บทที่ 7
สมดุลของการละลาย
(Solubility Equilibria)

7.สมดุลของการละลาย

7.1. บทนำ

การตกตะกอน เป็นเทคนิคหนึ่งในการแยกสารตัวที่เราสนใจออกจากสารอื่นในสารตัวอย่างโดยมีหลักว่า ต้องตกตะกอนได้สมบูรณ์ ตะกอนต้องละลายได้ยากและปราศจากการตกตะกอนร่วมจากสารอื่นๆ ในทางปฏิบัติเมื่อทำการตกตะกอนและตะกอนยังคงอยู่ในสารละลาย ที่สภาวะสมดุล ตะกอนมีการละลายได้บ้าง ซึ่งการละลายจะเป็นสมบัติเฉพาะตัวของตะกอนชนิดหนึ่ง ๆ นอกจากนี้ยังมีปัจจัยอื่น ๆ ที่มีผลต่อการละลายของตะกอนที่ได้

7.2. กระบวนการในสารละลาย (The Solution Process)

ถ้าพิจารณาในของแข็ง จะมีแรงดึงดูดระหว่างไอออนหรือโมเลกุลด้วยกันเอง เพื่อให้สามารถคงรูปร่างอยู่ได้ เมื่อเรานำของแข็งมาละลายด้วยตัวทำละลาย โมเลกุลหรือไอออนของตัวทำละลายจะเข้าดึงดูดไอออนหรือโมเลกุลที่อยู่ผิวหน้าของของแข็งส่วนที่สัมผัสกัน ถ้าแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลหรือไอออนด้วยกันเองน้อยกว่าแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของตัวทำละลายกับโมเลกุลหรือไอออนของของแข็งแล้ว โมเลกุลของไอออนของของแข็งก็จะเข้าไปในสารละลายเกิดการละลาย กระบวนการนี้จะดำเนินไปเรื่อย ๆ จนถึงสภาวะสมดุล

solute (s) === solute (dissolved)

สภาวะนี้เป็นสมดุลไดนามิกส์ซึ่งจะดำเนินตามกฎของสมดุล

7.3. หลักของผลคูณการละลาย (The Solubility Product Principle)

เมื่อเราพิจารณาระบบที่มีตะกอนอยู่ในสารละลาย เช่น AgCl (s) อยู่ในสารละลายจนอิ่มตัว เราปล่อยทิ้งไว้ จะมีสมดุลเกิดขึ้น ถ้าปราศจากการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงและผลของความแรงของไอออน (ionic strength) จากตัวทำละลาย เราสามารถหาความสัมพันธ์ของค่าการละลาย (solubility) และค่าคงที่ของผลคูณการละลาย K_{sp} (Solubility Product Constant)

พิจารณาการละลายของตะกอนในน้ำที่สภาวะสมดุล เมื่อนำตะกอน (AB) มาละลายในน้ำ ปล่อยให้ละลายจนไม่ละลายอีก คือ เป็นสารละลายอิ่มตัว มีภาวะสมดุลเกิดขึ้น เขียนเป็นสมการเคมีได้ดังนี้

$$AB\ (s) \ \equiv\equiv\equiv\ AB\ (solution) \ \equiv\equiv\equiv\ A^+ + B^-$$

$$\Downarrow$$

$$AB\ (s) \ \equiv\equiv\equiv\ A^+ + B^-$$

$$K_{eq} = [A^+][B^-] \ / \ [AB(s)] \qquad (7.1)$$

ความเข้มข้นของ [AB(s)] มีค่าคงที่

$$K_{eq}\,[AB] = [A^+][B^-] = K_{sp} \qquad (7.2)$$

สมการทั่วไป $A_xB_y\ (s) \ \equiv\equiv\equiv\ x\ A^{y+} + y\ B^{x-}$

$$K_{sp} = [A^{y+}]^x[B^{x-}]^y \qquad (7.3)$$

จากสมการ (7.3) นี้แสดงว่า ผลคูณของไอออนต้องเท่ากับค่า K_{sp} เมื่อสารละลายอิ่มตัวอยู่ในสภาวะสมดุลกับของแข็งที่เหลือนั้น ค่า K_{sp} ก็เช่นเดียวกับค่า K อื่น ๆ จะมีค่าคงที่เมื่ออุณหภูมิคงที่ ส่วนเกลือที่ละลายน้ำได้ดี เช่น NaCl จะไม่คิดค่า K_{sp}

พิจารณาการละลายของ $BaSO_4$ กำหนดค่า K_{sp} ของ $BaSO_4$ ที่ 25°C $= 1.0 \times 10^{-10}$ ที่สมดุลของสารละลายอิ่มตัวจะได้ว่า

$[Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = 1.0 \times 10^{-10}$ เสมอที่ 25°C

$[Ba^{2+}] = [SO_4^{2}] = 1.0 \times 10^{-5}$ โมล/ลิตร

ถ้า $[Ba^{2+}][SO_4^{2}] < 1.0 \times 10^{-10}$ หมายความว่า สารละลายไม่อิ่มตัว $BaSO_4(s)$ ยังสามารถละลายได้อีก จนความเข้มข้นของไอออนทั้งสองมีค่าผลคูณเท่ากับค่า K_{sp} สารละลายจะอยู่ในสภาวะสมดุลและอิ่มตัว

ถ้า $[Ba^{2+}][SO_4^{2-}] > 1.0 \times 10^{-10}$ ระบบนี้จะไม่สมดุล เกิดการรวมตัวของ Ba^{2+} และ SO_4^{2-} ให้ตะกอน $BaSO_4$ เพื่อให้ความเข้มข้นของ Ba^{2+} และ SO_4^{2-} น้อยลง จนมีค่าผลคูณเท่ากับค่า K_{sp}

สรุป ICP > K_{sp} เกิดตะกอน

ICP < K_{sp} จะยังไม่ตกตะกอน

เฉพาะไอออนเท่านั้น มีส่วนในการคำนวณค่าการละลาย (solubility ที่สภาวะสมดุล

7.4. ประโยชน์ของค่าคงที่ผลคูณการละลาย K_{sp} (Solubility Product Constant)

1. ใช้ทำนายหรือเปรียบเทียบการละลายของตะกอนต่าง ๆ ว่าเป็นอย่างไร
2. ใช้ในการหาความเข้มข้นของไอออน (ionic concentration) ที่จำเป็นสำหรับการเริ่มให้มีตะกอนในสารละลาย
3. ใช้ในการคำนวนเพื่อให้ทราบว่า สารละลายที่มีอยู่ มีความเข้มข้นของไอออนสูงพอที่จะตกตะกอนได้หรือไม่ โดยเอาความเข้มข้นของไอออนที่มีอยู่ในสารละลายมาคูณกัน ผลคูณเรียกว่า Ion Concentration Product (ICP) ถ้า ICP > K_{sp} ตกตะกอนได้ (ค่า K_{sp} ของสารประกอบหาได้โดยวิธีทางไฟฟ้า โดยอาศัยหลัก concentration cell)

4. ใช้อธิบายผลการเติมสปีชีร์ที่เป็นไอออนร่วม (common ion)ลงในสารละลายของตะกอนที่ละลายได้ยาก

5. ใช้พิจารณาในกรณีการเลือกตกตะกอน (Selective Precipitation) หรือ Differential precipitation

ตัวอย่างที่ 7.1

ค่า K_{sp} ของ $BaSO_4$ = 1.0×10^{-10} ที่ 25°C ถ้านำ 0.00010 โมลของ Ba^{+2} และ 0.0010 โมลของ SO_4^{2-} ผสมแล้วเจือจางจนมีปริมาตร 1 ลิตร ถามว่า จะมีตะกอนของ $BaSO_4$ เกิดขึ้นหรือไม่

วิธีทำ

คำนวณหาค่า ICP

จากโจทย์ $[Ba^{2+}]$ = 1.0×10^{-3} โมล/ลิตร

$[SO_4^{2-}$ = 1.0×10^{-3} โมล/ลิตร

$ICP = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = 1.0 \times 10^{-3} \times 1.0 \times 10^{-3} = 1.0 \times 10^{-6}$

ทำการเปรียบเทียบค่า ICP กับ K_{sp} พบว่า $ICP > K_{sp}$ แสดงว่าในสารละลายนี้ จะมีการรวมตัวของ Ba^{2+} , SO_4^{2-} เกิดเป็น ตะกอน $BaSO_4$

ตัวอย่างที่ 7.2

การละลายของ Ag_2CrO_4 = 2.3 มิลลิกรัม/100 ลบ.ซม. ที่ 25°C จงคำนวณค่า K_{sp}

วิธีทำ

$$Ag_2CrO_4 \quad === \quad 2\,Ag^+ + CrO_4^{2-}$$

การละลายของ Ag_2CrO_4 = (0.0023 / 331.73) x (1000/ 100) = 6.9×10^{-5} M

เนื่องจากในสารละลาย 1 โมล Ag_2CrO_4 มี Ag^{2+} 2 โมล CrO_4^{2-} 1 โมล

$[Ag^{2+}]$ = $6.9 \times 10^{-5} + 6.9 \times 10^{-5} = 1.38 \times 10^{-5}$

$[CrO_4^{2-}]$ = 6.9×10^{-5}

K_{sp} = $[Ag^{+}]^2 [CrO_4^{2-}]$

= 1.32×10^{-12}

ตัวอย่างที่ 7.3

จงหาปริมาณเป็นมิลลิกรัมของ $Ba(IO_3)_2$ ที่สามารถละลายในน้ำ 150 ลบ.ซม. ที่ 25°C

กำหนดค่า $K_{sp} = 1.57 \times 10^{-9}$

วิธีทำ

$Ba(IO_3)_2$ === $Ba^{2+} + 2\ IO_3^-$

ถ้า S โมลของ $Ba(IO_3)_2$ ละลายในน้ำ 1 ลิตร

จะมี Ba^{2+} = S โมล/ลิตร

IO_3^- = 2S โมล/ลิตร

K_{sp} = $[Ba^{2+}] [IO_3^-]^2$

1.57×10^{-9} = $(S) (2S)^2$

S = 7.3×10^{-4}

= $7.3 \times 10^{-4} \times 4.87 \times 10^5 \times 150/1000$

= 53 มิลลิกรัม/150 ลบ.ซม.

ตัวอย่างที่ 7.4

$$CaF_2 \text{ === } Ca^{2+} + 2F^-$$

$$K_{sp} = [Ca^{2+}][F^-]^2$$

จากสมการ CaF_2 1 โมลแตกตัวให้ Ca^{2+} 1 โมลไอออนและ F^- 2 โมลไอออน

$$\therefore [F^-] = 2[Ca^{2+}]$$

ถ้า $[Ca^{2+}] = x$ และ $[F^-] = 2x$

$$K_{sp} = (x)(2x)^2 = 4x^3$$

ตัวอย่างที่ 7.5

$$Ag_3PO_4 \text{ === } 3Ag^+ + PO_4^{3-}$$

1 โมล Ag_3PO_4 ให้ Ag^+ 3 โมลและ PO_4^{3-} 1 โมล

$$K_{sp} = [Ag^+]^3[PO_4^{3-}]$$

$$= (3S)^3(S) = 27S^4$$

ตัวอย่างที่ 7.6

$$As_2S_3 \text{ === } 2Ag^{3+} + 3S^{2-}$$

1 โมล As_2S_3 ให้ As^{3+} 2 โมล S^{2-} 3 โมล

$$K_{sp} = [As^{3+}]^2[S^{2-}]^3$$

ค่าการละลาย $= 1/2\,[As^{3+}] = 1/3\,[S^{2-}]$

$$K_{sp} = (2S)^2(3S)^3 = 36S^5$$

ตัวอย่างที่ 7.7

ถ้านำสารละลาย 0.100 M $AgNO_3$ จำนวน 50 mL ผสมกับสารละลาย 0.156 M K_2CrO_4 จำนวน 25 mL ปล่อยให้เข้าสู่สภาวะสมดุล

ก) จงหาปริมาณของตะกอน Ag_2CrO_4

ข) จงหาปริมาณองค์ประกองที่สภาวะสมดุล

ค) หา % AG^+ ที่เหลืออยู่ในสารละลาย

ก) หาปริมาณของ Ag_2CrO_4 ที่เกิดขึ้น โดยคิดว่าการตกตะกอนนั้นเกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์

$$K_2CrO_4 + 2\ AgNO_3 \quad ===\ 2\ KNO_3 + Ag_2\ CrO_4$$

จากสมการจะได้ว่า

$AgNO_3$ 2 โมล ให้ Ag_2CrO_4 1 โมล

$AgNO_3$ 0.1 x 50 /1000 โมล ให้ Ag_2CrO_4 1/2 x 0.1 x 50/1 000 โมล

= 112x0.1 x 50 x 331.75 /1000 กรัม

= 0.83 กรัม

ข). หาปริมาณองค์ประกอบที่สภาวะสมดุล

$[Ag^+]$ = ?, $[CrO_4^{2-}]$ = ?, [K+] = ?, $[NO_3^-]$ = ?

$[K_2CrO_4]$ เริ่มต้น = 0.156 x 25.0/1000 = 0.00390 M

$[K_2CrO_4]$ ที่ใช้ = $[Ag_2CrO_4]$ ที่เกิด = 0.00250 M

$[K_2CrO_4]$ เหลือ = 0.00390 - 0.00250 = 0.0140 m

ปริมาตรรวม = $V_{AgNO3} + V_{K2CrO4}$ = 75.0 ลบ.ซม.

$[K_2CrO_4]$ เหลือ = 0.0140 x 1000/75 = 0.0187 M

ที่สภาวะสมดุล : Ag_2CrO_4 $===\ 2\ Ag^+ + CrO_4^{2-}$

$$x \qquad x/2 + 0.0187$$

$$K_{sp} = [Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}]$$

$$= (x)^2 (x/2 + 0.0187)$$

$$x = 8.3 \times 10^{-6}$$

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

$$[CrO_4^{2-}] = 8.3 \times 10^{-6} + 0.0187 = 0.0187 \text{ M}$$

$$K_2CrO_4 \text{ === } 2K^+ + CrO_4^{2-}$$

เนื่องจาก K^+ ยังคงมีอยู่ในสารละลายเท่าเดิม แต่สารละลายมีปริมาตร 75 ลบ.ซม.

$$[K^+] = 2 \times 0.156 \times 25.0/75.0 = 0.104 \text{ M}$$

$$[NO_3^-] = 1.00 \times 50.0 /75.0 = 0.067 \text{ M}$$

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

$$\% [Ag^+] = 8.3 \times 10^{-6} \times 75/1000 \times 100/0.005 = 0.0125 \%$$

จากตัวอย่างจะเห็นว่า จากค่า K_{sp} ที่กำหนดให้ เราสามารถคำนวณหาการละลายของตะกอนได้ ในทางตรงข้าม ถ้าทราบการละลายของตะกอน ก็สามารถคำนวณหาค่า K_{sp} ได้ซึ่งหลักในการคำนวณพอสรุปได้ดังนี้

(1) เขียนสมการแสดงการละลายของตะกอนพร้อมทั้งดุลสมการ

(2) แสดงค่า K_{sp} ในรูปผลคูณของความเข้มข้นของไอออนที่ได้จากการละลายของตะกอน

(3) ค่าการละลายของเกลือ (Molar Solubility) คิดต่อ 1 โมลของไอออน

(4) ระมัดระวังการคำนวณเรื่องหน่วย

ตัวอย่างในการคำนวณเพื่อพิจารณาว่า สารละลายจะตกตะกอนหรือไม่ และควรจะใช้ความเข้มข้นของไอออนอย่างน้อยที่สุดเท่าไรจึงจะตกตะกอนได้ โดยเราจะคำนวณหาผลคูณของไอออน คือค่า ICP (Ion Concentration Product) แล้วนำมาเปรียบเทียบกับค่า K_{sp}

ICP > K_{sp} : ความเข้มข้นของไอออนปริมาณดังกล่าวรวมตัวกันแล้วเกิดเป็น ตะกอนขึ้น

ICP < K_{sp} : ความเข้มข้นของไอออนปริมาณดังกล่าวไม่สูงพอจะรวมตัวกันเป็นตะกอนได้

ตัวอย่างที่ 7.8

จงคำนวณหาความเข้มข้นที่น้อยที่สุดของสารละลาย $AgNO_3$ ที่สามารถทำให้เกิดตะกอน $AgBrO_3$ จากสารละลาย 0.01 M $KBrO_3$ กำหนดให้ K_{sp} ของ $AgBrO_3$ = 6.0×10^{-5}

$KBrO_3$ === $K^+ + BrO_3^-$

ปริมาณที่สมดุล O 0.01 0.01

$AgBrO_3$ === $Ag^+ + BrO_3^-$

$K_{sp} = [Ag^+][BrO_3^-] = 6.0 \times 10^{-5}$

$[Ag^+] = 6.0 \times 10^{-5} / 0.01$

$= 6.0 \times 10^{-3}$ M

ความเข้มข้นที่น้อยที่สุด ของ $AgNO_3$ ของ $AgNO_3$ มีค่าเท่ากับ 6.0×10^{-3} M จึงจะเริ่มตกตะกอน $AgBrO_3$ จาก $KBrO_3$ ได้

ตัวอย่างที่ 7.9

กำหนดให้ค่า K_{sp} ของ $BaSO_4$ = 1.0×10^{-10} ถ้านำ 0.0010 mol ของ Ba^{2+} และ 0.0001 mol ของ SO_4^{2-} ถูกนำมาผสมกันแล้วทำให้สาร ละลายเป็น 1L จงหาว่า $BaSO_4$ จะตกตะกอนหรือไม่

คำนวณหาค่า ICP ; $[Ba^{2+}]$ = 0.0010 mol/L

$[SO_4^{2-}]$ = 0.00010 mol/L

ICP = $[Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = 1.0 \times 10^{-3} \times 1.0 \times 10^{-4}$

= 1.0×10^{-7}

เปรียบเทียบกับค่า K_{sp} ICP > K_{sp} จะมีตะกอน $BaSO_4$ เกิดขึ้น

จากตัวอย่างที่ผ่านมาเป็นการคำนวณถึงการละลายของตะกอนในน้ำบริสุทธิ์ แต่ในทางปฏิบัติจริง อาจมีปัจจัยอื่น ๆ เข้ามาเกี่ยวข้องในกระบวนการตกตะกอน ซึ่งจะทำให้การคำนวณเกี่ยวกับการละลายของตะกอนยุ่งยากกว่าละลายในน้ำบริสุทธิ์

7.5. ปัจจัยที่มีผลต่อการละลายของตะกอน (Factors that effecting solubility of precipitates)

7.5.1. ผลของไอออนร่วม (Common ion effect)

เป็นผลที่เกิดจากมีไอออนที่เป็นชนิดเดียวกับไอออนตัวหนึ่งตัวใดของตะกอนอยู่ในสารละลาย เช่น นำตะกอน AgCl มาละลายในน้ำ Ag^+, Cl^- จะถูกดึงดูดด้วยโมเลกุลของน้ำ

$Ag^+ + Cl^- \quad === \quad AgCl$

$H_2O \qquad H_2O$

จากสมการปฏิกิริยาจะไปทางขวาน้อยลง นั่นคือการละลายของ AgCl (s) จะมีมากขึ้นตามกฎของเลอแชตเตอร์เยร์ นำตะกอน AgCl ไปละลายในสารละลาย $AgNO_3$ หรือสารละลาย NaCl

$Ag^+ + Cl^- \quad === \quad AgCl$

ดึงออกไปด้วย H_2O แทนด้วย Ag^+ จาก $AgNO_3$

ดังนั้นปฏิกิริยาจะกลับไปทางขวา นั่นคือการละลายของ AgCl น้อยลง นั่นคือ ในระบบที่อยู่ในภาวะสมดุล เมื่อเติมไอออนอย่างใดอย่างหนึ่งที่เหมือนกับไอออนที่มีอยู่ในสารละลายลงไปในระบบที่สมดุลนั้น จะทำให้สมดุลเปลี่ยนไป เรียกว่าไอออนร่วม (Common ion effect) ซึ่งผลอันนี้จะทำให้การละลายหรือค่า solubility ลดลง ผลจากกรณีนี้จะมีประโยชน์อย่างมากในการตกตะกอน แต่ก็มีขีดจำกัดอยู่ว่า ควรจะมีปริมาณมากเกินพอเท่าไร ทั้งนี้เพื่อที่จะป้องกันการเกิดผลอื่น ๆ

ตัวอย่างที่ 7.10

จงคำนวณค่า Molar Solubility ของ AgCl ในสารละลาย 0.01 M NaCl

$$AgCl\ (s) \ \text{===}\ Ag^+ + Cl^-$$

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

$[Cl^-]$ ทั้งหมด = $[Cl^-]$ ที่มีอยู่เดิม + $[Cl^-]$ ที่มาจาก AgCl ถือว่าน้อยมากตัดทิ้งได้

$2.8 \times 10^{-10} = [Ag^+]\,(0.10)$

$[Ag^+] = 2.8 \times 10^{-9}$ M

ตัวอย่างที่ 7.11

จงคำนวณค่า Molar Solubility ของ CaF_2, กำหนดให้ K_{sp} ของ $CaF_2 = 4 \times 10^{-11}$

(1) ให้น้ำบริสุทธิ์

(2) ใน 0.010 M $CaCl_2$

(3) ใน 0.010 M NaF (ไม่สนใจการเกิดไฮโดรไลซีสของ F^-)

ที่สภาวะสมดุล $CaF_2\ (s) \ \text{===}\ Ca^{2+} + 2F^-$

ให้ S = molar solubility ของ CaF_2

$[Ca^{2+}] = S$ และ $[F^-] = 2S$

(1) ในน้ำบริสุทธิ์

$K_{sp} = [Ca^{2+}][F^-]^2 = (s)(2s)^2$

$s = 2.1 \times 10^{-4}$ mol/ลิตร

(2) ใน 0.010 M $CaCl_2$

$[Ca^{2+}] = 0.010 + S$

$[F^-] = 2S$

$K_{sp} = [Ca^{2+}][F^-]^2 = (0.010 + S)(2S)^2$; $S <<< 0.010$

$S = 3.2 \times 10^{-5}$ mol/ลิตร

(3) ใน 0.010 M NaF

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

$[F^-] = 2S + 0.010$

$K_{sp} = [Ca^{2+}][F^-]^2 = (S)(2S + 0.010)$; $2S <<< 0.010$

$S = 4 \times 10^{-7}$ mol/ลิตร

ตัวอย่างที่ 7.12

ถ้าเติมสารละลาย 0.10 M $Ba(NO_3)_2$ 150 mLลงในสารละลาย 0.10 M Na_2SO_4 50 mL จงคำนวณความเข้มข้นของ SO_4^{2-} ที่เหลืออยู่ในสารละลาย กำหนดให้ K_{sp} ของ $BaSO_4 = 1.1 \times 10^{-10}$

สารละลาย $Ba(NO_3)_2$ จะมี Ba^{2+} = 0.10 x 150/1000 = 0.015 mol

สารละลาย Na_2SO_4 จะมี SO_4^{2-} = 0.10 x 50/1000 = 0.005 mol

เมื่อเกิดปฏิกิริยา $Ba^{2+} + SO_4^{2-} === BaSO_4$ (s)

เหลือ หมด

จะมี Ba^{2+} เหลืออยู่ = 0.015 - 0.005 = 0.010 mol

ปริมาตรรวมของสารละลาย = 150 + 50 = 200 mL

$[Ba^{2+}]$ เหลือจากปฏิกิริยา = 0.01 x 1000/200 = 0.05 M

$[Ba^{2+}]$ ทั้งหมด = $[Ba^{2+}]$ ที่เหลือ + $[Ba^{2+}]$ จาก $BaSO_4$ ซึ่งมีค่าน้อยมาก

= 0.50 M

$[SO_4^{2-}] = K_{sp} / [Ba^{2+}]$ = $1.1 \times 10^{-10} / 0.05$ = 2.2×10^{-9} M

7.5.2. ผลของสภาวะความเป็นกรดและเบส (pH effect)

การละลายของตะกอน สาเหตุหนึ่งก็เนื่องมาจากในสารละลายมี H_3O^+ และ OH^- อยู่ ผลของสภาวะความเป็นกรดและเบส แบ่งออกเป็น

7.5.2.1. simple common ion effect

กรณีนี้ในตะกอนมี OH^- ไอออนเป็นส่วนหนึ่งของอะตอม เช่น $Ca(OH)_2$, $Mg(OH)_2$ ค่าการละลายของตะกอนเหล่านี้ จะมีค่าลดลงเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ H_3O^+ หรือลดความเข้มข้นของ

7.5.2.2. anion หรือ cation ของตะกอนสามารถทำปฏิกิริยากับ H_3O หรือ OH^-

ในสารละลายเอเควียส โดยมากมักจะเป็นตะกอนของเกลือของกรดอ่อน เช่น

$$CaF_2 \quad === \quad Ca^{2+} + 2\ F^-$$

$$H_3O^+$$

$$HF + H_2O$$

$$CaCO_3 \text{ === } Ca^{2+} + CO_3^{2-}$$

$$H^+$$

$$HCO_3^-$$

$$H^+$$

$$H_2CO_3 \text{ === } H_2O + CO_2$$

ตัวอย่างที่ 7.13

จงคำนวณหาค่าการละลายเป็นmolาร์ของ CaC_2O_4 ในสารละลายที่มี pH = 4

ปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้น

$$CaC_2O_4 \text{ === } Ca^{2+} + C_2O_4^{2-} \quad (7.4)$$

$$C_2O_4^{2-} + H_3O^+ \text{ === } HC_2O_4^- + H_2O \quad (7.5)$$

$$HC_2O_4^- + H_3O^+ \text{ === } H_2C_2O_4 + H_2O \quad (7.6)$$

การละลาย $= [Ca^{2+}] = [C_2O_4^{2}] + [HC_2O_4^-] + [H_2C_2O_4]$ (7.7)

$$K_{sp} = [Ca^{2+}][C_2O_4^{2}] = 2.3 \times 10^{-9} \quad (7.8)$$

จาก (7.5) $K_2 = [C_2O_4^{2-}][H_3O^+] / [H_2C_2O_4^-] = 5.4 \times 10^{-5}$ (7.9)

จาก (7.6) $K_1 = [HC_2O_4^-][H_3O^+] / [H_2C_2O_4] = 5.36 \times 10^{-2}$ (7.10)

โจทย์กำหนดให้ pH = 4 จะได้ว่า $[H_3O^+] = 1.0 \times 10^{-4}$ M (7.11)

จาก (7.9) $[HC_2O_4^-] = 1.84[C_2O_4^{2-}]$

$[H_2C_2O_4] = 0.0034[C_2O_4^{2}]$

แทนค่าลงในสมการการละลาย

$$[Ca^{2+}] = [C_2O_4^{2-}] + 1.84[C_2O_4^{2}] + 0.0034[C_2O_4^{2-}]$$

$= 2.84[C_2O_4^{2}]$

$K_{sp} = [Ca^{2+}]\,[Ca^{2+}] / 2.84 = 2.3 \times 10^{-9}$

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

จากตัวอย่าง พิจารณาการแสดงค่าการละลาย

ค่าการละลาย $= [Ca^{2+}] = [C_2O_4^{2-}] + [HC_2O_4^{-}] + [H_2C_2O_4]$ จะเรียก สมการนี้ว่า สมการมวลสมดุล (mass balance) ซึ่งเป็นสมการที่เกี่ยวข้องกับความเข้มข้นที่สภาวะสมดุลของหลาย ๆสปีชีร์ที่มีอยู่ในสารละลาย

ค่าการละลาย (Solubility) $= S = [Ca^{2+}]$

$= [HC_2O_4]$

$= [H_2C_2O_4^{-}]$

$= [C_2O_4^{2-}]$

ตัวอย่างที่ 7.14

$$CaF_2 \;===\; Ca^{2+} + 2F^{-}$$

$$H_3O^{+}$$

$$HF + H_2O$$

Solubility $= S = [Ca^{2+}] = 1/2\,\{[F^{-}] + [HF]\}$

ส่วนใหญ่สมการ Solubility ก็คือสมการมวลสมดุล (mass balance) ในการแก้สมการ นอกจากสมการมวลสมดุล ยังมีสมการประจุสมดุล (Charge balance) โดยจะมีหลักการเขียนดังนี้ ตะกอนหรือสารละลายที่มีไอออนประจุเท่าใดก็ตาม เวลาเขียนสมการประจุสมดุล นำเอาประจุคูณกับความเข้มข้นของตัวมันเอง ตัวอย่างการเขียนสมการประจุสมดุล

$$BaCl_2 \quad \text{===} \quad Ba^{2+} + 2Cl^-$$

สมการประจุสมดุล: $2[Ba^{2+}] = [Cl^-]$

$$ZnCl_2 + Na_2SO_4$$

สมการประจุสมดุล: $2[Zn^{2+}] + [Na^+] = [Cl^-] + 2[SO_4^{2-}]$

$$Al_2(SO_4)_3 \quad \text{===} \quad 2\ Al^{3+} + 3\ SO_4^{2-}$$

สมการประจุสมดุล: $3[Al^{3+}] = 2[SO_4^{2-}]$

ในกรณีที่มีผลกระทบของปัจจัยต่าง ๆ ต่อการละลายของตะกอน วิธีการคำนวณหาค่าการละลายจะยุ่งยากมากขึ้น ซึ่งเราจะไม่สามารถคำนวณหาค่าได้จากค่า K_{sp} โดยตรงเพราะว่ามีตัวแปรมากขึ้น ซึ่งเราพอจะสรุปขั้นตอนของวิธีคำนวณค่าการละลายอย่างคร่าว ๆดังนี้

1. เขียนปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องทั้งหมด
2. หาความเข้มที่สภาวะสมดุล
3. เขียนสมการในรูปของค่าคงที่สมดุลที่เหมาะสม (K) จากปฏิกิริยาทั้งหมดในข้อ 1
4. เขียนสมการมวลสมดุล
5. เขียนสมการประจุสมดุล
6. นับจำนวน unknown (จากสมการแสดง solubility) และจำนวนสมการที่มีอยู่

   * จำนวน unknown ต้องมีไม่มากกว่าจำนวนสมการ ถ้ามากกว่าให้ดูสิ่งที่โจทย์กำหนดให้

7. จากจำนวนสมการ ถ้า unknown มีมากกว่า ใช้การประมาณค่า (approximation)
8. พยายามเปลี่ยนความเข้มข้นของไอออนต่าง ๆ ให้อยู่ในรูปของไอออนตัวใดตัวหนึ่ง
9. แก้สมการหาคำตอบออกมา
10. นำค่าที่ได้ไปตรวจสอบกับการประมาณ (approximation) ว่าจริงหรือไม่

7.5.3. ผลจากการเกิดไฮโดรไลซีส (Hydrolysis)

ในกรณีนี้จะเกิดเมื่อนำตะกอนที่เป็นเกลือของกรดอ่อนหรือเกลือของเบสอ่อนเมื่อนำมาละลายน้ำแล้ว แอนไอออนจะเกิดการสลายตัวด้วยน้ำได้ H_3O^+ หรือ OH^- เกิดขึ้นซึ่งไม่ทราบความเข้มข้น

$$AB\ (s) \xrightarrow{H_2O} A^+ + B^- \qquad B^- + H_2O \rightleftharpoons HB + OH^-$$

จะทำให้ pH ของสารละลายเปลี่ยนแปลงซึ่งจะเข้ามาเกี่ยวข้องในการคำนวณค่า solubility

ลองพิจารณาข้อมูลต่อไปนี้

K_{sp}	k_a (HB)	$k_a = k_w / k_a$	Solubility	$\sqrt{K_{sp}}$
10^{-10}	10^{-6}	10^{-8}	1.05×10^{-6}	10^{-5}
	10^{-8}	10^{-6}	1.2×10^{-8}	10^{-5}
	10^{-10}	10^{-4}	2.4×10^{-10}	10^{-5}
	10^{-12}	10^{-2}	10×10^{-12}	10^{-5}
10^{-20}	10^{-6}	10^{-8}	1.5×10^{-6}	10^{-10}
	10^{-10}	10^{-4}	32×10^{-10}	10^{-10}
	10^{-12}	10^{-2}	290×10^{-12}	10^{-10}

ถ้าค่า K_{sp} ไม่ต่ำเกินไป (10^{-10}) และค่า K_a ไม่ต่ำคือไม่ weak เกินไป ค่าsolubility ใกล้เคียงกับ K_{sp} ในกรณีที่ค่า K_{sp} มีค่าต่ำมาก ๆ เกลือที่เกิดจากกรดที่อ่อนมาก ๆ เมื่อละลายน้ำแล้ว ปฏิกิริยาจากน้ำจะมีผลมาก เพราะฉะนั้นในการคำนวณจะต้องนำค่าแตกตัวของน้ำมาคิดด้วย ในกรณี K_a ไม่ต่ำมาก อาจจะไม่คิดค่าการแตกตัวของน้ำก็ได้

การคำนวณแบ่งออกเป็น 2 แบบ

แบบที่ 1 กรณีตะกอนละลายได้น้อยมาก ค่าการละลายของตะกอนในน้ำมีค่าน้อย (พิจารณาจากค่า K_{sp}) จะทำให้ค่า pH ของน้ำ ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงเนื่องมาจากการเกิดไฮโดรไลซีส คือ ไม่มีการเปลี่ยน

แปลงความเข้มข้นของ $[H_3O^+]$, $[OH^-]$ ในการคำนวณจะคิดเฉพาะการแตกตัวของน้ำโดย $[H_3O^+] = [OH^-]$ $= 1.0 \times 10^{-7}$ M

แบบที่ 2 การละลายของตะกอนมีค่ามาก เมื่อเกิดการไฮโดรไลซีสจะให้ $[OH^-]$ หรือ $[H_3O^+]$ ได้มากกว่า $[H_3O^+]$ หรือ $[OH^-]$ ที่มาจากการแตกตัวของน้ำ ในกรณีนี้จะไม่คำนึงถึงการแตกตัวของน้ำ

ตัวอย่างที่ 7.15 (กรณีตะกอนละลายได้น้อยมาก)

จงหาค่าการละลายของ Ag_2S ในน้ำที่ 25°C กำหนดให้ $K_{sp} = 6 \times 10^{-50}$

$$Ag_2S \quad \equiv\equiv\equiv \quad 2\,Ag^+ + S^{2-}$$

$$K_{sp} = 6 \times 10^{-50} = [Ag^+]^2[S^{2-}] \qquad (7.12)$$

$$S^{2-} + H_2O \quad \equiv\equiv\equiv \quad HS^- + OH^-$$

$$K_w / K_2 = 1.0 \times 10^{-14} / 1.2 \times 10^{-5} = [HS^-][OH^-] / [S^{2-}] \qquad (7.13)$$

$$HS^- + H_2O \quad \equiv\equiv\equiv \quad H_2S + OH^-$$

$$K_w / K_1 = 1.0 \times 10^{-14} / 5.7 \times 10^{-8} = [H_2S][OH^-] / [HS^-] \qquad (7.14)$$

สมการมวลสมดุล : $1/2\,[Ag^+] = [S^{2-}] + [HS^-] + [H_2S]$ (7.15)

สมการประจุสมดุล : $[Ag^+] + [H_3O^+] = 2[S^-] + [HS] + [OH^-]$ (7.16)

เนื่องจากว่าเป็นเกลือที่ละลายได้น้อยมาก $\therefore$ $[OH^-]$ ที่มาจากการไฮโดรไลซีสมีค่าน้อยมาก

$$[H_3O^+] = [OH^-] = 1.0 \times 10^{-7}M$$

สมการประจุสมดุล : $[Ag^+] = 2[S^{2-}] + [HS^-]$

พิจารณาจากค่า K_{sp} จะได้ว่า $[Ag^+] <<< [H_3O^+]$

$2[S^{2-}] + [HS^-] <<< [OH^-]$

จากสมการ (7.13) $[HS^-] = 8.3 \times 10^{-7} [S^{2-}]$

จากสมการ (7.14) $[H_2S] = 1.8 \times 8.3 \times 10^{-7} [S^{2-}]$

แทนค่าลงในสมการ mass balance

$1/2\ [Ag^+] = [S^{2-}] + 8.7 \times 10^{-7}[S^{2-}] + 1.8 \times 8.3 \times 10^{-7}[S^{2-}]$

$[S^{2-}] = 2.15 \times 10^{9}\ [Ag^+]$

$K_{sp} = [Ag^+]^2 \times 2.15 \times 10^{9}\ [Ag^+]$

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

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

ตามที่สมมุติว่า $[Ag^+] <<< [H_3O^+]$ เป็นจริง

ตัวอย่างที่ 7.16 (กรณีตะกอนละลายได้มาก)

จงคำนวณการละลายของ $PbCO_3$ ในน้ำบริสุทธิ์ที่ 25°C กำหนดให้ $K_{sp} = 3.3 \times 10^{-14}$

$PbCO_3 \quad === \quad Pb^{2+} + CO_3^{2-}$

$K_{sp} = 3.3 \times 10^{-14} = [Pb^{2+}][CO_3^{2-}]$ (7.17)

$CO_3^{2-} + H_2O \quad === \quad HCO_3^- + OH^-$

$K_w / K_2 = [HCO_3^-][OH^-] / [CO_3^{2-}] = 1.0 \times 10^{-14} / 4.7 \times 10^{-11}$ (7.18)

$HCO_3^- + H_2O \quad === \quad H_2CO_3 + OH^-$

$K_w / K_1 = [H_2CO_3][OH^-] / [HCO_3^-] = 1.0 \times 10^{-14} / 4.5 \times 10^{-7}$ (7.19)

$2H_2O \quad === \quad H_3O^+ + OH^-$

$K_w = [H_3O^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14}$ (7.20)

สมการมวลสมดุล : $[Pb^{2+}] = [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [H_2CO_3]$

สมการประจุสมดุล : $2[Pb^{2+}] + [H_3O^+] = 2[CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [OH^-]$

พิจารณาจากค่า K_{sp} ตะกอนละลายได้มาก จะได้ $[OH^-]$ ออกมามาก ดังนั้น $[H_3O^+]$ ที่เกิดจากการแตกตัวของน้ำมีค่าน้อยมาก ความเข้มข้นของ $[OH^-]$ จากปฏิกิริยาไฮโดรไลซีสของตะกอนมีค่ามากกว่า $[OH^-]$ ที่มาจากการแตกตัวของน้ำ ดังนั้น $[H_3O^+] <<< [OH^-]$

พิจารณาสมการที่ (7.18) และสมการที่ (7.19) พบว่าสมการที่ (7.18) เกิดได้มากกว่า (7.19) =10,000 เท่า

แสดงว่า $[HCO_3^-] >>> [H_2CO_3]$

สมการมวลสมดุล : $[Pb^{2+}] = [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-]$ (7.21)

(7.21) x 2 - (7.20) 0 $= [OH^-] - [HCO_3^-]$

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

หาความเข้มข้นของ $[HCO_3^-]$, $[H_2CO_3]$ ในเทอมของ $[CO_3^{2-}]$ จากสมการค่า K ต่างๆ

จาก (7.18) $[HCO_3^-] = K_w / K_2 [CO_3^{2-}]\ 1/2$

แทนค่าลงในสมการ (7.21)

$[Pb^{2+}] = [CO_3^{2-}] + K_w / K_2 [CO_3^{2-}]\ 1/2$

แทนค่าลงในสมการ (7.17)

$[CO_3^{2-}] = K_{sp} / [Pb^{2+}]$

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

$[Pb^{2+}] = 1.9 \times 10^{-6}$

$[CO_3^{2-}] = 3.3 \times 10^{-14} / 1.9 \times 10^{-6} = 1.74 \times 10^{-8}$

$[HCO_3^-]$ = $1.9 \times 10^{-6} - 1.74 \times 10^{-8} = 1.88 \times 10^{-6} = [OH^-]$

$[H_3O^+]$ = $1.0 \times 10^{-14} / 1.88 \times 10^{-6} = 5.32 \times 10^{-9}$

การสมมุติไว้ถูกต้อง

7.5.4. การเกิดสารประกอบเชิงซ้อน (Complex formation)

ผลจากกรณีนี้คือ ในสารละลายมีไอออนอื่น ๆ ที่สามารถทำปฏิกิริยากับตะกอนได้แล้วเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่ละลายน้ำได้และเสถียร ทำให้การละลายของตะกอนดีขึ้นแบ่งออกเป็น 3 กรณีคือ

(1) แอนไอออนหรือแคทไอออนสามารถทำปฏิกิริยากับไอออนอื่นที่มีอยู่แล้วเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่ละลายได้

anion, cation + ion $\longrightarrow$ complex ion

$Al(OH)_3$ === $Al^{3+} + 3OH^-$

F^-

AlF_6^{3-}

(2) ไอออนทำปฏิกิริยากับโมเลกุลเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่ละลายได้

ion + molecule $\longrightarrow$ complex ion

$AgBr$ === $Ag^+ + Br^-$

$2NH_3$

$Ag(NH_3)_2^+$

(3) ไอออนทำปฏิกิริยากับโมเลกุลของตัวมันเอง เกิดเป็นไอออนเชิงซ้อนที่ละลายได้

ion + ion --> complex ion

$AgCl$ $Ag^+ + Cl^-$

Cl^-

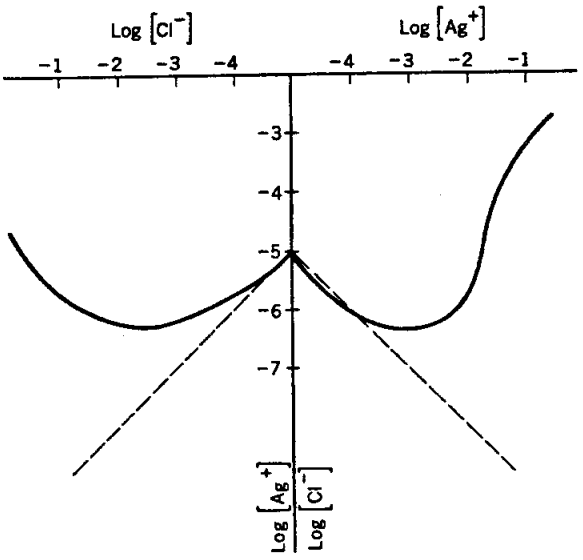
$AgCl$

Cl^-

$AgCl_2^-$ Cl^- $AgCl_3^-$

ในกรณีนี้มีสาเหตุมาจากการเติมตัวตกตะกอนมากเกินพอ สามารถทำให้เกิดสารประกอบเชิงซ้อน ซึ่งจะขัดแย้งกับข้อที่ว่า ถ้ามีตัวตกตะกอนมากเกินพอจะลดค่าการละลาย แต่ถ้ามากเกินไป จะไปรวมตัวเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อน ทำให้ละลายได้มากขึ้น ดังนั้นในทางปฏิบัติจริง เราจะเติมตัวตกตะกอนมากเกินเพียง 10% เท่านั้น

ตัวอย่างกราฟแสดงการละลายของตะกอน AgCl ในสารละลาย NaCl และ $AgNO_3$



รูปที่ 7.1. กราฟแสดงการละลายของ AgCl ในสารละลายสารละลาย NaCl และ $AgNO_3$

จากการกราฟจะสังเกตเห็นว่า การละลาย AgCl จะละลายใน 0.1 M $AgNO_3$ หรือใน 1M NaCl ได้มากกว่าในน้ำบริสุทธิ์

ตัวอย่างที่ 7.17

จงเขียนสมการเคมีแสดงการละลายของ CaC_2O_4 ในสารละลาย $Na_2C_2O_4$ ที่มีปริมาณมาก ๆ พร้อมทั้งเขียนสมการ solubility และ แสดงการแทนค่าโดยใช้ค่าคงที่ เช่นค่า K_{sp}, Kf

$$CaC204 \quad \equiv\equiv\equiv Ca^{2+} + C_2O_4^{2-}$$

$$K_{sp} = [Ca^{2+}][C_2O_4^{2-}] \qquad (7.22)$$

$$Ca^{2+} + C_2O_4^{2-} \quad \equiv\equiv\equiv \quad Ca(C204)$$

$$Kf_1 = [CaC_2O_4] / [Ca^{2+}][C_2O_4^{2-}] \qquad (7.23)$$

$$CaC204 + C_2O_4^{2-} \quad \equiv\equiv\equiv Ca(C_2O_4)_2^{2-}$$

$$Kf2 = [Ca(C_2O_4)_2^{2-}] / [CaC_2O_4][C_2O_4^{2}] \qquad (7.24)$$

$$\text{Solubility} = [C_2O_4^{2-}] = [Ca^{2+}] + [Ca(C_2O_4)] + [Ca(C_2O_4)_2^{2-}] \qquad (7.25)$$

$$= [Ca^{2+}] + Kf_1[Ca^{2+}][C_2O_4^{2-}] \text{ t } Kf_1Kf_2[Ca^{2+}][C_2O_4^{2-}]^2 \qquad (7.26)$$

$$= [Ca^{2+}](1 + Kf_1[C_2O_4^{2-}] + Kf_1 Kf2\,[C_2O_4^{2-}]^2) \qquad (7.27)$$

$$= K_{sp}\,(1 / [C_2O_4^{2-}] + Kf_1 + Kf_1Kf_2\,[C_2O_4^{2-}]) \qquad (7.28)$$

ตัวอย่างที่ 7.18

จงหา Molar Solubility ของ AgCl ใน 0.20 M NH_3 ที่ 25°C ($K_f = 1.7 \times 10^{-7}$) และบอกด้วยว่าละลายได้เป็นกี่เท่าของการละลายในน้ำ

$$AgCl \quad \equiv\equiv\equiv \quad Ag^+ + Cl^- \tag{7.29}$$

$$Ag^+ + 2NH_3 \quad \equiv\equiv\equiv \quad Ag(NH_3)_2^+ \tag{7.30}$$

(7.29) + (7.30)

$$AgCl + 2\ NH_3 \quad \equiv\equiv\equiv \quad Ag(NH_3)_2^+ + Cl^- \tag{7.31}$$

$0.20 - 2x \qquad x \qquad x$

$$k_{eq} = K_{sp} \cdot K_f = [Ag(NH_3)_2^+][Cl^-] / [NH_3]^2 \tag{7.32}$$

$$1.7 \times 10^{-10} \times 1.7 \times 10^{7} = (x)(x) / (0.20-2x)^2$$

$$x = 1.1 \times 10^{-2} = [AgCl]$$

= 843 เท่าของการละลายในน้ำ

7.5.5. ผลของไดเวอร์สไอออน (Diverse ion effect) หรือผลของอิเล็กโตรไลต์

จากผลของการทดลองพบว่ามีตะกอนหลายชนิดสามารถละลายได้ดีขึ้น ถ้าตะกอนนั้นอยู่ในสารละลายที่มีไอออนชนิดอื่น ๆ ที่ไม่ใช่ไอออนร่วม

พิจารณาการละลายของ AgCl และ $BaSO_4$ ในสารละลาย KNO_3

ความเข้มข้น KNO_3	ความเข้มข้น AgCl x 10^5M	ความเข้มข้น $BaSO_4$ x 10^5M
0.000	1.00	1.00
0.001	1.04	1.21
0.005	1.08	1.45
0.010	1.12	1.70

จะเห็นว่าเมื่อความเข้มข้นของ KNO_3 มากขึ้น (อิเล็กโตรไลท์) ค่าการละลายของตะกอนทั้งสองจะมีค่ามากขึ้น

ในการคำนวณค่า K_{sp} ที่ถูกต้อง จะต้องคำนวณจากค่าแอกติวิตีของไอออนในสารละลายมากกว่าการใช้ค่าความเข้มข้นเป็นโมลต่อลิตร

$$AB\ (s) \quad \equiv\equiv\equiv \quad A^+ + B^-$$

$$K_{sp}^o = a_{A^+}\ a_{B^-}$$

K_{sp}^o = ค่าคงที่ของผลคูณการละลายที่คำนวณจากค่า activity

= Thermodynamic Equilibium constant

จาก aA = f(A)

f = สัมประสิทธิ์ของแอกตีวิตี (activity coefficient)

$K_{sp}o = f_{A^+}[A+] \cdot f_{B^-}[B-]$

$K_{sp}o / f_{A^+}.f_{B^-} = [A^+][B^-] = K_{sp}$

ในสารละลายอิเล็กโตรไลท์ ค่าการละลายของตะกอนจะสูงขึ้น เพราะว่า อิเล็กโตรโลท์มีประจุ และตะกอนมีการแตกตัวได้บางส่วน เพราะฉะนั้นจะเกิดแรงดึงดูดระหว่างไอออน 2 ชนิด ถ้าเกิดแรงดึงดูดดี โอกาสจะรวมตัวกลับเป็นตะกอน จะเป็นไปได้น้อยลง ดังนั้นตะกอนจะละลายได้มากขึ้น ค่าการละลายของตะกอนจะเปลี่ยนมากหรือน้อยขึ้นกับ

1. ประจุของไอออนของตะกอน

ถ้าไอออนของตะกอนมีประจุสูง ผลของอิเล็กโตรไลท์จะสูงด้วย

$AgCl \quad === Ag+ + Cl-$

$BaSO_4 \quad === Ba^{2+}+ + SO_4^{2-}$

ผลของอิเล็กโตรไลท์ชนิดเดียวกันที่มีต่อ $BaSO_4$ > AgCl

2. ความเข้มข้นของอิเล็กโตรไลท์ สามารถอธิบายได้ในเทอมของอิเล็กโตรไลท์เกี่ยวกับความแรง ionic strength, μ ซึ่งไม่ขึ้นกับชนิดของอิเล็กโตรไลท์

μ , ionic strength = $1/2 \sum C_iZ_i^2$

m = Molar Concentration ของแต่ละไอออน

Z = ประจุของแต่ละไอออน

ถ้าอิเล็กโตรไลท์ มีความเข้มข้นเท่ากัน จะให้ค่า μ ออกมาเท่ากัน

ในการคำนวณหา Solubility โดยใช้ค่าความเข้มข้นเป็นโมล/ลิตร ถ้าเป็นการคำนวณโดยละเอียด จะคำนวณโดยใช้ค่า activity

$$a_A = f_A[A]$$

โดยค่า a_A , f_A จะเปลี่ยนแปลงตามค่า μ (ionic strength)

ถ้า $f_A \rightarrow 1$ จะได้ $a_A = [A]$ ซึ่งจะเป็นไปได้ในกรณีที่สารละลายเจือจางมาก ๆ

คุณสมบัติของสัมประสิทธิ์แอกติวิตี (f)

1. บอก effective ของไอออนว่าน้อยมากแค่ไหน ในสารละลายที่ μ ต่ำ ๆ ค่า μไม่สูงเกินไป f จะไม่ขึ้นกับชนิดของอิเล็กโตรไลท์ แต่ขึ้นกับความเข้มข้น
2. ค่า f ที่ μ ค่าใดค่าหนึ่งจะมีค่าเพียงค่าเดียว
3. ไอออนต่างชนิดกัน อยู่ในสารละลายที่มีค่า μ เท่ากัน ค่า f จะเท่ากัน แต่อาจจะมีการเบี่ยงเบนไปเล็กน้อย ขึ้นกับ effective diameter ion เช่น Li^+, Cs^+ effective diameter hydrate $Li^+ < Cs^+$ มาก ซึ่งค่า f จะเบี่ยงเบน

การคำนวณค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตี (f)

Debye และ Huckel ได้แสดงความสัมพันธ์ได้ดังนี้

$$\log f_{i\pm} = -0.512 z_i^2 \sqrt{\mu} / 1 + \sqrt{\mu}$$

ตัวอย่างที่ 7.19

จงคำนวณหาค่าการละลายของ $Ba(IO_3)_2$ ใน 0.001M และ 0.1M $MgCl_2$

ที่ 0.001 M $MgCl_2$ กำหนดให้ $f_{Ba^{2+}} = 0.800$ $f_{IO3^-} = 0.950$

ที่ 0.01 M $MgCl_2$ กำหนดให้ $f_{Ba}^{2+} = 0.200$ $f_{IO3^-} = 0.675$ และ K_{sp} ของ $Ba(IO_3)_2 = 1.57 \times 10^{-9}$

$$Ba(IO3-) \quad === Ba^{2+} + 2IO_3^-$$

$$Ksp = [Ba^{2+}] [IO_3^-]^2$$

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

$$S = 7.32 \times 10^{-4} \text{ (ค่าการละลายในน้ำ)}$$

ในสารละลายในขณะนี้มีไอออน Mg^{2+}, Cl^-, Ba^{2+}, IO_3^- แต่ Ba^{2+}, ที่ได้จากการแตกตัวของตะกอนมีค่าน้อยมาก ดังนั้นการคำนวณหาค่า μ จะคำนวณจาก $MgCl_2$ เพียงตัวเดียว

$$K_{sp}^o = a_{Ba}^{2+} \cdot a_{IO3^-}{}^2$$

$$= f_{Ba}^{2+} [Ba^{2+}] \cdot f^2_{IO3^-} [IO_3^-]^2$$

เมื่อความเข้มข้นของอิเล็กโตรไลท์ = 0 คือการละลายในน้ำ Ksp = 1.57×10^{-9}

$$[Ba^{2+}] [IO_3^-]^2 = K_{sp}^o / f_{Ba}^{2+} f^2 [IO3^-]$$

ใน 0.001 $MgCl_2$ $S(2S)^2 = 1.57 \times 10^{-9} / (0.800)(0.950)^2$

$$S = 8.2 \times 10^{-4}$$

ใน 0.100 M MgCl2 $S(2S)^2 = 1.57 \times 10^{-9} / (0.200)(0.675)^2$

$$S = 1.63 \times 10^{-3}$$

จะเห็นว่าเมื่อความเข้มข้นของอิเล็กโตรไลท์เพิ่มขึ้น ค่าการละลายก็เพิ่มขึ้น

7.6. การแยกไอออนในสารละลายโดยการควบคุมความเข้มข้นของตัวตกตะกอน (Separation of Ions by Control of the Concentration of the Precipitating Reagent) or Differential precipitation)

ในสารละลายตัวอย่างที่มีไอออนต่างชนิดปะปนกันอยู่ ถ้าไอออนเหล่านั้นต่างก็สามารถรวมตัวกับตัวตกตะกอนเกิดเป็นเกลือที่มีค่าการละลายต่างกันมาก จากการควบคุมความเข้มข้นของตัวตกตะกอน เราก็สามารถแยกตะกอนเหล่านั้นออกจากกันได้ ส่วนการที่จะแยกไอออนแต่ละตัวในสารละลายออกจากกันได้สมบูรณ์หรือไม่นั้น ต้องพิจารณาดูว่า ตัวแรกตกตะกอนหมดแล้วหรือยังเมื่อไอออนตัวที่สองยังไม่ตก มักใช้ในการตกตะกอนแยกของตะกอนพวกไฮดรอกไซด์ (OH^-) และซัลไฟด์ (S^{2-}) เราสามารถใช้เงื่อนไขที่เหมาะสมที่จะใช้ในการควบคุมความเข้มข้นของรีเอเจนต์ที่เติมได้เช่น

ตัวอย่างที่ 7.20

ในสารละลายชนิดหนึ่งมี 0.10 M Zn^{2+} และ 0.10 M Fe^{2+} กำหนดให้ Ksp FeS = 1.0×10^{-19} และของ ZnS = 4.5×10^{-24}

สำหรับตะกอน ZnS : $K_{sp} = [Zn^{2+}][S^{2-}]$

$$[S^{2-}] = 4.5 \times 10^{-24}/0.1 = 4.5 \times 10^{-23}\ M \qquad (7.33)$$

ที่สมดุล จะมี $[S^{2-}]$ ได้เพียง 4.5×10^{-23} M ถ้ามี $[S^{2-}]$ มากกว่านี้ Zn^{2+} ไอออนเริ่มตกตะกอนเป็น ZnS

สำหรับตะกอน FeS : $K_{sp} = [Fe^{2+}][S^{2-}]$

$$[S^{2-}] = 1 \times 10^{-19} / 0.1 = 1.0 \times 10^{-18}\ M \qquad (7.34)$$

ที่สมดุลจะมี $[S^{2-}]$ ได้เพียง 1.0×10^{-18} M ถ้ามีมากกว่านี้ FeS จะเริ่มตกตะกอน

ดังนั้นถ้าจะให้ ZnS ตกตะกอนออกมาโดยที่ Fe^{2+}ยังไม่ตกตะกอน ปริมาณของ $[S^{2-}]$ ในสารละลาย ต้องไม่เกิน 1.0×10^{-18} M

เมื่อ $[S^{2-}]$ มีค่าสูงสุดไม่เกิน 1×10^{-18} M จะมี Zn^{2+} เหลืออยู่ในสารละลายมีค่าเท่ากับ

$$[Zn^{2+}] = K_{sp} / [S^{2-}] = 4.5 \times 10^{-24} / 1 \times 10^{-18} = 4.5 \times 10^{-6} \text{ M}$$

ยังคงมี $[Zn^{2+}]$ เหลืออยู่ 4.5×10^{-6} M ซึ่งน้อยมาก ดังนั้นเราจะทำให้ Zn^{2+}ตกตะกอนแยกออกมาเป็น ZnS ได้เกือบหมด โดยที่ Fe^{2+} ยังไม่ตกตะกอน ถ้าควบคุม $[S^{2-}]$ มีค่าไม่เกิน 1.0×10^{-18} M

ตัวอย่างที่ 7.21

ในกรณีตกตะกอนไฮดรอกไซด์ ในสารละลายซึ่งประกอบด้วย Fe^{3+} 0.1 F และ Mg^{2+} 0.1 F ถามว่าจะแยกออกจากกันได้โดยการตกตะกอนเป็นไฮดรอกไซด์ กำหนดให้ Ksp ของ $Fe(OH)_3$ = $1 \times 1 \times 10^{-36}$ และของ $Mg(OH)_2$ = $1 \times 1 \times 10^{-11}$

สำหรับตะกอน $Fe(OH)_3$: $K_{sp} = [Fe^{3+}][OH^-]^3 = 1 \times 10^{-36}$ (7.35)

$[OH^-] = 1 \times 10^{-2}$ M ทำให้ Fe^{3+} เริ่มตกตะกอน

สำหรับตะกอน $Mg(OH)_2$: $K_{sp} = [Mg^{2+}][OH^-]^2 = 1 \times 10^{-11}$ (7.36)

$[OH^-] = 1 \times 10^{-6}$ M ทำให้ Mg^{2+}เริ่มตกตะกอน

$[OH^-]$ ที่ใช้ในการตกตะกอน Fe^{3+} มีค่าน้อยกว่า $[OH^-]$ ที่ใช้ในการตกตะกอน Mg^{2+} มาก ดังนั้น Fe^{3+} ตกก่อน จะแยกออกจากกันได้เมื่อ Fe^{3+} ตกตะกอนหมด เพราะฉะนั้นจะต้องหา $[OH^-]$ ที่ Fe^{3+} ตกหมด

ในการตกตะกอนได้สมบูรณ์ จะต้องมีไอออนที่เราสนใจเหลือเป็น 10^{-5} เท่าของความเข้มข้นของสารตั้งต้น จึงจะถือว่าเป็นการตกตะกอนสมบูรณ์ทางด้านทำปริมาณวิเคราะห์

ในกรณี Fe^{3+} จะมีความเข้มข้นเหลือ $(0.10)(10^{-5}) = 10^{-6}$ F แทนในสมการ Ksp

$$[10^{-6}][OH^-]^3 = 1 \times 10^{-36}$$

$$[OH^-] = 1 \times 10^{-12}$$ Fe^{3+} ตกตะกอนหมด

เมื่อเทียบกับ Mg^{2+} เมื่อเริ่มตกจะใช้ $[OH^-] = 7.7 \times 10^{-6}$M ซึ่งค่า $[OH^-]$ ของ Fe^{3+} มีค่าน้อยกว่า แยกออกจากกันโดยควบคุม $[OH^-]$ อยู่ในช่วง $1 \times 10^{-12} - 1 \times 10^{-6}$ M

ตัวอย่างที่ 7.22

ในกรณีตกตะกอนซัลไฟด์ (Sulphide Separation) จะใช้ H_2S เป็นตัวตกตะกอน และควบคุม $[H_3O^+]$ ของสารละลาย โดยใช้ H_2S อิ่มตัวในน้ำ

H_2S เป็นกรดอ่อนในน้ำจะเกิดปฏิกิริยาดังนี้

$$H_2S + H_2O \text{ === } HS^- + H_3O^+ \quad : \quad K_1 = [H_3O^+][HS^-] / [H_2S] \qquad (7.37)$$

$$HS^- + H2O \text{ === } S^{2-} + H_3O^+ \quad : \quad K_2 = [H_3O^+][S^{2-}] / [HS^-] \qquad (7.38)$$

$$(7.37) \times (7.38) \quad K_1K_2 = [H_3O^+]^2 [S^{2-}] / [H_2S]$$

$$[S^{2-}] = K_1K_2 [H_2S] / [H_3O^+]^2 \qquad (7.39)$$

ตัวแปรที่เข้ามาเกี่ยวข้องคือ $[H_3O^+]$ เราควบคุมความเข้มข้นของ H_2S โดยการควบคุม $[H_3O^+]$ ถ้าใช้ $[H_2S]$ อิ่มตัวในน้ำ 0.1 F เหตุที่ใช้ H_2S อิ่มตัวเนื่องจากเป็นกรดอ่อน โดยความเข้มข้นที่แท้จริงของH_2S เท่ากับค่าการละลายในน้ำ = 0.1 F ถ้า $[H_2S] = 0.1$ F และ S^{2-} เป็นตัวตกตะกอน และแทนค่าคงที่การแตกตัวของกรด

$$[S^{2-}] = K_1K_2 [0.1] / [H_3O^+]^2 = 6.8 \times 10^{-24} / [H_3O^+]^2 \qquad (7.40)$$

H_2S จะแตกตัวให้ $[S^{2-}]$ เป็นตัวไปทำปฏิกิริยา ดังนั้น การควบคุม $[S^{2-}]$ โดยการควบคุม $[H_3O^+]$

สำหรับกรณีที่มีเกลือมากกว่า 1 ชนิดที่มี ไอออนร่วมแต่ค่า Ksp ต่างกันเราสามารถตกตะกอนแยกเอาตัวที่ละลายได้น้อยกว่าออกก่อนได้

ตัวอย่างที่ 7.23

ในสารละลายซึ่งประกอบด้วย I^- , Br^- และ Cl^- ไอออนโดยแต่ละ ชนิดมีความเข้มข้น 0.1 M ถามว่าจะแยกไอออนแต่ละตัวออกจากกันได้หรือไม่ ถ้าใช้ $AgNO_3$ เป็นสารตกตะกอน

กำหนดให้ K_{sp} AgI = 1.5×10^{-16} , AgBr = 1.1×10^{-12} และ AgCl = 1.6×10^{-10}

พิจารณาจากค่า K_{sp} พบว่าการตกตะกอนจะเรียงตามลำดับก่อนหลัง ดังนี้ AgI, AgBr และ AgCl

คำนวณหาว่า จะมีปริมาณของ I- กี่เปอร์เซนต์เมื่อ Br^- เริ่มตกตะกอน และ จะมีปริมาณของ Br^- กี่เปอร์เซนต์เมื่อ Cl^- เริ่มตกตะกอน

สำหรับตะกอน AgI : $[Ag^+] = 1.5 \times 10^{-16} / 0.1 = 1.5 \times 10^{-5}$ M (7.41)

สำหรับตะกอน AgBr : $[Ag^+] = 1.1 \times 10^{-12} / 0.1 = 1.1 \times 10^{-11}$ M (7.42)

สำหรับตะกอน AgCl : $[Ag^+] = 1.6 \times 10^{-10} / 0.1 = 1.1 \times 10^{-9}$ M (7.43)

AgBr เริ่มตกตะกอนเมื่อ $[Ag^+] = 1.1 \times 10^{-11}$ M ในขณะนั้นจะมี I^- เหลืออยู่ในสารละลาย

$[I^-] = 1.5 \times 10^{-16} / 1.1 \times 10^{-11} = 1.4 \times 10^{-5}$ M

คิดเป็น AgI = 99.99%

AgCl เริ่มตกตะกอนเมื่อ $[Ag^+] = 1.6 \times 10^{-9}$ M ในกรณีจะมี Br^-เหลืออยู่ในสารละลาย

$[Br^-] = 1.1 \times 10^{-12} / 1.6 \times 10^{-9} = 6.9 \times 10^{-4}$

คิดเป็น AgBr = 99.31%

คำถามเพิ่มเติมท้ายบท

7.1. จงคำนวณผลคูณของการละลายของสารประกอบ PbS โดยใช้ข้อมูลที่กำหนดให้ดังต่อไปนี้

(1)	$PbSO_4$	=	$Pb^{2+}+SO_4^{2-}$	Ksp	=	1.3×10^{-8}
(2)	$PbSO_4+2I^-$	=	$PbI_2+SO_4^{2-}$	K_2	=	1.57
(3)	$PbI_2+CrO_4^{2-}$	=	$PbCrO_4+2I^-$	K_3	=	4.15×10^{-5}
(4)	$PbS+CrO_4^{2-}$	=	$PbCrO_4+S^{2-}$	K_4	=	4.0×10^{-14}

ตอบ 8×10^{-28}

7.2. เมื่อนำสารละลาย MCl_2 เข้มข้น 0.0100 M จำนวน 25.0 mL ผสมกับสารละลายบัฟเฟอร์ NH_3-NH_4Cl เข้มข้น 0.100 M จำนวน 25.0 mL จงคำนวณค่าผลคูณการละลายของ $M(OH)_2$ กำหนด ให้สารละลายบัฟเฟอร์ 25.0 mL ประกอบด้วย NH_4Cl อย่างน้อย 0.75 g เพื่อป้องกันการตกตะกอนของ $M(OH)_2$ ในระหว่างการผสมสารละลายทั้งสอง

ตอบ 5.2×10^{-14}

7.3. จงแสดงค่าผลคูณการละลายของเกลือที่ละลายได้น้อยต่อไปนี้ ในรูปฟังก์ชันของสารละลายเป็นโมลาร์

ก) Ag_2S, ข) $PbCl_2$, ค) $PbSO_4$,ง) PbClF, จ) $Ca_3(PO_4)_2$

ตอบ ก) $4s^3$, ข) $4s^3$, ค) s^2, ง) s^3 จ) $108s^5$,

7.4. จงคำนวณหาค่า molar solubility (S) ของเกลือที่ละลายได้น้อยแต่ละชนิดดังต่อไปนี้ ในรูปฟังก์ชันของค่าคงที่ผลคูณการละลาย Ksp

ก) MX_2 , ข) MX_4 , ค) MY, ง) M_2Y_3, จ) M_3Z_2

เมื่อ M คือ ไอออนของโลหะ X , Y และ Z เป็นแอนไอออนชนิดโมโนเวเลนซ์ ไดเวเลนซ์ และไตรเวเลนซ์ตามลำดับ

ตอบ ก) $s = (K_{sp}/4)^{1/3}$ ข) $s = (K_{sp}/256)^{1/5}$ ค) $s = K_{sp}^{1/2}$ ง) $(K_{sp}/108)^{1/5}$ จ) $(K_{sp}/108)^{1/5}$

7.5. จงคำนวณการละลายในหน่วยโมลาร์ของ $BaSO_4$ ในสารละลาย HNO_3 เข้มข้น 1.00 M

ตอบ 3.6×10^{-4} mol/L

7.6. จงเติมคำตอบลงในตารางให้สมบูรณ์

สารประกอบ	การละลาย (g/100 mL)	Ksp
AgBr	1.33×10^{-5}	
$Ag_2C_2O_4$		1×10^{-11}
$Ca_3(PO_4)_2$	1.02×10^{-25}	
$PbBr_2$		0.384
$MgNH_4PO_4$	8.0×10^{-4}	

ตอบ

สารประกอบ	การละลาย (g/100 mL)	Ksp
AgBr	1.33×10^{-5}	5×10^{-3}
$Ag_2C_2O_4$	0.0041	1×10^{-11}
$Ca_3(PO_4)_2$	1.02×10^{-25}	1.22×10^{-4}
$PbBr_2$	4.58×10^{-6}	0.384
$MgNH_4PO_4$	8.0×10^{-4}	2.0×10^{-13}

7.7. เมื่อผ่านแก๊ส H_2S ลงไปในสารละลายอิ่มตัวของ $PbBr_2$ ที่มีปริมาตร 100 mL (ที่ 25° C) พบว่ามีตะกอน PbS เกิดขึ้น 0.250 g จงคำนวณค่าการละลายในหน่วยโมลาร์ และ ค่าคงที่ของผลคูณการละลายของ $PbBr_2$

ตอบ 0.1045 mol/L , 4.60×10^{-6}

7.8. จงคำนวณหาจำนวนกรัมของ ZnS ที่ละลายได้ในสารละลาย 1 ลิตรที่มี (M^+) = 1.00 M

ตอบ 9.8 g/L

7.9. จงคำนวณหาค่า pH ในสารละลายซึ่งค่าการละลายของ CaF_2 มีค่าเท่ากับ 100 ppm (ไม่ต้องคำนึงถึงการรวมตัวของสารประกอบ H_2F_2)

ตอบ 2.38

7.10. จงคำนวณค่าการละลายในหน่วย mg / 100 mL ของเกลือออกซาเลตของโลหะต่อไปนี้ Ca, Sr, และ Ba ที่อยู่ในสารละลาย CH_3COOH

ตอบ ค่าการละลายเรียงตามลำดับดังนี้ 3.14 mg/100 mL, 28.1 mg/100mL, 18.7 mg/100mL

7.11. เมื่อเติม NaOH ที่เป็นของแข็งลงไปในสารละลายเกลือ XCl_3 เข้มข้น 0.0100 M จนกระทั่ง pH กลายเป็น 6.50

ก) จะมีตะกอนเกิดขึ้นหรือไม่ (น้ำหนักอะตอมของ X= 52.0 และค่าการละลายของ X (OH_3)=0.13 μg / 100 mL)

ข) ธาตุ X คืออะไร

ตอบ ก) มีตะกอนเกิดขึ้น ข) Cr

7.12. เมื่อเติมโซเดียมซัลไฟด์ (Na_2S) ลงในสารละลายของ Mn^{2+} จนกระทั่งความเข้มข้นของ Na_2S = 0.100 M ถามว่าสารประกอบใดตะกอนออกมาก่อนระหว่าง MnS หรือ $Mn(OH)_2$

ตอบ MnS

7.13. สารละลายเอเควียสซึ่งมี $ZnCl_2$ เข้มข้น 0.010 M , CH_3COONa เข้มข้น 0.62 M ซึ่งอิ่มตัวด้วย H_2S และถูกปล่อยให้อยู่ภายใต้เงื่อนไขดังกล่าว ถามว่าร้อยละของสังกะสีที่ไม่ตกตะกอนคิดเป็นเท่าไร

ตอบ 2.1×18^{-8}%

7.14. น้ำหนักโมเลกุลของ $M(OH)_2$ มีค่าเท่ากับ 242 และมีค่าการละลายเท่ากับ 2.42 mg/L เมื่อเติม NaOH ที่เป็นของแข็งลงไปในสารละลาย M^{2+} เข้มข้น 0.100 M ซึ่งมีปริมาตร 100 mL จนกระทั่ง pH ของสารละลายมีค่าเท่ากับ 8.80 จงหาร้อยละของ M^{2+} ไอออนที่ไม่ตกตะกอน

ตอบ 0.100%

7.15. จงหาจำนวนกรัมของ K_2SO_4 ที่ต้องเติมลงไปในสารละลายอิ่มตัวของ $SrSO_4$ ที่มีปริมาตร 1 ลิตรเพื่อทำให้ $[SO_4^{2-}] = 2[Sr^{2+}]$? (สมมติว่า S อยู่ในรูป SO_4^{2-} เท่านั้น)

ตอบ 0.0652 g/L

7.16. ปริมาณของ NH_4Cl เป็นกรัมที่ต้องเติมลงไปในสารละลายผสมระหว่าง $Mg(NO_3)_2$ เข้มข้น 0.050 M 20 mL และ NaOH เข้มข้น 0.50 M 50.0 mL เพื่อทำให้ตะกอนที่เกิดขึ้นละลาย

ตอบ 2.49×10^{-5} M

7.17. จงคำนวณค่าการละลายในหน่วยโมลาร์ของ Ag_2CrO_4

ก) ในสารละลาย Na_2CrO_4 เข้มข้น 0.100 M

ข) ในสารละลาย $AgNO_3$ เข้มข้น 0.100 M

(ไม่ต้องคำนึงถึงการสลายตัวด้วยน้ำ)

ตอบ ก) 2.2×10^{-6} mol/L ข) 1.9×10^{-10} mol/L

7.18. เมื่อนำ $AgNO_3$ 8 กรัมและ $Na_2C_2O_4$ 12.0 g มาละลายในน้ำและเจือจางจนสารละลายมีปริมาตรเป็น 200 mL จงคำนวณ ความเข้มข้นเป็นโมลาร์ของไอออนต่อไปนี้ Ag^+, $C_2O_4^{2-}$, Na^+ และ NO_3^-

ตอบ $[Ag^+] = 5.5 \times 10^{-6}$ M , $[C_2O_4^{2-}] = 0.330$ M , $[Na^+] = 0.896$ M และ $[NO_3^-]$ 0.235M

7.19. เมื่อนำสารละลาย $MgCl_2$ เข้มข้น 0.040 M จำนวน 25.0 mL มาผสมกับสารละลาย $AgNO_3$ เข้มข้น 0.050 จำนวน 25.0 mL จงคำนวณความเข้มข้นเป็นโมลาร์ของไอออนต่อไปนี้ในสารละลายผสมที่ได้ : Mg^{2+}, Cl^-, As^+ และ NO^-_3

ตอบ $[Mg^{2+}] = 0.020$ M , $[Cl^-] = 0.0150$ M, $[As^+] = 1.2 \times 10^{-8}$ M และ $[NO^-_3] = 0.025$ M

7.20. จงคำนวณหาค่าการละลายในหน่วยโมลาร์ของ $BaSO_4$ ในสารละลาย KNO_3 เข้มข้น 0.100 M โดยใช้ค่าแอคติวิตี

ตอบ 1.72×10^{-4} mol/L

7.21. จงคำนวณค่าการละลายในหน่วยโมลาร์ของ ZnC_2O_4 ในสารละลาย เมื่อทำการควบคุม pH ของสารละลายที่

ก) 4.00

ข) 5.00

ค) 7.00

และจงสรุปผลของ pH ที่มีต่อการละลายของ ZnC_2O_4

ตอบ ก) = 6.7×10^{-5} M , ข) = 4.2×10^{-5} M ค) = 3.9×10^{-5} M

และการละลายลดลงเมื่อ pH เพิ่มขึ้น

7.22. จงคำนวณค่าการละลายในหน่วยโมลาร์ของ PbS ในน้ำ (ให้นำการสลายตัวด้วยน้ำของ S^{2-} ไอออน มาคำนวณด้วย)

ตอบ 1.3×10^{-10} M

7.23. จงคำนวณการละลายเป็นโมลาร์ของสารประกอบต่อไปนี้ในน้ำ ให้นำการสลายตัวด้วยน้ำของแอนไอออนมาคำนวณด้วย

n) $BaCO_3$

ข) $PbCrO_4$

ค) Ag_2CO_3

ตอบ ก) = $6.9 \times 1\ 0^{-5}$ M , ข) = $9 \times 1\ 0^{-8}$ M ค) = $1.44 \times 1\ 0^{-4}$ M

7.24. จงคำนวณหาความเข้มข้นของ NH_4^+ ไอออนที่ต้องการเพื่อป้องกันการตกตะกอนของ $MgCO_3$ จากสารละลายที่มี NH_4^+ 0.03 mol, Mg^{2+} 0.0125 mol และ HCO_3^- 0.080 mol ในสารละลาย 1 ลิตร

ตอบ 0.65 M

7.25. ในสารละลายประกอบด้วย Fe^{3+} และ Mg^{2+} เข้มข้นชนิดละ 0.010 M จงคำนวณหาช่วงของความเข้มข้นของ OH^- ซึ่งสามารถแยกไอออนของ Fe^{3+} ออกจาก Mg^{2+} ในรูป $Fe(OH)_3$ ได้อย่างสมบูรณ์ (99.9 %)

ตอบ 1.8×10^{-11} M < $[OH^-]$ < 3.0×10^{-5} M

7.26. เมื่อเติม CrO_4^{2-} ไอออนลงในสารละลายซึ่งประกอบด้วย 0.030 M Ba^{2+}, 0.00030 M Sr^{2+} และ 0.010 M Ca^{2+}

ก) จงเรียงลำดับของการตกตะกอนของไอออนต่าง ๆเหล่านี้ในรูปโครเมต

ข) ปริมาณคิดเป็นร้อยละของไอออนแต่ละตัวที่ตะกอนได้ก่อนที่ไอออนตัวถัดไปจะเริ่มตกตะกอน

ตอบ ก) $BaCrO_2$ ตกตะกอนตัวแรก ตามด้วย $CaCrO_4$ และ $SrCrO_4$

ข) $[Ba^{2+}] = 5.7 \times 10^{-6}$ % $[Ca^{2+}]$ = 41%,

7.27. เมื่อเติม Cl^- ไอออนลงในสารละลายซึ่มี 0.030 M Ag^+ และ 0.010 M Pb^{2+} อยู่เมื่อ $PbCl_2$ เริ่มตกตะกอนถามว่าในสารละลายยังคงมี Ag^+ ไอออนเหลืออยู่เท่าไร

ตอบ 4.5×10^{-9}M

7.28. เมื่อเติม $AgNO_3$ ที่เป็นของแข็งลงในสารละลายซึ่งมี 0.0090 M CrO_4^{2-} และ 0.090 M Cl^-

ก) ตะกอนของสารใดตกออกมาก่อน

ข) ปริมาณเป็นร้อยละของ Cl^- ที่ตกตะกอนเมื่อ Ag_2CrO_4 เริ่มตกตะกอน

ตอบ ก) AgCl ข) 99.994%

7.29. ในสารละลายซึ่งประกอบด้วย CrO_4^{2-} และ Cl^- ไอออนซึ่งมีอัตราส่วนของความเข้มข้น คือ 1250:1 ถามว่าสารใดตกตะกอนออกมาตัวแรก เมื่อเติม Ag^+ ไอออน ถ้าหากว่าความเข้มข้นเริ่มต้นของ (CrO_4^{2-}) คือ

ก) 0.0010 M

ข) 0.10 M

ตอบ ก) Ag_2CrO_4 ข) AgCl

7.30. ในสารละลายซึ่งประกอบด้วย 0.050 MX^{2-} และ 0.050 MZ^{2+} ทำให้เป็นกรดจนมีค่า $[H^+]$ = 0.30 M และอิ่มตัวด้วย H_2S (0.10 M) จงหาอัตราส่วนต่ำสุดของค่า $K_{sp}(XS) / K_{sp}(ZS)$ เพื่อให้ $[Z^{2+}]$ ลดลงถึง 1.00×10^{-6} M โดยปราศจากการตกตะกอนร่วมของ XS

ตอบ 5.0×10^4

7.31. ในสารละลายที่มี Fe^{3+}, Ni^{2+} และ Mg^{2+} ไอออนเข้มข้นชนิดละ 0.010 M มี pH 0.5 จากนั้นค่อย ๆทำการเติมเบส จงคำนวณค่า pH ซึ่งแต่ละไอออนเริ่มจะตกตะกอนเป็นไฮดรอกไซด์ และค่า pH ซึ่งไอออนของโลหะมีความเข้มข้น 1.0×10^{-6} M ในทางทฤษฎีเป็นไปได้หรือไม่ที่จะแยกแคทไอออนเหล่านี้ออกจากกันโดยการตกตะกอนลำดับส่วนในรูปไฮดรอกไซด์

ตอบ เป็นไปได้

7.32. ในสารละลายซึ่งประกอบด้วย 0.10 M NH_3, 0.50 M NH^+_4 และ 0.10 M HCO_3^-

ก) ความเข้มข้นของ CO_3^{2-} ไอออนในสารละลาย

ข) ถ้าเติมของผสมของแข็ง $BaCl_2$ และ $MgCl_2$ ลงในสารละลายจนกระทั่ง $[Ba^{2+}]$ = $[Mg^{2+}]$ = 0.020 M ถามว่าจะมี $BaCO_3$, $MgCO_3$ และ $Mg(OH)_2$ จะตกตะกอนออกมาหรือไม่

ตอบ ก) 1.7×10^{-3} M , ข) $BaCO_3$ ตัวเดียวเท่านั้นที่ตกตะกอน

7.33. จงคำนวณความเข้มข้น Ba^{2+}, Ca^{2+} และ CrO_4^{2-} ไอออนในสารละลายอิ่มตัวซึ่งอยู่ในสภาวะสมดุลกับของแข็ง $BaCrO_4$ และ $CaCrO_4$

ตอบ $[Ba^{2+}] = 4.5 \times 10^{-9}$ M , $[Ca^{2+}] = 2.66 \times 10^{-2}$ M และ $[CrO_4^{2-}] = 2.66 \times 10^{-2}$ M

7.34. ในสารละลายซึ่งมี Zn^{2+} ไอออนเข้มข้น 0.010 M และ Mn^{2+} ไอออนเข้มข้น 0.0010 M

ก) จงคำนวณช่วงของ pH ที่ทำให้แยก Zn^{2+} ไอออน (มีความเข้มข้น ของ $[Zn^{2+}]$ ลดลงเหลือน้อยกว่า $1.0X10^{-6}$ M) ในรูป ZnS โดยการทำให้การละลายอิ่มตัวด้วย H_2S

ข) pH จะมีค่าต่ำสุดได้เท่าไร ที่ทำให้เกิดการแยก แมงกานีสออกเป็นตะกอนในรูป MnS

ตอบ ก) 2.60-5.95, ข) 7.45

7.35. จงคำนวณหาปริมาณของ PbS ที่ถูกเปลี่ยนเป็น $PbCO_3$ เมื่อทำการเติม PbS ที่เป็นของแข็งมากเกินพอด้วยสารละลาย Na_2CO_3 1.5 M จำนวน 10.0 mL

ตอบ 1.9×10^{-14} g / 10.0 mL