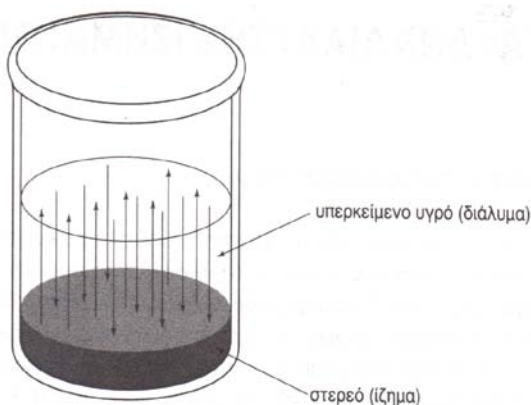


ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΣΤΑΘΕΡΑΣ ΓΙΝΟΜΕΝΟΥ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑΣ (K_{sp})¹

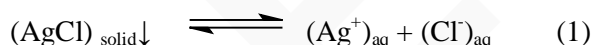
Εισαγωγή & θεωρητική βάση

Το κατά πόσο μια ουσία είναι διαλυτή σε έναν διαλύτη εκφράζεται με την έννοια της *διαλυτότητας*, η οποία συμβολίζεται με S . Η τιμή της διαλυτότητας της ουσίας εξαρτάται από την θερμοκρασία του διαλύτη και γι' αυτό η διαλυτότητα συνοδεύεται και από την θερμοκρασία στην οποία αναφέρεται. Γενικά, μια ουσία καλείται αδιάλυτη όταν λιγότερο από 0,01 mol/l αυτής διαλύεται, ενώ μια ουσία καλείται διαλυτή όταν έχει διαλυτότητα μεγαλύτερη από 0,1 mol/l.

Κατά τον σχηματισμό και καταβύθιση μιας αδιάλυτης ή δυσδιάλυτης ένωσης, αποκαθίσταται μια κατάσταση δυναμικής ισορροπίας μεταξύ των ιόντων που είναι ενταγμένα στο στερεό πλέγμα και των ιόντων που είναι στο διάλυμα. Η ισορροπία αυτή μπορεί να παρασταθεί με την εικόνα:



Έτσι, αν επαρκής ποσότητα AgCl αναμιχθεί με νερό, μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας σχηματίζεται κορεσμένο διάλυμα ιόντων Ag^+ και Cl^- που βρίσκεται σε ισορροπία με το στερεό AgCl . Η ισορροπία αυτή εκφράζεται:

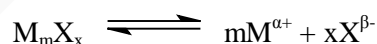


Εφαρμόζοντας τον νόμο της χημικής ισορροπίας στην αντίδραση (1) έχουμε: $K = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}]}$ και επειδή η συγκέντρωση (ή πιο σωστά, η *ενεργότητα*) του AgCl είναι σταθερή ισχύει:

$$[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = K[\text{AgCl}] = K_{sp} \quad (2)$$

Η σταθερά K_{sp} ονομάζεται *σταθερά του γινομένου διαλυτότητας* ή απλά, *γινόμενο διαλυτότητας*.

Στην γενική περίπτωση ενός δυσδιάλυτου άλατος M_mX_x , η ισορροπία εκφράζεται με την εξίσωση



Η σταθερά του γινομένου διαλυτότητας δίνεται από την σχέση:

$$K_{sp} = [\text{M}^{\alpha+}]^m \cdot [\text{X}^{\beta-}]^x \quad (3)$$

¹ Η άσκηση συγγράφηκε από τη Δρα Ρ. Αργυροπούλου.

Η εξίσωση (3) αποτελεί την μαθηματική έκφραση της αρχής του γινομένου διαλυτότητας: Σε κορεσμένο διάλυμα δυσδιάλυτου άλατος και σε ορισμένη θερμοκρασία, το γινόμενο των τυπικών συγκεντρώσεων των ιόντων καθεμιάς από αυτές υψούμενη σε δύναμη ίση με τον συντελεστή του αντίστοιχου ιόντος στην εξίσωση που περιγράφει την διάσταση του άλατος, είναι σταθερό.

Για τον προσδιορισμό της διαλυτότητας παρασκευάζεται κορεσμένο διάλυμα με διάλυση περίσσειας της προς διάλυση ουσίας σε διαλύτη σε σταθερή θερμοκρασία μέχρι την αποκατάσταση της ισορροπίας. Η ανάλυση του διαλύματος μπορεί να γίνει με:

- Ζύγιση του στερεού υπολείμματος μετά από εξάτμιση του διαλύτη
- Ογκομέτρηση
- Μέτρηση ηλεκτρικής αγωγιμότητας
- Μέτρηση της απορρόφησης φωτός

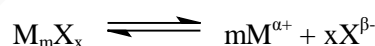
Στον Πίνακα 1 αναφέρονται τιμές σταθερών K_{sp} ορισμένων αλάτων και βάσεων στους 25°C

Πίνακας 1: Τιμές του γινομένου διαλυτότητας ορισμένων αλάτων και βάσεων στους 25°C

Άλας	K_{sp} (25°C)	Άλας	K_{sp} (25°C)
AgCl	1.8×10^{-10}	PbCl ₂	1.6×10^{-5}
AgBr	5.0×10^{-13}	PbI ₂	7.9×10^{-9}
AgI	8.3×10^{-17}	MgCO ₃	3.5×10^{-8}
CaF ₂	5.3×10^{-9}	ZnCO ₃	1.4×10^{-11}
BaCO ₃	5.1×10^{-9}	PbCrO ₄	2.8×10^{-13}
CaCO ₃	2.8×10^{-9}	Cu(OH) ₂	2.2×10^{-20}
Ag ₂ CrO ₄	1.1×10^{-12}	Fe(OH) ₃	1.0×10^{-38}
Al(OH) ₃	1.3×10^{-33}	Mg(OH) ₂	1.8×10^{-11}
Ca(OH) ₂	5.5×10^{-6}	MgS	4.0×10^{-53}
Fe(OH) ₂	8.0×10^{-16}	FeS	6.3×10^{-18}
BaSO ₄	1.1×10^{-10}	PbS	8.0×10^{-28}
CaSO ₄	9.1×10^{-6}	CuS	6.3×10^{-36}
CuCl	1.2×10^{-6}	Ca ₃ (PO ₄) ₂	2.0×10^{-23}
CuBr	5.3×10^{-9}	Ca ₄ (OH)(PO ₄) ₃	9.0×10^{-49}
MgF ₂	6.5×10^{-9}	Ca ₄ (F)(PO ₄) ₃	$< 1.0 \times 10^{-50}$

Σχέση μεταξύ της διαλυτότητας (S) και της K_{sp}

Έστω κορεσμένο διάλυμα του άλατος M_mX_x το οποίο δίσταται κατά την αντίδραση:



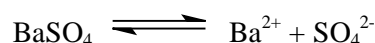
Αν S είναι η τυπική διαλυτότητα του άλατος (δηλαδή, τα mol άλατος που διαλυτοποιήθηκαν σε ένα λίτρο διαλύματος) τότε $[M^{a+}] = mS$ και $[X^{\beta-}] = xS$

Από την εξίσωση $K_{sp} = [M^{a+}]^m \cdot [X^{\beta-}]^x$ προκύπτει: $K_{sp} = (mS)^m (xS)^x = m^m x^x S^{m+x}$

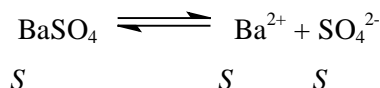
Άρα:

$$S = \sqrt[m+x]{K_{sp} / (m^m x^x)}$$

Παράδειγμα: Η K_{sp} του BaSO_4 είναι 1.1×10^{-10} . Η διάσταση του BaSO_4 είναι



Αν S είναι η διαλυτότητα του BaSO_4 τότε είναι



Διότι η συγκέντρωση και των δύο ιόντων είναι ίση με τα mols του άλατος που διαλύονται σε 1 l διαλύματος.

Εφόσον $K_{sp} = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]$, τότε $1.1 \times 10^{-10} = S \cdot S = S^2$

$$S = \sqrt{K_{sp}} = \sqrt{1.1 \times 10^{-10}} = 10^{-5} \text{ M}$$

Εφαρμογές της αρχής του γινομένου διαλυτότητας

Ένας γενικός κανόνας που μπορεί να διατυπωθεί είναι:

Αν το γινόμενο των συγκεντρώσεων των ιόντων (Γ.Ι) $< K_{sp}$ δεν γίνεται καταβύθιση

Αν Γ.Ι. $> K_{sp}$ γίνεται καταβύθιση.

Αν Γ.Ι. $= K_{sp}$ σχηματίζεται κορεσμένο διάλυμα.

Παράγοντες που επηρεάζουν την διαλυτότητα

Η διαλυτότητα, άρα και η K_{sp} , εκτός από την θερμοκρασία επηρεάζονται από:

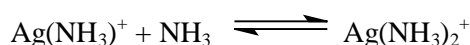
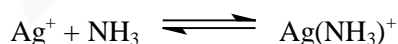
- την παρουσία κοινών ιόντων με το ιζήμα. Μερική περίσσεια ιόντων κοινών με το ιζήμα μειώνει την διαλυτότητα. Αυτό γιατί σύμφωνα με την αρχή του Le Chatelier, η ισορροπία θα μετατοπιστεί προς όφελος της στερεάς φάσης, έτσι ώστε να διατηρηθεί η K_{sp} . Έτσι, αν στην ισορροπία $\text{AgCl} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$, γίνει προσθήκη μικρής ποσότητας Cl^- , η ισορροπία θα μετατοπιστεί ελαφρώς προς τα αριστερά με αποτέλεσμα την μείωση της διαλυτότητας του AgCl .

- την παρουσία ιόντων ανάμοιων ως προς το ιζήμα. Στην περίπτωση αυτή παρατηρείται αύξηση της διαλυτοτητας

- την τάση συμπλοκοποίησης των μεταλλοκατιόντων του άλατος. Ιόντα ή ενώσεις που έχουν την τάση να συμπλοκοποιούν τα μεταλλοκατιόντα του ιζήματος οδηγούν σε αύξηση της διαλυτότητας.

Παράδειγμα: Έστω η ισορροπία $\text{AgCl} \downarrow \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$

Αν προστεθεί αραιό διάλυμα αμμωνίας, θα παρατηρηθεί προοδευτική διαλυτοποίηση του ιζήματος. Αυτό γιατί τα ιόντα Ag^+ αντιδρούν με τα ενυδατωμένα μόρια αμμωνίας δημιουργώντας σύμπλοκα ιόντα που αποδίδονται από τις ισορροπίες:



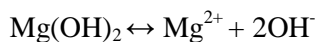
Οι σύμπλοκες ενώσεις είναι σταθερότερες του AgCl με αποτέλεσμα την διαλυτοποίηση του.

Πειραματικό μέρος

Προσδιορισμός της διαλυτότητας S και του γινομένου διαλυτότητας K_{sp}

Στην συγκεκριμένη άσκηση θα προσδιοριστεί η διαλυτότητα S και το γινόμενο διαλυτότητας K_{sp} του $Mg(OH)_2$.

Η ετερογενής ισορροπία του $Mg(OH)_2$ με τα ιόντα του που προκύπτουν από την διάσταση του περιγράφονται από την εξίσωση



Αν υπολογιστεί η συγκέντρωση των ιόντων Mg^{2+} ή των ιόντων OH^- θα προσδιοριστεί και η διαλυτότητα S του $Mg(OH)_2$ και η K_{sp} . Στην άσκηση, θα υπολογιστεί η συγκέντρωση των OH^- ογκομετρικά με πρότυπο διάλυμα HCl γνωστής συγκέντρωσης.

Σκεύη – Αντιδραστήρια

Ποτήρι ζέσεως 250ml
Σιφόνιο των 100ml
Προχοΐδα 50ml
Χωνί Buchner και ηθμός
Κωνική φιάλη 250 ή 500ml
Θερμαντική πλάκα

Υδραντλία
Ογκομετρικός κύλινδρος 250ml
 $Mg(OH)_2$
Πρότυπο διάλυμα HCl 0,01M
Δείκτης φαινολοφθαλεΐνης

Πορεία εργασίας

Σε ποτήρι ζέσεως 250ml ζυγίζονται 3-4g $Mg(OH)_2$ και προστίθενται 250 ml νερό.

Το μίγμα θερμαίνεται υπό συνεχή ανάδευση για 10 min και κατόπιν αφήνεται να ψυχθεί σε υδατόλουτρο. Σε αυτό το στάδιο παρατηρείται η *καθίζηση* (σχηματισμός ιζήματος).

Στη συνέχεια, το ψυχρό μίγμα διηθείται *εν κενώ* (ταχεία διήθηση με χωνί Buchner).

Από το διήθημα λαμβάνονται με το *σιφόνιο* 100 ml τα οποία εισάγονται στην κωνική φιάλη.

Στην κωνική φιάλη προστίθενται 2-3 σταγόνες δείκτη φαινολοφθαλεΐνης. Παρατηρείται χρώση του διαλύματος (ασθενές ροζ).

Το διάλυμα ογκομετρείται με πρότυπο διάλυμα HCl 0,01M μέχρι αποχρωματισμού του.

Ζητούνται:

1. Περιγράψτε με σαφήνεια όλα τα στάδια της πειραματικής διαδικασίας.
2. Να προσδιοριστεί η τυπική διαλυτότητα S (σε mol/L) του $Mg(OH)_2$ από τον νόμο εξουδετέρωσης οξέος-βάσης. ($N_{\alpha} \cdot V_{\alpha} = N_{\beta} \cdot V_{\beta}$)
3. Να υπολογιστεί η K_{sp} του $Mg(OH)_2$ και να συγκριθεί με την τιμή που αναφέρεται στον Πίνακα 1.
4. Να υπολογιστεί η ποσότητα του $Mg(OH)_2$ σε g, η οποία περιέχεται στο κορεσμένο διάλυμα του δείγματος της ογκομέτρησης.