



Chemia - laboratorium

AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska
Studia stacjonarne, Rok I, Semestr zimowy 2013/14



Dr hab. inż. Tomasz Brylewski

e-mail: brylew@agh.edu.pl

tel. 12-617-5229

Katedra Fizykochemii i Modelowania Procesów
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki
A3, I p., pokój 105

Konsultacje: wtorek 10:00-11:00

Rozpuszczalność i iloczyn *rozpuszczalności związków chemicznych*

- pojęcie układu i fazy oraz różnice pomiędzy układem homogenicznym a układem heterogenicznym,
- mechanizm procesu rozpuszczania soli trudno rozpuszczalnej – roztwór nasycony,
- pojęcie rozpuszczalności substancji,
- podział związków chemicznych według rozpuszczalności (kryterium rozpuszczalności),
- definicja iloczynu rozpuszczalności i jego matematyczne wyrażenie,
- związek pomiędzy rozpuszczalnością a iloczynem rozpuszczalności substancji trudno rozpuszczalnych,
- rozwiązywanie zadań z iloczynu rozpuszczalności i rozpuszczalności.

Rozpuszczalność związków chemicznych - pojęcie układu i fazy

Roztwór mocnego i słabego elektrolitu \Rightarrow układ jednorodny (homogeniczny) \Rightarrow układ jednofazowy (roztwór) \Rightarrow **roztwór nienasycony**.

Roztwór nasycony soli trudnorozpuszczalnej w równowadze z jej osadem \Rightarrow układ niejednorodny (heterogeniczny) \Rightarrow układ dwufazowy (osad+roztwór) \Rightarrow **roztwór nasycony**.

Faza - jednorodna część materii posiadająca określoną własność fizyczną i ograniczona określoną powierzchnią.

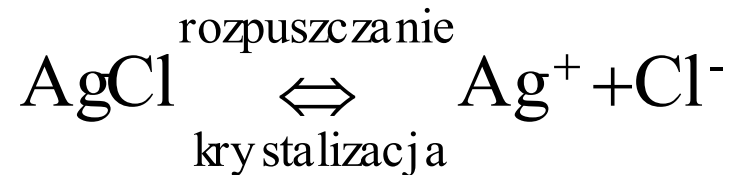


Układ jednorodny



Układ niejednorodny

Rozpuszczalność - mechanizm rozpuszczania się trudnorozpuszczalnej soli



→ w wyniku oddziaływania dipolu wody na kryształ AgCl następuje odrywanie jonów Ag^+ i Cl^- od powierzchni kryształu \Rightarrow przechodzenie do roztworu uwodnionych jonów,

→ równocześnie przebiega proces odwrotny \Rightarrow krystalizacja AgCl z roztworu w wyniku zderzenia się uwodnionych jonów z powierzchnią kryształu,

→ równoczesny proces rozpuszczania soli i wytrącania (krystalizacji) osadu prowadzi do ustalenia się równowagi dynamicznej \Rightarrow **roztwór nasycony**.

Roztwór nasycony:

- roztwór znajdujący się w stanie równowagi dynamicznej z fazą, która go nasyca (roztwór, w którym już więcej danej substancji nie może rozpuścić się) w określonej temperaturze.

Rozpuszczalność

– definicja i kryterium rozpuszczalności

Definicja rozpuszczalności:

- ilość substancji zawarta w roztworze nasyconym, przypadająca na 100 g lub 1 dm³ rozpuszczalnika.

Podział substancji pod względem rozpuszczalności (kryterium rozpuszczalności):

- dobrze rozpuszczalne $\Rightarrow > 1$ g/100 g wody
- słabo rozpuszczalne $\Rightarrow 0,1 \div 1$ g/100 g wody
- nierozpuszczalne $\Rightarrow < 0,1$ g/100 g wody

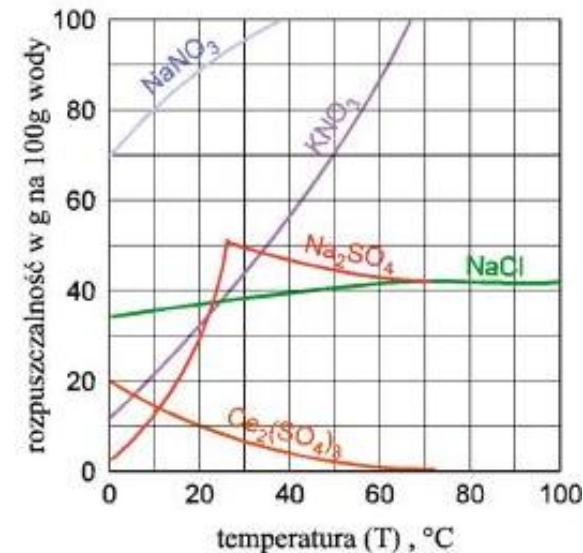
Czynniki wpływające na rozpuszczalność:

- rodzaj substancji i rozpuszczalnika
(wg. zasady "podobne rozpuszcza się w podobnym")

- temperatura



- ciśnienie (ciała stałe i ciecze nie są wrażliwe na zmianę ciśnienia, natomiast rozpuszczalność gazów \uparrow ze \uparrow ciśnienia).



Rozpuszczalność

– tabela rozpuszczalności

TABELA ROZPUSZCZALNOŚCI WODOROTLENKÓW I SOLI

| | NH ₄ ⁺ | Na ⁺ | K ⁺ | Mg ²⁺ | Ca ²⁺ | Ba ²⁺ | Ag ⁺ | Hg ²⁺ | Pb ²⁺ | Cu ²⁺ | Sn ²⁺ | Zn ²⁺ | Mn ²⁺ | Fe ²⁺ | Fe ³⁺ | Al ³⁺ | Cr ³⁺ |
|----------------------------------|------------------------------|-----------------|----------------|------------------|------------------|------------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| OH ⁻ | | | | ▽ | ○ | | ▽ | ▽ | ▽ | ▽ | ▽ | ▽ | ▽ | ▽ | ▽ | ▽ | ▽ |
| Cl ⁻ | | | | | | | ▽ | | ○ | ■ | | | ■ | ■ | ■ | | ■ |
| Br ⁻ | | | | | | | ▽ | ○ | ○ | ■ | | | ■ | ■ | ■ | | ■ |
| I ⁻ | | | | | | | ▽ | ▽ | ▽ | ◎ | ○ | | ■ | ■ | ◎ | | ■ |
| S ²⁻ | | | | ○ | ○ | | ▽ | ▽ | ▽ | ▽ | ▽ | ▽ | ▽ | ▽ | ▽ | ▽ | ▽ |
| SO ₃ ²⁻ | | | | | ▽ | ▽ | ▽ | ▽ | ▽ | ◎ | ○ | ○ | ▽ | ■ | ◎ | ▽ | ■ |
| SO ₄ ²⁻ | | | | | ○ | ▽ | ○ | | ▽ | ■ | | | ■ | ■ | ■ | | ■ |
| NO ₃ ⁻ | | | | | | | | | | ■ | | | ■ | ■ | ■ | | ■ |
| CO ₃ ²⁻ | | | | ▽ | ▽ | ▽ | ▽ | ▽ | ▽ | ▽ | ▽ | ▽ | ▽ | ▽ | ▽ | ▽ | ▽ |
| PO ₄ ³⁻ | | | | ▽ | ▽ | ▽ | ▽ | ▽ | ▽ | ▽ | ▽ | ▽ | ▽ | ▽ | ▽ | ▽ | ▽ |
| SiO ₃ ²⁻ | | | | ▽ | ▽ | ▽ | ▽ | ▽ | ▽ | ▽ | ▽ | ▽ | ▽ | ▽ | ▽ | ▽ | ▽ |
| CH ₃ COO ⁻ | | | | | | | ▽ | | | ■ | | | ■ | ■ | | | ■ |

 Substancja rozpuszczalna w roztworze wodnym

 Substancja słabo rozpuszczalna w roztworze wodnym

 Substancja praktycznie nierozpuszczalna w roztworze wodnym

 W roztworze zachodzą skomplikowane reakcje

Barwa odpowiada kolorowi roztworu lub osadu

Rozpuszczalność – podział soli

Ze względu na rozpuszczalność sole dzielimy na dwie grupy:

→ I grupa (rozpuszczalne):

- azotany,
- octany,
- chlorki, bromki i jodki w wyjątkiem srebra, rtęci(I) i ołowiu(II),
- siarczany z wyjątkiem CaSO_4 , Ag_2SO_4 i Hg_2SO_4 ,
- sole sodowe, potasowe i amonowe z wyjątkiem $\text{NaSb}(\text{OH})_6$, K_2PtCl_6 , KClO_4 .

→ II grupa (słabo rozpuszczalne i nierozpuszczalne):

- wodorotlenki z wyjątkiem wodorotlenków metali alkalicznych, amonu i baru,
- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i $\text{Sr}(\text{OH})_2$,
- obojętne węglany i fosforany z wyjątkiem węglanów i fosforanów amonu oraz metali alkalicznych,
- siarczki z wyjątkiem siarczków amonu, siarczków metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych.

Rozpuszczalność

– iloczyn rozpuszczalności

→ W celu wyprowadzenia równania na stałą równowagi dla procesu rozpuszczania soli trudno rozpuszczalnej, należy rozważyć:

- szybkość procesu przechodzenia jonów Ag^+ i Cl^- do roztworu \Rightarrow **równanie szybkości rozpuszczania**,
- szybkość procesu wydzielania się jonów Ag^+ i Cl^- na powierzchni kryształów \Rightarrow **równanie szybkości krystalizacji**.

Szybkość rozpuszczania:

$$v_1 = k_1 \cdot S$$

gdzie: S - powierzchnia fazy stałej, a k_1 - współczynnik proporcjonalności \Rightarrow wielkość stała, wyrażająca szybkość przechodzenia fazy stałej do roztworu, gdy $S = 1$.

Wniosek: rozpuszczanie się osadu odbywa się z jednakową szybkością, która zależy od:

- rozmiarów powierzchni kryształów,
- temperatury,

nie zależy natomiast od stężenia jonów roztworze \rightarrow w przypadku substancji trudno rozpuszczalnej jej powierzchnia podczas rozpuszczania niewiele się zmienia $\Rightarrow S = \text{constans}$.

Rozpuszczalność

– iloczyn rozpuszczalności, cd.

Szybkość krystalizacji:

$$v_2 = k_2 \cdot [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] \cdot S$$

gdzie: k_2 - współczynnik proporcjonalności \Rightarrow wielkość stała, wyrażająca szybkość przechodzenia jonów z roztworu do fazy stałej, gdy $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = 1$.

Wniosek: szybkość wzrostu kryształu jest proporcjonalna do stężenia Ag^+ i Cl^- w roztworze (im więcej jonów tym więcej zderzeń) oraz do liczby miejsc w sieci krystalicznej, w którą mogą się one wbudować \Rightarrow zależy od jednostkowej powierzchni S .

W roztworze nasyconym (w stanie równowagi dynamicznej):

szybkość rozpuszczania = szybkości narastania kryształu AgCl :

$$v_1 = v_2$$

$$k_1 \cdot S = k_2 \cdot [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] \cdot S$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{k_1 \cdot \cancel{S}}{k_2 \cdot \cancel{S}} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$$

Rozpuszczalność

– definicja iloczynu rozpuszczalności

$$I_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$$

W roztworze nasyconym trudno rozpuszczalnej soli iloczyn stężeń jonów na które ta sól się rozpada jest w danej temperaturze wielkością stałą → stała I_r charakteryzuje zdolność substancji do rozpuszczania się → iloczyn rozpuszczalności danej soli (w tym przypadku AgCl).

→ iloczyn rozpuszczalności nie informuje nas o tym, jakie mogą być stężenia poszczególnych jonów → mogą one być równe sobie lub jedno może być większe od drugiego ⇒ ważne, aby ich iloczyn był równy I_r soli.

Rozpuszczalność

– iloczyn rozpuszczalności

Na podstawie znajomości iloczynu rozpuszczalności soli można wyjaśnić **zjawisko wytrącania i rozpuszczania osadu**, gdyż opierając się na I_r można przewidzieć, czy osad w danych warunkach powstanie, czy też nie \Rightarrow decyduje o tym wzajemny stosunek dwóch wielkości:

- iloczynu rozpuszczalności,
- aktualny w roztworze iloczyn stężeń jonów, z których tworzy się osad.

Możliwe są trzy warianty:



\rightarrow **roztwór przesycony** \rightarrow roztwór w równowadze nietrwalej (w pewnych warunkach następuje powrót do stanu równowagi poprzez wydzielanie przez roztwór kryształów soli).

Warunek strącenia osadu \Rightarrow stężenia jonów muszą być dobrane, aby ich iloczyn $> I_r \Rightarrow$ uzyskanie stanu przesyconia.

Rozpuszczalność

– iloczyn rozpuszczalności, cd.

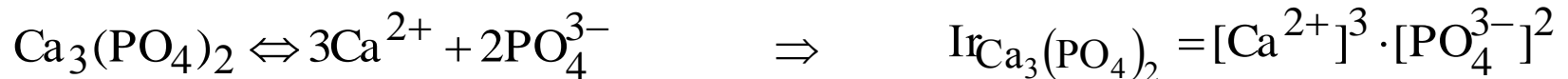
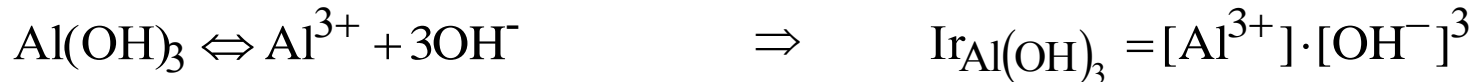
W przypadku równania procesu rozpuszczania-kryształizacji trudno rozpuszczalnej soli:



mamy:

$$I_{r_{A_m B_n}} = [A^{n+}]^m \cdot [B^{m-}]^n$$

Przykłady:





Związek między iloczynem rozpuszczalności a rozpuszczalnością

→ Do teoretycznych rozważań o dużym znaczeniu praktycznym, dotyczących:

- obliczeń iloczynu rozpuszczalności substancji,
- obliczeń rozpuszczalności substancji,
- ustalenia warunków wytrącania czy rozpuszczania osadów,

konieczna jest znajomość związku pomiędzy iloczynem rozpuszczalności soli trudnorozpuszczalnej a jej rozpuszczalnością.

Związek między iloczynem rozpuszczalności a rozpuszczalnością, cd.

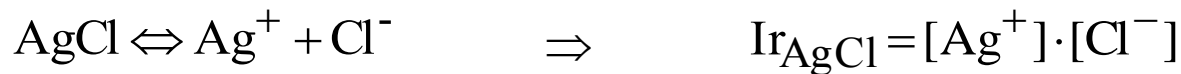
Rozpuszczalność AgCl w $T=25^{\circ}\text{C}$ wynosi $0,0015\text{g/dm}^3$ wody, uwzględniając masę molową $M_{\text{AgCl}} = 143,34\text{ g}$, mamy:

$$\begin{array}{rcl} 1 \text{ mol} & \text{-----} & 143,34 \text{ g} \\ x \text{ mola} & \text{-----} & 0,0015 \text{ g} \end{array}$$

$$x = \frac{1 \text{ mol} \cdot 0,0015 \text{ g}}{143,34 \text{ g}} = 0,0000105 \text{ mol}$$

\Rightarrow w 1 dm^3 roztworu nasyconego znajduje się $0,0000105 \text{ mol AgCl}$,

\rightarrow zgodnie z reakcją:



$$[\text{Ag}^+] = 0,0000105 \text{ mol/dm}^3$$

$$[\text{Cl}^-] = 0,0000105 \text{ mol/dm}^3$$

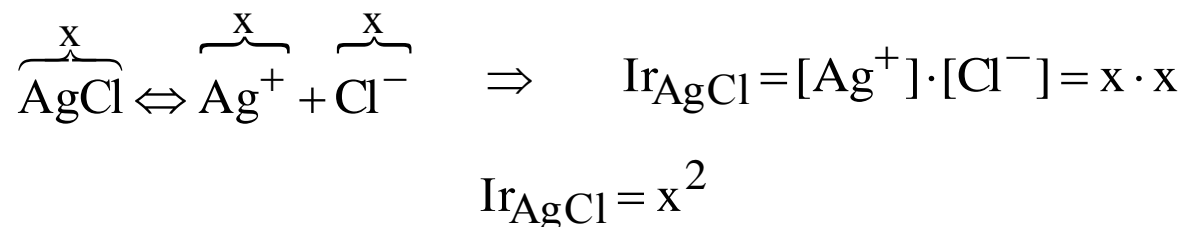
mamy:

$$I_{\text{rAgCl}} = 0,0000105 \text{ mol/dm}^3 \cdot 0,0000105 \text{ mol/dm}^3$$

$$I_{\text{rAgCl}} = 1,1 \times 10^{-10} (\text{mol/dm}^3)^2$$

Związek między iloczynem rozpuszczalności a rozpuszczalnością, cd.

Korzystając z zależności pomiędzy iloczynem rozpuszczalności i rozpuszczalnością x , która dla soli typu AgCl ma postać:



gdzie: x - rozpuszczalność soli wyrażona w mol/dm^3 .

Zatem:

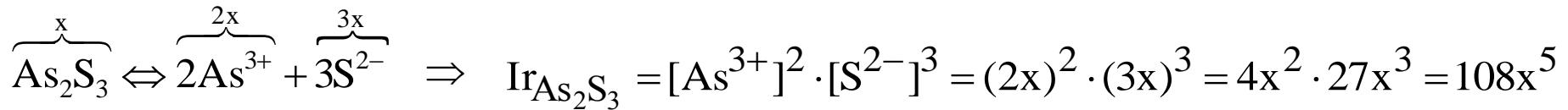
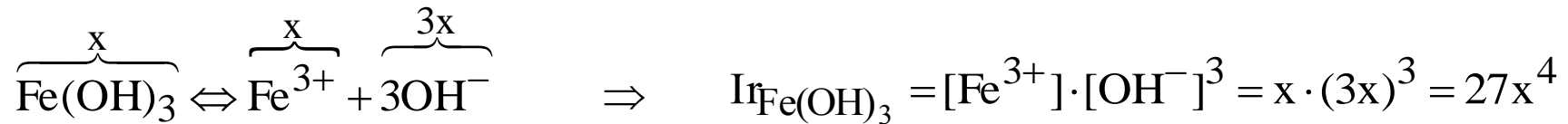
$$x = 0,0000105 \text{ mol/dm}^3 = 1,05 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$$

$$I_{\text{AgCl}} = (1,05 \times 10^{-5})^2 (\text{mol/dm}^3)^2$$

$$I_{\text{AgCl}} = 1,1 \times 10^{-10} (\text{mol/dm}^3)^2$$

Związek między iloczynem rozpuszczalności a rozpuszczalnością, cd.

→ Przykłady innych soli:



Często zamiast iloczynu rozpuszczalności podaje się jego ujemny logarytm:

$$-\log I_r = pI_r$$

np.:

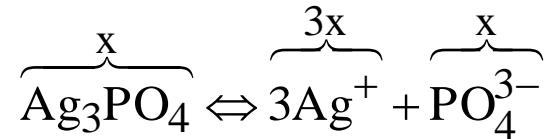
$$I_{\text{PbCrO}_4} = 1,7 \times 10^{-14} \quad \Rightarrow \quad pI_{\text{PbCrO}_4} = -\log(1,7 \times 10^{-14}) = 13,75$$

Zadania z iloczynu rozpuszczalności i rozpuszczalności

Zadanie 1

Rozpuszczalność fosforanu(V) srebra Ag_3PO_4 w temperaturze 20°C wynosi $1,6 \times 10^{-5}$ mol/dm³. Obliczyć iloczyn rozpuszczalności tej soli.

Rozwiązanie:



$$I_{\text{Ag}_3\text{PO}_4} = [\text{Ag}^+]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}] = (3x)^3 \cdot x = 27x^4$$

$$x = 1,6 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$$

$$I_{\text{Ag}_3\text{PO}_4} = 27 \cdot (1,6 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3)^4$$

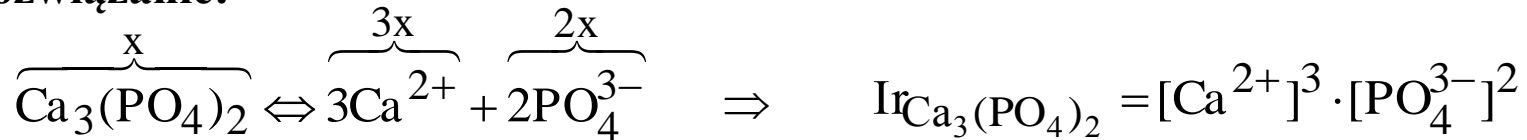
$$I_{\text{Ag}_3\text{PO}_4} = 1,8 \times 10^{-18} (\text{mol/dm}^3)^4$$

Zadania z iloczynu rozpuszczalności i rozpuszczalności, cd.

Zadanie 2

Iloczyn rozpuszczalności fosforanu(V) wapnia $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ wynosi $1,2 \times 10^{-14}$. Obliczyć rozpuszczalność fosforanu(V) wapnia oraz stężenie każdego rodzaju jonów w roztworze nasyconym wyrażone w g/dm^3 .

Rozwiązanie:



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

$$\text{Ir}_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = [\text{Ca}^{2+}]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]^2 = (3x)^3 \cdot (2x)^2 = 108x^5$$

$$\text{Ir}_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = 1,2 \times 10^{-14} (\text{mol/dm}^3)^5$$

$$\text{Ir}_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = 108x^5 \qquad \Rightarrow \qquad x = \sqrt[5]{\frac{\text{Ir}_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2}}{108}}$$

$$x = \sqrt[5]{\frac{1,2 \times 10^{-14}}{108}} = 6,4 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$$

Zadania z iloczynu rozpuszczalności i rozpuszczalności, cd.

→ rozpuszczalność fosforanu(V) wapnia wyrażona w g/dm³ wynosi:

$$\underbrace{M_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2}}_{1 \text{ mol}} = 3 \cdot 40,08 + 2 \cdot 30,97 + 8 \cdot 16 = 310,18 \text{ g/mol}$$

| | | |
|---|-------|----------|
| 1 mol Ca ₃ (PO ₄) ₂ | ----- | 310,18 g |
| 6,4 × 10 ⁻⁴ mola | ----- | x g |

$$x = \frac{6,4 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot 310,18 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 0,1985 \text{ g/dm}^3 \approx 0,2 \text{ g/dm}^3$$

$$1 \text{ mol Ca}^{2+} = 40 \text{ g}$$

$$1 \text{ mol PO}_4^{3-} = 95 \text{ g}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = (3 \cdot 6,4 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3) \cdot 40 \text{ g/dm}^3 = 7 \times 10^{-2} \text{ g/dm}^3$$

$$[\text{PO}_4^{3-}] = (2 \cdot 6,4 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3) \cdot 95 \text{ g/dm}^3 = 0,122 \text{ g/dm}^3$$

Zadania z iloczynu rozpuszczalności i rozpuszczalności, cd.

Zadanie 3

Obliczyć stężenie jonów chlorkowych Cl^- , które należy przekroczyć, aby spowodować wytrącenie osadu chlorku srebra AgCl w roztworze soli srebrowej, w której stężenie jonów Ag^+ wynosi $4 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$. Iloczyn rozpuszczalności AgCl wynosi $1,6 \times 10^{-10}$ w temperaturze 25°C .

Rozwiązanie:

$$\begin{aligned} I_{\text{AgCl}} &= [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] \\ [\text{Cl}^-] &= \frac{I_{\text{AgCl}}}{[\text{Ag}^+]} = \frac{1,6 \times 10^{-10}}{4 \times 10^{-3}} \\ [\text{Cl}^-] &= 4 \times 10^{-8} \text{ mol/dm}^3 \end{aligned}$$

Stężenie jonów chlorkowych $[\text{Cl}^-] > 4 \times 10^{-8} \text{ mol/dm}^3 \Rightarrow$ osad AgCl wytrąci się.

\rightarrow rozpuszczalność elektrolitu jest tym większa, im większy jest iloczyn rozpuszczalności \Rightarrow ogólne stwierdzenie odnosi się tylko do elektrolitów jednego typu, np. AgCl , PbSO_4 itp. albo $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ itp., dla których iloczyny jonowe posiadają jednakową postać.

Zadania z iloczynu rozpuszczalności i rozpuszczalności, cd.

Zadanie 4

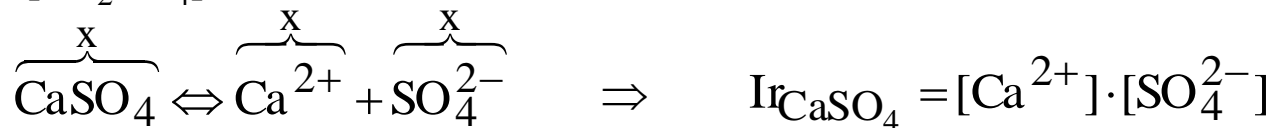
Do 500 cm³ 0,008 M CaCl₂ dodano 500 cm³ 0,01 M Na₂SO₄. Wykazać, czy w podanych warunkach stężeń wytrąci się osad CaSO₄. Wartość iloczynu rozpuszczalności siarczanu(VI) wapnia wynosi 2,4×10⁻⁵ w temperaturze 25°C.

Rozwiązanie:

Po zmieszaniu roztworów objętość mieszaniny podwoi się, natomiast stężenia soli zmniejszą się do połowy:

$$[\text{CaCl}_2] = 0,008 \cdot 0,5 = 0,004 \text{ mol/dm}^3$$

$$[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,01 \cdot 0,5 = 0,005 \text{ mol/dm}^3$$



$$[\text{Ca}^{2+}] = 0,004 \text{ mol/dm}^3 \quad [\text{SO}_4^{2-}] = 0,005 \text{ mol/dm}^3$$

$$[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 0,004 \cdot 0,005 = 2 \times 10^{-5} < \text{Ir}_{\text{CaSO}_4}$$

$$2 \times 10^{-5} < 2,4 \times 10^{-5}$$

Wniosek: roztwór siarczanu(VI) wapnia jest nienasycony więc osad CaSO₄ nie wytrąci się.