

ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

ΓΙΝΟΜΕΝΟ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑΣ (K_{sp})

Έστω ότι σε ένα διαλύτη διαλύεται μια στερεά ουσία A_xB_ψ ενώ μέρος της παραμένει αδιάλυτο.

Τότε προκύπτει ένα κορεσμένο διάλυμα και επικρατεί η ισορροπία:



$$K = \frac{[A^{\psi+}_{(aq)}]^\chi \cdot [B^{\chi-}_{(aq)}]^\psi}{[A_xB_\psi (s)]} \Rightarrow K \cdot [A_xB_\psi (s)] = [A^{\psi+}_{(aq)}]^\chi \cdot [B^{\chi-}_{(aq)}]^\psi \Rightarrow$$

$$K_{sp} = [A^{\psi+}_{(aq)}]^\chi \cdot [B^{\chi-}_{(aq)}]^\psi$$

Γινόμενο
διαλυτότητας

Γινόμενο ιόντων (Γ.Ι.)

Διαλυτότητα: η μάζα μιας ουσίας που διαλύεται σε ορισμένη ποσότητα διαλύτη και σε δεδομένη θερμοκρασία για να προκύψει ένα κορεσμένο διάλυμα.

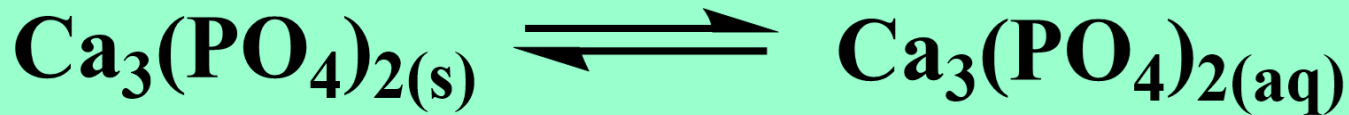
ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

ΓΙΝΟΜΕΝΟ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑΣ (K_{sp})

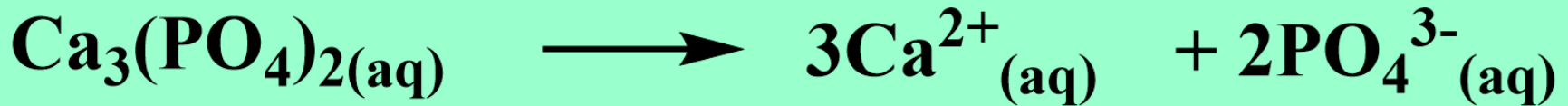
Σε ποσότητα νερού προσθέτουμε ποσότητα δυσδιάλυτου ηλεκτρολύτη π.χ. $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

Ένα μέρος του θα διαλυθεί και ένα άλλο μέρος του θα καταβυθιστεί ως ίζημα.

Μεταξύ του διαλυμένου $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ και του ιζήματος θα αποκατασταθεί δυναμική ισορροπία.



Το διαλυμένο $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ με τη διάλυσή του διίσταται ως:



Ουσιαστικά, μεταξύ του στερεού και του διαλυμένου $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ θα επικρατεί η ισορροπία:



ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

ΓΙΝΟΜΕΝΟ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑΣ (K_{sp})

Η σταθερά K της ισορροπίας δίνεται από τη σχέση:

$$K = \frac{[Ca^{2+}_{(aq)}]^3 \cdot [PO_4^{3-}_{(aq)}]^2}{[Ca_3(PO_4)_2(s)]}$$

Επειδή η $[Ca_3(PO_4)_2]$ είναι σταθερή προκύπτει ότι:

$$K \cdot [Ca_3(PO_4)_2(s)] = [Ca^{2+}_{(aq)}]^3 \cdot [PO_4^{3-}_{(aq)}]^2$$

$$\rightarrow K_{sp} = [Ca^{2+}_{(aq)}]^3 \cdot [PO_4^{3-}_{(aq)}]^2$$

K_{sp} = σταθερά γινομένου διαλυτότητας ή
γινόμενο διαλυτότητας

ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

ΓΙΝΟΜΕΝΟ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑΣ (K_{sp})

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ



$$K_{sp} = [\text{Bi}^{3+}(\text{aq})]^2 \cdot [\text{S}^{2-}(\text{aq})]^3$$

ΣΥΝΘΗΚΗ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ ΙΖΗΜΑΤΟΣ

Εάν σε ένα διάλυμα ισχύει:

- 1.Γ.Ι. < K_{sp}** το διάλυμα είναι ακόρεστο (δεν σχηματίζεται ίζημα)
- 2.Γ.Ι. = K_{sp}** το διάλυμα είναι κορεσμένο (δεν σχηματίζεται ίζημα)
- 3.Γ.Ι. > K_{sp}** το διάλυμα είναι υπέρκορο (σχηματίζεται ίζημα)

ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

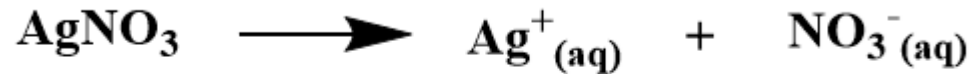
ΓΙΝΟΜΕΝΟ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑΣ (K_{sp})

ΑΣΚΗΣΗ

Κατά την ανάμιξη 20 mL διαλύματος AgNO_3 10^{-3} M και 30 mL διαλύματος NaCl 10^{-4} M θα σχηματισθεί ίζημα AgCl ; $K_{sp} \text{AgCl} = 1,8 \cdot 10^{-8}$.

ΛΥΣΗ

Τόσο ο AgNO_3 όσο και το NaCl διίστανται.



ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

ΓΙΝΟΜΕΝΟ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑΣ (K_{sp})

ΑΣΚΗΣΗ

Όταν αναμιχθούν τα δύο διαλύματα προκύπτει όγκος 50 mL. Επομένως και τα δύο διαλύματα αραιώνονται. Άρα πρέπει να υπολογίσουμε τις νέες συγκεντρώσεις.

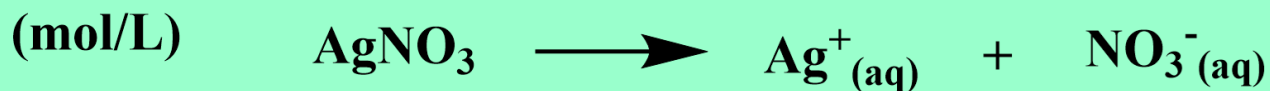
$$(AgNO_3): M_1V_1 = M'_1 \cdot V \rightarrow M'_1 = \frac{M_1 \cdot V_1}{V} \rightarrow M'_1 = \frac{10^{-3} M \cdot 20mL}{50mL} = 4 \cdot 10^{-4} M$$

$$(NaCl): M_2V_2 = M'_2 \cdot V \rightarrow M'_2 = \frac{M_2 \cdot V_2}{V} \rightarrow M'_2 = \frac{10^{-4} M \cdot 30mL}{50mL} = 6 \cdot 10^{-5} M$$

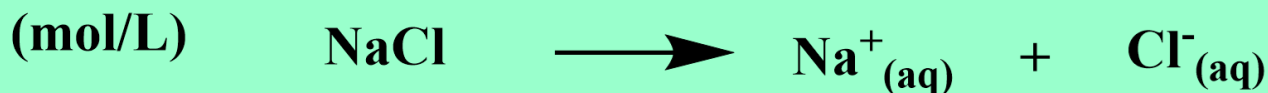
ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

ΓΙΝΟΜΕΝΟ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑΣ (K_{sp})

ΑΣΚΗΣΗ

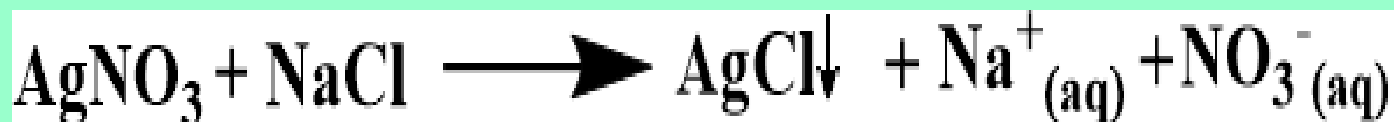


$$4 \cdot 10^{-4} \qquad \qquad 4 \cdot 10^{-4} \qquad \qquad 4 \cdot 10^{-4}$$



$$6 \cdot 10^{-5} \qquad \qquad 6 \cdot 10^{-5} \qquad \qquad 6 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{Γ.Ι.} = [\text{Ag}^+_{(aq)}] \times [\text{Cl}^-_{(aq)}] = 4 \cdot 10^{-4} \times 6 \cdot 10^{-5} = 2,4 \cdot 10^{-8} > K_{sp} = 1,8 \cdot 10^{-8}$$



Επομένως καταβυθίζεται ίζημα AgCl

ΓΙΝΟΜΕΝΟ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑΣ (K_{sp})

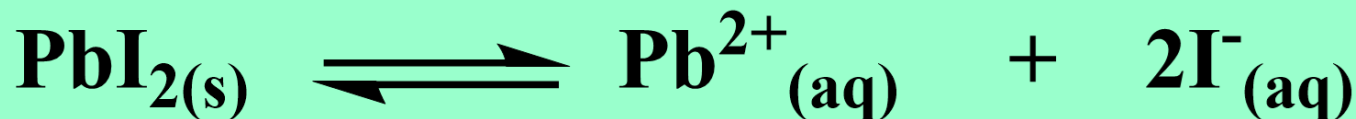
ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑ

1. Επίδραση κοινού ιόντος

Παρατηρούμε ότι παρουσία I^- (κοινού ιόντος) η διαλυτότητα του PbI_2 μειώνεται.

Αυτό εξηγείται με βάση την αρχή Le Chatelier

Επειδή αυξάνεται η συγκέντρωση των I^- η ισορροπία



μετατοπίζεται προς τα αριστερά, με αποτέλεσμα να μειώνεται η διαλυτότητα

ΓΙΝΟΜΕΝΟ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑΣ (K_{sp})

ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑ

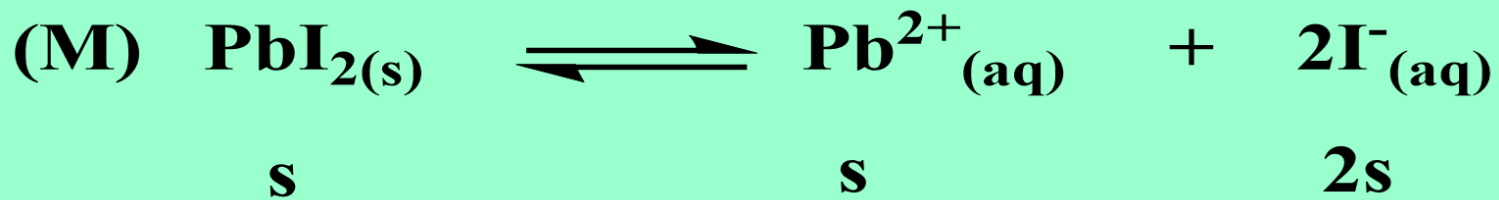
1. Επίδραση κοινού ιόντος

ΑΣΚΗΣΗ

Να υπολογιστεί η διαλυτότητα του PbI_2 : Α) στο νερό, και Β) σε διάλυμα KI $0,1$ Μ. Δίνεται για τον PbI_2 $K_{sp}=7,1 \cdot 10^{-9}$

ΛΥΣΗ

Α. Έστω s mol/L η διαλυτότητα του PbI_2 .

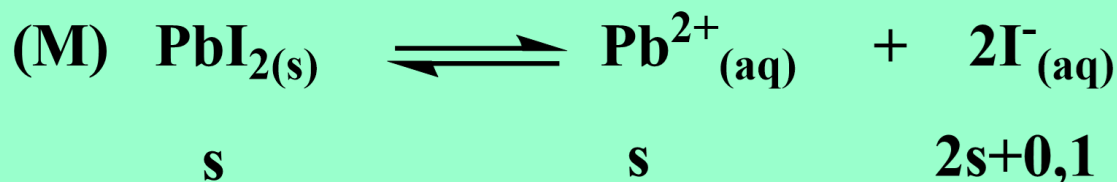
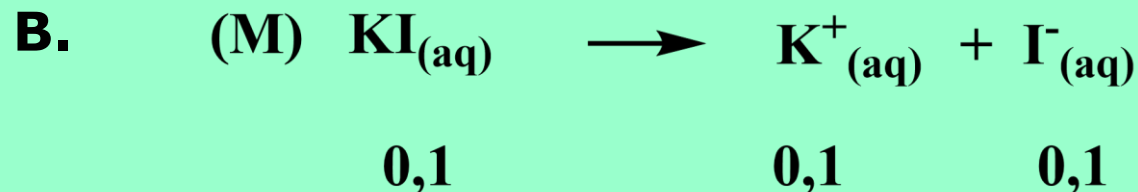


$$K_{sp} = [Pb^{2+}_{(aq)}] \cdot [I^{-}_{(aq)}]^2 \longrightarrow 7,1 \cdot 10^{-9} = [s] \cdot [2s]^2$$

$$\longrightarrow s = 2,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

ΓΙΝΟΜΕΝΟ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑΣ (K_{sp})

ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑ



$$K_{sp} = [\text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})}] \cdot [\text{I}^-_{(\text{aq})}]^2 \quad \longrightarrow \quad 7,1 \cdot 10^{-9} = [s] \cdot [2s + 0,1]^2 \quad (1)$$

Υποθέτουμε ότι $2s \ll 0,1$. Τότε $2s + 0,1 \approx 0,1$.

Με βάση την προσέγγιση από τη σχέση (1) προκύπτει ότι $s = 7,1 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$

ΓΙΝΟΜΕΝΟ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑΣ (K_{sp})

ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑ

2. Επίδραση υδρόλυσης



Λόγω υδρόλυσης των S^{2-} η συγκέντρωσή τους μειώνεται και επομένως η πρώτη ισορροπία μετατοπίζεται δεξιά (αρχή Le Chatelier), με επακόλουθο να αυξάνεται η διαλυτότητα του ZnS

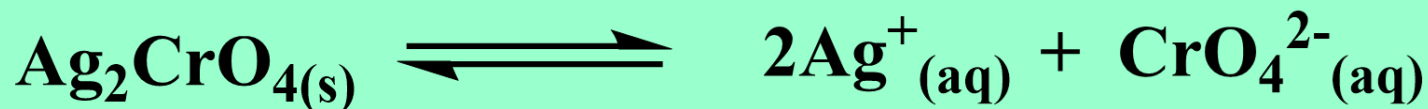
ΓΙΝΟΜΕΝΟ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑΣ (K_{sp})

ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑ

3. Επίδραση μη κοινού ιόντος

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ

Η διαλυτότητα του Ag_2CrO_4 παρουσία KNO_3 .



Τα μη κοινά ιόντα K^+ και NO_3^- περιβάλλουν τα CrO_4^{2-} και Ag^+ αντίστοιχα και τα εμποδίζουν να συνδεθούν και να καθιζήσουν.

Επομένως η διαλυτότητα του Ag_2CrO_4 αυξάνει

ΓΙΝΟΜΕΝΟ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑΣ (K_{sp})

ΑΣΚΗΣΗ

Ένα διάλυμα περιέχει Pb^{2+} και Cu^+ σε συγκεντρώσεις 0,01 M και 0,1 M αντίστοιχα. Μεταξύ ποιων τιμών πρέπει να κυμαίνεται η συγκέντρωση των Br^- έτσι ώστε να καθιζήσει $CuBr$ αλλά όχι $PbBr_2$; Δίνονται οι K_{sp} των $CuBr$ και $PbBr_2$ $6 \cdot 10^{-9}$ και $4,6 \cdot 10^{-6}$ αντίστοιχα.

ΛΥΣΗ



$$\text{Πρέπει } [Cu^+_{(aq)}] \cdot [Br^-_{(aq)}] > 6 \cdot 10^{-9} \longrightarrow 0,1 \cdot [Br^-_{(aq)}] > 6 \cdot 10^{-9}$$

$$\longrightarrow [Br^-_{(aq)}] > 6 \cdot 10^{-8} M$$



$$\text{Επίσης πρέπει } [Pb^{2+}_{(aq)}] \cdot [Br^-_{(aq)}]^2 \leq 4,6 \cdot 10^{-6} M$$

$$\longrightarrow 0,01 \cdot [Br^-_{(aq)}]^2 \leq 4,6 \cdot 10^{-6} M \longrightarrow [Br^-_{(aq)}] \leq 2,145 \cdot 10^{-2} M$$

$$\text{Επομένως } 6 \cdot 10^{-8} M < [Br^-_{(aq)}] \leq 2,145 \cdot 10^{-2} M$$

ΓΙΝΟΜΕΝΟ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑΣ (K_{sp})

ΚΛΑΣΜΑΤΙΚΗ ΚΑΘΙΖΗΣΗ

Από την προηγούμενη άσκηση παρατηρούμε ότι είναι δυνατή η εκλεκτική καθίζηση ενός μόνον ιόντος ή ομάδας αυτών από ένα μίγμα ιόντων (κλασματική καθίζηση). Πρακτικά, κλασματική καθίζηση μπορεί να επιτευχθεί και με τη ρύθμιση ποικίλων παραγόντων (π.χ. pH, θερμοκρασία κλπ).

ΠΡΟΤΕΙΝΟΜΕΝΕΣ ΑΣΚΗΣΕΙΣ

1. Αναμιγνύουμε 100 mL διαλύματος AgNO_3 10^{-4} M με 100 mL διαλύματος K_2CrO_4 10^{-2} M. Θα καθιζήσει Ag_2CrO_4
2. Πόση πρέπει να είναι η συγκέντρωση του χρωμικού ιόντος (CrO_4^{-2}) προκειμένου να καταπέσει ίζημα χρωμικού αργύρου από διάλυμα που περιέχει ιόντα αργύρου (Ag^+) σε συγκέντρωση $2,5 \cdot 10^{-2}$ M;
Δίνεται: $K_{sp} \text{Ag}_2\text{CrO}_4 = 1,1 \cdot 10^{-12}$