

Τμήμα Επιστήμης Τροφίμων & Διατροφής

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ

ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

Ενότητα 8: Εφαρμογές χημικής ισορροπίας

Δημήτρης Π. Μακρής *PhD DIC*

Αναπληρωτής Καθηγητής



© 2019 - 2020

1. Η επίδραση της ιοντικής ισχύος στην διαλυτότητα αλάτων

Λαμβάνεται υπόψη ένα κορεσμένο διάλυμα CaSO_4 σε νερό.



Η διαλυτότητα είναι 0.015 M. Οι διαλυμένες ουσίες είναι κυρίως 0.010 M Ca^{2+} , 0.010 M SO_4^{2-} , και 0.005 M $\text{CaSO}_4(aq)$ (ιοντικό ζεύγος). Ας υποτεθεί ότι προστίθεται σ' αυτό το διάλυμα ένα άλας, όπως το KNO_3 .

Ούτε το K^+ ούτε η NO_3^- αντιδρά με κάποιο από τα ιόντα Ca^{2+} ή SO_4^{2-} . Όμως, όταν 0.050 M KNO_3 προστίθενται σε κορεσμένο διάλυμα CaSO_4 , διαλύεται περισσότερο στερεό, μέχρι οι συγκεντρώσεις των Ca^{2+} και SO_4^{2-} έχουν αυξηθεί η καθεμία περίπου 30%.

Γενικά, η προσθήκη ενός «αδρανούς» άλατος (KNO_3) σ' ένα δυσδιάλυτο άλας (CaSO_4) αυξάνει την διαλυτότητα του δυσδιάλυτου άλατος.

«Αδρανές» σημαίνει ότι το KNO_3 δεν αντιδρά με το CaSO_4 . Όταν προστίθεται άλας στο διάλυμα λέμε ότι αυξήθηκε η ιοντική ισχύς του.

1. Η επίδραση της ιοντικής ισχύος στην διαλυτότητα αλάτων

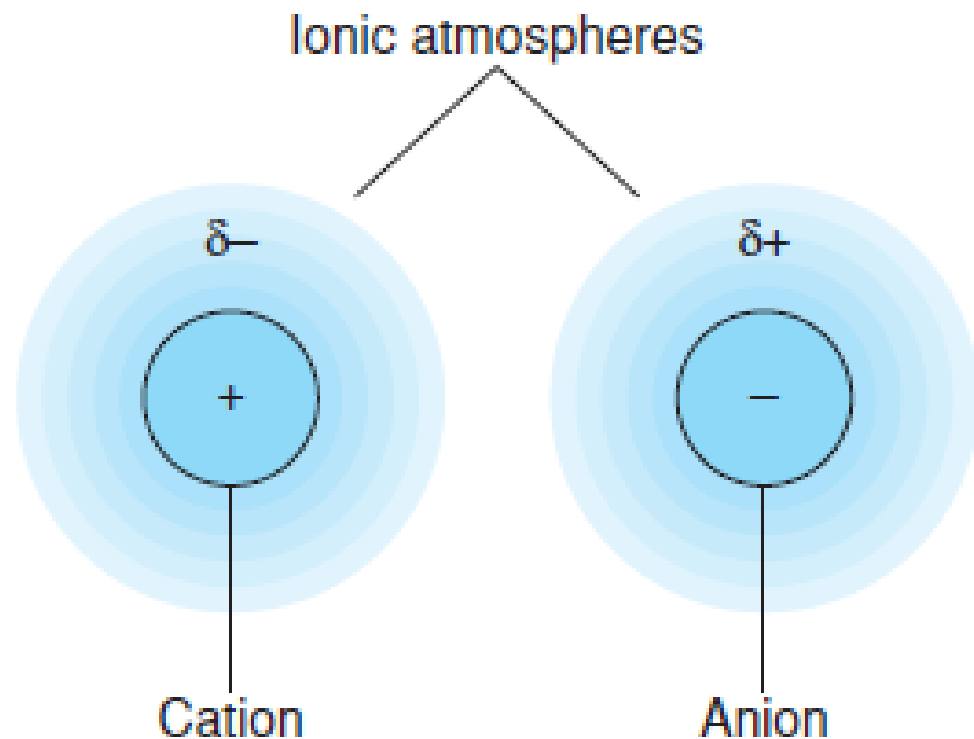
Το ιόν SO_4^{2-} περιβάλλεται από H_2O , από κατιόντα (K^+ , Ca^{2+}), και από ανιόντα (NO_3^- , SO_4^{2-}).

Εντούτοις, ένα ανιόν περιβάλλεται από περισσότερα κατιόντα απ' ότι ανιόντα, επειδή τα κατιόντα έλκονται, ενώ τα ανιόντα απωθούνται. Αυτές οι αλληλοεπιδράσεις δημιουργούν μια περιοχή αμιγούς (καθαρού) θετικού φορτίου γύρω από κάθε ανιόν. Αυτή η περιοχή ονομάζεται **ιοντική ατμόσφαιρα** (εικόνα στην επόμενη διαφάνεια).

Τα ιόντα διαχέονται συνεχώς μέσα κι έξω από την ιοντική ατμόσφαιρα. Το καθαρό φορτίο στην ατμόσφαιρα είναι μικρότερο από το φορτίο του ανιόντος στο κέντρο. Ομοίως, μια ατμόσφαιρα αρνητικού φορτίου περιβάλλει κάθε κατιόν στο διάλυμα.

Η ιοντική ατμόσφαιρα εξασθενεί την έλξη μεταξύ ιόντων. Το κατιόν συν την αρνητική ιοντική ατμόσφαιρα έχει λιγότερο θετικό φορτίο απ' ότι μόνο το κατιόν. Το ίδιο συμβαίνει και για το ανιόν. Η καθαρή έλξη μεταξύ του κατιόντος και της ιοντικής ατμόσφαιράς του, και του ανιόντος και της ιοντικής ατμόσφαιράς του, είναι μικρότερη απ' ότι θα ήταν μεταξύ ενός καθαρού κατιόντος και ανιόντος υπό την απουσία ιοντικών ατμοσφαιρών.

Όσο μεγαλύτερη η ιοντική ισχύς ενός διαλύματος, τόσο υψηλότερο το φορτίο στην ιοντική ατμόσφαιρα. Κάθε ιόν συν ατμόσφαιρα περιέχει λιγότερο καθαρό φορτίο και υπάρχει μικρότερη έλξη μεταξύ οποιουδήποτε κατιόντος και ανιόντος.



Μια ιοντική ατμόσφαιρα, που φαίνεται ως σφαιρικό νέφος με φορτίο δ^- ή δ^+ , περιβάλλει τα ιόντα στο διάλυμα.

Το φορτίο της ατμόσφαιρας είναι λιγότερο από το φορτίο του ιόντος στο κέντρο.

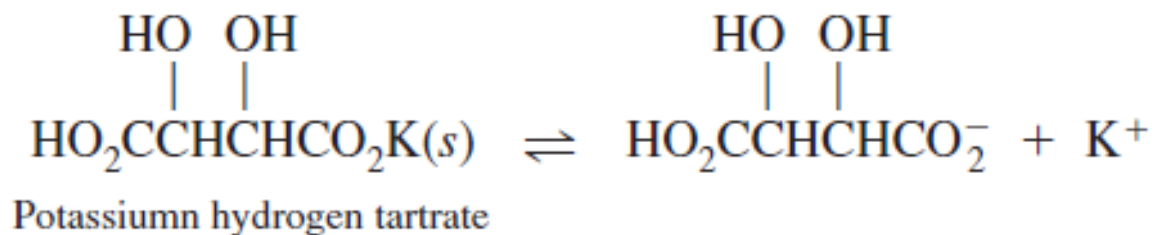
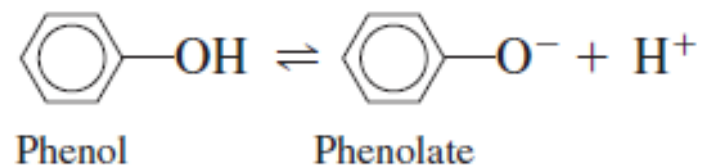
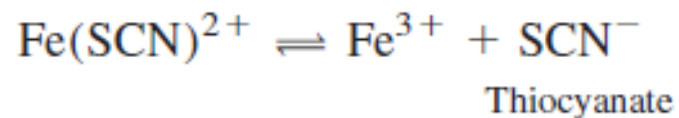
Όσο μεγαλύτερη η ιοντική ισχύς ενός διαλύματος, τόσο υψηλότερο το φορτίο στην ιοντική ατμόσφαιρα.

1. Η επίδραση της ιοντικής ισχύος στην διαλυτότητα αλάτων

Επομένως, η αύξηση της ιοντικής ισχύος μειώνει την έλξη μεταξύ των ιόντων Ca^{2+} και SO_4^{2-} , σε σχέση με την έλξη που έχουν σε καθαρό νερό.

Η επίδραση είναι η μείωση της τάσης συνδυασμού (να πλησιάσουν το ένα το άλλο) αυτών των ιόντων, αυξάνοντας έτσι την διαλυτότητα του CaSO_4 .

Η αύξηση της ιοντικής ισχύος ενισχύει την διάσταση σε ιόντα. Έτσι, καθεμία από τις ακόλουθες αντιδράσεις μετακινείται προς τα δεξιά, αν αυξηθεί η ιοντική ισχύς:



1. Η επίδραση της ιοντικής ισχύος στην διαλυτότητα αλάτων

Η **ιοντική ισχύς**, μ , είναι ένα μέτρο της συνολικής συγκέντρωσης ιόντων σ' ένα διάλυμα. Όσον μεγαλύτερο φορτίο έχει ένα ιόν, τόσο περισσότερο συνεισφέρει στην διαμόρφωση της ιοντικής ισχύος:

Ionic strength:

$$\mu = \frac{1}{2}(c_1 z_1^2 + c_2 z_2^2 + \dots) = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2$$

Όπου c_i είναι η συγκέντρωση των ιόντων i και z_i το φορτίο τους. Το άθροισμα συμπεριλαμβάνει όλα τα ιόντα ενός διαλύματος.

EXAMPLE Calculation of Ionic Strength

Find the ionic strength of (a) 0.10 M NaNO_3 ; (b) 0.010 M Na_2SO_4 ; and (c) 0.020 M KBr plus 0.010 M Na_2SO_4 .

Solution

$$\begin{aligned}\text{(a)} \quad \mu &= \frac{1}{2} \{ [\text{Na}^+] \cdot (+1)^2 + [\text{NO}_3^-] \cdot (-1)^2 \} \\ &= \frac{1}{2} \{ 0.10 \cdot 1 + 0.10 \cdot 1 \} = 0.10 \text{ M}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{(b)} \quad \mu &= \frac{1}{2} \{ [\text{Na}^+] \cdot (+1)^2 + [\text{SO}_4^{2-}] \cdot (-2)^2 \} \\ &= \frac{1}{2} \{ (0.020 \cdot 1) + (0.010 \cdot 4) \} = 0.030 \text{ M}\end{aligned}$$

Note that $[\text{Na}^+] = 0.020 \text{ M}$ because there are two moles of Na^+ per mole of Na_2SO_4 .

$$\begin{aligned}\text{(c)} \quad \mu &= \frac{1}{2} \{ [\text{K}^+] \cdot (+1)^2 + [\text{Br}^-] \cdot (-1)^2 + [\text{Na}^+] \cdot (+1)^2 + [\text{SO}_4^{2-}] \cdot (-2)^2 \} \\ &= \frac{1}{2} \{ (0.020 \cdot 1) + (0.020 \cdot 1) + (0.020 \cdot 1) + (0.010 \cdot 4) \} = 0.050 \text{ M}\end{aligned}$$

2. Συντελεστές δραστικότητας (activity coefficients)

Η σταθερά ισορροπίας για την διπλανή αντίδραση δεν προβλέπει καμιά επίδραση της ιοντικής ισχύος για την σχετιζόμενη χημική αντίδραση. Για να ληφθεί υπόψη η ιοντική ισχύς, οι συγκεντρώσεις αντικαθίστανται δραστικότητες (activities):



Activity of C:

$$\mathcal{A}_C = [C]\gamma_C$$

↑ ↑ ↙
Activity Concentration Activity coefficient
of C of C of C

Η δραστικότητα των ιόντων C είναι η συγκέντρωσή τους, πολλαπλασιασμένη με τον **συντελεστή δραστικότητάς** τους (activity coefficient). Ο συντελεστής δραστικότητας μετράει την απόκλιση της συμπεριφοράς από την ιδανικότητα. Αν ο συντελεστής ήταν 1, τότε η συμπεριφορά θα ήταν ιδανική και η μορφή της σταθεράς ισορροπίας για την παραπάνω αντίδραση θα ήταν σωστή.

Η δραστικότητα δεν έχει διαστάσεις. Η δραστικότητα ενός καθαρού στερεού ή υγρού είναι εξ' ορισμού μονάδα.

2. Συντελεστές δραστικότητας (activity coefficients)

Η σωστή μορφή της σταθεράς ισορροπίας είναι:

*General form of
equilibrium constant:*

$$K = \frac{\mathcal{A}_C^c \mathcal{A}_D^d}{\mathcal{A}_A^a \mathcal{A}_B^b} = \frac{[C]^c \gamma_C^c [D]^d \gamma_D^d}{[A]^a \gamma_A^a [B]^b \gamma_B^b}$$

Αυτή η εξίσωση επιτρέπει τον υπολογισμό της επίδρασης της ιοντικής ισχύος σε μια χημική ισορροπία, επειδή ο συντελεστής δραστικότητας εξαρτάται από την ιοντική ισχύ.

2. Συντελεστές δραστηριότητας (activity coefficients)

Για την παρακάτω αντίδραση, η σταθερά ισορροπίας είναι:



$$K_{\text{sp}} = \mathcal{A}_{\text{Ca}^{2+}} \mathcal{A}_{\text{SO}_4^{2-}} = [\text{Ca}^{2+}] \gamma_{\text{Ca}^{2+}} [\text{SO}_4^{2-}] \gamma_{\text{SO}_4^{2-}}$$

Αν αυξηθούν οι συγκεντρώσεις των Ca^{2+} και SO_4^{2-} όταν προστεθεί ένα δεύτερο άλας, έτσι ώστε ν' αυξηθεί η ιοντική ισχύς, οι συντελεστές δραστηριότητας θα μειωθούν με την αύξηση της ιοντικής ισχύος.

Σε χαμηλή ιοντική ισχύ, οι συντελεστές δραστηριότητας προσεγγίζουν την μονάδα, και η θερμοδυναμική σταθερά ισορροπίας (προηγούμενη διαφάνεια) προσεγγίζει την σταθερό ισορροπίας συγκεντρώσεων.

Οι σταθερές ισορροπίας δεν είναι θερμοδυναμικές σταθερές, αλλά λόγοι συγκεντρώσεων που μετρήθηκαν υπό ένα σύνολο καθορισμένων συνθηκών.

3. Αναθεώρηση του pH

Ο ορισμός του pH ως $-\log[\text{H}^+]$ δεν είναι ακριβής. Ένας πιο ακριβής ορισμός είναι:

$$\text{pH} = -\log \mathcal{A}_{\text{H}^+} = -\log[\text{H}^+] \gamma_{\text{H}^+}$$

Όταν γίνεται μέτρηση pH με πεχάμετρο, αυτό που μετράται είναι ο αρνητικός δεκαδικός λογάριθμος της δραστικότητας των ιόντων υδρογόνου, όχι η συγκέντρωσή τους.

Το pH του νερού μεταβάλλεται από 7.00 σε 6.98 όταν προστεθούν 0.10 M KCl. Το KCl δεν είναι βάση ούτε οξύ. Το pH μεταβάλλεται επειδή το KCl επηρεάζει τις δραστικότητες των H^+ and OH^- .

Η μεταβολή του pH κατά 0.02 μονάδες εμπίπτει στα όρια του στατιστικού λάθους και δεν είναι σημαντική. Εντούτοις, η συγκέντρωση των H^+ σε 0.10 M KCl (1.26×10^{-7} M) είναι 26% μεγαλύτερη από την συγκέντρωση των H^+ σε καθαρό νερό (1.00×10^{-7} M).

EXAMPLE pH of Water Containing a Salt

Now let's calculate the pH of water containing 0.10 M KCl at 25°C.

Solution Reaction 8-9 tells us that $[H^+] = [OH^-]$. However, the ionic strength of 0.10 M KCl is 0.10 M. The activity coefficients of H^+ and OH^- in Table 8-1 are 0.83 and 0.76, respectively, when $\mu = 0.10$ M. Putting these values into Equation 8-10 gives

$$\begin{aligned}K_w &= [H^+]\gamma_{H^+}[OH^-]\gamma_{OH^-} \\1.0 \times 10^{-14} &= (x)(0.83)(x)(0.76) \\x &= 1.26 \times 10^{-7} \text{ M}\end{aligned}$$

The concentrations of H^+ and OH^- are equal and are both greater than 1.0×10^{-7} M. The activities of H^+ and OH^- are not equal in this solution:

$$\begin{aligned}\mathcal{A}_{H^+} &= [H^+]\gamma_{H^+} = (1.26 \times 10^{-7})(0.83) = 1.05 \times 10^{-7} \\ \mathcal{A}_{OH^-} &= [OH^-]\gamma_{OH^-} = (1.26 \times 10^{-7})(0.76) = 0.96 \times 10^{-7}\end{aligned}$$

Finally, we calculate $\text{pH} = -\log \mathcal{A}_{H^+} = -\log(1.05 \times 10^{-7}) = 6.98$.

TABLE 8-1 Activity coefficients for aqueous solutions at 25°C

Ion	Ion size (α , pm)	Ionic strength (μ , M)				
		0.001	0.005	0.01	0.05	0.1
<i>Charge = ± 1</i>						
H ⁺	900	0.967	0.933	0.914	0.86	0.83
(C ₆ H ₅) ₂ CHCO ₂ [−] , (C ₃ H ₇) ₄ N ⁺	800	0.966	0.931	0.912	0.85	0.82
(O ₂ N) ₃ C ₆ H ₂ O [−] , (C ₃ H ₇) ₃ NH ⁺ , CH ₃ OC ₆ H ₄ CO ₂ [−]	700	0.965	0.930	0.909	0.845	0.81
Li ⁺ , C ₆ H ₅ CO ₂ [−] , HOC ₆ H ₄ CO ₂ [−] , ClC ₆ H ₄ CO ₂ [−] , C ₆ H ₅ CH ₂ CO ₂ [−] , CH ₂ =CHCH ₂ CO ₂ [−] , (CH ₃) ₂ CHCH ₂ CO ₂ [−] , (CH ₃ CH ₂) ₄ N ⁺ , (C ₃ H ₇) ₂ NH ₂ ⁺	600	0.965	0.929	0.907	0.835	0.80
Cl ₂ CHCO ₂ [−] , Cl ₃ CCO ₂ [−] , (CH ₃ CH ₂) ₃ NH ⁺ , (C ₃ H ₇)NH ₃ ⁺	500	0.964	0.928	0.904	0.83	0.79
Na ⁺ , CdCl ⁺ , ClO ₂ [−] , IO ₃ [−] , HCO ₃ [−] , H ₂ PO ₄ [−] , HSO ₃ [−] , H ₂ AsO ₄ [−] , Co(NH ₃) ₄ (NO ₂) ₂ ⁺ , CH ₃ CO ₂ [−] , ClCH ₂ CO ₂ [−] , (CH ₃) ₄ N ⁺ , (CH ₃ CH ₂) ₂ NH ₂ ⁺ , H ₂ NCH ₂ CO ₂ [−]	450	0.964	0.928	0.902	0.82	0.775
⁺ H ₃ NCH ₂ CO ₂ H, (CH ₃) ₃ NH ⁺ , CH ₃ CH ₂ NH ₃ ⁺	400	0.964	0.927	0.901	0.815	0.77
OH [−] , F [−] , SCN [−] , OCN [−] , HS [−] , ClO ₃ [−] , ClO ₄ [−] , BrO ₃ [−] , IO ₄ [−] , MnO ₄ [−] , HCO ₂ [−] , H ₂ citrate [−] , CH ₃ NH ₃ ⁺ , (CH ₃) ₂ NH ₂ ⁺	350	0.964	0.926	0.900	0.81	0.76
K ⁺ , Cl [−] , Br [−] , I [−] , CN [−] , NO ₂ [−] , NO ₃ [−]	300	0.964	0.925	0.899	0.805	0.755
Rb ⁺ , Cs ⁺ , NH ₄ ⁺ , Tl ⁺ , Ag ⁺	250	0.964	0.924	0.898	0.80	0.75

Βιβλιογραφία

Harris D.C., **2016**. Quantitative Chemical Analysis, 9th Edition, W. H. Freeman and Company, NY.