

6^η Σειρά Ασκήσεων: Χημεία Υδατικών Διαλυμάτων

Σύνοψη Θεωρίας

Τα υδατικά χημικά συστήματα είναι από τα σημαντικότερα στη Χημεία, τη Μεταλλουργία και τη Μεταλλευτική. Ως μεταλλειολόγοι μηχανικοί σε εκμεταλλεύσεις, υπαίθριες ή υπόγειες, θα έρχεστε συχνά αντιμέτωποι με την ικανότητα του υπόγειου νερού να διαλύει πετρώματα, γεγονός που συχνά οδηγεί σε διάχυση επικίνδυνων χημικών στοιχείων στον υδροφόρο ορίζοντα. Ως μεταλλουργοί μηχανικοί, εκμεταλλεύεστε την ικανότητα του νερού να διαλύει ιοντικές ενώσεις, όπως είναι τα περισσότερα μεταλλοφόρα ορυκτά και αναπτύσσετε χημικές διεργασίες για την ανάκτηση, μέσω υδατικών διαλυμάτων, σημαντικών τεχνολογικών μετάλλων όπως το αλουμίνιο, το νικέλιο, το κοβάλτιο, ο χρυσός κ.α. Τέλος, ως μεταλλειολόγοι-μεταλλουργοί μηχανικοί του 21^{ου} αιώνα, είστε αντιμέτωποι με πολύπλοκα περιβαλλοντικά ζητήματα όπως η μόλυνση ποταμών, λιμνών και εδαφών. Και σε αυτά τα ζητήματα η χημεία υδατικών διαλυμάτων έχει πρωταγωνιστικό ρόλο σε τεχνολογίες όπως η απορρύπανση υδατικών πόρων και εδαφών, η συλλογή βαρέων μετάλλων κ.α. Όλα τα ανωτέρω ζητήματα στηρίζονται σε μεγάλο βαθμό στις ισορροπίες οξέων – βάσεων και τη διαλυτότητα υγρών και αερίων σε υδατικά διαλύματα. Τέλος, τα στοιχεία μετάπτωσης (τα στοιχεία με d- και f-τροχιακά σθένους) σχηματίζουν σε υδατικά διαλύματα μια ειδική κατηγορία ενώσεων, τις σύμπλοκες ενώσεις (ή ενώσεις συναρμογής). Οι σύμπλοκες ενώσεις αποτελούνται από ένα κεντρικό μεταλλικό κατιόν που συνδέεται μέσω ημιπολικών δεσμών (μονομερής συνεισφορά ζεύγους ηλεκτρονίων) με μόρια ή στοιχεία που διαθέτουν ασύζευκτα ζεύγη ηλεκτρονίων, τα οποία ονομάζονται υποκαταστάτες.

Δεξιότητες που θα αποκτήσετε δια μέσου των ασκήσεων

- Να εξηγείτε με βάση τις θεωρίες οξέων βάσεων ποια στοιχεία ή ενώσεις δρουν ως οξέα και ποια ως βάσεις.
- Να εξηγείτε την όξινη ή βασική συμπεριφορά ενός διαλύματος και την ισχύ των οξέων και βάσεων με βάση την τιμή της σταθεράς ισορροπίας της διάστασης τους σε υδατικά διαλύματα.
- Να ερμηνεύετε τη διαλυτότητα αερίων και στερεών σε υδατικά διαλύματα

Λυμένα Παραδείγματα

Παράδειγμα 1: Εκτίμηση της διαλυτότητας ενός αερίου σε υδατικό διάλυμα

Εάν είστε Μηχανικός Περιβάλλοντος, πρέπει να γνωρίζετε τα θεωρητικά όρια στην ποσότητα αερίου οξυγόνου που μπορεί να διαλύσει το νερό, για να παρακολουθείτε την ικανότητα των φυσικών νερών να συντηρούν τη ζωή.

Επαληθεύστε ότι η συγκέντρωση οξυγόνου στο γλυκό νερό είναι συνήθως επαρκής για τη διατήρηση της υδρόβιας ζωής, η οποία απαιτεί συγκέντρωση O_2 τουλάχιστον $0.13 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. Η μερική πίεση του οξυγόνου είναι 0.21 atm στο επίπεδο της θάλασσας.

Δίνεται η σταθερά του Νόμου του Henry για το O_2 στους 20°C , $k_H = 1.3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$

Τι αναμένουμε: Γνωρίζετε ότι η υδρόβια ζωή είναι εφικτή υπό κανονικές συνθήκες, επομένως θα πρέπει να περιμένετε να επιβεβαιώσετε την κρίσιμη συγκέντρωση, πιθανώς και με ένα περιθώριο ασφαλείας.

Στρατηγική: Χρησιμοποιήστε τη μαθηματική έκφραση του Νόμου του Henry για να υπολογίσετε την συγκέντρωση του O_2 .

Επίλυση

Η μαθηματική έκφραση του Νόμου του Henry, σύμφωνα με την οποία η διαλυτότητα, s , ενός αερίου σε ένα υγρό είναι ανάλογη της μερικής του πίεσης, P , είναι:

$$s = k_H \times P$$

Αντικαθιστώντας τα δεδομένα, έχουμε: $s = k_H \times P = (1.3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}) \times (0.21 \text{ atm}) =$

$$= 2.7 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Εκτίμηση αποτελέσματος: Η γραμμομοριακή συγκέντρωση του O_2 είναι $0.27 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, η οποία είναι περισσότερο από επαρκής για τη διατήρηση της ζωής, όπως αναμενόταν.

Παράδειγμα 2: Γραφή χημικών τύπων συζυγών οξέων και βάσεων

Συχνά στην επαγγελματική σας πορεία ως μηχανικοί θα χρειαστεί να προβλέψετε τα προϊόντα μιας δεδομένης αντίδρασης μεταξύ ενός οξέος και μιας βάσης. Για να το επιτύχετε αυτό, πρέπει να είστε σε θέση να γράψετε τους τύπους της συζυγούς βάσης και του συζυγούς οξέος που σχηματίστηκε.

Να γράψετε τους τύπους (α) της συζυγούς βάσης του HCO_3^- και (β) του συζυγούς οξέος του O^{2-} .

Στρατηγική: Για να προχωρήσετε συστηματικά, αφαιρέστε ένα ιόν H^+ για να σχηματίσετε μια συζυγή βάση και προσθέστε ένα ιόν H^+ για να σχηματίσετε ένα συζυγές οξύ.

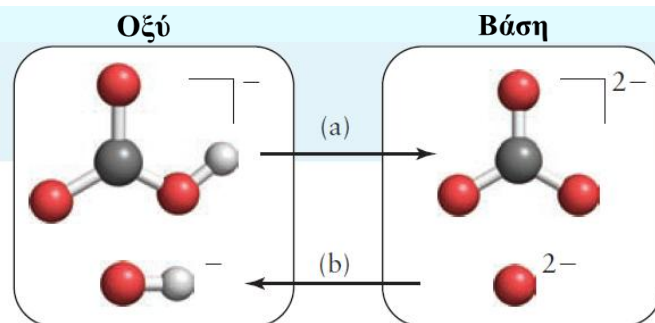
Επίλυση

Η συζυγής βάση ενός οξέος έχει ένα ιόν H^+ λιγότερο από το οξύ. Το συζυγές οξύ μιας βάσης έχει ένα περισσότερο ιόν H^+ από αυτό της βάσης.

(α) Η συζυγής βάση του HCO_3^- είναι CO_3^{2-} .

(β) Το συζυγές οξύ του O^{2-} είναι OH^- .

Στην διπλανή εικόνα παρουσιάζονται και οι αλλαγές στη δομή των οξέων και των συζυγών τους βάσεων με τη μετακίνηση ενός ιόντος H^+ . (Κόκκινες σφαίρες: Οξυγόνο, Γκρι σφαίρες: Άνθρακας, Λευκές σφαίρες: Υδρογόνο)



Παράδειγμα 3: Υπολογισμός συγκέντρωσης ιόντων σε ένα διάλυμα υδροξειδίου μετάλλου

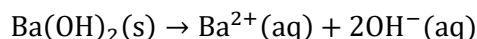
Το υδροξείδιο του βαρίου, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, είναι μια βάση που μερικές φορές χρησιμοποιείται για την τιτλοδότηση οξέων. Όταν το χρησιμοποιείτε, πρέπει να γνωρίζετε την πραγματική συγκέντρωση ιόντων υδροξειδίου στα διαλύματά του. Ποιες είναι οι συγκεντρώσεις των H_3O^+ και OH^- σε 0.0030M $\text{Ba}(\text{OH})_2(\text{aq})$ στους 25°C ; Θεωρήστε ότι το διάλυμα είναι ιδανικό.

Τι αναμένουμε: Επειδή η ένωση παρέχει στο διάλυμα ιόντα OH^- , αυτά θα υπάρχουν σε συντριπτική συγκέντρωση. Παρόλα αυτά πρέπει να υπάρχει μια μικροσκοπική συγκέντρωση ιόντων H_3O^+ για να διατηρηθεί η τιμή του K_w .

Στρατηγική: Αρχικά, επειδή θεωρούμε συνθήκες ιδανικού διαλύματος, δε απαιτείται προσδιορισμός ενεργοτήτων των χημικών ειδών και η επίλυση θα γίνει σύμφωνα με τις πραγματικές συγκεντρώσεις. Τα περισσότερα υδροξείδια των Ομάδων 1 και 2 του Περιοδικού Πίνακα θεωρείται ότι διίστανται πλήρως στα ιόντα τους σε υδατικά διαλύματα. Θα υπολογίσουμε από τον χημικό τύπο του υδροξειδίου του μετάλλου πόσα ιόντα OH^- παρέχει ανά mol της ουσίας και στη συνέχεια τις συγκεντρώσεις αυτών των ιόντων στο διάλυμα. Για να εκτιμήσουμε τη συγκέντρωση των ιόντων H_3O^+ , θα χρησιμοποιήσουμε τη σταθερά αυτοπρωτόλυσης νερού $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$.

Επίλυση

Βήμα 1: Επειδή το βάριο ανήκει στην ομάδα των αλκαλικών γαιών (Ομάδα 2), το $\text{Ba}(\text{OH})_2$ διίσταται σχεδόν πλήρως στο νερό για να παρέχει ιόντα Ba^{2+} και OH^- . Θα υπολογίσουμε πρώτα την αναλογία mol $\text{Ba}(\text{OH})_2$ και OH^- από την αντίδραση διάστασης:



Η αναλογία mol είναι $1 \text{ mol } \text{Ba}(\text{OH})_2 \approx 2 \text{ mol } \text{OH}^-$.

Βήμα 2: Υπολογίζουμε από τη συγκέντρωση του $\text{Ba}(\text{OH})_2$, τη συγκέντρωση των ιόντων OH^- στο διάλυμα μετά την πλήρη διάσταση του πρώτου στα ιόντα του.

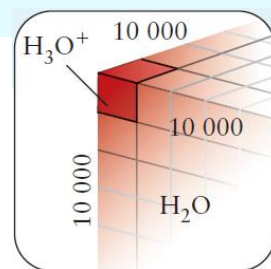
Η συγκέντρωση $[\text{OH}^-]$ θα είναι διπλάσια της συγκέντρωσης του $\text{Ba}(\text{OH})_2$, αφού αυτή η αναλογία των mol τους που υπολογίσαμε στο **Βήμα 1**, δηλαδή:

$$[\text{OH}^-] = 2 \times 0.0030 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.0060 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Βήμα 3: Με την κατάλληλη αναδιάταξη της σταθεράς αυτοπρωτόλυσης νερού, $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$, θα υπολογίσουμε τη συγκέντρωση των ιόντων H_3O^+ .

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{0.060} = 1.7 \times 10^{-12}$$

Εκτίμηση αποτελέσματος: Η γραμμομοριακή συγκέντρωση των ιόντων H_3O^+ είναι της τάξης των $1.7 \text{ pmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ($1.7 \text{ pmol} = 10^{-12} \text{ mol}$), που είναι πολύ μικρή αλλά όχι μηδέν. Στη διπλανή εικόνα παρουσιάζεται γραφικά πόσο μικρή είναι αυτή η συγκέντρωση (περίπου 1 μέρος στα 10000 μέρη νερού).



Παράδειγμα 4: Υπολογισμός pH διαλύματος από συγκεντρώσεις

Υποθέστε ότι εργάζεστε σε ένα αναλυτικό εργαστήριο και μέρος της εργασίας είναι ο καθημερινός έλεγχος του pH διαφόρων διαλυμάτων. Ποιο είναι το pH (α) ενός δείγματος ανθρώπινου αίματος, στο οποίο η συγκέντρωση ιόντων H_3O^+ είναι $4 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, (β) ενός πρότυπου διαλύματος οξέος 0.020 M HCl(aq) και (γ) ενός πρότυπο διαλύματος βάσης 0.040 KOH(aq) ; Θεωρήστε για όλες τις περιπτώσεις συμπεριφορά ιδανικού διαλύματος.

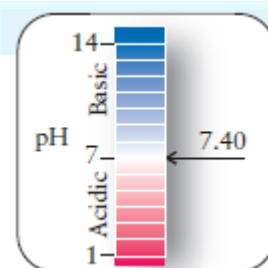
Τι αναμένουμε: Η συγκέντρωση των ιόντων H_3O^+ στο αίμα είναι μικρότερη από τη συγκέντρωσή τους στο καθαρό νερό, συνεπώς αναμένουμε $\text{pH} > 7$. Το HCl(aq) είναι ένα ισχυρό οξύ, συνεπώς αναμένουμε $\text{pH} < 7$. Το KOH(aq) είναι μια ισχυρή βάση, συνεπώς περιμένουμε $\text{pH} > 7$.

Στρατηγική: Επειδή θεωρούμε συνθήκες ιδανικού διαλύματος, δε απαιτείται προσδιορισμός ενεργοτήτων των χημικών ειδών και η επίλυση θα γίνει σύμφωνα με τις πραγματικές συγκεντρώσεις. Το pH υπολογίζεται από την εξίσωση $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$. Για ισχυρά οξέα, η συγκέντρωση των ιόντων H_3O^+ είναι ίση με τη μοριακότητα κατ' όγκο του οξέος. Για ισχυρές βάσεις, υπολογίζουμε πρώτα τη συγκέντρωση των ιόντων OH^- και μετά υπολογίζουμε την αντίστοιχη συγκέντρωση σε $[\text{H}_3\text{O}^+]$ χρησιμοποιώντας τη σταθερά αυτοπρωτόλυσης νερού $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$.

Επίλυση

(α) Με εφαρμογή της σχέσης $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$, έχουμε:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(4.0 \times 10^{-8}) = 7.40$$

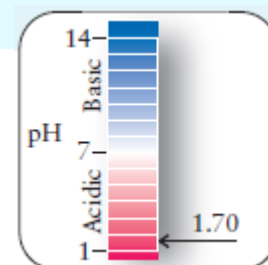


(β) Το HCl είναι ισχυρό οξύ και συνεπώς δίσταται πλήρως σε υδατικά διαλύματα. Άρα:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HCl}] = 0.020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Και με εφαρμογή της σχέσης $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$, έχουμε:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 0.020 = 1.70$$



(γ) Ένα mole KOH παρέχει ένα mol ιόντων OH^- και, ως ισχυρή βάση, δίσταται πλήρως σε υδατικά διαλύματα. Άρα:

$$[\text{OH}^-] = [\text{KOH}] = 0.040 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

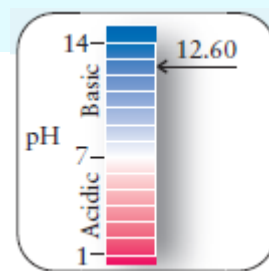
Με την κατάλληλη αναδιάταξη της σταθεράς αυτοπρωτόλυσης νερού, $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$, θα υπολογίσουμε τη συγκέντρωση των ιόντων H_3O^+ .

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_W}{[\text{OH}^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{0.040} = 2.5 \times 10^{-13}$$

Και με εφαρμογή της σχέσης $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$, έχουμε:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(2.5 \times 10^{-13}) = 12.60$$

Εκτίμηση αποτελέσματος: Οι τιμές pH που υπολογίστηκαν είναι σύμφωνες με αυτές που αναμενόταν.



Παράδειγμα 5: Εκτίμηση σχετικής ισχύος μεταξύ δύο ασθενών οξέων ή δύο ασθενών βάσεων

Αποφασίστε ποιο μέλος από καθένα από τα ακόλουθα ζεύγη είναι το ισχυρότερο οξύ ή βάση στο νερό:

(α) οξύ: HF ή HIO_3 .

(β) βάση: NO_2^- ή CN^- .

Δίνονται:

Οξύ	K_a	$\text{p}K_a$	Βάση	K_b	$\text{p}K_b$
HF	$3.5 \cdot 10^{-4}$	3.45	F^-	$2.8 \cdot 10^{-11}$	10.55
HIO_3	$1.7 \cdot 10^{-1}$	0.77	IO_3^-	$5.9 \cdot 10^{-14}$	13.23
HNO_2	$4.3 \cdot 10^{-4}$	3.37	NO_2^-	$2.3 \cdot 10^{-11}$	10.63
HCN	$4.9 \cdot 10^{-10}$	9.31	CN^-	$2.0 \cdot 10^{-5}$	4.69

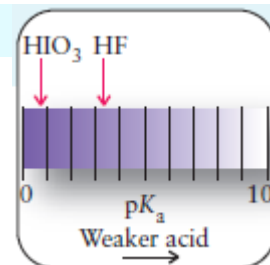
Στρατηγική: Όσο μεγαλύτερο είναι το K_a ενός ασθενούς οξέος, τόσο ισχυρότερο είναι το οξύ και τόσο ασθενέστερη είναι η συζυγής βάση του. Ομοίως, όσο μεγαλύτερο είναι το K_b μιας ασθενούς βάσης, τόσο ισχυρότερη είναι η βάση και τόσο ασθενέστερο είναι το συζυγές οξύ της.

Επίλυση

(α) Θα συγκρίνουμε τις αντίστοιχες τιμές των K_a . Το οξύ με τη μεγαλύτερη τιμή K_a (ή τη μικρότερη τιμή $\text{p}K_a$) θα είναι το πιο ισχυρό από τα δύο.

Παρατηρούμε ότι $K_a(\text{HIO}_3) > K_a(\text{HF})$, συνεπώς το ισχυρότερο από τα δύο οξέα είναι το HIO_3 .

Στο ίδιο συμπέρασμα θα καταλήγαμε συγκρίνοντας μόνο τις τιμές $\text{p}K_a$ των δύο οξέων. Πράγματι, $\text{p}K_a(\text{HIO}_3) < \text{p}K_a(\text{HF})$, συνεπώς το HF είναι το πιο ασθενές από τα δύο οξέα (δες διπλανό σχήμα για γραφική αναπαράσταση).



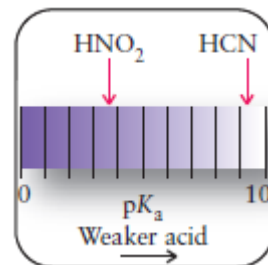
(β) Θα συγκρίνουμε τις αντίστοιχες τιμές των K_b . Η βάση με τη μεγαλύτερη τιμή K_b (ή τη μικρότερη τιμή $\text{p}K_b$) θα είναι η πιο ισχυρή από τις δύο.

Παρατηρούμε ότι $K_b(\text{CN}^-) > K_b(\text{NO}_2^-)$, συνεπώς η ισχυρότερη από τις δύο βάσεις είναι το ιόν CN^- .

Στο ίδιο συμπέρασμα θα μπορούσαμε να καταλήξουμε χρησιμοποιώντας, αντί για τις τιμές του K_b (ή του $\text{p}K_b$), τις τιμές K_a (ή του $\text{p}K_a$) των συζυγών οξέων των παραπάνω ενώσεων.

Πράγματι, $K_a(\text{HNO}_2) > K_a(\text{HCN})$ – και αντίστοιχα $\text{p}K_a(\text{HNO}_2) < \text{p}K_a(\text{HCN})$ – συνεπώς το HNO_2 είναι το πιο ισχυρό από τα δύο οξέα (δες διπλανό σχήμα για γραφική αναπαράσταση).

Επειδή το HNO_2 είναι ισχυρότερο θα έχει την πιο ασθενή συζυγή βάση από τα δύο οξέα και, αντίστοιχα το HCN επειδή είναι ασθενέστερο οξύ, θα έχει την πιο ισχυρή συζυγή βάση. Και με αυτή την συλλογιστική, το ιόν CN^- είναι ισχυρότερη βάση από το ιόν NO_2^- .



Παράδειγμα 6: Προσδιορισμός του γινομένου διαλυτότητας

Εργάζεστε ως Μεταλλουργός σε μια βιομηχανία παραγωγής πολύτιμων μετάλλων και σας έχει ανατεθεί να συντάξετε έναν πίνακα με τα γινόμενα διαλυτότητας των ενώσεων του αργύρου. Αντιλαμβάνεστε ότι μπορείτε να εξοικονομήσετε πολύ χρόνο αν αναζητήσετε τις πραγματικές γραμμομοριακές διαλυτότητες των ενώσεων και τις χρησιμοποιήσετε ως δεδομένα.

Η γραμμομοριακή διαλυτότητα του χρωμικού αργύρου, Ag_2CrO_4 , είναι $s = 65 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ στους 25°C . Προσδιορίστε την τιμή του K_{sp} για τον χρωμικό άργυρο στους 25°C . Θεωρήστε συμπεριφορά ιδανικού διαλύματος.

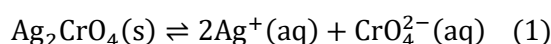
Τι αναμένουμε: Επειδή η γραμμομοριακή διαλυτότητα είναι χαμηλή, θα πρέπει να περιμένετε το K_{sp} να είναι ένας πολύ μικρός αριθμός.

Στρατηγική: Επειδή θεωρούμε συνθήκες ιδανικού διαλύματος, δε απαιτείται προσδιορισμός ενεργοτήτων των χημικών ειδών και η επίλυση θα γίνει σύμφωνα με τις πραγματικές συγκεντρώσεις. Αρχικά, θα γράψουμε τη χημική εξίσωση για την ισορροπία διαλυτότητας και την έκφραση για το γινόμενο διαλυτότητας. Για να υπολογίσουμε το K_{sp} , πρέπει να γνωρίζουμε τη γραμμομοριακή συγκέντρωση κάθε ιόντος που προκύπτει από το άλας. Συνεπώς, θα πρέπει να προσδιορίσουμε τις μοριακότητες κατ' όγκο από τη μοριακή διαλυτότητα και τις στοιχειομετρικές σχέσεις μεταξύ των ειδών.

Επιπλέον, θα πρέπει να υποθέσουμε ότι το άλας διίσταται πλήρως στα ιόντα του (πλήρης διάλυση) και το ανιόν του δεν υφίσταται ενυδάτωση.

Επίλυση

Γράφουμε τη χημική αντίδραση διάλυση του άλατος:



Γράφουμε και την έκφραση για το γινόμενο διαλυτότητας:

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

Από την εξίσωση (1) προκύπτει ότι αναλογία mol είναι $2 \text{ mol Ag}^+(\text{aq}) \approx 1 \text{ mol Ag}_2\text{CrO}_4$. Επιπλέον, απλοποιούμε την έκφραση διαλυτότητας του Ag_2CrO_4 και έχουμε $s = 65 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} = 6.5 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Συνεπώς, η αναμενόμενη συγκέντρωση του $\text{Ag}^+(\text{aq})$ στο διάλυμα θα είναι:

$$[\text{Ag}^+] = 2s = 2 \times (6.5 \times 10^{-5})$$

Με αντίστοιχη συλλογιστική, η αναμενόμενη συγκέντρωση του $\text{CrO}_4^{2-}(\text{aq})$ στο διάλυμα θα είναι:

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = s = (6.5 \times 10^{-5})$$

Συνεπώς, το γινόμενο διαλυτότητας του Ag_2CrO_4 είναι:

$$K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = (2s)^2 \times s = 4s^3 = 4 \times (6.5 \times 10^{-5})^3 = 1.1 \times 10^{-12}$$

Εκτίμηση αποτελέσματος: Όπως αναμενόταν, η τιμή του γινομένου διαλυτότητας είναι αρκετά χαμηλή.

Παράδειγμα 7: Προσδιορισμός της γραμμομοριακής διαλυτότητας ουσίας από το γινόμενο διαλυτότητας

Αν και οι γραμμομοριακές διαλυτότητες είναι δεδομένα που θα σας ενδιαφέρουν στις διάφορες τεχνολογικές εφαρμογές, μπορεί να δυσκολευτείτε να βρείτε έτοιμα δεδομένα τη στιγμή που τα χρειάζεστε. Οι σταθερές γινομένου

διαλυτότητας, ωστόσο, μπορεί να είναι πιο εύκολο να βρεθούν στη βιβλιογραφία και είναι σημαντικό να ξέρετε ότι μπορείτε να τις μετατρέψετε σε διαλυτότητες.

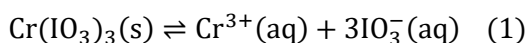
Το γινόμενο διαλυτότητας του $\text{Cr}(\text{IO}_3)_3(\text{s})$ στο νερό είναι ίσο με $K_{\text{sp}} = 5.0 \cdot 10^{-6}$ στους 25°C . Υπολογίστε τη γραμμομοριακή του διαλυτότητα στους 25°C . Θεωρήστε συμπεριφορά ιδανικού διαλύματος.

Στρατηγική: Θα γράψουμε την έκφραση για το γινόμενο διαλυτότητας ως συνάρτηση της γραμμομοριακής διαλυτότητα των ιόντων, λαμβάνοντας υπόψη τις στοιχειομετρικές σχέσεις, όπως αυτές θα προκύψουν από τη χημική εξίσωση για την ισορροπία και, στη συνέχεια, θα λύσουμε ως προς τη γραμμομοριακή διαλυτότητα.

Όπως και πριν θα πρέπει να υποθέσουμε ότι το άλας διίσταται πλήρως στα ιόντα του (πλήρης διάλυση) και το ανιόν του δεν υφίσταται ενυδάτωση. Επιπλέον, δεν χρειάζεται εκτίμηση ενεργοτήτων των χημικών ειδών αφού υποθέτουμε συμπεριφορά ιδανικού διαλύματος.

Επίλυση

Γράφουμε τη χημική αντίδραση διάλυση του αλατος:



Γράφουμε και την έκφραση για το γινόμενο διαλυτότητας:

$$K_{\text{sp}} = [\text{Cr}^{3+}][\text{IO}_3^{-}]^3 \quad (2)$$

Από την εξίσωση (1) προκύπτει ότι αναλογία mol είναι $1 \text{ mol Cr}^{3+}(\text{aq}) \approx 1 \text{ mol Cr}(\text{IO}_3)_3(\text{s})$ και $3 \text{ mol IO}_3^{-}(\text{aq}) \approx 1 \text{ mol Cr}(\text{IO}_3)_3(\text{s})$. Αν εκφράσουμε ως s τη συγκέντρωση του $\text{Cr}^{3+}(\text{aq})$ στην ισορροπία έχουμε:

$$[\text{Cr}^{3+}] = s$$

και αντίστοιχα:

$$[\text{IO}_3^{-}] = 3s$$

Τώρα μπορούμε να εκφράσουμε το γινόμενο διαλυτότητας της εξίσωσης (2) σαν συνάρτηση της s :

$$K_{\text{sp}} = [\text{Cr}^{3+}][\text{IO}_3^{-}]^3 = s \times (3s)^3 = 27s^4$$

$$\text{Συνεπώς, } s = \left(K_{\text{sp}}/27\right)^{1/4} = \left(5.0 \times 10^{-6}/27\right)^{1/4} = 0.021$$

Άρα η γραμμομοριακή διαλυτότητα του $\text{Cr}(\text{IO}_3)_3(\text{s})$ στο νερό είναι $0.021 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Παράδειγμα 8: Επίδραση κοινού ιόντος

Ο χλωριούχος άργυρος, AgCl , δεν είναι πολύ διαλυτός στο νερό. Ισχύει άραγε το ίδιο και για τη διαλυτότητα του στο θαλασσίνο νερό; Για να το ανακαλύψετε, αποφασίζετε να διερευνήσετε τη διαλυτότητα του χλωριούχου αργύρου σε διαλύματα με διάφορες συγκεντρώσεις χλωριούχου νατρίου.

Υπολογίστε τη διαλυτότητα του χλωριούχου αργύρου σε διάλυμα που περιέχει $1.0 \cdot 10^{-4} \text{ M NaCl}(\text{aq})$ στους 25°C . Θεωρήστε συμπεριφορά ιδανικού διαλύματος.

Δίνεται το γινόμενο διαλυτότητας του AgCl στο καθαρό νερό στους 25°C , $K_{\text{sp}} = 1.6 \cdot 10^{-10}$.

Τι αναμένουμε: Εξαιτίας της παρουσίας κοινού ιόντος, αναμένουμε ότι η διαλυτότητα του AgCl σε $\text{NaCl}(\text{aq})$ θα είναι χαμηλότερη σε σχέση με τη διαλυτότητα στο καθαρό νερό.

Στρατηγική: Επειδή θεωρούμε συνθήκες ιδανικού διαλύματος, δε απαιτείται προσδιορισμός ενεργοτήτων των χημικών ειδών και η επίλυση θα γίνει σύμφωνα με τις πραγματικές συγκεντρώσεις. Επιπλέον, θα πρέπει να υποθέσουμε ότι η συγκέντρωση των ιόντων Cl^{-} από τη διάλυση του AgCl είναι αμελητέα σε σχέση με τη συγκέντρωση των ιόντων Cl^{-} που περιέχονται στο διάλυμα $\text{NaCl}(\text{aq})$.

Με τις παραπάνω παραδοχές θα προχωρήσουμε να γράψουμε την έκφραση για το γινόμενο διαλυτότητας και θα επιλύσουμε στη συνέχεια ως προς τη συγκέντρωση των ιόντων αργύρου.

Επίλυση

Ακολουθώντας τη διαδικασία του παραδείγματος 7, μπορούμε να υπολογίσουμε τη γραμμομοριακή διαλυτότητα του AgCl στο καθαρό νερό που είναι ίση με $13 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (αφήνετε σαν άσκηση εξάσκησης).

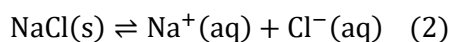
Αναμένουμε λοιπόν, λόγω επίδρασης κοινού ιόντος, να υπολογίσουμε μια χαμηλότερη τιμή γραμμομοριακής διαλυτότητας από την παραπάνω, για τον AgCl σε διάλυμα $1.0 \cdot 10^{-4} \text{ M NaCl(aq)}$ στους 25°C .

Για μια δεδομένη συγκέντρωση ιόντων Cl^- , η συγκέντρωση του Ag^+ θα πρέπει να ικανοποιεί την έκφραση του γινομένου διαλυτότητας, $K_{SP} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$.

Αναδιατάσσοντας τους όρους του K_{sp} έχουμε:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{SP}}{[\text{Cl}^-]} \quad (1)$$

Θεωρώντας ότι η συγκέντρωση των ιόντων Cl^- από τη διάλυση του AgCl είναι αμελητέα, η συγκέντρωση ιόντων Cl^- που θα αντικατασταθεί στην (1) πρέπει να προκύπτει από τη συγκέντρωση τους στο διάλυμα. Θεωρώντας πλήρη διάσταση των ιόντων, θα έχουμε:



Από την εξίσωση (2) προκύπτει ότι αναλογία mol είναι $1 \text{ mol Cl}^-(\text{aq}) \approx 1 \text{ mol NaCl(s)}$, όποτε θα ισχύει:

$$[\text{Cl}^-] = [\text{NaCl}] = 1.0 \times 10^{-4}$$

Πλέον, μπορούμε να αντικαταστήσουμε στην σχέση (1) τις γνωστές τιμές:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{SP}}{[\text{Cl}^-]} = \frac{1.6 \times 10^{-10}}{1.0 \times 10^{-4}} = 1.6 \times 10^{-6}$$

Δηλαδή, η γραμμομοριακή διαλυτότητα του AgCl, λόγω επίδρασης κοινού ιόντος είναι $1.6 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, δηλαδή σχεδόν 10 φορές χαμηλότερη, ακριβώς όπως το αναμέναμε.