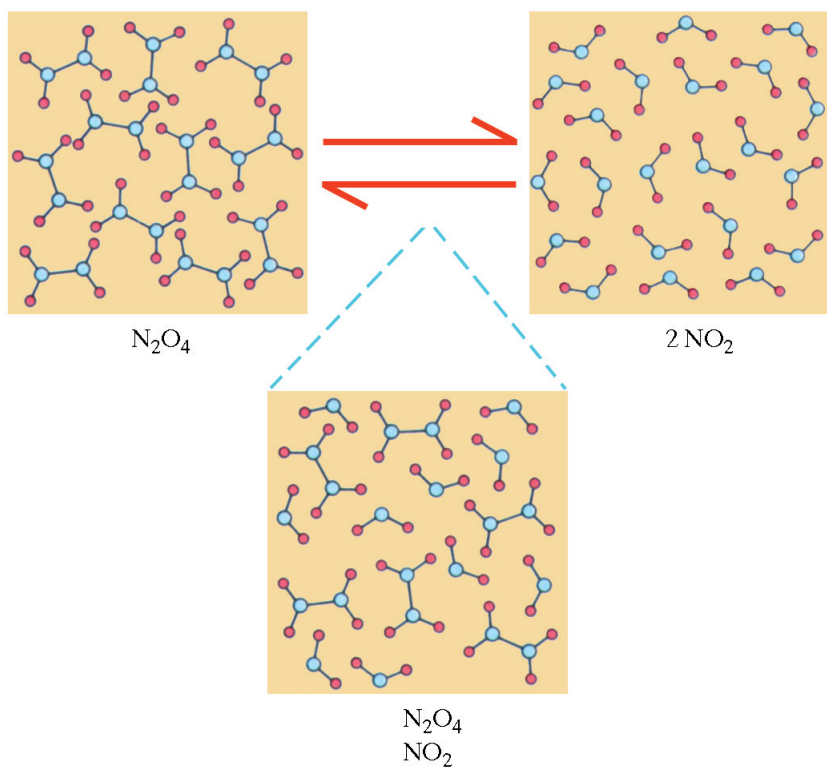
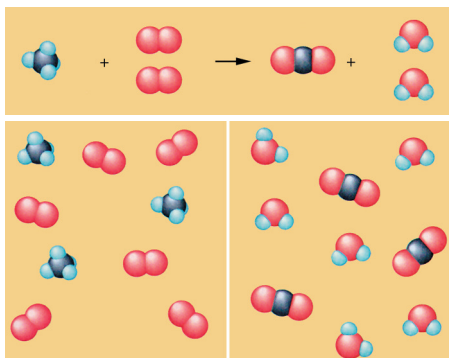


ΚΕΦΑΛΑΙΟ 12**ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ**

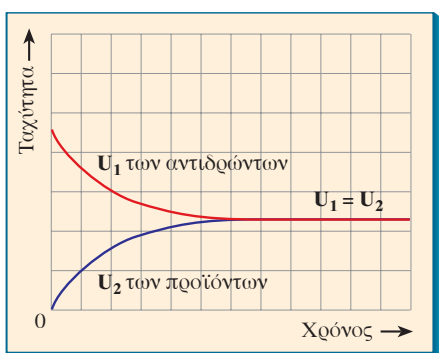
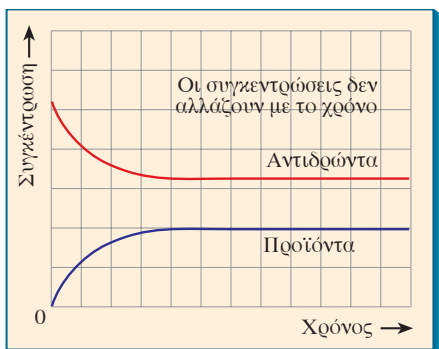
- 12.1** Αμφίδρομες αντιδράσεις - Χημική ισορροπία
- 12.2** Νόμος της χημικής ισορροπίας και σταθερά χημικής ισορροπίας
- 12.3** Η αρχή του Le Chatelier
- 12.4** Παράγοντες που επηρεάζουν τη χημική ισορροπία
- 12.5** Ετερογενής ισορροπία - Γινόμενο διαλυτότητας
- 12.6** Συνθήκη ιζηματοποίησης
- 12.7** Μεταβολή της διαλυτότητας δυσδιάλυτων αλάτων

Ασκήσεις

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 12 ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ



Πολλές χημικές αντιδράσεις οδηγούνται σε συμπλήρωση, όπως π.χ. η αντίδραση καύσης του CH_4 . Πιο πάνω δίνεται σχηματικά αυτή η αντίδραση.



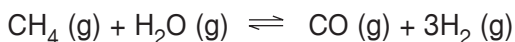
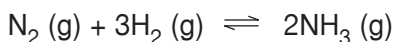
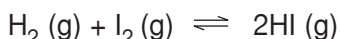
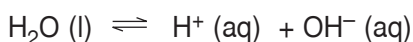
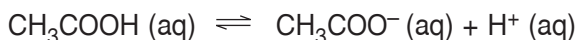
Μεταβολή (α) των συγκεντρώσεων και (β) των ταχυτήτων των αντιδρώντων και των προϊόντων, μέχρι την αποκατάσταση δυναμικής ισορροπίας

12.1 Αμφίδρομες αντιδράσεις - Χημική ισορροπία

Όπως έχει ήδη αναφερθεί (σελ. 66), κάποιες αντιδράσεις είναι ποσοτικές, ενώ άλλες είναι αμφίδρομες.

Παραδείγματα ποσοτικών αντιδράσεων είναι οι αντιδράσεις καύσης και οι αντιδράσεις εξουδετέρωσης.

Παραδείγματα αμφίδρομων αντιδράσεων:



Στο κεφάλαιο αυτό θα μελετηθούν αποκλειστικά οι αμφίδρομες αντιδράσεις.

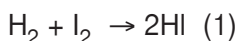
Είναι γνωστό ότι μεταξύ των ουσιών που συμμετέχουν σε μια αμφίδρομη αντίδραση, μπορεί να αποκατασταθεί χημική ισορροπία, δηλαδή οι ταχύτητες των δύο αντίθετων αντιδράσεων να εξισωθούν. Η χημική ισορροπία είναι δυναμική, δηλαδή, οι δυο αντιδράσεις συνεχίζουν να πραγματοποιούνται, όμως οι συγκεντρώσεις των σωμάτων του συστήματος παραμένουν σταθερές.

Σε ένα σύστημα, που έχει φτάσει στην κατάσταση ισορροπίας, συνυπάρχουν όλες οι ουσίες, τόσο τα «αντιδρώντα» όσο και τα «προϊόντα».

Οι όροι «αντιδρώντα» και «προϊόντα» δεν έχουν πραγματικό νόημα σε μια αμφίδρομη αντίδραση, αφού η χημική ισορροπία μπορεί να αποκατασταθεί και από τις δύο πλευρές.

Παράδειγμα αμφίδρομης αντίδρασης

(α) Ένα mole υδρογόνου και ένα mole ιωδίου αναμιγνύονται σε ένα δοχείο και θερμαίνονται, σε σταθερή θερμοκρασία 440°C . Σχηματίζεται υδροϊώδιο σύμφωνα με την αντίδραση:

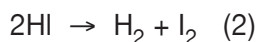


Μετά από κάποιο χρονικό διάστημα τερματίζεται η αύξη-

12.1 Αμφίδρομες αντιδράσεις - Χημική ισορροπία

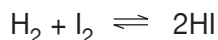
ση της συγκέντρωσης του υδροϊωδίου, ενώ στο δοχείο της αντίδρασης εξακολουθεί να υπάρχει σημαντική ποσότητα υδρογόνου και ιωδίου. Με χημική ανάλυση του μίγματος διαπιστώνεται πως σ' αυτό η σχετική αναλογία των συστατικών παραμένει αμετάβλητη, εφόσον οι συνθήκες της αντίδρασης παραμένουν οι ίδιες.

(β) Αν, στη συνέχεια, σε ένα δοχείο ίδιο με το πιο πάνω, θερμανθούν σταθερά στους 440 °C, δύο moles αερίου υδροϊωδίου, διαπιστώνεται πως αυτά διασπώνται μερικώς σε υδρογόνο και ιώδιο, σύμφωνα με την αντίδραση:

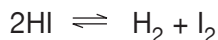


Μετά από ανάλυση διαπιστώνεται πως, ύστερα από κάποιο χρονικό διάστημα, το μίγμα έχει την ίδια σύσταση με το προηγούμενο.

Επομένως, η αντίδραση είναι αμφίδρομη και μπορεί να γραφτεί ως εξής:



ή



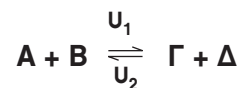
Στο δοχείο, μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας, υπάρχουν H_2 , I_2 και HI σε σταθερές συγκεντρώσεις.

- Η χημική ισορροπία είναι δυναμική.
- Οι δύο αντιδράσεις του συστήματος στην κατάσταση χημικής ισορροπίας συνεχίζουν να πραγματοποιούνται.
- Ο αριθμός των μορίων (ή οι συγκεντρώσεις των σωμάτων) που αντιδρούν και παράγονται, είναι σταθερός, σε συνθήκες χημικής ισορροπίας.

12.2 Νόμος της χημικής ισορροπίας και σταθερά χημικής ισορροπίας

Όπως αναφέρθηκε πιο πάνω, στην κατάσταση δυναμικής ισορροπίας, οι ταχύτητες των δύο αντιδράσεων είναι ίσες.

Για τη γενική αμφίδρομη αντίδραση ισχύει η εξής σχέση:



u_1 , u_2 είναι οι ταχύτητες των αντιδράσεων

$$\text{όπου, } u_1 = k_1 [\text{A}] [\text{B}]$$

$$u_2 = k_2 [\text{Γ}] [\text{Δ}]$$

k_1 και k_2 είναι οι σταθερές ταχύτητας, οι οποίες εξαρτώ-

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 12 ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

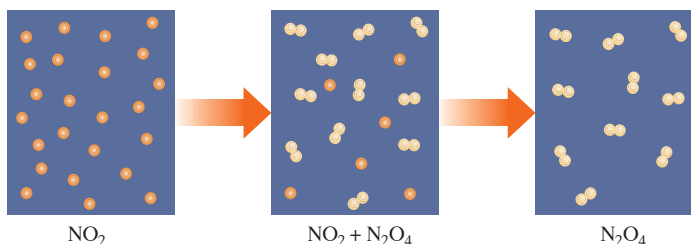
νται μόνο από τη θερμοκρασία.

Συνεπώς, στη θέση ισορροπίας θα ισχύει $u_1 = u_2$ και

$$k_1 [A] [B] = k_2 [\Gamma] [\Delta] \quad (3)$$

Από τη σχέση (3) συνεπάγεται ότι:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[\Gamma] [\Delta]}{[A] [B]} = K \text{ (σταθερό)} \quad (4)$$



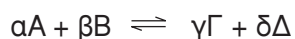
Σχηματική παράσταση της αμφίδρομης αντίδρασης
 $2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$

Νόμος της χημικής ισορροπίας

Η K , αφού είναι πηλίκο δύο σταθερών, είναι και αυτή σταθερά και ονομάζεται **σταθερά χημικής ισορροπίας** ή απλώς **σταθερά ισορροπίας** της αντίδρασης.

Η σχέση (4) αποτελεί τη μαθηματική έκφραση του **νόμου της χημικής ισορροπίας**.

Για τη γενικότερη αμφίδρομη αντίδραση



η σταθερά ισορροπίας είναι:

$$K_{\text{ισορ.}} = \frac{[\Gamma]^\gamma [\Delta]^\delta}{[A]^a [B]^b}$$

Η $K_{\text{ισορ.}}$ εκφράζει το βαθμό συμπλήρωσης της αντίδρασης

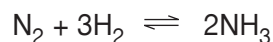
Η σταθερά ισορροπίας κάθε συστήματος μεταβάλλεται μόνο με τη θερμοκρασία

Για μια αμφίδρομη αντίδραση, σε ορισμένη θερμοκρασία και στην κατάσταση ισορροπίας, ο λόγος του γινομένου των συγκεντρώσεων των προϊόντων προς το γινόμενο των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων, αφού καθεμιά υψωθεί σε δύναμη ίση προς το συντελεστή της αντίστοιχης ουσίας στη χημική εξίσωση της αντίδρασης, είναι σταθερός.

12.2 Νόμος της χημικής ισορροπίας και σταθερά χημικής ισορροπίας

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ

Η σταθερά ισορροπίας για την πιο κάτω αμφίδρομη αντίδραση, είναι:



$$K = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}$$

Αν η K έχει μεγάλη τιμή, η χημική ισορροπία είναι μετατοπισμένη προς τα δεξιά. Αν η K έχει μικρή τιμή, η χημική ισορροπία είναι μετατοπισμένη προς τα αριστερά

Η σταθερά ισορροπίας είναι χαρακτηριστική για κάθε αμφίδρομη αντίδραση. **Η τιμή της μεταβάλλεται μόνο με τη θερμοκρασία και εκφράζει το βαθμό συμπλήρωσης της αντίδρασης.** Αν η σταθερά έχει μεγάλη τιμή, αυτό σημαίνει πως η αντίδραση είναι μετατοπισμένη προς τα δεξιά, δηλαδή οι συγκεντρώσεις των προϊόντων στο μίγμα, είναι μεγαλύτερες από τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων. Αντίθετα, αν η τιμή της σταθεράς είναι μικρή, αυτό σημαίνει ότι η αντίδραση είναι μετατοπισμένη προς τα αριστερά.

Η σταθερά ισορροπίας δεν έχει σταθερές μονάδες, γιατί αυτές εξαρτώνται από τους αριθμητικούς συντελεστές της συγκεκριμένης αντίδρασης. Για την αντίδραση παρασκευής της αμμωνίας, που δόθηκε πιο πάνω, οι μονάδες της σταθεράς ισορροπίας θα είναι οι εξής:

$$K = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} = \frac{(\text{mol L}^{-1})^2}{(\text{mol L}^{-1})(\text{mol L}^{-1})^3} = (\text{mol L}^{-1})^{-2}$$

Η K δεν έχει σταθερές μονάδες

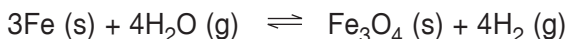
Όταν, σε μια αμφίδρομη αντίδραση, συμμετέχουν στερεά ή καθαρά υγρά σώματα, τότε οι συγκεντρώσεις τους δεν εμφανίζονται στη μαθηματική έκφραση της σταθεράς ισορροπίας

Όταν, σε μια αμφίδρομη αντίδραση, συμμετέχουν στερεά ή καθαρά υγρά, των οποίων η συγκέντρωση είναι σταθερή, τότε οι συγκεντρώσεις τους δεν εμφανίζονται στη μαθηματική έκφραση της σταθεράς ισορροπίας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 12 ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ

Δίνεται η εξής αντίδραση:

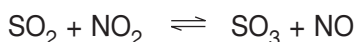


Η σταθερά ισορροπίας θα είναι:

$$K = \frac{[\text{H}_2]^4}{[\text{H}_2\text{O}]^4}$$

Παραδείγματα υπολογισμών σε αμφίδρομα συστήματα

(α) Δίνεται το ακόλουθο κλειστό σύστημα, που βρίσκεται σε κατάσταση χημικής ισορροπίας:



Όλα τα σώματα είναι αέρια και οι συγκεντρώσεις στην κατάσταση ισορροπίας είναι:

$$[\text{SO}_2] = 0,8 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{NO}_2] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{SO}_3] = 0,6 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{NO}] = 0,4 \text{ mol L}^{-1}$$

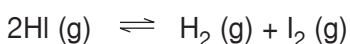
Να υπολογιστεί η σταθερά χημικής ισορροπίας, για τη θερμοκρασία στην οποία βρίσκεται το σύστημα.

ΛΥΣΗ

Η σταθερά ισορροπίας υπολογίζεται, με βάση το νόμο της χημικής ισορροπίας:

$$K = \frac{[\text{SO}_3][\text{NO}]}{[\text{SO}_2][\text{NO}_2]} = \frac{0,6 \cdot 0,4}{0,8 \cdot 0,1} = 3 \quad \text{επομένως } K = 3$$

(β) Σε ένα δοχείο όγκου ενός λίτρου, διαβιβάζεται ένα πολε αέριου υδροϊωδίου. Το δοχείο κλείνει και θερμαίνεται στους 450 °C. Μέρος του υδροϊωδίου αποσυντίθεται σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση:

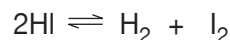


12.3 Η αρχή του Le Chatelier

Μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας, στο δοχείο περιέχονται 0,78 mol HI. Να υπολογιστεί η σταθερά χημικής ισορροπίας της πιο πάνω αντίδρασης, στους 450 °C.

ΛΥΣΗ

Κατά την αντίδραση, και όταν αποκαταστάθηκε η ισορροπία, αποσυντέθηκαν 0,22 mol HI (1 – 0,78). Συνεπώς, και σύμφωνα με την εξίσωση της αντίδρασης, παράχθηκαν 0,11 mol H₂ και 0,11 mol I₂.



Αρχικές ποσότητες: 1 0 0 mol L⁻¹

Αντέδρασαν/παράχθηκαν: 0,22 0,11 0,11 mol L⁻¹

Στη θέση ισορροπίας: 0,78 0,11 0,11 mol L⁻¹

Εφαρμόζοντας το νόμο της χημικής ισορροπίας, θα ισχύει:

$$K = \frac{[\text{H}_2][\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2} \text{ και αντικαθιστώντας}$$

$$K = \frac{0,11 \cdot 0,11}{(0,78)^2} = 0,02 \text{ επομένως } K = 2 \cdot 10^{-2}$$

12.3 Η αρχή του Le Chatelier

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η τιμή της σταθεράς ισορροπίας εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία για ένα συγκεκριμένο σύστημα. Αντίθετα, η θέση της ισορροπίας ενός αμφίδρομου συστήματος, επηρεάζεται και από άλλους παράγοντες, όπως είναι η συγκέντρωση των σωμάτων και η πίεση.

Οι καταλύτες δεν επηρεάζουν τη θέση της ισορροπίας, παρά μόνο επιταχύνουν την αποκατάστασή της, γιατί επηρεάζουν τις δύο αντίθετες αντιδράσεις με τον ίδιο τρόπο.

Ο τρόπος με τον οποίο οι διάφοροι παράγοντες επηρεάζουν τη θέση της χημικής ισορροπίας, μπορεί να προβλεφθεί και να ερμηνευτεί με την **αρχή του Le Chatelier**.

Αρχή του Le Chatelier

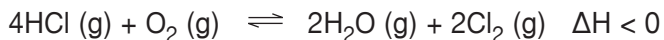
Αν σε ένα σύστημα, που βρίσκεται σε κατάσταση δυναμικής ισορροπίας, επιδράσει ένας εξωτερικός παράγοντας που επηρεάζει την ισορροπία, τότε η ισορροπία προσωρινά διαταράσσεται και το σύστημα μετατοπίζεται προς εκείνη την κατεύθυνση, όπου εξουδετερώνεται η εξωτερική επίδραση και αποκαθίσταται η ισορροπία.

12.4 Παράγοντες που επηρεάζουν τη χημική ισορροπία

Η θέση της χημικής ισορροπίας μιας αμφίδρομης αντίδρασης επηρεάζεται από ορισμένους παράγοντες. Οι παράγοντες αυτοί είναι:

- Η συγκέντρωση των σωμάτων που συμμετέχουν στη χημική ισορροπία («αντιδρώντων» και «προϊόντων»).
- Η πίεση (σε αντιδράσεις στις οποίες συμμετέχουν και σώματα σε αέρια φάση και όταν ο όγκος των αέριων «προϊόντων» είναι διαφορετικός από τον όγκο των αέριων «αντιδρώντων»).
- Η θερμοκρασία .

Για τη μελέτη του τρόπου με τον οποίο οι διάφοροι παράγοντες επηρεάζουν τη χημική ισορροπία, θα χρησιμοποιηθεί, ως παράδειγμα, η ακόλουθη αντίδραση, η οποία προς τα δεξιά είναι εξώθερμη.

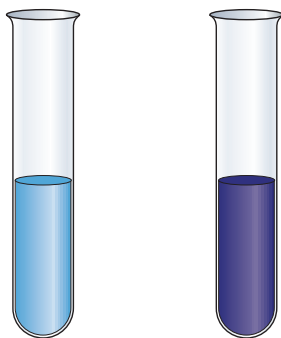


Εξώθερμη είναι μια αντίδραση, που ελευθερώνει θερμότητα στο περιβάλλον, όταν πραγματοποιείται. Δηλώνεται με το $\Delta H < 0$.

Ενδόθερμη είναι μια αντίδραση, που για να πραγματοποιηθεί, απορροφά θερμότητα από το περιβάλλον. Δηλώνεται με το $\Delta H > 0$.

Επίδραση της μεταβολής της συγκέντρωσης

Αύξηση της συγκέντρωσης μιας ουσίας που συμμετέχει στη χημική ισορροπία, αναγκάζει την αντίδραση, σύμφωνα με την αρχή του Le Chatelier, να μετατοπιστεί προς εκείνη την κατεύθυνση, που τείνει να αναιρέσει τη μεταβολή, δηλαδή προς την κατεύθυνση όπου καταναλώνε-



Στο διάλυμα CuSO_4 , όπου υπάρχουν $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, αν προστεθεί περίσσεια NH_3 , αυτά μετατρέπονται σε $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, που έχουν βαθύ μπλε χρώμα. Αν στο $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ προστεθεί διάλυμα οξέος, η ισορροπία μετατοπίζεται προς το διάλυμα $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, ανοικτού γαλάζιου χρώματος.

12.4 Παράγοντες που επηρεάζουν τη χημική ισορροπία

Αύξηση της συγκέντρωσης ενός σώματος, οδηγεί την αμφίδρομη αντίδραση, προς την κατεύθυνση ελάττωσης της συγκέντρωσής του

ται αυτή η ουσία, ώστε να μειωθεί η συγκέντρωσή της. Αύξηση της συγκέντρωσης ενός ή και των δύο από τα «αντιδρώντα» σώματα ή ελάττωση της συγκέντρωσης ενός ή και των δύο από τα «προϊόντα», μετατοπίζει την αντίδραση προς τα δεξιά.

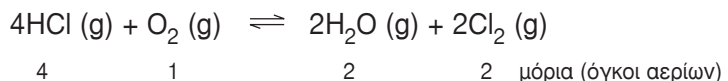
Στην πιο πάνω αντίδραση, αύξηση, για παράδειγμα, της συγκέντρωσης του υδροχλωρίου ή απομάκρυνση με κάποιο τρόπο του χλωρίου, θα έχει ως αποτέλεσμα τη μετατόπιση της ισορροπίας προς τα δεξιά και τη μεγαλύτερη παραγωγή χλωρίου.

Επίδραση της μεταβολής της πίεσης

Η μεταβολή της πίεσης επηρεάζει την ισορροπία αντιδράσεων, στις οποίες συμμετέχουν και σώματα στην αέρια κατάσταση.

Αυτό συμβαίνει με την προϋπόθεση ότι, ο αριθμός των μορίων των αέριων «προϊόντων», διαφέρει από τον αριθμό των μορίων των αέριων «αντιδρώντων». Αύξηση της πίεσης, δηλαδή ελάττωση του όγκου, αναγκάζει το σύστημα να κινηθεί προς την κατεύθυνση εκείνη, όπου θα αναιρεθεί η μεταβολή, δηλαδή θα ελαττωθεί η πίεση. Αυτό ευνοεί το σχηματισμό λιγότερων μορίων αερίων. Αντίθετα, ελάττωση της πίεσης, ευνοεί το σχηματισμό περισσότερων μορίων αερίων.

Στο συγκεκριμένο παράδειγμα, αύξηση της πίεσης μετατοπίζει την αντίδραση προς τα δεξιά, όπου ο αριθμός των μορίων είναι μικρότερος.



Ευνοείται, δηλαδή, ο σχηματισμός χλωρίου.

Επίδραση της μεταβολής της θερμοκρασίας

Αύξηση της θερμοκρασίας ενός συστήματος μετατοπίζει την ισορροπία προς την κατεύθυνση αναιρέσεως της μεταβολής, δηλαδή προς την κατεύθυνση όπου καταναλώνεται θερμότητα, ώστε να ελαττωθεί η θερμοκρασία. Συνεπώς αύξηση της θερμοκρασίας, ευνοεί τις ενδόθερμες αντιδράσεις, ενώ ελάττωση της θερμοκρασίας, ευνοεί τις εξώθερμες αντιδράσεις.

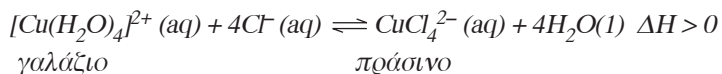
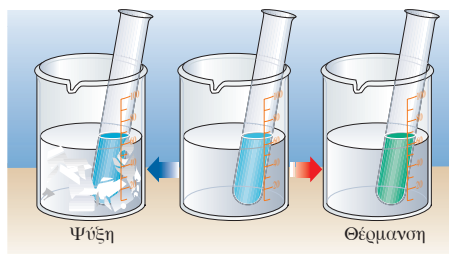
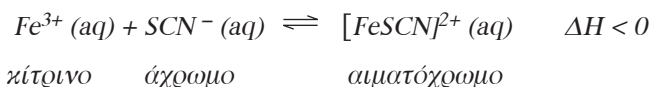
Αύξηση της πίεσης του συστήματος μετατοπίζει την αμφίδρομη αντίδραση, προς την κατεύθυνση σχηματισμού λιγότερων μορίων αερίων

Αύξηση της θερμοκρασίας ευνοεί τις ενδόθερμες αντιδράσεις, γιατί αυξάνει την τιμή της K

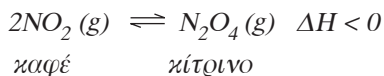
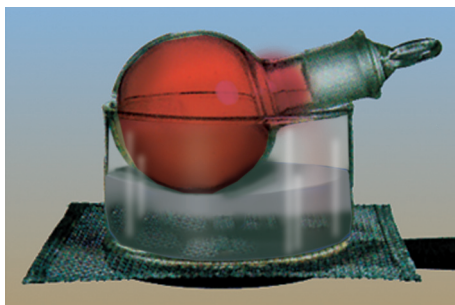
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 12 ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

Ελάττωση της θερμοκρασίας ευνοεί τις εξώθερμες αντιδράσεις, γιατί αυξάνει την τιμή της Κ

Στο παράδειγμα που αναφέρθηκε πιο πάνω, η αντίδραση προς τα δεξιά είναι εξώθερμη, επομένως αυτή ευνοείται σε χαμηλή θερμοκρασία. Αντίθετα, αύξηση της θερμοκρασίας θα μειώσει την απόδοση σε προϊόντα, δηλαδή θα μετατοπίσει την αντίδραση προς τα αριστερά.



Η θέρμανση του σωλήνα μετατοπίζει την ισορροπία προς τα δεξιά (πράσινο), ενώ η ψύξη προς τα αριστερά (γαλάζιο)



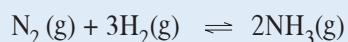
Όταν αυξάνεται η θερμοκρασία στο σύστημα, η χημική ισορροπία μετατοπίζεται προς τα αριστερά και επικρατεί το καφέ χρώμα (NO_2), ενώ όταν ψύχεται το σύστημα, η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα δεξιά και επικρατεί το κίτρινο (N_2O_4).

12.5 Ετερογενής ισορροπία - Γινόμενο διαλυτότητας

Παραγωγή αμμωνίας με τη μέθοδο Haber-Bosch

Η αμμωνία αποτελεί σημαντική πρώτη ύλη για τη βιομηχανία παραγωγής λιπασμάτων, νιτρικού οξέος και πολυμερών. Παράγεται σε μεγάλη κλίμακα με τη **μέθοδο Haber – Bosch**, στην οποία βρίσκει εφαρμογή η αρχή του Le Chatelier, αφού η αντίδραση παρασκευής της αμμωνίας είναι αμφίδρομη.

Ως πρώτες ύλες χρησιμοποιούνται τα αέρια άζωτο και υδρογόνο, τα οποία αναμιγνύονται σε αναλογία mole 1:3. Η εξίσωση της αντίδρασης είναι η ακόλουθη:



$$\Delta H = -92 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Σύμφωνα με την αρχή του Le

Chatelier, μεγαλύτερη παραγωγή αμμωνίας εννοείται σε υψηλή πίεση και σε χαμηλή θερμοκρασία, αφού η αντίδραση είναι εξώθερμη. Ωστόσο, χαμηλή θερμοκρασία ελαττώνει την ταχύτητα της αντίδρασης και επιβραδύνει την αποκατάσταση ισορροπίας στο σύστημα. Λαμβάνοντας υπόψη τους πιο πάνω παράγοντες, στη βιομηχανία χρησιμοποιούν, ως ιδανικότερες συνθήκες για οικονομική παραγωγή της αμμωνίας, πίεση 200 atm και θερμοκρασία 350-500° C, σε συνδυασμό με τη χρήση καταλύτη (Fe ή Fe₂O₃).

(Περισσότερες λεπτομέρειες για την παραγωγή της αμμωνίας δίνονται στο παράρτημα III).



Fritz Haber

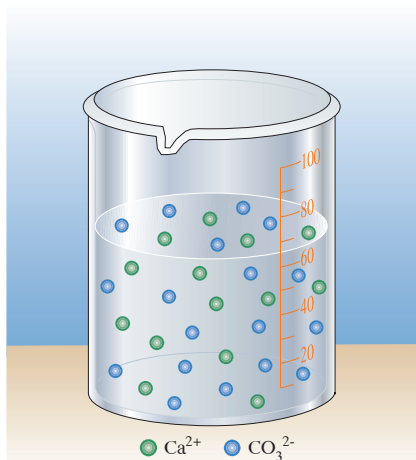
12.5 Ετερογενής ισορροπία - Γινόμενο διαλυτότητας

Όπως είναι ήδη γνωστό, υπάρχουν ιοντικές ενώσεις, τόσο άλατα όσο και υδροξείδια των μετάλλων, οι οποίες είναι δυσδιάλυτες στο νερό. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα κορεσμένα διαλύματα των δυσδιάλυτων αυτών ενώσεων.

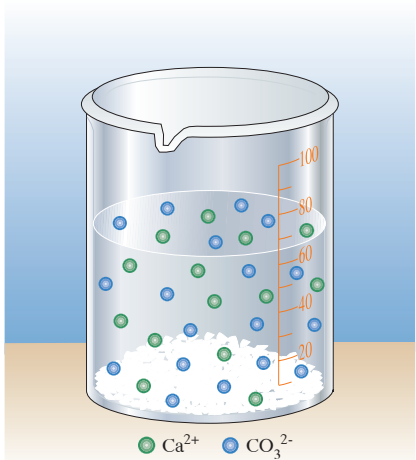
Αν, για παράδειγμα, σε ορισμένη ποσότητα νερού προστεθεί το δυσδιάλυτο άλας ανθρακικό ασβέστιο, CaCO₃, στην αρχή μικρή ποσότητα του άλατος θα διαλυθεί και θα διασταθεί σε ιόντα. Αν προστεθεί μεγαλύτερη ποσότητα, από όση απαιτείται για να σχηματιστεί κορεσμένο διάλυμα, τότε η επιπλέον ποσότητα θα παραμείνει αδιάλυτη. Μεταξύ των ιόντων που βρίσκονται στο διάλυμα και του αδιάλυτου άλατος, αποκαθίσταται η ακόλουθη ετερογενής* δυναμική ισορροπία:

* Ο όρος «ετερογενής ισορροπία» σημαίνει ότι οι ουσίες που συμμετέχουν στο σύστημα της ισορροπίας δε βρίσκονται όλες στην ίδια φάση.

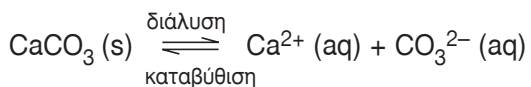
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 12 ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ



(α) Μικρή ποσότητα ανθρακικού ασβεστίου, διαλύεται πλήρως σε ορισμένη ποσότητα νερού



(β) Αν προστεθεί επιπλέον ποσότητα ανθρακικού ασβεστίου, το διάλυμα γίνεται κορεσμένο. Έτσι κάποια ποσότητα παραμένει αδιάλυτη στο κάτω μέρος του δοχείου.



Η σταθερά ισορροπίας γι' αυτή την αντίδραση δίνεται από τη σχέση:

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

Δεδομένου ότι η συγκέντρωση ενός στερεού είναι σταθερή, (βλ. σελ. 133) συνάγεται ότι το γινόμενο $K[\text{CaCO}_3]$ είναι σταθερό.

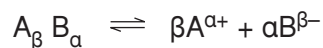
Επομένως, το γινόμενο των συγκεντρώσεων των ιόντων στο κορεσμένο διάλυμα είναι σταθερό, σε ορισμένη θερμοκρασία.

Η νέα σταθερά ονομάζεται **γινόμενο διαλυτότητας** και συμβολίζεται με το K_{sp}^*

$$K_{\text{sp}} (\text{CaCO}_3) = [\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}]$$

* Τα γράμματα s και p αντιστοιχούν στις αγγλικές λέξεις solubility (διαλυτότητα) και product (γινόμενο).

Γενικά, η ισορροπία που αποκαθίσταται μεταξύ ενός κορεσμένου διαλύματος δυσδιάλυτης ένωσης και του ιζήματος, μπορεί να παρασταθεί ως εξής:



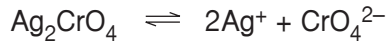
Το γινόμενο διαλυτότητας σ' αυτή τη γενική περίπτωση γράφεται ως ακολούθως:

$$K_{\text{sp}} = [A^{\alpha+}]^{\beta} [B^{\beta-}]^{\alpha}$$

12.5 Ετερογενής ισορροπία - Γινόμενο διαλυτότητας

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ

Δίνεται η ετερογενής ισορροπία:



Η έκφραση για το γινόμενο διαλυτότητας είναι η ακόλουθη:

$$K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}]$$

Εφόσον το γινόμενο διαλυτότητας είναι μια σταθερά ισορροπίας, η τιμή του εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία.

Στον πίνακα που ακολουθεί, δίνονται τα γινόμενα διαλυτότητας μερικών δυσδιάλυτων ενώσεων, στους 25° C.

Πίνακας 12.1: Γινόμενα διαλυτότητας στους 25° C

Άλας	K _{sp}	Τιμή
AgCl	[Ag ⁺] [Cl ⁻]	2 · 10 ⁻¹⁰
BaSO ₄	[Ba ²⁺] [SO ₄ ²⁻]	1 · 10 ⁻¹⁰
PbSO ₄	[Pb ²⁺] [SO ₄ ²⁻]	1,6 · 10 ⁻⁸
Ag ₂ CrO ₄	[Ag ⁺] ² [CrO ₄ ²⁻]	3 · 10 ⁻¹²
Ag ₂ S	[Ag ⁺] ² [S ²⁻]	6,3 · 10 ⁻⁵⁰
Fe(OH) ₂	[Fe ²⁺] [OH ⁻] ²	7,9 · 10 ⁻¹⁶
Al(OH) ₃	[Al ³⁺] [OH ⁻] ³	1 · 10 ⁻³³

Η τιμή του K_{sp} αποτελεί μέτρο της διαλυτότητας μιας δυσδιάλυτης ένωσης

Το γινόμενο διαλυτότητας αποτελεί μέτρο της διαλυτότητας μιας δυσδιάλυτης ένωσης και από την τιμή του μπορεί να υπολογιστεί η διαλυτότητα σε ορισμένη θερμοκρασία. Από τη διαλυτότητα επίσης, μπορεί να υπολογιστεί το γινόμενο διαλυτότητας μιας δυσδιάλυτης ένωσης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 12 ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ

(α) Ποια είναι η διαλυτότητα του χλωριούχου αργύρου στους 25° C, αν είναι γνωστό το γινόμενο διαλυτότητάς του στη θερμοκρασία αυτή;

$$K_{sp}(\text{AgCl}) = 2 \cdot 10^{-10}$$

ΛΥΣΗ

Εστω ότι η ποσότητα του χλωριούχου αργύρου που διαλύθηκε είναι $S \text{ mol L}^{-1}$. Από κάθε «μόριο» που διαλύεται, σχηματίζεται ένα κατιόν αργύρου, Ag^+ , και ένα ανιόν χλωρίου, Cl^- .

$$\text{Επομένως } [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = S \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{Επίσης ισχύει η σχέση } K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 2 \cdot 10^{-10}$$

$$\text{Επομένως } S^2 = 2 \cdot 10^{-10}$$

$$\text{και } [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = 1,41 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}.$$

Η διαλυτότητα του χλωριούχου αργύρου είναι $1,41 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Αυτό σημαίνει ότι $1,41 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ είναι η μεγαλύτερη ποσότητα χλωριούχου αργύρου που μπορεί να διαλυθεί στο νερό, στους 25° C, για να δώσει ένα λίτρο κορεσμένου διαλύματος.

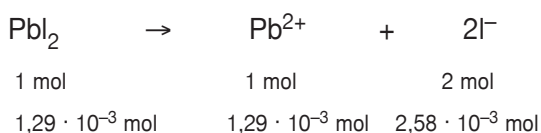
Η ποσότητα αυτή σε γραμμάρια θα είναι:

$$1,41 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \cdot 143,5 \text{ g mol}^{-1} = 2,02 \cdot 10^{-3} \text{ g L}^{-1}$$

(β) Να υπολογιστεί το γινόμενο διαλυτότητας του ιωδιούχου μολύβδου, PbI_2 , αν είναι γνωστό ότι η διαλυτότητα του είναι $1,29 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, στους 25 °C.

ΛΥΣΗ

Από τη διαλυτότητα υπολογίζεται η συγκέντρωση των δυο ιόντων:



12.6 Συνθήκη ιζηματοποίησης

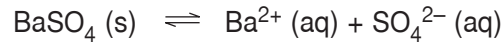
$$K_{sp}(\text{PbI}_2) = [\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^2 = (1,29 \cdot 10^{-3})(2,58 \cdot 10^{-3})^2$$

$$\text{και } K_{sp}(\text{PbI}_2) = 8,5 \cdot 10^{-9}$$

12.6 Συνθήκη ιζηματοποίησης

Το γινόμενο διαλυτότητας μπορεί να χρησιμοποιηθεί, για να γίνει πρόβλεψη αν θα δημιουργηθεί ίζημα, κατά την ανάμιξη δυο διαλυμάτων.

*** Αν αναμιχθεί διάλυμα χλωριούχου βαρίου, BaCl_2 , με διάλυμα θειικού νατρίου, Na_2SO_4 , ποια είναι η συνθήκη για να σχηματιστεί ίζημα θειικού βαρίου, BaSO_4 ;**



Το γινόμενο διαλυτότητας του θειικού βαρίου, στους 25 °C, είναι:

$$K_{sp} = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 10^{-10}$$

Αν το γινόμενο των συγκεντρώσεων των ιόντων Ba^{2+} και SO_4^{2-} (**ιονικό γινόμενο, Ι.Γ.**), στο διάλυμα που προέκυψε από την ανάμιξη των δυο διαλυμάτων, είναι μεγαλύτερο από το γινόμενο διαλυτότητας, τότε θα σχηματιστεί ίζημα BaSO_4 , μέχρις ότου το γινόμενο των συγκεντρώσεων των ιόντων εξισωθεί με το γινόμενο διαλυτότητας. Διαφορετικά, αν δηλαδή το ιονικό γινόμενο είναι μικρότερο από το γινόμενο διαλυτότητας, δε θα εμφανιστεί ίζημα.

Η μαθηματική έκφραση των πιο πάνω, μπορεί να δοθεί ως εξής και αποτελεί τη **συνθήκη ιζηματοποίησης**:

Αν $[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] > K_{sp}$, σχηματίζεται ίζημα

Αν $[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] \leq K_{sp}$, δε σχηματίζεται ίζημα

Συνεπώς, αναγκαία συνθήκη για το σχηματισμό ιζήματος από την ανάμιξη δύο διαλυμάτων είναι, **το ιονικό γινόμενο να είναι μεγαλύτερο από το γινόμενο διαλυτότητας.**

Ιονικό γινόμενο (Ι.Γ.) είναι το γινόμενο των συγκεντρώσεων των ιόντων ενός ηλεκτρολύτη στο υδατικό του διάλυμα

12.7 Μεταβολή της διαλυτότητας δυσδιάλυτων αλάτων

Η διαλυτότητα ενός δυσδιάλυτου άλατος μπορεί να ελαττωθεί ή να αυξηθεί, αν μετατοπιστεί η θέση της χημικής ισορροπίας, λόγω επίδρασης κάποιου εξωτερικού παράγοντα.

Ελάττωση της διαλυτότητας λόγω παρουσίας κοινού ιόντος

Ως παράδειγμα, θα χρησιμοποιηθεί το δυσδιάλυτο άλας χλωριούχος άργυρος.

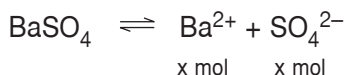
Κορεσμένο διάλυμα χλωριούχου αργύρου, βρίσκεται σε επαφή με ορισμένη ποσότητα στερεού χλωριούχου αργύρου. Στο διάλυμα αυτό ισχύει η ακόλουθη ισορροπία:



Αν σ' αυτό το διάλυμα προστεθεί διάλυμα υδροχλωρικού οξέος, που περιέχει ιόντα Cl^- (**κοινό ιόν**), τότε η αντίδραση μετατοπίζεται προς τα αριστερά και επομένως καταβυθίζεται μεγαλύτερη ποσότητα AgCl . Δηλαδή η προσθήκη κοινού ιόντος, ελαττώνει τη διαλυτότητα (**φαινόμενο κοινού ιόντος**). Το ίδιο αποτέλεσμα θα είχε η προσθήκη διαλύματος νιτρικού αργύρου, που έχει κοινό κατιόν, το κατιόν αργύρου, Ag^+ .

Παράδειγμα υπολογισμού διαλυτότητας

Μεταξύ κορεσμένου διαλύματος θειικού βαρίου και στερεού, αποκαθίσταται η χημική ισορροπία:



όπου x, είναι η διαλυτότητα του θειικού βαρίου ($10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$).

Αν σ' αυτό το διάλυμα προστεθεί 0,1 mol θειικού οξέος, ώστε το διάλυμα που προκύπτει να έχει όγκο ένα λίτρο, τότε η συγκέντρωση των θειικών ανιόντων θα είναι $x' + 0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Έτσι θα ισχύει:

$$K_{\text{sp}} = [\text{Ba}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] = x' (x' + 0,1) = x' \cdot 0,1$$

12.7 Μεταβολή της διαλυτότητας δυσδιάλυτων αλάτων

Από την πιο πάνω σχέση συνεπάγεται:

$$x' = \frac{K_{sp}}{0,1} = \frac{10^{-10}}{0,1} = 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$$

Επομένως: Νέα διαλυτότητα $\text{BaSO}_4 = 10^{-9} \text{ mol. L}^{-1}$

Συγκρίνοντας τη νέα διαλυτότητα (x') με την αρχική (x), διαπιστώνεται ότι αυτή είναι πολύ μικρότερη:

$$\frac{x'}{x} = \frac{10^{-9}}{10^{-5}} = \frac{1}{10000}$$

Αύξηση της διαλυτότητας λόγω απομάκρυνσης ενός από τα ιόντα από το σύστημα της ισορροπίας

Αν σε ποσότητα χλωριούχου αργύρου προστεθεί περίσσεια διαλύματος αμμωνίας, παρατηρείται διάλυση του ιζήματος και σχηματισμός άχρωμου διαλύματος. Αυτό συμβαίνει, διότι τα κατιόντα αργύρου σχηματίζουν με μόρια αμμωνίας σταθερό σύμπλοκο ιόν.



Με την πραγματοποίηση της αντίδρασης (2), απομακρύνονται κατιόντα αργύρου από την ισορροπία (1), άρα η θέση της ισορροπίας μετατοπίζεται προς τα δεξιά, με αποτέλεσμα την αύξηση της διαλυτότητας του χλωριούχου αργύρου.