

Podstawy Obliczeń Chemicznych

Autor rozdziału: Jarosław Chojnacki

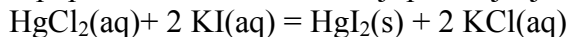
Rozdział 8. Związki kompleksowe. Rozpuszczalność osadów

- 8.1. Roztwory zawierające związki kompleksowe. Stała trwałości kompleksu.
- 8.2. Równowagi w układach zawierających związki trudnorozpuszczalne. Iloczyn rozpuszczalności. Wpływ składu roztworu na rozpuszczalność osadów.
 - 8.2.1. Zależność między rozpuszczalnością a iloczynem rozpuszczalności.
 - 8.2.2. Kryterium nasycenia roztworu elektrolitu.
 - 8.2.3. Wpływ składu roztworu na rozpuszczalność elektrolitów.
 - 8.2.4. Efekt wspólnego jonu.
 - 8.2.5. Efekt solny (obcego jonu).
 - 8.2.6. Wytrącanie z mieszaniny, strącanie frakcyjne.
 - 8.2.7. Wpływ pH na rozpuszczalność osadów elektrolitów.
 - 8.2.8. Wpływ kompleksowania na rozpuszczalność osadów elektrolitów.
 - 8.2.9. Rozwiązywanie zagadnień prowadzących do równań wyższego rzędu.

8.1. Roztwory zawierające związki kompleksowe. Stała trwałości kompleksu.

W praktyce chemicznej oprócz kwasów, zasad i soli prostych często mamy do czynienia ze związkami złożonymi, tzw. związkami kompleksowymi. Związki te są bardzo rozpowszechnione i wiedza na ich temat jest konieczna dla wyjaśnienia wielu zjawisk spotykanych w chemii. Rozważmy prosty przykład.

Laborant do wodnego roztworu chlorku rtęci HgCl_2 dodaje porcjami roztwór jodku potasu KI. Początkowo wytrąca się czerwony osad HgI_2 . Nie ma w tym nic dziwnego, możemy to wyjaśnić poprzez zachodzenie reakcji podwójnej wymiany:



(określenia w nawiasach oznaczają: aq - roztwór wodny, s - stan skupienia stały). W momencie, gdy ilość moli dodanego jodku potasu będzie dwa razy większa niż ilość moli HgCl_2 , ilość czerwonego osadu osiąga maksimum. Można przypuszczać, że dalsze dodawanie KI nic nie zmieni, gdyż cały HgCl_2 już przereagował. Tymczasem zauważamy, że dalsze porcje roztworu KI powodują rozpuszczenie czerwonego osadu HgI_2 i, po dodaniu odpowiednio dużej porcji KI, cały osad znika i otrzymujemy przezroczysty roztwór.

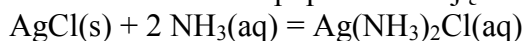
Wyjaśnienie tego zjawiska tkwi w utworzeniu związku kompleksowego. Powstały jodek rtęci(II) po dodaniu dalszych porcji roztworu jodku potasu roztwarza się w nim i tworzy się rozpuszczalny w wodzie tetrajodortęcian(II) potasu K_2HgI_4 :



Jak widać, jest to reakcja syntezy, w której z dwóch soli prostych tworzy się nowe indywiduum chemiczne - związek kompleksowy.

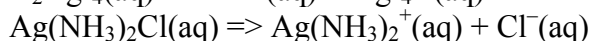
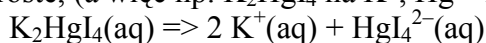
Definicja: związkiem kompleksowym nazywamy związek chemiczny, w którym z atomem centralnym (którym jest zwykle jon lub atom metalu) związane są ligandy w liczbie przekraczającej klasyczną wartościowość.

Kolejny przykład dotyczy reakcji soli ze związkiem kowalencyjnym: osad AgCl można przeprowadzić do roztworu poprzez reakcję kompleksowania, używając roztworu amoniaku:



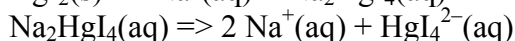
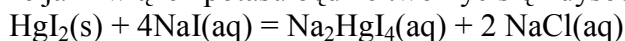
Teraz rolę atomu centralnego pełni jon srebra Ag^+ a rolę ligandów cząsteczki amoniaku NH_3 . Ponieważ powstały związek jest jonowy, aniony Cl^- traktujemy jako osobne indywidua, powiązane z kationami kompleksowymi $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ jedynie poprzez oddziaływania jonowe.

Do ważnych cech związków kompleksowych należy zaliczyć sposób dysocjacji w roztworach wodnych. W wyniku dysocjacji elektrolitycznej sole kompleksowe nie ulegają rozpadowi na jony proste, (a więc np. K_2HgI_4 na K^+ , Hg^{2+} i Γ^-) lecz głównie na jony kompleksowe, np.:



Jony HgI_4^{2-} są na tyle trwałe, że w roztworze K_2HgI_4 prostymi metodami nie stwierdzimy obecności prostych jonów Hg^{2+} i Γ^- .

Podobnie jak związek potasu będzie tworzyć się i dysocjować tetrajodortęcian sodu:



Rodzaj przeciwjonu (tu: K^+ czy Na^+) ma niewielki wpływ na przebieg reakcji kompleksowania. Jako proces kompleksowania, zamiast równania 8.1, można więc uważać reakcję przebiegającą między jonami prostymi z utworzeniem jonu kompleksowego:



i założyć, że jony potasu (czy sodu) nie biorą udziału w reakcji. Oczywiście ich obecność w roztworze jest nieunikniona i niezbędna dla zachowania elektrycznej obojętności roztworu jako całości. W przypadku reakcji z amoniakiem istota polega na reakcji jonu Ag^+ z cząsteczkami liganda NH_3 : $\text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3 = \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$. Ogólnie reakcję kompleksowania, opuszczając ładunki elektryczne, opiszemy więc równaniem:



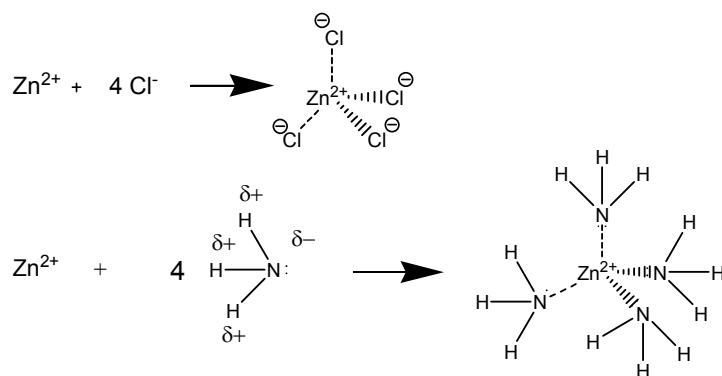
gdzie:

M - atom lub jon centralny

L - ligand - anion (Γ^- , CN^- itp.) lub cząsteczka obojętna elektrycznie, spolaryzowana, dysponująca wolnymi parami elektronowymi (NH_3 , H_2O , NO , CO , PPh_3 itp.)

n - liczba ligandów, liczba całkowita rzadko przekraczająca sześć.

Reakcja kompleksowania nie musi zachodzić pomiędzy dwoma solami, często polega na reakcji soli ze związkiem obojętnym elektrycznie (np. woda, amoniak itd). Podobnie nie zawsze też towarzyszy jej roztwarzanie osadu. Zachodzeniu reakcji kompleksowania czasami towarzyszy jedynie zmiana barwy (np. po dodaniu nadmiaru amoniaku do roztworu CuSO_4) albo wręcz żadna zmiana nie jest widoczna gołym okiem (np. po dodaniu nadmiaru amoniaku do roztworu ZnSO_4). Schematycznie reakcje powstawania jonów kompleksowych ZnCl_4^{2-} i $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ podano poniżej.



Trwałość jonów kompleksowych od strony fizycznej można tłumaczyć elektrostatycznym oddziaływaniem typu jon-jon tzn. przyciąganiem przez dodatni jon metalu (kation) ujemnie naładowanych ligandów (anionów), bądź oddziaływaniu typu jon - dipol w przypadku ligandów obojętnych elektrycznie. Ligandy obojętne elektrycznie zorientowane są ujemnym ładunkiem dipola w stronę (dodatniego) kationu, co umożliwia oddziaływanie pary elektronowej liganda z orbitalami metalu. Oczywiście, wiązania te mają częściowo charakter wiązania kowalencyjnego. Często obserwuje się dodatkowe obniżenie energii (opisywane teorią pola ligandów) wynikające ze zmian gęstości elektronowej w obrębie orbitali *d* metalu. Znane są też kompleksy zawierające zarówno obojętny atom metalu jak i obojętny elektrycznie ligand, np. $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Trwałość ich wynika z przeniesienia części elektronów z atomu metalu na ligandy, co umożliwia oddziaływania elektrostatyczne analogiczne jak w innych, omówionych powyżej, związkach kompleksowych.

Przy rozważaniu związków kompleksowych pojawia się cały szereg zagadnień. Jak nazywać powstające związki kompleksowe (nomenklatura)? Czy można przewidzieć, ile ligandów danego rodzaju będzie wiązało się z atomem danego metalu? Czy reakcja tworzenia kompleksu zachodzi do końca, czy też częściowo i otrzymujemy stan równowagi między produktami i substratami? W obecnym opracowaniu zajmiemy się bliżej tylko zagadnieniami związanymi z obliczaniem stężeń poszczególnych jonów i cząsteczek w stanie równowagi. W tym celu należy zdefiniować pojęcie stałej trwałości związku kompleksowego.

Stan równowagi tworzenia związku kompleksowego ilościowo oddaje stała trwałości, która zwyczajowo najczęściej oznaczana jest grecką literą β (beta). Tak więc dla procesu tworzenia związku o wzorze ogólnym ML_n (M- metal, L-ligand, *n*-liczba ligandów) danej równaniem (8.3) $\text{M} + n\text{L} = \text{ML}_n$ mamy następujący wzór na termodynamiczną stałą równowagi β^T

$$\beta^T = \frac{a_{\text{ML}_n}}{a_{\text{M}} a_{\text{L}}^n} = \frac{[\text{ML}_n] f_{\text{ML}_n}}{[\text{M}][\text{L}]^n f_{\text{M}} f_{\text{L}}^n} \quad 8.4$$

Wartość tego ilorazu jest stała dla danej temperatury i dla danej reakcji. Dla siły jonowej roztworu $I = \frac{1}{2} \sum (\text{C}_i z_i^2)$ równej zero i dla bardzo rozcieńczonych roztworów współczynniki aktywności f_i równają się jeden i wówczas można stałą termodynamiczną (8.4) zastąpić ilorazem stężeń. Dla nas ważniejszym pojęciem będzie **stężeniowa stała trwałości β** zdefiniowana wzorem (8.5), która przyjmuje stałą wartość w danej temperaturze pod warunkiem stałości siły jonowej roztworu

$$\beta = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} \quad (I=const) \quad 8.5$$

Aby przeliczyć termodynamiczne stałe trwałości β^T (a takie stałe są najczęściej umieszczane w tablicach) na stałe stężeniowe β (warunkowe, dla określonej siły jonowej) należy użyć współczynników aktywności f .

$$\beta^T = [ML_n]f_{ML_n} / ([M]f_M [L]^n f_L^n) = f_{ML_n} f_M^{-1} f_L^{-n} [ML_n] / ([M][L]^n)$$

Tak więc:

$$\beta = \beta^T f_{ML_n}^{-1} f_M f_L^n \quad 8.6$$

Należy dodać, że największa zmiana współczynników aktywności następuje przy przejściu od stężeń bliskich zeru do stężeń umiarkowanych, powiedzmy 0,05. Dalsza zmiana współczynników aktywności w zakresie $I=0,05$ do $I=0,3$ jest zwykle mniejsza.

Rozważając proces kompleksowania, dla tej samej równowagi chemicznej zamiast stałą trwałości można posługiwać się **stałą nietrwałości**, która jest odwrotnością stałej trwałości dla tego kompleksu. Ponieważ równanie reakcji dysocjacji ma postać $ML_n = M + n L$, więc wzór na stałą nietrwałości K przyjmuje postać

$$K = \frac{1}{\beta} = \frac{[M][L]^n}{[ML_n]} \quad 8.7$$

Dodajmy jeszcze, że proces dysocjacji kompleksów zwykle polega na wielostopniowym odszczepianiu kolejnych ligandów, podobnie jak omówiona w rozdziale 7 stopniowa dysocjacja kwasów wieloprotonowych. Przykładowo: kompleksowi $Cd(CN)_4^{2-}$ towarzyszy obecność pewnych ilości $Cd(CN)_3^-$, $Cd(CN)_2^0$ i $Cd(CN)^+$. Odwrotnie: obok kompleksu $Ag(CN)_2^-$ w roztworze zawierającym większe stężenia cyjanków występują w pewnych stężeniach również $Ag(CN)_3^{2-}$ i $Ag(CN)_4^{3-}$. W niniejszym opracowaniu będziemy zakładać, że podana w treści zadania (lub wymieniona w tablicach) równowaga kompleksowania jest najważniejsza i że powstawanie kompleksów o innej liczbie ligandów można pominąć w obliczeniach.

Bilans metalu w roztworze, w którym współistnieją jony metalu oraz kilka kompleksów ML_1 , ML_2 , ML_n itd. można opisać równaniem 8.8 (przyjmując $\beta_0=1$):

$$C_M = [M] + [ML] + [ML_2] + [ML_3] + \dots = [M] \sum_i \beta_i [L]^i \quad 8.8$$

Praktyczne wykorzystanie równania 8.8 prowadzi zwykle do skomplikowanych równań, będących wielomianami stopnia wyższego od trzech i wykracza poza zakres wymagany w podstawowym kursie ćwiczeń rachunkowych z chemii.

Tablice dołączone do skryptu zawierają stałe równowagi obliczone dla kilku wybranych wartości siły jonowej. Dla naszych celów będziemy używać następującego uproszczenia. **Stałych termodynamicznych ($I=0$) będziemy używać dla roztworów soli trudnorozpuszczalnych w wodzie.** Stałych warunkowych używać będziemy dla **I najbliższej do wartości siły jonowej**, wynikającej z warunków zadania. **W przypadkach, gdy końcowa siła jonowa jest trudna do przewidzenia na początku zadania, przyjmować będziemy stałe równowagi dla $I=0,1M$** , albo po prostu taką, która występuje w tablicach

jako jedyna. Jedynie w rzadkich przypadkach dokładniejszych obliczeń będziemy wykonywać interpolację stałych dokładnie do siły jonowej występującej w danym zadaniu. Zakładamy, że błędy spowodowane tym uproszczeniem będą mniejsze niż w wypadku całkowitego pominięcia wpływu siły jonowej. Wyniki, otrzymywane przy założeniu siły jonowej równej zero, są zwykle również umieszczone w odpowiedziach w celu sprawdzenia poprawności ogólnego schematu obliczeń.

Aby rozwiązać problem związany z wyznaczaniem stężeń równowagowych związków najczęściej posługujemy się podobnym schematem postępowania. Należy napisać równanie reakcji kompleksowania. Potem wypisujemy **równania bilansu materiałowego** z uwzględnieniem przebiegu reakcji. Następnie, po połączeniu równań bilansowego z wyrażeniem na **stałą trwałości związku kompleksowego** otrzymujemy odpowiednie równanie matematyczne, którego rozwiązanie daje nam poszukiwane stężenia równowagowe. Oczywiście do tego ogólnego schematu należy dodać czasami odpowiednie przeliczenia wynikające z wzajemnego rozcieńczania roztworów, czy też przeliczenia stężeń procentowych na molowe czy też zamianę jednostek itp.

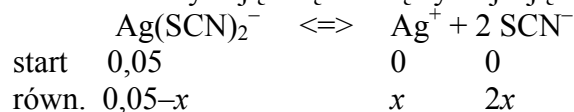
Przykład 8.1. Obliczanie stężeń składników kompleksu w roztworze

Obliczyć stężenia jonów Ag^+ oraz SCN^- obecne w 0,05M roztworze $\text{K}[\text{Ag}(\text{SCN})_2]$.

Rozwiązanie.

Związek ulega dysocjacji według równania $\text{K}[\text{Ag}(\text{SCN})_2] \rightarrow \text{K}^+ + \text{Ag}(\text{SCN})_2^-$. Zakładamy, że ten proces zachodzi całkowicie, czyli stężenie początkowe jonu kompleksowego wynosi 0,05M (tyle samo, co stężenie K^+).

Teraz możemy zająć się dalszą dysocjacją $\text{Ag}(\text{SCN})_2^-$ na składniki:



Oczywiście współczynniki przy x wynikają ze współczynników w równaniu chemicznym i są dodatnie dla produktów i ujemne dla substratów. Wstawiamy tak wyznaczone wartości stężeń do wzoru na stałą trwałości kompleksu β . Którą wartość wybrać? Z tabeli stałych trwałości musimy wybrać stałą odpowiednią do występującej siły jonowej. Siła jonowa będzie wynikała przede wszystkim z dysocjacji kompleksu jako całości. Ponieważ $\text{K}[\text{Ag}(\text{SCN})_2]$ jest elektrolitem typu 1-1, siła jonowa równa się stężeniu kompleksu $I=C=0,05$. Odczytujemy $\log \beta = 8,76$, czyli $\beta = 10^{8,76} = 5,754 \cdot 10^8$.

$$\beta = \frac{[\text{Ag}(\text{SCN})_2^-]}{[\text{Ag}^+][\text{SCN}^-]^2} = \frac{0,05 - x}{x(2x)^2} \approx \frac{0,05}{4x^3}$$

Po prostym przekształceniu mamy:

$$x = \sqrt[3]{\frac{0,05}{4\beta}} = 2,79 \cdot 10^{-4}$$

Otrzymana wartość x jest mała, co potwierdza słuszność założenia, że $0,05 - x \approx 0,05$. (Bez tego uproszczenia musielibyśmy rozwiązać równanie, będące wielomianem trzeciego stopnia względem x .) Zgodnie z schematem, podanym pod równaniem reakcji, mamy więc

$$[\text{Ag}^+] = x = 2,79 \cdot 10^{-4} \text{ M}; \quad [\text{SCN}^-] = 2x = 5,58 \cdot 10^{-4} \text{ M}.$$

Odpowiedź: Stężenie jonów srebra wynosi $2,79 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ a jonów SCN^- $5,58 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

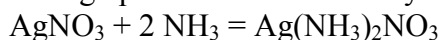
Czasami dla obliczenia stężeń poszczególnych składników należy dokonać bilansu składników z uwzględnieniem reakcji chemicznej.

Przykład 8.2. Obliczanie stężeń jonów w roztworach związków kompleksowych powstałych poprzez zmieszanie kilku reagentów.

Obliczyć stężenie molowe jonów Ag^+ w roztworze otrzymanym poprzez zmieszanie 20 cm^3 $0,1 \text{ M}$ roztworu AgNO_3 i 80 cm^3 $0,2 \text{ M}$ roztworu amoniaku.

Rozwiązanie.

Z chemicznego punktu widzenia mamy do czynienia z przebiegiem reakcji o równaniu

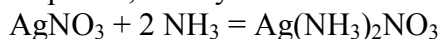


Najpierw obliczymy stężenia początkowe reagentów z uwzględnieniem wzajemnego rozcieńczenia:

$$C_{\text{AgNO}_3} = 0,1 \cdot 20 / 100 = 0,02 \text{ M}$$

$$C_{\text{NH}_3} = 0,2 \cdot 80 / 100 = 0,16 \text{ M}$$

Teraz obliczymy przybliżone stężenia, które wynikają z praktycznie całkowitego przebiegu reakcji na prawo, do uzyskania równowagi:



$$\text{start: } 0,02 \quad 0,16 \quad 0,0$$

$$\text{równ.: } 0,02-x \quad 0,16-2x \quad 0,0+x$$

widać, że maksymalny przebieg reakcji jest możliwy dla $x=0,02$

$$\text{po: } \sim 0 \quad 0,16-0,04 \quad 0,02$$

Zwróćmy uwagę na to, że stężenie amoniaku w stanie równowagi jest zmniejszone o tę ilość NH_3 , która przereagowała dając związek kompleksowy. Stężenie Ag^+ nie może być dokładnie zerowe, bo stała równowagi β musiałaby mieć nieskończenie dużą wartość. Ponieważ zarówno AgNO_3 jak i $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_3$ są całkowicie zdysocjowane na jony, więc $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = C(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_3)$. Jony NO_3^- nie odgrywają istotnej roli w tworzeniu kompleksów tym układzie.

Z tablic odczytujemy wartość stałej tworzenia kompleksu $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ (dla $I=0,1$; jest to jedyna dostępna wartość) $\beta=10^{7,4} = 2,51 \cdot 10^7$. We wzorze definiującym stałą trwałości kompleksu jedyną niewiadomą, w tym zadaniu, jest stężenie jonów srebra.

$$\beta = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}$$

Podstawiając $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 0,02 \text{ M}$, $[\text{NH}_3] = 0,16 - 0,04 = 0,12 \text{ M}$, otrzymujemy

$$[\text{Ag}^+] = \frac{0,02}{2,5 \cdot 10^7 \cdot (0,12)^2} = 5,55 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

Odpowiedź:

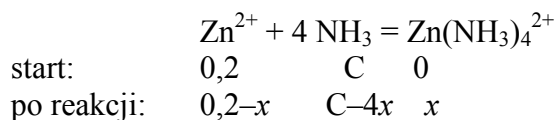
Stężenie molowe jonów srebra w otrzymanym roztworze wynosi $5,55 \cdot 10^{-8} \text{ M}$.

Przykład 8.3. Obliczanie ilości reagenta niezbędnego dla osiągnięcia żadanego obniżenia stężenia wolnych kationów metalu.

Ile gramów amoniaku należy dodać do 1000 cm^3 $0,2 \text{ M}$ roztworu ZnCl_2 , aby stężenie jonów Zn^{2+} obniżyło się poniżej granicy 10^{-5} M ? Zakładamy, że objętość układu nie ulegnie zmianie.

Rozwiązanie:

Po pierwsze zakładamy, że chlorek cynku ulega w roztworze wodnym całkowicie procesowi dysocjacji na jony $\text{ZnCl}_2 \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{Cl}^-$, przy czym $C(\text{Zn}^{2+}) = C(\text{ZnCl}_2)$. Jony chlorkowe nie biorą udziału w dalszych reakcjach. Napiszmy równanie jonowe reakcji kompleksowania zachodzącej w tym układzie i dokonajmy bilansu składników, oznaczając stężenie początkowe dodanego amoniaku jako C :



Wiemy, że stężenie jonów Zn^{2+} po reakcji ma być 10^{-5} . Stąd: $0,2-x=10^{-5}$, czyli $x=0,19999\text{M} \approx 0,2\text{M}$. Przebieg reakcji powoduje więc powstanie kompleksu o stężeniu x praktycznie $0,2\text{M}$. Wartości stężeń Zn^{2+} i kompleksu po reakcji wstawiamy do równania definiującego stałą kompleksowania tak, aby były zgodne z bilansem i obliczamy stężenie amoniaku w stanie równowagi.

$$\beta = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3]^4}, \quad [\text{NH}_3] = \sqrt[4]{\frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{\beta[\text{Zn}^{2+}]}} = \sqrt[4]{\frac{0,2}{1,25 \cdot 10^9 \cdot 10^{-5}}} = 0,0632 \text{ M}$$

Ponieważ $[\text{NH}_3] = 0,0632 = C-4x$ więc $C=0,0632 + 4x = 0,0632+0,8 = 0,8632 \text{ M}$
 Amoniak dodany do roztworu jest zużywany w dwojaki sposób: $0,8 \text{ M}$ zostało zużyte na wytworzenie kompleksu $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ z jonów Zn^{2+} , a nadmiar $0,0632 \text{ M}$ występuje w roztworze aby zapewnić stan równowagi.

Teraz pozostało tylko przeliczyć stężenie amoniaku na liczbę gramów, które należy dodać do roztworu. Masa amoniaku wynosi $m=nM=CVM = 0,8632 \cdot 1 \cdot 17 = 14,67 \text{ grama}$.

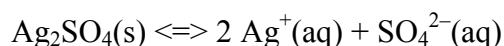
Odpowiedź: należy dodać co najmniej $14,67 \text{ grama}$ amoniaku.

8.2. Równowagi w układach zawierających związki trudnorozpuszczalne. Iloczyn rozpuszczalności. Wpływ składu roztworu na rozpuszczalność osadów.

Zjawisko tworzenia roztworów poprzez rozpuszczanie substancji stałych w wodzie (oraz innych cieczach) ma duże znaczenie praktyczne. Początkowo, po dodaniu ciała stałego do wody i wymieszaniu, otrzymujemy **roztwór nienasycony**, tzn. taki w którym można nadal rozpuścić substancję. Inaczej sprawę ujmując roztwór nienasycony to taki, w którym nie ma równowagi pomiędzy ciałem stałym a cieczą, gdyż substancja stała nadal może się rozpuścić, co po pewnym czasie doprowadzi do zaniknięcia fazy stałej (kryształów). Stosując argumentację z rozdziału 6 powiemy, że szybkość rozpuszczania jest większa niż szybkość krystalizowania substancji z roztworu. Kontynuując dodawanie substancji do roztworu i mieszanie, dochodzimy w końcu do takiego stanu, w którym stężenie osiąga swoją maksymalną wartość (której w danej temperaturze już nie daje się przekroczyć) i kolejna porcja substancji stałej nie ulega rozpuszczeniu. Taki roztwór nazywamy **roztworem nasyconym**. Jest to układ, w którym faza stała i faza ciekła znajdują się w równowadze. W przypadku substancji obojętnej elektrycznie – niejonowych, np. cukru – zwykle wystarcza nam poznanie zależności stężenia roztworu nasyconego od temperatury. Dla osadów substancji nieorganicznych będących solami, zwykle na rozpuszczalność, oprócz temperatury, silnie wpływa również skład roztworu. Ma to znaczenie zwłaszcza wówczas, gdy interesujemy się rozpuszczalnością nie tylko w czystej wodzie ale i w roztworach innych soli lub w roztworach kwasów czy zasad.

Stałą równowagi dla procesu rozpuszczania soli, tzn. dla równowagi, która ustala się pomiędzy trudno rozpuszczalną solą a jej nasyconym roztworem, nazywa się **iloczynem rozpuszczalności**, K_{sp} (od angielskiego *solubility product*). Zwykle zakłada się, że sole w roztworach wodnych są całkowicie zdysocjowane na jony, a jony te są w postaci uwodnionej (zhydratowanej), co niekiedy zaznaczamy podając w nawiasie wskaźnik aq – *aqueous*).

Przykładowo, dla procesu rozpuszczania Ag_2SO_4 w wodzie mamy równowagę zdefiniowaną poprzez równanie



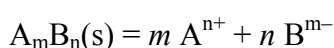
stąd wyrażenie na stałą równowagi (pomijamy fazę stałą oraz oznaczenia roztworu aq) ma postać

$$K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+]^2[\text{SO}_4^{2-}]$$

Definicja: Iloczyn rozpuszczalności K_{sp} soli jest to iloczyn stężeń molowych jonów, występujących w roztworze nasyconym, podniesionych do potęg, będących współczynnikami stechiometrycznymi w równaniu dysocjacji danej soli.

Tradycyjnie ta stała równowagi, dotycząca rozpuszczania osadów elektrolitów, zamiast ogólnego oznaczenia stałej K , bywała oznaczana symbolem I_{R} . W obecnym opracowaniu będziemy używać oznaczenia K_{sp} , podobnie jak stosuje się w międzynarodowej literaturze anglojęzycznej. Wartość iloczynu K_{sp} jest stała w warunkach stałej temperatury i jest charakterystyczna dla danej substancji i rozpuszczalnika (dla danej siły jonowej). Zwróćmy uwagę na to, że stężenia molowe jonów w powyższym wzorze dotyczą roztworu nasyconego – inaczej nie można mówić o równowadze w układzie. Tym samym podany iloczyn nie byłby stały i mógłby przyjmować różne wartości. Wyrażenie, będące prawą stroną równania definiującego iloczyn rozpuszczalności, obliczone niekoniecznie dla stanu równowagi, będziemy oznaczali literą Q , podobnie jak *iloraz reakcyjny* w rozdziale 6, opisującym ogólnie równowagę chemiczną. Wartość ilorazu Q będziemy obliczać dla oceny odstępstwa układu od stanu równowagi w rozdziale 8.2.2.

Wyrażenie na termodynamiczną stałą równowagi zawiera aktywności substancji zamiast stężeń. Aktywność substancji dana jest jako iloczyn stężenia i współczynnika aktywności. Dla reakcji rozpuszczania osadu o składzie A_mB_n danej ogólnym równaniem:



wyrażenie na **stężeniowy iloczyn rozpuszczalności** zdefiniowane jest jako:

$$K_{\text{sp}} = [\text{A}]^m \cdot [\text{B}]^n \quad 8.9$$

a wzór na termodynamiczną stałą równowagi K_a będzie miał postać:

$$K_a = a_{\text{A}}^m \cdot a_{\text{B}}^n = [\text{A}]^m \cdot [\text{B}]^n \cdot f_{\text{A}}^m \cdot f_{\text{B}}^n \quad 8.9a$$

gdzie:

a_{A} aktywność jonu A, $a_{\text{A}} = [\text{A}]f_{\text{A}}$,

f_{A} współczynnik aktywności jonu A (w zapisie pominięto ładunki jonów).

Współczynniki aktywności można wyrazić jako funkcję **siły jonowej I**, zależnej od stężeń i ładunku **wszystkich jonów** obecnych w roztworze ($I = \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2$).

Stosowanie stałych stężeniowych zamiast stałych termodynamicznych ma sens dla silnie rozcieńczonych roztworów, gdy współczynniki aktywności są bliskie jedynce i aktywności można zastąpić stężeniami. Wówczas $K_{\text{sp}} = K_a$. Inny sposób na ominięcie problemu

związanego ze współczynnikami aktywności polega na dodaniu dużego nadmiaru elektrolitu podstawowego (np. 0,1M roztwór NaClO₄). Jeżeli stężenia innych substancji w roztworze są znacznie mniejsze, to można założyć, że całkowita siła jonowa roztworu pozostaje stała i nie zmienia się na skutek przebiegu badanej reakcji. Stałość siły jonowej zapewnia stałość współczynników aktywności. Stężeniową stałą równowagi, będącą iloczynem stałej termodynamicznej i współczynników aktywności, nazywamy **stałą warunkową K_{sp}** dla określonej wartości siły jonowej I.

$$K_{sp} = K_a \cdot f_A^{-m} \cdot f_B^{-n}, \quad (I = const) \quad 8.10$$

Posługiwanie się taką stałą jest bardziej praktyczne, bo wszystkie niewiadome są w postaci stężeń a nie aktywności. Aby można było prowadzić obliczenia, należy z tablic odczytać wartość iloczynu rozpuszczalności dla wstępnie oszacowanej całkowitej siły jonowej roztworu (porównaj uwagi cztery strony wcześniej).

Wyznaczanie iloczynu rozpuszczalności może być trudne eksperymentalnie, gdyż z jednej strony uzyskanie roztworu nasyconego z soli i wody może być bardzo długotrwałe. Otrzymywanie roztworu nasyconego poprzez sporządzenie stężonego roztworu w wyższej temperaturze i ochładzanie z kolei może prowadzić do dość trwałych roztworów przesyconych. Dzieje się tak, ponieważ wytworzenie nowych kryształów fazy stałej wymaga przejścia przez etap tworzenia zarodków. Zbyt małe fragmenty nowej fazy są niestabilne dopóki nie osiągną pewnej granicznej wielkości – wielkości zarodka, który już jest zdolny do samorzutnego wzrostu. W opisanych obliczeniach pomijamy te trudności natury technicznej czy dotyczące szybkości dochodzenia do równowagi i zajmujemy się obliczeniami stężeń występujących w układach, w których występuje równowaga między osadem a roztworem nasyconym.

8.2.1. Zależność między rozpuszczalnością a iloczynem rozpuszczalności.

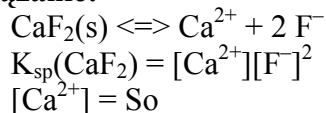
Rozpuszczalność, S_o, definiowana jest zwykle jako stężenie molowe substancji obecnej w roztworze nasyconym. Iloczyn rozpuszczalności, K_{sp}, jest również miarą rozpuszczalności danego elektrolitu w wodzie. Mniejsza wartość K_{sp} oznacza, że mniejsze są stężenia odpowiednich jonów w roztworze nasyconym. Porównywanie bezpośrednio iloczynu rozpuszczalności dla kilku elektrolitów ma jednak sens jedynie w przypadku soli o jednakowej stechiometrii, tzn. mających analogiczny wzór chemiczny. Tak więc, na podstawie znajomości iloczynów rozpuszczalności PbCl₂ i PbI₂ wynoszących 1,7·10⁻⁵ i 9,8·10⁻⁹ możemy wyciągnąć wniosek, że PbCl₂ jest lepiej rozpuszczalny w wodzie niż PbI₂. Porównanie iloczynów rozpuszczalności AgCl i Ag₂CrO₄ równych 1,77·10⁻¹⁰ i 1,12·10⁻¹² mogłoby sugerować, że stężenie molowe nasyconego roztworu chromianu srebra jest mniejsze niż nasyconego roztworu AgCl, co nie jest zgodne z prawdą.

Aby iloczyn rozpuszczalności przeliczyć na rozpuszczalność wystarczy zastosować jego wzór definicyjny, wynikający z równania na dysocjację. Podobnie, na podstawie znajomości stężenia molowego roztworu nasyconego z łatwością wyznaczymy iloczyn rozpuszczalności.

Przykład 8.4. Wyznaczanie iloczynu rozpuszczalności.

Rozpuszczalność CaF₂ w wodzie wynosi 2,0·10⁻⁴ mol/dm³. Oblicz iloczyn rozpuszczalności.

Rozwiązanie:



$$[F^-] = 2 \cdot S_o$$

$$\text{Stąd: } K_{sp}(CaF_2) = S_o(2 \cdot S_o)^2 = 4 S_o^3$$

Po podstawieniu wartości liczbowych otrzymujemy $K_{sp} = 3,2 \cdot 10^{-11}$.

Odpowiedź: Iloczyn jonowy CaF_2 wynosi $3,2 \cdot 10^{-11}$.

Ponieważ stężenia są małe jest on praktycznie równy stałej termodynamicznej, wynoszącej $K_a(CaF_2) = 3,45 \cdot 10^{-11}$.

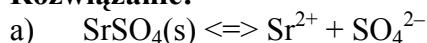
Przykład 8.5. Obliczanie rozpuszczalności w wodzie na podstawie iloczynu jonowego

Iloczyn jonowy $SrSO_4$ wynosi $3,44 \cdot 10^{-7}$ (termodynamiczny, dla $I=0$). Oblicz:

a) rozpuszczalność $SrSO_4$ w wodzie (czyli stężenie roztworu nasyconego tego związku)

b) ile mg $SrSO_4$ zawarte jest w 200 cm^3 tego roztworu.

Rozwiązanie:



Zwróćmy uwagę, że ubytek fazy stałej nie powoduje zmiany stężenia w tej fazie, więc nie uwzględniamy go w bilansie. Stężenie $SrSO_4$ nie występuje też w równaniu równowagi. Postęp reakcji x to poszukiwana rozpuszczalność S_o .

$$K_{sp}(SrSO_4) = [Sr^{2+}][SO_4^{2-}],$$

obliczając rozpuszczalność w wodzie używamy wartości K_{sp} dla $I=0.0$

$$[Sr^{2+}] = S_o, \quad [SO_4^{2-}] = S_o$$

$$K_{sp}(SrSO_4) = S_o^2$$

$$S_o = \sqrt{K_{sp}} \qquad S_o = 5,87 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

b) masa substancji – liczba moli razy masa molowa – $m = nM = CVM$ (dla $C=S_o$)

$$m = 5,87 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3 \cdot 0,200 \text{ dm}^3 \cdot 184 \text{ g/mol} = 0,0216 \text{ g} = 21,6 \text{ mg.}$$

Odpowiedź: rozpuszczalność $SrSO_4$ w wodzie wynosi $5,87 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, a w 200 cm^3 nasyconego roztworu znajduje się 21.6 mg tej substancji.

8.2.2. Kryterium nasycenia roztworu elektrolitu.

Roztwór substancji niejonowej w wodzie, który zawiera więcej substancji niż roztwór nasycony (tzw. roztwór przesycony) dochodzi do równowagi poprzez wydzielenie kryształów ciała stałego, co powoduje zmniejszenie stężenia. Jeżeli stężenie jest mniejsze niż w roztworze nasyconym a nie ma w układzie kryształów, które można by rozpuścić, aby zwiększyć to stężenie, to roztwór pozostaje nienasycony i nie ma tu równowagi między fazą stałą a roztworem.

Wiemy, że dla elektrolitów w stanie równowagi iloczyn jonowy równa się iloczynowi stężeń (podniesionych do odpowiednich potęg) obecnych w roztworze (który jest wówczas roztworem nasyconym). Wartość iloczynu utworzonego ze stężeń odpowiednich jonów, Q , można wykorzystać do przewidywania, czy roztwór jest nienasycony, nasycony czy przesycony. Jeżeli wartość iloczynu Q będzie większa od iloczynu rozpuszczalności ($Q > K_{sp}$), to układ, aby dojść do równowagi, musi zmniejszyć stężenia. Odbywa się to poprzez utworzenie fazy stałej, wytrącenie osadu i usunięcie części jonów z roztworu. Z kolei wartość iloczynu stężeń jonów mniejsza od iloczynu rozpuszczalności ($Q < K_{sp}$) oznacza, że mamy do czynienia z roztworem nienasyconym. W tym przypadku, aby dojść do stężeń równowagowych konieczne byłoby zwiększenie stężeń jonów np. przez rozpuszczenie następnej porcji ciała stałego.

Warunek wytrącenia osadu: iloczyn stężeń jonów elektrolitu w roztworze, podniesionych do odpowiednich potęg, Q , musi przekroczyć wartość iloczynu rozpuszczalności K_{sp} .

W przypadku substancji jonowej możemy mieć do czynienia z roztworem, w którym stężenia jonów nie są w proporcji stechiometrycznej, lecz w proporcji wynikającej z ilości składników dostarczonych przez eksperymentatora. W tej sytuacji, aby stwierdzić czy osad powstanie, musimy zastosować kryterium podane powyżej.

Bardzo ważne jest, aby zwrócić uwagę na wzajemne rozcieńczenie roztworów. Oznacza to, że stężenie reagentów (np. fosforanu sodu oraz chlorku wapnia w przykładzie poniżej) zmniejszy się po ich zmieszaniu w stosunku do stężeń początkowych. Jest to zrozumiałe, ponieważ ta sama liczba moli substancji znajduje się w roztworze o większej objętości. Dla celów praktycznych często można założyć, że objętość roztworu po zmieszaniu równa się sumie objętości roztworów wyjściowych, co oznacza zaniedbanie kontrakcji lub ekspansji roztworów. Efekt ten jest zwykle mały, szczególnie gdy mamy do czynienia z roztworami rozcieńczonymi.

Przykład 8.6. Przewidywanie wytrącenia osadu z roztworu o znanym składzie sumarycznym

Do 50 cm³ 0,02 M roztworu CaCl₂ dodano 150 cm³ 0,1 M roztworu Na₃PO₄ i rozcieńczono wodą do objętości 500 cm³. Obliczyć czy w tych warunkach wytrąci się osad Ca₃(PO₄)₂. K_{sp}(Ca₃(PO₄)₂) = 4,0·10⁻³⁰ (dla I=0,1). Zaniedbać wpływ siły jonowej.

Rozwiązanie:

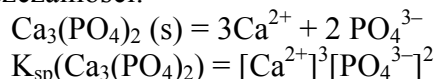
Po pierwsze uwzględniamy wzajemne rozcieńczenie i liczymy bilansowe stężenia obu soli, wykorzystując wzór C₁V₁ = C₂V₂:

$$C(\text{CaCl}_2) = 0,02 \text{ M} \cdot 50 \text{ cm}^3 / 500 \text{ cm}^3 = 0,002 \text{ M}$$

$$C(\text{Na}_3\text{PO}_4) = 0,1 \text{ M} \cdot 150 \text{ cm}^3 / 500 \text{ cm}^3 = 0,03 \text{ M}$$

Z powodu sformułowania „dopełniono wodą do objętości 500 cm³” zjawisko kontrakcji nie ma znaczenia, gdyż objętość końcowa jest podana dokładnie i nie musi być obliczana.

Napiszmy równanie dysocjacji fosforanu wapnia i wynikający z niego wzór na iloczyn rozpuszczalności.



$$K_{\text{sp}}(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = [\text{Ca}^{2+}]^3[\text{PO}_4^{3-}]^2$$

Teraz liczymy iloczyn stężeń jonów Q wg wzoru danego przez iloczyn rozpuszczalności

$$[\text{Ca}^{2+}] = C(\text{CaCl}_2), \quad [\text{PO}_4^{3-}] = C(\text{Na}_3\text{PO}_4)$$

$$Q = [\text{Ca}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2 = (0,002)^3 (0,03)^2 = 7,2 \cdot 10^{-12}$$

Ponieważ $7,2 \cdot 10^{-12} > K_{\text{sp}}$ dochodzimy do wniosku, że roztwór jest przesycony i osad się wytrąci. Spowoduje to (jednoczesne) zmniejszenie stężeń jonów wapnia i jonów PO₄³⁻ aż do uzyskania równowagi, czyli do uzyskania przez iloczyn Q wartości zdefiniowanej przez iloczyn rozpuszczalności.

Odpowiedź: Osad Ca₃(PO₄)₂ z podanego roztworu wytrąci się.

Uwaga: Wytrąceniu Ca₃(PO₄)₂ towarzyszy powstanie NaCl, który pozostaje w roztworze i wnosi swój wkład do siły jonowej roztworu, oprócz obecności reagentów nadmiarowych. W każdym razie siła jonowa I w stanie równowagi jest różna od zera. Lepiej jest więc używać K_{sp}(Ca₃(PO₄)₂) dla I=0,1 niż termodynamicznego iloczynu rozpuszczalności. Poza tym warunek Q>K_{sp} jest spełniony również dla większych wartości siły jonowej. Pominiemy więc rachunki związane z precyzyjnym uwzględnianiem faktycznej siły jonowej w roztworze po wytrąceniu osadu.

Przykład 8.7. Obliczanie wytrącania się elektrolitów w wyniku dodawania dodatkowych składników do nasyconych roztworów soli

Do 100 cm³ roztworu zawierającego 0,001M AgNO₃ dodano 10 cm³ nasyconego roztworu PbBr₂. Obliczyć, czy wytrąci się osad AgBr.

Wpływ siły jonowej zaniedbamy, gdyż stężenia są niewielkie i użyjemy stałych termodynamicznych (dla I=0).

Rozwiązanie:

W pierwszym kroku liczymy stężenia występujące w nasyconym roztworze PbBr₂.

$$\begin{aligned} \text{PbBr}_2(\text{s}) &= \text{Pb}^{2+} + 2\text{Br}^- \\ &\quad \text{So} \quad \quad 2\text{So} \\ K_{\text{sp}}(\text{PbBr}_2) &= [\text{Pb}^{2+}][\text{Br}^-]^2 \\ K_{\text{sp}} &= \text{So} (2\text{So})^2 = 4 \text{So}^3 \\ \text{So} &= \sqrt[3]{\frac{K_{\text{sp}}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{6,6 \cdot 10^{-6}}{4}} = 0,0118 \text{ M} \end{aligned}$$

czyli $[\text{Br}^-]_{\text{nas.}} = 2\text{So} = 0,0236 \text{ M}$.

Teraz możemy policzyć bilansowe stężenia Ag⁺ i Br⁻ wynikające z rozcieńczenia roztworów. Stosujemy dwukrotnie wzór $C_1V_1 = C_2V_2$, zakładamy że (zaniedbujemy kontrakcję) objętość końcowa roztworu będzie równała się sumie objętości składników, czyli 110 cm³.

$$\begin{aligned} [\text{Br}^-] &= 0,0236\text{M} \cdot 10 \text{ cm}^3 / 110 \text{ cm}^3 = 0,00215 \text{ M} \\ [\text{Ag}^+] &= 0,001 \text{ M} \cdot 100 \text{ cm}^3 / 110 \text{ cm}^3 = 9,09 \cdot 10^{-4} \text{ M}. \end{aligned}$$

Tworzymy iloczyn Q, analogiczny do iloczynu rozpuszczalności AgBr

$$Q = [\text{Ag}^+][\text{Br}^-] = 2,15 \cdot 10^{-3} \cdot 9,09 \cdot 10^{-4} = 1,953 \cdot 10^{-6} > K_{\text{sp}}(\text{AgBr}) = 5,35 \cdot 10^{-13}$$

Jest to wartość większa od iloczynu rozpuszczalności AgBr, więc osad się wytrąci.

Odpowiedź: Osad bromku srebra wytrąci się z roztworu.

W dokładniejszym ujęciu powinniśmy posłużyć się warunkową stałą równowagi wyznaczoną dla siły jonowej wynikającej ze składu roztworu nad osadem. Jeżeli zastosowano nadmiar reagenta, nie można uznać siły jonowej za bliską zeru. Stosowanie do tych warunków termodynamicznego iloczynu rozpuszczalności (czyli słusznego dla I=0) może prowadzić do znacznych odstępstw teorii od praktyki, nawet rzędu kilkunastu – kilkudziesięciu procent. Z tego powodu wyniki uzyskane na podstawie stałych termodynamicznych i stężeń molowych należy traktować jako pierwsze, zgrubne oszacowanie. Problem ten będzie zilustrowany przykładami w dalszej części opisu.

8.2.3. Wpływ składu roztworu na rozpuszczalność elektrolitów.

Powodem dla którego stosujemy iloczyn rozpuszczalności, a nie po prostu stężenie roztworu nasyconego, jest przede wszystkim możliwość obliczania rozpuszczalności w roztworach soli a nie tylko w czystej wodzie. W przypadku, gdy roztwór zawiera jon wspólny z jonem wytrącanego elektrolitu rozpuszczalność ulega zmniejszeniu. Wynika to z definicji iloczynu rozpuszczalności. Zwiększenie stężenia jednego z jonów musi spowodować zmniejszenie stężenia drugiego z jonów – inaczej iloczyn rozpuszczalności nie byłby stały. Zjawisko to nazywamy **efektem wspólnego jonu**. W praktyce doświadczalnej często zdarza się, że na efekt wspólnego jonu nakłada się zjawisko tworzenia związków kompleksowych, zwłaszcza dla dużych stężeń elektrolitów o takim samym anionie. Wówczas rozpuszczalność osadu

ponownie zaczyna wzrastać. Wrócimy jeszcze do tego zagadnienia przy omawianiu wpływu kompleksowania na rozpuszczalność osadów.

Jeżeli roztwór, w którym rozpuszczamy osad, nie zawiera jonów wspólnych z trudno rozpuszczalnym elektrolitem, to wpływ stężenia tego roztworu jest mniejszy i objawia się zwykle zwiększeniem rozpuszczalności. Od strony fizycznej wynika on z oddziaływań elektrostatycznych jonów pochodzących z osadu z jonami już obecnymi w roztworze. Ponieważ zwykle te oddziaływania prowadzą do obniżenia energii, obserwuje się wzrost rozpuszczalności osadu. Wpływ ten opisujemy poprzez zmianę siły jonowej roztworu, co ma wpływ na współczynniki aktywności jonów trudnorozpuszczalnego elektrolitu a tym samym na warunkową, stężeniową stałą równowagi ($K_{sp} = K_a \cdot f_A^{-m} \cdot f_B^{-n}$). Ponieważ ze wzrostem siły jonowej współczynniki aktywności ulegają zwykle obniżeniu (a występują w mianowniku ułamka) powoduje to wzrost stałej stężeniowej, czyli wzrost iloczynu rozpuszczalności a zatem i zwiększenie rozpuszczalności osadu. Zjawisko to określamy jako **efekt solny lub efekt obcego jonu**.

8.2.4. Efekt wspólnego jonu.

Przykład 8.8. Wpływ efektu wspólnego jonu na rozpuszczalność

Obliczyć, ile razy rozpuszczalność $SrSO_4$ jest mniejsza w 0,01 M roztworze K_2SO_4 niż w czystej wodzie. Iloczyn rozpuszczalności siarczanu strontu (dla $I=0$) wynosi $3,44 \cdot 10^{-7}$.

Rozwiązanie:

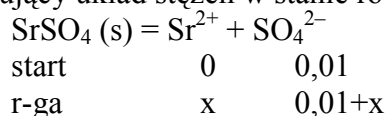
Rozpuszczalność w czystej wodzie wynosi:

$$K_{sp}(SrSO_4) = [Sr^{2+}][SO_4^{2-}], \quad [Sr^{2+}] = [SO_4^{2-}] = S_o$$

czyli $S_o = \sqrt{K_{sp}(SrSO_4)} = 5,86 \cdot 10^{-4}$ M.

W wyniku rozpuszczania $SrSO_4$ w roztworze K_2SO_4 mamy dwa źródła jonów siarczanowych: roztwór K_2SO_4 i rozpuszczony osad.

Jeżeli napiszemy odpowiednie równanie rozpuszczania osadu, to zauważymy, że obecnie stężenie $[Sr^{2+}] \neq [SO_4^{2-}]$. Po rozpuszczeniu x moli osadu (postęp reakcji = x) mamy następujący układ stężeń w stanie równowagi:



Z definicji $K_{sp}(SrSO_4) = x(0,01+x)$. Uzyskujemy więc równanie kwadratowe do rozwiązania. Tutaj jednak, ponieważ rozpuszczalność osadu jest niewielka, można założyć, że $0,01+x \approx 0,01$ i $K_{sp}(SrSO_4) = x \cdot 0,01$ i uprościć obliczenia do prostego podzielenia dwóch liczb.

$$x = K_{sp}/0,01 = 3,44 \cdot 10^{-5}$$
 M.

Ponieważ $x=[Sr^{2+}]$, jest to jednocześnie rozpuszczalność naszego osadu w roztworze K_2SO_4 . Stosunek rozpuszczalności $SrSO_4$ w obu cieczach wynosi $S_o/x = 17$.

Odpowiedź: rozpuszczalność $SrSO_4$ w czystej wodzie jest 17 razy większa niż w 0,01 M roztworze K_2SO_4 .

W dokładniejszych obliczeniach lepiej wziąć stałą termodynamiczną dla obliczenia rozpuszczalności w wodzie, ale stałą warunkową (dla $I=3C=0,03$) dla obliczania rozpuszczalności w roztworze K_2SO_4 . W tablicach mamy wartość dla $I=0,0$ oraz $0,05$ i po interpolacji otrzymujemy: $pK(0,03) = pK(0) + 0,03/0,05 \cdot (pK(0,05) - pK(0)) = 6,048$ stąd $K(0,03) = 10^{-6,048} = 8,945 \cdot 10^{-7}$. Po jej zastosowaniu otrzymujemy $x=8,945 \cdot 10^{-5}$ M, czyli 6,55-krotne zmniejszenie rozpuszczalności. Jest to skutek nakładania się efektów wspólnego i obcego jonu. Jak widać, wpływ siły jonowej na wyniki jest znaczny. Zjawisko zmniejszenia rozpuszczalności w roztworze soli zawierającej jon wspólny z osadem jest wykorzystywane w chemii analitycznej przy przemywaniu osadów. Przykładowo w

przypadku ilościowego oznaczania strontu, aby uniknąć nadmiernego rozpuszczania osadu, SrSO₄ zamiast wodą lepiej jest przemywać np. rozcieńczonym roztworem siarczanu amonu.

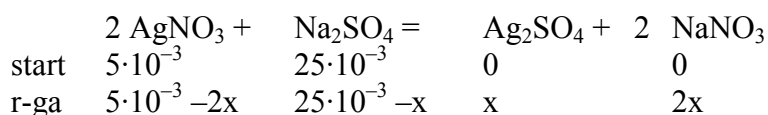
Przykład 8.9. Obliczanie ilości składnika wytrącanego, pozostałego w roztworze po częściowym wytrąceniu osadu

Do 50 cm³ 0,1M roztworu AgNO₃ dodano 50 cm³ 0,5 M roztworu Na₂SO₄. Obliczyć, ile miligramów jonów Ag⁺ pozostanie w roztworze.

Iloczyn rozpuszczalności Ag₂SO₄ (dla I=0) wynosi 1,2·10⁻⁵.

Rozwiązanie:

Napiszmy równanie reakcji powstawania Ag₂SO₄ i dokonajmy bilansu liczby moli przed reakcją i po reakcji.



Obliczmy maksymalny postęp reakcji, x, zużywający całość AgNO₃ lub całość Na₂SO₄ wg wzoru n = n₀ + vx, podstawiając n równe zero:

$$\text{dla AgNO}_3: 0 = 5 \cdot 10^{-3} - 2x, \quad \text{stad } x_{\max} = 2,5 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{dla Na}_2\text{SO}_4: 0 = 25 \cdot 10^{-3} - x, \quad x_{\max 2} = 25 \cdot 10^{-3}$$

Jak widać mamy nadmiar siarczanu sodu, gdyż dla tego reagenta maksymalny postęp reakcji mógłby wynosić 10 razy więcej. Reakcja zajdzie więc zużywając prawie kompletnie azotan srebra: [Ag⁺] ≈ 0. Stężenie nadmiarowego siarczanu sodu w równowadze obliczymy z równania bilansu podanego pod równaniem reakcji, biorąc x ≈ 2,5·10⁻³:

$$[\text{SO}_4^{2-}] = n/V = (25 \cdot 10^{-3} - 2,5 \cdot 10^{-3}) \text{ mol} / 0,1 \text{ dm}^3 = 22,5 \cdot 10^{-3} / 0,1 \text{ M} = 0,225 \text{ M}$$

Stężenie pozostałego Ag⁺ obliczymy z iloczynu rozpuszczalności (nie może być dokładnie zero, bo iloczyn rozpuszczalności ma niezerową wartość)

$$K_{sp} = [\text{Ag}^+]^2 [\text{SO}_4^{2-}]$$

$$\text{czyli } [\text{Ag}^+] = \sqrt{\frac{K_{sp}}{[\text{SO}_4^{2-}]}} = 0,00730 \text{ M.}$$

Masę jonów srebra obliczymy jak zwykle ze wzoru m = CVM

$$m_{\text{Ag}} = 0,0073 \cdot 0,1 \cdot 108 = 0,0788 \text{ g, czyli } 78,8 \text{ mg.}$$

Odpowiedź: W roztworze pozostanie 78,8 mg jonów srebra.

Podobnie jak poprzednio, zadanie to można rozwiązać dokładniej, uwzględniając zależność stałej rozpuszczalności od siły jonowej, wrócimy do tego problemu za chwilę.

8.2.5. Efekt solny (obcego jonu).

Jak wspomniano w rozdziale 8.2.3 efekt solny polega na zwiększeniu rozpuszczalności elektrolitów w roztworach, zawierających inne jony, w stosunku do rozpuszczalności w czystej wodzie. Efekt ten wynika z obniżenia energii jonów, wprowadzonych do roztworu wskutek rozpuszczenia osadu, poprzez oddziaływanie z innymi jonami, już obecnymi w roztworze. Proponowany sposób obliczania rozpuszczalności osadów w roztworach innych soli (bez jonów wspólnych z osadem) polega na obliczeniu siły jonowej I roztworu i odczytaniu z tablic warunkowego iloczynu rozpuszczalności K_{sp}(I), względnie dokonaniu interpolacji. Obliczenia przebiegają podobnie jak dla rozpuszczalności osadu w wodzie, z tym

że odczytana stała stężeniowa zastępuje stałą termodynamiczną. W ten sposób wszystkie zmienne mają postać stężeń - unikamy używania aktywności substancji. Odczytanie stałych z tabeli zastępuje żmudną procedurę polegającą na obliczeniu współczynników aktywności dla poszczególnych substancji i wyliczaniu warunkowej stężeniowej stałej równowagi dla danej siły jonowej poprzez dołączenie współczynników aktywności do stałej termodynamicznej.

Przykład 8.10. Efekt obcego jonu dla elektrolitu typu 1-1

Obliczyć rozpuszczalność AgCl w wodzie i w 0,1 M roztworze K₂SO₄.

Iloczyn rozpuszczalności AgCl wynosi $1,77 \cdot 10^{-10}$.

Rozwiązanie:

Rozpuszczalność w wodzie: $S_o = [Ag^+] = \sqrt{K_{sp}} = 1,33 \cdot 10^{-5}$.

Rozpuszczalność w roztworze K₂SO₄. $[K^+] = 2C$, $[SO_4^{2-}] = C$.

Siła jonowa roztworu $I = \frac{1}{2} \sum (C_i z_i^2) = \frac{1}{2} (2 \cdot C \cdot 1^2 + C \cdot 2^2) = \frac{1}{2} 6C = 3C = 0,3M$

Z tablic mamy $K_{sp}(I=0,2) = 3,5 \cdot 10^{-10}$ i $K_{sp}(I=0,5) = 4,54 \cdot 10^{-10}$.

Z interpolacji uzyskujemy $pK_{sp}(I=0,3) = 9,418$ czyli $K_{sp} = 10^{-9,418} = 3,82 \cdot 10^{-10}$.

$K_{sp}(I=0,3) = 3,82 \cdot 10^{-10}$ stąd skorygowana rozpuszczalność wyniesie:

$$S_o(I=0,3) = \sqrt{3,82 \cdot 10^{-10}} = 1,95 \cdot 10^{-5} \text{ M.}$$

Odpowiedź: Rozpuszczalność AgCl w wodzie wynosi $1,33 \cdot 10^{-5}$ M, a w 0,1 M roztworze K₂SO₄ $1,95 \cdot 10^{-5}$ M.

Jak widać, różnica jest znaczna i wynosi około 47%.

Przykład 8.11. Wpływ efektu obcego jonu dla elektrolitu typu 1– 2

Obliczyć rozpuszczalność CaF₂ w wodzie i 0,05 M roztworze KNO₃. Termodynamiczny iloczyn rozpuszczalności CaF₂ wynosi $3,45 \cdot 10^{-11}$.

Rozwiązanie:

Rozpuszczalność w wodzie. $[Ca^{2+}] = S_o$, $[F^-] = 2S_o$,

$$K_{sp}(CaF_2) = [Ca^{2+}][F^-]^2 = 4S_o^3, \text{ stąd } S_o = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{4}}$$

$$S_o = \sqrt[3]{3,45 \cdot 10^{-11} / 4} = 2,05 \cdot 10^{-4} \text{ M.}$$

Rozpuszczalność w roztworze KNO₃.

Siła jonowa $I = 1/2 (0,05 \cdot 1^2 + 0,05 \cdot 1^2) = 0,05$.

Warunkowa stała równowagi wymaga podzielenia stałej termodynamicznej przez trzecią potęgę średniego molowego współczynnika aktywności, gdyż stężenie też występuje w 3 potęgach. $K_{sp}(I=0,05) = K_{sp}(I=0) f^{-3}$. Wartość tę mamy już policzoną i umieszczoną w tabeli. Z tabeli dla $I=0,05$ odczytujemy wartość warunkowej stałej równowagi: $1,11 \cdot 10^{-10}$ i liczymy

stężenie CaF₂ w 0,1M roztworze KNO₃: $S_o(\text{w KNO}_3) = \sqrt[3]{\frac{1,11 \cdot 10^{-10}}{4}} = 3,03 \cdot 10^{-4} \text{ M.}$

Odpowiedź: Rozpuszczalność fluorku wapnia w wodzie wynosi $2,05 \cdot 10^{-4}$ M, a w 0,1M roztworze KNO₃ $3,03 \cdot 10^{-4}$ M.

Różnica jest znaczna i wynosi 48%, mimo użycia roztworu KNO₃ o sześciokrotnie mniejszej sile jonowej niż w przykładzie 8.10.

Przykład 8.12. Rozpuszczalność Ag₂SO₄ po uwzględnieniu efektu obcego jonu

Wracamy do **przykładu 8.9** z tą różnicą, że uwzględnimy współczynniki aktywności i użyjemy warunkowej, stężeniowej stałej równowagi.

Przypomnijmy treść:

Do 50 cm³ 0,1M roztworu AgNO₃ dodano 50 cm³ 0,5 M roztworu Na₂SO₄. Obliczyć, ile miligramów jonów Ag⁺ pozostanie w roztworze.

Iloczyn rozpuszczalności (termodynamiczny, dla I=0) Ag₂SO₄ wynosi 1,2·10⁻⁵.

Rozwiązanie:

Poprzednio obliczyliśmy, że po zajściu reakcji pozostaje 0,225M nieprzereagowanego Na₂SO₄ a w wyniku reakcji jednocześnie z wytworzeniem osadu powstaje 2x= 5·10⁻³ mola NaNO₃, co daje stężenie C_{NaNO₃}=5·10⁻³/0,1 = 0,05 M.

Obliczamy siłę jonową wynikającą z obecności Na⁺, SO₄²⁻, oraz NO₃⁻.

$$I = \frac{1}{2} ((0,225 \cdot 2 + 0,05) \cdot 1^2 + 0,225 \cdot (-2)^2 + 0,05 \cdot (-1)^2) = \frac{1}{2} (0,5 + 0,9 + 0,05) = 0,725M$$

Należy więc użyć warunkową stałą równowagi dla I=0,725.

Z braku lepszych danych zastosujemy wartość z tablic dla I=0,5. K_{sp}(I=0,5) = 1,89·10⁻⁴

$$\text{Rozpuszczalność } [Ag^+] = \sqrt{\frac{K_{sp}}{[SO_4^{2-}]}} = 0,029 \text{ M.}$$

Przypomnijmy poprzedni wynik: 0,00730 M.

Obecny wynik jest około 3,97 raza większy niż poprzednio. Obliczmy jeszcze ilość miligramów srebra:

$$m_{Ag} = CVM = 0,029 \cdot 0,1 \cdot 108 = 0,313 \text{ g czyli } 313 \text{ mg (wobec } 78,9 \text{ mg otrzymanych poprzednio).}$$

Odpowiedź: W roztworze pozostanie 313 mg jonów srebra.

Powyższy przykład wyraźnie wskazuje na konieczność stosowania warunkowych stałych stężeniowych w praktycznych obliczeniach. Obliczenia prowadzone bez ich uwzględnienia mają bardzo ograniczone zastosowanie, pokazując jedynie trendy zmienności poszczególnych rozpuszczalności.

Należy sobie jednak zdawać sprawę, że nawet obliczenia prowadzone z uwzględnieniem wpływu siły jonowej sposobami przedstawionymi powyżej nie są pozbawione błędów, gdyż dla dużych wartości siły jonowej **I** współczynniki aktywności są uzależnione od składu chemicznego elektrolitu a nie tylko od samej wartości siły jonowej (tzn. inne dla NaClO₄, inne dla KNO₃ itd.).

8.2.6. Wytrącanie z mieszaniny, strącanie frakcyjne.

W przypadku prowadzenia wytrącania z roztworów o bardziej złożonym składzie obliczenia prowadzimy według podanych powyżej schematów, traktując każdą z równowag jako niezależną od innych. Ze względów praktycznych istotne są obliczenia służące zaprojektowaniu ilościowego wytrącenia pewnego z jonów oraz przewidywanie selektywności wytrącania pewnych składników z mieszaniny. Standardowo zakłada się, że jeżeli stężenie jonu w roztworze jest **mniej niż 10⁻⁵ mol/dm³** to można uznać że został on **wytrącony ilościowo**.

Przykład 8.13. Wytrącanie frakcyjne halogenków srebra

Roztwór zawiera jednocześnie 0,003 mol/dm³ NaI, 0,005 mol/dm³ NaBr i 0,008 mol/dm³ NaCl. Do tego roztworu stopniowo dodawano stężonego roztworu azotanu srebra. Oblicz, która z soli srebra (AgCl, AgBr czy AgI) wytrąci się jako pierwsza i określ zakresy stężeń jonów Ag⁺, w których będą się wytrącać poszczególne sole.

Iloczyny rozpuszczalności (dla I=0,1):

$$K_{sp}(AgCl) = 3,0 \cdot 10^{-10}; \quad K_{sp}(AgBr) = 9,07 \cdot 10^{-13}; \quad K_{sp}(AgI) = 1,44 \cdot 10^{-16}.$$

Rozwiązanie:

Ponieważ wszystkie osady są tego samego typu, 1–1, do porównania względnej rozpuszczalności możemy wykorzystać iloczyn rozpuszczalności. Najmniejszy iloczyn rozpuszczalności K_{sp} posiada AgI, należy więc przypuszczać, że to właśnie on zostanie najwcześniej przekroczony i jako pierwszy wytrąci się osad AgI. Obliczmy stężenie jonów srebra, dla którego to nastąpi. Zakładamy, że stężenia anionów praktycznie nie zmniejszyły się poprzez rozcieńczenie dodanym roztworem $AgNO_3$.

a) najmniejsze stężenie jonów Ag^+ konieczne do rozpoczęcia wytrącania AgI:

$$[Ag^+] = K_{sp}(AgI)/[I^-] = 1,44 \cdot 10^{-16}/0,003 = 4,80 \cdot 10^{-14} \text{ M},$$

b) początek wytrącania AgBr

$$[Ag^+] = K_{sp}(AgBr)/[Br^-] = 9,07 \cdot 10^{-13}/0,005 = 1,8 \cdot 10^{-10} \text{ M},$$

c) początek wytrącania AgCl

$$[Ag^+] = K_{sp}(AgCl)/[Cl^-] = 3,0 \cdot 10^{-10}/0,008 = 3,75 \cdot 10^{-8} \text{ M},$$

Tak więc w miarę zwiększania stężenia jonów srebra mamy następujące obszary. Od zera do stężenia $[Ag^+] = 4,80 \cdot 10^{-14} \text{ M}$ występuje roztwór nienasycony. Powyżej tego stężenia wytrąca się AgI. Jodek srebra wytrąca się jako jedyny, aż do osiągnięcia stężenia Ag^+ równego $1,8 \cdot 10^{-10} \text{ M}$, od którego to momentu równocześnie zacznie wytrącać się AgBr. Dla rozpoczęcia wytrącania AgCl stężenie Ag^+ musi wzrosnąć do wartości $3,75 \cdot 10^{-8} \text{ M}$.

Odpowiedź: Jako pierwszy zacznie wytrącać się jodek srebra. W zakresie stężeń jonów Ag^+ od $4,80 \cdot 10^{-14}$ do $1,8 \cdot 10^{-10} \text{ M}$ wytrąca się tylko AgI, od tego stężenia współstrąca się również AgBr a od $3,75 \cdot 10^{-8} \text{ M}$ także AgCl.

Można również postawić inne zadanie praktyczne. Ile moli czystego AgI możemy maksymalnie wytrącić z $0,5 \text{ dm}^3$ tego roztworu? W tym celu obliczymy stężenie jonów jodkowych pozostałych w roztworze w momencie uzyskania nasycenia względem AgBr. Skorzystamy z iloczynu rozpuszczalności AgI:

$$[I^-]_{nasAgBr} = K_{sp}(AgI)/[Ag^+]_{nasAgBr} = 1,44 \cdot 10^{-16}/1,8 \cdot 10^{-10} = 8,0 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

W postaci osadu wydzielilo się więc

$$n = (C_1 - C_2)V = (0,003 - 8,0 \cdot 10^{-7}) \cdot 0,5 = 1,4996 \cdot 10^{-3} \text{ mola}.$$

Ponieważ cały roztwór początkowo zawierał $1,5 \cdot 10^{-3}$ mola, stanowi to 99,973% osadu AgI. Tak więc, gdyby udało nam się przerwać dodawanie azotanu srebra w odpowiednim momencie możemy po odsączeniu osadu AgI dalej wytrącać nieco tylko zanieczyszczony AgBr itd. Tego typu postępowanie nazywamy strącaniem frakcjonowanym.

Bardziej poprawne obliczenia powinny uwzględniać wzrost siły jonowej w trakcie wytrącania. W punkcie a) możemy zastosować stałą termodynamiczną, w punkcie b) musieliśmy wytrącić prawie $0,03 \text{ mola/dm}^3$ AgI, a więc w roztworze mamy $0,03 \text{ M}$ roztwór $NaNO_3$ ($I=0,03$) i powinniśmy stosować $K_{sp}(AgBr, I=0,03)$, z kolei w punkcie c) stężenie $NaNO_3$ wzrasta do $0,03+0,05 = 0,08 \text{ M}$ i taka też jest w przybliżeniu siła jonowa. Należy więc znowu zamiast termodynamicznego $K_{sp}(AgCl)$ użyć $K_{sp}(AgCl, I=0,08)$. Zastosowanie stałych warunkowych dla $I=0,1$ jest pewnym przybliżeniem ale nie prowadzi do dużych błędów. Na szczęście jakościowo sytuacja nie ulegnie zmianie.

8.2.7. Wpływ pH na rozpuszczalność osadów elektrolitów

Zagadnienie zależności stężenia roztworu nasyconego danego osadu w funkcji pH ma duże znaczenie praktyczne. Klasyczna analiza jakościowa kationów wykorzystuje często różnice w rozpuszczalności osadów w wodzie oraz w roztworach kwasów: mocnych oraz słabych. Pewne osady trudnorozpuszczalne w wodzie ulegają rozpuszczeniu (roztworzeniu) w roztworze słabego kwasu octowego a inne wymagają zastosowania roztworów mocnych kwasów. Ilościowe podstawy tego postępowania wyjaśnimy w dalszej części tego rozdziału posługując się wyrażeniami na iloczyn rozpuszczalności oraz na stałą kwasowości.

Wartość pH roztworu wywiera wpływ na **rozpuszczalność wodorotlenków** w sposób opisany efektem wspólnego jonu.

Przykład 8.14. Wpływ pH na rozpuszczalność wodorotlenku żelaza(III)

Obliczyć pH konieczne do ilościowego ($<10^{-5}M$) wytrącenia żelaza w postaci $Fe(OH)_3$ z roztworu zawierającego $0,01M FeCl_3$.

Rozwiązanie:

Siła jonowa roztworu wynika z obecności $FeCl_3$ i wynosi $6C$, czyli $0,06$.

Z interpolacji do $I = 0,06$ mamy $pK_{sp} = 37,51$, czyli $3,09 \cdot 10^{-38}$

$$[OH^-] = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{[Fe^{3+}]}}$$

$$[OH^-] = \sqrt[3]{\frac{3,09 \cdot 10^{-38}}{10^{-5}}} = 1,448 \cdot 10^{-11}$$

Dla siły jonowej $0,06$ stężeniowy iloczyn jonowy wody $pK_w = 13,832$ i $f(H^+) = 0,83$;

$$[H^+] = 10^{-13,832} / 1,448 \cdot 10^{-11} = 1,016 \cdot 10^{-3} M$$

$$pH = \log\{H^+\} = \log(f \cdot [H^+]) = \log(0,83 \cdot 1,016 \cdot 10^{-3}) = 3,07$$

Odpowiedź: dla ilościowego wytrącenia wodorotlenku żelaza(III) z roztworu wystarcza, jeśli pH jest wyższe od $3,07$.

Zwiększoną rozpuszczalność **solii słabych kwasów** w roztworach mocniejszych kwasów wyjaśnia się poprzez ubytek anionu z roztworu związany z protonowaniem anionu z wytworzeniem słabego kwasu. Ponieważ wartość iloczynu rozpuszczalności musi pozostać stała – ubytek stężenia (aktywności) anionu na skutek powstawania słabego kwasu musi być zrekompenzowany przyrostem stężenia kationu, czyli przejściem do roztworu większej ilości osadu aż do osiągnięcia wymaganego iloczynu stężenia anionu i kationu, $Q = K_{sp}$.

Ze względów praktycznych występują tutaj dwa rodzaje problemów. Pierwszy polega na obliczeniu stężenia soli trudnorozpuszczalnej w roztworze, którego pH jest znane i zakładamy, że roztwór już jest w stanie równowagi. Tego typu problemy występują często w analizie roztworów występujących w środowisku naturalnym. Drugi problem to obliczenie rozpuszczalności danego osadu w roztworze kwasu o danym stężeniu. Mamy więc zdefiniowane warunki przed zajściem reakcji roztwarzania osadu, tzn. znamy stężenia początkowe a nie końcowe, równowagowe. Poniższy przykład reprezentuje pierwszy typ podejścia.

Przykład 8.15. Wpływ pH na rozpuszczalność soli słabych kwasów

Obliczyć stężenie nasyconego roztworu $AgCN$ w wodzie i w roztworze zawierającym mocny kwas dający $[H_3O^+] = 0,1M$. Ile razy rozpuszczalność w kwasie jest większa od rozpuszczalności w wodzie?

$$K_{sp}(AgCN, I = 0,0) = 6,02 \cdot 10^{-17}; K_{sp}(AgCN, I = 0,1) = 1,00 \cdot 10^{-16};$$

$$K_K(HCN, I = 0,1) = 3,79 \cdot 10^{-10}$$

Rozwiązanie:

a) rozpuszczalność w wodzie (pomijamy hydrolizę anionu w wodzie).

$$S_{ow} = \sqrt{K_{sp}} = 7,76 \cdot 10^{-9} \text{ M.}$$

b) rozpuszczalność w roztworze mocnego kwasu

Musimy uwzględnić równowagę rozpuszczania osadu łącznie z równowagą protonowania cyjanków, czyli z innej strony patrząc, równowagą dysocjacji słabego kwasu, HCN.

$$K_{sp} = [Ag^+][CN^-]$$

$$S_o = [Ag^+]$$

$$S_o = [CN^-] + [HCN]$$

Biorąc pod uwagę równanie równowagi dysocjacji HCN otrzymujemy:

$$K_K = [CN^-][H_3O^+]/[HCN] \Rightarrow [HCN] = [CN^-][H_3O^+]/K_K$$

$$\text{czyli: } S_o = [CN^-] \left(1 + \frac{[H_3O^+]}{K_K} \right) = [CN^-] \frac{K_K + [H_3O^+]}{K_K}$$

Otrzymane wyrażenia na stężenia jonów podstawiamy do wzoru na iloczyn rozpuszczalności:

$$K_{sp} = [Ag^+][CN^-]$$

$$K_{sp} = [Ag^+][CN^-] = \frac{S_o S_o K_K}{K_K + [H_3O^+]}$$

i dalej wyprowadzamy wzór na rozpuszczalność:

$$S_o = \sqrt{\frac{K_{sp}(K_K + [H_3O^+])}{K_K}} \quad 8.11$$

W naszym przypadku stężenie jonów $[H_3O^+]$ jest znane. Jeżeli rozpuszczalność soli w kwasie jest niewielka to możemy założyć, że równowagowe $[H_3O^+]$ jest równe początkowemu stężeniu mocnego kwasu.

$$S_o = \sqrt{\frac{1,00 \cdot 10^{-16} (3,79 \cdot 10^{-10} + 0,1)}{3,79 \cdot 10^{-10}}}$$

$$S_o = 1,62 \cdot 10^{-4} \text{ M.}$$

$$S_o/S_{ow} = 20900$$

Odpowiedź: Rozpuszczalność w roztworze mocnego kwasu jest około 20900 razy większa niż w wodzie.

Dodatkowo wpływa tu efekt zwiększenia rozpuszczalności związany ze wzrostem siły jonowej i zmiany K_{sp} , który uwzględniliśmy poprzez użycie dwóch różnych stałych dla ($I=0$ i $I=0,1$).

Drugi typ podejścia polega na analizie problemu od strony chemicznej a następnie zastosowaniu klasycznych bilansów przy użyciu zmiennej x postępu reakcji chemicznej (lub większej liczby zmiennych adekwatnie do stopnia złożoności problemu). Pokażemy to na przykładzie obliczania rozpuszczalności AgCN analogicznym do poprzedniego.

Przykład 8.15a. Wpływ pH na rozpuszczalność soli słabych kwasów

Obliczyć stężenie nasyconego roztworu AgCN w wodzie i w roztworze otrzymanym przez rozpuszczenie AgCN w roztworze mocnego kwasu o stężeniu początkowym $C = 0,1 \text{ M}$.

$$K_{sp}(\text{AgCN}, I=0,0) = 6,02 \cdot 10^{-17}; K_{sp}(\text{AgCN}, I=0,1) = 1,00 \cdot 10^{-16};$$

$$K_K(\text{HCN}, I=0,1) = 3,79 \cdot 10^{-10}$$

Rozwiązanie:

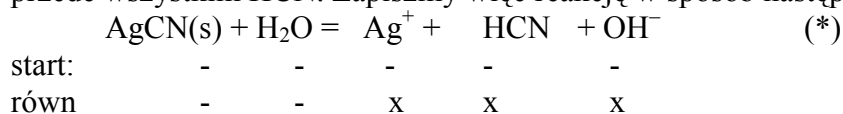
a) rozpuszczalność w wodzie (uwzględnimy hydrolizę anionu CN^- w wodzie).

Przeanalizujemy nasze pierwsze przybliżenie:

$$S_{0w} = \sqrt{K_{sp}} = 7,76 \cdot 10^{-9} \text{ M.}$$

Stopień hydrolizy jonów cyjankowych można ocenić na podstawie ilorazu C/K analogicznie jak stopień dysocjacji słabych kwasów. Stała hydrolizy tych jonów jest dość duża $K_h = K_w/K_{kw}$ i wynosi $2,64 \cdot 10^{-5}$. Mamy więc $C/K = 2,9 \cdot 10^{-4}$ co oznacza, że stopień hydrolizy będzie bardzo duży. Wartość $C/K = 0,1$ oznacza już hydrolizę ponad 90% (można sprawdzić na wzorach ogólnych).

Hydrolizę w tym przypadku należy uwzględnić! W fazie wodnej należy się więc spodziewać przede wszystkim HCN. Zapiszmy więc reakcję w sposób następujący:



Równaniu (*) odpowiada następująca stała równowagi K^* :

$$K^* = \frac{[\text{Ag}^+][\text{HCN}][\text{OH}^-]}{1}$$

Równanie reakcji (*) można otrzymać poprzez algebraiczne zsumowanie następujących równań:



Ponieważ $(*) = (1) - (2) + (3)$, więc $K^* = K_{sp}K_{kw}^{-1}K_w$. Po wstawieniu wartości otrzymuje się $K^* = 1,75 \cdot 10^{-20}$. Teraz już możemy wyliczyć rozpuszczalność osadu AgCN w wodzie przy założeniu praktycznie całkowitej hydrolizy jonów cyjankowych w roztworze.

$$S_0 = [\text{Ag}^+] = x, \quad K^* = x^3,$$

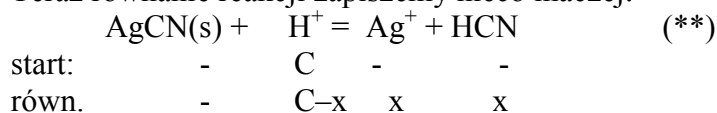
$$x = \sqrt[3]{K^*} = \sqrt[3]{1,75 \cdot 10^{-20}} = 2,59 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

Dodajmy, że tyle wynosi również stężenie jonów OH^- (odczyn zasadowy) oraz HCN.

Uwaga! Powyższy sposób można stosować jedynie w przypadkach, w których hydroliza anionu jest praktycznie całkowita (sprawdzenie czy $C/K < 0,1$). Należy sobie zdawać sprawę, że takie sumowanie równań oznacza założenie, że postęp w reakcjach (2) i (3) wynika ze stopnia zachodzenia reakcji (1) x i wynosi odpowiednio $-x$ i x . Tak więc hydroliza jonów CN^- zachodzi z praktycznie 100% wydajnością, natomiast dysocjacja wody zachodzi dokładnie w takim stopniu, aby zubożyć jony cyjankowe. Wynika to z postaci równania, mówiącego że w wyniku rozpuszczenia osadu zawsze $[\text{Ag}^+] = [\text{HCN}] = [\text{OH}^-]$.

b) rozpuszczalność w roztworze mocnego kwasu

Teraz równanie reakcji zapiszemy nieco inaczej:



Ponieważ równanie (***) możemy uzyskać jako sumę równań (1) – (2) więc $K^{**} = K_{sp}K_{kw}^{-1}$. Ustalająca się równowaga prowadzi do zależności:

$$K^{**} = \frac{[Ag^+][HCN]}{[H^+]} = \frac{x^2}{C-x}$$

Uwzględniając, że $x \ll C = 0,1 \text{ M}$, obliczymy natychmiast:

$$x = \sqrt{CK^{**}} = 1,62 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

Jest to wynik identyczny z otrzymanym poprzednio dla rozpuszczalności AgCN w kwasie. Zauważmy, że ostatni wzór obliczeniowy pokrywa się z wzorem (8.11) po uwzględnieniu że $K_k \ll [H^+]$ i podstawieniu $K^{**} = K_{sp}K_{kw}^{-1}$

$$x = \sqrt{CK^{**}} = \sqrt{\frac{[H^+]K_{sp}}{K_k}}$$

Odpowiedź: Rozpuszczalność AgCN w wodzie wynosi $2,59 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ a w 0,1 M roztworze mocnego kwasu $1,62 \cdot 10^{-4} \text{ M}$. Stosunek tych wartości wynosi około 625,5.

Rozważmy jeszcze rozpuszczalność w kwasie soli typu MX_2 .

Przykład 8.16. Rozpuszczalność soli typu MX_2 w kwasach.

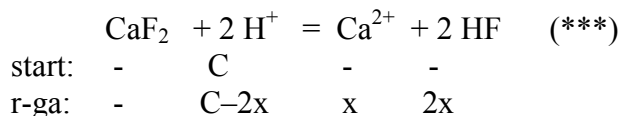
Oblicz rozpuszczalność CaF_2 w roztworze kwasu azotowego o stężeniu 0,1 M.

$$K_{sp}(CaF_2, I=0,1) = 10^{-9,815} = 1,531 \cdot 10^{-10}$$

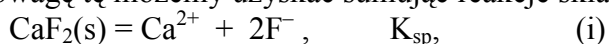
$$K_k(HF, I=0,1) = 6,7 \cdot 10^{-4}$$

Rozwiązanie

Ponieważ HF jest słabym kwasem a mamy nadmiar mocnego kwasu, należy założyć, że reakcja sumaryczna da się ująć równaniem (***):



Równowagę tę możemy uzyskać sumując reakcje składowe (i), (ii)



i uwzględniając, że (***) = (i) - 2 (ii).

Mamy więc $K^{***} = K_{sp}K_k^{-2}$, czyli $K^{***} = 3,41 \cdot 10^{-4}$.

Po podstawieniu danych liczbowych otrzymujemy do rozwiązania następujące równanie.

$$K^{***} = \frac{x(2x)^2}{(C-2x)^2}$$

Jest to równanie stopnia trzeciego. Aby je uprościć założymy, że rozpuszczalność jest niewielka i $C-2x \approx C$. Wówczas mamy $K^{***} C^2 = 4x^3$, skąd wyliczamy $x = 9,48 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. W przypadku mniejszego stężenia mocnego kwasu, lub lepszej rozpuszczalności soli, tego założenia nie moglibyśmy zrobić i musielibyśmy rozwiązać równanie bez uproszczeń (patrz rozdział 8.2.9).

Odpowiedź: Rozpuszczalność CaF_2 w 0,1 M roztworze kwasu azotowego wynosi $9,48 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, czyli 0,739 grama CaF_2 w litrze kwasu.

Dla porównania obliczmy rozpuszczalność tego związku w wodzie;

$$K_{sp}(\text{CaF}_2, I=0) = 10^{-10,46} = 3,46 \cdot 10^{-11}$$

$$K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2, [\text{Ca}^{2+}] = S_0, [\text{F}^-] = 2S_0,$$

$$K_{sp} = S_0(2S_0)^2 = 4S_0^3$$

$$S_0 = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{4}} = 2,05 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

Rozpuszczalność CaF_2 w wodzie wynosi więc $2,05 \cdot 10^{-4} \text{ M}$. Sprawdźmy jeszcze, czy przy tych stężeniach dochodzi do hydrolizy jonów fluorkowych i powstawania istotnych ilości HF. Stała hydrolizy $K_h = K_w/K_k = 10^{-14}/6,7 \cdot 10^{-4} = 1,49 \cdot 10^{-11}$. Obliczymy teraz stosunek stężenia jonów fluorkowych do stałej hydrolizy $C/K_h = 13735000$. Jest to zdecydowanie powyżej krytycznych 480 oznaczających 5% hydrolizy. Nie ma więc konieczności uwzględniania reakcji hydrolizy anionu w tym przypadku.

Rachunki wyglądają nieco inaczej, gdy mamy do czynienia z trudnorozpuszczalną solą, pochodną kwasu dwu- lub więcej protonowego. Wówczas należy uwzględnić kolejne stopnie dysocjacji, biorąc pod uwagę fakt, że anion wchodzący w skład osadu jest dwu- lub trójкратно naładowany. Stopień skomplikowania daje się w pewnych przypadkach zmniejszyć, stosując odpowiednie założenia na temat proporcji stężenia jonów hydroniowych do stałych kwasowości.

Przykład 8.17. Rozpuszczalność soli kwasów dwuprotonowych

Obliczyć stężenie BaC_2O_4 w roztworze kwasu (dla sumarycznej siły jonowej $I=0,1$) jeśli pH roztworu wynosi 2.

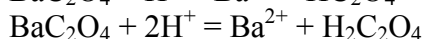
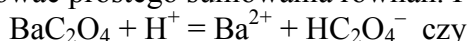
Stałe stężeniowe dla $I=0,1$:

$$K_{sp}(\text{BaC}_2\text{O}_4) = 10^{-5,208} = 6,194 \cdot 10^{-6}$$

$$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4: K_1 = 10^{-1,014} = 0,09683; K_2 = 10^{-3,809} = 1,552 \cdot 10^{-4}$$

Rozwiązanie:

Ponieważ dla $\text{pH}=2$ musimy się spodziewać obecności w roztworze końcowym zarówno $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ jak i anionów HC_2O_4^- (oraz $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) w porównywalnych ilościach nie możemy zastosować prostego sumowania równań. Pojedyncze równanie typu:



nie będzie dobrze oddawać zastanej sytuacji. Wykorzystamy więc bilans składników pochodzących z rozтворzenia osadu:

$$S_0 = [\text{Ba}^{2+}]$$

Jednocześnie jest to jedyne źródło szczawianów i ich sprotonowanych form

$$S_0 = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]$$

Dla obliczenia poszczególnych stężeń w obecności mocnego kwasu musimy posłużyć się stałymi kwasowości kwasu szczawowego

$$K_1 = [\text{HC}_2\text{O}_4^-][\text{H}^+]/[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4],$$

$$K_2 = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}][\text{H}^+]/[\text{HC}_2\text{O}_4^-]$$

skąd mamy, po wstawieniu wyrażeń na $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]$ i $[\text{HC}_2\text{O}_4^-]$:

$$S_0 = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}][\text{H}^+]/K_2 + [\text{HC}_2\text{O}_4^-][\text{H}^+]/K_1$$

$$S_0 = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}][\text{H}^+]/K_2 + [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}][\text{H}^+]/K_2 \cdot [\text{H}^+]/K_1$$

$$S_0 = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \left(\frac{[\text{H}^+]^2}{(K_1 \cdot K_2)} + \frac{[\text{H}^+]}{K_2} + 1 \right), \text{ po sprowadzeniu do wspólnego}$$

mianownika

$$S_0 = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \frac{[\text{H}^+]^2 + K_1[\text{H}^+] + K_1 \cdot K_2}{(K_1 \cdot K_2)}$$

i ostatecznie

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = \frac{S_0 K_1 K_2}{[\text{H}^+]^2 + K_1[\text{H}^+] + K_1 K_2}$$

8.12

Na podstawie tego wzoru możemy wyznaczyć relację pomiędzy S_o a stężeniem jonów $[C_2O_4^{2-}]$ dla warunków podanych w zadaniu.

$$[H^+] = 10^{-pH} = 10^{-2} \text{ M}$$

$$[C_2O_4^{2-}] = S_o \cdot K_1 \cdot K_2 / ([H^+]^2 / (K_1 \cdot K_2) + [H^+] / K_2 + 1) = S_o \cdot 0,01387$$

Mamy więc $[C_2O_4^{2-}] = 0,01387 \cdot S_o$. Teraz możemy zastosować wzór na iloczyn rozpuszczalności BaC_2O_4 i wyznaczyć jedyną zmienną, którą jest S_o .

$$K_{sp}(BaC_2O_4) = [Ba^{2+}][C_2O_4^{2-}] = S_o \cdot 0,01387 \cdot S_o$$

$$S_o = \sqrt{\frac{K_{sp}}{0,01387}} = 0,0211 \text{ M}$$

Odpowiedź: Rozpuszczalność szczawianu baru w roztworze o $pH=2$ wynosi 0,0211 M.

Wzór 8.12. podany dla kwasu szczawowego jest po odpowiednim podstawieniu słuszny również dla innych kwasów dwuprotonowych i ich anionów, np. węglanów, siarczanów(IV), chromianów(VI) itd.

Przykład 8.18. Obliczanie granicznego pH powodującego wytrącenie osadu dla soli kwasów dwuprotonowych.

Obliczyć, dla jakiego pH z roztworu zawierającego 0,02 M jonów Sr^{2+} i 0,01 M szczawianów $C_2O_4^{2-}$ nie wytrąci się osad SrC_2O_4 . Założyć całkowitą siłę jonową $I=0,1$.

Rozwiązanie.

Na podstawie wzoru na iloczyn rozpuszczalności wiemy, że

$$K_{sp}(SrC_2O_4) = [Sr^{2+}][C_2O_4^{2-}] = 0,02[C_2O_4^{2-}],$$

stąd możemy wyliczyć wymagane stężenie szczawianów:

$$[C_2O_4^{2-}] = K_{sp}/0,02 = 10^{-6,425}/0,02 = 1,88 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

Całkowite stężenie szczawianów musi być równe 0,01M, mamy więc na podstawie wzoru 8.12 otrzymujemy zależność

$$0,01 = [C_2O_4^{2-}] + [HC_2O_4^-] + [H_2C_2O_4] = [C_2O_4^{2-}]([H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1 \cdot K_2)/(K_1 \cdot K_2)$$

która po odpowiednich podstawieniach ($[C_2O_4^{2-}] = 1,88 \cdot 10^{-5}$, $K_1 = 0,09683$ i $K_2 = 1,503 \cdot 10^{-5}$) prowadzi do równania kwadratowego z jedną niewiadomą $[H^+] = x$.

$$x^2 + 0,09683x - 0,00797965 = 0$$

Rozwiązaniem tego równania jest $x = [H^+] = 0,05319 \text{ M}$.

Dla $I=0,1$ mamy $\{H^+\} = f[H^+] = 0,7903 \cdot 0,05319 = 0,0420$ czyli $pH = -\log\{H^+\} = 1,376$.

Odpowiedź: Osad SrC_2O_4 z tego roztworu nie wytrąci się, jeżeli $[H^+] > 0,0532 \text{ M}$, czyli $pH < 1,376$.

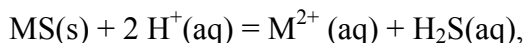
Podobne wzory i sposób postępowania można stosować dla innych soli kwasów dwuprotonowych jak np. węglanów czy siarczków.

Wzór 8.12 można znacznie uprościć, jeżeli $[H^+] > 100K_1$ i $K_1 > K_2$. W przypadku siarczków znacznie uproszczoną wersję tego wzoru:

$$[S^{2-}] = \frac{S_o K_1 K_2}{[H^+]^2} \quad 8.13$$

można stosować zawsze dla roztworów wykazujących $pH < 5$.

W przypadku siarczków dane odnośnie rozpuszczalności zostały zdublowane w tabelach stałych fizykochemicznych w niniejszym skrypcie z powodu niebyt dobrego spełniania zależności 8.12 przez te układy. Obliczenia dla siarczków można prowadzić w oparciu o równania roztwarzania siarczków w kwasach typu



gdzie: M oznacza metal. Odpowiednie stałe dla tak zapisanych reakcji dla wybranych siarczków podane są w Tabelach dołączonych do skryptu.

Przykład 8.19. Obliczanie granicznego pH powodującego wytrącenie osadu dla siarczków.

Roztwór, zawierający 0,033M $Mn(NO_3)_2$ nasycono gazowym siarkowodorem do uzyskania stężenia całkowitego H_2S równego 0,1 M (bez zmiany objętości całkowitej cieczy). Ile wynosi graniczne pH dla rozpoczęcia wytrącenia MnS z takiego roztworu? Czy z takiego roztworu wytrąci się MnS , jeżeli pH wynosi 5?

Uwaga: W przypadku wytrącania siarczków zwykle zakłada się, że całkowite stężenie siarkowodoru C_{H_2S} w nasyconym tym gazem roztworze wynosi **0,1 mol/dm³**.

Rozwiązanie.

W tablicach znajdujemy, że dla $I=3c=0,1$ stężeniowa stała procesu roztwarzania MnS , $MnS(s) + 2 H^+(aq) = Mn^{2+}(aq) + H_2S(aq)$, wynosi $K = 5,00 \cdot 10^7$.

Z postaci reakcji chemicznej mamy wzór $K = \frac{[Mn^{2+}][H_2S]}{[H^+]^2}$.

Następnie obliczamy graniczne stężenie H^+ , podstawiając do wzoru

$$[H^+] = \sqrt{\frac{[Mn^{2+}][H_2S]}{K}}$$

wartości: $[Mn^{2+}] = 0,025M$ i $[H_2S] = 0,1 M$, otrzymując $[H^+] = 7,07 \cdot 10^{-6} M$. Stąd $pH = -\log([H^+]f) = -\log(7,07 \cdot 10^{-6} \cdot 0,7903) = 5,253$. (odczytaliśmy z tablic $f=0,7903$ dla jonu H^+ , dla $I=0,1$)

Odpowiedź: Graniczne pH, powyżej którego obserwuje się wytrącenie MnS w podanych warunkach wynosi 5,253. W związku z tym dla $pH=5$ osad się nie wytrąci.

8.2.8. Wpływ kompleksowania na rozpuszczalność osadów elektrolitów.

Wpływ kompleksowania na rozpuszczalność osadów elektrolitów można wytłumaczyć na zasadzie analogicznej jak dla roztwarzania w kwasach. Ponieważ tworzenie jonu kompleksowego zmniejsza stężenie jonu metalu, układ musi rekompensować ten ubytek poprzez zwiększenie rozpuszczalności aż do momentu, w którym zostanie przywrócona równowagowa wartość iloczynu rozpuszczalności.

Podobnie jak poprzednio, aby uzyskać ilościowe wyniki, musimy w obliczeniach obok bilansów oraz definicji iloczynu rozpuszczalności uwzględnić równanie wynikające z definicji stałej trwałości danego kompleksu.

W praktyce analizy jakościowej kationów oznacza to, że poprzez dodanie odpowiednio selektywnego odczynnika kompleksującego dany kation, możemy zapobiec wytrąceniu osadów soli tego kationu. Czynność tę czasami nazywa się *maskowaniem* jonu.

Przykład 8.20. Wytrącanie osadów w obecności czynnika kompleksującego o znanym stężeniu.

Obliczyć rozpuszczalność $AgBr$ w wodzie i porównać ją z rozpuszczalnością w 0,2M roztworze amoniaku. $K_{sp}(AgBr) = 5,0 \cdot 10^{-13}$, $\beta(Ag(NH_3)_2^+) = 2,5 \cdot 10^7$.

Rozwiązanie:

Z bilansu składników wynika, że

$$S_o = [Ag^+] + [Ag(NH_3)_2^+],$$

$$S_o = [Br^-].$$

W czystej wodzie oczywiście nie ma kompleksowania Ag^+ amoniakiem i rozpuszczalność liczymy poprzez pierwiastkowanie iloczynu rozpuszczalności

$$S_o = \sqrt{K_{sp}} = 7,07 \cdot 10^{-7} \text{ M.}$$

Skorzystamy z definicji stałej trwałości i wyznaczmy wyrażenie na stężenie kompleksu

$$\beta = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+][NH_3]^2}$$

$$S_o = [Ag^+] + \beta [Ag^+][NH_3]^2 = [Ag^+](1 + \beta[NH_3]^2)$$

Podstawiając $[Ag^+]$ i $[Br^-]$ do iloczynu rozpuszczalności otrzymujemy

$$K_{sp} = \frac{S_o S_o}{1 + \beta[NH_3]^2}$$

$$S_o = \sqrt{K_{sp}(1 + \beta[NH_3]^2)}$$

Ze wzoru wynika, że rozpuszczalność $AgBr$ wzrasta ze wzrostem stężenia amoniaku oraz jest tym większa im większa jest stała trwałości tworzonego kompleksu.

Jeżeli stała trwałości jest bardzo duża, to często w sumie można pominąć jedynkę.

$$S_o = \sqrt{K_{sp}\beta[NH_3]^2}$$

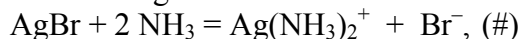
W naszym konkretnym przypadku mamy (zakładamy, że rozpuszczalność $AgBr$ jest na tyle mała, że nie musimy uwzględniać ubytku amoniaku wskutek reakcji z $AgBr$ i $[NH_3] = C_{NH_3}$):

$$S_o = \sqrt{(5,0 \cdot 10^{-13}(1 + 2,5 \cdot 10^7 \cdot 0,2 \cdot 0,2))} = \sqrt{(5,0 \cdot 10^{-13}(1 + 1,0 \cdot 10^6))}$$

$$S_o = 7,07 \cdot 10^{-4} \text{ M.}$$

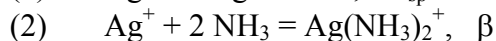
Odpowiedź: W 0,2 M roztworze amoniaku rozpuszczalność $AgBr$ jest 1000 razy większa niż w wodzie.

Uwaga: jeżeli proces kompleksowania jest praktycznie całkowity to możemy zastosować sumowanie równań reakcji wytrącania i kompleksowania analogicznie jak dla rozpuszczania osadów w kwasach. W powyższym przykładzie polega to na wypisaniu sumarycznego równania rozpuszczania $AgBr$:



start	-	0,2	-	-
równ:	-	0,2-2x	x	x

Przy czym reakcję (#) otrzymamy jako sumę rozpuszczania osadu i kompleksowania jonu Ag^+ :



Ponieważ (#) = (1) + (2), więc $K(\#) = K_{sp}\beta$. Teraz korzystamy z definicji stałej równowagi:

$$K(\#) = \frac{[Ag(NH_3)_2^+][Br^-]}{[NH_3]^2} = \frac{x^2}{(0,2-2x)^2} \approx \frac{x^2}{0,2^2}$$

Skąd ostatecznie otrzymujemy $S_o = x = 7,07 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

$$x = \sqrt{[NH_3]^2 K(\#)} = \sqrt{[NH_3]^2 K_{sp}\beta}$$

co daje wzór identyczny z poprzednio wyprowadzonym.

Przykład 8.21. Obliczanie granicznych warunków dla wytrącania osadów w obecności substancji kompleksujących.

Ile moli amoniaku należy dodać do 100 cm³ 0,01 M roztworu AgNO₃, aby po dodaniu 50 cm³ 0,2 M roztworu NaCl nie wytrącił się osad AgCl? Założyć, że dodanie NH₃ nie spowoduje zmiany objętości.

Rozwiązanie.

Jeżeli osad AgCl nie ma się wytrącić to iloczyn $[Ag^+][Cl^-]$ nie może przekroczyć wartości $K_{sp}(AgCl)$. Załóżmy, że te dwie wielkości są sobie równe.

Musimy pamiętać o wzajemnym rozcieńczeniu roztworów, zakładamy brak kontrakcji roztworów na skutek mieszania.

po rozcieńczeniu: $[Cl^-] = 0,2 \text{ M} \cdot 50 \text{ cm}^3 / 150 \text{ cm}^3 = 0,0667 \text{ M}$

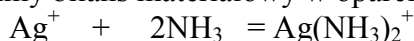
mamy więc krytyczne stężenie Ag^+ : $[Ag^+] = K_{sp}(AgCl)/[Cl^-]$

$$[Ag^+] = 1,77 \cdot 10^{-10} / 0,0667 = 2,65 \cdot 10^{-9} \text{ M}$$

Bilansowe stężenie srebra w tym roztworze wynosi (z uwzględnieniem rozcieńczenia)

$$C_{Ag} = 0,01 \text{ M} \cdot 100 \text{ cm}^3 / 150 \text{ cm}^3 = 0,00667 \text{ M}$$

Napiszmy bilans materiałowy w oparciu o równanie reakcji



start: C_{Ag} C_{NH_3} 0

r-ga: $C_{Ag}-x$ $C_{NH_3}-2x$ x

Ze względu na bardzo małe stężenie wolnych jonów Ag^+ założymy, że C_{Ag} jest równe stężeniu jonów kompleksowych $Ag(NH_3)_2^+$. Postęp reakcji x wynosi tyle, ile powstało kompleksu $x = C_{Ag} - [Ag^+] \cong 0,00667 \text{ M}$. Ponieważ osad AgCl nie ma być wytrącony, taki bilans jest uzasadniony i $C_{Ag} \cong [Ag(NH_3)_2^+]$.

Ze wzoru na stałą trwałości kompleksu mamy:

$$\beta = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+][NH_3]^2}$$

$$[NH_3] = \sqrt{\frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{\beta[Ag^+]}} = \sqrt{(0,00667 / (2,5 \cdot 10^7 \cdot 2,65 \cdot 10^{-9}))} = \sqrt{0,1007}$$

$$[NH_3] = 0,3173 \text{ M.}$$

Na końcu należy zauważyć, że dodawany amoniak zużywany jest również na wytworzenie $Ag(NH_3)_2^+$. Ponieważ $[NH_3] = C_{NH_3} - 2x$, mamy

$$C_{NH_3} = [NH_3] + 2 [Ag(NH_3)_2^+] = 0,3173 + 2 \cdot 0,00667 = 0,331 \text{ M}$$

Współczynnik dwa przed stężeniem soli kompleksowej wynika z faktu, że na wytworzenie 1 mola kompleksu potrzebne są 2 mole amoniaku.

Tak więc całkowita liczba moli amoniaku wyniesie:

$$n = C_{NH_3} \cdot V = 0,331 \text{ mol/dm}^3 \cdot 0,150 \text{ dm}^3 = 0,0496 \text{ mola} \cong 0,050 \text{ mola}$$

Do obliczeń wzięliśmy objętość końcową, bo to w tym właśnie, końcowym roztworze musimy zapewnić właściwe stężenie NH₃.

Odpowiedź: aby zapobiec wytrąceniu AgCl do roztworu AgNO₃ należy dodać 0,050 mola NH₃.

8.2.9. Rozwiązywanie zagadnień prowadzących do równań wyższego rzędu.

Wyrażenia występujące w zagadnieniach związanych ze stanami równowagi dosyć często prowadzą do równań będących wielomianami rzędu wyższego niż dwa. O ile dla wielomianu stopnia trzeciego istnieją wzory (choć są bardzo skomplikowane i mało godne polecenia) umożliwiające napisanie gotowego rozwiązania o tyle dla wielomianów wyższego rzędu tego typu wzory analityczne nie istnieją. Problem obliczania stężeń równowagowych jest jednak

dosyć szczególny, gdyż wiadomo, że rozwiązanie na pewno istnieje, a poza tym musi spełniać warunek narzucający przez stechiometrię. A więc stężenia muszą być liczbami dodatnimi a poza tym nie można przekraczać maksymalnych ilości bilansowo dostępnych w układzie. Problem jest więc lepiej określony niż w matematyce dla dowolnych wielomianów.

Jeżeli w układzie występuje tylko jedna reakcja chemiczna, to ułożenie odpowiedniego równania nie nastęca trudności. Najprościej do równania na stałą równowagi wpisać stężenia początkowe skorygowane o przebieg reakcji poprzez postępek reakcji $C=C^0 + v_i \cdot x$. Jedyną niewiadomą jest postępek reakcji x . Znalezienie miejsca zerowego otrzymanego wielomianu umożliwi obliczenie wszystkich stężeń w stanie równowagi. Jest wiele metod numerycznego rozwiązywania tego typu zagadnień (metoda bisekcji, reguła fałsi, metoda stycznych Newtona itp.). Omówimy krótko tylko jedną z nich.

Metoda Newtona (zwana metodą stycznych) polega na dochodzeniu do rozwiązania równania $F(x)=0$ poprzez kolejne przybliżenia. Zasada polega na tym, że przybliżamy pochodną w punkcie x_1 za pomocą ilorazu różnicowego $F'(x_1) \cong \frac{F(x_2) - F(x_1)}{x_2 - x_1}$.

Szukamy x_2 będącego miejscem zerowym funkcji $F(x)$. Podstawiając $F(x_2)=0$, otrzymamy

$x_2 \cong x_1 + \frac{-F(x_1)}{F'(x_1)}$. Tak więc mając przybliżone rozwiązanie x_1 możemy obliczyć lepsze

przybliżenie rozwiązania x_2 . Teraz możemy podstawić to rozwiązanie x_2 w miejsce x_1 i obliczyć kolejne, jeszcze przybliżone rozwiązanie (x_3). Kontynuując ten proces otrzymujemy liczby x_i coraz mniej różniące się od siebie i w końcu otrzymujemy odpowiednio dokładne rozwiązanie. Odpowiedni wzór iteracyjny wygląda więc następująco ($i=1, 2, 3 \dots n$):

$$x_{i+1} = x_i + \frac{-F(x_i)}{F'(x_i)} \quad 8.12$$

W zagadnieniach chemicznych szereg ten na ogół jest zbieżny do właściwego rozwiązania już dla wartości n od 3 do 6. Jako przybliżenie początkowe x_1 , jeżeli x oznacza stężenie, zwykle można przyjąć zero lub połowę wartości maksymalnie osiągalnej w układzie, wynikające z bilansu moli. Szczegóły dotyczące tej metody np. warunki zbieżności szeregu, warunki istnienia jednego rozwiązania itp. zawierają akademickie podręczniki z matematyki lub metod numerycznych i nie będą tu omawiane.

Przykład 8.22. Obliczenia dla układów złożonych, wymagające rozwiązania równania rzędu wyższego niż dwa.

Oblicz stężenia równowagowe wszystkich substancji, obecnych w roztworze zawierającym sumarycznie $0,01 \text{ mol/dm}^3 \text{ Pb(NO}_3)_2$ i $0,500 \text{ mol/dm}^3 \text{ CH}_3\text{COOK}$.

Rozwiązanie:

W roztworze, w wyniku dysocjacji powyższych soli, mamy obecne jony Pb^{2+} oraz CH_3COO^- , które po utworzeniu biorą udział w reakcji tworzenia kompleksu: $\text{Pb}^{2+} + 4 \text{CH}_3\text{COO}^- = \text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4^{2-}$.

Stała trwałości tego kompleksu wynosi: $\beta([\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4]^{2-}) = 25,7$. Napiszmy wyrażenie na stałą równowagi:

$$\beta = \frac{[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4^{2-}]}{[\text{Pb}^{2+}][\text{CH}_3\text{COO}^-]^4}$$

Załóżmy, że powstało x moli produktu. Z definicji postępu reakcji mamy:

$$\begin{aligned} [\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4^{2-}] &= 0 + x, \\ [\text{Pb}^{2+}] &= 0,01 - x, \end{aligned}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0,50 - 4x.$$

Wartości te podstawmy do wzoru na stałą równowagi. Otrzymamy następujący wielomian:

$$(0,01-x)(0,50-4x)^4 \cdot 25,7 = x.$$

Równanie to można uprościć do pierwszego stopnia zakładając albo że $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0,50 - 4x \cong 0,500$ albo że $[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cong 0,500 - 4 \cdot 0,01 = 0,460$. Otrzymujemy wówczas odpowiednio $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4^{2-}] = 6,14 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ lub $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4^{2-}] = 5,35 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

Rozważmy obecnie dokładne rozwiązanie bez tych uproszczeń.

Utwórzmy z podanego wielomianu funkcję $F(x)$, która w przypadku podstawienia równowagowej wartości x będzie dawała zero. $F(x) = x - (0,01-x)(0,50-4x)^4 \cdot 25,7$

Teraz musimy tylko znaleźć miejsce zerowe tego wielomianu. Zastosujemy iteracyjną metodę stycznych Newtona, która (w przypadku znalezienia się blisko rozwiązania) daje bardzo szybką zbieżność. Odpowiedni wzór iteracyjny wygląda następująco:

$$x_{i+1} = x_i - F(x_i)/F'(x_i)$$

Obliczmy pochodną (stosując wzór na pochodną iloczynu):

$$F'(x) = 1 - 25,7 \cdot (-1) \cdot (0,50-x)^4 + (0,01-x) \cdot 4 \cdot (0,5-x)^3$$

Oczywiście, jeżeli komuś jest wygodniej, można wykonać mnożenia zawarte w nawiasach i sprowadzić wielomian do postaci $F(X) = a_0 + a_1 x + a_2 x^2 + a_3 x^3 + a_4 x^4 + \dots$, który jest łatwiej różniczkować.

Teraz pozostaje tylko znalezienie startowego przybliżenia x_1 . Właściwie prawie zawsze można rozpocząć z $x=0$, albo, gdy jest to miejsce zerowe pochodnej, bierzemy np. połowę wielkości maksymalnej x . W naszym przypadku z bilansu ołowiu widać, że $x \leq 0,01$.

Prześledźmy zbieżność procesu dla a) $x_1=0$ i b) dla $x_1=0.005$.

i	x_i	$F(x_i)$	$F'(x_i)$	x_{i+1}
a) $x_1=0.0$				
1	0,00	-0,0160625	2,47775	0,006482696
2	0,006482696	0,001916968	2,481091429	0,005710065
3	0,005710065	$-5,23469 \cdot 10^{-6}$	2,480864515	0,005712175
4	0,005712175	$9,05316 \cdot 10^{-8}$	2,480865197	0,005712139
5	0,005712139	$-3,21814 \cdot 10^{-10}$	2,480865185	0,005712139
b) $x_1 = 0.005$				
1	0,005	-0,001821315	2,48061563	0,005734219
2	0,005734219	$5,57002 \cdot 10^{-5}$	2,4808723	0,005711767
3	0,005711767	$-9,39147 \cdot 10^{-7}$	2,480865065	0,005712146
4	0,005712146	$1,73441 \cdot 10^{-8}$	2,480865188	0,005712139
5	0,005712139	$-3,21814 \cdot 10^{-10}$	2,480865185	0,005712139

Jak widać, niezależnie od punktu startowego, po pięciu krokach iteracyjnych uzyskujemy identyczne rozwiązanie $x=0,0057124$.

Teraz już możemy łatwo obliczyć stężenia równowagowe:

$$[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4^{2-}] = x = 0,00571 \text{ M}$$

$$[\text{Pb}^{2+}] = 0,01 - x = 0,00429 \text{ M}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0,50 - 4x = 0,47715 \text{ M}.$$

Odpowiedź: W stanie równowagi stężenie jonów $[\text{Pb}^{2+}] = 0,00429 \text{ M}$, $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0,47715 \text{ M}$ a związku kompleksowego $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4^{2-}] = 0,00571 \text{ M}$.

W tym przykładzie stała kompleksowania jest niewielka, co uwidacznia się w stopniu skompleksowania jonów ołowiu wynoszącym 57,1% - pozostałe 42,9% jonów Pb^{2+} nie tworzy kompleksu.

Jak widać uzyskany wynik leży pomiędzy wynikami uzyskanymi w wyniku uproszczeń podanymi powyżej. Nie zawsze jednak wiadomo jak dobrze będą spełniane poczynione założenia przed wykonaniem obliczeń i jak wpłyną na jakość otrzymanego rozwiązania.

W obliczeniach praktycznych można posłużyć się programowalnym kalkulatorem, programem Microsoft Excel lub, w miarę możliwości, samemu napisać jakiś prosty program np. w języku JavaScript lub Visual Basic.