

ΓΙΝΟΜΕΝΟ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑΣ (2)

ΕΡΗ ΜΠΙΖΑΝΗ
4^{0Σ} ΟΡΟΦΟΣ, ΓΡΑΦΕΙΟ 2
eribizani@chem.uoa.gr
2107274573

ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΙΔΡΟΥΝ ΣΤΗ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΤΟ ΓΙΝΟΜΕΝΟ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑΣ (1)

- ***Επίδραση κοινού ιόντος***

- Εάν σε κορεσμένο διάλυμα δυσδιάλυτου ηλεκτρολύτη (π.χ. AgCl) προστεθεί ηλεκτρολύτης που έχει κοινό ιόν, η ισορροπία μετατοπίζεται προς όφελος της στερεής φάσης

- Το γινόμενο διαλυτότητας K_{sp} παραμένει σταθερό

- Η διαλυτότητα S μειώνεται

- Μεγάλη περίσσεια αντιδραστηρίου αντενδείκνυται γιατί μπορεί:

- Να προκαλέσει αύξηση διαλυτότητας λόγω σχηματισμού συμπλόκων και λόγω ιοντικής ισχύος

- Να προκληθεί καθίζηση άλλων ιζημάτων

ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΙΔΡΟΥΝ ΣΤΗ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΤΟ ΓΙΝΟΜΕΝΟ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑΣ (2)

- Παράδειγμα - Επίδραση Κοινού Ιόντος

Παράδειγμα 8-4. Να υπολογισθεί η μοριακή διαλυτότητα του Ag_2CrO_4 α) στο ύδωρ, β) σε διάλυμα Na_2CrO_4 0,050 M, γ) σε διάλυμα AgNO_3 0,050 M (να αγνοηθεί η υδρόλυση των χρωμικών).

Λύση. α) Έστω x η μοριακή διαλυτότητα του Ag_2CrO_4 στο ύδωρ. Σύμφωνα με την εξίσωση (8-6α) έχουμε

$$x = \sqrt[3]{1,9 \times 10^{-12}/4} = 7,8 \times 10^{-5} \text{ mol/L.}$$

ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΙΔΡΟΥΝ ΣΤΗ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΤΟ ΓΙΝΟΜΕΝΟ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑΣ (3)

- Παράδειγμα - Επίδραση Κοινού Ιόντος

β) Έστω ψ η μοριακή διαλυτότητα του Ag_2CrO_4 , οπότε $[\text{Ag}^+] = 2\psi$. Τα ιόντα CrO_4^{2-} προέρχονται από δύο πηγές, δηλαδή από το Ag_2CrO_4 , που παρέχει ψ mol/L, και από το Na_2CrO_4 , που παρέχει 0,050 mol/L. Άρα $[\text{CrO}_4^{2-}] = \psi + 0,050$. Αντικαθιστώντας τις τιμές αυτές στην έκφραση του K_{sp} λαμβάνουμε

$$K_{sp} = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = (2\psi)^2(\psi + 0,050) = 1,9 \times 10^{-12}$$

Για την εύρεση της ακριβούς τιμής του ψ απαιτείται λύση της τριτοβάθμιας εξίσωσης, αυτή όμως είναι επίπονη. Από τη σχετικά μικρή τιμή του K_{sp} συνάγεται, ότι η

διαλυτότητα του Ag_2CrO_4 είναι μικρή, γιαυτό και υποθέτουμε ότι είναι $\psi \ll 0,050$, οπότε $\psi + 0,050 \approx 0,050$. Άρα η εξίσωση απλοποιείται προς την

$$(2\psi)^2(0,050) = 1,9 \times 10^{-12}$$

από την οποία $\psi = 3,1 \times 10^{-6}$ mol/L. Από την τιμή του ψ συνάγεται, ότι η γενόμενη υπόθεση είναι ορθή, γιατί πράγματι $0,050 + 3,1 \times 10^{-6} \approx 0,050$.

ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΙΔΡΟΥΝ ΣΤΗ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΤΟ ΓΙΝΟΜΕΝΟ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑΣ (4)

- Παράδειγμα - Επίδραση Κοινού Ιόντος

γ) Έστω z η μοριακή διαλυτότητα του Ag_2CrO_4 , οπότε $[\text{Ag}^+] = 0,050 + 2z$ και $[\text{CrO}_4^{2-}] = z$. Άρα έχουμε την εξίσωση

$$(0,050 + 2z)^2 z = 1,9 \times 10^{-12}$$

ή, δεδομένου ότι $z \ll 0,050$, την εξίσωση

$$(0,050)^2 z = 1,9 \times 10^{-12}$$

από την οποία $z = 7,6 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$.

Παρατήρηση. Από τα αποτελέσματα συνάγεται, ότι, όταν υπάρχει κοινό ιόν, η διαλυτότητα του Ag_2CrO_4 μειώνεται, και μάλιστα πολύ περισσότερο όταν υπάρχουν ιόντα Ag^+ (μείωση της διαλυτότητας κατά $7,8 \times 10^{-5} / 7,6 \times 10^{-10} = 103000$ φορές), παρά όταν υπάρχουν ιόντα CrO_4^{2-} της ίδιας συγκεντρώσεως (μείωση κατά $7,8 \times 10^{-5} / 3,1 \times 10^{-6} = 25$ φορές). Τούτο οφείλεται στην ύπαρξη 2 ιόντων Ag^+ και 1 μόνο ιόντος CrO_4^{2-} στο μόριο του Ag_2CrO_4 .

ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΙΔΡΟΥΝ ΣΤΗ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΤΟ ΓΙΝΟΜΕΝΟ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑΣ (5)

- **Επίδραση μη κοινού ιόντος:**

- Προσθήκη ισχυρού ηλεκτρολύτη σε κορεσμένο διάλυμα δυσδιάλυτου ηλεκτρολύτη, με τον οποίο δεν έχει κοινό ιόν συνεπάγεται

- Αύξηση ιοντικής ισχύος
- Αύξηση της διαλυτότητας
- Αύξηση του γινομένου διαλυτότητας

- Τιμή γινομένου διαλυτότητας είναι συνάρτηση της ιοντικής ισχύος μ

- Το θερμοδυναμικό γινόμενο διαλυτότητας K_{sp}° που υπολογίζεται από ενεργότητες δεν εξαρτάται από ιοντική ισχύ

$$K_{sp}^{\circ} = K_{sp} f'$$

ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΙΔΡΟΥΝ ΣΤΗ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΤΟ ΓΙΝΟΜΕΝΟ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑΣ (6)

- Παράδειγμα - Επίδραση μη κοινού ιόντος

Παράδειγμα 8-5. Να υπολογισθεί το γινόμενο διαλυτότητας K_{sp} και η μοριακή διαλυτότητα του $BaSO_4$ σε διάλυμα KNO_3 0,010 M. Να ληφθούν υπόψη οι ενεργότητες (εξίσωση 4-12).

Λύση. Η ιοντική ισχύς του διαλύματος είναι ίση με

$$\mu = \frac{1}{2} [0,010 (1)^2 + 0,010 (-1)^2] = 0,010.$$

Επειδή $K_{sp}^0 = K_{sp} f_{Ba^{2+}} f_{SO_4^{2-}}$, έχουμε

$$\log K_{sp} = \log K_{sp}^0 - \log f_{Ba^{2+}} - \log f_{SO_4^{2-}} = -8,82 + 0,51 (2)^2 \sqrt{0,010} + 0,51 (-2)^2 \sqrt{0,010} = -8,41.$$

Άρα $K_{sp} = 10^{-8,41} = 3,9 \times 10^{-9}$ και $S_{BaSO_4} = \sqrt{3,9 \times 10^{-9}} = 6,2 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$.

Παρατήρηση. Το γινόμενο διαλυτότητας αυξήθηκε από $1,5 \times 10^{-9}$ για κορεσμένο υδατικό διάλυμα $BaSO_4$ ($\mu \approx 0$) σε $3,9 \times 10^{-9}$ για κορεσμένο διάλυμα $BaSO_4$ σε KNO_3 0,010 M ($\mu = 0,010$).

ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΙΔΡΟΥΝ ΣΤΗ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΤΟ ΓΙΝΟΜΕΝΟ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑΣ (7)

- **Επίδραση pH**

- Η διαλυτότητα άλατος ασθενούς οξέος εξαρτάται από το pH του διαλύματος.
- Το ιόν H^+ ενώνεται με το ανιόν του άλατος σχηματίζοντας το ασθενές οξύ και αυξάνοντας τη διαλυτότητα του άλατος
- Για τη διαλυτότητα του CaC_2O_4 ισχύει:

$$S = \sqrt{K_{sp} ([H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2) / K_1K_2}$$

ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΙΔΡΟΥΝ ΣΤΗ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΤΟ ΓΙΝΟΜΕΝΟ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑΣ (8)

- ***Επίδραση υδρόλυσης:***

- Κατά τον υπολογισμό της διαλυτότητας δυσδιάλυτου άλατος στο ύδωρ πρέπει να λαμβάνεται υπόψη και η υδρόλυση του βασικού ανιόντος και πιθανόν του κατιόντος.
- Ακριβής υπολογισμός επίπονος

ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΙΔΡΟΥΝ ΣΤΗ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΤΟ ΓΙΝΟΜΕΝΟ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑΣ (9)

- ***Επίδραση συμπλόκων:***

- Διαλυτότητα δυσδιάλυτου άλατος στο ύδωρ αυξάνεται με σχηματισμό συμπλόκων
- Μπορεί να υπολογισθεί από:
 - Συγκέντρωση συμπλεκτικού αντιδραστηρίου
 - Γινόμενο διαλυτότητας
 - Σταθερές σχηματισμού σχηματιζόμενων συμπλόκων

ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΙΔΡΟΥΝ ΣΤΗ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΤΟ ΓΙΝΟΜΕΝΟ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑΣ (10)

- ***Επίδραση θερμοκρασίας:***

- Στις περισσότερες περιπτώσεις αύξηση της θερμοκρασίας συνεπάγεται αύξηση της διαλυτότητας στερεών ουσιών, συνεπώς και αύξηση του γινομένου διαλυτότητας.
- Μερικές περιπτώσεις εκμετάλλευση του έντονου φαινομένου για διαχωρισμούς (π.χ PbCl_2 από AgCl και Hg_2Cl_2)

ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΙΔΡΟΥΝ ΣΤΗ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΤΟ ΓΙΝΟΜΕΝΟ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑΣ (11)

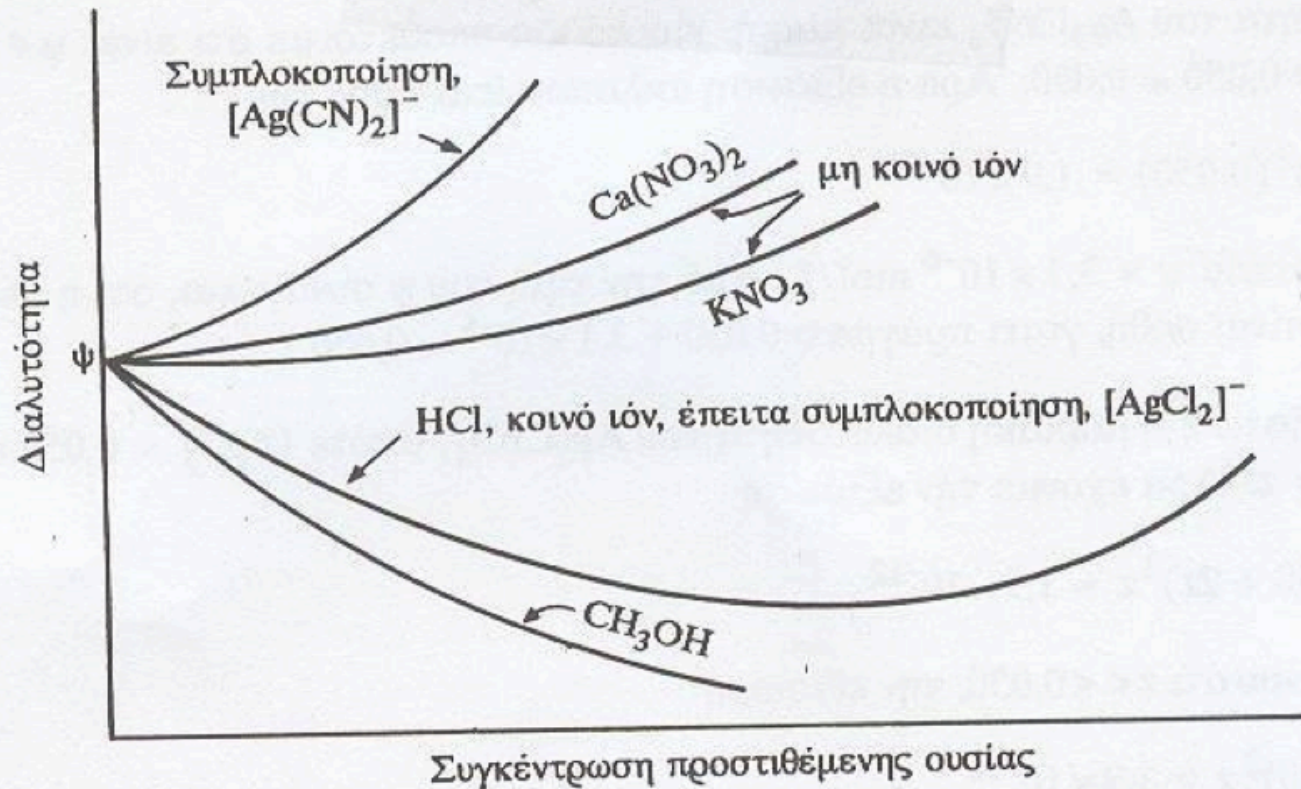
- **Επίδραση διαλύτη:**

- Προσθήκη οργανικού διαλύτη σε υδατικό διάλυμα, συνήθως προκαλεί μείωση διαλυτότητας διαλυμένων δυσδιάλυτων αλάτων
 - Μείωση διηλεκτρικής σταθεράς του μέσου και αύξηση διοντικών έλξεων

- **Επίδραση μεγέθους σωματιδίων:**

- Μεγάλοι κρύσταλλοι: καθαρότεροι και δυσδιαλυτότεροι από τους μικρούς και διηθούνται ευκολότερα
- Οι συνθήκες καθιζήσεως ρυθμίζονται έτσι, ώστε να ευνοείται ο σχηματισμός μακροκρυστάλλων
- Το γινόμενο διαλυτότητας εξαρτάται από μέγεθος σωματιδίων, ελαττούμενο όταν αυξάνεται το μέγεθος

ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΙΔΡΟΥΝ ΣΤΗ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΤΟ ΓΙΝΟΜΕΝΟ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑΣ (12)



Σχήμα 8-1. Σχηματική παράσταση των παραγόντων, που επιδρούν στη διαλυτότητα ενός άλατος. Το σημείο ψ αντιστοιχεί σε κορεσμένο υδατικό διάλυμα AgCl .

ΑΝΑΓΚΑΙΑ ΣΥΝΘΗΚΗ ΓΙΑ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟ ΙΖΗΜΑΤΟΣ (1)

- Όταν το γινόμενο ιόντων (Ion Product, I.P.) της διαλυμένης ουσίας υπερβαίνει την τιμή σταθεράς K_{sp} , σχηματίζεται ίζημα.
- Στη γενική περίπτωση της δυσδιάλυτης ουσίας M_mX_x , για να σχηματισθεί ίζημα πρέπει:

$$I.P. = [M^{a+}]_m [X^{\beta-}]_x > K_{sp}$$

- Εάν $I.P. = K_{sp}$, το διάλυμα είναι κορεσμένο, δεν πραγματοποιείται όμως καθίζηση
- Εάν $I.P. < K_{sp}$, το διάλυμα είναι ακόρεστο, και εάν τυχόν υπάρχει τοπικά ίζημα αυτό διαλύεται, έως ότου $I.P. = K_{sp}$
- Μερικές φορές παρόλο που $I.P. > K_{sp}$ δεν σχηματίζεται ίζημα (υπέρκορο διάλυμα, αργός σχηματισμός ιζήματος)

ΑΝΑΓΚΑΙΑ ΣΥΝΘΗΚΗ ΓΙΑ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟ ΙΖΗΜΑΤΟΣ (2)

- Παράδειγμα αναγκαίας συνθήκης για σχηματισμό ιζήματος:

Παράδειγμα 8-9. Κατά την ανάμειξη 20,0 mL διαλύματος AgNO_3 0,0010 M και 80,0 mL διαλύματος NaCl 0,00010 M θα σχηματισθεί ιζημα AgCl ;

Λύση. Μετά την ανάμειξη οι συγκεντρώσεις των ιόντων Ag^+ και Cl^- είναι 0,00020 M και 0,000080 M, αντίστοιχα. Άρα έχουμε

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = (2,0 \times 10^{-4})(8,0 \times 10^{-5}) = 1,6 \times 10^{-8} > 1,8 \times 10^{-10}$$

Είναι δηλαδή $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] > K_{sp}(\text{AgCl})$, άρα θα σχηματισθεί ιζημα AgCl .

ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΙΖΗΜΑΤΩΝ (1)

- Ο μηχανισμός σχηματισμού ιζημάτων πολύπλοκος και περιλαμβάνει πολλά στάδια.
- Αρχικά ασταθείς πυρήνες κρυστάλλωσης (συσσωματώματα μικρού αριθμού ιόντων)
- Όταν η πυρήνωση δεν πραγματοποιείται από μόνη της, υποβοηθείται:
 - με προσθήκη στο διάλυμα κρυστάλλων της καθιζάνουσας ουσίας
 - Με έντονη ανάδευση
 - Με την παρουσία προσμείξεων όπως π.χ. σκόνης
- Η ταχύτητα πυρήνωσης αυξάνεται με την αύξηση του βαθμού υπερκορεσμού:

$$\text{Υπερκορεσμός} = Q - S$$

όπου Q είναι η συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας και S η συγκέντρωση του κορεσμένου διαλύματος στην κατάσταση ισορροπίας.

ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΙΖΗΜΑΤΩΝ (2)

- Βασικός παράγοντας που καθορίζει την τελική μορφή του ιζήματος είναι ο βαθμός υπερκορεσμού του διαλύματος:

$$(Q - S)/S$$

Από αυτόν εξαρτάται η σχετική τιμή της ταχύτητας πυρήνωσης ως προς την ταχύτητα αύξησης του μεγέθους των κρυστάλλων.

- Αν βαθμός υπερκορεσμού μεγάλος, η ταχύτητα πυρήνωσης υπερτερεί σε σχέση με την ταχύτητα αύξησης του μεγέθους, με συνέπεια ο αριθμός των πυρήνων κρυστάλλωσης είναι μεγάλος και λαμβάνονται κολλοειδή συσσωματώματα ή μικροκρυσταλλικά ιζήματα.
- Αν βαθμός υπερκορεσμού μικρός, σχηματίζονται λίγοι πυρήνες και το ίζημα είναι μακροκρυσταλλικό.

Προτιμάται η λήψη μακροκρυσταλλικών ιζημάτων γιατί είναι καθαρότερα, δυσδιαλυτότερα, διηθούνται και εκπλύνονται ευκολότερα.

ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΙΖΗΜΑΤΩΝ (3)

- Οι τρόποι που χρησιμοποιούνται για αποφυγή υψηλών βαθμών υπερκορεσμού είναι:
 - Τα αντιδραστήρια είναι αραιά και προστίθενται αργά, υποσυνεχή ανάδευση, για την αποφυγή τοπικής περίσσειας.
 - Οι συνθήκες καθίζησης ρυθμίζονται έτσι ώστε η διαλυτότητα του ιζήματος να αυξάνεται προσωρινά και έτσι να μειώνεται ο υπερκορεσμός (αύξηση της θερμοκρασίας ή της οξύτητας ή σχηματισμός συμπλόκων)
 - Τεχνική της ομογενούς καθίζησης
 - Το ίζημα υφίσταται χώνευση (digestion), δηλαδή αφήνεται για πολύ ώρα σε επαφή με το μητρικό υγρό. Το μητρικό υγρό κορεσμένο ως προς μεγάλους κρυστάλλους ακόρεστο ως προς μικρούς, οπότε οι μικροί διαλύονται για αυτό και νέα ποσότητα ουσίας αποβάλλεται στην επιφάνεια των μεγάλων κρυστάλλων.
 - Διαδοχική θέρμανση και ψύξη.

ΑΝΑΓΚΑΙΑ ΣΥΝΘΗΚΗ ΓΙΑ ΔΙΑΛΥΤΟΠΟΙΗΣΗΣ ΙΖΗΜΑΤΟΣ

- Για να διαλυθεί δυσδιάλυτο άλας $M_m X_x$, το γινόμενο ιόντων I.P πρέπει να καταστεί μικρότερο του K_{sp} , δηλαδή $[M^{a+}]_m [X^{b-}]_x < K_{sp}$
- Επιτυγχάνεται με επαρκή μείωση των ιόντων $[M^{a+}]$ ή $[X^{b-}]$ ή και των δύο
- Για την αποκατάσταση ισορροπίας το στερεό άλας θα διαλύεται έως ότου το I.P γίνει ίσο με K_{sp} .

ΔΙΑΛΥΤΟΠΟΙΗΣΗ ΙΖΗΜΑΤΟΣ (1)

$$I.P = [M^{a+}]^m [X^{\beta-}]^x < K_{sp}(M_m X_x)$$

1. Σχηματισμός ασθενούς ηλεκτρολύτη

- Πολλά δυσδιάλυτα άλατα ασθενών οξέων ($Ca_3(PO_4)_2$, CuS , CaC_2O_4 , $CaCO_3$, κλπ) διαλύονται πλήρως σε ισχυρά οξέα. Τα ανιόντα δεσμεύονται υπό μορφή αντίστοιχων ασθενών οξέων.

2. Σχηματισμός συμπλόκου ιόντος

- Π.χ διάλυση $AgCl$ με την προσθήκη NH_3 προς σχηματισμό του συμπλόκου $[Ag(NH_3)_2]^+$

ΔΙΑΛΥΤΟΠΟΙΗΣΗ ΙΖΗΜΑΤΟΣ (2)

$$I.P = [M^{a+}]^m [X^{\beta-}]^x < K_{sp}(M_m X_x)$$

3. Μεταβολή σθένους ιόντος

– Ο CuS που είναι αδιάλυτος σε πυκνό HCl διαλύεται σε θερμό αραιό HNO₃, λόγω οξειδώσεως των S²⁻ προς στοιχειακό S.



4. Σχηματισμός δυσδιαλυτότερης ένωσης

– Μετατροπή PbSO₄ σε PbCO₃ με CO₃²⁻



ΚΛΑΣΜΑΤΙΚΗ ΚΑΘΙΖΗΣΗ (1)

- Πολλές μέθοδοι διαχωρισμού της ποιοτικής και ποσοτικής ανάλυσης βασίζονται στην **κλασματική καθίζηση**
 - *Εκλεκτική καθίζηση ενός μόνο ιόντος ή μιας ομάδας ιόντων από μείγμα ιόντων.*
- Επιτυγχάνεται με ρύθμιση των συνθηκών, ώστε να πληρείται η συνθήκη γινομένου διαλυτότητας για ένα ή ορισμένα από τα ιόντα του μείγματος, παρ' όλο που όλα τα ιόντα μπορούν να αντιδράσουν με το κοινό αντιδραστήριο.

ΚΛΑΣΜΑΤΙΚΗ ΚΑΘΙΖΗΣΗ (2)

- Κατά τη σταδιακή αύξηση συγκεντρώσεως του αντιδραστηρίου καθιζάνει πρώτη η ουσία που απαιτεί μικρότερη συγκέντρωση (ποσότητα) αντιδραστηρίου
- Κλασικό παράδειγμα κλασματικής καθίζησης αποτελεί ο διαχωρισμός κατιόντων της δεύτερης ομάδας από τα κατιόντα της τρίτης ομάδας, με ιόντα S^{2-} σε $[H^+] = 0,1 - 0,3 M$.

ΚΛΑΣΜΑΤΙΚΗ ΚΑΘΙΖΗΣΗ (3)

- ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 1

Παράδειγμα 8-11. Ιόντα Cl^- προστίθενται σε διάλυμα, που περιέχει ιόντα Tl^+ , Pb^{2+} και Ag^+ , το καθένα σε συγκέντρωση 0,010 M. α) Ποιά είναι η σειρά καθίζσεως των χλωριούχων ενώσεων; β) ~~Ποιά είναι η συγκέντρωση των ιόντων Cl^- που απαιτείται για να καθίσει το πρώτο ιόν και ποιά η συγκέντρωση των ιόντων Cl^- που απαιτείται για να καθίσει το τελευταίο ιόν;~~

Λύση. α) Υπολογίζουμε την απαιτούμενη $[\text{Cl}^-]$ για την έναρξη της καθίζσεως καθενός ιόντος, με τη βοήθεια των γινομένων διαλυτότητας των χλωριούχων αλάτων, ήτοι

$$\text{για το TlCl} : [\text{Cl}^-] = 3,5 \times 10^{-4} / 0,010 = 3,5 \times 10^{-2} \text{ M},$$

$$\text{για το PbCl}_2 : [\text{Cl}^-] = \sqrt{1,6 \times 10^{-5} / 0,010} = 4,0 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$\text{και για το AgCl} : [\text{Cl}^-] = 1,8 \times 10^{-10} / 0,010 = 1,8 \times 10^{-8} \text{ M}.$$

Άρα θα καθιζάνει πρώτος ο AgCl, γιατί απαιτεί τη μικρότερη $[\text{Cl}^-]$, στη συνέχεια το TlCl και τελευταίος ο PbCl₂.

ΚΛΑΣΜΑΤΙΚΗ ΚΑΘΙΖΗΣΗ

(4)

• ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 2

Παράδειγμα 8-13. Διάλυμα Pb^{2+} 0,0050 M - Mn^{2+} 0,0050 M - H^+ 0,30 M καθίσταται κορεσμένο με H_2S (0,1 M). α) Ποιά θειούχα ένωση καθιζάνει πρώτη; β) Ποιά πρέπει να είναι η $[\text{H}^+]$, ώστε να αρχίσει η καθίζηση του MnS ;

Λύση. α) Έχουμε

$$[\text{S}^{2-}] = K_1 K_2 [\text{H}_2\text{S}] / [\text{H}^+]^2 = (1,0 \times 10^{-7})(1,0 \times 10^{-14})(0,1) / (0,30)^2 \\ = 1,11 \times 10^{-21} \text{ M.}$$

Αντικαθιστώντας την τιμή αυτή στην έκφραση του γινομένου διαλυτότητας του PbS έχουμε

$$(0,0050)(1,11 \times 10^{-21}) = 5,6 \times 10^{-24} > 8 \times 10^{-28} = K_{sp}(\text{PbS}).$$

Άρα καθιζάνει PbS . Κατά παρόμοιο τρόπο έχουμε για τα ιόντα Mn^{2+}

$$(0,0050)(1,11 \times 10^{-21}) = 5,6 \times 10^{-24} < 8 \times 10^{-14} = K_{sp}(\text{MnS}).$$

Άρα δεν καθιζάνει MnS .

β) Για να καθιζάνει MnS , πρέπει $[\text{Mn}^{2+}][\text{S}^{2-}] > K_{sp}(\text{MnS})$, δηλαδή

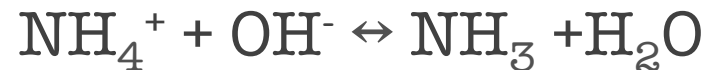
$$(0,0050)[\text{S}^{2-}] > 8 \times 10^{-14} \quad \text{ή} \quad [\text{S}^{2-}] > 1,6 \times 10^{-11} \text{ M.}$$

Η απαιτούμενη $[\text{H}^+]$, ώστε $[\text{S}^{2-}] > 1,6 \times 10^{-11} \text{ M}$, είναι

$$[\text{H}^+] < \sqrt{1,0 \times 10^{-22} / 1,6 \times 10^{-11}} = 2,5 \times 10^{-6} \text{ M.}$$

ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΚΛΑΣΜΑΤΙΚΗΣ ΚΑΘΙΖΗΣΗΣ - ΚΑΘΙΖΗΣΗ ΥΔΡΟΞΕΙΔΙΩΝ (1)

- Η καθίζηση υδροξειδίων μπορεί να ελεγχθεί με ρύθμιση της συγκεντρώσεως OH^- με τη βοήθεια ιόντων NH_4^+



- Οι υπολογισμοί για τον έλεγχο βασίζονται στις σταθερές γινομένου διαλυτότητας και ιονισμού.

ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΚΛΑΣΜΑΤΙΚΗΣ ΚΑΘΙΖΗΣΗΣ - ΚΑΘΙΖΗΣΗ ΥΔΡΟΞΕΙΔΙΩΝ (2)

- ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ

Παράδειγμα 8-15. Διάλυμα περιέχει ιόντα Fe^{3+} και Mg^{2+} , το καθένα σε συγκέντρωση 0,010 M. Να υπολογισθεί η επιτρεπόμενη περιοχή συγκεντρώσεων ιόντων OH^- , για τον ποσοτικό διαχωρισμό (κατά 99,99%) του Fe^{3+} από το Mg^{2+} υπό μορφή $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Λύση. Στο σημείο του ποσοτικού διαχωρισμού (κατά 99,99%) του Fe^{3+} από το Mg^{2+} , η $[\text{Fe}^{3+}]$ στο διάλυμα ισούται με το 0,01% της αρχικής, δηλαδή με $(0,01/100)0,010 = 1,0 \times 10^{-6}$ M. Η απαιτούμενη $[\text{OH}^-]$ για τη μείωση της $[\text{Fe}^{3+}]$ σε $1,0 \times 10^{-6}$ M υπολογίζεται με αντικατάσταση της τιμής αυτής στην έκφραση του γινομένου διαλυτότητας του $\text{Fe}(\text{OH})_3$, δηλαδή

$$(1,0 \times 10^{-6})[\text{OH}^-]^3 = 6 \times 10^{-38}$$

από την οποία $[\text{OH}^-] = 3,9 \times 10^{-11}$ M.

Η μέγιστη επιτρεπόμενη $[\text{OH}^-]$ για το μη σχηματισμό $\text{Mg}(\text{OH})_2$ υπολογίζεται με αντικατάσταση της τιμής 0,010 M της $[\text{Mg}^{2+}]$ στην έκφραση του γινομένου διαλυτότητας του $\text{Mg}(\text{OH})_2$, δηλαδή

$$0,010 [\text{OH}^-]^2 = 8,9 \times 10^{-12}$$

από την οποία $[\text{OH}^-] = 3,0 \times 10^{-5}$ M.

Άρα για οποιαδήποτε $[\text{OH}^-]$, που κείται μεταξύ των τιμών $3,9 \times 10^{-11}$ και $3,0 \times 10^{-5}$ M, επιτυγχάνεται ποσοτικός διαχωρισμός του Fe^{3+} από το Mg^{2+} . Για $[\text{OH}^-] < 3,9 \times 10^{-11}$ η καθίζηση του Fe^{3+} δεν είναι ποσοτική, ενώ για $[\text{OH}^-] > 3,0 \times 10^{-5}$ M συγκαθιζάνει και $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΚΛΑΣΜΑΤΙΚΗΣ ΚΑΘΙΖΗΣΗΣ - ΚΑΘΙΖΗΣΗ ΑΝΘΡΑΚΙΚΩΝ (1)

- Ελέγχεται με ρύθμιση συγκέντρωσεως CO_3^{2-} με τη βοήθεια ιόντων NH_4^+



- Η σταθερά ισορροπίας (σταθερά υδρολύσεως) είναι:

$$K_h = \frac{[\text{NH}_3][\text{HCO}_3^-]}{[\text{NH}_4^+][\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{K_w}{K_b K_{a2}} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{(1,8 \times 10^{-5})(4,8 \times 10^{-11})} = 11,6$$

- Η συγκέντρωση των CO_3^{2-} εξαρτάται από τη συγκέντρωση των NH_4^+

ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΚΛΑΣΜΑΤΙΚΗΣ ΚΑΘΙΖΗΣΗΣ - ΚΑΘΙΖΗΣΗ ΑΝΘΡΑΚΙΚΩΝ (2)

- ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ

Παράδειγμα 8-16. Να υπολογισθεί η απαιτούμενη συγκέντρωση ιόντων NH_4^+ , για να μην καθιζάνει MgCO_3 από διάλυμα, που περιέχει 0,30 mol NH_3 , 0,0125 mol Mg^{2+} και 0,10 mol HCO_3^- στο λίτρο.

Λύση. Για να καθιζάνει MgCO_3 πρέπει να είναι $[\text{Mg}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] > K_{sp}(\text{MgCO}_3)$, ήτοι

$$(0,0125)[\text{CO}_3^{2-}] > 4 \times 10^{-5} \quad \text{ή} \quad [\text{CO}_3^{2-}] > 3,2 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Η απαιτούμενη $[\text{NH}_4^+]$, για να είναι $[\text{CO}_3^{2-}] = 3,2 \times 10^{-3} \text{ M}$, υπολογίζεται με βάση την εξίσωση (8-30), ήτοι

$$[\text{NH}_4^+] = \frac{[\text{NH}_3][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]K_h} = \frac{0,30 \times 0,10}{3,2 \times 10^{-3} \times 11,6} = 0,81 \text{ M}$$

Άρα υπό τις συνθήκες του προβλήματος, για οποιαδήποτε συγκέντρωση $[\text{NH}_4^+] > 0,81 \text{ M}$ έχουμε $[\text{CO}_3^{2-}] < 3,2 \times 10^{-3} \text{ M}$, και γιαυτό δεν καθιζάνει MgCO_3 .

ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΚΛΑΣΜΑΤΙΚΗΣ ΚΑΘΙΖΗΣΗΣ - ΚΑΘΙΖΗΣΗ ΘΕΙΟΥΧΩΝ (1)

- Ελέγχεται με ρύθμιση της συγκέντρωσης S^{2-} , σύμφωνα με την ισορροπία:



$$K_{1,2} = [H^+][S^{2-}]/[H_2S] = 1,0 \times 10^{-21}$$

- Η συγκέντρωση H_2S σε κορεσμένο υδατικό διάλυμα, υπό ατμοσφαιρική πίεση και σε θερμοκρασία δωματίου ($25\text{ }^\circ\text{C}$), είναι περίπου $0,1\text{ M}$. Οπότε

$$K_{H_2S} = [H^+]^2[S^{2-}] = 1,0 \times 10^{-22}$$

- Με κατάλληλη ρύθμιση της συγκέντρωσεως H^+ η συγκέντρωση S^{2-} μπορεί να λάβει οποιαδήποτε επιθυμητή τιμή και συνεπώς να ελεγχθεί οποιαδήποτε καθίζηση θειούχου ιζήματος.

ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΚΛΑΣΜΑΤΙΚΗΣ ΚΑΘΙΖΗΣΗΣ - ΚΑΘΙΖΗΣΗ ΘΕΙΟΥΧΩΝ (2)

**Πίνακας 8-1. Επίδραση της συγκεντρώσεως των ιόντων H^+
στην καθίζηση θειούχων ενώσεων**

Θειούχα ένωση	Γινόμενο διαλυτότητας	Απαιτούμενη $[S^{2-}]$, για να καθιζάνει $M_m S_x$, για $[M^{a+}] = 5,0 \times 10^{-3} M$	Απαιτούμενη $[H^+]$, για να μη καθιζάνει $M_m S_x$
HgS	1×10^{-50}	2×10^{-48}	$> 7,1 \times 10^{12}$
Cu ₂ S	$1,2 \times 10^{-49}$	$4,8 \times 10^{-45}$	$1,4 \times 10^{11}$
CuS	4×10^{-36}	8×10^{-34}	$3,5 \times 10^5$
Bi ₂ S ₃	10^{-100}	$1,6 \times 10^{-32}$	$7,9 \times 10^4$
PbS	8×10^{-28}	$1,6 \times 10^{-25}$	$2,5 \times 10^1$
CdS	6×10^{-27}	$1,2 \times 10^{-24}$	$9,1 \times 10^0$
SnS	1×10^{-26}	2×10^{-24}	$7,1 \times 10^0$
ZnS	$1,6 \times 10^{-23}$	$3,2 \times 10^{-21}$	$1,8 \times 10^{-1}$
NiS(α)	1×10^{-22}	2×10^{-20}	$7,1 \times 10^{-2}$
CoS(α)	5×10^{-22}	1×10^{-19}	$3,2 \times 10^{-2}$
FeS	5×10^{-18}	1×10^{-15}	$3,2 \times 10^{-4}$
MnS	8×10^{-14}	$1,6 \times 10^{-11}$	$2,5 \times 10^{-6}$

ΜΟΛΥΝΣΗ ΤΩΝ ΙΖΗΜΑΤΩΝ

- Καθίζηση προσμίξεων μαζί με την καθίζηση ενός ιόντος από διάλυμα που περιέχει και άλλα ιόντα.
- **Μόλυνση με αληθή καθίζηση:** Πληρείται η συνθήκη του γινομένου διαλυτότητας και άλλων ιόντων τα οποία καθιζάνουν είτε συγχρόνως με το ζητούμενο ιόν (*σύγχρονη καθίζηση*), είτε μετά από κάποιο χρόνο (*μετακαθίζηση*).
- **Μόλυνση με συγκαθίζηση:** Καθιζάνουν και ουσίες, των οποίων δεν πληρείται η συνθήκη του γινομένου διαλυτότητας
- Μείωση της μόλυνσης με: 1. Έκπλυση ιζήματος, 2. Διατήρηση χαμηλού βαθμού υπερκορεσμού, 3. Χώνευση ιζήματος, 4. Επανακαταβύθιση ιζήματος, 5. Δραστική μείωση των προσμίξεων

ΟΜΟΓΕΝΗΣ ΚΑΘΙΖΗΣΗ

- Αν η καθίζηση ενός ιόντος επιτυγχάνεται με προσθήκη διαλύματος αντιδραστήριου, είναι δυνατόν να προκύψουν μεγάλοι βαθμοί υπερκορεσμού με συνέπεια σχηματισμό μολυσμένων ιζημάτων (δύσκολη διήθηση)
- Τεχνική ομογενούς καθίζησης: το αντιδραστήριο δεν προστίθεται αλλά παράγεται αργά και ομογενώς σε όλη τη μάζα του διαλύματος με κάποια αντίδραση
- Π.χ. τα S^{2-} παράγονται με υδρόλυση θειακεταμιδίου, με υδρόλυση ουρίας σε ζέον διάλυμα παράγεται αμμωνία για καθίζηση ιόντων Fe^{3+} και Al^{3+}
- Για την παρασκευή κατιόντων χρησιμοποιούνται σύμπλοκα ιόντα, από τα οποία το κατιόν απελευθερώνεται με μεταβολή του pH, με αλλαγή θερμοκρασίας, ή κατστροφή του συμπλεκτικού αντιδραστήριου
- Με την τεχνική της ομογενούς καθίζησης λαμβάνονται μακροκρυσταλλικά ιζήματα πολύ καθαρότερα. Μειονέκτημα ο χρόνος που απαιτείται για την αντίδραση

ΚΟΛΛΟΕΙΔΗ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

(1)

- Κατά την καθίζηση οποιασδήποτε ουσίας το σύστημα περνάει από την **κολλοειδή κατάσταση**: το μέγεθος των αιωρούμενων σωματιδίων (μικυλλίων) είναι $10^{-7} - 10^{-5}$ cm (είτε με συσσωμάτωση ιόντων ή μορίων ή με διαμερισμό αδρομερούς ύλης).
- Κάθε κολλοειδές σύστημα δύο φάσεις: τη σε διασπορά ή διαμερισμό φάση και τη διασπείρουσα ή διαμερίζουσα φάση (διαλύτη πχ H_2O)
- Διακρίνονται σε: *λυόφιλα* (ή υδρόφιλα αν μέσο διασποράς είναι το νερο) – λαμβάνουν την κολλοειδή κατάσταση εύκολα και την εγκαταλείπουν δύσκολα, και *λυόφοβα* (ή υδρόφοβα αν μέσο διασποράς είναι το νερό) – λαμβάνουν την κολλοειδή κατάσταση δύσκολα και την εγκαταλείπουν εύκολα.

ΚΟΛΛΟΕΙΔΗ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

(2)

- Ιδιότητες των κολλοειδών οφείλονται στο μέγεθος των σωματιδίων:
 - Ελαττωμένες τιμές προσθετικών ιδιοτήτων
 - Δεν διέρχονται από φυτικές και ζωικές μεμβράνες
 - Διέρχονται από το συνηθισμένο διηθητικό χαρτί αλλά όχι από υπερηθμούς
 - Εμφανίζουν άτακτη κίνηση Brown
 - Σκεδασμός του φωτός από κολλοειδή σωματίδια, οπότε εμφανίζονται θολά (φαινόμενο Tyndall)
 - Μεγάλη προσροφητική ικανότητα που οφείλεται στην μεγάλη επιφάνεια - Διπλοστιβάδα ιόντων γύρω από κάθε κολλοειδές σωματίδιο (διπλοστιβάδα Helmholtz) → τα κολλοειδή σωματίδια φέρουν ομώνυμο ηλεκτρικό φορτίο (μεγάλη σταθερότητα).

ΚΟΛΛΟΕΙΔΗ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

(3)

- Η καταστροφή κολλοειδούς κατάστασης και καθίζηση κολλοειδών ονομάζεται *θρόμβωση ή κροκίδωση* κολλοειδών.
- Επιτυγχάνεται με:
 - Αύξηση της θερμοκρασίας
 - Προσθήκη ισχυρού ηλεκτρολύτη οπότε το φορτίο των μικυλλίων εξουδετερώνεται. Η ικανότητα κροκίδωσης των ηλεκτρολυτών αυξάνεται με το σθένος του προσροφούμενου ιόντος αυτών (νόμος Schulze-Hardy)
 - Διαβίβαση ηλεκτρικού ρεύματος
 - Υπερφυγοκέντρωση