

ΓΙΝΟΜΕΝΟ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑΣ (1)

ΕΡΗ ΜΠΙΖΑΝΗ
4^{ΟΣ} ΟΡΟΦΟΣ, ΓΡΑΦΕΙΟ 2
eribizani@chem.uoa.gr
2107274573

ΕΙΣΑΓΩΓΗ (1)

- Αφορά ετερογενείς ισορροπίες μεταξύ δυσδιάλυτων ηλεκτρολυτών και των ιόντων τους σε κορεσμένα διαλύματά τους.
- Μεγάλη σπουδαιότητα στην υγροχημική **ποιοτική** ανάλυση
 - Περιλαμβάνει σχηματισμό και διάλυση ιζημάτων (για απομάκρυνση παρεμποδιζόντων ιόντων, ανίχνευση με σχηματισμό ιζημάτων με χαρακτηριστικά χρώματα και ιδιότητες, συστηματικός διαχωρισμός ιόντων με διαδοχικές αντιδράσεις καθίζησης)
- και στην **ποσοτική** ανάλυση (σταθμική ανάλυση)
 - Ποσοτικός σχηματισμός ιζημάτων, πύρωση, ζύγιση και ποσοτικός προσδιορισμός

ΕΙΣΑΓΩΓΗ (2)

- Η ισορροπία μεταξύ ιζημάτων και κορεσμένων διαλυμάτων τους βοηθά στην κατανόηση της συμπεριφοράς τους.
- Εφαρμογή του νόμου της χημικής ισορροπίας σε τέτοια διαλύματα είναι γνωστή ως **αρχή του γινομένου διαλυτότητας**.
- Με βάση την αρχή αυτή προβλέπονται οι συνθήκες που απαιτούνται για το σχηματισμό και τη διάλυση ιζημάτων.
- Η επίλυση όμως προβλημάτων σχηματισμού και διαλυτοποίησης ιζημάτων δεν επιτυγχάνεται μόνο με αρχές που ισχύουν σε κατάσταση ισορροπίας. Εξετάζονται παράλληλα η ταχύτητα σχηματισμού και διαλυτοποίησης, η τάση των ιζημάτων για προσρόφηση ιόντων από το διάλυμα και ο σχηματισμός κolloειδών διαλυμάτων.

ΑΡΧΗ ΓΙΝΟΜΕΝΟΥ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑΣ – ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑ ΔΥΣΔΙΑΛΥΤΩΝ ΑΛΑΤΩΝ (1)

- Επαρκής ποσότητα AgI αναμειγνύεται με ύδωρ και μετά την αποκατάσταση ισορροπίας λαμβάνεται κορεσμένο διάλυμα ιόντων Ag^+ και I^- σε ισορροπία με στερεό AgI.



$$K = [Ag^+][I^-]/[AgI]$$

- Δεδομένου ότι η συγκέντρωση στερεού AgI είναι σταθερή, μπορεί να συμπεριληφθεί στη σταθερά ισορροπίας K,

ΑΡΧΗ ΓΙΝΟΜΕΝΟΥ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑΣ - ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑ ΔΥΣΔΙΑΛΥΤΩΝ ΑΛΑΤΩΝ (2)



- Η σταθερά K_{sp} καλείται σταθερά γινομένου διαλυτότητας ή απλά γινόμενο διαλυτότητας (**solubility product**)
- Για τη γενική περίπτωση δυσδιάλυτου άλατος M_mX_x , η ισορροπία συμβολίζεται ως



και η σταθερά γινομένου διαλυτότητας

$$K_{\text{sp}} = [M^{a+}]^m [X^{\beta-}]^x$$

ΑΡΧΗ ΓΙΝΟΜΕΝΟΥ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑΣ - ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑ ΔΥΣΔΙΑΛΥΤΩΝ ΑΛΑΤΩΝ (3)

$$K_{sp} = [M^{\alpha+}]^m [X^{\beta-}]^x$$

- Σε κορεσμένο διάλυμα δυσδιάλυτου άλατος και σε ορισμένη θερμοκρασία, το γινόμενο μοριακών συγκεντρώσεων των ιόντων, καθεμιάς απ'αυτές υψούμενης σε δύναμη ίση με το συντελεστή του αντίστοιχου ιόντος στην εξίσωση, που δείχνει τη διάσταση του άλατος σε ιόντα, είναι σταθερό (κατά προσέγγιση).
- Η σταθερά K_{sp} αυξάνεται αυξανομένης της συγκέντρωσης των ιόντων του διαλύματος (ιοντική ισχύς διαλύματος)
- Μη εφαρμογή της αρχής γινομένου διαλυτότητας σε κορεσμένα διαλύματα ευδιάλυτων αλάτων.

ΣΧΕΣΗ ΜΕΤΑΞΥ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑΣ ΚΑΙ ΣΤΑΘΕΡΑΣ ΓΙΝΟΜΕΝΟΥ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑΣ (1)

- Η διαλυτότητα (S) και η σταθερά γινομένου διαλυτότητας (K_{sp}) συνδέονται με απλή σχέση, από την οποία υπολογίζουμε καθεμία από τις δύο, όταν η άλλη είναι γνωστή.

- Για κορεμένο διάλυμα άλατος M_mX_x :



- Εάν S η μοριακή διαλυτότητα του άλατος M_mX_x , έχουμε $[M^{a+}] = mS$ και $[X^{\beta-}] = xS$, οπότε:

$$K_{sp} = (mS)^m(xS)^x = m^m x^x S^{(m+x)}$$

ΣΧΕΣΗ ΜΕΤΑΞΥ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑΣ ΚΑΙ ΣΤΑΘΕΡΑΣ ΓΙΝΟΜΕΝΟΥ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑΣ (2)

- Για τον υπολογισμό της S από K_{sp} :

$$S = \sqrt[m+x]{\frac{K_{sp}}{m^m x^x}}$$

Π.χ για κορεσμένο διάλυμα Ag_2CrO_4 έχουμε $[Ag^+] = 2S$ και $[CrO_4^{2-}] = S$. Επομένως:

$$K_{sp} = [Ag^+]^2[CrO_4^{2-}] = 4S^3 \text{ ή}$$

$$K_{sp} = m^m x^x S^{(m+x)} = 4S^3$$

από την οποία

προκύπτει:

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

ΣΧΕΣΗ ΜΕΤΑΞΥ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑΣ ΚΑΙ ΣΤΑΘΕΡΑΣ ΓΙΝΟΜΕΝΟΥ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑΣ (3)

- Όσο μικρότερο είναι το γινόμενο διαλυτότητας ενός άλατος, τόσο δυσδιαλυτότερο είναι, υπό την προϋπόθεση ότι τα ιόντα του δεν αντιδρούν με το ύδωρ.
- Για δυσδιάλυτα άλατα ιδίου τύπου (παρέχουν ίδιο αριθμό ιόντων), είναι δυνατή η σύγκριση διαλυτοτήτων διαφόρων αλάτων με βάση τα γινόμενα διαλυτότητας αυτών.

ΣΧΕΣΗ ΜΕΤΑΞΥ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑΣ ΚΑΙ ΣΤΑΘΕΡΑΣ ΓΙΝΟΜΕΝΟΥ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑΣ (4)

- Π.χ. το γινόμενο διαλυτότητας AgCl είναι $1,8 \times 10^{-10}$ και του AgBr είναι 5×10^{-13} .

Συνάγεται αμέσως ότι ο AgCl είναι πιο ευδιάλυτος από το AgBr.

Ποσοτικά η σχετική μοριακή διαλυτότητα δίνεται από τη σχέση:

$$\frac{S_{AgCl}}{S_{AgBr}} = \sqrt{\frac{K_{sp}(AgCl)}{K_{sp}(AgBr)}} = \sqrt{\frac{1,8 \times 10^{-10}}{5 \times 10^{-13}}} \approx 19$$

ΣΧΕΣΗ ΜΕΤΑΞΥ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑΣ ΚΑΙ ΣΤΑΘΕΡΑΣ ΓΙΝΟΜΕΝΟΥ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑΣ (5)

- Για διαφορετικού τύπου άλατα δεν μπορεί να γίνει η σύγκριση άμεσα, παρά μόνο από τον υπολογισμό της σχετικής διαλυτότητας:
- $K_{sp}(AgCl) = 1,8 \times 10^{-10}$ και $K_{sp}(Ag_2CrO_4) = 1,9 \times 10^{-12}$

$$\frac{S_{AgCl}}{S_{Ag_2CrO_4}} = \frac{\sqrt{K_{sp}(AgCl)}}{\sqrt[3]{K_{sp}(Ag_2CrO_4) / 4}} = \frac{\sqrt{1,8 \times 10^{-10}}}{\sqrt[3]{1,9 \times 10^{-12} / 4}} \approx 0,17$$

ΓΙΝΟΜΕΝΟ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑΣ – ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 1

Παράδειγμα 8-1. Η διαλυτότητα του Ag_2CrO_4 στο ύδωρ είναι $0,00259 \text{ g}/100 \text{ mL}$. Να υπολογισθεί το γινόμενο διαλυτότητας του Ag_2CrO_4 .

Λύση. Η μοριακή διαλυτότητα του Ag_2CrO_4 ισούται με

$$S = \frac{(0,00259 \text{ g}/100 \text{ mL})(1000 \text{ mL}/\text{L})}{331,7 \text{ g}/\text{mol}} = 7,8 \times 10^{-5} \text{ M}$$

Άρα $[\text{CrO}_4^{2-}] = S = 7,8 \times 10^{-5} \text{ M}$ και $[\text{Ag}^+] = 2S = 1,56 \times 10^{-4} \text{ M}$. Αντικαθιστώντας τις τιμές των $[\text{Ag}^+]$ και $[\text{CrO}_4^{2-}]$ στην έκφραση του γινομένου διαλυτότητας έχουμε

$$K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = (1,56 \times 10^{-4})^2(7,80 \times 10^{-5}) = 1,90 \times 10^{-12}$$

ΓΙΝΟΜΕΝΟ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑΣ – ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 2

Παράδειγμα 8-2. Η συγκέντρωση των ιόντων Ag^+ σε κορεσμένο υδατικό διάλυμα Ag_2CrO_4 βρέθηκε ποτενσιομετρικά ίση με $1,56 \times 10^{-4}$ M. Να υπολογισθούν η διαλυτότητα του Ag_2CrO_4 σε g/L και το γινόμενο διαλυτότητας αυτού.

Λύση. Κάθε γραμμομόριο Ag_2CrO_4 παρέχει 2 mol ιόντων Ag^+ και 1 mol ιόντων CrO_4^{2-} . Επομένως οι μοριακότητες του διαλυμένου άλατος και των ιόντων CrO_4^{2-} είναι ίσες με το μισό της συγκεντρώσεως των ιόντων Ag^+ , δηλαδή $7,80 \times 10^{-5}$ M. Το μοριακό βάρος του Ag_2CrO_4 είναι 331,7. Άρα η διαλυτότητα του Ag_2CrO_4 σε g/L ισούται με

$$(7,80 \times 10^{-5} \text{ mol/L})(331,7 \text{ g/mol}) = 0,0259 \text{ g/L.}$$

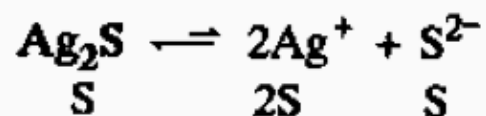
Το γινόμενο διαλυτότητας του Ag_2CrO_4 ισούται με

$$K_{sp} = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = (1,56 \times 10^{-4})^2(7,80 \times 10^{-5}) = 1,90 \times 10^{-12}$$

ΓΙΝΟΜΕΝΟ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑΣ – ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 3

Παράδειγμα 8-3. Να εκφρασθεί το γινόμενο διαλυτότητας των παρακάτω δυσδιάλυτων αλάτων ως συνάρτηση της μοριακής διαλυτότητάς τους S : α) Ag_2S , β) PbCl_2 , γ) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (να αγνοηθεί η υδρόλυση των φωσφορικών).

Λύση. α) Έχουμε τη σχέση



$$\text{Άρα } K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{S}) = [\text{Ag}^+]^2[\text{S}^{2-}] = (2S)^2S = 4S^3$$

β) Ομοίως,

$$K_{\text{sp}}(\text{PbCl}_2) = [\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-]^2 = S(2S)^2 = 4S^3$$

γ) Ομοίως,

$$K_{\text{sp}}[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2] = [\text{Ca}^{2+}]^3[\text{PO}_4^{3-}]^2 = (3S)^3(2S)^2 = 108S^5$$

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΤΑΘΕΡΩΝ ΓΙΝΟΜΕΝΟΥ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑΣ

- Υπολογίζονται με βάση δεδομένα διαλυτότητας
 - Παρασκευάζεται κορεσμένο διάλυμα με ανάδευση περίσσειας στερεού με διαλύτη σε σταθερή θερμοκρασία
 - Προσδιορισμός συγκέντρωσης ιόντων με διάφορες μεθόδους
- Μέτρηση ηλεκτρικής αγωγιμότητας
- Μέτρηση δυναμικού γαλβανικού στοιχείου (εκλεκτικά ηλεκτρόδια ιόντων)
- Χρήση ιχνηθέτη και μέτρηση ραδιενέργειας
- Ογκομέτρηση
- Μέτρηση απορρόφησης φωτός
- Ζύγιση στερεού υπολείμματος, μετά από απλή εξάτμιση

ΠΕΡΙΟΡΙΣΜΟΙ ΚΑΤΑ ΤΗ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΣΗ ΤΟΥ ΓΙΝΟΜΕΝΟΥ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑΣ (1)

Παράγοντες που προκαλούν σφάλματα κατά τη μέτρηση ή τη χρησιμοποίηση των σταθερών γινομένου διαλυτότητας:

1. **Φύση του στερεού.** Ουσίες, όπως υδροξείδια και θειούχες ενώσεις, είναι πολυμορφικές (περισσότερες από μια κρυσταλλικές μορφές) με διαφορετικό γινόμενο διαλυτότητας. Υπό ορισμένες συνθήκες μόνο μια σταθερή μορφή, ενώ άλλες μορφές (μετασταθείς) μετατρέπονται κατά την παραμονή τους στη σταθερή μορφή, αλλά με μικρές ταχύτητες μετατροπής.

Επίσης το γινόμενο διαλυτότητας εξαρτάται και από το μέγεθος των σωματιδίων.

ΠΕΡΙΟΡΙΣΜΟΙ ΚΑΤΑ ΤΗ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΣΗ ΤΟΥ ΓΙΝΟΜΕΝΟΥ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑΣ (2)

2. Επίδραση μη κοινού ιόντος. Η διαλυτότητα δυσδιάλυτου ηλεκτρολύτη αυξάνεται αυξάνεται παρουσία ισχυρού ηλεκτρολύτη, που δεν έχει κοινό ιόν με αυτόν, λόγω αύξησης της ιοντικής ισχύος του διαλύματος. Χρησιμοποίηση ενεργοτήτων δίνει ακριβέστερες τιμές.

3. Χημικές αντιδράσεις. Αν ένα ή περισσότερα ιόντα του δυσδιάλυτου ηλεκτρολύτη υδρολύονται ή σχηματίζουν ζεύγη ιόντων μεταξύ τους ή σύμπλοκα με συστατικά του διαλύματος, η διαλυτότητα που υπολογίζεται με βάση την αρχή του γινομένου διαλυτότητας είναι μικρότερη από την πραγματική.