

Iloczyn rozpuszczalności – wstęp teoretyczny

Obowiązujące zagadnienia:

- obliczenia iloczynu rozpuszczalności elektrolitu na podstawie znanej rozpuszczalności molowej
- obliczenia rozpuszczalności molowej elektrolitu na podstawie znanego iloczynu rozpuszczalności
- porównywanie rozpuszczalności różnych trudno rozpuszczalnych elektrolitów
- ustalanie możliwości strącania osadu po zmieszaniu roztworów o znanych stężeniach molowych
- obliczanie rozpuszczalności trudno rozpuszczalnych elektrolitów w roztworach innych elektrolitów mających jon wspólny z danym elektrolitem

Definicja iloczynu rozpuszczalności i rozpuszczalności molowej

Z pojęciem iloczynu rozpuszczalności spotykamy się w przypadku elektrolitów, które są ogólnie uznawane za trudno rozpuszczalne w wodzie.

TABELA ROZPUSZCZALNOŚCI

Jon	Ag ⁺	Pb ²⁺	Ba ²⁺	Sr ²⁺	Ca ²⁺	Cu ²⁺	Al ³⁺	Zn ²⁺	Cd ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	Cr ³⁺	Mn ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	H ⁺
OH ⁻	↓	↓			↓*	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓			↑	
Cl ⁻	↓	↓*																	↓*	↓*
ClO ₄ ⁻																				
Br ⁻	↓+	↓*																		
BrO ₃ ⁻	↓*	↓*	↓*																	
I ⁻	↓+	↓*				↓ X					X									
IO ₃ ⁻	↓	↓*	↓	↓	↓*	↓		↓*		↓		↓*	↓*	↓						
S ²⁻	↓+	↓			↓*	↓+	↓ H	↓	↓	↓	↓ H	↓+	↓+	H	↓					↑
SO ₃ ²⁻	↓*	↓	↓	↓	↓*	X	↓ H	↓*	↓*	↓*	X	↓	↓		↓					↑
SO ₄ ²⁻	↓*	↓+	↓+	↓	↓*															
S ₂ O ₃ ²⁻	X	↓	↓*			↓ K					K									↓↑
NO ₂ ⁻	↓*									X	↓ H									
NO ₃ ⁻																				
PO ₄ ³⁻	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓*	↓*	↓				
CO ₃ ²⁻	↓ H	↓	↓	↓	↓	↓ H	↓ H	↓	↓	↓	↓ H	↓	↓		↓	↓ H				↑
SCN ⁻	↓+	↓*				↓					K									
CrO ₄ ²⁻	↓	↓	↓	↓*	↓	↓	↓	↓*	↓	X	↓	↓	↓	↓	↓					
Cr ₂ O ₇ ²⁻	↓	↓	↓	↓*	↓	↓	↓	↓*	↓	X	↓	↓	↓	↓	↓					
MnO ₄ ⁻										X					X					
[Fe(CN) ₆] ⁴⁻	↓+	↓	↓*			↓+	↓*	↓+	↓	↓+	↓+	↓+	↓+	↓+	↓					
[Fe(CN) ₆] ³⁻	↓+	↓*				↓+		↓	↓	↓+		↓+	↓+		↓+					
SiO ₃ ²⁻	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓+	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓+	↓				↓
CH ₃ COO ⁻	↓*																			↑
C ₂ O ₄ ²⁻	↓	↓	↓	↓	↓	↓*	↓	↓	↓	↓		↓	↓		↓*	↓*				
C ₄ H ₄ O ₆ ²⁻	↓*	↓	↓	↓	↓		↓*	↓*	↓*	↓*		↓	↓*		↓*	↓*			↓*	↓*

Legenda:

□ - osad nie strąca się

↓* - osad może się strącić, jeżeli stężenia roztworów są duże

↓ - strąca się osad praktycznie nie rozpuszczalny w wodzie, ale rozpuszczalny w rozcieńczonych kwasach

↓+ - osad praktycznie nierozpuszczalny ani w wodzie, ani w rozcieńczonych kwasach mineralnych /np. H₂SO₄, HCl, HNO₃ /

X - reakcja złożona /redox/

K - reakcja złożona /kompleksowania/

H - osad zhydrolizowany /wodorotlenek lub sól zasadowa/

↑ - wydziela się gaz

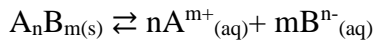
Tabela została opracowana na podstawie „Tablic chemicznych” Witolda Mizerskiego Wyd. Adamantan

Sformułowanie, że elektrolit jest trudno rozpuszczalny w wodzie nie oznacza, że w ogóle się w niej nie rozpuszcza. Rozpuszcza się, ale w znacznie mniejszych ilościach w porównaniu do elektrolitów ogólnie uznawanych za rozpuszczalne w wodzie.

W układzie, w którym osad trudno rozpuszczalnej substancji pozostaje w kontakcie z roztworem nad nią ustala się stan równowagi pomiędzy substancją w roztworze i jej osadem.

Przy czym w roztworze obecne są tylko jony pochodzące z dysocjacji rozpuszczonej części elektrolitu, nie ma cząsteczek tego elektrolitu w formie niezdysoncjowanej.

Równowagę pomiędzy osadem trudno rozpuszczalnego elektrolitu A_nB_m a jego jonami w roztworze można opisać następująco:



Stan równowagi międzyfazowej opisuje – jak każdą równowagę chemiczną – stała równowagi K :

$$K = \frac{[A^{m+}_{(aq)}]^n \cdot [B^{n-}_{(aq)}]^m}{[A_nB_{m(s)}]}$$

Wartość liczbowa stałej równowagi jest niezmienna w stałej temperaturze. Wielkość $[A_nB_{m(s)}]$ ma stałą wartość i powyższy wzór można zapisać następująco:

$$K \cdot [A_nB_{m(s)}] = [A^{m+}_{(aq)}]^n \cdot [B^{n-}_{(aq)}]^m$$

Iloczyn dwóch wielkości stałych $K \cdot [A_nB_{m(s)}]$ ma również stałą wartość i nazywa się **iloczynem rozpuszczalności (Ir)**.

Iloczyn stężeń molowych jonów podniesionych do odpowiednich potęg wynikających z równania dysocjacji elektrolitu $[A^{m+}_{(aq)}]^n \cdot [B^{n-}_{(aq)}]^m$ nazywa się **iloczynem jonowym (Ij)**.

W warunkach równowagi pomiędzy osadem trudno rozpuszczalnego elektrolitu i roztworem nasyconym tego elektrolitu iloczyn stężeń molowych jonów w roztworze nasyconym jest równy iloczynowi rozpuszczalności:

$$Ir_{A_nB_m} = [A^{m+}_{(aq)}]^n \cdot [B^{n-}_{(aq)}]^m$$

Zatem iloczyn rozpuszczalności trudno rozpuszczalnego elektrolitu jest iloczynem stężeń molowych jonów w roztworze nasyconym tego elektrolitu podniesionych do potęg odpowiadających współczynnikom stechiometrycznym z równania dysocjacji elektrolitu. Wzór ten jest słuszny w przypadku elektrolitu bardzo trudno rozpuszczalnego, gdyż w roztworze nasyconym znajduje się tak mała ilość jonów, że ich aktywność można uznać za równą stężeniu.

W bardziej ogólnym ujęciu należy rozpatrywać termodynamiczny iloczyn rozpuszczalności, wyrażany za pomocą aktywności jonów, a nie ich stężeń:

$${}_a Ir_{A_nB_m} = (a_{A^{m+}})^n \cdot (a_{B^{n-}})^m = [A^{m+}_{(aq)}]^n \cdot f_{A^{m+}}^n \cdot [B^{n-}_{(aq)}]^m \cdot f_{B^{n-}}^m$$

Stężenie molowe nasyconego roztworu trudno rozpuszczalnego elektrolitu jest nazywane **rozpuszczalnością molową**. Rozpuszczalność molową trudno rozpuszczalnych elektrolitów

można wyznaczyć doświadczalnie, ale można ją również obliczyć znając wartość iloczynu rozpuszczalności badanej substancji, korzystając z następujących zależności:



$c_{A_nB_m}$ - stężenie molowe nasyconego roztworu trudno rozpuszczalnego elektrolitu (rozpuszczalność molowa)

$$[A^{m+}] = n \cdot c_{A_nB_m}$$

$$[B^{n-}(aq)] = m \cdot c_{A_nB_m}$$

$$I_{rA_nB_m} = [A^{m+}(aq)]^n \cdot [B^{n-}(aq)]^m = (n \cdot c_{A_nB_m})^n \cdot (m \cdot c_{A_nB_m})^m = n^n \cdot m^m \cdot c_{A_nB_m}^{n+m}$$

$$c_{A_nB_m} = \sqrt[n+m]{\frac{I_{rA_nB_m}}{n^n \cdot m^m}}$$

Zagadnienie 1: Obliczenia iloczynu rozpuszczalności elektrolitu na podstawie znanej rozpuszczalności molowej

Zagadnienie to obejmuje:

- ułożenie równania opisującego dysocjację elektrolitu
- zapisanie wyrażenia na iloczyn rozpuszczalności
- wyrażenie stężeń jonów w funkcji rozpuszczalności molowej elektrolitu
- podstawienie stężeń molowych jonów do równania na iloczyn rozpuszczalności i obliczenie wartości iloczynu

Przykład 1. W 150 cm³ nasyconego roztworu Cd(OH)₂ znajduje się 0,3165 mg tego związku. Obliczyć iloczyn rozpuszczalności Cd(OH)₂.

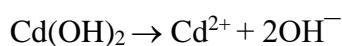
Dane:

$$V_r = 150 \text{ cm}^3$$

$$m_s = 0,3165 \text{ mg} = 31,65 \cdot 10^{-5} \text{ g}$$

Szukane:

$$I_{rCd(OH)_2} = ?$$



$$I_{rCd(OH)_2} = [Cd^{2+}] \cdot [OH^-]^2$$

$c_{Cd(OH)_2}$ – stężenie nasyconego roztworu Cd(OH)₂

$$[Cd^{2+}] = c_{Cd(OH)_2}, [OH^-] = 2 \cdot c_{Cd(OH)_2}$$

$$c_{Cd(OH)_2} = \frac{n_{Cd(OH)_2}}{V_r} = \frac{\frac{m_{Cd(OH)_2}}{M_{Cd(OH)_2}}}{V_r} = \frac{m_{Cd(OH)_2}}{M_{Cd(OH)_2} \cdot V_r}$$

$$M_{Cd(OH)_2} = 146,42 \text{ g/mol}$$

$$c_{\text{Cd(OH)}_2} = \frac{31,65 \cdot 10^{-5} \text{ g}}{146,42 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 0,15 \text{ dm}^3} = 1,44 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

$$[\text{Cd}^{2+}] = 1,44 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$$

$$[\text{OH}^-] = 2,88 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$$

$$I_{\text{Cd(OH)}_2} = (1,44 \cdot 10^{-5}) \cdot (2,88 \cdot 10^{-5})^2 = 1,19 \cdot 10^{-14}$$

$$I_{\text{Cd(OH)}_2} = 1,19 \cdot 10^{-14}$$

Zagadnienie 2: Obliczenia rozpuszczalności molowej elektrolitu na podstawie znanego iloczynu rozpuszczalności

Zagadnienie to obejmuje:

- ułożenie równania opisującego dysocjację elektrolitu
- zapisanie wyrażenia na iloczyn rozpuszczalności
- wyrażenie stężeń jonów w funkcji rozpuszczalności molowej elektrolitu
- podstawienie stężeń molowych jonów do równania na iloczyn rozpuszczalności
- rozwiązanie równania względem rozpuszczalności molowej elektrolitu

Przykład 2. Obliczyć rozpuszczalność fluorku baru w temperaturze 25°C, jeżeli iloczyn rozpuszczalności tego związku wynosi $1,84 \cdot 10^{-7}$.

Dane:

$$I_{\text{BaF}_2} = 1,84 \cdot 10^{-7}$$

Szukane:

$$c_{\text{BaF}_2} = ?$$



$$I_{\text{BaF}_2} = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{F}^-]^2$$

$c_{\text{BaF}_2} = x$ – stężenie nasyconego roztworu BaF_2

$$[\text{Ba}^{2+}] = x, [\text{F}^-] = 2x$$

$$I_{\text{BaF}_2} = x \cdot (2x)^2$$

$$I_{\text{BaF}_2} = 4x^3$$

$$x = \sqrt[3]{\frac{I_{\text{BaF}_2}}{4}}$$

$$x = \sqrt[3]{\frac{1,84 \cdot 10^{-7}}{4}} = 3,58 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

$$c_{\text{BaF}_2} = 3,58 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

Przykład 3. Ile mg fosforu znajduje się w $2,4 \text{ dm}^3$ nasyconego roztworu fosforanu(V) amonu i magnezu? $I_{\text{MgNH}_4\text{PO}_4} = 2,5 \cdot 10^{-13}$.

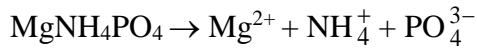
Dane:

$$I_{\text{MgNH}_4\text{PO}_4} = 2,5 \cdot 10^{-13}$$

$$V_r = 2,4 \text{ dm}^3$$

Szukane:

$$m_p = ?$$



$$I_{\text{MgNH}_4\text{PO}_4} = [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{NH}_4^+] \cdot [\text{PO}_4^{3-}]$$

$c_{\text{MgNH}_4\text{PO}_4} = x$ – stężenie nasyconego roztworu MgNH_4PO_4

$$[\text{Mg}^{2+}] = [\text{NH}_4^+] = [\text{PO}_4^{3-}] = x$$

$$I_{\text{MgNH}_4\text{PO}_4} = x^3 \Rightarrow x = \sqrt[3]{I_{\text{MgNH}_4\text{PO}_4}}$$

$$x = \sqrt[3]{2,5 \cdot 10^{-13}} = 6,30 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

$$c_{\text{MgNH}_4\text{PO}_4} = 6,30 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

$$c_{\text{MgNH}_4\text{PO}_4} = \frac{n_{\text{MgNH}_4\text{PO}_4}}{V_r} \Rightarrow n_{\text{MgNH}_4\text{PO}_4} = c_{\text{MgNH}_4\text{PO}_4} \cdot V_r$$

$$n_{\text{MgNH}_4\text{PO}_4} = 6,30 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \cdot 2,4 \text{ dm}^3 = 1,512 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

1 mol MgNH_4PO_4 – 1 mol P

1 mol MgNH_4PO_4 – 30,97 g P

$1,512 \cdot 10^{-4}$ mol MgNH_4PO_4 – y g P

$y = 4,68 \cdot 10^{-3} \text{ g} = 4,68 \text{ mg}$

$m_P = 4,68 \text{ mg}$

Zagadnienie 3: Porównywanie rozpuszczalności różnych trudno rozpuszczalnych elektrolitów

Zagadnienie to obejmuje:

- po pierwsze utalenie, czy porównywane elektrolity są o tej samej czy różnej stechiometrii:
 - jeżeli są elektrolitami o tej samej stechiometrii, to rozpuszczalność możemy porównać na podstawie wartości iloczynów rozpuszczalności – większą rozpuszczalność ma elektrolit o wyższej wartości iloczynu rozpuszczalności

- jeżeli są elektrolitami o różnej stechiometrii, nie możemy od razu wskazać, który ma wyższą rozpuszczalność na podstawie wartości ich iloczynów rozpuszczalności. Należy wtedy:
- ułożyć równania opisujące dysocjację elektrolitów
 - zapisać wyrażenia na iloczyny rozpuszczalności
 - dla każdego elektrolitu wyrazić stężenia jonów w funkcji rozpuszczalności molowej elektrolitu
 - podstawić stężenia molowe jonów do równań na iloczyny rozpuszczalności
 - rozwiązać równania względem rozpuszczalności molowej elektrolitów
 - porównać otrzymane wartości rozpuszczalności molowej elektrolitów i wskazać, który z elektrolitów ma wyższą/niższą rozpuszczalność

Przykład 4. Który elektrolit ma większą rozpuszczalność w wodzie: CdCO_3 ($I_r = 5,2 \cdot 10^{-12}$) czy CaSO_4 ($I_r = 2,4 \cdot 10^{-5}$)?

Dane:

$$I_{\text{CdCO}_3} = 5,2 \cdot 10^{-12}$$

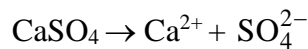
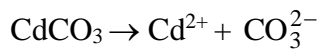
$$I_{\text{CaSO}_4} = 2,4 \cdot 10^{-5}$$

Szukane:

$$c_{\text{CdCO}_3} = ?$$

$$c_{\text{CaSO}_4} = ?$$

$$c_{\text{CdCO}_3} \dots\dots ? c_{\text{CaSO}_4}$$



Elektrolity są o takiej samej stechiometrii (typu 1:1), więc rozpuszczalność możemy porównać na podstawie porównania wartości iloczynów rozpuszczalności.

$$I_{\text{CdCO}_3} < I_{\text{CaSO}_4} \Rightarrow c_{\text{CdCO}_3} < c_{\text{CaSO}_4}$$

Elektrolitem, który ma większą rozpuszczalność jest CaSO_4 .

Przykład 5. Która sól jest lepiej rozpuszczalna w wodzie: CaF_2 czy CaCO_3 ?

$$I_{\text{CaF}_2} = 4,9 \cdot 10^{-11}, I_{\text{CaCO}_3} = 4,7 \cdot 10^{-9}.$$

Dane:

$$I_{\text{CaF}_2} = 4,9 \cdot 10^{-11}$$

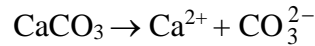
$$I_{\text{CaCO}_3} = 4,7 \cdot 10^{-9}$$

Szukane:

$$c_{\text{CaF}_2} = ?$$

$$c_{\text{CaCO}_3} = ?$$

$$c_{\text{CaF}_2} \dots\dots ? c_{\text{CaCO}_3}$$



Elektrolity **nie są** o takiej samej stechiometrii, więc nie możemy porównać ich rozpuszczalności na podstawie wartości iloczynów rozpuszczalności.

$$I_{\text{CaF}_2} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{F}^-]^2$$

$c_{\text{CaF}_2} = x$ – stężenie nasyconego roztworu CaF_2

$$[\text{Ca}^{2+}] = x$$

$$[\text{F}^-] = 2x$$

$$I_{\text{CaF}_2} = x \cdot [2x]^2 = 4x^3$$

$$\text{zatem: } x = \sqrt[3]{\frac{I_{\text{CaF}_2}}{4}}$$

$$x = \sqrt[3]{\frac{4,9 \cdot 10^{-11}}{4}} = 2,31 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} = c_{\text{CaF}_2}$$

$$c_{\text{CaF}_2} > c_{\text{CaCO}_3}$$

W wodzie lepiej rozpuszczalny jest fluorek wapnia.

$$I_{\text{CaCO}_3} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]$$

$c_{\text{CaCO}_3} = y$ – stężenie nasyconego roztworu CaCO_3

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] = y$$

$$I_{\text{CaCO}_3} = y \cdot y = y^2$$

$$\text{zatem: } y = \sqrt{I_{\text{CaCO}_3}}$$

$$y = \sqrt{4,7 \cdot 10^{-9}} = 6,86 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} = c_{\text{CaCO}_3}$$

Zagadnienie 4: Ustalanie możliwości strącania osadu po zmieszaniu roztworów o znanych stężeniach molowych

Przy tym zagadnieniu należy zwrócić uwagę na tzw. warunek wytrącania osadu elektrolitu. Strącanie słabo rozpuszczalnego elektrolitu przebiega wtedy, gdy iloczyn aktualnych stężeń jonów w roztworze jest większy od iloczynu rozpuszczalności elektrolitu.

Podsumowując:

- jeżeli $I_j = I_r$ – równowaga pomiędzy osadem elektrolitu a roztworem nad nim
- jeżeli $I_j > I_r$ – wytrąca się osad trudno rozpuszczalnego elektrolitu

- jeżeli $I_j < I_r$ – osad trudno rozpuszczalnego elektrolitu nie wytrąca się lub osad, jeśli istnieje, będzie się rozpuszczał

Przy tym zagadnieniu należy:

- ułożyć równanie opisujące dysocjację elektrolitu, o którym traktuje pytanie
- zapisać wyrażenie na iloczyn jonowy dla tego elektrolitu
- obliczyć stężenia jonów (które występują w wyrażeniu na iloczyn jonowy) w roztworze
- porównać otrzymaną wartość iloczynu jonowego z wartością iloczynu rozpuszczalności elektrolitu
 - jeżeli $I_j > I_r$ – wytrąca się osad trudno rozpuszczalnego elektrolitu
 - jeżeli $I_j < I_r$ – osad trudno rozpuszczalnego elektrolitu nie wytrąca

Przykład 6. Czy wytrąci się osad SrSO_4 , jeżeli do 100 cm^3 roztworu SrCl_2 o stężeniu $0,005 \text{ M}$ dodano 1 cm^3 5%-owego roztworu H_2SO_4 o gęstości $1,012 \text{ g/cm}^3$? $I_{\text{SrSO}_4} = 7,6 \cdot 10^{-7}$

Dane:

$$V_{\text{SrCl}_2} = 100 \text{ cm}^3$$

$$c_{\text{SrCl}_2} = 0,005 \text{ M}$$

$$V_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1 \text{ cm}^3$$

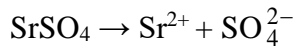
$$c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 5\%$$

$$d_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1,012 \text{ g/cm}^3 = 1012 \text{ g/dm}^3$$

$$I_{\text{SrSO}_4} = 7,6 \cdot 10^{-7}$$

Szukane:

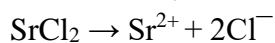
$$[\text{Sr}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = ?$$



$$I_{\text{SrSO}_4} = [\text{Sr}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]$$

- Obliczenie $[\text{Sr}^{2+}]$ w roztworze

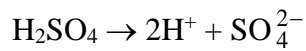
$$[\text{Sr}^{2+}] = \frac{n_{\text{Sr}^{2+}}}{V_c}$$



$$[\text{Sr}^{2+}] = \frac{c_{\text{SrCl}_2} \cdot V_{\text{SrCl}_2}}{V_{\text{SrCl}_2} + V_{\text{H}_2\text{SO}_4}} = \frac{0,005 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \cdot 0,1 \text{ dm}^3}{0,1 \text{ dm}^3 + 0,001 \text{ dm}^3} = 4,95 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

- Obliczenie $[\text{SO}_4^{2-}]$ w roztworze

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{n_{\text{SO}_4^{2-}}}{V_c}$$



$$c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{c_{\text{pH}_2\text{SO}_4} \cdot d_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{M_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot 100} = \frac{5\% \cdot 1032 \frac{\text{g}}{\text{dm}^3}}{98,079 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 100} = 0,53\text{M}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{c_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot V_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{V_{\text{SrCl}_2} + V_{\text{H}_2\text{SO}_4}} = \frac{0,52 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \cdot 0,001\text{dm}^3}{0,1\text{dm}^3 + 0,001\text{dm}^3} = 5,15 \cdot 10^{-3}\text{M}$$

Sprawdzamy wartość iloczynu jonowego

$$I_{\text{SrSO}_4} = [\text{Sr}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 4,95 \cdot 10^{-3} \cdot 5,15 \cdot 10^{-3} = 2,55 \cdot 10^{-5}$$

Zatem $I_{\text{SrSO}_4} > I_{\text{PbSO}_4}$ - osad siarczanu(VI) strontu wytrąci się

Przykład 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? $I_{\text{Al(OH)}_3} = 2,0 \cdot 10^{-33}$.

Dane:

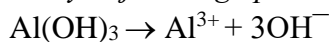
$$V_{\text{Al(NO}_3)_3} = 200 \text{ cm}^3 = 0,2 \text{ dm}^3$$

$$m_{\text{Al(NO}_3)_3} = 5,63 \text{ g}$$

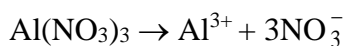
Szukane:

$$\text{pH} = ?$$

Wytrącanie osadu wodorotlenku rozpocznie się, gdy spełniony zostanie warunek, że wartość iloczynu jonowego przekroczy wartość iloczynu rozpuszczalności wodorotlenku.



$$\text{Warunek wytrącenie osadu: } [\text{Al}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-]^3 > I_{\text{Al(OH)}_3} \Rightarrow [\text{OH}^-] > \sqrt[3]{\frac{I_{\text{Al(OH)}_3}}{[\text{Al}^{3+}]}}$$



$$[\text{Al}^{3+}] = c_{\text{Al(NO}_3)_3}$$

$$c_{\text{Al(NO}_3)_3} = \frac{n_{\text{Al(NO}_3)_3}}{V_{\text{Al(NO}_3)_3}} = \frac{\frac{m_{\text{Al(NO}_3)_3}}{M_{\text{Al(NO}_3)_3}}}{V_{\text{Al(NO}_3)_3}} = \frac{m_{\text{Al(NO}_3)_3}}{M_{\text{Al(NO}_3)_3} \cdot V_{\text{Al(NO}_3)_3}}$$

$$M_{\text{Al(NO}_3)_3} = 213,01 \text{ g/mol}$$

$$c_{\text{Al(NO}_3)_3} = \frac{5,63\text{g}}{213,01 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 0,2\text{dm}^3} = 0,13 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

$$[\text{Al}^{3+}] = 0,13 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

$$[\text{OH}^-] > \sqrt[3]{\frac{K_{\text{Al}(\text{OH})_3}}{[\text{Al}^{3+}]}}$$

$$[\text{OH}^-] > \sqrt[3]{\frac{2,0 \cdot 10^{-33}}{0,13}}$$

$$[\text{OH}^-] > 2,49 \cdot 10^{-11} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = -\log(2,49 \cdot 10^{-11}) = 10,60$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 3,4$$

Osad wodorotlenku zacznie się wytrącać przy $\text{pH} > 3,4$.

Zagadnienie 5: Obliczanie rozpuszczalności trudno rozpuszczalnych elektrolitów w roztworach innych elektrolitów mających jon wspólny z danym elektrolitem

Przy tym zagadnieniu należy:

- ułożyć równanie opisujące dysocjację trudno rozpuszczalnego elektrolitu
- obliczyć rozpuszczalność elektrolitu bez dodatku mocnego elektrolitu
- obliczyć rozpuszczalność elektrolitu po dodaniu mocnego elektrolitu:
 - obliczyć stężenie sumaryczne wspólnego jonu
 - zapisać wyrażenie na iloczyn rozpuszczalności dla słabego elektrolitu uwzględniający sumaryczne stężenie wspólnego jonu elektrolitu
 - rozwiązać równanie względem rozpuszczalności molowej elektrolitu
- porównać rozpuszczalność elektrolitu przed i po dodaniu mocnego elektrolitu

Uwaga: Jeżeli w treści zadania nie ma żadnej dodatkowej informacji, należy stosować klasyczny wzór na iloczyn rozpuszczalności (tylko ze stężeniem jonów). Natomiast, jeżeli w treści zadania jest takie polecenie, to przy obliczeniach rozpuszczalności molowej po dodaniu mocnego elektrolitu należy stosować termodynamiczny iloczyn rozpuszczalności.

Przykład 8. Do 250 cm³ nasyconego roztworu siarczanu(VI) strontu dodano 0,20 g siarczanu(VI) sodu. Jak zmieniła się rozpuszczalność siarczanu(VI) strontu (zaniedbać zmianę objętości roztworu)? Obliczenia przeprowadzić z i bez uwzględniania wpływu siły jonowej.

$$I_{\text{SrSO}_4} = 7,6 \cdot 10^{-7}$$

Dane:

$$V_r = 250 \text{ cm}^3 = 0,25 \text{ dm}^3$$

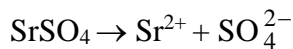
$$m_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 0,20 \text{ g}$$

$$I_{\text{SrSO}_4} = 7,6 \cdot 10^{-7}$$

Szukane:

$$\frac{c_{\text{SrSO}_4(2)}}{c_{\text{SrSO}_4(1)}} = ?$$

1) Obliczamy rozpuszczalności siarczanu(VI) strontu przed dodaniem siarczanu(VI) sodu



$$I_{\text{SrSO}_4} = [\text{Sr}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]$$

$c_{\text{SrSO}_4(1)} = x_1$ – rozpuszczalność SrSO₄ w wodzie przed dodaniem Na₂SO₄

$$I_{\text{SrSO}_4} = x^2 \Rightarrow x = \sqrt{I_{\text{SrSO}_4}} = \sqrt{7,6 \cdot 10^{-7}} = 8,72 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

$$c_{\text{SrSO}_4(1)} = 8,72 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

2) Obliczamy rozpuszczalność siarczanu(VI) strontu po dodaniu siarczanu(VI) sodu

1 przypadek – uwzględniamy wpływ siły jonowej

$c_{\text{SrSO}_4(2)} = x_2$ – rozpuszczalność SrSO₄ w wodzie po dodaniu Na₂SO₄

$$a_{\text{SrSO}_4} = a_{\text{Sr}^{2+}} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}} = f_{\text{Sr}^{2+}} \cdot [\text{Sr}^{2+}] \cdot f_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot [\text{SO}_4^{2-}]$$

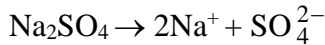
Elektrolity: SrSO₄ i Na₂SO₄ mają wspólny jon, dlatego stężenie anionów siarczanowych(VI) w wyrażeniu na iloczyn rozpuszczalności będzie stężeniem sumarycznym:

$$[\text{SO}_4^{2-}] = [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{SrSO}_4} + [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$$

$$M_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 119,06 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$c_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = \frac{n_{\text{Na}_2\text{SO}_4}}{V_r} = \frac{m_{\text{Na}_2\text{SO}_4}}{M_{\text{Na}_2\text{SO}_4} \cdot V_r} = \frac{m_{\text{Na}_2\text{SO}_4}}{M_{\text{Na}_2\text{SO}_4} \cdot V_r}$$

$$c_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = \frac{0,20\text{g}}{119,06 \cdot 0,25\text{dm}^3} = 6,72 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$



$$[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = c_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 6,72 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

$$[\text{Na}^+] = 2 \cdot c_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 1,34 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

$$I = 0,5 \cdot (c_{\text{Na}^+} \cdot z_{\text{Na}^+}^2 + c_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot z_{\text{SO}_4^{2-}}^2)$$

$$I = 0,5 \cdot (1 \cdot 1,34 \cdot 10^{-2} + 4 \cdot 6,72 \cdot 10^{-3}) = 0,02$$

$$\log f_{\text{Sr}^{2+}} = \frac{-0,5 \cdot 2^2 \cdot \sqrt{0,02}}{1 + \sqrt{0,02}} = -0,25$$

$$f_{\text{Sr}^{2+}} = 10^{-0,25} = 0,56$$

$$f_{\text{SO}_4^{2-}} = f_{\text{Sr}^{2+}} = 0,56$$

$$a_{\text{SrSO}_4} = f_{\text{Sr}^{2+}} \cdot [\text{Sr}^{2+}] \cdot f_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = f_{\text{Sr}^{2+}} \cdot f_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot x_2 \cdot (x_2 + 6,72 \cdot 10^{-3}) = 0,56^2 \cdot x_2 \cdot (x_2 + 6,72 \cdot 10^{-3}) = 0,314 \cdot x_2^2 + 2,11 \cdot 10^{-3} x_2$$

$$7,6 \cdot 10^{-7} = 0,314 \cdot x_2^2 + 2,11 \cdot 10^{-3} x_2$$

$$0,314 \cdot x_2^2 + 2,11 \cdot 10^{-3} x_2 - 7,6 \cdot 10^{-7} = 0$$

$$\Delta = (2,11 \cdot 10^{-3})^2 + 4 \cdot 0,314 \cdot 7,6 \cdot 10^{-7} = 5,41 \cdot 10^{-6}$$

$$\sqrt{\Delta} = \sqrt{5,41 \cdot 10^{-6}} = 2,33 \cdot 10^{-3}$$

$$x_2 > 0$$

$$x_2 = \frac{-2,11 \cdot 10^{-3} + 2,33 \cdot 10^{-3}}{2 \cdot 0,314} = 3,5 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

$$c_{\text{SrSO}_4(2)} = 3,5 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

$$\frac{c_{\text{SrSO}_4(2)}}{c_{\text{SrSO}_4(1)}} = \frac{3,5 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}}{8,72 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}} \approx \frac{1}{2,5}$$

Rozpuszczalność w wodzie siarczanu(VI) strontu po dodaniu siarczanu(VI) sodu zmalała około 2,5 razy.

2 przypadek – nie uwzględniamy wpływu siły jonowej

$c_{\text{SrSO}_4(2)} = x_2$ – rozpuszczalność SrSO_4 w wodzie po dodaniu Na_2SO_4

$$[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = c_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 6,72 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{SrSO}_4} + [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$$

$$K_{\text{SrSO}_4} = [\text{Sr}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = x_2 \cdot (x_2 + 6,72 \cdot 10^{-3}) = x_2^2 + 6,72 \cdot 10^{-3} \cdot x_2$$

$$7,6 \cdot 10^{-7} = x_2^2 + 6,72 \cdot 10^{-3} \cdot x_2$$

$$x_2^2 + 6,72 \cdot 10^{-3} \cdot x_2 - 7,6 \cdot 10^{-7} = 0$$

$$\Delta = (6,72 \cdot 10^{-3})^2 + 4 \cdot 7,6 \cdot 10^{-7} = 4,82 \cdot 10^{-5}$$

$$\sqrt{\Delta} = 6,94 \cdot 10^{-3}$$

$$x_2 > 0$$

$$x_2 = \frac{-6,72 \cdot 10^{-3} + 6,94 \cdot 10^{-3}}{2} = 1,11 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

$$c_{\text{SrSO}_4(2)} = 1,11 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

$$\frac{c_{\text{SrSO}_4(2)}}{c_{\text{SrSO}_4(1)}} = \frac{1,11 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}}{8,72 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}} \approx \frac{1}{8}$$

Rozpuszczalność w wodzie siarczanu(VI) strontu po dodaniu siarczanu(VI) sodu zmalała około 8 razy.

*Podczas rozwiązania tego typu zadania łatwo sprawdzić, czy nie popełniło się błędu obliczeniowego: w obecności mocnego elektrolitu rozpuszczalność trudno rozpuszczalnego elektrolitu **zawsze jest mniejsza niż w czystej wodzie**. Jeżeli tak nie wychodzi, tzn. że w którymś miejscu jest błąd obliczeniowy.*