ILOCZYN ROZPUSZCZALNOŚCI

Równowagę między cząsteczkami (osadem) trudno rozpuszczalnego elektrolitu AnBm a jego jonami w roztworze nasyconym opisuje równanie:

AnBm  nAm+ + mBn- (1)

osad roztwór

nasycony

Ponieważ elektrolit AnBm jest trudno rozpuszczalny, więc rozpuszczeniu w wodzie ulega tylko niewielka jego część, a to z kolei powoduje, że uzyskany roztwór nasycony wykazuje niewielkie stężenie. Oczywiście w roztworze nasyconym nie ma cząsteczek elektrolitu, są tylko jego jony powstałe na skutek dysocjacji rozpuszczonej części elektrolitu.

Stała równowagi procesu (1) wyraża się wzorem:

 (2)

W stałej temperaturze, wartość stałej K nie ulega zmianie, również wielkość [AnBm] ma stałą wartość, więc powyższy wzór można zapisać w postaci:

 (3)

Iloczyn dwóch wielkości stałych (prawa strona równania (3) ) jest również wielkością stałą i nazywa się w tym przypadku *iloczynem rozpuszczalności.* Oznaczymy tę wielkość jako Ir, więc:

K . [AnBm] = const = Ir, dla T = const (4)

Natomiast iloczyn stężeń molowych jonów [lewa strona równania (3)] nazywa się iloczynem jonowym. Oznaczymy go przez Ij.

[Am+]n . [Bn-]m = Ij (5)

A zatem, w stałej temperaturze iloczyn stężeń molowych jonów w roztworze nasyconym trudno rozpuszczalnego elektrolitu jest wielkością stałą i równą iloczynowi rozpuszczalności.

Ij = Ir *dla T = const.* (6)

W ogólnym przypadku dla elektrolitu trudno rozpuszczalnego typu AnBm iloczyn rozpuszczalności wyraża się wzorem:

 (7)

Na przykład równowagę między osadem trudno rozpuszczalnego siarczku arsenu(III) a jego jonami w roztworze nasyconym opisuje równanie:

As2S3  2As3+ + 3S2-

a wzór na iloczyn rozpuszczalności dla tej soli ma postać:



Wyrażenie (7) opisujące iloczyn rozpuszczalności jest słuszne tylko w przypadku elektrolitu bardzo trudno rozpuszczalnego. W roztworze nasyconym znajduje się wówczas tak mała ilość jonów, że ich aktywności można uważać za równe stężeniom. W bardziej ogólnym ujęciu należy rozpatrywać termodynamiczny iloczyn rozpuszczaności (aIr) wyrażony za pomocą aktywności (a) a nie stężeń jonów.

 (8)

lub

 (9)

gdzie f oznacza współczynnik aktywności jonu. Równanie (9) można przedstawić w postaci:

 (10)

Z powyższej zależności wynika, że iloczyn stężeń jonów trudno rozpuszczalnego elektrolitu nie jest wielkością stałą gdyż zależy od współczynników aktywności, a te z kolei zależą od siły jonowej roztworu.

Wzrost siły jonowej powoduje zmniejszenie współczynników aktywności (f), a to z kolei powoduje wzrost stężeń jonów Am+ i Bn- w roztworze. A zatem wzrost siły jonowej roztworu powoduje wzrost rozpuszczalności elektrolitu.

W praktyce w mniej dokładnych obliczeniach, a także w przypadkach roztworów o małej wartości siły jonowej przyjmuje się, że współczynniki aktywności równają się jedności i wówczas można korzystać ze wzoru (7).

Natomiast w przypadkach obliczeń dotyczących roztworów o dużej wartości siły jonowej konieczne jest uwzględnianie współczynników aktywności.

Dla przypomnienia współczynnik aktywności można obliczyć ze wzoru (11) (gdy wartość siły jonowej I 0,01)

 (11)

lub ze wzoru (12) gdy wartość siły jonowej I > 0,01 lecz nie przekracza wartości 0,1:

 (12)

gdzie z - oznacza ładunek jonu.

**Obliczenia z zastosowaniem iloczynu rozpuszczalności** przy założeniu, że żaden z jonów trudno rozpuszczalnego elektrolitu nie ulega dodatkowym reakcjom np. hydrolizie, kompleksowaniu itp.

Obliczanie iloczynu rozpuszczalności na podstawie danych o rozpuszczalności trudno rozpuszczalnego elektrolitu.

**Przykład 1.**

W 200 cm3 nasyconego roztworu MgF2 znajduje się 8,93.10-3 g jonów F-. Obliczyć wartość iloczynu rozpuszczalności fluorku magnezu. Masa molowa fluoru - 19,00 g/mol

Rozwiązanie:

Aby obliczyć wartość iloczynu rozpuszczalności MgF2



należy najpierw obliczyć stężenia molowe jonów Mg2+ i F- w roztworze nasyconym:



Aby obliczyć stężenie jonu magnezu w roztworze nasyconym należy uwzględnić dysocjację rozpuszczonego MgF2.

MgF2 Mg2+ + 2F-

Z równania dysocjacji wynika, że rozpuszczeniu 1 mola fluorku magnezu towarzyszy powstanie 1 mola jonów magnezu i 2 moli jonów fluorkowych, stąd



Po podstawieniu wartości stężeń jonów do wyrażenia na iloczyn rozpuszczalności otrzymamy:



**2** Obliczanie rozpuszczalności elektrolitu trudno rozpuszczalnego w wodzie.

Rozpuszczony w wodzie elektrolit typu AnBm, dysocjuje według równania:

AnBm nAm+ + mBn- (13)

Jeżeli przez x oznaczymy rozpuszczalność elektolitu (tzn. jego stężenie w roztworze nasyconym) to stężenia molowe jego jonów w roztworze nasyconym będą wynosić:

[Am+] = nx, [Bn-] = mx, (14)

a zależność między iloczynem rozpuszczalności elektrolitu i jego rozpuszczalnością będzie następująca:

 (15)

stąd

 (16)

W ten sposób obliczona rozpuszczalność jest wyrażona w mol/dm3. Rozpuszczalność trudno rozpuszczalnego elektrolitu można wyrazić też w innych jednostkach np. g/dm3 lub mg/dm3.

**Przykład 2.**

Jaka jest rozpuszczalność molowa Mg3(PO4)2 w wodzie



Rozwiązanie:

Fosforan (V) magnezu po rozpuszczeniu w wodzie ulega dysocjacji zgodnie z równaniem:

Mg3(PO4)2 3Mg2+ + 2PO43-

Z równania wynika, że z każdego rozpuszczonego mola fosforanu magnezu tworzą się 3 mole jonów magnezu i 2 mole jonów fosforanowych (V).

Oznaczmy rozpuszczalność fosforanu(V) magnezu w wodzie jako x, wówczas równowagowe stężenia jonów magnezu i jonów fosforanowych(V) będą:

[Mg2+] = 3x, [PO43-] = 2x

Wyrażenia te podstawiamy do wzoru na iloczyn rozpuszczalności i otrzymujemy:



stąd 

Zatem rozpuszczalność molowa Mg3(PO4)2 w wodzie wynosi 9,8.10-4 mol/dm3.

**3** Obliczanie rozpuszczalności trudno rozpuszczalnych elektrolitów w roztworach innych elektrolitów.

*Należy rozpatrzyć dwa przypadki:*

**A**. Obliczanie rozpuszczalności trudno rozpuszczalnego elektrolitu w obecności innego elektrolitu mającego jon wspólny z danym elektrolitem.

**B**. Obliczanie rozpuszczalnosci trudno rozpuszczalnego elektrolitu w obecności innych elektrolitów nie mających jonów wspólnych z danym elektrolitem.

Jeżeli stężenie innych elektrolitów jest znaczne, należy w obliczeniach uwzględnić wpływ siły jonowej.

**Przykład 3.**

Obliczyć ile gramów Ag2CrO4 rozpuszcza się a) w 250 cm3 wody, b) w 250 cm3 0,01 mol/dm3 roztworu K2CrO4.

, masa molowa Ag2CrO4 - 331,74 g/mol.

Rozwiązanie:

a) Rozpuszczalność Ag2CrO4 w wodzie obliczamy w analogiczny sposób jak w przykładzie 2... Korzystamy z wyrażenia na iloczyn rozpuszczalności:



Oznaczmy przez x rozpuszczalność Ag2CrO4, więc stężenia jonów w stanie równowagi będą wynosić:

[Ag+] = 2x i [CrO42-] = x

Po podstawieniu do wzoru na iloczyn rozpuszczalności otrzymujemy:

,

stąd 

A więc w 1 dm3 wody rozpuszcza się 8,43.10-5 mola Ag2CrO4, zatem w 250 cm3 wody rozpuści się:



b) Oznaczmy przez y rozpuszczalność Ag2CrO4 w roztworze zawierającym jon wspólny, w tym przypadku CrO42-.

W stanie równowagi stężenia jonów w roztworze wynoszą:

[Ag+] = 2y, ponieważ z rozpuszczenia 1 mola Ag2CrO4 powstają 2 mole jonów Ag+

(i oczywiście 1 mol jonów CrO42-).

Natomiast [CrO42-] = y + 0,01, ponieważ jony CrO42- pochodzą z dwóch źródeł a mianowicie z dysocjacji rozpuszczonego Ag2CrO4 (y) i z dysocjacji K2CrO4 (0,01 mol/dm3). Wstawiając równowagowe stężenie jonów do równania na iloczyn rozpuszczalności otrzymujemy:



Ponieważ Ag2CrO4 jest elektrolitem trudno rozpuszczalnym, więc jego rozpuszczlność w wodzie jest niewielka, a w obecności wspólnego jonu jeszcze bardziej zmniejsza się, więc możemy zastosować pewne uproszczenie, tzn. zakładamy, że y<<0,01, wtedy y + 0,010,01, wówczas otrzymujemy:

,

stąd



Z obliczeń wynika, że w 1 dm3 0,01 mol/dm3 roztworu K2CrO4 rozpuszcza się 7,7.10-7 mola

Ag2CrO4, zatem w 250 cm3 roztworu rozpuści się:

= 7,7.10-7 mol/dm3 . 0,250 dm3 . 331,74 g/mol = 6,4.10-4 g.

Z powyższych obliczeń wynika, że rozpuszczalność Ag2CrO4 w obecności wspólnego jonu zmniejszyła się 10 razy.

**4**. Iloczyn rozpuszczalności a warunki wytrącania i rozpuszczania osadu.

Dodanie do roztworu zawierającego jony Am+ elektrolitu zawierającego jony Bn- może spowodować wytrącenie się osadu. Wytrącenie osadu trudno rozpuszczalnego elektrolitu AnBm następuje wtedy, gdy wartość iloczynu jonowego przekracza wartość iloczynu rozpuszczalności:

 (17)

Natomiast rozpuszczanie osadu zachodzi wówczas, gdy iloczyn jonowy ma wartość mniejszą od wartości iloczynu rozpuszczalności:

 (18)

**Przykład 5.**

Do 200 cm3 roztworu MgCl2 o stężeniu 0,0015 mol/dm3 dodano 1 cm3 0,5 mol/dm3 wodorotlenku sodu. Czy wytrąci się osad Mg(OH)2

= 1,1.10-11

Rozwiązanie:

Warunkiem wytrącania osadu Mg(OH)2 zgodnie z zależnością (17) jest:



stężenia jonów Mg2+ i OH- w otrzymanym roztworze wynoszą:





Sprawdzamy jaką wartość osiąga iloczyn jonowy:

Ij = = 1,49.10-3 . (2,49.10-3)2 = 9,24.10-9

Ponieważ Ij > Ir = 1,1.10-11, stąd wniosek, że osad Mg(OH)2 wytrąci się.

**Przykład 6.**

Przy jakim pH zacznie wytrącać się osad Fe(OH)3 z roztworu FeCl3 o stężeniu 0,01 mol/dm3 .

Rozwiązanie:

Wyrażenie na iloczyn rozpuszczalności Fe(OH)3 ma postać:



Z równania tego obliczamy stężenie jonów wodorotlenowych:



A więc osad Fe(OH)3 zacznie wytrącać się gdy [OH-]>1,82.10-12 mol/dm3. Korzystając z zależności, że pH + pOH = 14, obliczamy najpierw pOH = -log 1,82.10-12 = 11,74, a następnie pH = 14 ‑ 11,74 = 2,26. A więc osad wodorotlenku żelaza (III) zacznie wytrącać się przy pH>2,26.

**5** Iloczyn rozpuszczalności a kolejność wytrącania się różnych trudno rozpuszczalnych elektrolitów.

Jeżeli w roztworze są obecne dwa lub więcej jonów, reagujących z jonem dodawanym do tego roztworu z utworzeniem trudno rozpuszczalnego elektrolitu, to pierwszy zacznie się strącać ten elektrolit, dla którego iloczyn jonowy osiągnie wartość iloczynu rozpuszczalności. W miarę strącania się tego elektrolitu i po jego strąceniu stężenie jonu dodawanego będzie wzrastało aż zostanie osiągnięty iloczyn rozpuszczalnośći następnego elektrolitu.

Jeżeli stężenie pierwszego wytrącanego jonu będzie niewielkie w chwili gdy rozpocznie się strącanie następnego jonu, to można uznać, że rozdzielenie tych jonów jest możliwe.

Przyjmuje się, że całkowite rozdzielenie dwóch lub więcej jonów następuje wtedy, gdy stężenie jonu oddzielanego jest mniejsze co najmniej o 4 rzędy od stężenia pozostałych jonów, których stężenie w roztworze pozostaje nie zmienione.

**Przykład 7.**

Do 400 cm3 roztworu zawierającego jony Ag+ i Pb2+ o stężeniu 0,01 mol/dm3 każdy dodawano kroplami roztwór HCl. Który chlorek wytrąci się pierwszy Ile (mg) kationu, który zacznie wytrącać się jako pierwszy, pozostanie jeszcze w roztworze w momencie, gdy zacznie wytrącać się drugi kation

, 

Rozwiązanie:

Obliczamy stężenie jonów Cl- niezbędne do wytrącenia AgCl:



oraz do wytrącenia PbCl2:



Jako pierwszy wytrąci się osad AgCl, ponieważ wartość stężenia jonów Cl- niezbędna do wytrącenia tego osadu jest mniejsza niż w przypadku PbCl2.

Osad AgCl będzie się strącał tak długo aż stężenie jonów Cl- w roztworze osiągnie wartość 4,0.10-2 mol/dm3. Od tego momentu zacznie się wspólnie wytrącać AgCl i PbCl2. Stężenie jonów Ag+ pozostających w roztworze w momencie, gdy zaczyna wytracać się PbCl2 będzie wynosić:



W 400 cm3 roztworu pozostanie więc :

= 2,7.10-9 mol/dm3 . 0,400 dm3 . 107,87 g/mol = 1,2.10-7 g = 1,2.10-4 mg.

**Zadania do samodzielnego rozwiązania**

1. Jaka jest rozpuszczalność molowa Ag2S w wodzie = 7,0.10-50.

2. Jaka jest rozpuszczalność molowa Hg2Cl2 w wodzie  = 1,3.10-18. Żeby poprawnie policzyć zadanie proszę najpierw sprawdzić właściwości Hg(I) 😊

3. Ile gramów PbBr2 rozpuszcza się w 200 cm3 wody.  = 4,6.10-6.

4. Ile moli jonów SO42- znajduje się w 3 dm3 nasyconego roztworu BaSO4. .

5. W 250 cm3 wody rozpuszcza się 1,237 g Ag2SO4. Obliczyć iloczyn rozpuszczalności tej soli.

6. Do 250 cm3 nasyconego roztworu siarczanu (VI) strontu dodano 0,20g siarczanu (VI) sodu. Jak zmieniła się rozpuszczalność siarczanu (VI) strontu (zaniedbać zmianę objętości roztworu). .

7. W 200 cm3 roztworu azotanu (V) glinu znajduje się 5,63 g tej soli. Jakie powinno być pH roztworu, aby zaczął wytrącać się w nim osad Al(OH)3. .