

1 Rozpuszczalność i iloczyn rozpuszczalności

Gdy umieścimy trudno rozpuszczalny elektrolit w wodzie (lub innym rozpuszczalniku) jedynie niewielka jego część przejdzie do roztworu. Proces przejścia cząsteczek elektrolitu do fazy ciekłej nazywamy rozpuszczaniem. Jest on związany z rozpadem cząsteczek na jony czyli *dysocjacją elektrolityczną*. Rozpuszczaniu często towarzyszą także procesy *solwolizy* i *solwatacji*. Proces rozpuszczania można schematycznie zapisać w następujący sposób:



Stężenie rozpuszczonych cząstek pozostaje w równowadze z osadem na dnie roztworu, tzn. w jednostce czasu tyle samo cząstek przechodzi do roztworu ile się z niego wytrąca. Ustala się więc stan równowagi dynamicznej, który można opisać równaniem:

$$K = \frac{[A^{m-}]^n [B^{n+}]^m}{[AB]}$$

Ponieważ ilość osadu $[AB]$ jest w danej temperaturze wielkością stałą, możemy przenieść ją na lewą stronę równania:

$$K \cdot [AB] = [A^{m-}]^n [B^{n+}]^m$$

Otrzymane wyrażenie nazywamy iloczynem rozpuszczalności i oznaczamy K_{SO} .

$$K_{SO} = K \cdot [AB] \quad (1)$$

$$K_{SO} = [A^{m-}]^n [B^{n+}]^m \quad (2)$$

Gdy wartość iloczynu stężeń rozpuszczonych jonów jest równa iloczynowi rozpuszczalności mamy do czynienia z *roztworem nasyconym*, czyli takim, w którym rozpuściła się maksymalna, dla danej temperatury, ilość substancji.

Gdy wartość iloczynu stężeń jonów jest mniejsza niż iloczyn rozpuszczalności

$$K_{SO} > [A^{m-}]^n [B^{n+}]^m$$

w danym roztworze można rozpuścić jeszcze dodatkową ilość substancji. Taki roztwór nazywa się *roztworem nienasyconym*.

W pewnych warunkach można uzyskać roztwór, w którym wartość iloczynu stężeń rozpuszczonych jonów jest większa niż K_{SO} .

$$K_{SO} < [A^{m-}]^n [B^{n+}]^m$$

Taki roztwór nosi nazwę *roztworu przesyconego* i charakteryzuje się dużą nietrwałością.

Znajomość wartości *iloczynu rozpuszczalności* pozwala określić maksymalną ilość substancji jaką możemy rozpuścić w danej objętości i temperaturze. Dodatkowo, gdy w roztworze znajduje się kilka trudno rozpuszczalnych elektrolitów, znajomość wartości K_{SO} pozwala określić kolejność strącania osadów (np. podczas zateżniania roztworu lub podczas dodawania odczynnika strącającego). Tym samym możliwe jest rozdzielenie poszczególnych jonów.

Dla uzyskania wysokiej dokładności obliczeń, należy posługiwać się aktywnościami jonów zamiast ich stężeniami. Iloczyn rozpuszczalności zbudowany w oparciu o aktywności nazywamy *termodynamicznym iloczynem rozpuszczalności*.

$$K_{SO}^a = a_{A^{m-}}^n \cdot a_{B^{n+}}^m \quad (3)$$

Wiedząc, że aktywność to iloczyn stężenia i współczynnika aktywności:

$$a = c \cdot f$$

możemy zapisać:

$$K_{SO}^a = [A^{m-}]^n [B^{n+}]^m f_{A^{m-}}^n f_{B^{n+}}^m$$

Jak wspomniano wcześniej, wartość iloczynu rozpuszczalności pozwala obliczyć stężenie nasyconego roztworu elektrolitu. Dla przykładu wyznaczmy równanie na stężenie w nasyconym roztworze trudno rozpuszczalnej soli o wzorze ogólnym A_2B_3 . Sól rozpuszcza się zgodnie z równaniem:



A więc wyrażenie na iloczyn rozpuszczalności przybiera postać:

$$K_{SO} = [A^{3-}]^2 \cdot [B^{2-}]^3$$

Jeżeli stężenie rozpuszczonych cząsteczek oznaczmy jako x to stężenia poszczególnych jonów wyniosą:

$$[A^{3-}] = 2x$$

$$[B^{2-}] = 3x$$

Po podstawieniu tych wartości do równania otrzymujemy:

$$K_{SO} = 2x^2 \cdot 3x^3$$

$$K_{SO} = 4x^2 \cdot 27x^3$$

$$K_{SO} = 108x^5$$

$$x = \sqrt[5]{\frac{K_{SO}}{108}}$$

2 Efekt wspólnego jonu

Gdy do roztworu trudno rozpuszczalnego elektrolitu wprowadzimy substancję zawierającą wspólny jon z danym elektrolitem nastąpi przesunięcie stanu równowagi w reakcji rozpuszczania a więc zmiana rozpuszczalności elektrolitu. Rozpatrzmy prosty przykład - dla trudno rozpuszczalnej substancji o wzorze ogólnym AB możemy napisać:

$$K_{SO} = [A^-][B^+]$$

Gdy wprowadzimy dodatkową ilość jonu B^+ (na przykład poprzez dodanie soli) całkowite stężenie jonów B^+ będzie sumą stężeń jonów pochodzących od obu substancji:

$$[B^+]_{\text{całk}} = [B^+] + [B^+]_{\text{sól}}$$

Ponieważ stężenie jonów pochodzących z rozpuszczania elektrolitu AB jest bardzo małe możemy napisać:

$$[B^+] \ll [B^+]_{\text{sól}}$$

Tak więc po uwzględnieniu faktu, że sól dysocjuje całkowicie, czyli $[B^+]_{\text{sól}} = C_{\text{sól}}$, nasze równanie upraszcza się do postaci:

$$[B^+]_{\text{całk}} = C_{\text{sól}}$$

Po podstawieniu do równania na iloczyn rozpuszczalności otrzymujemy:

$$K_{SO} = [A^-]C_{\text{sól}}$$

Możemy więc obliczyć nowe stężenie jonów A^- , które jak wiemy jest równe stężeniu rozpuszczonych cząsteczek:

$$[A^-] = \frac{K_{SO}}{C_{\text{sól}}}$$

Z wyprowadzonych równań jasno wynika, że dodanie jonu wspólnego z osadem spowoduje zmniejszenie rozpuszczalności trudno rozpuszczalnego elektrolitu. Obniżenie rozpuszczalności jest proporcjonalne do ilości dodanego jonu, przy czym powyżej pewnego stężenia dodatkowego jonu następuje gwałtowny wzrost rozpuszczalności na skutek tworzenia związków kompleksowych.

3 Efekt solny

Efekt solny polega na niewielkim zwiększeniu rozpuszczalności elektrolitu na skutek dodania do roztworu soli, która nie reaguje z tym elektrolitem. Efekt ten można łatwo wytłumaczyć jeżeli zamiast ze stężeniowego, skorzystamy z termodynamicznego iloczynu rozpuszczalności. Dla substancji o wzorze ogólnym A_nB_m możemy napisać:

$$K_{SO}^a = [A^{m-}]^n [B^{n+}]^m f_{A^{m-}}^n f_{B^{n+}}^m$$

Na skutek dodania do roztworu mocnego elektrolitu wzrośnie siła jonowa, a więc zmaleją współczynniki aktywności poszczególnych jonów. Tak więc wartość iloczynu $f_{A^{m-}}^n f_{B^{n+}}^m$ w naszym równaniu zmniejszy się. Aby równanie dalej było spełnione pozostała część wyrażenia, czyli iloczyn stężeń $[A^{m-}]^n [B^{n+}]^m$ musi się zwiększyć. Musi więc nastąpić rozpuszczenie dodatkowej ilości elektrolitu.