

# Ασκήσεις 15.7 και 15.8

**15.7** Πόσο είναι το pH ενός δείγματος γαστρικού υγρού (πεπτικό υγρό του στομάχου) του οποίου η συγκέντρωση των ιόντων υδρονίου είναι 0,045 M;

## ΑΠΑΝΤΗΣΗ

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(0,045) = 1,346 = 1,35$$

**15.8** Ένα κορεσμένο διάλυμα υδροξειδίου του ασβεστίου έχει συγκέντρωση ιόντων υδροξειδίου 0,025 M. Πόσο είναι το pH του διαλύματος;

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = -\log(0,025) = 1,602$$

$$\text{pH} = 14,00 - 1,602 = 12,397 = 12,40$$

# Άσκηση 15.9

Ένα αναψυκτικό με ανθρακικό έχει pH 3,16. Πόση είναι η συγκέντρωση ιόντων υδρονίου του αναψυκτικού;

## ΑΠΑΝΤΗΣΗ

$$\text{pH} = 3,16 \Rightarrow -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = 3,16$$

$$\Rightarrow \log[\text{H}_3\text{O}^+] = -3,16$$

$$\Rightarrow 10^{-3,16} = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\Rightarrow \underline{6,91} \times 10^{-4} \text{ M} = 6,9 \times 10^{-4} \text{ M} = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

ή

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \text{antilog}(-\text{pH}) = 10^{-\text{pH}}$$

$$= \underline{6,91} \times 10^{-4} \text{ M} \Rightarrow$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \mathbf{6,9 \times 10^{-4}}$$

# Άσκηση 15.100

Το υποφωσφορώδες οξύ, και το φωσφορικό οξύ έχουν περίπου την ίδια όξινη ισχύ. Γνωρίζοντας ότι ένα ή περισσότερα άτομα υδρογόνου μπορεί να συνδέονται απευθείας με το άτομο του φωσφόρου,

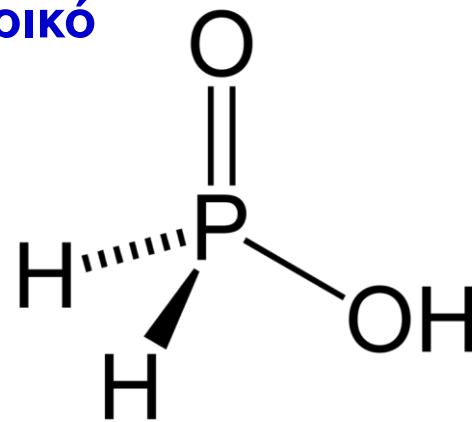
(1) σχεδιάστε τη **δομή** του υποφωσφορώδους οξέος.

(2) Πόσα γραμμάρια υδροξειδίου του νατρίου θα απαιτούνταν για την πλήρη εξουδετέρωση 1,00 g αυτού του οξέος;

## ΛΥΣΗ

(1) Σύμφωνα με το γενικό τύπο  $(\text{HO})_m\text{YO}_n$  το φωσφορικό οξύ  $\text{H}_3\text{PO}_4$  γράφεται  $(\text{HO})_3\text{PO}$ . Επειδή τα δύο οξέα έχουν περίπου την ίδια όξινη ισχύ ΚΑΙ το υποφωσφορώδες οξύ  $\text{H}_3\text{PO}_2$  θα πρέπει να έχει επίσης  $n = 1$ , οπότε θα είναι  $m = 1$ , δηλ. γράφεται  $\text{H}_2(\text{HO})\text{PO}$ . Έτσι τα υπολειπόμενα δύο άτομα H, θα συνδέονται υποχρεωτικά με το κεντρικό άτομο P, οπότε η δομή του  $\text{H}_3\text{PO}_2$  θα είναι:

(2) Και θα απαιτούνταν 0,606 g NaOH για την πλήρη εξουδετέρωση 1,00 g αυτού του οξέος



# Άσκηση 16.3

Να υπολογίσετε το pH ενός υδατικού διαλύματος πυροσταφυλικού οξέος,  $\text{HC}_3\text{H}_3\text{O}_3$ , (**HPy**),  $0,0030 \text{ M}$  στους  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

(Το πυροσταφυλικό οξύ σχηματίζεται κατά τη διάρκεια της αποικοδόμησης της γλυκόζης μέσα στο κύτταρο και έχει  $K_a = 1,4 \times 10^{-4}$ )

## ΛΥΣΗ

<u>Συγκεντρώσεις (M)</u>	<b>HPy(aq) + H<sub>2</sub>O(l) ⇌ H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>(aq) + Py<sup>-</sup>(aq)</b>		
Αρχικές	$3,0 \times 10^{-3}$	0	0
Μεταβολές	-x	+x	+x
Ισορροπία	$(3,0 \times 10^{-3} - x)$	x	x

Αντικαθιστούμε τις συγκεντρώσεις στην έκφραση της  $K_a$  και επειδή:

$C_a \div K_a = 21 < 100 \Rightarrow$  η προσέγγιση  $3,0 \times 10^{-3} - x \approx 3,0 \times 10^{-3}$  **δεν ισχύει**

$\Rightarrow x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 5,82 \times 10^{-4} \text{ M}$  (η αρνητική τιμή απορρίπτεται)

**$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(5,82 \times 10^{-4}) = 3,2350 = 3,24$**

## Άσκηση 16.38

Το ανθρακικό οξύ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , ανευρίσκεται σε πολλά σωματικά υγρά (από το διαλυμένο  $\text{CO}_2$ ).

(α) Υπολογίστε τη συγκέντρωση του ιόντος υδρονίου σε διάλυμα  $\text{H}_2\text{CO}_3$   $5,45 \times 10^{-4} \text{ M}$

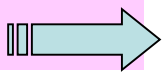
(β) Πόση είναι η συγκέντρωση του  $\text{CO}_3^{2-}$ ;

### ΛΥΣΗ

$$K_{\alpha 2} = 4,8 \times 10^{-11} \ll K_{\alpha 1} = 4,3 \times 10^{-7}$$

$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]$  εξάγεται μόνο από τον πρώτο ιοντισμό

<u>Συγκεντρώσεις (M)</u>	$\text{H}_2\text{CO}_3(aq)$	$+$	$\text{H}_2\text{O}(l)$	$\rightleftharpoons$	$\text{H}_3\text{O}^+(aq)$	$+$	$\text{HCO}_3^-(aq)$
Αρχικές	$5,45 \times 10^{-4}$				0		0
Μεταβολές	$-x$				$+x$		$+x$
Ισορροπία	$(5,45 \times 10^{-4} - x)$				$x$		$x$

$$K_{\alpha 1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = \frac{x^2}{5,45 \times 10^{-4} - x} = 4,3 \times 10^{-7}$$


# Άσκηση 16.38

$$C_{\alpha} \div K_{\alpha 1} = (5,45 \times 10^{-4}) \div (4,3 \times 10^{-7}) \gg 100$$

$$\Rightarrow (5,45 \times 10^{-4} - x) \cong 5,45 \times 10^{-4}$$

$$\Rightarrow x^2 = 2,344 \times 10^{-10} \quad \Rightarrow \quad x = 1,5 \times 10^{-5}$$

$$\Rightarrow x = [\text{H}_3\text{O}^+] \cong [\text{HCO}_3^-] = 1,5 \times 10^{-5} \text{ M}$$

Για δεύτερο ιοντισμό  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  και  $[\text{HCO}_3^-]$ : περίπου ίδιες με τις προηγούμενες

<u>Συγκεντρώσεις (M)</u>	$\text{HCO}_3^-(aq) + \text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(aq) + \text{CO}_3^{2-}(aq)$
Αρχικές	$1,5 \times 10^{-5} \qquad \qquad \qquad 1,5 \times 10^{-5} \qquad \qquad 0$
Μεταβολές	$\qquad \qquad \qquad -z \qquad \qquad \qquad +z \qquad \qquad +z$
Ισορροπία	$(1,5 \times 10^{-5} - z) \qquad \qquad \qquad (1,5 \times 10^{-5} + z) \qquad \qquad z$

$$K_{a2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{(1,5 \times 10^{-5} + z)z}{(1,5 \times 10^{-5}) - z} = 4,8 \times 10^{-11}$$

$$K_{a2} \ll \quad \Rightarrow \quad (1,5 \times 10^{-5}) - z \cong 1,5 \times 10^{-5} \text{ και } (1,5 \times 10^{-5}) + z \cong 1,5 \times 10^{-5}$$

$$\Rightarrow z \cong K_{a2} \quad \Rightarrow \quad z = [\text{CO}_3^{2-}] \cong 4,8 \times 10^{-11} \text{ M}$$

## Άσκηση 16.4α

Η φθορίωση του πόσιμου νερού συνίσταται στην προσθήκη σε αυτό μικρών ποσοτήτων φθοριδίων, όπως π.χ. το NaF. Υπολογίστε το pH διαλύματος φθοριδίου του νατρίου, NaF, συγκεντρώσεως 0,095 M.

### ΛΥΣΗ

Το NaF ως ισχυρός ηλεκτρολύτης δίσταται πλήρως στο νερό:



Τα ιόντα  $\text{F}^-(\text{aq})$  υδρολύονται, επειδή το HF είναι ασθενές οξύ με  $K_a = 6,8 \times 10^{-4}$ .

<u>Συγκεντρώσεις (M)</u>	$\text{F}^-(\text{aq})$	$+$	$\text{H}_2\text{O}(\ell)$	$\rightleftharpoons$	$\text{HF}(\text{aq})$	$+$	$\text{HO}^-(\text{aq})$
Αρχικές	0,095				0		0
Μεταβολές	-x				+x		+x
Ισορροπία	0,095 - x				x		x

$$K_h = \frac{[\text{HF}][\text{OH}^-]}{[\text{F}^-]} = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{6,8 \times 10^{-4}} = 1,5 \times 10^{-11} \Rightarrow \frac{x^2}{0,095 - x} = 1,5 \times 10^{-11}$$

$$K_h \text{ πολύ μικρή} \Rightarrow 0,095 - x \cong 0,095 \Rightarrow x = 1,2 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$\Rightarrow [\text{OH}^-] = 1,2 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$\Rightarrow \text{pOH} = 6 - \log 1,2 = 5,92 \Rightarrow \text{pH} = 14,00 - 5,92 = 8,08$$

## Άσκηση 16.65

Ένα ρυθμιστικό διάλυμα παρασκευάζεται με προσθήκη 45,0 mL NaF 0,15 M σε 35,0 mL HF 0,10 M. Πόσο είναι το pH του τελικού διαλύματος;

### ΛΥΣΗ

Ολικός όγκος διαλύματος = 45,0 mL + 35,0 mL = 80,0 mL

Στο ρυθμιστικό διάλυμα υπάρχουν:  $0,10 \text{ M} \times 0,035 \text{ L} = 3,5 \times 10^{-3} \text{ mol HF}$   
 $0,15 \text{ M} \times 0,045 \text{ L} = 6,75 \times 10^{-3} \text{ mol F}^-$

Οπότε:  $[\text{HF}] = 4,375 \times 10^{-2} \text{ M}$  και  $[\text{F}^-] = 8,4375 \times 10^{-2} \text{ M}$

$$\Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad \text{ή} \quad \text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{άλας}]}{[\text{οξύ}]}$$

$$K_a = 6,8 \times 10^{-4}$$

$$[\text{άλας}] = 8,4375 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$[\text{οξύ}] = 4,375 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = 3,45272$$



## Άσκηση 16.15

Πόσο είναι το pH στο ισοδύναμο σημείο όταν 25 mL HF 0,10 M ογκομετρούνται με NaOH 0,15 M;

### ΛΥΣΗ

Στο ισοδύναμο σημείο το διάλυμα περιέχει μόνο NaF. Τα moles F<sup>-</sup> είναι ίσα με τα moles του HF που υπολογίζονται:

$$(0,10 \text{ mol HF / L}) \times 0,025 \text{ L} = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol HF}$$

Ο όγκος NaOH που έχει προστεθεί είναι:

$$V = \frac{M_{HF} \times V_{HF}}{M_{NaOH}} = \frac{(0,10 \text{ M}) \times (25 \text{ mL})}{0,15 \text{ M}} = 16,6 \text{ mL}$$

Και αφού ο ολικός όγκος είναι  $V_{ολικός} = 0,0416 \text{ L}$  τότε:  $[F^-] = 6,0 \times 10^{-2} \text{ M}$

και η σταθερά υδρόλυσης:  $K_h = K_w \div K_a = 1,0 \times 10^{-14} \div 6,8 \times 10^{-4} = 1,47 \times 10^{-11}$

<u>Συγκεντρώσεις (M)</u>	$F^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HF(aq) + HO^-(aq)$		
Αρχικές	$6,0 \times 10^{-2}$	0	0
Μεταβολές	-x	+x	+x
Ισορροπία	$6,0 \times 10^{-2} - x$	x	x

$$K_h \text{ πολύ μικρή} \Rightarrow 6,0 \times 10^{-2} - x \cong 6,0 \times 10^{-2} \Rightarrow x = [OH^-] = 9,39 \times 10^{-7} \text{ M}$$
$$\Rightarrow pOH = 7 - \log 9,39 = 6,026 \Rightarrow pH = 14,00 - 6,026 = 7,974 = 7,97$$

## Άσκηση 16.80

Πόσο είναι το pH στο ισοδύναμο σημείο όταν 22 mL υδροξυλαμίνης  $\text{NH}_2\text{OH}$  0,20 M ογκομετρούνται με  $\text{HCl}$  0,15 M;

### ΛΥΣΗ

Λύνεται όμοια με την 16.15, μόνο που στο ισοδύναμο σημείο έχουν αντιδράσει  $y$  mol  $\text{NH}_2\text{OH}$  με  $y$  mol  $\text{HCl}$  και έχουν σχηματισθεί  $y$  mol  $\text{NH}_3\text{OHCl}$  και συνεπώς:  
 $[\text{NH}_3\text{OH}^+] = 0,0858 \text{ M}$

Σταθερά υδρόλυσης:  $K_h = K_w \div K_b = 1,0 \times 10^{-14} \div 1,1 \times 10^{-8} = 9,09 \times 10^{-7}$

<u>Συγκεντρώσεις (M)</u>	$\text{NH}_3\text{OH}^+(\text{aq})$	$\text{H}_2\text{O}(\ell)$	$\text{NH}_2\text{OH}(\text{aq})$	$\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$
Αρχικές	$8,58 \times 10^{-2}$		0	0
Μεταβολές	-x		+x	+x
Ισοροπία	$8,58 \times 10^{-2} - x$		x	x

$K_h$  πολύ μικρή  $\Rightarrow 8,58 \times 10^{-2} - x \cong 8,58 \times 10^{-2} \Rightarrow x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 2,79 \times 10^{-4} \text{ M}$

$\Rightarrow \text{pH} = -\log(2,79 \times 10^{-4}) = 3,554 = 3,55$

# 13. ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΙΣΟΡΡΟΠΙΕΣ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

- Η σταθερά γινομένου διαλυτότητας
- Διαλυτότητα και επίδραση κοινού ιόντος
- Υπολογισμοί καθίζησης
- Επίδραση του pH στη διαλυτότητα
- Σχηματισμός συμπλόκων ιόντων
- Σύμπλοκα ιόντα και διαλυτότητα
- Ποιοτική ανάλυση μεταλλικών ιόντων

# ΙΣΟΡΡΟΠΙΕΣ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑΣ

## Ασβέστιο

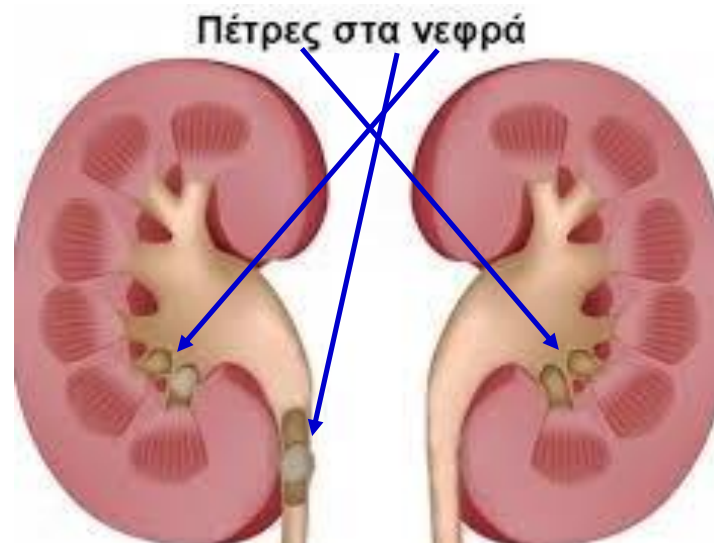
99% βρίσκεται στο σκελετό (οστά, δόντια)

1% βρίσκεται στους μαλακούς ιστούς

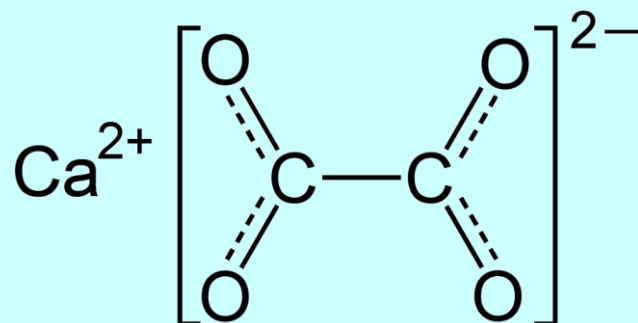
Στο σώμα εμφανίζεται ως  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  ή  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$

Οι σημαντικότερες λειτουργίες του ασβεστίου:

1. Σχηματισμός οστών-δοντιών
2. Σύσπασση του καρδιακού μυ
3. Ρύθμιση της ενεργοποίησης των νευρικών ινών νευρικών κέντρων
4. Σημαντικό για την ενεργοποίηση των ενζύμων
5. Ρύθμιση της διαπερατότητας των αιμοφόρων αγγείων



σχηματίζονται με αργή καθίζηση αλάτων  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  ή  $\text{CaC}_2\text{O}_4$



Συντακτικός τύπος οξαλικού ασβεστίου

# Η σταθερά γινομένου διαλυτότητας

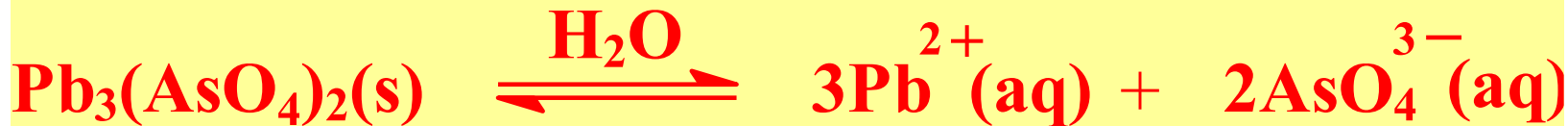
Σε κορεσμένο διάλυμα δυσδιάλυτης στερεάς ιοντικής ένωσης αποκαθίσταται ισορροπία μεταξύ της ένωσης και ιόντων της:



$$K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$$

$K_{sp}$  : Σταθερά γινομένου διαλυτότητας ή γινόμενο διαλυτότητας

Σταθερά της ισορροπίας που αποκαθίσταται μεταξύ της στερεάς ένωσης και των ιόντων της σε κορεσμένο διάλυμα.



αρσενικικός μόλυβδος(II)

$$K_{sp} = [\text{Pb}^{2+}]^3[\text{AsO}_4^{3-}]^2$$

# Σχέση διαλυτότητας και $K_{sp}$

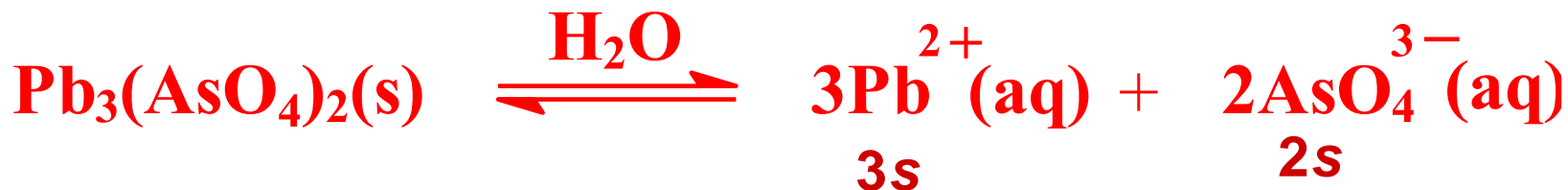
Διαλυτότητα  $\text{CaC}_2\text{O}_4 = 0,0061 \text{ g/L}$  διαλύματος ( $25^\circ\text{C}$ )

Γραμμομοριακή διαλυτότητα  $\text{CaC}_2\text{O}_4$

$s = 4,8 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$  διαλύματος ( $25^\circ\text{C}$ )



$$K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = s \times s = s^2 \Rightarrow s = \sqrt{K_{sp}}$$



$$K_{sp} = [\text{Pb}^{2+}]^3[\text{AsO}_4^{3-}]^2 = (3s)^3 \times (2s)^2 = 108s^5 \Rightarrow$$

$$s = \sqrt[5]{\frac{K_{sp}}{108}}$$

# Παράγοντες που επηρεάζουν τη διαλυτότητα $s$

## 1. Επίδραση κοινού ιόντος

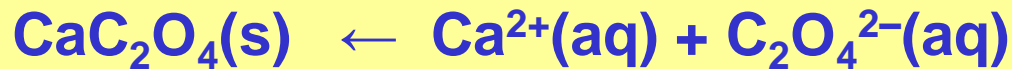


Προσθήκη  $\text{CaCl}_2$  ( $\rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{Cl}^-$ )

$\text{Ca}^{2+} =$  κοινό ιόν

ή προσθήκη  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  ( $\rightarrow 2\text{Na}^+ + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ )

$\text{C}_2\text{O}_4^{2-} =$  κοινό ιόν



Αρχή Le Chatelier  $\Rightarrow$  Ελάττωση της διαλυτότητας του  $\text{CaC}_2\text{O}_4$

## 2. Επίδραση μη κοινού ιόντος (φαινόμενο άλατος)

Προσθήκη  $\text{NaCl}$  ( $\rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ )

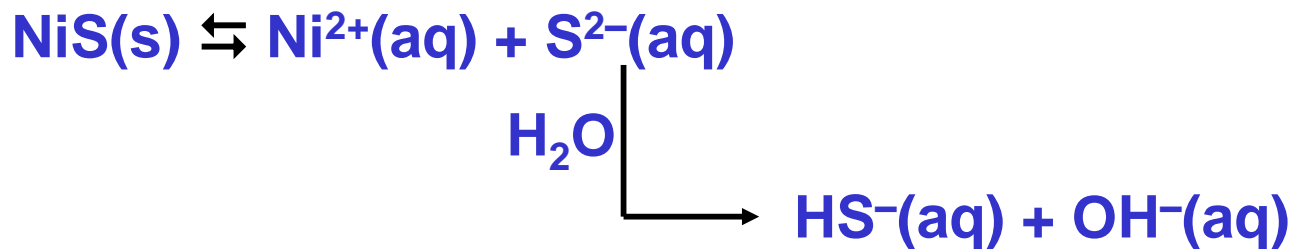


Έλξεις από τα «ξένα» ιόντα, παρεμπόδιση κίνησης ιόντων,  
μείωση ταχύτητας απόθεσης

$\Rightarrow$  αύξηση της διαλυτότητας του  $\text{CaC}_2\text{O}_4$

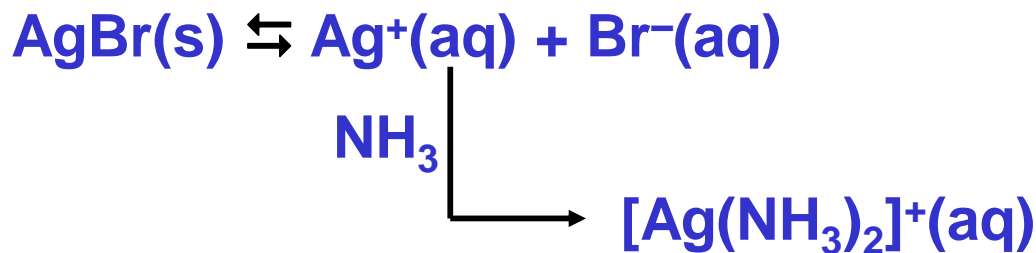
# Παράγοντες που επηρεάζουν τη διαλυτότητα $s$

## 3. Επίδραση υδρολύσεως



⇒ αύξηση της διαλυτότητας

## 4. Σχηματισμός συμπλόκων



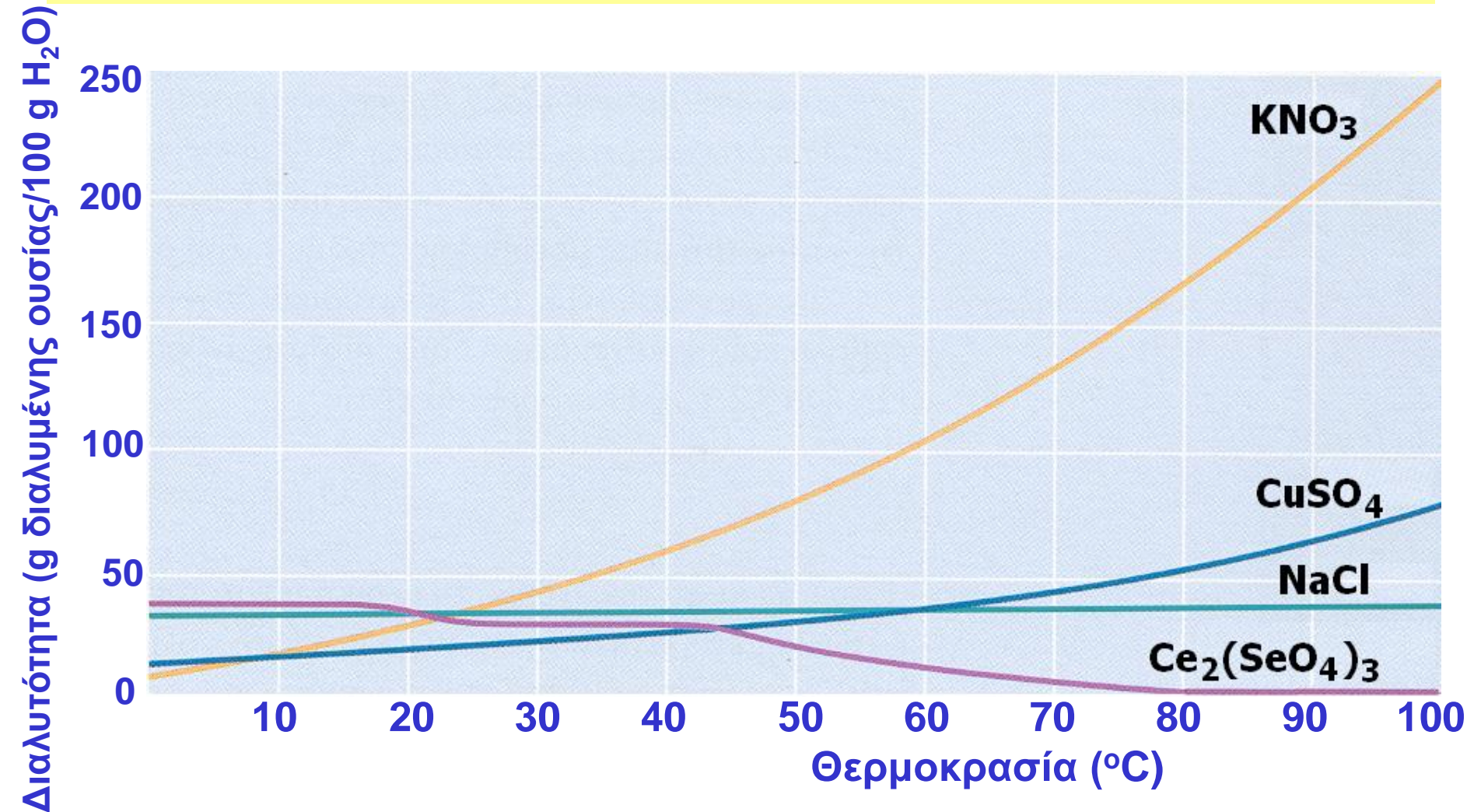
⇒ αύξηση της διαλυτότητας



# Παράγοντες που επηρεάζουν τη διαλυτότητα $s$

## 5. Επίδραση της θερμοκρασίας

⇒ αύξηση της διαλυτότητας (συνήθως)



# Άσκηση 17.5

Υπολογισμός της διαλυτότητας δυσδιάλυτου άλατος απουσία και παρουσία κοινού ιόντος

(α) Υπολογίστε τη γραμμομοριακή διαλυτότητα του φθοριδίου του βαρίου,  $\text{BaF}_2$ , σε νερό στους  $25^\circ\text{C}$ .

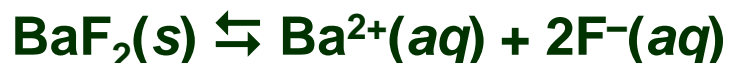
Η  $K_{sp}$  του  $\text{BaF}_2$  σε αυτή τη θερμοκρασία είναι  $1,0 \times 10^{-6}$ .

(β) Πόση είναι η γραμμομοριακή διαλυτότητα του φθοριδίου του βαρίου σε  $\text{NaF}$   $0,15 \text{ M}$  στους  $25^\circ\text{C}$ ;

(γ) Συγκρίνετε αυτή τη διαλυτότητα με εκείνη του  $\text{BaF}_2$  σε καθαρό νερό.

## ΛΥΣΗ

(α) Εξίσωση ισορροπίας:



$$K_{sp} = [\text{Ba}^{2+}][\text{F}^{-}]^2$$

Για κάθε mol  $\text{BaF}_2$  που διαλύεται, εμφανίζονται στο διάλυμα ένα mole ιόντων  $\text{Ba}^{2+}$  και δύο moles ιόντων  $\text{F}^{-}$ .

$\Rightarrow$  αν  $s$  η γραμμομοριακή διαλυτότητα του  $\text{BaF}_2$

$\Rightarrow [\text{Ba}^{2+}] = s$  και  $[\text{F}^{-}] = 2s$

$\Rightarrow (s)(2s)^2 = 4s^3 = 1,0 \times 10^{-6}$

$$\Rightarrow s = \sqrt[3]{\frac{1,0 \times 10^{-6}}{4}} = 6,3 \times 10^{-3} \text{ M}$$



## Άσκηση 17.5

(β) Αρχικά, πριν ξεκινήσει η διάλυση του  $\text{BaF}_2$ , το διάλυμα περιέχει  $0,15 \text{ M F}^-$ . Στη θέση ισορροπίας, έχουν διαλυθεί  $x \text{ mol}$  στερεού  $\text{BaF}_2$ , παρέχοντας  $x \text{ mol Ba}^{2+}$  και  $2x \text{ mol F}^-$ .

Καταστρώνουμε τον πίνακα με τις συγκεντρώσεις:

<u>Συγκεντρώσεις (M)</u>	$\text{BaF}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{F}^-(\text{aq})$	
Αρχικές	0	0,15
Μεταβολές	+x	+2x
Ισορροπία	x	0,15 + 2x

$$[\text{Ba}^{2+}][\text{F}^-]^2 = K_{sp} \Rightarrow (x)(0,15 + 2x)^2 = 1,0 \times 10^{-6}$$

Θεωρώντας το  $x$  πολύ μικρό σε σχέση με το  $0,15$ , λαμβάνουμε  $(x)(0,15)^2 \cong 1,0 \times 10^{-6}$

$$\Rightarrow x = \frac{1,0 \times 10^{-6}}{0,15^2} = 4,4 \times 10^{-5} \text{ M}$$

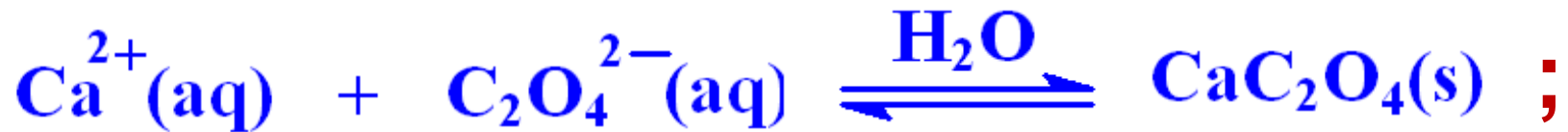
!!! Η διαλυτότητα του  $\text{BaF}_2$  σε  $\text{NaF } 0,15 \text{ M}$  είναι  $4,4 \times 10^{-5} \text{ M}$ , σημαντικά μικρότερη από ό,τι σε καθαρό νερό ( $6,3 \times 10^{-3} \text{ M}$ ).

# Άσκηση

**(α)** Υπολογίστε τη διαλυτότητα (σε γραμμάρια ανά λίτρο) του χρωμικού μολύβδου (II) σε νερό στους 25°C.

**(β)** Πόση είναι η διαλυτότητα (σε γραμμάρια ανά λίτρο) του χρωμικού μολύβδου (II) σε χρωμικό κάλιο 0,15 *M* στους 25°C;

# Το κριτήριο καθιζήσεως



Γινόμενο ιόντων  $Q = [\text{Ca}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$

(όχι κατ' ανάγκη συγκεντρώσεις ισορροπίας, συνήθως **αρχικές** συγκεντρώσεις)

1. Αν  $Q > K_{sp} \Rightarrow$  διάλυμα υπέρκορο, ισορροπία προς τα αριστερά, σχηματίζεται ίζημα

2. Αν  $Q = K_{sp} \Rightarrow$  διάλυμα κορεσμένο (σε ισορροπία), δεν σχηματίζεται ίζημα

3. Αν  $Q < K_{sp} \Rightarrow$  διάλυμα ακόρεστο, ισορροπία προς τα δεξιά, δεν σχηματίζεται ίζημα

# Άσκηση

ΠΙΝΑΚΑΣ 17.1  
Σταθερές γινομένου διαλυτότητας,  
 $K_{sp}$ , στους 25°C

Ιοντική ένωση	Τύπος	$K_{sp}$
Ανθρακικό ασβέστιο	$\text{CaCO}_3$	$3,8 \times 10^{-9}$
Ανθρακικό μαγνήσιο	$\text{MgCO}_3$	$1,0 \times 10^{-5}$
Ανθρακικό στρόντιο	$\text{SrCO}_3$	$9,3 \times 10^{-10}$
Αρσενικό μαγνήσιο	$\text{Mg}_3(\text{AsO}_4)_2$	$2 \times 10^{-20}$
Αρσενικός μόλυβδος(II)	$\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$	$4 \times 10^{-36}$
Βρωμίδιο του αργύρου	$\text{AgBr}$	$5,0 \times 10^{-13}$
Θεικό ασβέστιο	$\text{CaSO}_4$	$2,4 \times 10^{-5}$
Θεικό βάριο	$\text{BaSO}_4$	$1,1 \times 10^{-10}$
Θεικό στρόντιο	$\text{SrSO}_4$	$2,5 \times 10^{-7}$
Θεικός μόλυβδος(II)	$\text{PbSO}_4$	$1,7 \times 10^{-8}$
Ιωδίδιο του αργύρου	$\text{AgI}$	$8,3 \times 10^{-17}$
Ιωδίδιο του μολύβδου(II)	$\text{PbI}_2$	$6,5 \times 10^{-9}$
Οξαλικό ασβέστιο	$\text{CaC}_2\text{O}_4$	$2,3 \times 10^{-9}$
Οξαλικό κάδμιο	$\text{CdC}_2\text{O}_4$	$1,5 \times 10^{-8}$
Οξαλικό μαγνήσιο	$\text{MgC}_2\text{O}_4$	$8,5 \times 10^{-5}$
Οξικός άργυρος	$\text{Ag}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$	$2,0 \times 10^{-3}$
Σουλφίδιο του αργύρου	$\text{Ag}_2\text{S}$	$6 \times 10^{-50}$
Σουλφίδιο του καδμίου	$\text{CdS}$	$8 \times 10^{-27}$
Σουλφίδιο του κοβαλτίου(II)	$\text{CoS}$	$4 \times 10^{-21}$
Σουλφίδιο του μαγγανίου(II)	$\text{MnS}$	$2,5 \times 10^{-10}$
Σουλφίδιο του μολύβδου(II)	$\text{PbS}$	$2,5 \times 10^{-27}$
Σουλφίδιο του νικελίου(II)	$\text{NiS}$	$3 \times 10^{-19}$
Σουλφίδιο του σιδήρου(II)	$\text{FeS}$	$6 \times 10^{-18}$
Σουλφίδιο του υδραργύρου(II)	$\text{HgS}$	$1,6 \times 10^{-52}$
Σουλφίδιο του χαλκού(II)	$\text{CuS}$	$6 \times 10^{-36}$
Σουλφίδιο του ψευδαργύρου	$\text{ZnS}$	$1,1 \times 10^{-21}$
Υδροξείδιο του αργιλίου	$\text{Al(OH)}_3$	$4,6 \times 10^{-33}$
Υδροξείδιο του μαγνησίου	$\text{Mg(OH)}_2$	$1,8 \times 10^{-11}$
Υδροξείδιο του νικελίου(II)	$\text{Ni(OH)}_2$	$2,0 \times 10^{-15}$
Υδροξείδιο του σιδήρου(II)	$\text{Fe(OH)}_2$	$8 \times 10^{-16}$
Υδροξείδιο του σιδήρου(III)	$\text{Fe(OH)}_3$	$2,5 \times 10^{-39}$
Υδροξείδιο του χαλκού(II)	$\text{Cu(OH)}_2$	$2,6 \times 10^{-19}$
Υδροξείδιο του ψευδαργύρου	$\text{Zn(OH)}_2$	$2,1 \times 10^{-16}$
Φθορίδιο του ασβεστίου	$\text{CaF}_2$	$3,4 \times 10^{-11}$
Φθορίδιο του βαρίου	$\text{BaF}_2$	$1,0 \times 10^{-6}$
Φωσφορικό Ασβέστιο	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$1 \times 10^{-26}$
Χλωρίδιο του αργύρου	$\text{AgCl}$	$1,8 \times 10^{-10}$
Χλωρίδιο του μολύβδου(II)	$\text{PbCl}_2$	$1,6 \times 10^{-5}$
Χλωρίδιο του υδραργύρου(I)	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2$	$1,3 \times 10^{-18}$
Χρωμικό βάριο	$\text{BaCrO}_4$	$1,2 \times 10^{-10}$
Χρωμικό στρόντιο	$\text{SrCrO}_4$	$3,5 \times 10^{-5}$
Χρωμικός άργυρος	$\text{Ag}_2\text{CrO}_4$	$1,1 \times 10^{-12}$
Χρωμικός μόλυβδος(II)	$\text{PbCrO}_4$	$1,8 \times 10^{-14}$

Προστέθηκαν 65,0 mL  
διαλύματος  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$   
συγκέντρωσης  $1,0 \times 10^{-2} \text{ M}$   
σε ποτήρι που περιείχε  
45,0 mL διαλύματος  
χλωριδίου του καλίου  
συγκέντρωσης  $3,5 \times 10^{-2} \text{ M}$ .  
Θα περιμένατε να  
καταπέσει ίζημα;  
(Δίνεται ο παραπλεύρως  
πίνακας)



# Εφαρμογές ισορροπιών διαλυτότητας

Η Αναλυτική Χημεία χωρίζεται σε:

**ΠΟΙΟΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ**: Ταυτοποίηση στοιχείων, ιόντων ή ενώσεων που υπάρχουν σε ένα δείγμα. (Γίνεται συνήθως σε υδατικά διαλύματα, όπου προσδιορίζονται ΙΟΝΤΑ)

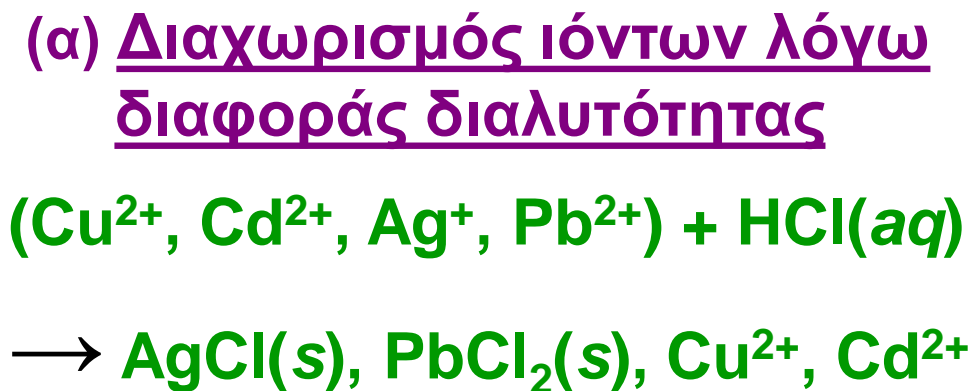
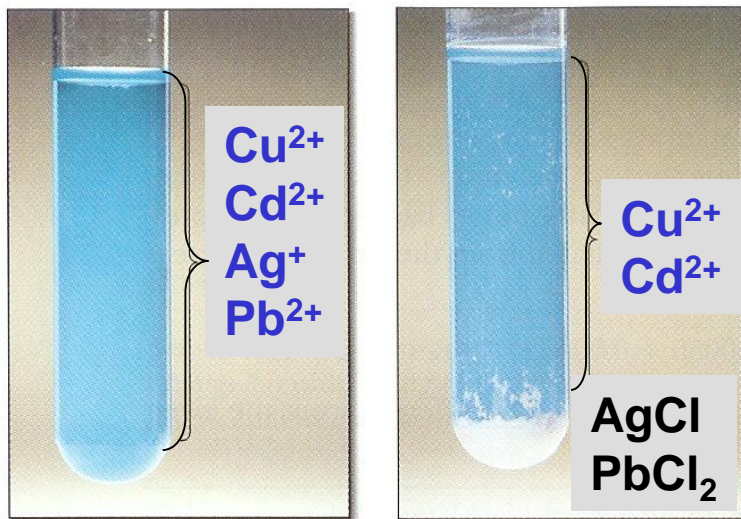
**ΠΟΣΟΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ**: Προσδιορισμός της ποσότητας ενός ή περισσότερων συστατικών του δείγματος

**Για Ανάλυση Κατιόντων**:

Ταξινομούνται σε 5 Αναλυτικές ομάδες, ανάλογα με τις διαλυτότητες των χλωριδίων, σουλφιδίων, υδροξειδίων και ανθρακικών αλάτων τους

**Για Ανάλυση Κατιόντων Α΄ Αναλυτικής Ομάδας ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ )**: Τα χλωρίδιά τους είναι αδιάλυτα στο νερό. Μετά είναι εύκολος ο διαχωρισμός και η ανίχνευσή τους λόγω σημαντικών διαφορών στη συμπεριφορά τους έναντι άλλων αντιδραστηρίων.

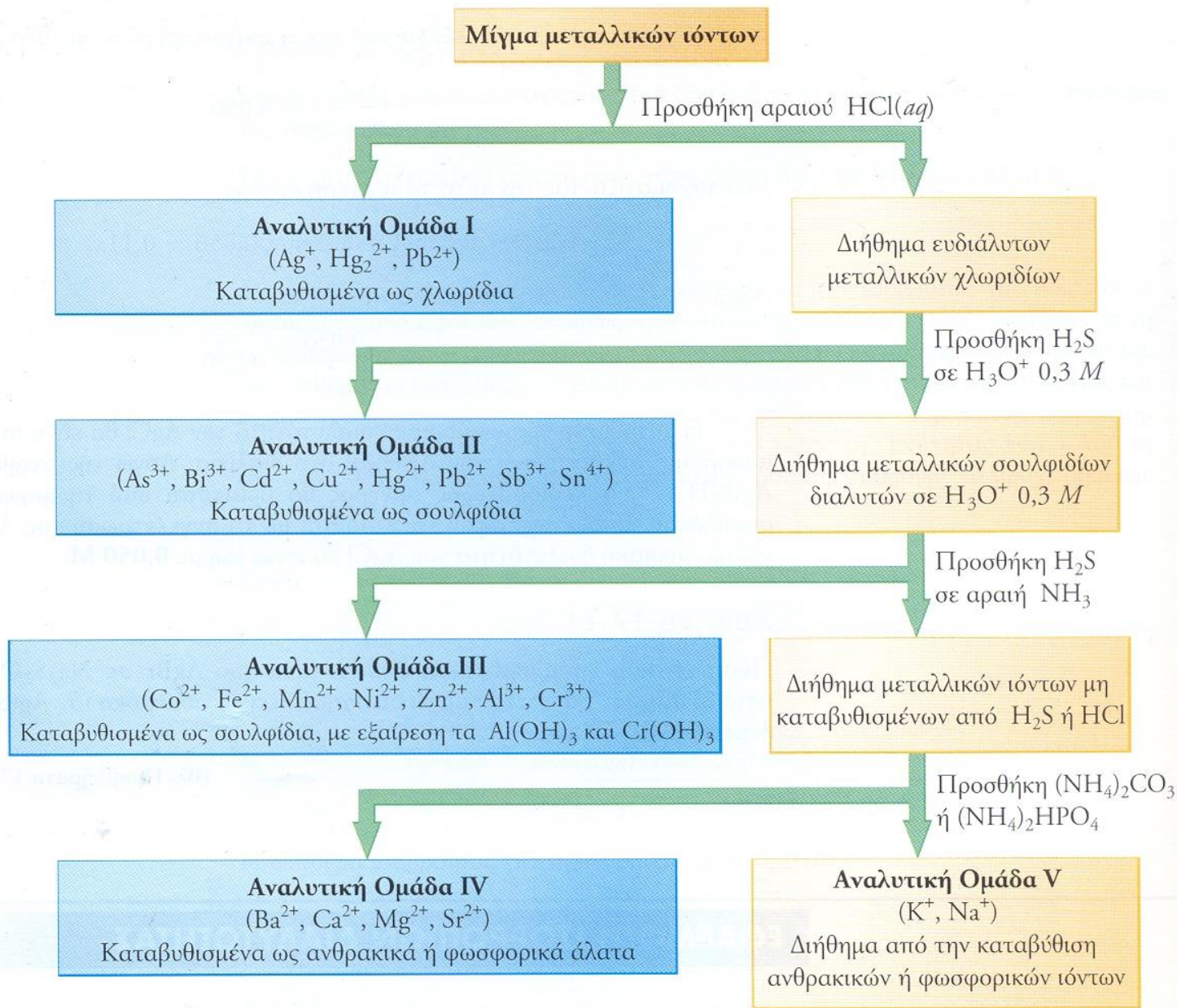
# Εφαρμογές ισορροπιών διαλυτότητας



## ΚΑΝΟΝΕΣ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑΣ (ΓΙΑ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ)

3. Οι ενώσεις των αργύρου ( $\text{Ag}^+$ ), υφυδραργύρου ( $\text{Hg}_2^{2+}$ ), και μολύβδου ( $\text{Pb}^{2+}$ ) είναι δυσδιάλυτες
4. Όλα τα χλωρίδια, βρωμίδια και ιωδίδια ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ) είναι ευδιάλυτα





**Διάγραμμα ροής του σχήματος ποιοτικής ανάλυσης για το διαχωρισμό μεταλλικών ιόντων.**

# Εφαρμογές του γινομένου διαλυτότητας

## (β) Κλασματική καθίζηση

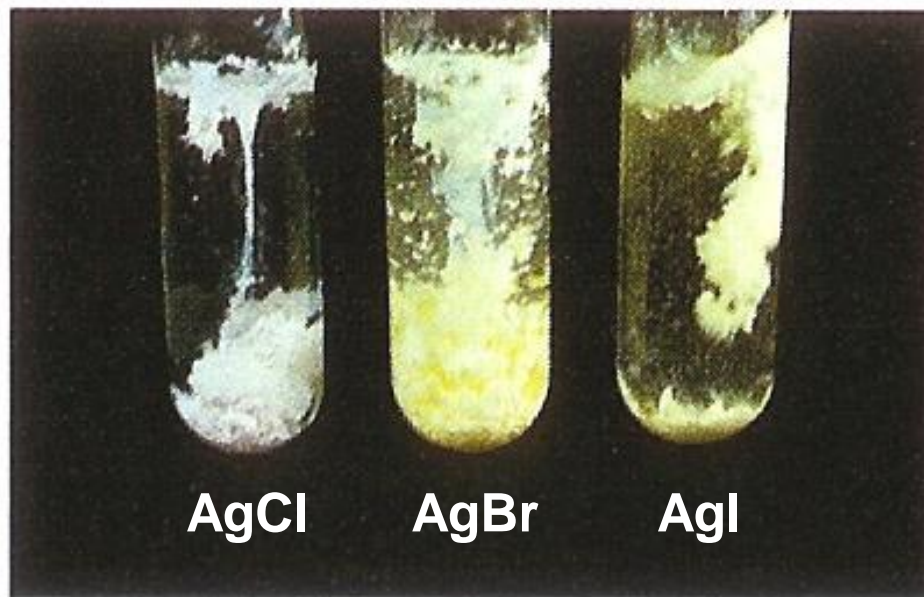
Είναι η τεχνική διαχωρισμού ενός μόνο ιόντος ή μιας ομάδας ιόντων από ένα μίγμα ιόντων με προσθήκη ενός αντιδραστηρίου, που (σε κατάλληλα pH, θερμοκρασία κ.λπ.) καταβυθίζει πρώτα το ένα ιόν, μετά το άλλο (**εκλεκτική καθίζηση**) κ.ο.κ.

Π.χ.

Αν σε διάλυμα ιόντων  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  και  $\text{I}^-$  προστίθεται αργά  $\text{AgNO}_3$ ,

πρώτα καθιζάνει το  $\text{AgI}$ , μετά το  $\text{AgBr}$  και τέλος το  $\text{AgCl}$ .

Διότι:





# Σταλακτίτες και σταλαγμίτες

## Ένα θαύμα της φύσης



### Ασβεστολιθικό σπήλαιο

Τέτοια σπήλαια σχηματίζονται από τη δράση όξινου υπόγειου νερού πάνω σε ασβεστολιθικά πετρώματα. Οι σταλακτίτες και σταλαγμίτες δημιουργούνται μέσα στα σπήλαια από την επανακαθίζηση ανθρακικού ασβεστίου, καθώς το διοξείδιο του άνθρακα του διαλύματος διαφεύγει στον περιβάλλοντα αέρα.

όξινο νερό



**Αρχή Le Chatelier !!!**

# ΣΥΜΠΛΟΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ

Σύμπλοκη Ένωση (ιοντική ή ουδέτερη):

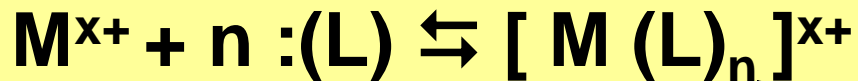
**Κεντρικό άτομο ή ιόν στοιχείου (M)** (κυρίως μεταπτώσεως), συνδεδεμένο στενά και απευθείας με άλλα άτομα ή ιόντα ή ουδέτερα μόρια (υποκαταστάτες – **Ligands**) μέσω ομοιοπολικών δεσμών συντάξεως (ή εντάξεως) π.χ.

Το cisplatin,  $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ , είναι μια ουδέτερη σύμπλοκη ένωση.

Η δημιουργία συμπλόκου θεωρείται ως αντίδραση εξουδετέρωσης κατά Lewis, όπου:

**M** (οξύ κατά Lewis) = **δέκτης** ζεύγους ηλεκτρονίων και

**L** (βάση κατά Lewis) = **δότης** ζεύγους ηλεκτρονίων



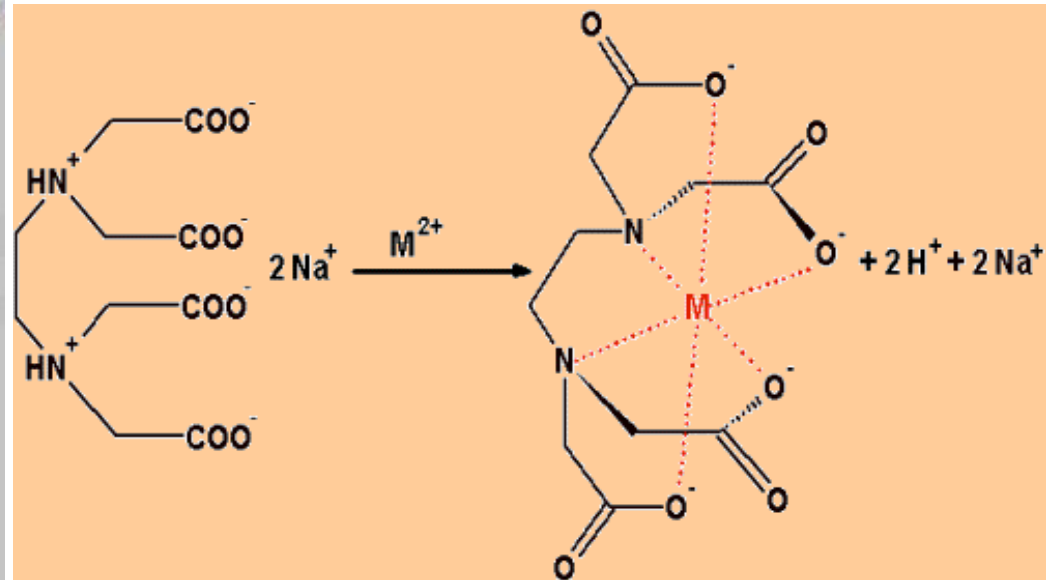
Αριθμός  
συντάξεως

**Μονοδοντικός Υποκαταστάτης:** Διαθέτει ένα άτομο δότη ζεύγους e

**Πολυδοντικός Υποκαταστάτης:** Διαθέτει περισσότερα άτομα δότες e

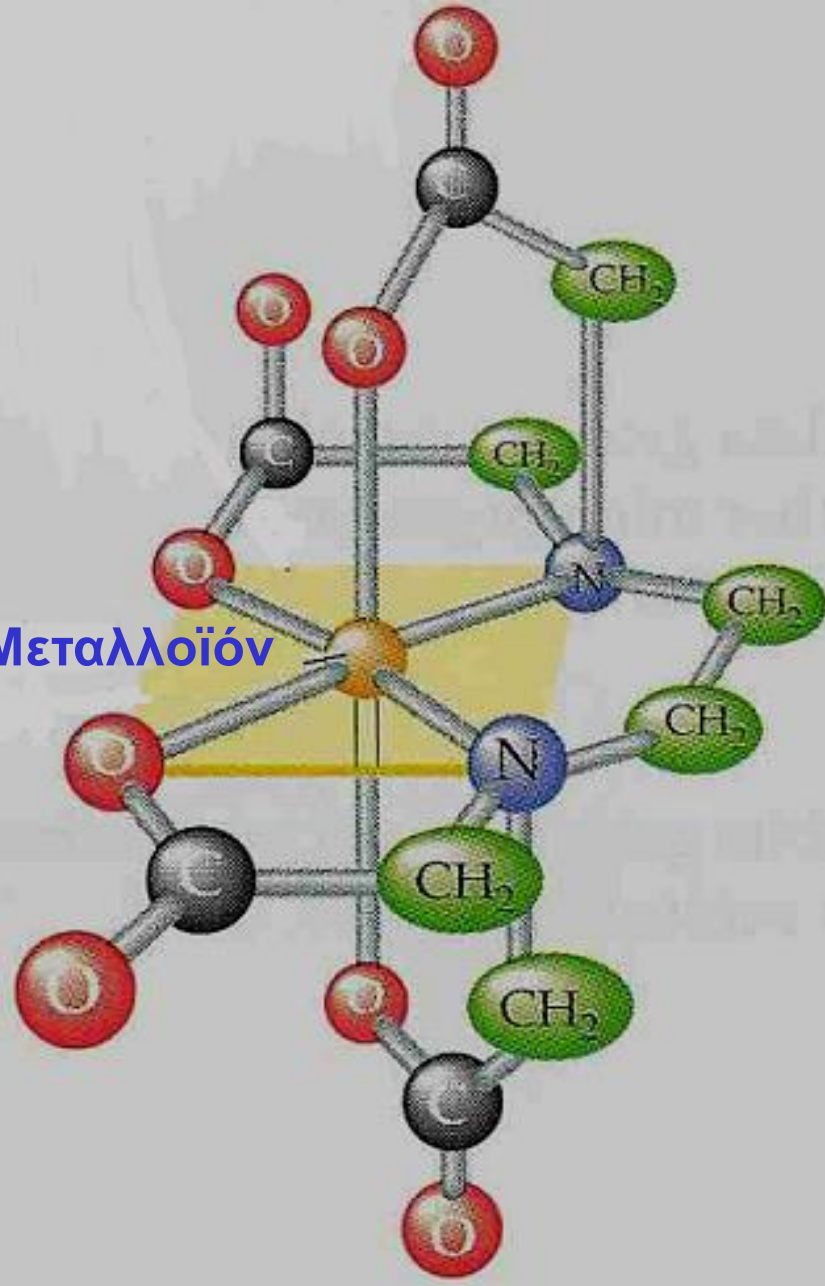
Το EDTA σχηματίζει σταθερά σύμπλοκα (σε αναλογία 1:1) σχεδόν με το σύνολο των μεταλλικών κατιόντων!

Είναι **χηλικός εξαδοντικός** υποκαταστάτης: 2 θέσεις σύνδεσης από τις αμινοομάδες και 4 θέσεις σύνδεσης από τις καρβοξυλομάδες.



Αντίδραση του  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$  με μεταλλοϊόν

Μεταλλοϊόν

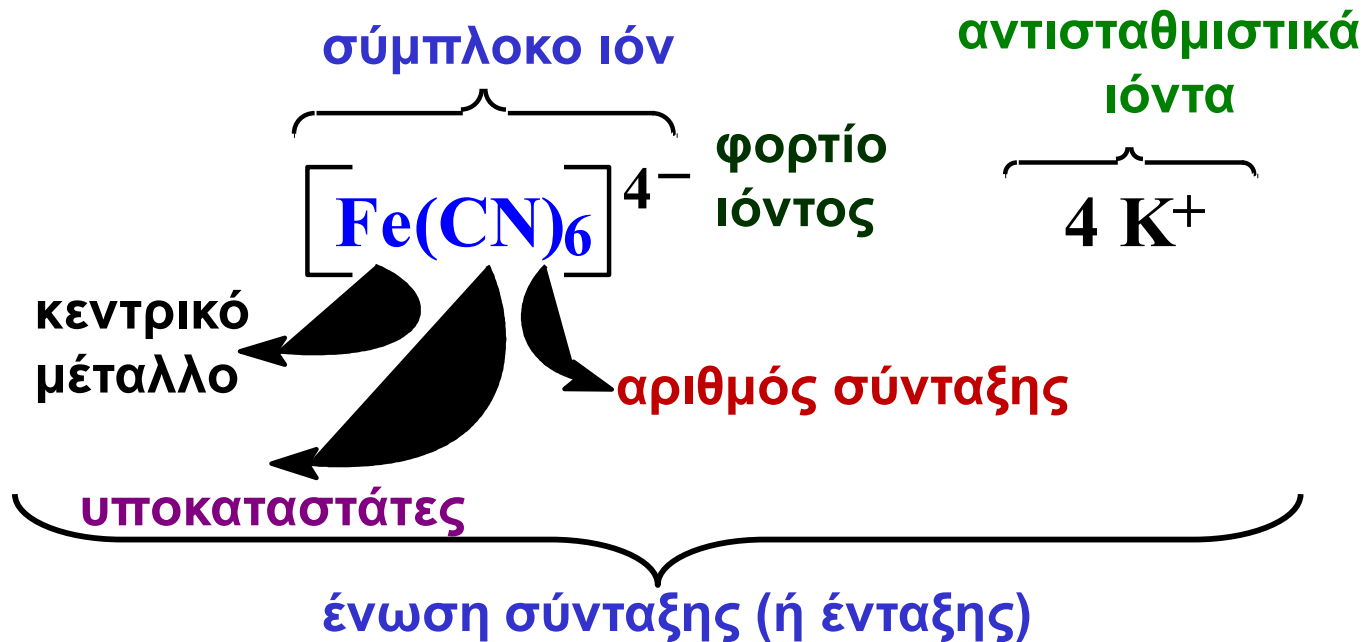


# Ισορροπίες που περιλαμβάνουν σύμπλοκα ιόντα

ομοιοπολικός δεσμός  
σύνταξης (ή ένταξης)



Ο σχηματισμός  
συμπλόκου ως  
αντίδραση  
οξέος-βάσεως  
κατά Lewis



Βασικοί ορισμοί  
στο παράδειγμα  
του συμπλόκου  
ανιόντος  
[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>

# Σχηματισμός συμπλόκων ιόντων



Σταθερά σχηματισμού

ή σταθερά σταθερότητας  $K_f$

του συμπλόκου ιόντος  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ :

$$K_f = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} = 1,6 \times 10^7$$



Σταθερά διάστασης  $K_d$

(ή σταθερά ασταθείας  $K_{inst}$ ):

$$K_{inst} = \frac{1}{K_f} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]} = 6,2 \times 10^{-8}$$



## Άσκηση 17.59

Υπολογισμός της διαλυτότητας μιας δυσδιάλυτης ιοντικής ένωσης σε διάλυμα του συμπλόκου ιόντος

Πόση είναι η γραμμομοριακή διαλυτότητα του  $\text{CdC}_2\text{O}_4$  σε  $\text{NH}_3$  0,10 M;

Δίνονται:  $K_{sp}(\text{CdC}_2\text{O}_4) = 1,5 \times 10^{-8}$  και  
 $K_f[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}] = 1,0 \times 10^7$

### ΛΥΣΗ

Προσθέτουμε τις ισορροπίες διαλυτότητας και συμπλόκου ιόντος για να έχουμε την αντίδραση διάλυσης του  $\text{CdC}_2\text{O}_4$  και υπολογίζουμε την  $K$  από το γινόμενο των  $K_{sp}$  και  $K_f$ :



$$K = K_{sp} K_f = (1,5 \times 10^{-8}) (1,0 \times 10^7) = 0,15$$





## Άσκηση 17.59

Καταστρώνουμε τον πίνακα με τις συγκεντρώσεις. Η αρχική συγκέντρωση της  $\text{NH}_3$  είναι  $0,10 \text{ M}$ , ενώ η άγνωστη συγκέντρωση του  $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  τίθεται ίση με  $x$ .

<u>Συγκεντρ. (M)</u>	$\text{CdC}_2\text{O}_4(\text{s})$	$+ 4\text{NH}_3(\text{aq})$	$\rightleftharpoons \text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}(\text{aq})$	$+ \text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{aq})$
Αρχικές		0,10	0	0
Μεταβολές		-4x	+x	+x
Ισορροπία		0,10 - 4x	x	x

Αντικαθιστούμε στην εξίσωση της σταθεράς ισορροπίας  $K$  και λύνουμε ως προς  $x$ :

$$K_c = \frac{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{[\text{NH}_3]^4} = \frac{x^2}{(0,10 - 4x)^4} = 0,15$$

$$\Rightarrow \frac{x}{(0,10 - 4x)^2} = 0,387$$

$$\Rightarrow 16x^2 - 3,38x + 0,010 = 0$$



## Άσκηση 17.59

$$\Rightarrow x = \frac{3,38 \pm \sqrt{(-3,38)^2 - (4 \times 16 \times 0,010)}}{2 \times 16}$$

Από τις δύο ρίζες,  $x = 0,208$  και  $x = 3,001 \times 10^{-4} M$ , η πρώτη τιμή είναι μεγαλύτερη από το 0,10 και απορρίπτεται.

$\Rightarrow$  γραμμομοριακή διαλυτότητα  $\text{CdC}_2\text{O}_4 = 3,0 \times 10^{-4} M$

# Άσκηση

Πόση είναι η γραμμομοριακή διαλυτότητα του AgBr σε Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1,0 M; Το ιόν του αργύρου σχηματίζει το σύμπλοκο ιόν Ag(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>3-</sup>.  
(Δίνεται ο παρακάτω πίνακας:)

ΠΙΝΑΚΑΣ 17.2  
Σταθερές σχηματισμού  
συμπλόκων ιόντων  
στους 25°C

Σύμπλοκο ιόν	$K_f$
Ag(CN) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	$5,6 \times 10^{18}$
Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	$1,7 \times 10^7$
Ag(S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>3-</sup>	$2,9 \times 10^{13}$
Cd(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>2+</sup>	$1,0 \times 10^7$
Cu(CN) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	$1,0 \times 10^{16}$
Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>2+</sup>	$4,8 \times 10^{12}$
Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup>	$1,0 \times 10^{35}$
Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup>	$9,1 \times 10^{41}$
Ni(CN) <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	$1,0 \times 10^{31}$
Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> <sup>2+</sup>	$5,6 \times 10^8$
Zn(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>2+</sup>	$2,9 \times 10^9$
Zn(OH) <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	$2,8 \times 10^{15}$