

5

ΑΡΧΗ LE CHATELIER - ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑ

Σκοπός Εργαστηριακής Άσκησης

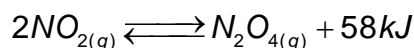
Η παρατήρηση και η κατανόηση της Αρχής Le Chatelier και η μελέτη της διαλυτότητας των ιοντικών ενώσεων

Θεωρητικό Μέρος

Αρχή Le Chatelier

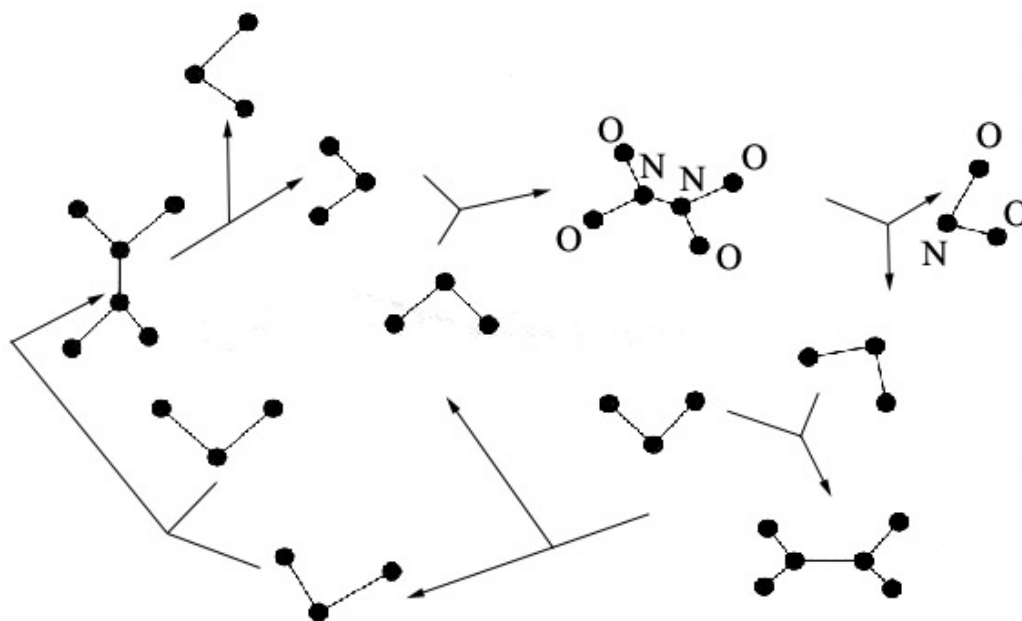
Οι περισσότερες χημικές αντιδράσεις δεν παράγουν ένα προϊόν με απόδοση 100%. Αυτό οφείλεται κυρίως στα χημικά χαρακτηριστικά της αντίδρασης και όχι στο σχεδιασμό της πειραματικής διάταξης (χημικός αντιδραστήρας) ή της πειραματικής τεχνικής που χρησιμοποιείται. Τα αντιδρώντα αρχικά καταναλώνονται παράγοντας τα αναμενόμενα προϊόντα. Συνεπώς, αρχικά η συγκέντρωση των αντιδρώντων στο χημικό αντιδραστήρα μειώνεται και η συγκέντρωση των προϊόντων αυξάνει. Μετά, όμως, από ένα χρονικό διάστημα οι συγκεντρώσεις τόσο των αντιδρώντων όσο και των προϊόντων **σταματούν** μακροσκοπικά να μεταβάλλονται στον αντιδραστήρα. Αυτό το φαινομενικό σταμάτημα της αντίδρασης πριν καταναλωθούν πλήρως τα αντιδρώντα σώματα (πριν ολοκληρωθεί κατά 100% η αντίδραση) καταδεικνύει ότι το χημικό σύστημα έχει φτάσει σε μια κατάσταση κατά την οποία τα αντιδρώντα αντιδρούν για να σχηματίσουν προϊόντα, με ταχύτητα ίση με αυτή που τα προϊόντα αντιδρούν για να ανασχηματίσουν τα αντιδρώντα. Πρόκειται περί μιας δυναμικής κατάστασης κατά την οποία λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα στον αντιδραστήρα δύο αντιδράσεις αντίθετης φοράς. Η κατάσταση αυτή ονομάζεται **χημική ισορροπία** και είναι χαρακτηριστική για όλες τις αντιστρεπτές αντιδράσεις.

Η παρακάτω χημική αντίδραση:



φθάνει σε ισορροπία, όταν η ταχύτητα με την οποία αντιδρούν δύο μόρια NO_2 είναι ίση με την ταχύτητα με την οποία δίσταται ένα μόριο N_2O_4 (εικόνα 5.1). Εάν μεταβληθεί η συγκέντρωση ενός από τα χημικά είδη σε ένα σύστημα ευρισκόμενο σε κατάσταση ισορροπίας, τότε διαταράσσεται η ισορροπία του συστήματος και η αντίδραση τείνει αυθόρμητα να κινηθεί προς την κατεύθυνση εκείνη που αναιρεί την αιτία της διαταραχής της. Για παράδειγμα, όταν στο σύστημα που βρίσκεται σε ισορροπία και περιγράφεται από την παραπάνω αντίδραση αυξηθεί η συγκέντρωση των μορίων του NO_2 , τότε αυτό βρίσκεται ακαριαία εκτός κατάστασης χημικής ισορροπίας και τείνει αυθόρμητα να αναιρέ-

σει την αιτία που διατάραξε τη κατάσταση ισορροπίας του. Δεδομένου ότι αιτία γι' αυτό είναι η αύξηση της συγκέντρωσης των μορίων του NO_2 , το χημικό σύστημα θα μετακινηθεί προς εκείνη την κατεύθυνση που θα μειώσει τη συγκέντρωση των μορίων του NO_2 στο σύστημα. Συνεπώς, η ανωτέρω αντίδραση κινείται προς τα **δεξιά** παράγοντας περισσότερα μόρια N_2O_4 μέχρι το σύστημα να φθάσει πάλι σε κατάσταση ισορροπίας.

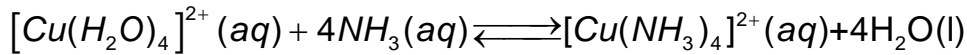


Εικόνα 5.1. Η δυναμική ισορροπία μεταξύ μορίων NO_2 και N_2O_4 .

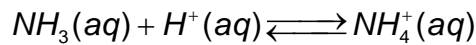
Όλα τα συστήματα που βρίσκονται σε κατάσταση δυναμικής ισορροπίας υπακούουν στην **αρχή Le Chatelier**:

Όταν ένας εξωτερικός παράγοντας (μεταβολή συγκέντρωσης, θερμοκρασίας κ.α.) επιδράσει σε ένα σύστημα που βρίσκεται σε κατάσταση δυναμικής ισορροπίας, τότε το σύστημα θα κινηθεί αυθόρμητα προς εκείνη την κατεύθυνση που ελαχιστοποιεί την επίδραση του παράγοντα αυτού.

Στην παρούσα εργαστηριακή δοκιμή μελετάται η επίδραση της μεταβολής της συγκέντρωσης σε ένα υδατικό σύστημα μετάλλου-αμμωνίας που βρίσκεται σε κατάσταση ισορροπίας. Τα υδατικά διαλύματα που περιέχουν ιόντα χαλκού έχουν χαρακτηριστικό διαυγές μπλε χρώμα, που οφείλεται στα ενυδατωμένα ιόντα δισθενούς χαλκού $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$. Όταν στα διαλύματα αυτά προστεθεί αμμωνία (NH_3), μεταβάλλουν το χρώμα τους από διαυγές μπλε σε βαθύ μπλε. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα μόρια αμμωνίας είναι ισχυρότεροι υποκαταστάτες από τα μόρια νερού με αποτέλεσμα να λαμβάνει χώρα αντίδραση αντικατάστασης υποκαταστάτη σε σύμπλοκο ιόν από άλλο υποκαταστάτη, όπως περιγράφεται από την παρακάτω αντίδραση:

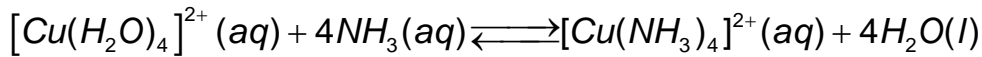


Το αμινοσύμπλοκο του δισθενούς χαλκού που σχηματίζεται έχει χρώμα βαθύ μπλε. Όταν στο σύστημα προστεθεί ισχυρό οξύ, αυτό επιδρά στη χημική ισορροπία καθώς τα ιόντα υδρογόνου (H^+) του οξέος αντιδρούν με την αμμωνία, που είναι βάση, μειώνοντας τη συγκέντρωσή της, όπως περιγράφεται από την παρακάτω αντίδραση:

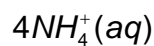
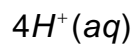


Καθώς η συγκέντρωση της αμμωνίας στο διάλυμα μειώνεται, η αντίδραση της αμμωνίας με το $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ τείνει αυθόρμητα βάσει της Αρχής Le Chatelier να κινηθεί προς τα **αριστερά** για να αναιρέσει την επίδραση του εξωτερικού παράγοντα, που είναι η μείωση της συγκέντρωσης της αμμωνίας. Έτσι, σχηματίζονται ξανά στο διάλυμα ενυδατωμένα ιόντα δισθενούς χαλκού $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ προσδίδοντας ξανά στο διάλυμα διαυγές μπλε χρώμα. Η αντίδραση που ακολουθεί περιγράφει σχηματικά την αποκατάσταση της νέας ισορροπίας στο σύστημα:

Αρχή Le Chatelier



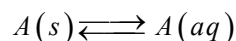
+



Διαλυτότητα — Επίδραση Κοινού Ιόντος

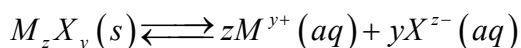
Η **διαλυτότητα (S)** ορίζεται ως η μέγιστη ποσότητα μιας ουσίας που μπορεί να διαλυθεί σε συγκεκριμένη ποσότητα διαλύτη κάτω από δεδομένες συνθήκες, έτσι ώστε να προκύψει ένα σταθερό διάλυμα, το οποίο ονομάζουμε **κορεσμένο** διάλυμα. Κάθε διάλυμα που περιέχει ποσότητα διαλυμένης ουσίας μικρότερη από αυτή που αντιστοιχεί στη διαλυτότητά της ονομάζεται **ακόρεστο**, ενώ, όταν περιέχει ποσότητα διαλυμένης ουσίας μεγαλύτερη από αυτή που αντιστοιχεί στη διαλυτότητά της κάτω από τις ίδιες συνθήκες, ονομάζεται **υπέρκορο**.

Η διαδικασία δημιουργίας κορεσμένου υδατικού διαλύματος μιας ουσίας περιγράφεται από την παρακάτω δυναμική ετερογενή ισορροπία ανάμεσα στη διαλυμένη ουσία και την αδιάλυτη ουσία που βρίσκεται σε επαφή με το κορεσμένο διάλυμα



όπου A(aq) είναι η διαλυμένη ουσία και A(s) είναι η αδιάλυτη ουσία σε στερεή κατάσταση που βρίσκεται σε επαφή με το κορεσμένο διάλυμα. Με άλλα λόγια, μέσα στο διάλυμα λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα δύο αντιτιθέμενες δράσεις. Μόρια ή ιόντα, ανάλογα με το είδος της ουσίας, μεταφέρονται από την επιφάνεια του στερεού συνεχώς μέσα στο διάλυμα και ταυτόχρονα μόρια ή ιόντα από το κορεσμένο διάλυμα εναποτίθενται στην επιφάνεια του στερεού με ακριβώς την ίδια ταχύτητα, έτσι ώστε, ενώ μικροσκοπικά υπάρχει συνεχής κινητικότητα, μακροσκοπικά να παρατηρείται ακινησία.

Στην περίπτωση των ιοντικών στερεών, η επιδιαλύτωςή τους από τα μόρια του νερού οδηγεί σε λύση της συνέχειας του κρυσταλλικού πλέγματος του στερεού και απελευθέρωση των ιόντων του στο διάλυμα. Με άλλα λόγια, στα κορεσμένα διαλύματα των δυσδιάλυτων ηλεκτρολυτών αποκαθίσταται η ετερογενής ισορροπία ανάμεσα στα ιοντικά στερεά και τα ιόντα τους που περιγράφεται από τη παρακάτω γενική εξίσωση:



Η σταθερά χημικής ισορροπίας της ανωτέρω αντίδρασης ονομάζεται **σταθερά γινομένου διαλυτότητας ή γινόμενο διαλυτότητας** K_{so} και δίνεται από την παρακάτω εξίσωση.

$$K_{so} = [M^{y+}]^z [X^{z-}]^y$$

Η διαλυτότητα (S) και η σταθερά του γινομένου διαλυτότητας (K_{so}) συνδέονται μεταξύ τους με μια απλή μαθηματική σχέση βάσει της οποίας είναι δυνατός ο υπολογισμός της μιας, όταν είναι γνωστή η άλλη.

Εάν S γραμμομόρια του ιοντικού στερεού $M_z X_y (s)$ διαλυθούν σε ένα λίτρο καθαρού νερού για να σχηματίσουν κορεσμένο διάλυμα (επομένως S είναι η διαλυτότητα του στερεού), τότε αναπτύσσεται η ετερογενής ισορροπία που περιγράφεται από την παραπάνω χημική εξίσωση και το ισοζύγιο μάζας για τα κατιόντα και τα ανιόντα δίνει τις παρακάτω σχέσεις:

$$[M^{y+}] = zS \qquad [X^{z-}] = yS$$

Εισάγοντας τις σχέσεις αυτές στην έκφραση του γινομένου διαλυτότητας προκύπτει η σχέση που συνδέει το γινόμενο διαλυτότητας K_{so} με τη διαλυτότητα S του ιοντικού στερεού.

$$K_{so} = (zS)^z (yS)^y = S^{(z+y)} z^z y^y \Rightarrow S = \left(\frac{K_{so}}{z^z y^y} \right)^{\frac{1}{z+y}}$$

Από την εξίσωση αυτή προκύπτει ότι, όσο μικρότερο είναι το γινόμενο διαλυτότητας μιας ιοντικής ένωσης, τόσο μικρότερη είναι η διαλυτότητά της και επομένως, τόσο πιο δυσδιάλυτη είναι η ένωση στο νερό. Δυστυχώς όμως, μόνο σε έναν πάρα πολύ μικρό αριθμό ιοντικών ενώσεων μπορούμε να εφαρμόσουμε αυτή την απλή μαθηματική σχέση για να υπολογίσουμε τη διαλυτότητά τους στο νερό. Συνήθως, τα περισσότερα από τα κατιόντα και ανιόντα των ιοντικών ενώσεων υδρολύονται μεταβάλλοντας τις συγκεντρώσεις τους στα υδατικά διαλύματα. Επιπροσθέτως, πολλά από τα κατιόντα σχηματίζουν σύμπλοκα ιόντα στα υδατικά διαλύματα μεταβάλλοντας σημαντικά τις συγκεντρώσεις των ελευθέρων κατιόντων σε αυτά.

Η διαλυτότητα των ιοντικών στερεών επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες, όπως η θερμοκρασία, η επίδραση κοινού και μη κοινού ιόντος, ο σχηματισμός συμπλόκου ιόντος, η υδρόλυση ανιόντων και κατιόντων, η φύση του διαλύτη και το μέγεθος των τεμαχιδίων του στερεού.

Εάν σε κορεσμένο διάλυμα δυσδιάλυτου ηλεκτρολύτη προστεθεί ένα άλλο περισσότερο διαλυτό ιοντικό στερεό που έχει κοινό ιόν με αυτό, τότε η ετερογενής ισορροπία που περιγράφεται από την παραπάνω χημική εξίσωση μετατοπίζεται προς τη μεριά της στερεής φάσης σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier. Αυτό έχει ως συνέπεια τη μείωση της διαλυτότητας των ιοντικών στερεών παρουσία κοινού ιόντος. Παραδείγματος χάριν, η διαλυτότητα BaSO_4 σε καθαρό νερό στους 25°C είναι περίπου $1 \times 10^{-5}\text{M}$, ενώ σε διάλυμα 0.01M BaCl_2 είναι περίπου $1.1 \times 10^{-8}\text{M}$, δηλαδή τρεις τάξεις μεγέθους μικρότερη.

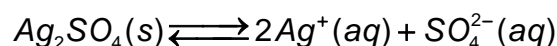


Σε αυτήν την άσκηση θα παρατηρήσετε πειραματικές δοκιμές κατά τις οποίες μελετάται η επίδραση της μεταβολής της συγκέντρωσης ενός συστατικού σε ένα σύστημα στην κατάσταση ισορροπίας του. Στη συνέχεια θα προσδιορίσετε πειραματικά τη διαλυτότητα του υδροξειδίου του ασβεστίου (CaOH_2) πριν και μετά την προσθήκη κοινού ιόντος

Παραδείγματα Υπολογισμών

Παράδειγμα 1: Προσδιορισμός Γινομένου Διαλυτότητας (K_{so}) Ag_2SO_4

Σε κορεσμένο διάλυμα θεικού αργύρου (Ag_2SO_4) αποκαθίσταται η ετερογενής ισορροπία που περιγράφεται από την παρακάτω αντίδραση:

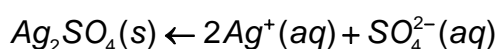
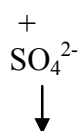
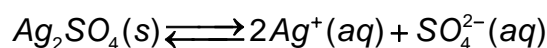


Από πειραματικές μετρήσεις έχει βρεθεί ότι η διαλυτότητα του Ag_2SO_4 είναι ίση με 1.4×10^{-2} mol/L. Αυτό σημαίνει ότι σε 1.0 L κορεσμένου διαλύματος διαλύονται μόνο 1.4×10^{-2} mol Ag_2SO_4 και σχηματίζονται 2.8 mol ιόντων Ag^+ και 1.4 mol ιόντων SO_4^{2-} . Αντικαθιστώντας στην παρακάτω εξίσωση ορισμού του γινομένου διαλυτότητας προκύπτει:

$$K_{so} = [Ag^+]^2[SO_4^{2-}] = [2.8 \times 10^{-2}]^2[1.4 \times 10^{-2}] = 1.1 \times 10^{-5}$$

Παράδειγμα 2: Υπολογισμός Διαλυτότητας - Επίδραση κοινού ιόντος

Σε 1 λίτρο κορεσμένου διαλύματος Ag_2SO_4 προστίθεται στερεό θεικό νάτριο Na_2SO_4 , έτσι ώστε η συγκέντρωση θεικών ανιόντων SO_4^{2-} στο διάλυμα να είναι 0.1 mol/L. Η προσθήκη των ιόντων SO_4^{2-} , αυξάνει τη συγκέντρωσή τους στο διάλυμα και βάσει της αρχής Le Chatelier το σύστημα τείνει να κινηθεί προς τα αριστερά, όπως φαίνεται στην παρακάτω σχηματική αντίδραση.



Καθώς η αντίδραση κινείται προς τα αριστερά, μειώνεται η συγκέντρωση των ιόντων Ag^+ στο σύστημα και συνεπώς, μειώνεται η διαλυτότητα του Ag_2SO_4 . Από τη στοιχειομετρία της αντίδρασης η διαλυτότητα του Ag_2SO_4 είναι:

$$S(Ag_2SO_4) = \frac{1}{2}[Ag^+] = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{K_{so}}{[SO_4^{2-}]}} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1.1 \times 10^{-5}}{0.10}} = 5.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Συνεπώς, το θεικό ιόν (SO_4^{2-}) που προστέθηκε στο κορεσμένο διάλυμα Ag_2SO_4 επέδρασε σαν κοινό ιόν στη διαλυτότητα του Ag_2SO_4 μειώνοντάς την από 1.4×10^{-2} mol/L σε 5.2×10^{-3} mol/L.

1. Αρχή Le Chatelier – Μεταβολή της Συγκέντρωσης

Πειραματική Διαδικασία

Σχηματισμός συμπλοκων ιόντων μετάλλου – αμμωνίας: 1ml διαλύματος CuSO_4 με συγκέντρωση 0.1M τοποθετείται με σιφόνιο ακριβείας σε δοκιμαστικό σωλήνα (διαυγές μπλε χρώμα). Στην συνέχεια στο δοκιμαστικό σωλήνα προστίθενται σταγόνες πυκνού υδατικού διαλύματος αμμωνίας (NH_3) μέχρι το διάλυμα από διαυγές μπλε να γίνει βαθύ μπλέ (όχι άχρωμο).

Αντιδραστήρια

Διάλυμα θειικού χαλκού CuSO_4 0.1 M

Πυκνό διάλυμα αμμωνίας NH_3

Διάλυμα υδροχλωρικού οξέος HCl

Μεταβολή της συγκέντρωσης και αποκατάσταση της ισορροπίας: στον παραπάνω δοκιμαστικό σωλήνα προστίθενται μερικές σταγόνες διαλύματος υδροχλωρίου (HCl) με συγκέντρωση 1M μέχρι το χρώμα να μεταβληθεί πάλι σε διαυγές μπλε.

ΠΡΟΣΟΧΗ

Το πυκνό διάλυμα αμμωνίας έχει πολύ έντονη οσμή.

Μην εισπνέετε τους ατμούς του.

Αντίδραση προσθήκης NH_3 σε CuSO_4

Παρατηρήσεις : _____

Αντίδραση προσθήκης HCl σε $\text{NH}_3\text{-CuSO}_4$

Παρατηρήσεις : _____

2. Διαλυτότητα – Επίδραση Κοινού Ιόντος

Πειραματική Διαδικασία

A. 3gr στερεού Ca(OH)_2 προστίθενται σε ποτήρι ζέσεως που περιέχει 120ml απιονισμένου νερού.

Αντιδραστήρια:

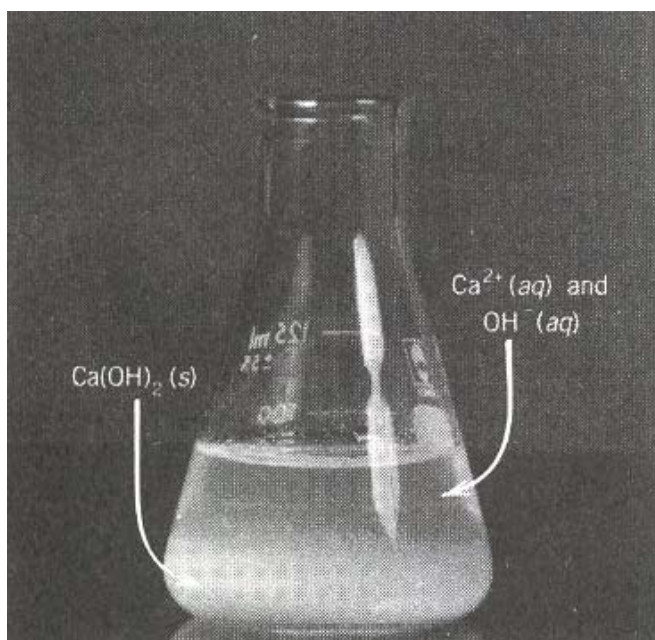
Στερεό οξειδίο του ασβεστίου Ca(OH)_2

Στερεό χλωριούχο ασβέστιο CaCl_2

Διάλυμα υδροχλωρικού οξέος HCl 0.05M

Δείκτης ερυθρού του μεθυλίου

Το υπέρκορο διάλυμα Ca(OH)_2 αφήνεται σε ηρεμία για περίπου 1 εβδομάδα για να διαχωριστούν το υπερκείμενο διαυγές διάλυμα από το στερεό που έχει καταβυθιστεί (εικόνα 5.2). Με προσοχή αφαιρούνται με σιφόνιο ακριβείας 10 ml από το υπερκείμενο διάλυμα και τοποθετούνται σε ποτήρι ζέσεως. Προστίθενται 2 σταγόνες δείκτη ερυθρού του μεθυλίου. Το διάλυμα τιτλοδοτείται με διάλυμα HCl 0.05M μέχρι το χρώμα του από κίτρινο να μεταβληθεί σε κόκκινο.



Εικόνα 5.2. Υπέρκορο διάλυμα Ca(OH)_2

B. 3gr στερεού Ca(OH)_2 και 1 gr CaCl_2 προστίθενται σε ποτήρι ζέσεως, που περιέχει 120 ml απιονισμένου νερού. Το υπέρκορο διάλυμα Ca(OH)_2 αφήνεται σε ηρεμία για περίπου 1 εβδομάδα για να διαχωριστούν το υπερκείμενο διαυγές διάλυμα από το στερεό που έχει καταβυθιστεί. Με προσοχή αφαιρούνται με σιφόνιο ακριβείας 10 ml από το υπερκείμενο διάλυμα και τοποθετούνται σε ποτήρι ζέσεως. Προστίθενται 2 σταγόνες δείκτη ερυθρού του μεθυλίου. Το διάλυμα τιτλοδοτείται με διάλυμα HCl

0.05M μέχρι το χρώμα του από κίτρινο να μεταβληθεί σε κόκκινο.

Αντίδραση Καταβύθισης

Τιτλοδότηση Α Διαλύματος

Όγκος καταναλωθέντος HCl (ml): _____

Moles καταναλωθέντος HCl: _____

Συγκέντρωση OH⁻ στο διάλυμα Α : _____

Διαλυτότητα Ca(OH)₂ στο διάλυμα Α: _____

Συγκέντρωση Ca⁺ στο διάλυμα Α: _____

Kso Ca(OH)₂ στο διάλυμα Α: _____

Αντίδραση Εξουδετέρωσης

Επίδραση Κοινού Ιόντος

Τιτλοδότηση Β Διαλύματος

Όγκος καταναλωθέντος HCl (ml): _____

Moles καταναλωθέντος HCl: _____

Συγκέντρωση OH⁻ στο διάλυμα Β : _____

Διαλυτότητα Ca(OH)₂ στο διάλυμα Β: _____

Συγκέντρωση Ca⁺ στο διάλυμα Β: _____

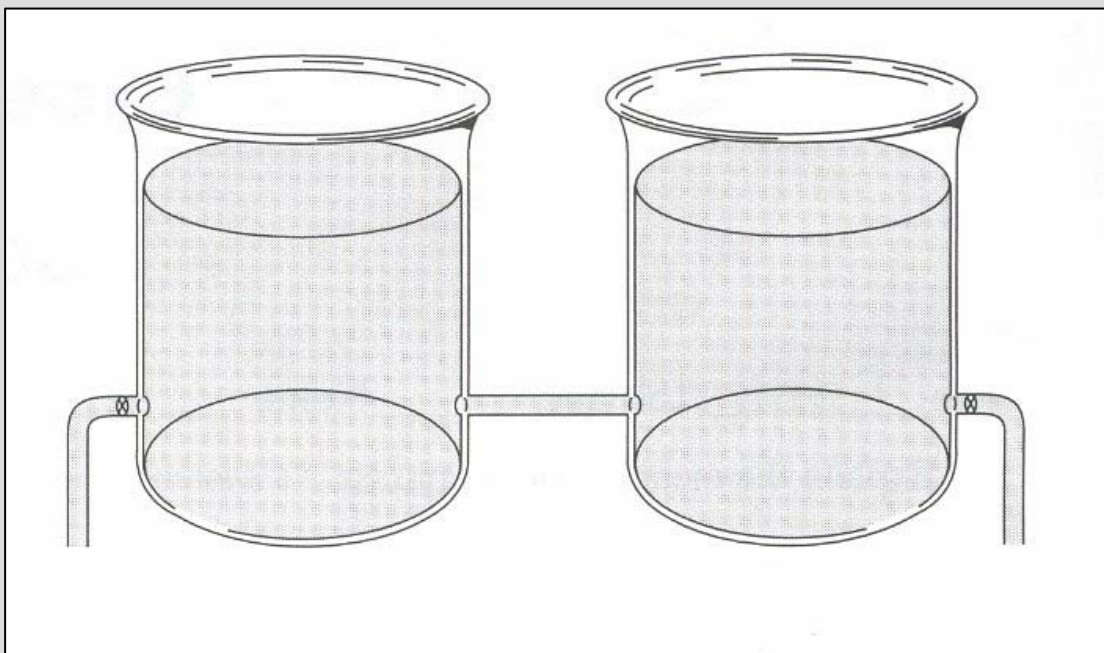
Kso Ca(OH)₂ στο διάλυμα Β: _____

Ζητούμενα

Συντάξτε μια εργαστηριακή αναφορά στην οποία

- A Να περιγράψετε και να εξηγήτε τη συμπεριφορά του συστήματος $\text{CuSO}_4\text{—NH}_3\text{—HCl}$
- B Να περιγράψετε και να εξηγήτε τη συμπεριφορά του υπέρκορου συστήματος $\text{Ca(OH)}_2 - \text{CaCl}_2$.
- Γ Να παραθέσετε αναλυτικά τους υπολογισμούς σας και να συγκρίνετε τις συγκεντρώσεις, τις διαλυτότητες και τα γινόμενα διαλυτότητας των δύο περιπτώσεων. Σχολιάστε και ερμηνεύστε τις όποιες διαφορές.
- Δ Να επιλύεται την παρακάτω άσκηση,

Περιγράψτε τη δυναμική ισορροπία στα ποτήρια του σχήματος.



- Εξηγήστε πώς εφαρμόζεται η αρχή Le Chatelier, όταν ανοίξει η βάννα στο δεξιό ποτήρι.
- Εξηγήστε πώς εφαρμόζεται η αρχή Le Chatelier, όταν προστεθεί νερό στο δεξιό ποτήρι.