

Κεφάλαιο 17 - Διαλυτότητα και Ισορροπίες Συμπλοκών Ιόντων (131)

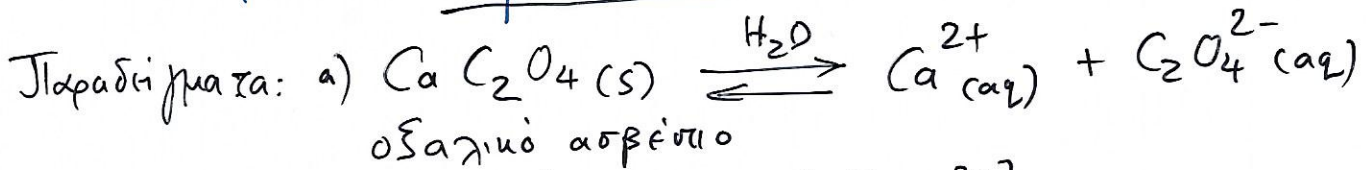
Ισορροπίες Διαλυτότητας

Εξέταση ισορροπιών δυσδιάλυτων ή σχεδόν αδιάλυτων ιοντικών ενώσεων

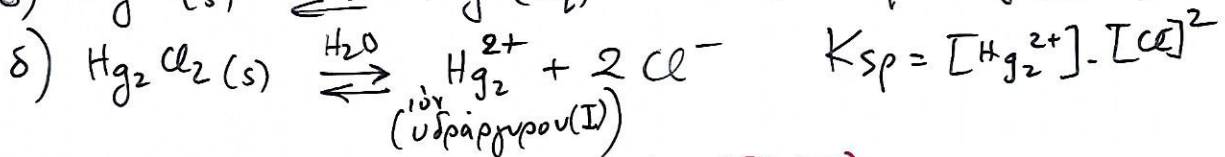
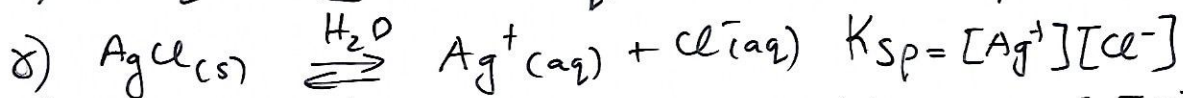
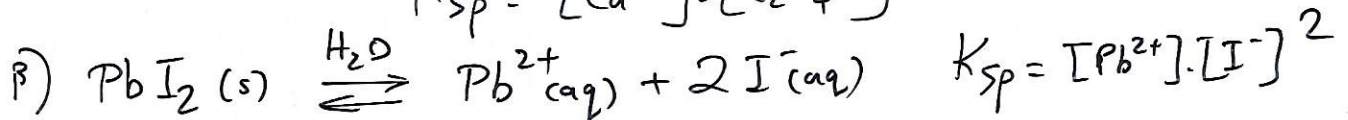
17.1 Η σταθερά γινομένου διαλυτότητας

Περίσσεια δυσδιάλυτης ιοντικής ένωσης αναμιγνύεται με νερό →
→ ισορροπία μεταξύ της στερεάς ένωσης και των ιόντων της στο κορεσμένο διάλυμα.

↳ Σε αυτήν αντιστοιχεί μία σταθερά ισορροπίας που ονομάζεται K_{sp} : σταθερά γινομένου διαλυτότητας



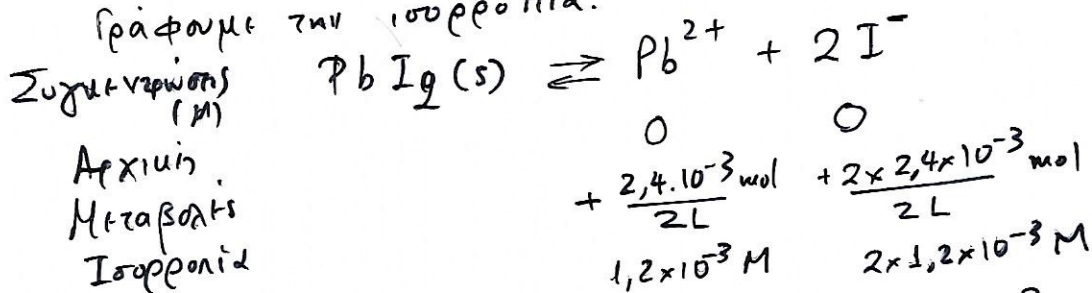
$$K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$$



Υπολογισμός K_{sp} από τη διαλυτότητα (παράδειγμα)

Πειραματικά βρίσκουμε ότι $2,4 \times 10^{-3} \text{ mol}$ ιωδιδίου του μόλυβδου (II), διαλύονται σε 2L υδατικού διαλύματος στα 25°C . Ποση είναι η K_{sp} του PbI_2 ;

Γράφουμε την ισορροπία:



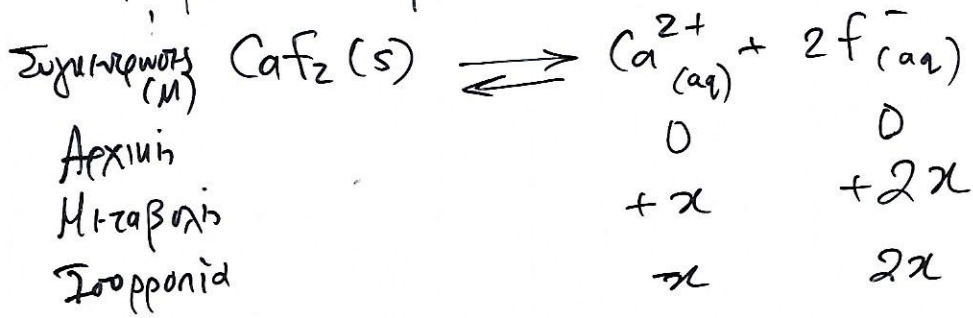
$$K_{sp} = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{I}^-]^2 = (1,2 \cdot 10^{-3}) \cdot (2 \times 1,2 \cdot 10^{-3})^2 = 6,9 \cdot 10^{-9}$$

Το ορυκτό φθορίτης είναι φθορίδιο του ασβεστίου, CaF_2 , που έχει $K_{sp} = 3,4 \times 10^{-11}$ στις $25^\circ C$ (νερό). Υπολογίστε την διαλυτότητα του CaF_2 στο νερό (σε g/L)

Δίνεται $M.M. CaF_2 = 78,1 \text{ g/mol}$

Αν η γραμμομοριακή διαλυτότητα του CaF_2 είναι $x \text{ mol/L}$ τότε από το στερεό CaF_2 σε $1L$ υδροποιημένου διαλύματος διαλύονται $x \text{ mol}$ τα οποία θα δώσουν $x \text{ mol } Ca^{2+}$ και $2x \text{ mol } F^-$ ιόντως

έχουμε την παρακάτω αντίδραση ισορροπίας



$$K_{sp} = [Ca^{2+}] \cdot [F^-]^2 = x(2x)^2 = 3,4 \times 10^{-11} \Rightarrow$$

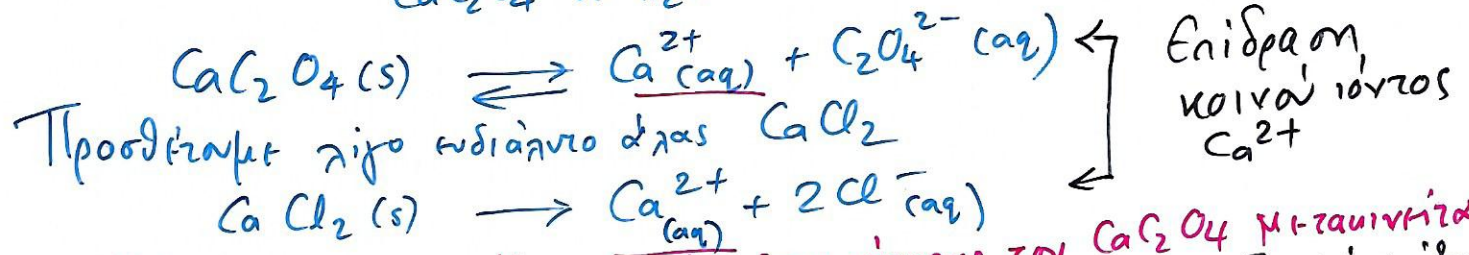
$$\Rightarrow 4x^3 = 3,4 \times 10^{-11} \Rightarrow x = \sqrt[3]{\frac{3,4 \times 10^{-11}}{4}} \Rightarrow x = 2,0 \times 10^{-4}$$

Άρα η γραμμομοριακή διαλυτότητα του CaF_2 είναι $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$
 $\Rightarrow 2,0 \times 10^{-4} \frac{\text{mol } CaF_2}{L} \times \frac{78,1 \text{ g } CaF_2}{1 \text{ mol } CaF_2} = 1,6 \times 10^{-2} \text{ g } CaF_2/L$

17.2 Διαλυτότητα και επίδραση κοινού ιόντος

Εξέταση διαλυτότητας ενός αλατος (1) σε διάλυμα άλλου αλατος που έχει το ίδιο ιόν ή ιόντων. \rightarrow Μείωση διαλυτότητας αλατος (1) (Le Châtelier)

Π.χ. Αρχική οδαρικό ασβέστιο σε νερό
 $CaCO_3$ σε H_2O



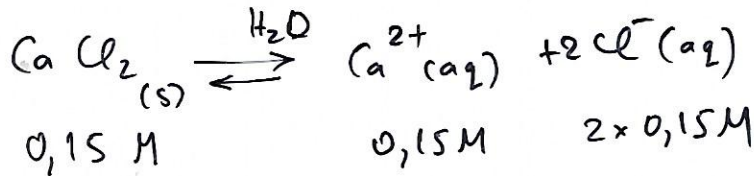
Το Ca^{2+} κοινό ιόν \Rightarrow Η ισορροπία διαλυτότητας των $CaCO_3$ μετακινείται προς τα αριστερά $(CaCO_3(s) \leftarrow Ca^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq)) \Rightarrow$ Επηρεάζει ιζημα $CaCO_3(s)$

Άρα $CaCO_3$ λιγότερο διαλυτό σε διάλυμα $CaCl_2$ απ' ό,τι σε καθαρό H_2O

Παράδειγμα: Υπολογισμός της διαλυτότητας δυσδιάλυτου άλατος σε διάλυμα κοινού ιόντος (133)

Πόση είναι η γραμμομοριακή διαλυτότητα CaC_2O_4 σε διάλυμα $CaCl_2$ 0,15M. Συμπίπτει την με τη διαλυτότητα του CaC_2O_4 σε καθαρό νερό ($= 4,8 \times 10^{-5} M$). Δίνεται $K_{sp}(CaC_2O_4) = 2,3 \times 10^{-9}$

Για το ευδιάλυτο άλας $CaCl_2$ ισχύει η πλήρης διάλυση:



Οπότε στην ισορροπία διαλυτότητας του δυσδιάλυτου άλατος CaC_2O_4 υπάρχει ήδη αρχική συγκέντρωση Ca^{2+} ιόν με 0,15 M

Συγκέντρωση (M)	$CaC_2O_4(s)$	$\xrightleftharpoons{H_2O}$	$Ca^{2+}(aq)$	+	$C_2O_4^{2-}(aq)$
Αρχικά			0,15		0
Μεταβολή			+x		+x
Ισορροπία			0,15+x		x

← Γραμμομοριακή διαλυτότητα CaC_2O_4

$$K_{sp} = [Ca^{2+}] \cdot [C_2O_4^{2-}] = 2,3 \times 10^{-9} \Rightarrow (0,15+x) \cdot x = 2,3 \times 10^{-9}$$

Θεωρούμε ότι $x \ll 0,15$ (επειδή $K_{sp} \ll 1$) έχουμε την προσέγγιση $0,15+x \approx 0,15$

Άρα $0,15 \cdot x = 2,3 \times 10^{-9} \Rightarrow x = 1,5 \times 10^{-8}$ (όπως το $x \ll 0,15 M$ η προσέγγιση είναι ασφαλής)

Το $x = 1,5 \times 10^{-8} M$ είναι η νέα γραμμομοριακή διαλυτότητα του CaC_2O_4 σε $CaCl_2$

Σε σύγκριση με εκείνη σε καθαρό νερό ($= 4,8 \times 10^{-5} M$) είναι ~3.000 φορές μικρότερη

17.3 Υπολογισμοί σε αντιδράσεις καθίζησης

Το CaC_2O_4 καθιβάλλει σχηματίζοντας πέζες στα νεφρά
 Π.χ. τυχαία εισαγωγή του δηλητηριώδη οξαλικού οξέος ($H_2C_2O_4$) στο στομάχι →
 → Δημιουργία ιζημάτων CaC_2O_4 καθώς στο αίμα υπάρχουν ιόντα Ca^{2+}

Ερώτημα: Κάτω από ποίες συνθήκες λαμβάνει χώρα καθίζηση; → Εξίσωση όδωσης της αντίδρασης

που περιγράφει την ισορροπία διαλυτότητας μέσω των πλήρους αντίδρασης Q_c που ειδικά εδώ ονομάζεται γινόμενο ιόντων.

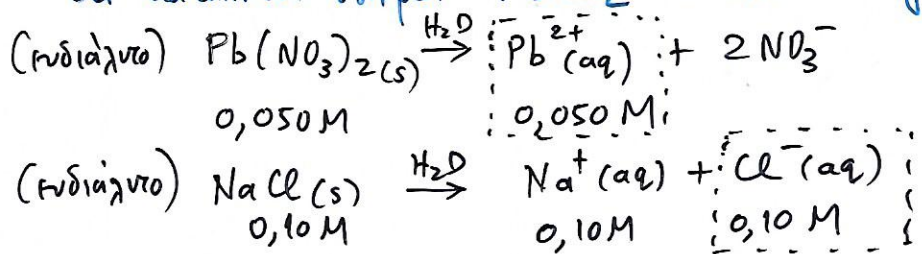
Q_c : Γινόμενο αρχικών συγκεντρώσεων ζόντων (υψωμένων στις αντιστοιχίες δυνάμεις) ανάλογα με τον τύπο της ένωσης

Αν $Q_c > K_{sp} \Rightarrow$ Η αντίδραση θα οδύσει προς τα αριστερά (δηλ. προς την πλευρά του στερεού άλατος \rightarrow Δημιουργία ιζήματος)

Αν $Q_c < K_{sp} \Rightarrow$ Δεν καταπίπτει ίζημα. Το διάλυμα είναι αυόρεστο ως προς την ιοντική ένωση.

Αν $Q_c = K_{sp} \Rightarrow$ Το μίγμα αντίδρασης σε ισορροπία
Διάλυμα κορεσμένο ως προς την ιοντική ένωση (Υπάρχει ίζημα σε ισορροπία με τα διαλυμένα ιόντα)

Παράδειγμα : Προσθέτουμε $Pb(NO_3)_2$ και $NaCl$ σε νερό που κη μέναι να έχουμε ένα διάλυμα που να είναι $0,050 M$ σε Pb^{2+} και $0,10 M$ σε Cl^- . Θα καταπίπτει ίζημα $PbCl_2$ ή όχι και γιατί; Δίνεται η $K_{sp, PbCl_2} = 1,6 \times 10^{-5}$



Στη συνέχεια έχουμε σχηματισμό του άλατος $PbCl_2$ (ιόντα Pb^{2+} με Cl^-) και την ισορροπία

$$PbCl_2(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + 2Cl^-(aq) \quad (1)$$

Υπολογίζουμε $Q_c = [Pb^{2+}]_i [Cl^-]_i^2$: $i = \text{initial}$ δηλ. αρχικές συγκεντρώσεις
 $Q_c = (0,050)(0,10)^2 = 5,0 \times 10^{-4} > K_{sp} (= 1,6 \times 10^{-5})$

Αφού $Q_c > K_{sp}$ η αντίδραση (1) θα οδύσει προς τα αριστερά
 $PbCl_2(s) \leftarrow Pb^{2+}(aq) + 2Cl^-(aq)$

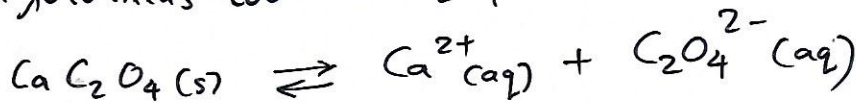
Δηλ. τα ιόντα Pb^{2+} και Cl^- αντιδρούν και δημιουργούν ίζημα $PbCl_2(s)$. Έτσι το γινόμενο Q_c σταδιακά πέφτει και η κατάσταση σταματά όταν το Q_c εδισωθεί με την $K_{sp} \Rightarrow$ Μίγμα αντίδρασης σε ισορροπία

Η κατάσταση είναι σημαντική βιομηχανική και εργαστηριακή διαδικασία.
 \rightarrow π.χ. καθίζηση ιόντων Hg^{2+} από θαλασινό νερό \rightarrow πηγή μεταλλικού Hg
 \rightarrow Κλασματική καθίζηση ιόντων σε εργαστηριακές εφαρμογές.

Παράδειγμα: Πρόβλεψη ιζηματός ή όχι (με δεδομένη συγκέντρωση ιόντων) (135)

Στο αίμα η $[Ca^{2+}] = 0,0025 M$. Αν η συγκέντρωση του οξαλικού ιόντος είναι $[C_2O_4^{2-}] = 1,0 \times 10^{-7} M$, πηριμένετε να κατατίσει ίζημα οξαλικού ασβεστίου ή όχι και γιατί; Δίνεται K_{sp} οξ. ασβεστίου $= 2,3 \times 10^{-9}$

Εξετάζουμε την όδωση της αντίδρασης που περιγράφει την ισορροπία διαλυτότητας του CaC_2O_4 .



Υπολογίζουμε το γινόμενο ιόντων $Q_c = [Ca^{2+}]_i [C_2O_4^{2-}]_i = 0,0025 \times 1,0 \times 10^{-7} = 2,5 \times 10^{-10} < K_{sp} = 2,3 \times 10^{-9}$

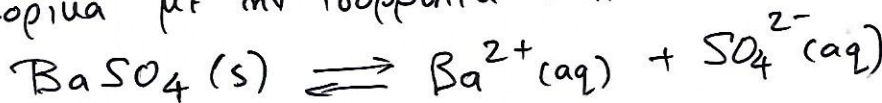
Για να έχουμε καθίζηση θα πρέπει $Q_c > K_{sp}$

Αφού $Q_c < K_{sp}$ δεν πηριμένουμε να κατατίσει ίζημα. Δημιουργείται ακόρεστο διάλυμα ως προς την ιοντική ένωση CaC_2O_4

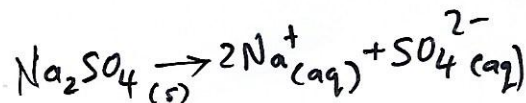
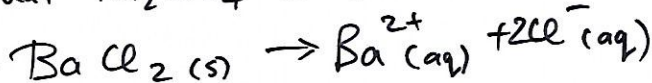
Παράδειγμα: Πρόβλεψη ιζηματός ή όχι (με δεδομένες τους όγκους και τις συγκεντρώσεις των διαλυμάτων)

Αναμιγνύονται 50,0 mL $BaCl_2$ 0,0010 M με 50,0 mL Na_2SO_4 0,00010 M. Πηριμένετε να σχηματιστεί ίζημα θειικού βαρίου ή όχι και γιατί; Δίνεται η K_{sp} του θειικού βαρίου: $1,1 \times 10^{-10}$. Θεωρήστε ότι ο όγκος όγκος μετά την ανάμιξη = αθροισμα επιμέρους όγκων

Πρώτυνα υπολογίσουμε το γινόμενο ιόντων Q_c και να το συγκρίνουμε με την K_{sp} , αναφορικά με την ισορροπία διαλυτότητας



Τα ιόντα Ba^{2+} και SO_4^{2-} προκύπτουν από την πλήρη διάσταση των αλάτων $BaCl_2$ και Na_2SO_4 αντίστοιχα:



Από τις παραπάνω αντιδράσεις φαίνεται ότι \rightarrow moles $Ba^{2+} =$ moles $BaCl_2$
 \rightarrow moles $SO_4^{2-} =$ moles Na_2SO_4

Ο συνολικός όγκος είναι $V_{ολ} = 100,0 mL$
Moles $Ba^{2+} = 0,0500 L \times \frac{0,0010 mol}{1 L} = 5,0 \times 10^{-5} mol Ba^{2+} \rightarrow [Ba^{2+}] = \frac{5,0 \times 10^{-5} mol}{0,1000 L} = 5,0 \times 10^{-4} M$

Moles $SO_4^{2-} = 0,0500 L \times \frac{0,00010 mol}{1 L} = 5,0 \times 10^{-6} mol SO_4^{2-} \rightarrow [SO_4^{2-}] = \frac{5,0 \times 10^{-6} mol}{0,1000 L} = 5,0 \times 10^{-5} M$

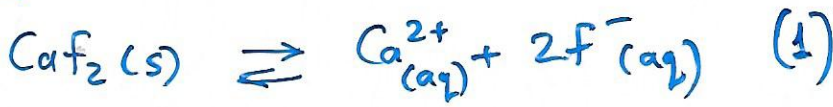
Άρα $Q_c = [Ba^{2+}]_i [SO_4^{2-}]_i = 2,5 \times 10^{-8} > K_c = 1,1 \times 10^{-10} \Rightarrow$ **Αναμένεται ΙΖΗΜΑ**

17.4 Επίδραση του pH πάνω στη διαλυτότητα

Αν το ανιόν του δυσδιάλυτου άλατος είναι η ασθενής βάση ενός ασθενούς οξέος, το ανιόν αντιδρά με το ιόν H_3O^+ .

Έτσι περιμένουμε η διαλυτότητα να επηρεάζεται από το pH.

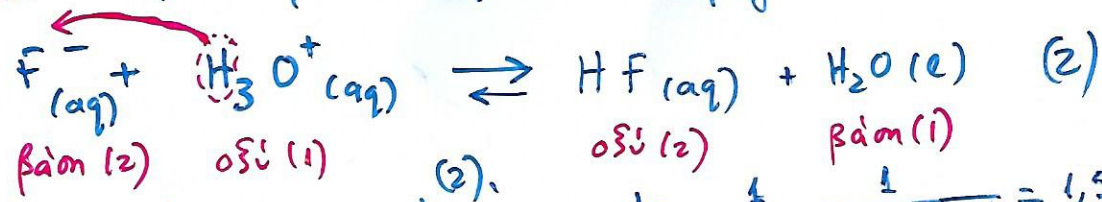
Παράδειγμα: Άλας CaF_2 $K_{sp} = 3,4 \times 10^{-11}$ δυσδιάλυτο



Το ιόν F^- είναι η ασθενής βάση του ασθενούς οξέος HF ($K_a = 6,8 \times 10^{-4}$)

Κατά συνέπεια αν στο υδατικό διάλυμα CaF_2 προσεθούν H_3O^+ (π.χ. μέσω ενός ισχυρού οξέος, π.χ. HCl)

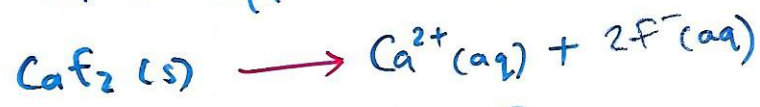
τότε ^{αυτά} θα αντιδράσουν με τη βάση F^- παράγοντας το ασθενές οξύ HF.



Η παραπάνω ισορροπία έχει $K_2 = \frac{1}{K_a} = \frac{1}{6,8 \times 10^{-4}} = 1,5 \times 10^3 \gg 1$

→ Η ισορροπία (2) πάει πολύ προς τα δεξιά.

Κατά συνέπεια, το F^- καταναλώνεται → απομάκρυνση προϊόντος στην ισορροπία (1) → η ισορροπία (1) μετατοίζεται προς τα δεξιά:



Δηλαδή η διαλυτότητα του CaF_2 είναι μεγαλύτερη στο όξινο διάλυμα (χαμηλό pH) σε σύγκριση με το καθαρό νερό.

Γενικά, περιμένουμε τα άλατα των ασθενών οξέων να είναι περισσότερο διαλυτά σε όξινο διάλυμα σε σχέση με το καθαρό νερό.

Παράδειγμα 1: Ποιού άλατος η διαλυτότητα επηρεάζεται περισσότερο από μεταβολές του pH, του $AgCl$ ή του $AgCN$; (προσθήκη ισχυρού οξέος) Και γιατί;

→ Για το $AgCl$ η ισορροπία διαλυτότητας είναι:

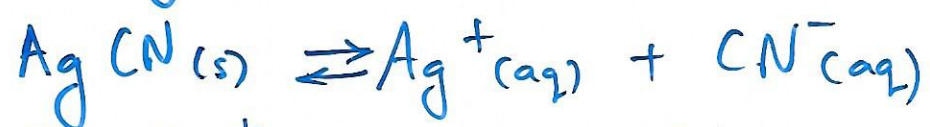


Η προσθήκη H_3O^+ (π.χ. μέσω HCl) δεν οδηγεί σε αντίδραση με το Cl^- γιατί το Cl^- είναι η συζυγής βάση του ισχυρού οξέος HCl



Οπότε η προσθήκη H_3O^+ δεν επηρεάζει την ισορροπία διαλυτότητας του $AgCl$

→ Για το $AgCN$ η ισορροπία διαλυτότητας είναι:



Η προσθήκη H_3O^+ οδηγεί στην αντίδραση:



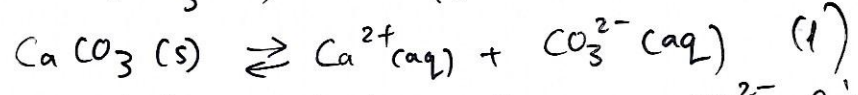
γιατί το CN^- είναι συζυγής βάση του ασθενούς οξέος HCN .

Έτσι η ισορροπία διαλυτότητας του $AgCN$ επηρεάζεται και συγκεκριμένα μετατοπίζεται προς τα δεξιά λόγω απομάκρυνσης του CN^- →

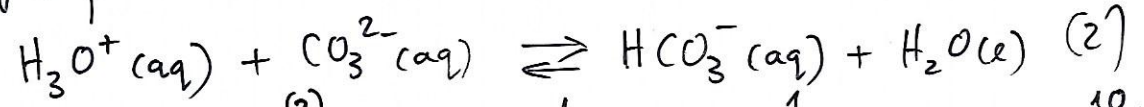
→ Αύξηση διαλυτότητας $AgCN$

Παράδειγμα 2: Δίνονται τα δυσδιάλυτα άλατα $CaCO_3$ και $CaSO_4$. Ποιον από τα δύο άλατα η διαλυτότητα επηρεάζεται περισσότερο από την προσθήκη ενός ισχυρού οξέος, όπως το HCl ; Δίνονται: $K_a(HCO_3^-) = 4,8 \cdot 10^{-11}$
 $K_a(HSO_4^-) = 1,1 \cdot 10^{-2}$

Για το $CaCO_3(s)$ η ισορροπία διαλυτότητας είναι:



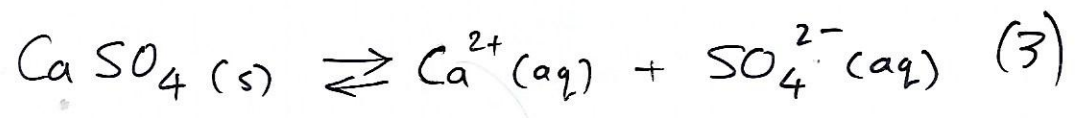
Με προσθήκη H_3O^+ , το H_3O^+ αντιδρά με το CO_3^{2-} καθώς αυτό είναι η συζυγής βάση του ασθενούς οξέος HCO_3^-



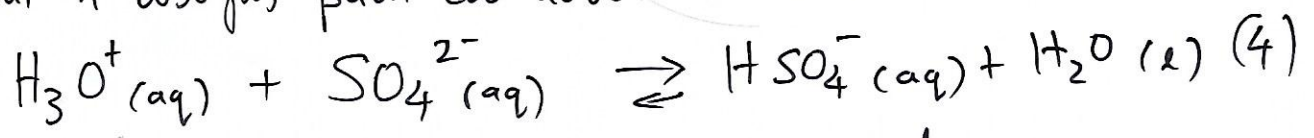
Η παραπάνω ισορροπία (2) έχει $K_2 = \frac{1}{K_a(HCO_3^-)} = \frac{1}{4,8 \cdot 10^{-11}} = 2,1 \cdot 10^{10} \gg 1$

Εφ' όσον το ανθρακικό ιόν απομακρύνεται, η ισορροπία διαλυτότητας (1) του $CaCO_3$ μετατρέπεται προς τα δεξιά \rightarrow
 \rightarrow Αύξηση διαλυτότητας του $CaCO_3$

\rightarrow Για το άλας $CaSO_4$ αντίστοιχα η ισορροπία διαλυτότητας είναι



Η προσθήκη H_3O^+ οδηγεί στην αντίδραση του με το ανιόν SO_4^{2-} καθώς αυτό είναι η συζυγής βάση του ασθενούς οξέος HSO_4^- .



Η παραπάνω ισορροπία (4) έχει σταθερά $K_4 = \frac{1}{K_a (HSO_4^-)} \Rightarrow$

$$\Rightarrow K_4 = \frac{1}{1,1 \times 10^{-2}} = 9,1 \times 10^1 > 1$$

Κατά συνέπεια και η διαλυτότητα του $CaSO_4$ αυξάνεται με τη μείωση του pH.

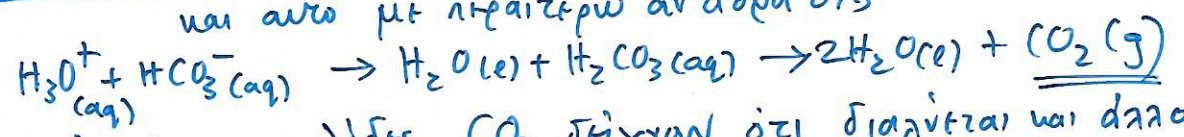
Σύγκριση επίδρασης στο $CaCO_3$ και το $CaSO_4$

Επειδή το HSO_4^- είναι πολύ ισχυρότερο οξύ από το HCO_3^- (βλ. τις K_a επιφώνηση)

η προσθήκη H_3O^+ έχει πολύ μεγαλύτερη επίδραση στο άλας του ασθενέστερου οξέος (δηλ. στο $CaCO_3$).

Αυτό φαίνεται και από την σύγκριση των σταθερών ισορροπίας K_2 και K_4 ($K_2 = 2,1 \times 10^{10} \gg K_4 = 9,1 \times 10^1$) των αντίστοιχων αντιδράσεων κατακρήνησης των ανιόντων CO_3^{2-} και SO_4^{2-} μετά την προσθήκη H_3O^+ .

Επιπλέον για το $CaCO_3$: Το HCO_3^- που παράγεται από την (2) απομακρύνεται και αυτό με ηρωατέρω αντίδραση



\Rightarrow Οι παραγόμενες φυσαλίδες CO_2 δείχνουν ότι διαλύεται και άλλο $CaCO_3$