

قابلیت حل شدن و رسوبگیری

- هدفهای رفتاری: از فراگیر انتظار می‌رود پس از پایان این فصل بتواند :
- ۱- محلول سیر نشده، سیر شده و فراسیر شده را تشریح نماید. قابلیت حل شدن و عوامل مؤثر بر قابلیت حل شدن (دما، یون مشترک و pH) را شرح دهد.
 - ۲- حاصل ضرب حلالیت را تعریف نموده و به کمک آن میزان قابلیت انحلال مواد را محاسبه کند.
 - ۳- رسوبگیری و عوامل مؤثر بر آن (دما، یون مشترک و pH) را توضیح دهد.
 - ۴- مواد محلول، غیر محلول و کم محلول را شرح دهد.

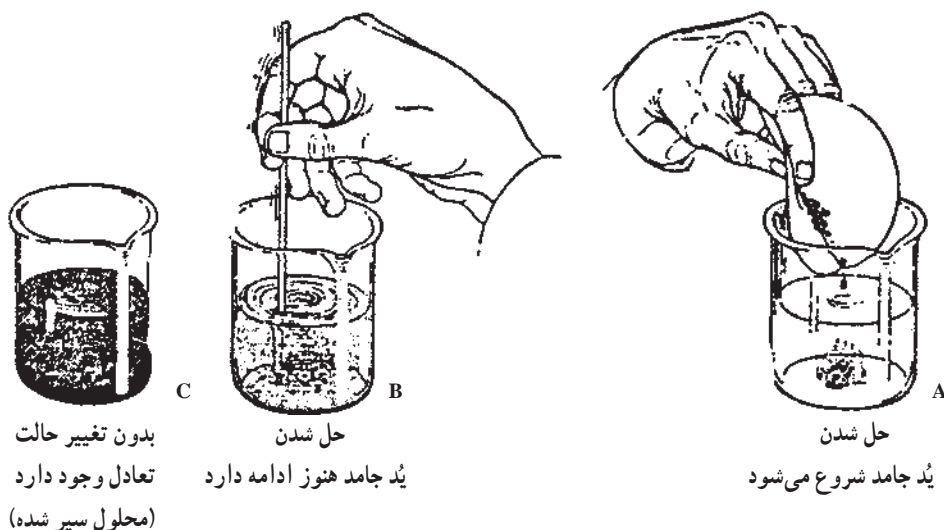
۴-۱- محلولهای سیر نشده، سیر شده و فراسیر شده^۱

برای پی بردن به اینکه یک محلول سیر نشده است، ابتدا باید محلول سیر شده را شناخت و آنگاه، محلول سیر نشده را تعریف کرد.

در این فصل با مثالی این موضوع را مورد بررسی قرار می‌دهیم. فرض کنید مطابق شکل ۴-۱ مقدار کافی I_2 جامد را در مخلوطی از آب و الکل (حلال دوتایی) اضافه می‌کنیم. اندکی بعد خواهیم دید که رنگ قهوه‌ای متمایل به قرمز به سرعت در اطراف ید جامد در مخلوط آب و الکل ظاهر می‌شود. اگر آن را به هم بزنیم، رنگ قرمز پراکنده می‌شود، یعنی ید جامد در آب و الکل حل شده و جزیی از محلول می‌شود. به عبارت دیگر محلولی از ید در آب و الکل در اختیار داریم. با گذشت زمان محلول کم‌کم پررنگ می‌شود و مقدار ید جامد کاهش می‌یابد، اما بعد از مدتی دیگر رنگ تغییر نمی‌کند. با آنکه ید جامد هنوز وجود دارد، دانه‌های آن کوچک نمی‌شوند. در این حال که دیگر تغییری مشاهده نمی‌شود می‌گوییم که سیستم در حال تعادل است. صفت اختصاصی تعادل، تغییرناپذیری

^۱ - Unsaturated, Saturated and Super Saturated Solutions.

خواصّ ماکروسکپی آن است. به عبارت دیگر، یُد جامد در یک مخلوط آب و الکل حل شده و محلول سیر شده به دست آمده است. در این محلول دیگر یُد جامد حل نمی شود و رنگ محلول ثابت باقی می ماند.



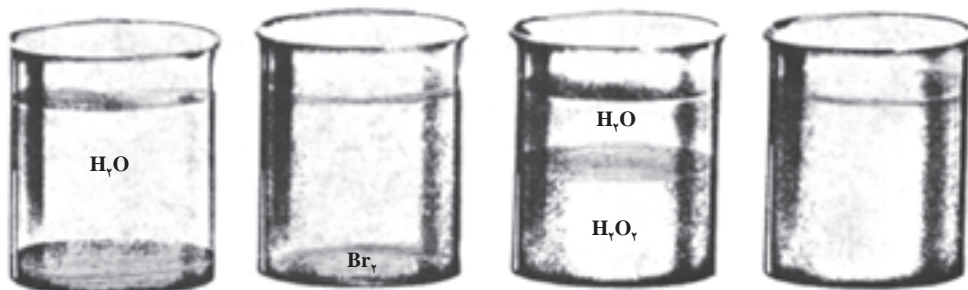
شکل ۴-۱- حل شدن یُد در محلول آب و الکل، حالت تعادل از روی رنگ ثابت محلول تشخیص داده می شود.

علّت آنکه برای حل شدن یُد از حلال دوتایی آب و الکل استفاده کردیم، آن است که یُد در آب کم حل می شود و برای آنکه حلالیت یُد بیشتر شود از مخلوط آب و الکل استفاده کردیم. هنگامی که مایعی مانند بُرم، Br_2 ، با آب تکان داده شود، دو لایه تشکیل می شود، لایه ی بالایی شامل آب است که با مقدار کمی برم سیر شده است. به شکل ۴-۲ مراجعه نمایید.



بعضی از مایعات کاملاً متفاوت از برم عمل می کنند. اگر هیدروژن پراکسید، H_2O_2 ، به آب اضافه شود، فقط یک محلول به دست می آید. این حالت، بدون توجه به مقدار هیدروژن پراکسیدی است که اضافه می کنیم. همه ی H_2O_2 حل می شود و هرگز میان ماده ی حل شده و حلال به تعادل نمی رسیم. در این حالت می گوئیم که هیدروژن پراکسید به طور کامل در آب محلول است. دیگر مایعات، مانند بُرم، حلالیت محدودی در آب دارند. این مایعات با تشکیل یک محلول سیر شده به تعادل می رسند. بعد از برقراری تعادل، مایع بیشتری حل نمی شود.

گازی مانند کربن دی اکسید، مانند یک جامد یا یک مایع در آب حل می شود. وقتی حالت تعادل برقرار شد، یعنی محلول سیر شده تشکیل گردید، غلظت گاز حل شده ثابت می ماند.



محلول بعد از هم زدن 50°C از $\text{H}_2\text{O}_2(\text{l}) + 50^\circ\text{C}$ 14g از $\text{Br}_2(\text{l})$ + محلول 50°C از $\text{Br}_2(\text{l})$ + یک لیتر H_2O قبل از هم زدن اشباع شده بعد از هم زدن آب قبل از هم زدن

شکل ۲-۴- حلالیت Br_2 در آب محدود است. در 25°C تا 36g برم را می توان در یک لیتر آب حل نمود. در این موقع محلول از Br_2 اشباع است. اگر H_2O_2 به آب اضافه کنیم دو مایع از یکدیگر جدا نمی شوند. H_2O_2 به هر نسبتی در آب حل می شود. حلالیت H_2O_2 در آب نامحدود است.

محلولی که در آن ماده ی حل شده با ماده ی حل نشده در تعادل باشد محلول سیر شده نامیده می شود. محلولهای I_2 در آب و الکل و Br_2 در آب در شکل های ۱-۴ و ۲-۴ با این توصیف هماهنگ هستند.

وقتی درباره ی حلالیت یک ماده در یک حلال صحبت می کنیم، منظور ما غلظت آن ماده بر حسب مولهای حل شده در یک لیتر محلول، mol/L ، یا گرمهای حل شده در 100g حلال، در محلول سیر شده ی آن است.

به محلولهایی که غلظت آنها کمتر از غلظت محلول سیر شده است، محلول سیر نشده (اشباع نشده) گفته می شود. هر محلول آبی NaCl که غلظت سدیم کلرید در آن در دمای 25°C کمتر از $6/2\text{ mol/L}$ باشد، سیر نشده است.

در بعضی شرایط امکان رسیدن به محلول فراسیر شده (فوق اشباع) نیز وجود دارد. در این محلول مقدار ماده ی حل شدنی بیشتر از مقدار این ماده به هنگام تعادل است. یک محلول فراسیر شده ی NaCl در آب در 25°C می تواند بیشتر از $6/2\text{ mol/L}$ NaCl داشته باشد. البته باید در دمای بالاتر از 25°C ، سدیم کلرید را در آب حل کرد و به تدریج دما را پایین آورد تا به دمای 25°C

برسد. یک محلول فراسیر شده نیز مانند یک محلول سیر نشده، در حالت تعادل نیست، یا بهتر است بگوییم که در یک تعادل ناپایدار است. این محلول در مجاورت ماده‌ی حل شدنی پایدار نیست. اگر بلوری از NaCl را به محلول فراسیر شده آن اضافه کنیم و یا اگر میزی که این محلول روی آن قرار دارد، تکان بخورد، زیادی ماده‌ی حل شدنی به سرعت متبلور می‌شود و رسوب می‌کند. آن‌گاه محلولی که باقی می‌ماند یک محلول سیر شده است. شکل ۳-۴، سه نوع محلول سیر شده، سیر نشده و فراسیر شده را نشان می‌دهد.



سیر نشده (غیر اشباع)

سیر شده (اشباع) حالت تعادل

فراسیر شده

شکل ۳-۴ — محلولهای سیر نشده، سیر شده و فراسیر شده، یک محلول سیر نشده می‌تواند مقدار بیشتری ماده‌ی حل شدنی را در خود حل کند. یک محلول سیر شده در حال تعادل با ماده‌ی حل شدنی است و نمی‌تواند در دمای ثابت مقدار بیشتری از ماده‌ی حل شدنی را در خود حل کند. یک محلول فراسیر شده، مقدار ماده‌ی حل شدنی بیشتری نسبت به حالت تعادل دارد. این محلول ناپایدار است، اگر بلور کوچکی از ماده‌ی حل شدنی به آن اضافه شود، مقدار کافی از ماده‌ی حل شدنی متبلور خواهد شد تا غلظت آن به غلظت در حال تعادل برسد.

۲-۴ عوامل مؤثر در قابلیت حل شدن

قابلیت حل شدن یک جسم در یک حلال، به طور کلی به ماهیت حلال و جسم حل شدنی و نیز به شرایط دما، فشار، یون مشترک و pH بستگی دارد.

برخی از این عوامل را قبلاً مطالعه کرده‌ایم. اینک بقیه‌ی این عوامل را مورد بررسی قرار می‌دهیم.

تأثیر دما در قابلیت حل شدن: غلظت تعادلی یک ماده‌ی حل شدنی با افزایش یا کاهش دما تغییر می‌کند. در مورد بسیاری از جامدات قابلیت حل شدن آنها تقریباً با بالا رفتن دما افزایش می‌یابد.

این مطلب، خالص کردن یک جامد را از طریق تبلور^۱ مجدّد امکان‌پذیر می‌سازد. هرگاه یک محلول داغ و سیر شده را سرد کنیم، جامد حل شده، متبلور می‌شود. زیرا در دماهای پایین‌تر، قابلیت حل شدن جامد مورد نظر معمولاً کمتر است.

در مورد گازها، با مراجعه به جدول ۴-۱ ملاحظه می‌کنیم که با افزایش دما حلالیت کم می‌شود. اگرچه دمای بالاتر سبب برخورد بیشتر مولکولهای گاز با سطح مایع می‌شود، اما اثر اصلی زیاد شدن دما این است که قسمت اعظم مولکولهای حل شده دارای انرژی لازم برای خروج از مایع می‌شوند.

جدول ۴-۱- حلالیت گازها در آب در فشار یک اتمسفر و در دماهای متفاوت

حلالیت (مول / لیتر)			
دما			گاز
۵۰ C	۲۵ C	۰ C	
۰/۰۰۰۴۹	۰/۰۰۰۶۴	۰/۰۰۱۰۵	N _۲
۰/۰۰۰۹۳	۰/۰۰۱۲۶	۰/۰۰۲۱۸	O _۲
۰/۰۰۱۰۱	۰/۰۰۱۳۹	۰/۰۰۲۳۶	Ar
۰/۰۱۹۵	۰/۰۳۳۸	۰/۰۷۶۵	CO _۲
۰/۰۵۳۶	۰/۰۸۸۸	۰/۲۰۶	Cl _۲

پرسش ۱: چرا با افزایش دما حلالیت گازها کاهش می‌یابد؟

پرسش ۲: طبق جدول ۴-۱، چرا حلالیت ۵ گاز مندرج در این جدول از نیتروژن به کلر در هر دمای معین، افزایش می‌یابد؟ چه نظامی در این جدول وجود دارد؟ توضیح دهید.

تأثیر فشار بر قابلیت حل شدن: قابلیت حل شدن گازها با افزایش فشار افزایش می‌یابد.^۲

۱- Recrystallization

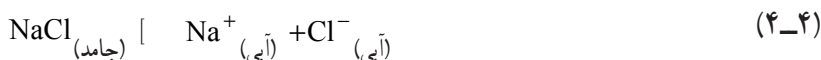
۲- قابلیت انحلال گازهای کامل در مایعات از قانون هانری پیروی می‌کند، بدین معنا که در دمای ثابت حجم گاز حل شده

$$C = K \times P \quad \text{در لیتر متناسب با فشار می‌باشد:}$$

که در آن P فشار و C حجم گاز حل شده در یک لیتر حلال و K مقداری است ثابت که ضریب انحلال گاز نامیده می‌شود. همچنین فراموش نکنید گازهایی که بر روی حلال تأثیر می‌کنند مانند SO_۲ از این قانون تبعیت نمی‌نمایند.

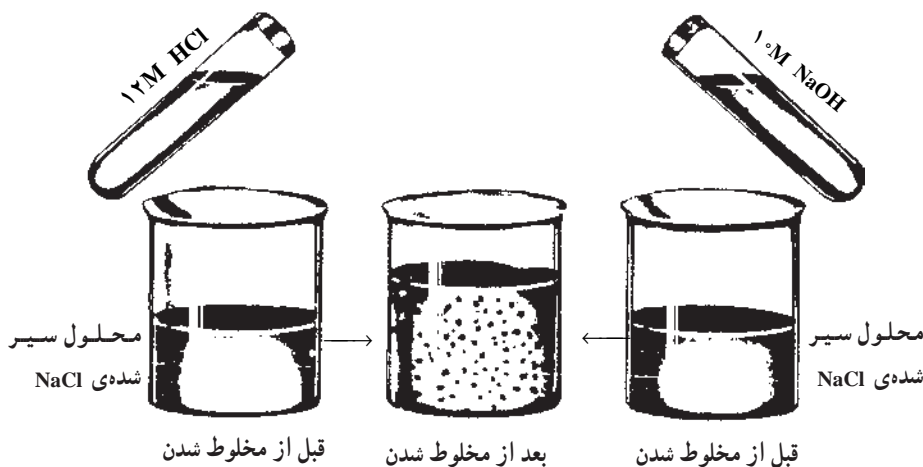
برخلاف تأثیر فشار بر قابلیت حل شدن گازها، تغییر فشار اثر ناچیزی بر روی حلالیت جامدات و مایعات دارد. برای مثال حلالیت سدیم کلرید در آب با ازدیاد فشار از ۱ اتمسفر به ۱۰۰۰ اتمسفر فقط با ضریب ۱/۰۲۵ زیاد می‌شود.

اثر یون مشترک بر حلالیت: چنانچه محلول سیر شده‌ای از NaCl در C ۲۵ داشته باشیم، در این محلول تعادل ۴-۴ برقرار است.



اگر به این محلول سیر شده چند قطره محلول HCl غلیظ که غلظت آن ۱۲ مولار است اضافه

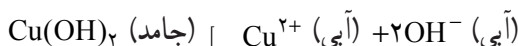
کنیم، به دلیل اینکه محلول غلیظ HCl دارای یونهای H^+ (آبی) و Cl^- (آبی) می‌باشد، غلظت یون Cl^- را زیاد کرده‌ایم، که باعث به هم خوردن تعادل ۴-۴ می‌شود. بنابر اصل لوشاتلیه، با زیاد شدن غلظت یونهای Cl^- ، تعادل به سمت چپ جابه‌جا می‌شود. یعنی عده‌ای از یونهای Cl^- اضافه شده با یونهای Na^+ در محلول مطابق شکل ۴-۴ به صورت NaCl جامد رسوب می‌کند. در سمت راست شکل ۴-۴، روش دیگر رسوب دادن NaCl را از محلول سیر شده‌ی آن با افزایش محلول غلیظ NaOH مثلاً ۱۰ مولار مشاهده می‌کنید.



شکل ۴-۴ اگر محلول HCl، ۱۲M را به محلول سیر شده‌ی NaCl بیفزاییم، NaCl رسوب خواهد کرد. این مثالی از اثر یون مشترک بر حلالیت است. افزودن یون مشترک Cl^- به محلول سیر شده NaCl، تعادل $(\text{آبی}) + \text{Cl}^- (\text{آبی}) + \text{Na}^+ (\text{آبی}) \rightleftharpoons \text{NaCl}$ (جامد) را به سمت چپ جابه‌جا می‌کند. اگر محلول ۱۰M سدیم هیدروکسید به محلول اضافه کنیم واکنشی مشابه انجام می‌شود. در این مورد یون مشترک Na^+ است.

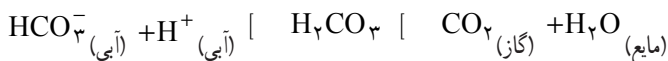
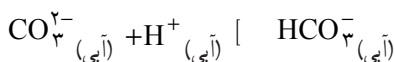
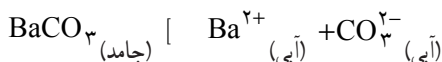
آزمایشهای توصیف شده‌ی بالا، اثر یون مشترک بر حلالیت را نشان می‌دهد. «یون مشترک» یونی است که قبلاً در محلول سیر شده وجود داشته (مانند یون Cl^- حاصل از NaCl) و با وارد کردن ماده‌ی جدیدی در محلول (مانند HCl) که باز هم یون Cl^- تولید می‌کند غلظت آن را افزایش داده‌ایم. **اثر pH بر قابلیت حل شدن:** برای بررسی تأثیر pH بر قابلیت حل شدن به مثال زیر توجه نمایید.

مثال: Cu(OH)_2 ترکیبی است که به مقدار بسیار کم در آب حل می‌شود. قابلیت حل شدن Cu(OH)_2 در آب حدود 10^{-7} mol/L است.

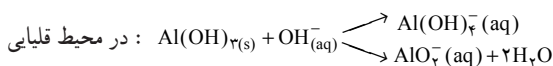
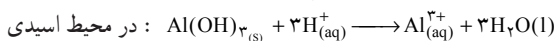


pH محلول می‌تواند قابلیت حل شدن Cu(OH)_2 را شدیداً تحت تأثیر قرار دهد. در pH پایین‌تر از ۷ به دلیل اینکه غلظت یونهای H^+ (آبی) زیاد است، این یون می‌تواند با یونهای OH^- حاصل از تفکیک جزئی Cu(OH)_2 ترکیب شده و مطابق اصل لوشاتلیه تعادل را به سمت راست جابه‌جا نماید. در نتیجه قابلیت حل شدن Cu(OH)_2 افزایش می‌یابد. اما در pH بالاتر از ۷ انتظار بر این است که حلالیت آن در آب کاهش یابد.^۱

اگر آنیون موجود در یک نمک کم محلول یک باز قوی باشد (یعنی اسید مزدوج آن آنیون اسید ضعیف باشد) با کاهش pH عموماً قابلیت حل شدن اینگونه نمکهای کم محلول افزایش خواهد یافت مثال زیر این مطلب را روشن می‌سازد.

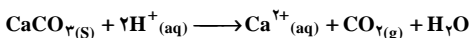
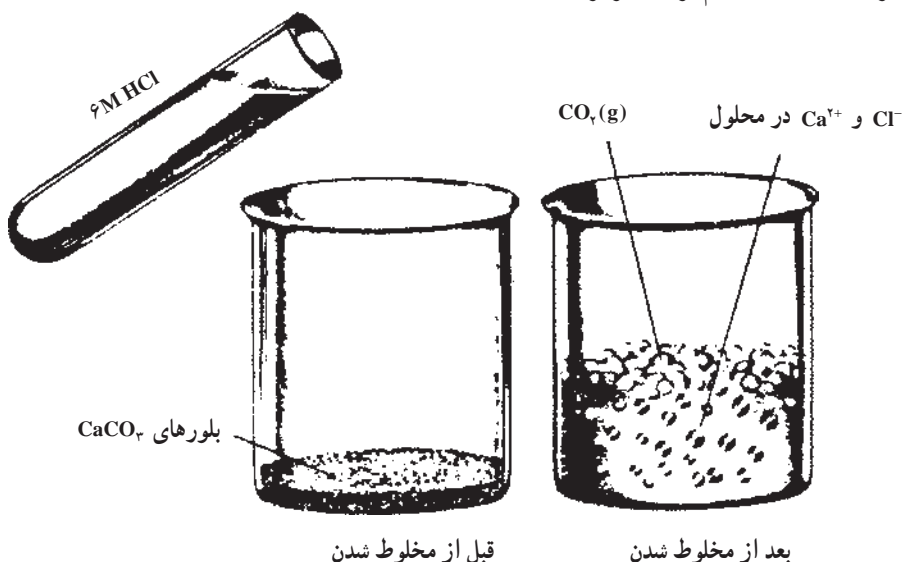


در این مثال تغییر pH محلول موجب تغییر غلظت H^+ و به دنبال آن تغییر در غلظت CO_3^{2-} می‌شود. در نتیجه قابلیت حل شدن BaCO_3 در اثر افزایش یون H^+ تغییر کرده که در ۱- اما عملاً به علت تشکیل کمپلکس (CuO_4^{2-}) در محیطهای بقدر کافی قلیایی حلالیت افزایش می‌یابد که بحث پیرامون آن فراتر از سطح این کتاب درسی است. ولی در مورد هیدروکسیدهای Cr^{III} ; Sn^{II} ; Al^{III} ; Zn^{II} ; Pb^{II} هم با نقصان pH و هم با افزایش pH حلالیت افزایش می‌یابد. به عنوان مثال در مورد آلومینیوم هیدروکسید:



این حالت غلظت یون کربنات کاهش می‌یابد و تعادل بالا به سمت راست جابه‌جا می‌شود و قابلیت حل شدن باریم کربنات افزایش می‌یابد.

شکل ۴-۵ تأثیر pH را بر قابلیت حل شدن کلسیم کربنات نشان می‌دهد. حلالیت کلسیم کربنات تقریباً با حلالیت باریم کربنات برابر است.



شکل ۴-۵- حل شدن کلسیم کربنات در pH اسیدی

۴-۳- ثابت حاصل ضرب حلالیت (انحلالی)^۱

شیمییدانها فقط به گفتن اینکه قابلیت حل شدن ماده‌ای کم است، قانع نیستند، بلکه باید بدانند که آن ماده چقدر حل می‌شود. از این جهت، باید بتوانیم به طریق کمی قابلیت حل شدن را بررسی کنیم. چنان‌که می‌دانید ارتباط کمی میان غلظتها در حالت تعادل، وجود دارد که با قانون اثر جرم بیان می‌شود. برای مثال در تعادل زیر:

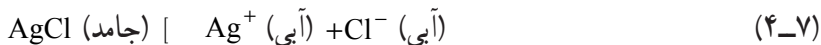


$$K = \frac{[\text{C}][\text{D}]}{[\text{A}][\text{B}]} \quad (۴-۶)$$

می‌توان معادله بالا را برای تعادل میان یک محلول سیر شده و ماده‌ی حل شدنی به حالت

^۱ Solubility Product Constant

خالص به کار برد. برای مثال در مورد تعادل زیر داریم :



$$K = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}]} \quad (4-8)$$

به طور کلی غلظت یک ماده‌ی خالص (جامد یا مایع) برابر است با چگالی آن ماده تقسیم بر جرم مولی آن :

$$\text{غلظت} = \frac{\text{چگالی}}{M} = \frac{\text{g/cm}^3}{\text{g/mol}} = \text{mol/cm}^3$$

چگالی یک جامد یا مایع خالص در دمای معین ثابت است و با تغییر دما به طور ناچیز تغییر می‌کند. همچنین جرم مولی هر ماده نیز ثابت است پس غلظت یک جامد (نقره کلرید) در یک دمای مشخص ثابت می‌باشد پس خواهیم داشت :

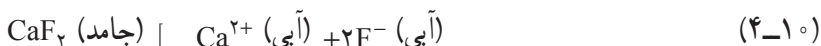
$$K = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{\text{ثابت}}$$

$$K \times \text{ثابت} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \quad \text{یا}$$

بنابراین، حاصل ضرب ثابت $K \times$ نیز مقدار ثابتی است که آن را با K_{sp} نشان می‌دهند و آن را ثابت حاصل ضرب حلالیت می‌نامند. و از آنجا

$$K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \quad (4-9)$$

مثال دیگر: حل شدن کلسیم فلوئورید، CaF_2 ، است.



در حالت تعادل

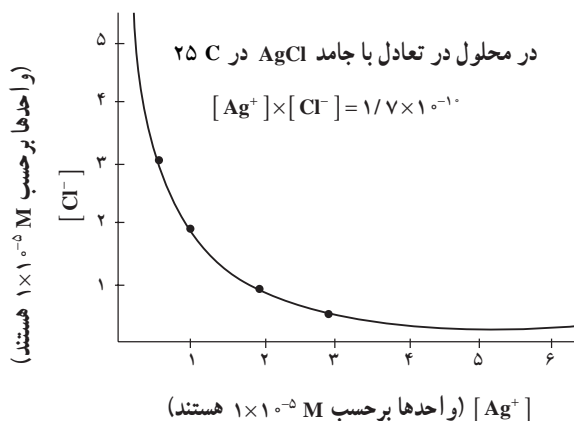
$$K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2 = 3/9 \times 10^{-11} \quad (4-11)$$

کوچک بودن K_{sp} نشانه‌ی آن است که غلظت یونهای در حال تعادل و در نتیجه قابلیت حل شدن کلسیم فلوئورید کم است. در جدول ضمیمه‌ی آخر کتاب ثابت حاصل ضرب حلالیت بعضی از مواد داده شده است.

مقدار K_{sp} برای AgCl مانند سایر ترکیبات یونی بسیار کم محلول، عدد بسیار کوچکی است.

$$K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1/7 \times 10^{-10} \quad (4-12)$$

با افزایش غلظت یونهای Ag^+ در دمای ثابت باید غلظت یونهای Cl^- کاهش یابد و برعکس. این رابطه به صورت نموداری در شکل ۴-۶ نشان داده شده است.



شکل ۴-۶ اگرچه غلظت یونهای Ag^+ و Cl^- را در محلولی که در تعادل با $AgCl$ است می توان تغییر داد، اما حاصل ضرب غلظت های یونها را در دمای ثابت نمی توان تغییر داد. مقدار آن در دمای $25^\circ C$ ، ثابت و برابر با $1/7 \times 10^{-10} \text{ mol}^2/L^2$ می باشد.

از معادله ی ۴-۹، می توان برای محاسبه ی غلظت یکی از این یونها با دانستن غلظت یون دیگر، استفاده کرد. برای مثال فرض کنید یک محلول 0.10 M نقره نیترات را در اختیار داریم که در $25^\circ C$ نسبت به $AgCl$ ، سیر شده است. در این محلول غلظت یون Cl^- چه مقدار است؟ برای پاسخ چنین عمل می کنیم:

$$K_{sp} = [Ag^+][Cl^-] = 1/7 \times 10^{-10}$$

$$[Cl^-] = \frac{1/7 \times 10^{-10}}{[Ag^+]}$$

با توجه به اطلاعات داده شده داریم: $[Ag^+] = 0.1 \text{ M}$ ، و از آنجا:

$$[Cl^-] = \frac{1/7 \times 10^{-10}}{0.1} = 1/7 \times 10^{-9} \text{ M}$$

به مثال دیگری توجه نمایید.

مثال: غلظت یونهای کلرید، Cl^- ، موجود در آب دریا 0.53 M است. با فرض اینکه آب دریا در $25^\circ C$ نسبت به $AgCl$ سیر شده باشد، آیا از دید اقتصادی ارزش دارد که نقره را از آب دریا استخراج نماییم؟

حل:

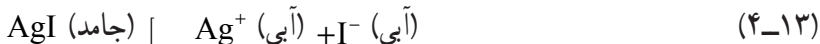
$$K_{sp} = [Ag^+][Cl^-] = 1/7 \times 10^{-10}$$

$$[Ag^+] = \frac{1/7 \times 10^{-10}}{0.53}, [Ag^+] = 3/2 \times 10^{-10} \text{ M}$$

بدین ترتیب، از هر لیتر آب دریا $3/2 \times 10^{-10}$ مول یون نقره به دست می آید که بسیار اندک است. این مقدار یون نقره برابر $3/456 \times 10^{-8}$ گرم نقره است. در چنین شرایطی باید، 345600 مترمکعب آب دریا را تصفیه کرد تا ۱ گرم نقره به دست آورد، که کار پر هزینه ای است.

کاربردهای K_{sp} : ثابت حاصل ضرب حلالیت، از روی اندازه گیری قابلیت حل شدن معلوم می شود و برای محاسبه ی قابلیت حل شدن به کار می رود. از مقادیر K_{sp} برای بسیاری از هدفهای دیگر می توان استفاده کرد. از آن جمله برای پیش بینی تشکیل رسوب، که به شرح هر کدام از آنها می پردازیم. **تعیین غلظت یک یون با معلوم بودن غلظت یون دیگر:** مثال قبلی این مورد را نشان می دهد.

تعیین قابلیت حل شدن از روی ثابت حاصل ضرب حلالیت: فرض کنید می خواهیم بدانیم که در یک لیتر آب چقدر نقره بدید، AgI ، حل می شود در صورتی که برای آن داشته باشیم $K_{sp} = 1 \times 10^{-16}$ نخست معادله ی حل شدن را می نویسیم.



سپس ثابت حاصل ضرب حلالیت را برای آن می نویسیم.

$$K_{sp} = [Ag^+][I^-] = 1 \times 10^{-16} \quad (4-14)$$

فرض کنید قابلیت حل شدن نقره بدید در آب برابر با S مول در لیتر محلول باشد. با توجه به آن:

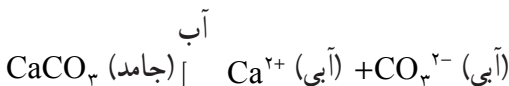
$$[Ag^+] = [I^-] = S \text{ mol/L} \text{ حل شده } AgI \text{ عده ی مولهای } AgI \text{ شده} = S \quad (4-15)$$

و یا

$$K_{sp} = 1 \times 10^{-16} = (S) \times (S) = S^2$$

$$S^2 = 1 \times 10^{-16}, S = \sqrt{1 \times 10^{-16}} = 1 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$$

محاسبه برای $CaCO_3$:

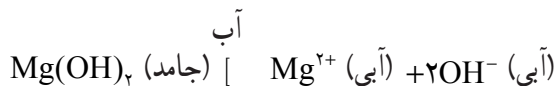


$$[Ca^{2+}] = [CO_3^{2-}] = S$$

$$[Ca^{2+}][CO_3^{2-}] = K_{sp} = 5 \times 10^{-9} \quad \text{در دمای } 25^\circ C$$

$$S^2 = K_{sp} \quad S = \sqrt{K_{sp}}$$

محاسبه برای $Mg(OH)_2$:



$$K_{sp} = [Mg^{2+}][OH^-]^2$$

$$[OH^-] = 2S \quad , \quad K_{sp} = S \times (2S)^2$$

$$K_{sp} = 4S^3 \quad , \quad S = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{4}}$$

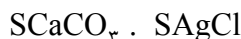
قابلیت حل شدن

تمرین: عبارت K_{sp} را برای ترکیبات زیر بنویسید :

الف - نقره کرومات ب - آلومینیم هیدروکسید

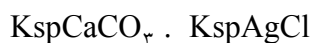
آنگاه، قابلیت حل شدن (S) را برحسب K_{sp} به دست آورید.

از مقایسه‌ی قابلیت حل شدن کلسیم کربنات با نقره کلرید درمی‌یابیم که :



$$7 \times 10^{-5} \cdot 1/3 \times 10^{-5}$$

و همین‌طور K_{sp} برای کلسیم کربنات بزرگتر از $K_{sp}AgCl$ در $25^\circ C$ می‌باشد.



$$5 \times 10^{-9} \cdot 1/7 \times 10^{-10}$$

این نوع مقایسه برای نمکهای کم محلولی که تعداد آنیونها و کاتیونهای حاصل از تفکیک

نمک کم محلول، برابر باشد، معتبر است.

پیش‌بینی تشکیل رسوب از روی ثابت حاصل ضرب حلالیت: وقتی دو محلول با هم

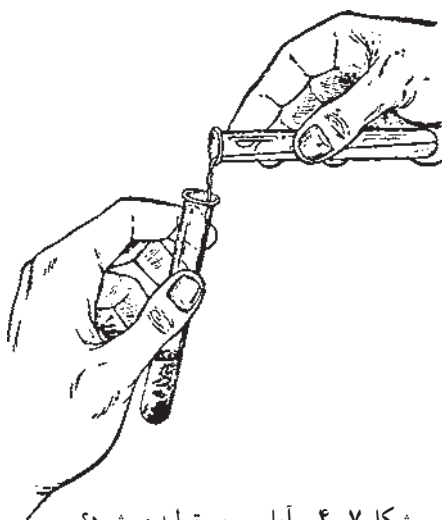
مخلوط شوند، ممکن است رسوبی تولید شود. به عنوان مثال، فرض کنید دو محلول کلسیم کلرید،

$CaCl_2$ ، و سدیم سولفات، Na_2SO_4 ، با هم مخلوط شوند، در این مخلوط هم یونهای کلسیم،

Ca^{2+} ، وجود دارند و هم یونهای سولفات، SO_4^{2-} . بنابراین، ممکن است کلسیم سولفات جامد

رسوب کند. از روی حاصل ضرب حلالیت می‌توانیم پیشگویی کنیم که چنین رسوبی تشکیل

خواهد شد یا نه؟ به شکل ۷-۴ نگاه کنید. حاصل ضرب حلالیت برای کلسیم سولفات برابر با $10^{-4} \times 2/4$ است.

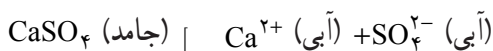


شکل ۷-۴- آیا رسوبی تولید می‌شود؟

حالا به دو مورد زیر توجه کنید تا ببینید که چگونه این پیشگویی امکان‌پذیر است :

۱- دو حجم مساوی از محلول CaCl_2 0.02 M و محلول Na_2SO_4 0.0004 M با هم مخلوط شده‌اند.

۲- دو حجم مساوی از محلول CaCl_2 0.08 M و محلول Na_2SO_4 0.02 M با هم مخلوط شده‌اند. در کدام مورد، رسوب تشکیل می‌شود؟ آیا در هر دو مورد رسوب تولید می‌شود؟ ابتدا تعادل مورد نظر را می‌نویسیم :



$$K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}]$$

سپس غلظت هر یون در محلول نهایی را حساب می‌کنیم.

در مورد (۱)

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{0.02\text{ M}}{2} = 0.01\text{ M} = 1 \times 10^{-2}\text{ M}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{0.0004\text{ M}}{2} = 0.0002\text{ M} = 2 \times 10^{-4}\text{ M}$$

حال اگر به صورت زیر حاصل ضرب غلظت یونها را به دست آوریم :

$$[Ca^{2+}][SO_4^{2-}] = (1 \times 10^{-2})(2 \times 10^{-4}) = 2 \times 10^{-6}$$

و آن را با K_{sp} مقایسه کنیم، معلوم می‌شود که این حاصل ضرب یعنی 2×10^{-6} از $K_{sp} = 2/4 \times 10^{-4}$ کمتر است. بنابراین در مورد (۱) رسوب تولید نخواهد شد.

در مورد (۲) بار دیگر مقدار حاصل ضرب غلظت یونها را به دست می‌آوریم:

$$[Ca^{2+}][SO_4^{2-}] = (4 \times 10^{-2})(1 \times 10^{-2}) = 4 \times 10^{-4}$$

این بار حاصل ضرب غلظت یونی 4×10^{-4} از $K_{sp} = 2/4 \times 10^{-4}$ بیشتر است. بنابراین در این مورد رسوب تولید می‌شود. رسوب کردن کلسیم سولفات، $CaSO_4$ ، آن قدر ادامه می‌یابد تا اینکه $[Ca^{2+}]$ و $[SO_4^{2-}]$ کم شود و به حدی برسد که حاصل ضرب غلظت آنها مساوی K_{sp} گردد. در این صورت تعادل به وجود می‌آید. به مثال دیگری توجه نمایید.

مثال: K_{sp} برای کلسیم کربنات در دمای $25^\circ C$ برابر 5×10^{-9} می‌باشد.

الف - به محلولی که دارای یونهای Ca^{2+} با غلظت $1 \times 10^{-4} M$ است یونهای CO_3^{2-} را طوری اضافه می‌کنیم که غلظت یونهای CO_3^{2-} در آن برابر $1 \times 10^{-5} M$ شود. آیا رسوبی تشکیل می‌شود؟
ب - به همین محلول، محلول سدیم کربنات $1 \times 10^{-4} M$ اضافه می‌کنیم در این مورد چطور؟
آیا رسوبی تشکیل می‌شود؟ (در هر دو مورد تغییر حجم در کار نیست.)
حل:

الف - ابتدا عبارت K_{sp} را می‌نویسیم:

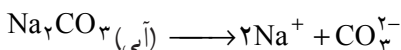
$$K_{sp} = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}] = 5 \times 10^{-9}$$

سپس حاصل ضرب غلظت یونها را به دست می‌آوریم:

$$[Ca^{2+}][CO_3^{2-}] = (1 \times 10^{-4})(1 \times 10^{-5}) = 1 \times 10^{-9}$$

چون مقدار حاصل ضرب غلظتهای یونهای شرکت کننده 1×10^{-9} ، از مقدار 5×10^{-9} کوچکتر است، بنابراین، رسوبی تشکیل نمی‌شود.

ب - در این مورد نیز حاصل ضرب غلظت یونها را به دست می‌آوریم.



$$1 \times 10^{-4} M \quad 2 \times 10^{-4} M \quad 1 \times 10^{-4} M$$

$$[Ca^{2+}][CO_3^{2-}] = (1 \times 10^{-4})(1 \times 10^{-4}) = 1 \times 10^{-8} M$$

در این شرایط حاصل ضرب غلظتهای یونهای به کار رفته 1×10^{-8} از مقدار 5×10^{-9} K_{sp}

بزرگتر است. نتیجه آنکه رسوب کلسیم کربنات تشکیل می‌شود و تشکیل رسوب با مصرف شدن یونهای کلسیم و کربنات آن قدر ادامه می‌یابد تا حاصل ضرب غلظت‌های یونها تا حد K_{sp} پایین بیاید.

۴-۴- فرایند تشکیل رسوب^۱ و عوامل مؤثر در رسوبگیری

رسوبگیری از قدیمی‌ترین روشهای شناخته شده در شیمی تجزیه است که برای تخلیص و جداسازی ترکیبات شیمیایی از یکدیگر به کار می‌رود. فاز جامدی که در جریان رسوبگیری به وجود می‌آید، رسوب نامیده می‌شود. این رسوب ممکن است در اثر اضافه کردن یک ترکیب شیمیایی به محلول و یا الکترولیز آن به وجود آید که این عمل را به ترتیب رسوبگیری شیمیایی و رسوبگیری الکتریکی^۲ می‌نامند.

معمولاً بیشتر رسوبها در جریان تشکیل، برخی ترکیبات موجود در محلولها را هم به همراه خود ته‌نشین می‌سازند. این پدیده به عنوان هم‌رسوبی^۳ شناخته شده که بررسی نقش آن در تجربه‌های وزن‌سنجی^۴، رادیو شیمیایی^۵ و جداسازی، دارای اهمیت است.

استفاده از رسوبگیری برای جداسازی، به دو منظور انجام می‌گیرد:

جداسازی به منظور شناسایی و اندازه‌گیری یک گونه‌ی شیمیایی معین و جداسازی به منظور حذف یک گونه‌ی شیمیایی به عنوان مزاحم تشخیص یا اندازه‌گیری گونه‌ی دیگر.

در تجزیه‌های شیمیایی به کمک روش رسوبگیری، معمولاً سعی می‌کنند شرایط لازم را برای دستیابی به نتیجه‌ی بهتر فراهم سازند.

تشکیل رسوب و کامل شدن آن: باید دانست که هر اندازه رسوب کم محلول‌تر باشد واکنش مربوط به تشکیل آن کامل‌تر خواهد بود به گونه‌ای که می‌توان از آن واکنش برای جداسازی به عنوان یک عنصر مزاحم و یا اندازه‌گیری با یک روش وزنی استفاده نمود.

در بخش ۱-۲ دیدیم که یکی از روشهای اندازه‌گیری، روش تجزیه وزنی است. فرض کنید می‌خواهیم گونه‌ی Pb^{2+} را با یک روش وزنی سنجش کنیم. هر دو ترکیب سرب کلرید و سرب سولفید رسوب می‌باشند. حال اگر بخوایم سرب را با یک روش وزنی سنجش کنیم از تشکیل رسوب سولفید آن بهره گرفته می‌شود و نه تشکیل کلرید آن، زیرا سرب سولفید کم محلول‌تر است.

۱- Precipitation Process

۲- Electrodeposition

۳- Coprecipitation

۴- Gravimetric analysis

۵- Radiochemical Analysis

$$[\text{PbCl}_{2(s)}] \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+}_{(aq)} + 2\text{Cl}^{-}_{(aq)} \quad K_{sp} = [\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^{-}]^2 = 2 \times 10^{-5}$$

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

$$[\text{Cl}^{-}] = 2S \quad S = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{2 \times 10^{-5}}{4}} = 2 / 69 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$K_{sp} = (S)(2S)^2$$

$$\text{PbS}(s) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+}_{(aq)} + \text{S}^{2-}_{(aq)} \quad K_{sp} = [\text{Pb}^{2+}][\text{S}^{2-}]$$

$$S = \sqrt{3 \times 10^{-28}} = 1 / 73 \times 10^{-14} \text{ M}$$

پس تشکیل PbS کامل تر از سرب کلرید است.

همچنین فرض کنید محلولی در اختیار است که حاوی یونهای Pb^{2+} بوده اما وجود گونه یون Ba^{2+} مشکوک است و می‌خواهیم Ba^{2+} را با تشکیل ترکیب کم محلول BaSO_4 سفید رنگ شناسایی کنیم. سرب سولفات ترکیبی است کم محلول و سفید رنگ، در این شرایط گونه Pb^{2+} در شناسایی Ba^{2+} با تشکیل رسوب سفید رنگ باریم سولفات مزاحم است پس باید Pb^{2+} را جدا سازیم و چنانچه به عنوان دو انتخاب از ترکیب‌های کم محلول سرب سولفید و یا سرب کلرید بخواهیم استفاده نماییم با در نظر گرفتن این مطلب که واکنش تشکیل سرب کلرید کاملاً کمی (کامل) نیست باید از تشکیل رسوب کم محلول سرب سولفید بهره جست زیرا اگر از تشکیل سرب کلرید استفاده نماییم تمامی Pb^{2+} موجود در محلول رسوب نخواهد کرد و در نتیجه در شناسایی Ba^{2+} مواجه با اشکال خواهیم شد چون در این شرایط حتی اگر محلول فاقد یون Ba^{2+} باشد تشکیل رسوب سرب سولفات سفید رنگ به حساب شناسایی یون Ba^{2+} گذاشته خواهد شد.

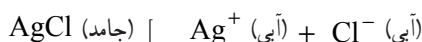
در بهره‌گیری تجزیه‌ای از واکنشهای رسوبگیری علاوه بر ویژگیهای شیمیایی، باید خواص فیزیکی رسوبها و چگونگی تشکیل و کامل شدن آنها نیز مورد توجه واقع شود (قابل توجه است که تشکیل ترکیب کم محلول زمانی کامل تلقی می‌گردد که غلظت معرف رسوب دهنده بیش از حد استوکیومتری انتخاب گردد «اثر یون مشترک»، مشروط بر آنکه ترکیب کم محلول در زیادی یون مشترک با ایجاد یک ترکیب محلول (کمپلکس) حل نگردد و اگر ترکیب محلول در زیادی یون مشترک حل گردد در این شرایط از آن واکنش به منظور سنجش (به روش تجزیه وزنی) و جداسازی به منظور حذف یک گونه شیمیایی به عنوان مزاحم تشخیص استفاده نمی‌گردد) مکانیسم پدیده‌ی تهنشینی و تشکیل رسوب نسبتاً پیچیده است و برای به دست آوردن، رسوبهای با دانه‌های درشت و

متبلور، تأمین شرایط فیزیکی و شیمیایی خاصی ضروری است. عدم دستیابی به چنین شرایطی، منجر به تشکیل رسوبهای ژلاتینی یا کلوئیدی^۱ می‌شود و ترکیبات مزاحم دیگری نیز در ساختمان رسوب شرکت می‌نمایند که حذف آنها گاهی چندان آسان نیست. برای آگاهی از چگونگی پدیده‌های ته‌نشینی و شرایط فیزیکی تشکیل رسوبهای خالص و یکدست، بررسی تشکیل رسوب از لحظه پیدایش اولین دانه رسوب باید مورد بررسی قرار گیرد که فراتر از سطح این کتاب درسی است.

شایان ذکر است که قابلیت حل شدن مواد در آب بسیار متفاوت است. قابلیت حل شدن برخی مواد در آب قابل توجه است و برخی اندک می‌باشد. معمولاً موادی را که حلالیت آنها از 0.01% مول در لیتر کمتر باشد نامحلول می‌نامند و حلالیت مواد محلول از 1% مول در لیتر بیشتر است. حلالیت مواد کم محلول مانند کلسیم سولفات بین این دو حد است.

تمرین

۱- تعادل زیر در محلول آبی را در نظر بگیرید.



حل کردن مقدار کمی KCl جامد در محلول چه اثری بر غلظت تعادلی یون Ag^+ دارد؟

بر غلظت یون Cl^- چطور؟ بر مقدار رسوب AgCl چه اثری دارد؟

۲- با استفاده از ثابت حاصل ضرب انحلال کلسیم سولفات (جدول پیوست پایان کتاب) قابلیت حل شدن آن را تعیین نمایید و توضیح دهید که این ماده جزء کدام یک از مواد (محلول، نامحلول و یا کم محلول) است؟

۳- ثابت حاصل ضرب انحلال AgCl در دمای 25°C برابر 1.56×10^{-10} و ثابت حاصل ضرب انحلال Ag_2CO_3 در همین دما 6.15×10^{-12} می‌باشد، تجربه نشان می‌دهد که قابلیت حل شدن Ag_2CO_3 در آب بیش از AgCl است. چرا؟

۴- هرگاه محلولهای NiCl_2 (سبز رنگ) و KOH (بی‌رنگ) با هم مخلوط شوند، رسوب سبز رنگی تشکیل می‌شود. معادله‌ی واکنش را نوشته و فرمول رسوب را مشخص نمایید.

۵- محلول سیر شده‌ای از CaSO_4 در اختیار داریم. لااقل دو واکنشگر را نام ببرید که به وسیله‌ی اثر یون مشترک، مقداری CaSO_4 را از محلول رسوب دهند.

۶- کدام گزینه عبارت K_{sp} برای $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})$ را بیان می‌کند؟

$$\text{الف - } [\text{Cu}^{2+}] \times [\text{OH}^{-}] \quad \text{ب - } [\text{Cu}^{2+}] [\text{OH}^{-}]^2$$

$$\text{ج - } [\text{Cu}^{2+}]^2 \times [\text{OH}^{-}] \quad \text{د - } \frac{[\text{Cu}^{2+}] [\text{OH}^{-}]^2}{\text{Cu(OH)}_2}$$

۷- نشان دهید برای $\text{CaF}_2(\text{s})$ رابطه‌ی میان حلالیت، S و K_{sp} به صورت $4S^3 = K_{\text{sp}}$ است.

۸- هرگاه در محلولی غلظت Ca^{2+} برابر $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ و غلظت SO_4^{2-} برابر $1 \times 10^{-2} \text{ M}$ باشد آیا رسوب CaSO_4 تشکیل خواهد شد؟

۹- غلظت‌های Ba^{2+} و SO_4^{2-} در یک محلول در حال تعادل با BaSO_4 در 25°C به ترتیب برابر با $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ و $1 \times 10^{-6} \text{ M}$ است. K_{sp} را برای BaSO_4 محاسبه نمایید.

۱۰- برای واکنش‌های رسوبی که از مخلوط شدن محلول‌های 1 M / $^\circ$ زیر به وجود می‌آید، معادلات موازنه شده‌ای بنویسید.



۱۱- به 2° میلی‌لیتر منیزیم کلرید $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ ، 1° میلی‌لیتر نقره نیتрат با چه غلظتی بیافزاییم تا محلول نسبت به نقره کلرید اشباع گردد؟

$$K_{\text{sp}}\text{AgCl} = 1 \times 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{L}^{-2}$$