



Γενική – Ανόργανη Χημεία

- **ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΙΣΟΡΡΟΠΙΕΣ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΙΟΝΤΩΝ:** Ισορροπίες Διαλυτότητας, Ισορροπίες Σύμπλοκων Ιόντων, Εφαρμογή Ισορροπιών Διαλυτότητας

Ισορροπίες Διαλυτότητας

Η σταθερά του γινομένου διαλυτότητας K_{sp}

Όταν ιοντική ένωση διαλυθεί στο νερό, τα ιόντα της ελευθερώνονται στο διάλυμα.

Στην περίπτωση όμως που **περίσσεια δυσδιάλυτης ιοντικής ένωσης αναμιχθεί με νερό, έχουμε τελικά **ισορροπία μεταξύ της στερεής ουσίας και των ιόντων αυτής στο κορεσμένο διάλυμα.****

Γενικά

Η σταθερά του γινομένου διαλυτότητας K_{sp} μιας ένωσης, είναι ίση με το γινόμενο των συγκεντρώσεων ισορροπίας των ιόντων της, (εκφρασμένων σε mol/L) υψωμένων για το κάθε ένα, σε δύναμη ίση με τον αριθμό των ιόντων που δείχνει ο τύπος της ένωσης.



$$K_{sp} = [\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^{-}]^2 = x \cdot (2x)^2$$

Το γινόμενο διαλυτότητας εξαρτάται

- Από τη φύση του ηλεκτρολύτη
- Από τη θερμοκρασία.

Συνήθως η διάλυση είναι φαινόμενο ενδόθερμο, οπότε όταν η θερμοκρασία αυξάνεται, αυξάνεται και η τιμή του γινομένου διαλυτότητας.

Διαλυτότητα δυσδιάλυτης ένωσης

Εάν είναι γνωστή η τιμή της διαλυτότητας μιας δυσδιάλυτης ένωσης, είναι δυνατόν να υπολογιστεί και η τιμή του γινομένου διαλυτότητας K_{sp} και το αντίστροφο.

Παράδειγμα

Το ορυκτό φθορίτης, είναι φθορίδιο του ασβεστίου, δηλαδή CaF_2 . Εάν το $K_{sp}=3,4 \times 10^{-11}$, να υπολογιστεί η διαλυτότητα

Συγκέντρωση	$\text{CaF}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{F}^{-}(\text{aq})$	
Αρχική	0	0
Μεταβολές	$+\chi$	$+2\chi$
Τελικά στην ισορροπία	χ	2χ

$$[\text{Ca}^{2+}][\text{F}^{-}]^2 = K_{sp} = (\chi)(2\chi)^2 \text{ άρα } \chi = 2,0 \times 10^{-4}$$

Η διαλυτότητα μειώνεται με την επίδραση κοινού ιόντος

Έστω ότι προστίθεται στο νερό η δυσδιάλυτη ένωση θειικού ασβεστίου



Στην περίπτωση που προστεθεί και ευδιάλυτος CuSO_4



Τα επιπλέον ιόντα SO_4^{2-} , από τη (2), θα μετατοπίσουν σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier την (1), αριστερά και έτσι θα έχουμε επιπλέον μείωση της διαλυτότητας του CaSO_4

Επίδραση pH στη διαλυτότητα δυσδιάλυτου άλατος

Σε περίπτωση που η δυσδιάλυτη ένωση δίνει ανιόν που είναι συζυγής βάση ασθενούς οξέος, η διαλυτότητα επηρεάζεται από το pH.

Για παράδειγμα F^-
συζυγής βάση του
ασθενούς οξέος HF

Αυτό γιατί με τη μείωση του pH, αυξάνεται η $[H_3O^+]$, και η συγκέντρωση του ανιόντος ελαττώνεται αφού αυτό σχηματίζει το ασθενές οξύ. Άρα η ισορροπία προχωρά σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier προς τα δεξιά και η διαλυτότητα αυξάνεται.

Εφαρμογές του γινομένου διαλυτότητας

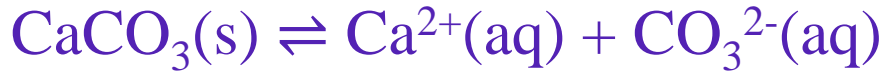
- Για να σχηματιστεί ίζημα θα πρέπει
Γινόμενο ιόντων $IAP > K_{sp}$
- Για κορεσμένο διάλυμα θα πρέπει
Γινόμενο ιόντων $IAP = K_{sp}$
- Για τη διαλυτοποίηση του ιζήματος
Γινόμενο ιόντων $IAP < K_{sp}$

Κλασματική καθίζηση

Ονομάζεται έτσι, η τεχνική διαχωρισμού δύο ή και περισσότερων ιόντων από ένα διάλυμα, η οποία πραγματοποιείται με την προσθήκη αντιδραστηρίου που καταβυθίζει πρώτα το ένα ιόν, μετά το άλλο κ.λ.π.

Επίδραση pH στη διαλυτότητα

Έστω η ισορροπία:

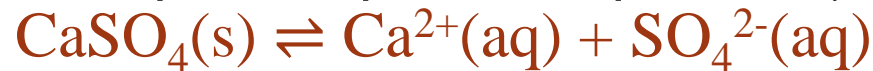


Σε περίπτωση που στο διάλυμα προστεθεί ισχυρό οξύ το ιόν υδρονίου θα αντιδράσει με το ανθρακικό ιόν, διότι αυτό είναι η συζυγής βάση ασθενούς οξέος του HCO_3^- .



Επειδή θα απομακρύνεται το ανθρακικό ιόν το ανθρακικό ασβέστιο με βάση την αρχή Le Châtelier θα διαλύεται. Το ότι θα διαλύεται επιπλέον ποσότητα ανθρακικού ασβεστίου μπορεί να γίνει αντιληπτό με την παρατήρηση των φυσαλίδων CO_2 .

Σε περίπτωση που θα προσθέταμε ισχυρό οξύ σε διάλυμα CaSO_4



Ωστόσο επειδή το HSO_4^- είναι κατά πολύ ισχυρότερο ($K_a=1,1 \times 10^{-2}$) του HCO_3^- ($K_a=4,8 \times 10^{-11}$), η διαλυτότητα του CaSO_4 επηρεάζεται ελάχιστα σε αντίθεση με τη διαλυτότητα του CaCO_3 από την προσθήκη ισχυρού οξέος.

Αλατά ασθενών

οξέων είναι

περισσότερο διαλυτά

σε όξινα διαλύματα

Ασκήσεις-Ερωτήσεις

Πηγή: Σύγχρονη Γενική Χημεία Αρχές και Εφαρμογές Ebbing Gammon

Μετάφραση: Νικόλαος Δ. Κλούρας Καθηγητής Τμήματος Χημείας Π.Π.

1. Να εφαρμόσετε τους κανόνες διαλυτότητας και να απαντήσετε ποιές από τις ακόλουθες ενώσεις περιμένετε να είναι ευδιάλυτες και ποιες δυσδιάλυτες:
α) NaBr β) PbI₂ γ) BaCO₃ δ) (NH₄)₂SO₄
2. Γράψτε τις εκφράσεις του γινομένου διαλυτότητας για τις ενώσεις που ακολουθούν:
α) Ca₃(AsO₄)₂ β) Fe(OH)₃ γ) Mg(OH)₂ δ) SrCO₃
3. Η διαλυτότητα του οξαλικού μαγνησίου, MgC₂O₄ στο νερό είναι 0,0093 g/L. Να υπολογίσετε την K_{sp}.
4. Το pH ενός κορεσμένου διαλύματος υδροξειδίου του μαγνησίου, (γάλα μαγνησίας) βρέθηκε να είναι 10,52. Να βρείτε από αυτό την K_{sp} υδροξειδίου του μαγνησίου.
5. Πόση είναι η διαλυτότητα του ιωδικού Sr(IO₃)₂ στροντίου στο νερό εάν η σταθερά του γινομένου διαλυτότητάς του είναι K_{sp}=1,14 x 10⁻⁷;

6. Η διαλυτότητα του φθοριδίου του μαγνησίου, MgF_2 είναι $0,016 \text{ g/L}$. Πόση είναι η διαλυτότητα σε γραμμάρια ανά λίτρο του φθοριδίου του μαγνησίου σε φθορίδιο του νατρίου, NaF , $0,020 \text{ M}$; Δίνεται για το MgF_2 $M_r=62,30 \text{ g/mol}$.
7. Με δεδομένες τις συγκεντρώσεις των παρακάτω ιόντων σε ένα διάλυμα, προβλέψτε εάν στο διάλυμα θα σχηματιστεί ίζημα.



Δίνονται για PbCl_2 $K_{sp} = 1,6 \times 10^{-5}$ και για BaF_2 $K_{sp} = 1,0 \times 10^{-6}$

Σύμπλοκα ιόντα – Ισορροπίες συμπλόκων ιόντων

- **Σύμπλοκο ιόν:** Το ιόν που σχηματίζεται όταν ένα μεταλλικό ιόν συνδέεται με μια βάση Lewis μέσω ομοιοπολικού δεσμού σύνταξης.
- **Το μεταλλικό ιόν** δρα ως **οξύ κατά Lewis** και δέχεται ζεύγος ηλεκτρονίων από τη βάση (ουδέτερο μόριο ή ιόν).
- **Η βάση διαθέτει μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων** το οποίο παρέχει στο μεταλλικό ιόν. **Δρα ως βάση κατά Lewis.**
- Στα σύμπλοκα ιόντα **το μεταλλικό ιόν ονομάζεται κεντρικό άτομο** και η **βάση κατά Lewis υποκαταστάτης.**

Υδατικά σύμπλοκα

- Τα υδατικά σύμπλοκα, είναι ουσίες διαλυτές στο νερό. Αποτελούνται από απλούστερες ουσίες, που είναι δυνατόν να υπάρξουν και ανεξάρτητες σε διάλυμα.

Για παράδειγμα το ενυδατωμένο ιόν Ag^+ , αντιδρά σταδιακά με NH_3 και σχηματίζει το σύμπλοκο $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$



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

Η σταθερά ισορροπίας θα λέγεται σταθερά σχηματισμού ή σταθερότητας.

Τα σύμπλοκα, είναι σημαντικά σε μια ισορροπία. Οι ενώσεις των οποίων τα ιόντα σχηματίζουν σύμπλοκα, έχουν αυξημένη διαλυτότητα σε σχέση με αυτή που προβλέπεται από το γινόμενο της διαλυτότητάς τους.

Έστω για παράδειγμα πως θέλουμε να υπολογίσουμε τη διαλυτότητα του AgCl (δυσδιάλυτο άλας) σε διάλυμα NH_3 1,0 M

Στο διάλυμα θα λαμβάνουν χώρα δυο ισορροπίες:



Τελικά η σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης

$$\text{Θα είναι } K_C = K_{sp} K_f = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-][\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{\cancel{[\text{Ag}^+]}[\text{NH}_3]^2}$$

Από πίνακες όμως γνωρίζουμε και την τιμή του K_{sp}
και την τιμή του K_f άρα

$$K_C = K_{sp} K_f = (1,8 \times 10^{-10})(1,7 \times 10^7) = 3,1 \times 10^{-3}$$



Αρχική	1,0	0	0
Αντιδρούν/παράγονται	-2χ	+χ	+χ
Τελικά στην ισορροπία	1-2χ	χ	χ

$$K_{sp}K_f = 3,1 \times 10^{-3} = \frac{[\text{Cl}^-] [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{NH}_3]^2} = \frac{\chi^2}{(1,0 - 2\chi)^2}$$

$$\frac{\chi}{1,0 - 2\chi} = 0,056 \quad \text{Άρα } \chi = 0,050$$

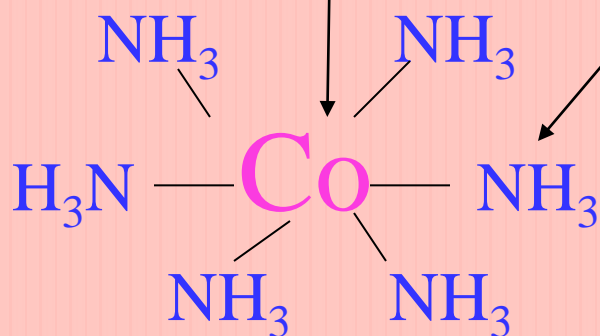
Το K_{sp} έχει τιμή $1,8 \times 10^{-10}$ και σύμφωνα με αυτό η διαλυτότητα αν υπήρχε μόνο AgCl και όχι NH_3 θα ήταν $0,014 \times 10^{-8}$ αντί της $0,05$ που είναι τώρα.

Σύμπλοκες Ενώσεις

- Σύμπλοκες ενώσεις ή ενώσεις σύνταξης ή ενώσεις ένταξης ή σύμπλοκα, ονομάζουμε ένα σταθερό συγκρότημα ατόμων, αποτελούμενο από ένα κεντρικό άτομο, συνήθως μεταλλοϊόν, ενωμένο με ορισμένο αριθμό ιόντων ή ουδέτερων μορίων.
- Τα ιόντα αυτά ή τα ουδέτερα μόρια λέγονται υποκαταστάτες, και ο αριθμός τους, αριθμός σύνταξης ή ένταξης του μεταλλοϊόντος.

Κεντρικό άτομο

Υποκαταστάτες

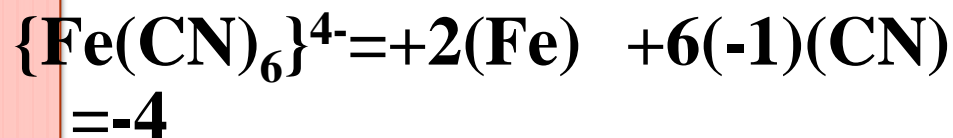


3+

Αριθμός ένταξης ή σύνταξης
κεντρικού ατόμου = 6

Φορτίο = αλγεβρικό άθροισμα
φορτίων των συστατικών
του: $+3(\text{Co}) + 0(\text{NH}_3) = +3$

Π.χ.

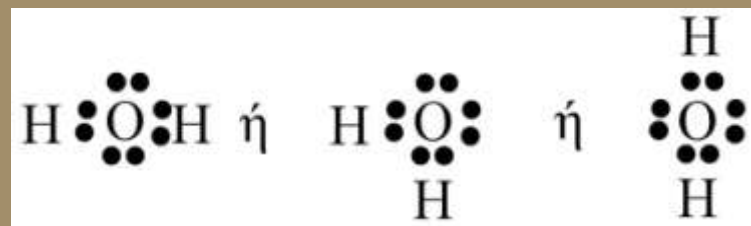
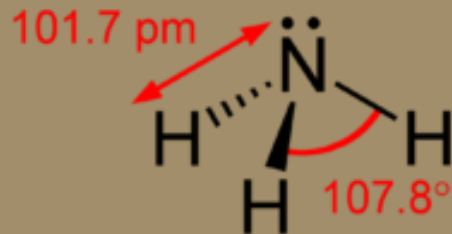


Τα σύμπλοκα είναι δυνατόν να είναι:

- **Κατιονικά** : $\{\text{Co}(\text{NH}_3)_6\}^{+4}$
- **Ανιονικά** : $\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}^{-4}$
- **Ουδέτερα** : $\text{Fe}(\text{CO})_5$

Υποκαταστάτες

Για να δράσει μια ουσία σαν υποκαταστάτης θα πρέπει να έχει τουλάχιστον ένα ελεύθερο ζεύγος ηλεκτρονίων, (μη δεσμικό ζεύγος ηλεκτρονίων)

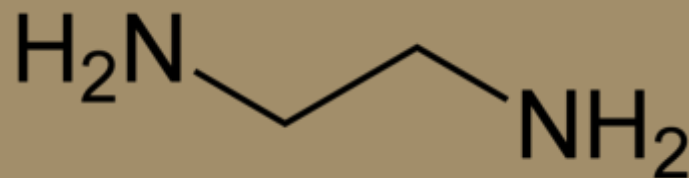
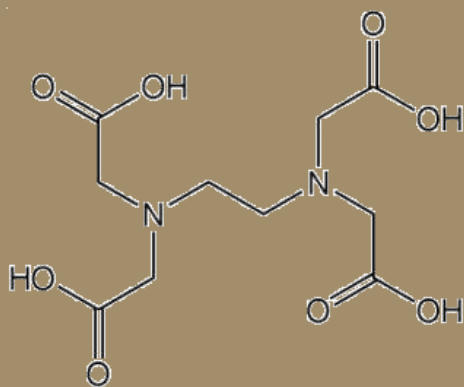


Ο υποκαταστάτης L (βάση κατά Lewis) προσφέρει το ελεύθερο ζεύγος ηλεκτρονίων στο κεντρικό μεταλλοάτομο M^{n+} (οξύ κατά Lewis).

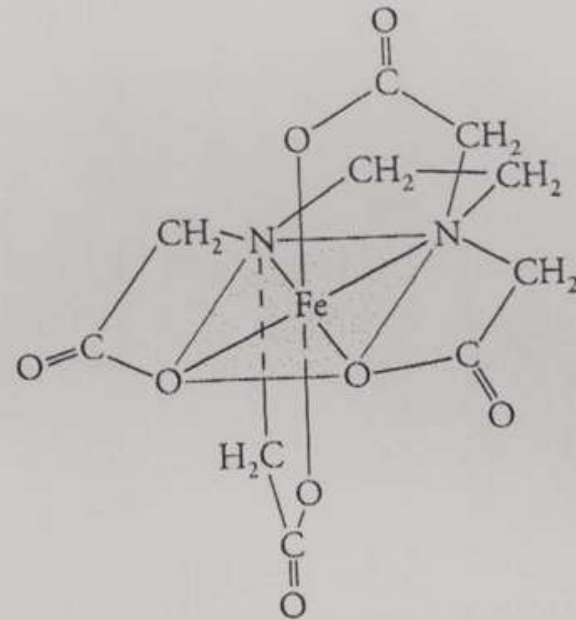
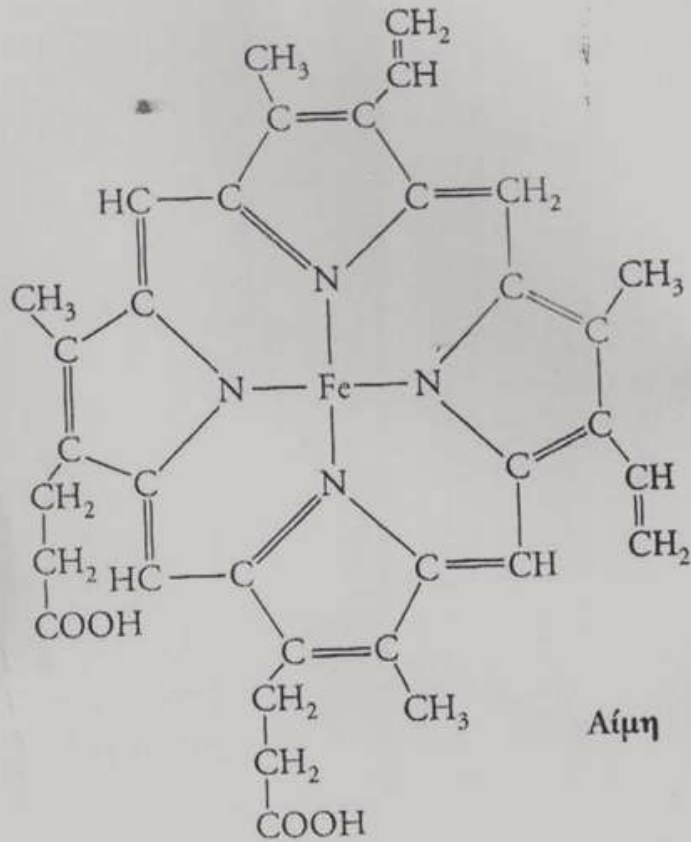
Ο δεσμός που σχηματίζεται ονομάζεται ομοιοπολικός δεσμός σύνταξης ή δοτικός ομοιοπολικός δεσμός

Μονοδοντικοί - πολυδοντικοί υποκαταστάτες

- **Μονοδοντικοί** ονομάζονται οι υποκαταστάτες που συνδέονται με το κεντρικό μεταλλοάτομο με ένα δεσμό σύνταξης, (καταλαμβάνει μια θέση σύνταξης π.χ. NH_3).
- **Πολυδοντικοί** όταν καταλαμβάνουν περισσότερες από μια θέση σύνταξης π.χ. EDTA, αιθυλένοδιαμίνη, (en)



Πολυδοντικοί υποκαταστάτες

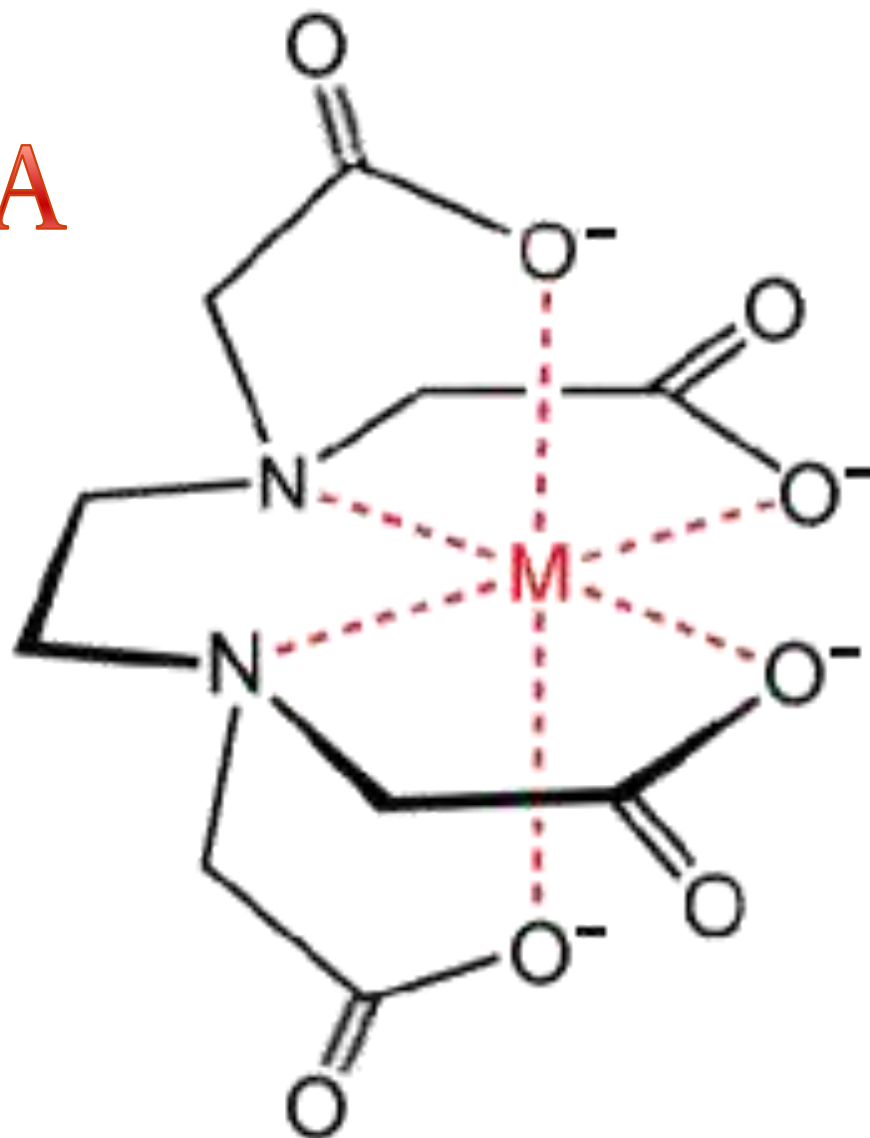


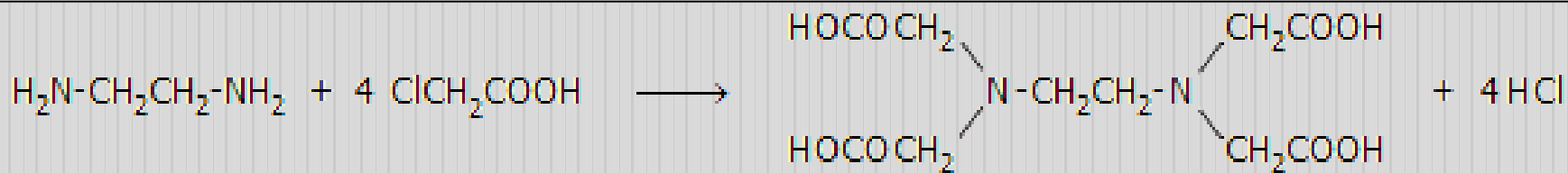
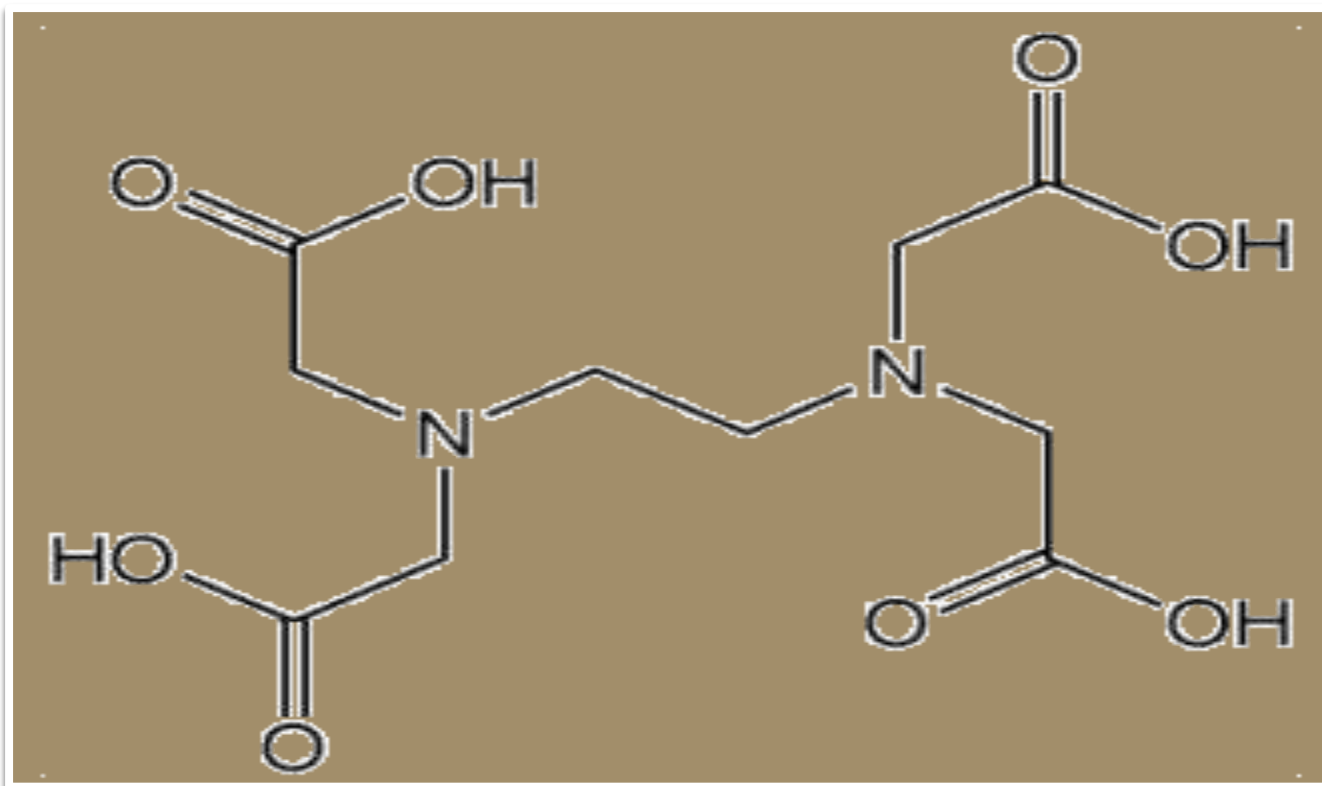
ΓΕΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ, EBBING D. DARRELL, GAMMON D. STEVEN, Μετάφραση Κλούρας, 2011, Εκδόσεις Τραυλός

Χηλικά σύμπλοκα

Όταν η σύνταξη των πολυδοντικών υποκαταστατών γύρω από το κεντρικό μεταλλοάτομο οδηγεί στη δημιουργία δακτυλίου, το σύμπλοκο ονομάζεται **χηλικό**.

EDTA





Θανάσης Βαλαβανίδης, Αναπλ. Καθηγητής - Κωνσταντίνος Ευσταθίου, Καθηγητής Η χημική ένωση του μήνα [Μάρτιος 2009], Χημικά Χρονικά



- Σταθερά σχηματισμού ή σταθερά σταθερότητας σύμπλοκου ιόντος $K_f = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}$
- Σταθερά διάστασης σύμπλοκου ιόντος $K_d = \frac{1}{K_f}$

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

Τα ιόντα των μεταβατικών στοιχείων έχουν τη χαρακτηριστική ιδιότητα να σχηματίζουν σύμπλοκα ιόντα.

Ο σχηματισμός συμπλόκου
ιόντος είναι δυνατόν να
μειώσει τη συγκέντρωση
μεταλλικού ιόντος τόσο ώστε
αυτό να μην καταβυθίζεται ως
δυσδιάλυτο άλας.

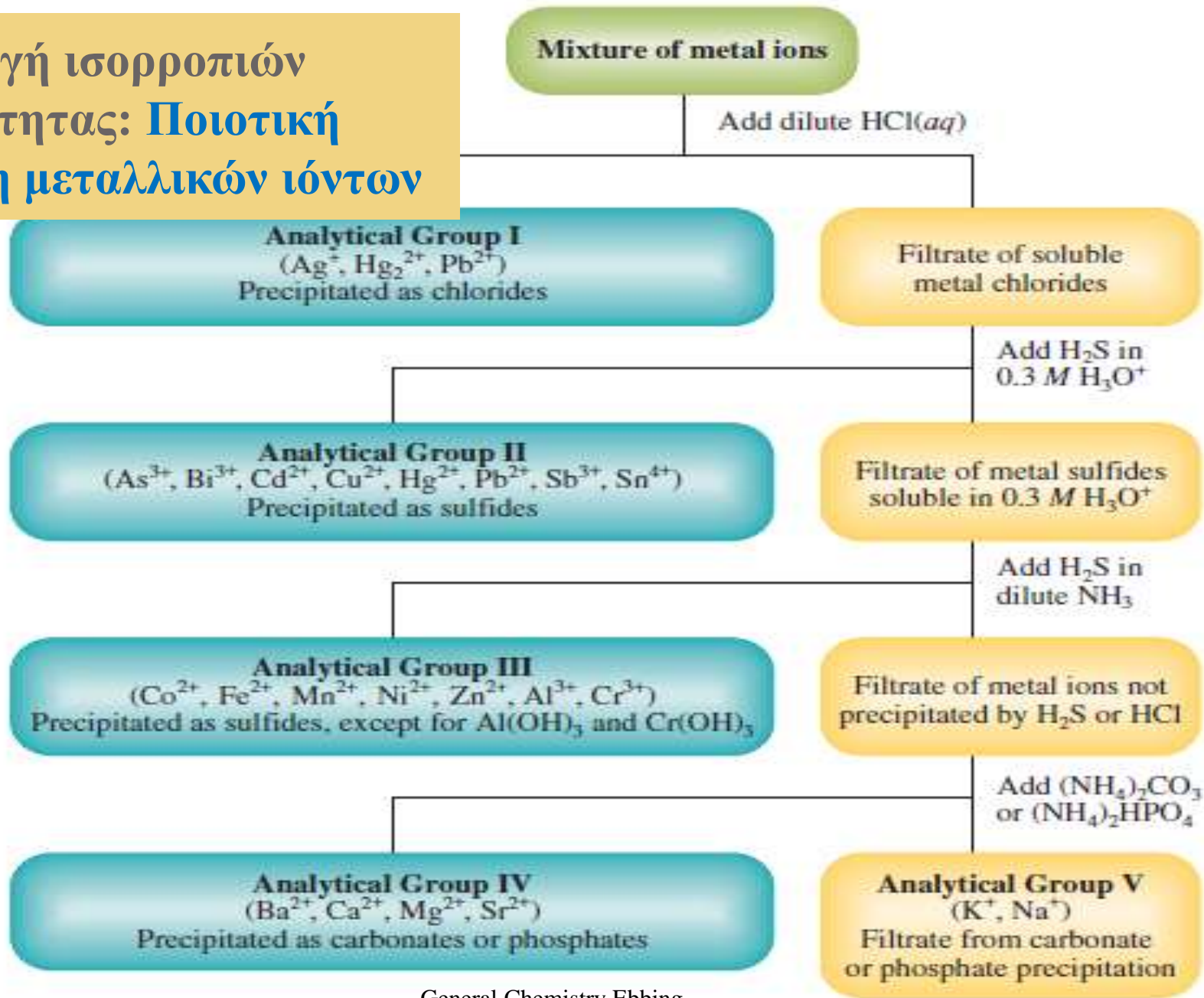
Επαμφοτερίζοντα υδροξείδια

Επαμφοτερίζοντα υδροξείδια ονομάζονται **τα υδροξείδια μετάλλου τα οποία αντιδρούν τόσο με βάσεις όσο και με οξέα.**

Παραδείγματα μετάλλων που σχηματίζουν επαμφοτερίζοντα υδροξείδια αποτελούν ο ψευδάργυρος, το αργίλιο, το χρώμιο(III), ο μόλυβδος(II), ο κασσίτερος(II), και ο κασσίτερος(IV).

Η ιδιότητα του αργιλίου να σχηματίζει επαμφοτερίζον $\text{Al}(\text{OH})_3$ χρησιμοποιείται βιομηχανικά στο διαχωρισμό του οξειδίου του αργιλίου Al_2O_3 από το ορυκτό του αργιλίου, το βωξίτη.

Εφαρμογή ισορροπιών διαλυτότητας: Ποιοτική ανάλυση μεταλλικών ιόντων



Βιβλιογραφία

- ΣΥΓΧΡΟΝΗ ΓΕΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ (10η Διεθνής Έκδοση), Κωδικός Βιβλίου στον Εύδοξο: 41964283, Έκδοση: 1η/2014, Συγγραφείς: Darrell Ebbing, Steven Gammon, ISBN: 978-618-5061-02-9, Τύπος: Σύγγραμμα, Διαθέτης (Εκδότης): ΤΡΑΥΛΟΣ & ΣΙΑ ΟΕ
- Εισαγωγή στην ανόργανη και γενική Χημεία, Κωδικός βιβλίου στον Εύδοξο: 68407230, Έκδοση: 2^η έκδοση/2014, Συγγραφείς: Νικόλαος Χατζηλιάδης, ISBN: 9789609322072, Τύπος: Σύγγραμμα, Διαθέτης (Εκδότης): UNIBOOKS, ΙΚΕ.
- Γενική Χημεία, 13^η έκδοση, Κωδικός Βιβλίου στον Εύδοξο: 50655974, Έκδοση: 13^η/2015, Συγγραφείς: Brown T. - LeMay E. - Burste B. - Murphy C. - Woodward P. - Stoltzfus M., ISBN: 978-960-418-515-3, Τύπος: Σύγγραμμα, Διαθέτης (Εκδότης): ΕΚΔΟΣΕΙΣ Α. ΤΖΙΟΛΑ & ΥΙΟΙ Α.Ε.
- Γενική και Ανόργανη Χημεία, Κωδικός Βιβλίου στον Εύδοξο: 22766911, Έκδοση: 1^η έκδ./2012, Συγγραφείς: Λάλια - Καντούρη Μαρία, Παπαστεφάνου Στέργιος, ISBN: 978-960-456-335-7, Τύπος: Σύγγραμμα, Διαθέτης (Εκδότης): Ζήτη Πελαγία & Σια Ι.Κ.Ε.
- <https://chem.libretexts.org>
- <https://www.britannica.com/science/>
- www.wikipedia.gr
- <https://www.thoughtco.com/acids-and-bases-titration-curves-603656>