times 10^{-17}$

3) PbI_2 $K_{sp} = 7.1 \times 10^{-9}$

4) BiI_3 $K_{sp} = 8.1 \times 10^{-19}$

จงเรียงสารประกอบทั้ง 4 ชนิดตามลำดับของการละลายจากมากไปน้อย เมื่อ

- ละลายในน้ำ
- ละลายใน 0.10 F NaI
- ละลายใน 0.10 F ของสารละลายที่มีแคตไอออนของสารประกอบแต่ละชนิดละลายอยู่

ตอบ a) $\text{PbI}_2 > \text{TlI} > \text{BiI}_3 > \text{AgI}$

3. จงคำนวณหาการละลายของสารประกอบต่อไปนี้

สารประกอบ	ตอบในเทอมของ	pK _{sp}
a) Cu(OH) ₂	mg/dm ³	19.07
b) Ca(OH) ₂	mg/100dm ³	15.60
c) Ca ₃ (PO ₄) ₂	g/dm ³	28.70
d) AgCl	mg/cm ³	9.81
e) Cr(OH) ₃	M	30.22

ตอบ b) 0.037

4. จากค่าผลคูณของการละลายในภาคผนวก จงคำนวณหาการละลายของสารประกอบต่อไปนี้ในเทอมของ จำนวน โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร

a) CdS b) BaF₂ c) BiI₃ d) Cu(IO₃)₂ e) SrSO₄ f) Ca(IO₃)₂

5. 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. จงคำนวณหาปริมาณของน้ำที่ต้องใช้ในการละลายสารประกอบต่อไปนี้

a) 10.0 มิลลิกรัม ของ PbF₂

b) 0.50 มิลลิกรัม ของ BaSO₄

c) 20 มิลลิกรัม ของ Ca(IO₃)₂

- d) 1.0 มิลลิกรัม ของ MnS
 e) 1.0 ไมโครกรัมของ Fe(OH)₃
 f) HgS 1 โมเลกุล

$$(1 \text{ mole} = 6.0 \times 10^{23} \text{ โมเลกุล})$$

7. จงแสดงว่าสารผสมต่อไปนี้สามารถตกตะกอนได้หรือไม่

- a) 0.010 M CaCl₂ ผสมกับ 0.010 M NaOH โดยมีปริมาตรเท่ากัน
 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⁺ เดิมลงใน 1 ลบ.คม. ของ 0.050 M CrO₄⁼
 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.คม.

8. จงคำนวณหาความเข้มข้นของ Ag⁺ และ CrO₄⁼ ในสารละลายที่มี Ag₂CrO₄ อิ่มตัว

$$\text{ตอบ } [Ag^+] = 1.3 \times 10^{-4} \text{ M}$$

9. จงคำนวณหาความเข้มข้นของ Ba²⁺ ในสารละลายเมื่อนำ 15.0 มิลลิกรัม ของ 0.200 M K₂CrO₄ ผสมกับ 25.0 ลบ.ซม. ของ 0.100 M BaCl₂

$$\text{ตอบ } 1.9 \times 10^{-8} \text{ M}$$

10. ความเข้มข้นของ PO₄³⁻ ควรมีค่าเท่ากับเท่าไร ที่จะทำให้สารละลาย 0.10 M AgNO₃ เริ่มตกตะกอนเป็น Ag₃PO₄ พอดี

$$\text{ตอบ } 1.3 \times 10^{-17} \text{ M}$$

11. จงคำนวณหาน้ำหนักของ Ag₃AsO₄ ที่สามารถละลายได้ในน้ำ 250 ลบ.ซม.

12. ถ้าค่าผลคูณของการละลาย (K_{sp}) ของ AgCl มีค่าเท่ากับ 1.78×10^{-10} และของ AgCrO₄ มีค่าเท่ากับ 2.45×10^{-12} จงแสดงให้เห็นว่าสารประกอบตัวใดจะมีการละลายมากกว่าในน้ำ

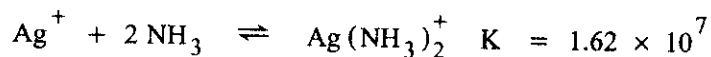
13. สารละลายชนิดใดที่มีความเข้มข้นของ Ag^+ มากกว่า
- สารละลายที่อิ่มตัวของ AgIO_3 หรือ Ag_2CrO_4
 - สารละลายที่อิ่มตัวของ AgIO_3 หรือ AgI
 - สารละลายที่อิ่มตัวของ AgBrO_3 หรือ AgCl
14. จงคำนวณหาความเข้มข้นของ Ca^{2+} ที่สามารถมีอยู่ในสารละลายที่มี F^- จำนวน 3.00 โมลใน 1 ลบ.คม.
15. จงคำนวณหาจำนวนมิลลิกรัมของ Mn^{2+} ที่ไม่ตกตะกอนในสารละลายที่มี 0.100 M MnSO_4 จำนวน 100 ลบ.ซม. และเติม Na_2S ที่มากเพียงพอที่ทำให้เมื่อตกตะกอนแล้วมีความเข้มข้นของ S^{2-} เท่ากับ 0.001 M สมมติว่าไม่มีการเปลี่ยนแปลงปริมาตรเมื่อเติม Na_2S
- ตอบ $1.65 \times 10^{-6} \text{ mg}/100 \text{ cm}^3$
16. จากโจทย์ลักษณะเดียวกับข้อ 15 จงคำนวณหาจำนวนมิลลิกรัมของไอออนต่างๆ ที่ไม่ตกตะกอนดังนี้

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

17. ต้องใช้ความเข้มข้นของไฮดรอกไซด์เท่าไร จึงจะทำให้สารละลาย 0.01 F MgSO_4 สามารถตกตะกอนเป็น $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ได้
18. จงคำนวณหาความเข้มข้นเป็นโมลาร์ของสารประกอบต่อไปนี้ โดยไม่ต้องคำนึงถึงอิทธิพลของการแยกสลายด้วยน้ำ
- BaSO_4 ใน 0.01 F K_2SO_4 ตอบ 1×10^{-8}
 - MgF_2 ใน 0.02 F NaF ตอบ 2×10^{-7}

- c) $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ใน 0.001 F AgNO_3 ตอบ 5×10^{-6}
19. จงคำนวณหาความเข้มข้นเป็นโมลาร์ของเงินออกซาเลตในสารละลาย 0.020 M $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ซึ่งมีความเข้มข้นของไฮโดรเจนไอออนเท่ากับ 0.10 โมลาร์ ตอบ 1.5×10^{-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. ถ้าเติม H_2S ลงในสารละลายที่เป็นกรดของ 0.100 M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ และ 0.100 M $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ จงหาว่าตะกอนซัลไฟด์ตัวใดจะตกตะกอนก่อน และคำนวณหาว่าจะมีไอออนของตัวที่ตกตะกอนก่อนเหลืออยู่ที่มีลิกรัม เมื่อไอออนตัวที่สองเริ่มตกตะกอน
22. จงคำนวณหาการละลายของ BaSO_4 ในสารละลายต่อไปนี้
- a) สารละลายที่เป็นกลาง ตอบ 1.1×10^{-5} F
- b) 0.100 F HCl ตอบ 3.5×10^{-5} F
- $(\text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{SO}_4^{2-}; K = 1.2 \times 10^{-2})$
23. จงคำนวณหาการละลายของเงินออกซาเลต ($\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$) ในสารละลายที่มีความเข้มข้นของ H_3O^+ ดังนี้
- a) 1.0×10^{-6} M ตอบ 2.1×10^{-4} M
- b) 1.0×10^{-4} M ตอบ 2.9×10^{-4} M
- c) 1.0×10^{-2} M ตอบ 1.2×10^{-3} M
24. จงคำนวณหาการละลายของ BaCO_3 ในน้ำ
- a) ไม่คำนึงถึงความเป็นเบสของ CO_3^{2-} ตอบ 7.1×10^{-5} F
- b) คำนึงถึงความเป็นเบสของ CO_3^{2-} ตอบ 1.3×10^{-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. จงคำนวณหาการละลายเป็นโมลาร์ของสารประกอบต่อไปนี้

a) CaF_2 ใน HCl ที่ pH = 1.70

ตอบ 4.4×10^{-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



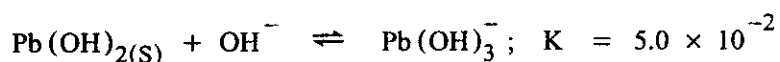
จากค่าสมดุลของปฏิกิริยาทั้งสอง ให้คำนวณหาการละลายของ AgCl ในสารละลายที่มีความเข้มข้นของคลอไรด์ไอออน ดังนี้

a) 2.0 F

ตอบ $1.2 \times 10^{-4} \text{ F}$

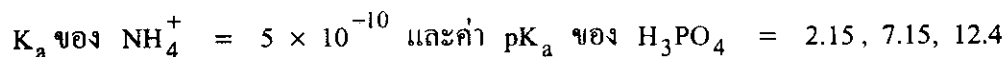
- b) 0.50 F ตอบ 1.5×10^{-5} F
- c) 5.0×10^{-2} F ตอบ 1.1×10^{-6} F
- d) 5.0×10^{-4} F ตอบ 3.7×10^{-7} F

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



ตอบ 2.48×10^{-7}

31. ผลคูณของการละลายของ MgNH_4PO_4 มีค่าเท่ากับ 2.5×10^{-12} จงคำนวณหาการละลายของ MgNH_4PO_4 ในสารละลายที่มี pH เท่ากับ 8, 9 และ 10 และมีความเข้มข้นรวมของ $\text{NH}_4^+ + \text{NH}_3 = 0.2$ M และความเข้มข้นรวมของทุกสปีชีส์ของฟอสเฟตเท่ากับ 0.01 M ค่าคงที่ของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของ $\text{Mg}(\text{OH})^+ = 300$



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 ออกมาก่อน โดยให้มีความเข้มข้นเหลือเพียง 10^{-6} M โดยที่ MS ไม่ตกตะกอนเลย เมื่อ M^+ มีความเข้มข้นเท่ากับ 0.10 M จงหาว่าอัตราส่วนที่น้อยที่สุดของค่า K_{sp} ของ MS ต่อ N_2S ควรมีค่าเท่ากับเท่าไร จึงจะแยกออกจากกันได้ตามที่กล่าวมา

33. จงคำนวณหาค่าการละลายเป็นโมลาร์ของสารประกอบต่อไปนี้ในน้ำ โดยที่แอนไอออนของสารประกอบนั้นสามารถเกิดการแยกสลายด้วยน้ำได้

a) แคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3)

ตอบ 1×10^{-4}

- b) แบเรียมคาร์บอเนต (BaCO_3) ตอบ 1.8×10^{-6}
- c) เงินโครเมต (Ag_2CrO_4) ตอบ 1.1×10^{-5}
- d) สังกะสีซัลไฟด์ (ZnS) ตอบ 1.4×10^{-8}
- e) เงินซัลไฟด์ (Ag_2S) ตอบ 3.7×10^{-14}

34. จงคำนวณหาการละลายของคิปรัสไอโอไดด์ (CuI) ในสารละลาย 0.35 F NH_3

