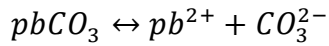
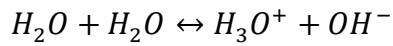


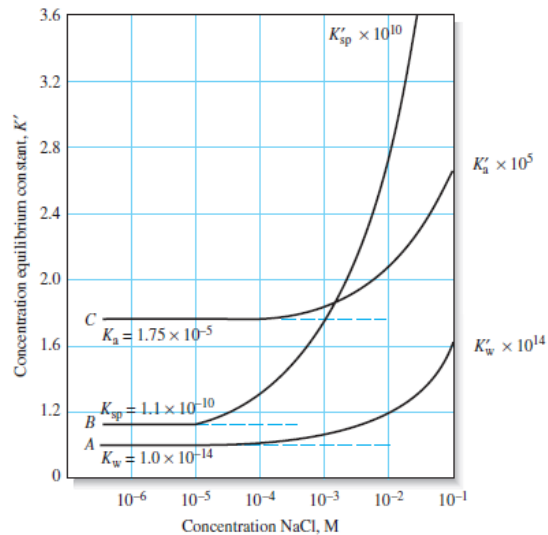
فصل چهارم: فعالیت، ضریب فعالیت و انحلال پذیری

افزایش یک الکترولیت بی اثر به یک محلول ثابت تعادل را افزایش می دهد.



از دید میکروسکوپی:

حد K_{eq} :



هر یونی در محلول یک فعالیت را از خود نشان می دهد که متفاوت است با غلظت ← ← اما متناسب است با غلظت ← آنچه این

تناسب را به تساوی تبدیل می کند ثابتی است به نام ضریب فعالیت

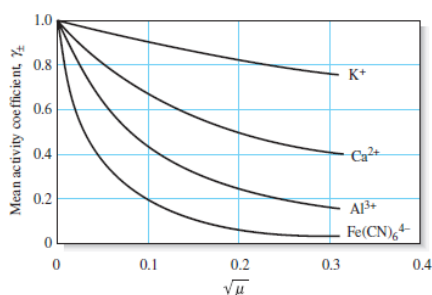
فعالیت (a_i) به دو عامل بستگی دارد: (۱) غلظت

(۲) ضریب فعالیت (f_i)

مثال: قدرت یونی محلولی که نسبت به HCl ۰/۱ مولار و نسبت به $MgCl_2$ نیز ۰/۱ مولار است را حساب کنید.

$$-\text{Log}f_i = \frac{0.51Z_i^2\sqrt{\mu}}{1+0.33A_i\sqrt{\mu}}$$

رابطه دبی-هوکل:



نکته: در حالتی که الکترولیت به محلول اضافه می‌کنیم $f_i \neq 1$ اما در حالتی که مثلاً شکر به محلول اضافه کنیم چون شکر در محلول یونی تفکیک نمی‌شود لذا بر همکنش نداریم و در نتیجه $f_i = 1$ می‌شود.

نکته: به طور کلی ضریب فعالیت گونه‌های غیر یونی برابر با ۱ است. مثلاً $f_{HNO_2} = 1$

TABLE 10-2

Activity Coefficients for Ions at 25°C

Ion	α_x, nm	Activity Coefficient at Indicated Ionic Strength				
		0.001	0.005	0.01	0.05	0.1
H_3O^+	0.9	0.967	0.934	0.913	0.85	0.83
$Li^+, C_6H_5COO^-$	0.6	0.966	0.930	0.907	0.83	0.80
$Na^+, IO_3^-, HSO_3^-, HCO_3^-, H_2PO_4^-, H_2AsO_4^-, OAc^-$	0.4-0.45	0.965	0.927	0.902	0.82	0.77
$OH^-, F^-, SCN^-, HS^-, ClO_3^-, ClO_4^-, BrO_3^-, IO_3^-, MnO_4^-$	0.35	0.965	0.926	0.900	0.81	0.76
$K^+, Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, NO_2^-, NO_3^-, HCOO^-$	0.3	0.965	0.925	0.899	0.81	0.75
$Rb^+, Cs^+, Tl^+, Ag^+, NH_4^+$	0.25	0.965	0.925	0.897	0.80	0.75
Mg^{2+}, Be^{2+}	0.8	0.872	0.756	0.690	0.52	0.44
$Ca^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Sn^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Phthalate^{2-}$	0.6	0.870	0.748	0.676	0.48	0.40
$Sr^{2+}, Ba^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, S^{2-}$	0.5	0.869	0.743	0.668	0.46	0.38
$Pb^{2+}, CO_3^{2-}, SO_3^{2-}, C_2O_4^{2-}$	0.45	0.868	0.741	0.665	0.45	0.36
$Hg_2^{2+}, SO_4^{2-}, S_2O_3^{2-}, Cr_4^{2-}, HPO_4^{2-}$	0.40	0.867	0.738	0.661	0.44	0.35
$Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, La^{3+}, Ce^{3+}$	0.9	0.737	0.540	0.443	0.24	0.18
$PO_4^{3-}, Fe(CN)_6^{3-}$	0.4	0.726	0.505	0.394	0.16	0.095
$Th^{4+}, Zr^{4+}, Ce^{4+}, Sn^{4+}$	1.1	0.587	0.348	0.252	0.10	0.063
$Fe(CN)_6^{4-}$	0.5	0.569	0.305	0.200	0.047	0.020

www.Endbook.net

شیمی تجزیه دکتر رضایت - گروه آموزشی مهندس خلیلی

مثال: حلالیت $Ba(IO_3)_2$ در محلول حاصل از افزایش ۵۰ میلی لیتر محلول ۰/۱ مولار $Ba(NO_3)_2$ و ۸۰ میلی لیتر محلول ۰/۱ مولار $NaIO_3$ به دست آوریید. (با استفاده فعالیت).

مثال: در یک محلول که توسط دو جسم PbF_2 و SrF_2 اشباع شده است. نسبتهای $[Pb^{2+}]/[Sr^{2+}]$ و $[F^-]/[Sr^{2+}]$ به ترتیب از راست به چپ عبارتند از: $K_{sp}SrF_2 = 3 \times 10^{-8}$ و $K_{sp}PbF_2 = 3 \times 10^{-9}$ (سراسری ۷۷)

۲/۲ و ۵/۱۰ (۱) ۲/۵ و ۵/۱۰ (۲) ۵/۱۰ و ۲/۵ (۳) ۲/۲ و ۵/۱۰ (۴)

مثال: هرگاه به محلولی که نسبت به IO_3^- , OH^- , CO_3^{2-} هر کدام یک دهم مولار باشد قطره قطره محلول سرب نیترات بیفزاییم کدام یون ابتدا با سرب رسوب می‌کند.

$$K_{sp}(\text{PbCO}_3) = 2 \times 10^{-7} \quad , \quad K_{sp}(\text{Pb(OH)}_2) = 3 \times 10^{-14} \quad , \quad K_{sp}(\text{Pb(IO}_3)_2) = 1 \times 10^{-12}$$

(سراسری ۷۷)

(۲) IO_3^- و OH^- با یکدیگر رسوب می‌کنند.

(۴) IO_3^-

(۱) OH^-

(۳) CO_3^{2-}

مثال: در محلولی که نسبت به AgCl و AgBr اشباع می‌باشد غلظت یون نقره چقدر است؟

$$K_{SP}(\text{AgCl}) = 10^{-10} \quad , \quad K_{SP}(\text{AgBr}) = 10^{-12}$$

مثال: در چه غلظتی از OH^- حلالیت Zn(OH)_2 مینیمم خواهد شد. حلالیت را در مینیمم حساب کنید.

$$K_{SP}(\text{Zn(OH)}_2) = 1.2 \times 10^{-17} \quad , \quad K_{SP}(\text{Zn(OH)}_4^{2-}) = 0.13$$

مثال: اگر یک محلول سیر شده از Fe(OH)_3 با $\text{pH} = 3/0$ دارای $2/24 \text{ ppm}$ یون Fe^{3+} باشد، حاصلضرب انحلال پذیری Fe(OH)_3 چقدر

(سراسری ۷۸)

است؟ $\text{Fe} = 55/85 \frac{\text{gr}}{\text{mol}}$

$$4/0 \times 10^{-28} \quad (4)$$

$$2/0 \times 10^{-28} \quad (3)$$

$$4/0 \times 10^{-14} \quad (2)$$

$$2/0 \times 10^{-14} \quad (1)$$

(سراسری ۷۹)

مثال: در نقطه اکی والان تیتراسیون CrO_4^{2-} با یون نقره کدام معادله صحیح است؟

$$2\text{pCrO}_4^{2-} = \text{pK}_{sp} + 2\log 2 \quad (2)$$

$$\text{pAg} + 2\text{pCrO}_4^{2-} = \text{pK}_{sp} \quad (1)$$

$$\text{pCrO}_4^{2-} = \frac{1}{2}\text{pK}_{sp} + 2\log 2 \quad (4)$$

$$2\text{pAg} + 2\text{plog} 2 = \text{pK}_{sp} \quad (3)$$

(سراسری ۸۱)

مثال: محلول ۰/۱M منیزیم در چه pH ای شروع به رسوب دادن می کند؟ $K_{sp}(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 1 \times 10^{-11}$

۹ (۴)

۸ (۳)

۵ (۲)

۴ (۱)

(سراسری ۷۹)

مثال: حلالیت رسوب CaF_2 در کدامیک از محلولهای زیر بیشتر است؟

۰/۱M KNO_3 (۴)

۰/۱M MgSO_4 (۳)

۰/۱M $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ (۲)

۰/۱M $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (۱)

مثال: میلی لیتر نیترات نقره $2/5 \times 10^{-2} \text{ N}$ به ۵۰ میلی لیتر محلول کلرید سدیم $5 \times 10^{-2} \text{ N}$ افزوده می شود. غلظت یون Ag^+ چند مولکول

(سراسری ۸۰)

گرم به لیتر است؟ $(\text{AgCl})K_{sp} = 1/8 \times 10^{-10}$

$7/2 \times 10^{-9}$ (۴)

$1/44 \times 10^{-8}$ (۳)

$1/34 \times 10^{-6}$ (۲)

$1/24 \times 10^{-5}$ (۱)

مثال: در نتیجه افزایش pH محلول، حلالیت سه ترکیب BiI_3 ، CaC_2O_4 و CaF_2 به چه صورت تغییر می‌کند؟ (سراسری ۸۳)

(۱) BiI_3 افزایش می‌یابد در صورتی که حلالیت دو ترکیب دیگر کاهش می‌یابد.
 (۲) BiI_3 تغییری نمی‌کند ولی حلالیت دو ترکیب دیگر کاهش می‌یابد.
 (۳) هر سه ترکیب کاهش می‌یابد.
 (۴) هر سه ترکیب افزایش می‌یابد.

مثال: انحلال پذیری کدام نمک در حضور NaNO_3 افزایش بیشتری را نشان می‌دهد؟ (سراسری ۸۴)

(۱) AgI (۲) AlPO_4 (۳) BaSO_4 (۴) PbSO_4

مثال: محلولی سیر شده از باریوم یدات و سرب یدات موجود است. اگر فرض شود که هیچ یک از یون‌ها هیدرولیز نمی‌شوند، غلظت یون یدات در این محلول برابر است با: (سراسری ۸۵)

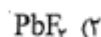
$$[\text{IO}_3^-] = \sqrt{\frac{K_{sp1}}{4}} + \sqrt{\frac{K_{sp2}}{4}} \quad (2)$$

$$[\text{IO}_3^-] = \sqrt{2(K_{sp1} + K_{sp2})} \quad (1)$$

$$[\text{IO}_3^-] = \sqrt{K_{sp1} + K_{sp2}} \quad (4)$$

$$[\text{IO}_3^-] = \sqrt{\frac{K_{sp1} + K_{sp2}}{4}} \quad (3)$$

مثال: کدام یک از ترکیبات زیر بیشترین افزایش حلالیت را زمانی که غلظت H_2O^+ در محلول زیاد شود از خود نشان می‌دهد؟ (سراسری ۸۹)



مثال: ۰/۱۰g از PbSO₄ به یک بالن ۲۵۰/۰mL منتقل و با آب به حجم رسانده شده است. غلظت سرب در این محلول بر حسب ppm کدام است؟ (چگالی محلول ۱ $\frac{g}{mL}$ است.)

($p_b = 207$, $K_{sp} = 1.69 \times 10^{-8}$, $S = 32$, $O = 16$)

(سراسری ۹۹)

۲۷ (۱)

۳۹ (۲)

۲۷۳ (۳)

۴۰۰ (۴)

مثال: با افزایش قدرت یونی محلول از $x = 0.0010$ به $y = 0.0040$ مولار، ضریب فعالیت متوسط یون‌های A^{2+} و B^{2-} حاصل از انحلال نمک بسیار کم محلول AB، به‌طور تقریبی چگونه تغییر می‌کند؟ (سراسری ۹۸)

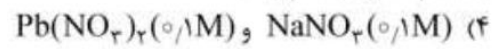
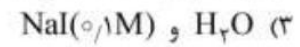
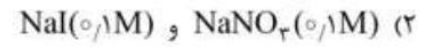
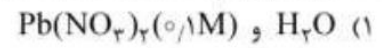
$\log(f_{\pm})_y = \log[2(f_{\pm})_x]$ (۲)

$(f_{\pm})_y = (f_{\pm})_x^2$ (۱)

$(f_{\pm})_x = 100(f_{\pm})_y$ (۴)

$(f_{\pm})_y = 100(f_{\pm})_x$ (۳)

مثال: انحلال پذیری PbI_2 ، در کدام یک از موارد زیر، به ترتیب بیشترین و کمترین است؟



(سراسری ۹۷)

مثال: انحلال پذیری مولار $PbCO_3$ را در محلولی که در $pH=7$ بافری شده است محاسبه کنید. (کتاب اسکوگ ویرایش ۸)

$$K_{sp_{PbCO_3}} = 7.4 \times 10^{-14}, \quad K_{a_1} = 4.45 \times 10^{-7}, \quad K_{a_2} = 4.69 \times 10^{-11}$$

مثال: محلول رقیق NaOH به درون محلول که ۰/۰۵ مولار نسبت به Cu^{2+} و ۰/۰۴ مولار نسبت به Mn^{2+} است وارد می‌شود.

الف) کدام هیدروکسید زودتر رسوب می‌کند.

ب) چه غلظتی از OH^- برای شروع به رسوب کردن هیدروکسید اول لازم است.

ج) هنگامی که هیدروکسید حل پذیرتر شروع به رسوب کردن می‌کند غلظت کاتیون تشکیل دهنده هیدروکسید با انحلال پذیری کمتر

چیست. (کتاب اسکوگ ویرایش ۸) $(K_{sp_{Cu(OH)_2}} = 4.8 \times 10^{-20}, K_{sp_{Mn(OH)_2}} = 2 \times 10^{-13})$

مثال: چه وزنی از AgBr در ۲۰۰ میلی لیتر از ۰/۱ NaCN مولار حل می شود؟ ($K_{sp_{AgBr}} = 5 \times 10^{-13}$) (کتاب اسکوگ ویرایش ۸)



مثال: ۵۰ میلی لیتر محلول ۰/۱ مولار NaX با محلول AgNO₃ با غلظت ۰/۱ مولار تیترا می گردد. وقتی که ۴۹/۹ میلی لیتر تیترا انت اضافه شده واکنش کامل می گردد و pX با افزایش ۰/۲ میلی لیتر تیترا انت اضافی ۳ واحد افزایش می یابد. مقدار ثابت حاصل ضرب حلالیت ($K_{sp_{AgX}}$) چقدر است؟
(مدرسان شریف ۸۹)

تیتراسیون مخلوط هالیدها: