

Χημική Ισορροπία _ Θερμοδυναμική Γινόμενο Διαλυτότητας

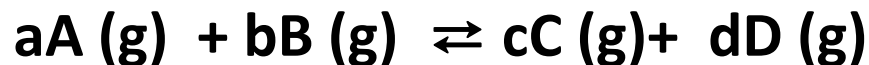
- Σταθερά Ισορροπίας αντίδρασης**
- Σταθερά Ισορροπίας και Ελεύθερη Ενέργεια**
- Κατεύθυνση Αντίδρασης**
- Απόκριση της Ισορροπίας σε μεταβολές των συνθηκών**
- Γινόμενο Διαλυτότητας**
- Πρόβλεψη Καταβύθισης Ιζήματος**
- Επιλεκτική Καταβύθιση**
- Διαλυτοποίηση**

Ισορροπία και ο Νόμος Δράσεως των Μαζών

Είναι γνωστή ως **σταθερά ισορροπίας** (K) και συνοψίζει το νόμο δράσεως των μαζών ως εξής:

$$K = \frac{\text{Γινόμεν. Μερικών Πιέσεων Προϊόντων}}{\text{Γιν. Μερικών Πιέσεων Αντιδρώντων}} \quad (\text{Σε Ισορροπία})$$

Γενικά για αντίδραση μεταξύ αερίων συστατικών:

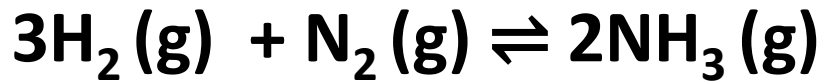


Η σταθερά K είναι:

$$K = (P_C)^c (P_D)^d / (P_A)^a (P_B)^b$$

Οι εκθέτες c, d, a, b είναι οι στοιχειο-μετρικοί συντελεστές

Παράδειγμα 5Z.1 Γράψτε τη σταθερά ισορροπίας για την αντίδραση σύνθεσης της αμμωνίας,



Χρησιμοποιείται η γενική έκφραση και

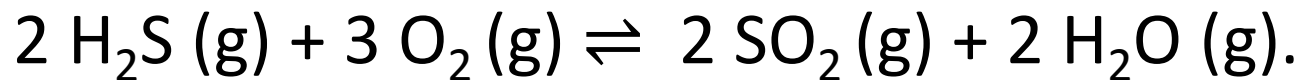
λαμβάνεται:

$$K = \frac{(P_{\text{NH}_3})^2}{(P_{\text{H}_2})^3 P_{\text{N}_2}}$$

$$K = \frac{(P_C)^c (P_D)^d}{(P_A)^a (P_B)^b}$$

P, **μερική πίεση**, επειδή τα αντιδρώντα και τα προϊόντα είναι **αέρια**.

Άσκηση αυτοαξιολόγησης 5Z.1B Γράψτε την έκφραση για τη σταθερά ισορροπίας για τη :



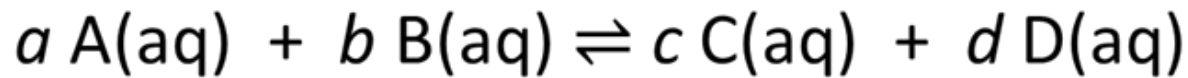
Χρησιμοποιώντας την $K = \frac{(P_C)^c(P_D)^d}{(P_A)^a(P_B)^b}$

$$K = \frac{(P_{\text{SO}_2})^2(P_{\text{H}_2\text{O}})^2}{(P_{\text{H}_2\text{S}})^2(P_{\text{O}_2})^3}$$

Μετρήσεις Ισορροπίας: *Υδατικά Διαλύματα*

Από τη θερμοδυναμική, γνωρίζουμε ότι υπάρχει σχέση μεταξύ πίεσης και της συγκέντρωσης των υγρών.

Μετάβαση από (g) σε (aq)



$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Σημειώστε την αλλαγή σε αγκύλες, [], οι οποίες συμβολίζουν, c , ή γραμμομοριακή συγκέντρωση, $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Μετρήσεις Ισορροπίας

$$K_p = \frac{(P_C)^c (P_D)^d}{(P_A)^a (P_B)^b}$$

$$K_C = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Σημειώστε, ότι ο δείκτης P στην K_p δηλώνει σταθερά ισορροπίας εκφρασμένη συναρτήσει της πίεσης, και στην K_C , ο δείκτης C υποδηλώνει συγκεντρώσεις σε $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Επίσης, $K_p \neq K_C$

Μετρήσεις Ισορροπίας

Είναι δυνατό να αποδειχθεί εμπειρικά ή θερμοδυναμικά ότι καθαρά **υγρά** ή **στερεά** δεν εμφανίζονται στην K .

Για παράδειγμα, η έκφραση ισορροπίας για την



Τόσο το $\text{CaCO}_3(\text{s})$ όσο και το $\text{CaO}(\text{s})$ δεν εμφανίζονται στην έκφραση για την ισορροπία :

$$K = P_{\text{CO}_2}$$

Επίσης, η K είναι **αδιάστατη**.

Ομοίως για την αντίδραση: $\text{P}_4(\text{s}) + 5 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{P}_4\text{O}_{10}(\text{s})$ θα ισχύει:

$$K_p = 1/(P_{\text{O}_2})^5$$

Γράψτε τις εκφράσεις για τις σταθερές ισορροπίας των:



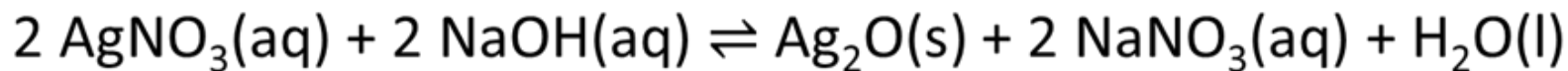
$$\text{A. } K = \frac{(\text{AgNO}_3)^2 (\text{NaOH})^2}{(\text{Ag}_2\text{O}) (\text{NaNO}_3)^2 (\text{H}_2\text{O})}$$

$$\text{B. } K = \frac{(\text{AgNO}_3)^2 (\text{NaOH})^2}{(\text{NaNO}_3)^2}$$

$$\text{C. } K = \frac{(\text{Ag}_2\text{O}) (\text{NaNO}_3)^2 (\text{H}_2\text{O})}{(\text{AgNO}_3)^2 + (\text{NaOH})^2}$$

$$\text{D. } K = \frac{(\text{NaNO}_3)^2}{(\text{AgNO}_3)^2 (\text{NaOH})^2}$$

Γράψτε τις εκφράσεις για τις σταθερές ισορροπίας των:



A.
$$K = \frac{(\text{AgNO}_3)^2 (\text{NaOH})^2}{(\text{Ag}_2\text{O}) (\text{NaNO}_3)^2 (\text{H}_2\text{O})}$$

B.
$$K = \frac{(\text{AgNO}_3)^2 (\text{NaOH})^2}{(\text{NaNO}_3)^2}$$

C.
$$K = \frac{(\text{Ag}_2\text{O}) (\text{NaNO}_3)^2 (\text{H}_2\text{O})}{(\text{AgNO}_3)^2 + (\text{NaOH})^2}$$

D.
$$K = \frac{(\text{NaNO}_3)^2}{(\text{AgNO}_3)^2 (\text{NaOH})^2}$$

Η Θερμοδυναμική Βάση των σταθερών ισορροπίας

Οι πλήρεις εκφράσεις είναι για την

$$\Delta G^{\circ}_{298} = -RT \ln K \quad (\text{σχέση του Gibbs})$$

ΔG°_{298} είναι η ελεύθερη ενθαλπία της αντίδρασης και

(προκύπτει από την ενθαλπία ΔH°_{298} και την εντροπία ΔS°_{298} της αντίδρασης):

$$(\Delta G^{\circ}_{298} = \Delta H^{\circ}_{298} - T\Delta S^{\circ}_{298})$$

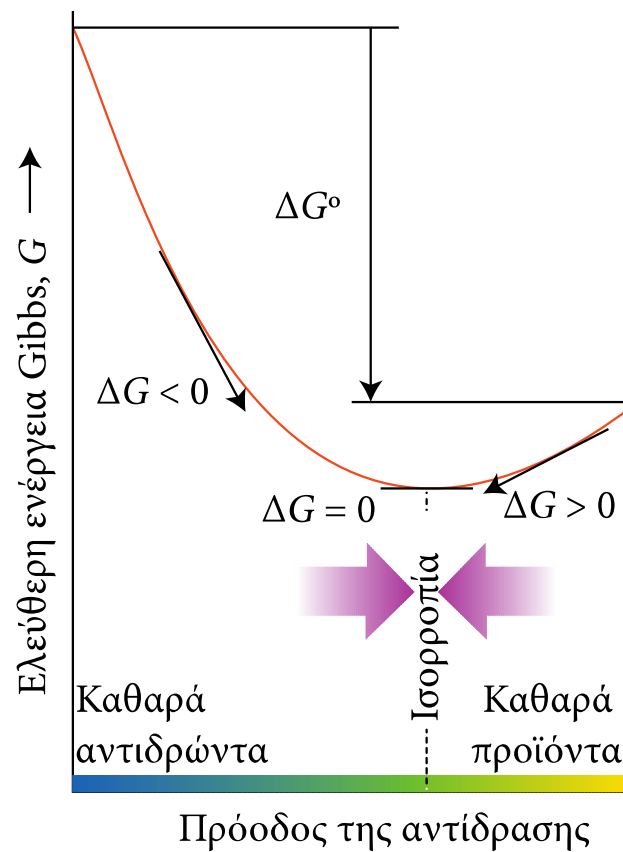
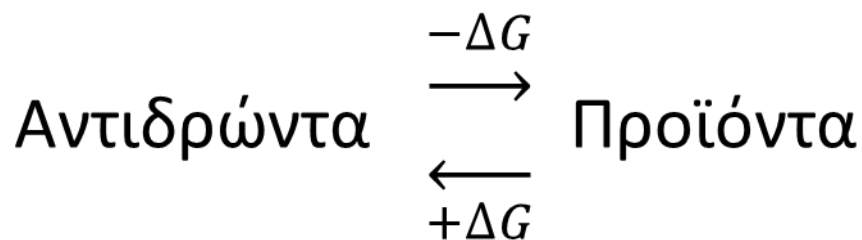
(σχέση των Gibbs-Helmoltz)

Η ελεύθερη ενθαλπία ΔG δίνει την τάση θερμοδυναμικά για το “αν,” όχι κινητικά για το πόσο γρήγορα, φθάνει η αντίδραση στην ισορροπία:

$\Delta G < 0$, αυθόρμητη αντίδραση

$\Delta G > 0$, μη αυθόρμητη αντίδραση

$\Delta G = 0$, αντίδραση σε ισορροπία



Βάσεις των K και ΔG

Για πρότυπες συνθήκες ΔG°_{298} , το οποίο σημαίνει σχηματισμός από τα στοιχεία στην πρότυπη κατάσταση τους (πίεση 1 bar, θερμοκρασία 298 K, ανά mol)

$$\Delta G^\circ_{298} = \sum \eta G^\circ_{298} (\text{προϊόντων}) - \sum \eta G^\circ_{298} (\text{αντιδρώντων})$$

Σ = άθροισμα, και η = στοιχειομετρικοί συντελεστές (moles)

Για μη πρότυπες (μεταβλητές) συνθήκες ΔG :

$$\Delta G = \sum \eta G (\text{προϊόντων}) - \sum \eta G (\text{αντιδρώντων})$$

Παρομοίως ισχύει και για τις μεταβολές ενθαλπίας και εντροπίας :

$$\Delta H^\circ_{298} = \sum \eta H^\circ_{298} (\text{προϊόντων}) - \sum \eta H^\circ_{298} (\text{αντιδρώντων})$$

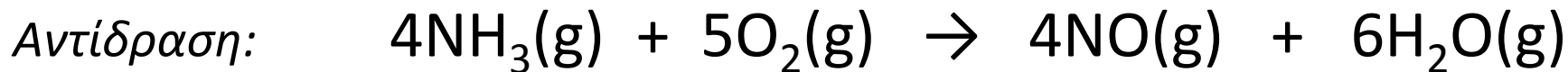
$$\Delta S^\circ_{298} = \sum \eta S^\circ_{298} (\text{προϊόντων}) - \sum \eta S^\circ_{298} (\text{αντιδρώντων})$$

Table 6.3 Standard Enthalpies of Formation of Some Inorganic Substances at 25°C

Substance	ΔH_f° (kJ/mol)	Substance	ΔH_f° (kJ/mol)
Ag(s)	0	H ₂ O ₂ (l)	-187.6
AgCl(s)	-127.04	Hg(l)	0
Al(s)	0	I ₂ (s)	0
Al ₂ O ₃ (s)	-1669.8	HI(g)	25.94
Br ₂ (l)	0	Mg(s)	0
HBr(g)	-36.2	MgO(s)	-601.8
C(graphite)	0	MgCO ₃ (s)	-1112.9
C(diamond)	1.90	N ₂ (g)	0
CO(g)	-110.5	NH ₃ (g)	-46.3
CO ₂ (g)	-393.5	NO(g)	90.4
Ca(s)	0	NO ₂ (g)	33.85
CaO(s)	-635.6	N ₂ O ₄ (g)	9.66
CaCO ₃ (s)	-1206.9	N ₂ O(g)	81.56
Cl ₂ (g)	0	O(g)	249.4
HCl(g)	-92.3	O ₂ (g)	0
Cu(s)	0	O ₃ (g)	142.2
CuO(s)	-155.2	S(rhombic)	0
F ₂ (g)	0	S(monoclinic)	0.30
HF(g)	-268.61	SO ₂ (g)	-296.1
H(g)	218.2	SO ₃ (g)	-395.2
H ₂ (g)	0	H ₂ S(g)	-20.15
H ₂ O(g)	-241.8	ZnO(s)	-347.98
H ₂ O(l)	-285.8		

Παράδειγμα 1.

Υπολογισμός της μεταβολής ενθαλπίας αντίδρασης από τις ενθαλπίες σχηματισμού των συστατικών.



ΔH° συστατικών

σε (kJ/mol): - 46,11 0 +90,25 - 241,82

(από πίνακες)

Για την μεταβολή ενθαλπίας της αντίδρασης ισχύει:

$$\Delta H^\circ_{\text{αντ.}} = \sum nH^\circ (\text{προϊόντων}) - \sum nH^\circ (\text{αντιδρώντων})$$

Επομένως

$$\Delta H^\circ_{\text{αντ.}} = [4 \times 90,25 + 6 \times (-241,82)] - [4 \times (-46,11) + 5 \times 0] \Rightarrow$$

$$\Delta H^\circ_{\text{αντ.}} = -905,48 \text{ kJ} \quad (\text{η αντίδραση απελευθερώνει θερμότητα} \\ \text{δηλ. είναι } \mathbf{\text{εξώθερμη}})$$

(Σημείωση: με τον ίδιο τρόπο υπολογίζεται και η μεταβολή εντροπίας

$\Delta S^\circ_{\text{αντ.}}$ από τις εντροπίες σχηματισμού των συστατικών)

$$\Delta S^\circ_{\text{αντ.}} = \sum nS^\circ (\text{προϊόντων}) - \sum nS^\circ (\text{αντιδρώντων})$$

Παράδειγμα 2:

Έστω η αντίδραση: $CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons H_2(g) + CO_2(g)$

Δίνονται οι μεταβολές **ενθαλπίας** και **εντροπίας** της **αντίδρασης** στους 300 και 1200 K. Προς ποια κατεύθυνση η αντίδραση είναι αυθόρμητη;

$$\Delta H_{300}^{\circ} = -41,16 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{1200}^{\circ} = -32,93 \text{ kJ/mol} \cdot K$$

$$\Delta S_{300}^{\circ} = -42,4 \text{ J/mol}$$

$$\Delta S_{1200}^{\circ} = -29,6 \text{ J/mol} \cdot K$$

Λύση:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Στη θερμοκρασία 300 K ,

η μεταβολή της ελεύθερης ενθαλπίας της αντίδρασης $\Delta G^{\circ}_{αντ.}$ θα είναι:

$$\Delta G_{300}^{\circ} = \Delta H_{300}^{\circ} - 300\Delta S_{300}^{\circ}$$

$$\Delta G_{300}^{\circ} = -41.160[\text{J/mol}] - 300(-42,4)\left[K \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot K}\right]$$

$$\Delta G_{300}^{\circ} = -28.440 \text{ J/mol}$$

Λόγω αρνητικής τιμής της ελεύθερης ενθαλπίας στους 300 K η αντίδραση είναι **αυθόρμητη προς τα δεξιά**

Στη θερμοκρασία των 1200 K θα έχουμε:

$$\Delta G_{1200}^{\circ} = \Delta H_{1200}^{\circ} - 1200 \cdot \Delta S_{1200}^{\circ}$$

$$\Delta G_{1200}^{\circ} = -32930 - 1200 \cdot (-29,6)$$

$$\Delta G_{1200}^{\circ} = +2590 \text{ J/mol}$$

Από τη θετική αυτή τιμή φαίνεται ότι στους 1200 K η κατεύθυνση της αντίδρασης αντιστρέφεται και γίνεται:
μη αυθόρμητη προς τα δεξιά ή αυθόρμητη προς τα αριστερά.

Ισορροπίες Διαλυτότητας _ Γινόμενο Διαλυτότητας

Ισορροπία μεταξύ στερεών και διαλυμάτων αλάτων.

Στόχος: ο έλεγχος του σχηματισμού ιζημάτων.

Οι μέθοδοι αυτές, χρησιμοποιούνται στο εργαστήριο για το διαχωρισμό και την ανάλυση μιγμάτων αλάτων.

Σημαντικές πρακτικές εφαρμογές:

- ✓ *η επεξεργασία υδατικών αποβλήτων,*
- ✓ *η εκχύλιση των ορυκτών από το θαλασσινό νερό,*
- ✓ *ο σχηματισμός και η απώλεια οστών και δοντιών,*
- ✓ *ο συνολικός κύκλος του ασβεστίου.*

Το Γινόμενο Διαλυτότητας

Η σταθερά ισορροπίας για την διαλυτότητα ονομάζεται **γινόμενο διαλυτότητας, K_{sp}** (από τα αρχικά: ***s*olubility *p*roduct**)

Το γινόμενο διαλυτότητας του σουλφιδίου του βισμούθιου, Bi_2S_3 , ορίζεται ως: $K_{sp} = [\text{Bi}^{3+}]^2 [\text{S}^{2-}]^3$

Η αντίδραση διάστασης: $\text{Bi}_2\text{S}_3 (s) \rightleftharpoons 2 \text{Bi}^{3+} (aq) + 3 \text{S}^{2-} (aq)$,

Το στερεό Bi_2S_3 δεν εμφανίζεται στην έκφραση του K_{sp} επειδή είναι **στερεό** (αδιάλυτη καθαρή φάση).

Οι υπολογισμοί του K_{sp} περιπλέκονται κατά κάποιο τρόπο λόγω:

α) αλληλεπιδράσεων ιόντος-ιόντος. Οι αλληλεπιδράσεις αυτές είναι εντονότερες σε υψηλές συγκεντρώσεις, οπότε τα αραιά διαλύματα είναι καλύτερα.

β) σχηματισμού συστάδων ιόντων. π.χ. σε διάλυμα PbI_2 , υπάρχουν σημαντικές ποσότητες συστάδων τόσο Pb^{2+}I^- όσο και $\text{Pb}^{2+}(\text{I}^-)_3$.

Αυτό, είναι σύνηθες για **κατιόντα με φορτία $> +1$** .

Το Γινόμενο Διαλυτότητας

Το σύμβολο s συμβολίζει την αριθμητική τιμή της γραμμομοριακής διαλυτότητας σε $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ π.χ. αν η γραμμ. διαλυτότητα μιας ένωσης είναι $6.5 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, γράφουμε:

$$s = 6.5 \times 10^{-5}$$

ΠΙΝΑΚΑΣ 6Θ.1 Γινόμενα διαλυτότητας στους 25 °C

Χημική ένωση	Χημικός τύπος	K_{sp}	Χημική ένωση	Χημικός τύπος	K_{sp}
υδροξειδίο του αργιλίου	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$1,0 \times 10^{-33}$	φθοριούχος μόλυβδος (II)	PbF_2	$3,7 \times 10^{-8}$
θειούχο αντιμώνιο	Sb_2S_3	$1,7 \times 10^{-93}$	ιωδικός μόλυβδος (II)	$\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$	$2,6 \times 10^{-13}$
ανθρακικό βάριο	BaCO_3	$8,1 \times 10^{-9}$	ιωδιούχος μόλυβδος (II)	PbI_2	$1,4 \times 10^{-8}$
φθοριούχο βάριο	BaF_2	$1,7 \times 10^{-6}$	θειικός μόλυβδος (II)	PbSO_4	$1,6 \times 10^{-8}$
θειικό βάριο	BaSO_4	$1,1 \times 10^{-10}$	θειούχος μόλυβδος (II)	PbS	$8,8 \times 10^{-29}$
θειούχο βισμούθιο	Bi_2S_3	$1,0 \times 10^{-97}$	εναμμώνιο φωσφορικό μαγνήσιο	MgNH_4PO_4	$2,5 \times 10^{-13}$
ανθρακικό ασβέστιο	CaCO_3	$8,7 \times 10^{-9}$	ανθρακικό μαγνήσιο	MgCO_3	$1,0 \times 10^{-5}$
φθοριούχο ασβέστιο	CaF_2	$4,0 \times 10^{-11}$	φθοριούχο μαγνήσιο	MgF_2	$6,4 \times 10^{-9}$
υδροξειδίο του ασβεστίου	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$5,5 \times 10^{-6}$	υδροξειδίο του μαγνησίου	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$1,1 \times 10^{-11}$
θειικό ασβέστιο	CaSO_4	$2,4 \times 10^{-5}$	χλωριούχος υδράργυρος (I)	Hg_2Cl_2	$2,6 \times 10^{-18}$
ιωδικό χρώμιο (III)	$\text{Cr}(\text{IO}_3)_3$	$5,0 \times 10^{-6}$	ιωδιούχος υδράργυρος (I)	Hg_2I_2	$1,2 \times 10^{-28}$
βρωμιούχος χαλκός (I)	CuBr	$4,2 \times 10^{-8}$	θειούχος υδράργυρος (II)	HgS	$1,6 \times 10^{-52}$
χλωριούχος χαλκός (I)	CuCl	$1,0 \times 10^{-6}$	θειούχο νικέλιο (II)	HgS	$1,4 \times 10^{-53}$
ιωδιούχος χαλκός (I)	CuI	$5,1 \times 10^{-12}$	υδροξειδίο του νικελίου (II)	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	$6,5 \times 10^{-18}$
θειούχος χαλκός (I)	Cu_2S	$2,0 \times 10^{-47}$	βρωμιούχος άργυρος	AgBr	$7,7 \times 10^{-13}$
ιωδικός χαλκός (II)	$\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$	$1,4 \times 10^{-7}$	ανθρακικός άργυρος	Ag_2CO_3	$6,2 \times 10^{-12}$
οξαλικός χαλκός (II)	CuC_2O_4	$2,9 \times 10^{-8}$	χλωριούχος άργυρος	AgCl	$1,6 \times 10^{-10}$
θειούχος χαλκός (II)	CuS	$1,3 \times 10^{-36}$	υδροξειδίο του αργύρου	AgOH	$1,5 \times 10^{-8}$
υδροξειδίο δισθενούς σιδήρου (II)	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$1,6 \times 10^{-14}$	ιωδιούχος άργυρος	AgI	8×10^{-17}
θειούχος σίδηρος (II)	FeS	$6,3 \times 10^{-18}$	θειούχος άργυρος	Ag_2S	$6,3 \times 10^{-51}$
υδροξειδίο τρισθενούς σιδήρου (III)	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$2,0 \times 10^{-39}$	υδροξειδίο του ψευδαργύρου	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	$2,0 \times 10^{-17}$
βρωμιούχος μόλυβδος (II)	PbBr_2	$7,9 \times 10^{-25}$	θειούχος ψευδαργύρος	ZnS	$1,6 \times 10^{-24}$
χλωριούχος μόλυβδος (II)	PbCl_2	$1,6 \times 10^{-25}$			

Σε διάλυμα ιόντων F^- και IO_3^- , προστίθεται ένα τρίτο διάλυμα ιόντων Pb^{2+} μέχρι την εμφάνιση ιζήματος. Ποιό είναι το ίζημα;

Compound	Formula	K_{sp}
lead(II) fluoride	PbF_2	3.7×10^{-8}
iodate	$Pb(IO_3)_2$	2.6×10^{-13}

- A. $PbF_2 (s)$
- B. $PbF^+ (aq)$
- Γ. $Pb(IO_3)_2 (s)$
- Δ. $Pb(IO_3)^- (aq)$

Σε διάλυμα ιόντων F^- και IO_3^- , προστίθεται ένα τρίτο διάλυμα ιόντων Pb^{2+} μέχρι την εμφάνιση ιζήματος. Ποιό είναι το ίζημα;

Compound	Formula	K_{sp}
lead(II) fluoride	PbF_2	3.7×10^{-8}
iodate	$Pb(IO_3)_2$	2.6×10^{-13}

A. PbF_2 (s)

B. PbF^+ (aq)

Γ. $Pb(IO_3)_2$ (s)

Δ. $PbIO_3^-$ (aq)

Το K_{sp} του $Pb(IO_3)_2 \ll PbF_2$ οπότε θα καθιζάνει πρώτα ο $Pb(IO_3)_2$.

Άσκηση αυτοαξιολόγησης 6Θ.1B. Η γραμμομοριακή διαλυτότητα s του βρωμιδίου του αργύρου, AgBr , στους $25\text{ }^\circ\text{C}$ είναι $s = 8.8 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Ποια είναι η τιμή της K_{sp} για το βρωμίδιο του αργύρου;

Γράφεται πρώτα η αντίδραση ισορροπίας για το γινόμενο διαλυτότητας.



Γράφεται η σχέση του γινομένου διαλυτότητας.

$$K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+][\text{Br}^-]$$

Λύση: Η αναλογία των mole είναι 1:1 λύνουμε ως προς K_{sp} ,

$$K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+][\text{Br}^-], \text{ όπου και το } [\text{Ag}^+] \text{ και το } [\text{Br}^-] = s,$$

$$\text{οπότε } K_{\text{sp}} = s^2 \text{ και αφού } s = 8.8 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1},$$

$$\text{άρα } K_{\text{sp}} = s^2 = (8.8 \times 10^{-7})^2 = 7.7 \times 10^{-13}$$

Παράδειγμα 6Θ.1 Υπολογισμός του Γινομένου Διαλυτότητας

Η γραμμομοριακή διαλυτότητα του χρωμικού αργύρου, Ag_2CrO_4 , είναι $6.5 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Υπολογίστε την τιμή της K_{sp} για το χρωμικό άργυρο.

Πρώτα, γράφεται η εξίσωση της ισορροπίας για το γινόμενο διαλυτότητας.



Γράφεται η έκφραση του γινομένου διαλυτότητας

$$K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}]$$

Στη συνέχεια, παρουσιάζεται η μέθοδος επίλυσης ως προς “s”

Η γραμμομοριακή διαλυτότητα του χρωμικού αργύρου, Ag_2CrO_4 , είναι $6.5 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Υπολογίστε την τιμή της K_{sp} για το χρωμικό άργυρο.



Σύμφωνα με την μέθοδο επίλυσης, χρησιμοποιείται η αναλογία των mole.

$$2 \text{ mol Ag}^+ \simeq 1 \text{ mol CrO}_4^{2-}, \quad [\text{Ag}^+] = 2s = 2(6.5 \times 10^{-5})$$
$$[\text{CrO}_4^{2-}] = s = 6.5 \times 10^{-5}$$

$$\text{Από την } K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}], \quad K_{\text{sp}} = (2s)^2(s) = 4s^3$$

$$\text{Επομένως, } K_{\text{sp}} = 4(6.5 \times 10^{-5})^3 = 1.1 \times 10^{-12}$$

Παράδειγμα 6Θ.2 Υπολογισμός της γραμμομοριακής διαλυτότητας από τη σταθερά του γινομένου διαλυτότητας.

Σύμφωνα με τον πίνακα 6ΙΑ.1, $K_{sp} = 5.0 \times 10^{-6}$ για το ιωδικό χρώμιο (III) στο νερό. Υπολογίστε τη γραμμομοριακή διαλυτότητα της ένωσης στο νερό.

Πρώτα, γράφεται η εξίσωση

για την ισορροπία του γινομένου διαλυτότητας

$$\text{Cr}(\text{IO}_3)_3 (s) \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} (aq) + 3 \text{IO}_3^- (aq)$$

Γράφεται η εξίσωση για το γινόμενο διαλυτότητας

$$K_{sp} = [\text{Cr}^{3+}][\text{IO}_3^-]^3$$

$$K_{sp} = [\text{Cr}^{3+}][\text{IO}_3^-]^3, \quad [\text{Cr}^{3+}] = s, \quad \text{και} \quad [\text{IO}_3^-] = 3s,$$

$$K_{sp} = s(3s)^3 = 27s^4$$

$$K_{sp} = 5.0 \times 10^{-6} = 27s^4, \quad \text{λύνοντας ως προς } s,$$

$$\mathbf{s = 0.021 \text{ M}}$$

Ερώτηση:

Ποιο είναι περισσότερο δυσδιάλυτο, το Cu_2S ή το CuS ;

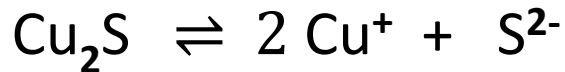
(Δίνονται: $K_{\text{sp Cu}_2\text{S}} = 2 \times 10^{-47}$, $K_{\text{sp CuS}} = 1,3 \times 10^{-36}$)

Ερώτηση:

Ποιο είναι περισσότερο δυσδιάλυτο, το Cu_2S ή το CuS ;

(Δίνονται: $K_{\text{sp Cu}_2\text{S}} = 2 \times 10^{-47}$, $K_{\text{sp CuS}} = 1,3 \times 10^{-36}$)

Απάντηση:



$$\begin{aligned} \text{Από } K_{\text{sp Cu}_2\text{S}} &= [\text{Cu}^+]^2[\text{S}] = (2s)^2(s) = 4s^3 = 2 \times 10^{-47} \\ \Rightarrow s &= 2,8 \times 10^{-16} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} \text{Από } K_{\text{sp CuS}} &= [\text{Cu}^{2+}][\text{S}^{2-}] = (s)(s) = s^2 = 1,3 \times 10^{-36} \\ \Rightarrow s &= 1,14 \times 10^{-18} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

Επομένως ο δισθενής θειούχος χαλκός, **CuS** με τη μικρότερη διαλυτότητα s θα είναι το πιο δυσδιάλυτο άλας.

Η Επίδραση Κοινού Ιόντος

Ιόντα βαρέων μετάλλων, όπως **ο μόλυβδος, ο υδράργυρος** κ.ά., είναι δυνατό να απομακρυνθούν από αστικά υδατικά απόβλητα με το σχηματισμό ιζημάτων, με τη μορφή **υδροξειδίων**.

Με ποιο τρόπο, είναι δυνατή η απομάκρυνση αυτών των ιόντων από διαλύματα;

Σύμφωνα με την αρχή του Chatelier, αν προστεθεί ένα δεύτερο άλας το οποίο έχει ένα “κοινό ιόν” με το αρχικό διάλυμα, η ισορροπία θα μετατοπισθεί λόγω του προστιθέμενου ιόντος.

Με τη βοήθεια της **επίδρασης του κοινού ιόντος** είναι δυνατή η απομάκρυνση ανεπιθύμητων βαρέων μετάλλων.

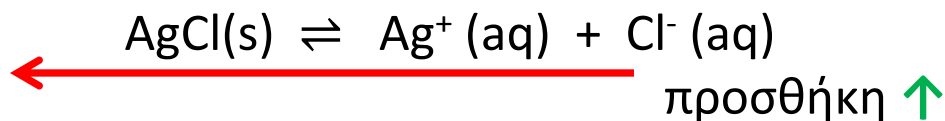
Η επίδραση του κοινού ιόντος

Η κατανόηση της επίδρασης του κοινού ιόντος, ποσοτικοποιείται με το παρακάτω παράδειγμα το αναφερόμενο στο AgCl (s) .



Η γραμμομοριακή διαλυτότητα του AgCl στο νερό είναι $s = \sqrt{K_{\text{sp}}} = 1.3 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Σύμφωνα με την αρχή του Le Chatelier, προσθήκη του κοινού ιόντος Cl^- στην αντίδραση αυτή, με τη μορφή του NaCl , θα καταλήξει στο σχηματισμό περισσότερου αδιάλυτου AgCl (s) .



Θα προκαλέσει μετατόπιση της ισορροπίας
Αυτό θα έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή περισσότερου ιζήματος $\uparrow \text{AgCl(s)}$.

Συνεπώς **η διαλυτότητα του AgCl θα μειωθεί.**

Ποια θα είναι η επίπτωση στην ισορροπία του $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ αν προστεθεί περισσότερο IO_3^- ;

- A. Αύξηση του Pb^{2+} (aq)
- B. Αύξηση του IO_3^- (aq)
- Γ. Αύξηση των H_3O^+ (aq)
- Δ. Αύξηση του $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ (s)

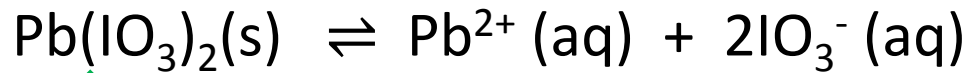
Ποια θα είναι η επίπτωση στην ισορροπία του $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ αν προστεθεί περισσότερο IO_3^- ;

A. Αύξηση του Pb^{2+} (aq)

B. Αύξηση του IO_3^- (aq)

Γ. Αύξηση των H_3O^+ (aq)

Δ. Αύξηση του $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ (s)



↑ αύξηση της συγκέντρωσης

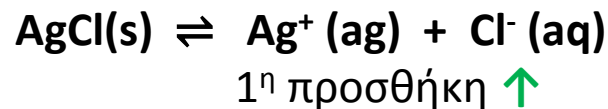
Αύξηση του στερεού $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$
και μείωση των ιόντων Pb^{2+} και της διαλυτότητας)

Παράδειγμα 6Θ3. Υπολογισμός της επίδρασης κοινού
iónτος στη διαλυτότητα του χλωριδίου του αργύρου, AgCl
μετά τη προσθήκη 1.0×10^{-4} M NaCl (aq), $K_{sp} = 1.6 \times 10^{-10}$.

$K_{sp} = [Ag^+][Cl^-] = 1.6 \times 10^{-10}$, η γραμμομοριακή διαλυτότητα του
AgCl στο νερό πρό της προσθήκης του NaCl είναι 1.3×10^{-5} mol·L⁻¹.

Ενώ μετά την προσθήκη του NaCl θα είναι:

$[Ag^+] = \frac{K_{sp}}{[Cl^-]} = \frac{1.6 \times 10^{-10}}{1.0 \times 10^{-4}} = 1.6 \times 10^{-6}$ το οποίο είναι 10 φορές
λιγότερο από το “s” σε καθαρό νερό.



← παραγωγή περισσότερου ↑ AgCl (s)

(μείωση διαλυτότητας)

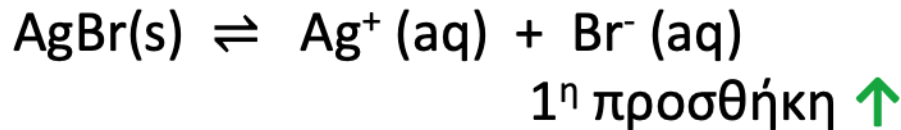
Άσκηση αυτοαξιολόγησης 6Θ.3B Δώστε κατά προσέγγιση τη γραμμομοριακή διαλυτότητα του AgBr σε 0.10 M CaBr₂

$$K_{sp} = [Ag^+][Br^-] = 7.7 \times 10^{-13}.$$



$$[Ag^+] = K_{sp}/[Br^-] = 7.7 \times 10^{-13} / 0.20 = 3.9 \times 10^{-12}$$

Προσθήκη Br⁻, μετατοπίζει την ισορροπία προς παραγωγή περισσότερου AgBr(s.)



Σχηματίζεται περισσότερο ←↑ AgBr (s)

Για λόγους σύγκρισης, υπολογίζεται η γραμμομοριακή διαλυτότητα του AgBr στο νερό ως $s^2 = 7.7 \times 10^{-13}$, $s = \sqrt{7.7 \times 10^{-13}} = 8.8 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Η μείωση των ιόντων Ag⁺ είναι **100.000 φορές μικρότερη** σε σύγκριση με την αντίστοιχη σε καθαρό νερό.

Πρόβλεψη της καταβύθισης

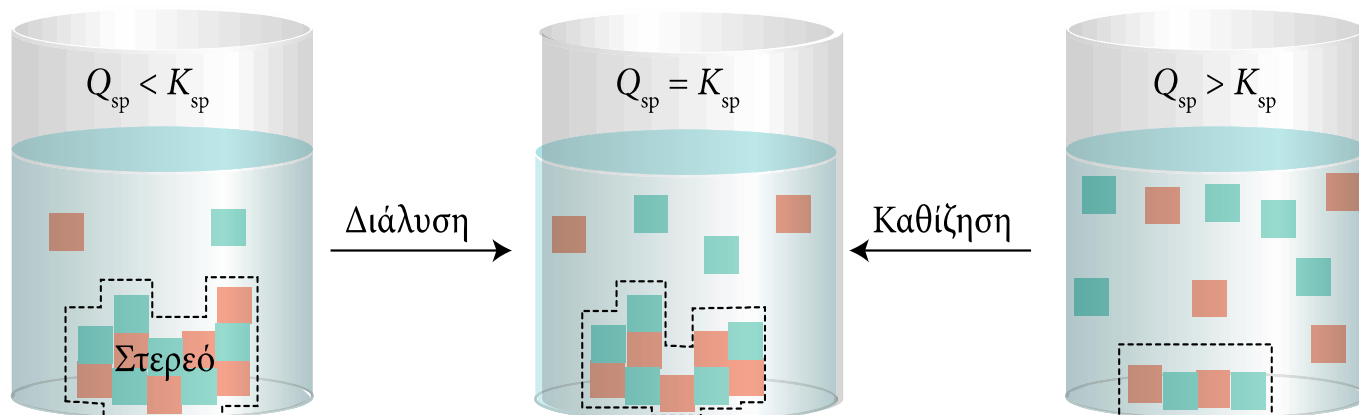
Σε διαλύματα πολλών ιόντων, έχει σημασία η σταδιακή καταβύθιση ενός ιόντος τη φορά.

Η απομάκρυνση ενός ιόντος κάθε φορά οδηγεί στην ανάλυση.

Συγκρίνουμε τον βαθμό της αντίδρασης Q με την τιμή της σταθεράς ισορροπίας K

Εδώ, η σταθερά ισορροπίας είναι το γινόμενο διαλυτότητας, K_{sp} , και ο αντίστοιχος βαθμός αντίδρασης, συμβολίζεται ως Q_{sp}

Καταβύθιση λαμβάνει χώρα όταν : $Q_{sp} > K_{sp}$



Παράδειγμα 6I.1 *πρόβλεψη του κατά πόσο σχηματίζεται ίζημα κατά την ανάμιξη δύο διαλυμάτων.*

Υποτίθεται ότι αναμειγνύονται δύο διαλύματα 0.2 M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (aq) και 0.2 M KI (aq). Θα καταβυθισθεί ιωδίδιο του μολύβδου (II) ;

$$K_{\text{sp}} = 1.4 \times 10^{-8}$$

Οι συγκεντρώσεις των ιόντων Pb^{2+} και I^- είναι υψηλές και μπορούμε να περιμένουμε ότι η καταβύθιση θα είναι αυθόρμητη.

Θα υπολογίσουμε το Q_{sp} , και αν $Q_{\text{sp}} > K_{\text{sp}}$ γνωρίζουμε ότι θα καταβυθισθεί.

Λίγες σταγόνες KI προκαλούν την καθίζηση των ιόντων Pb^{2+} ως PbI_2 .



Παράδειγμα 6I.1 *Πρόβλεψη σχηματισμού ιζήματος κατά την ανάμιξη δύο διαλυμάτων*

Αναμιγνύονται ίσοι όγκοι διαλυμάτων $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2(\text{aq})$ και $\text{KI}(\text{aq})$ συγκεντρώσεων 0.2 M. Θα καταβυθισθεί ιωδίδιο του μολύβδου(II); $K_{\text{sp}} = 1.4 \times 10^{-8}$

Κατά την ανάμιξη δύο διαλυμάτων, οι όγκοι μεταβάλλονται, πράγμα το οποίο σημαίνει ότι και οι συγκεντρώσεις μεταβάλλονται. Αν υποθεθεί ότι από κάθε διάλυμα διατίθεται 1 λίτρο, σε συνολικό όγκο 2 λίτρων, και χρησιμοποιώντας τον κανόνα της αραίωσης $M_1V_1 = M_2V_2$.

$$[\text{Pb}^{+2}] = \frac{0.2 \text{ M} \times 1 \text{ L}}{2 \text{ L}} = 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \quad [\text{I}^-] = \frac{0.2 \text{ M} \times 1 \text{ L}}{2 \text{ L}} = 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$Q_{\text{sp}} = [\text{Pb}^{+2}][\text{I}^-]^2 = (0.1)(0.1)^2 = 1.0 \times 10^{-3} \gg \gg K_{\text{sp}}$ οπότε θα καταβυθισθεί.

Άσκηση αυτοαξιολόγησης 6I.1B Σχηματίζεται ίζημα φθοριδίου του βαρίου αν αναμιχθούν 100. mL διαλύματος $1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2(\text{aq})$ με 200. mL διαλύματος $\text{KF}(\text{aq})$ συγκεντρώσεως $1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$; Η πρωτονίωση του F^- να θεωρηθεί αμελητέα. $K_{\text{sp}} = 1.7 \times 10^{-6}$

Υπολογίζεται το Q_{sp} . Πρώτα όμως υπολογίζονται οι νέες συγκεντρώσεις μετά την ανάμιξη. [Σημ. για αραιώση : $M_1V_1 = M_2V_2$]

$$[\text{Ba}^{+2}] = \frac{1.0 \times 10^{-3} \text{ M} \times 0.100 \text{ L}}{0.300 \text{ L}} = 0.00033 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[\text{F}^-] = \frac{1.0 \times 10^{-3} \text{ M} \times 0.200 \text{ L}}{0.300 \text{ L}} = 0.00067 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$Q_{\text{sp}} = [\text{Ba}^{+2}][\text{F}^-]^2 = (0.00033)(0.00067)^2 = 1.5 \times 10^{-10} \ll K_{\text{sp}}$ οπότε όχι, δε θα καταβυθισθεί.

Επιλεκτική Καταβύθιση

Γνωρίζοντας το πότε $Q_{sp} \gg K_{sp}$, είναι δυνατό να εφαρμοσθεί αυτή η στρατηγική σε συνήθη βιομηχανικά προβλήματα.

Το νερό της θάλασσας είναι μίγμα πολλών και διαφορετικών ιόντων. Υπάρχει η δυνατότητα **καταβύθισης των ιόντων μαγνησίου** από θαλασσινό νερό, με την **προσθήκη ιόντων υδροξυλίου**.

Ωστόσο, υπάρχουν και άλλα κατιόντα στο θαλασσινό νερό.

Οι επί μέρους συγκεντρώσεις και οι σχετικές διαλυτότητες των υδροξειδίων τους, καθορίζουν το ποιο θα καταβυθισθεί πρώτο, εάν προστεθεί μια συγκεκριμένη ποσότητα υδροξυλίων.

Γνωρίζοντας τις τιμές της K_{sp} για όλα τα ιόντα, είναι δυνατό να γίνει πρόβλεψη της σειράς της καταβύθισης.

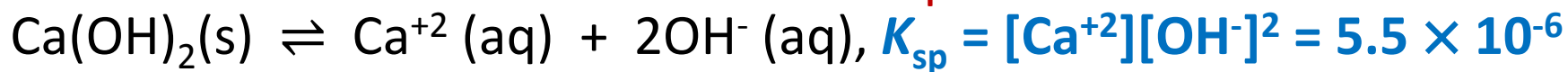
Παράδειγμα 6IB.2 Πρόβλεψη της σειράς καταβύθισης.

Ένα δείγμα θαλασσινού νερού, περιέχει μεταξύ άλλων διαλυμένων ουσιών και τις ακόλουθες συγκεντρώσεις διαλυτών κατιόντων :

0.050 mol·L⁻¹ Mg²⁺ (aq) και **0.010 mol·L⁻¹ Ca²⁺ (aq)**.

(α) Βρείτε τη σειρά με την οποία καθιζάνει κάθε ένα από τα ιόντα αυτά κατά την προσθήκη NaOH, και δώστε τη συγκέντρωση των OH⁻ όταν αρχίζει η καταβύθιση εκάστου εξ αυτών. Να υποθεθεί ότι κατά την προσθήκη NaOH ο όγκος δε μεταβάλλεται.

(β) Να υπολογίσετε τη συγκέντρωση η οποία απομένει στο διάλυμα, του ιόντος το οποίο θα καταβυθισθεί πρώτο, όταν καθιζάνει το δεύτερο.



Παρατηρούμε ότι $K_{sp} \text{ Mg(OH)}_2 \lll K_{sp} \text{ Ca(OH)}_2$ το οποίο μας δίνει μια γενική ιδέα για το τι πρέπει να περιμένουμε.

(α) $0.050 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Mg}^{2+} (\text{aq})$ και $0.010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Ca}^{2+} (\text{aq})$.

$$K_{\text{sp}} = [\text{Mg}^{+2}][\text{OH}^-]^2 = 1.1 \times 10^{-11}, [\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{1.1 \times 10^{-11}}{0.050}} = 1.5 \times 10^{-5} \text{ M}$$

για το $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

$$\Rightarrow \text{pOH}=4.82 \text{ ή } \mathbf{\text{pH} = 9.18}$$

$$K_{\text{sp}} = [\text{Ca}^{+2}][\text{OH}^-]^2 = 5.5 \times 10^{-6}, [\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{5.5 \times 10^{-6}}{0.010}} = 0.023 \text{ M για το}$$

$\text{Ca}(\text{OH})_2$.

$$\Rightarrow \text{pOH}=1.64 \text{ ή } \mathbf{\text{pH} = 12.36}$$

Έτσι, όταν η συγκέντρωση των $[\text{OH}^-]$ είναι 1.5×10^{-5} ($\lll 0,023$) θα αρχίσει να καταβυθίζεται πρώτο το $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

(β) Ακριβώς, όταν το $\text{Ca}(\text{OH})_2$ αρχίζει να καταβυθίζεται σε συγκέντρωση $[\text{OH}^-] = 0,023 \text{ M}$

$$[\text{Mg}^{+2}] = \frac{1.1 \times 10^{-11}}{(0.023)^2} = 2.8 \times 10^{-8} \text{ M. Αυτό είναι το ποσό του } [\text{Mg}^{+2}]$$

καθώς σχηματίζεται $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$, το οποίο είναι τεράστια μείωση της ποσότητας του $[\text{Mg}^{+2}]$.

(από $0.050=5 \times 10^{-2}$ σε 2.8×10^{-8} , \ll ένα εκατομμύριο φορές, δηλ απομονώνουμε και κερδίζουμε το Mg από το θαλασσινό νερό)