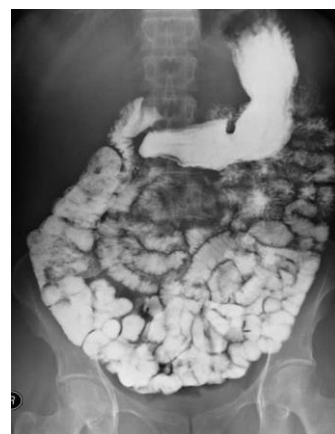


## IV. Iloczyn rozpuszczalności

### Wstęp

**Iloczyn rozpuszczalności** ( $K_{so}$ , IR) to iloczyn stężeń jonów trudno rozpuszczalnej substancji (osad) pozostających w równowadze z tą substancją w roztworze. Iloczyn tych stężeń jest podniesiony do odpowiednich potęg wynikających ze stechiometrii reakcji. Jest to wartość stała w danej temperaturze i dla każdej znanej substancji nieorganicznej jest to wartość stabelaryzowana. Osad rozpoczyna się strącać w momencie, gdy iloczyn stężeń jonów przekroczy wartość  $K_{so}$  i wytrąca się aż do momentu zużycia któregoś z reagentów. Łatwo zatem stwierdzić, że substancje o bardzo niskich  $K_{so}$  wytracają się w bardzo niskich zakresach stężeń, czyli łatwo je wytrącić, a dla tych, które mają wysokie wartości  $K_{so}$  potrzeba wysokich stężeń reagentów, zatem trudno je wydzielić z roztworu. Ponadto, im trudniej wytrącić osad tym łatwiej go rozpuścić i odwrotnie. Należy w tym momencie wrócić do definicji  $K_{so}$ , i wyobrazić sobie, że w roztworze macierzystym, z którego wytrącił się osad, nadal są jony wspólne z osadem. Ich stężenie jest dokładnie takie, jak wynika z wartości  $K_{so}$ . Czyli nad osadem o wysokim  $K_{so}$  jest wysokie stężenie jonów, nad osadem o niskim  $K_{so}$  – małe. Rozpuszczenie osadu może przebiegać według różnych mechanizmów chemicznych, ale najprościej wyobrazić sobie to w ten sposób, że aby rozpuścić osad należy przesunąć równowagę w kierunku wolnych jonów. Można to zrobić np. ‘zabierając’ (poprzez reakcję) któryś z jonów nad osadem. Ponieważ układ ma stały  $K_{so}$  zawsze będzie dążył do wyrównania równowagi, a sposób jest na to tylko jeden: uwolnić więcej jonów, czyli rozpuścić się. Pojęcie iloczynu rozpuszczalności osadu nie należy jednak mylić z **rozpuszczalnością** osadu (wyrażoną w g/l rozpuszczonej substancji), którą można zmieniać. Czynniki wpływające na rozpuszczalność osadu mogą być następujące: a) efekt wspólnego jonu; b) efekt obcego jonu (efekt solny); c) pH; d) temperatura.

Czy poza probówką substancje trudno rozpuszczalne mają znaczenie praktyczne? Jak najbardziej. Wykorzystuje się na przykład przy pozyskiwaniu uranu z wody morskiej. Trudno rozpuszczalne osady mają tę zaletę, że nie uwalniają jonów w szerokim zakresie pH, które mogłyby być potencjalnie toksyczne lub zaburzałyby homeostazę w organizmie. Jako przykład można tutaj podać siarczan (VI) baru ( $K_{so} = 1.08 \times 10^{-10}$ ). Ma on dodatkowo zdolność do pochłaniania promieniowania rentgenowskiego w znacznym stopniu i na zdjęciach RTG pojawia się jako biała plama. Znalazł zatem zastosowanie jako środek cieniujący podczas radiologicznej kontroli przewodu pokarmowego, z którego się nie wchłania i jako niezmienny jest wydalany bezpiecznie z organizmu po ok. 48h. Podawany jest doustnie w postaci zawiesiny (1 g



Rys. Obrazowanie jelita cienkiego barytem./Źródło: Public Domain,<https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=3359486>



Rys. 8 mm kamień nerkowy  
Źródło: Public Domain,  
<https://commons.wikimedia.org/w/index>

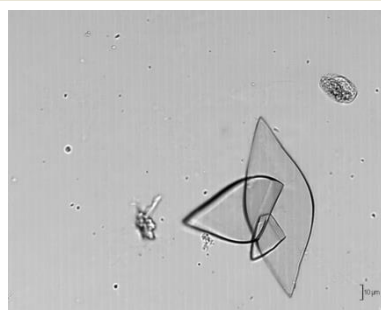
siarczanu baru w 1 ml, często z dodatkiem cukru lub aromatu) i jest stosowany do diagnostycznych badań rentgenologicznych przewodu pokarmowego: przełyku, żołądka, jelita cienkiego i jelita grubego u ludzi i zwierząt.

Osady substancji trudno rozpuszczalnych wytrącają się także w organizmie. Tak powstają np. kamienie nerkowe, które formują się w nerkach lub moczowodach na skutek wytrącania się substancji stanowiących prawidłowe lub patologiczne składniki moczu. Skład takich złogów może być (w różnych proporcjach): fosforanowo-wapniowy ( $K_{soCa(HPO_4)}=1.25 \times 10^{-7}$ ,  $K_{soCa_3(PO_4)_2}=1.26 \times 10^{-29}$ ), szczawianowo-wapniowy ( $K_{soCaC_2O_4}=1,78 \times 10^{-9}$ ), moczanowy (kwas moczowy), cystynowy (powstający z dimerów aminokwasu cystyny) lub/i struwitowy (powstające w przebiegu przewlekłych zakażeń układu moczowego bakteriami rozkładającymi mocznik). Próbę farmakologicznego rozpuszczania kamieni można podjąć tylko w przypadku kamieni składających się z kwasu moczowego. Złogi wapniowe można jedynie usunąć mechanicznie.

Przykłady kryształów mogących występować w moczu przedstawiają rysunki.



Rys. Kryształy szczawianu wapnia w moczu Źródło: Public Domain, <https://commons.wikimedia.org/w/index>



Rys. Kryształy kwasu moczowego w moczu Źródło: <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=30742375>



Rys. Kryształy fosforanu wapnia w moczu (rozetka) Źródło: [www.medical-labs.net/calcium-phosphate-crystals-in-urine-3109/](http://www.medical-labs.net/calcium-phosphate-crystals-in-urine-3109/)

Ćwiczenia należy wykonywać w parach.

### Ćwiczenie 1. Efektywne usuwanie jonu z roztworu poprzez wytrącanie jego osadów o różnych iloczynach rozpuszczalności.

- a) Do  $10 \text{ cm}^3$   $0,05\text{M}$  roztworu  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  (**Roztwór 0**) dodaj  $3 \text{ cm}^3$   $0,34\text{M}$   $\text{NaCl}$ , co na celu próbę ilościowego usunięcia jonów  $\text{Pb}(\text{II})$  w postaci  $\text{PbCl}_2$  z roztworu. Po wytrąceniu osadu oddziel go od roztworu poprzez przesączenie. Przesącz = **Roztwór 1**. Odpowiedz na pytanie: czy w **Roztworze 1** znajdują się jony  $\text{Pb}(\text{II})$ ? Jeśli tak, oblicz ich stężenie w roztworze nad osadem.

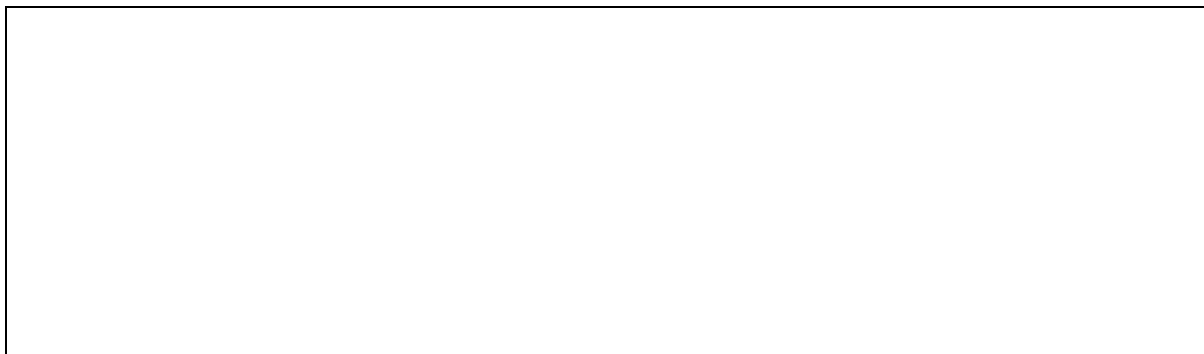
$$K_{so \text{PbCl}_2} = 1,7 \cdot 10^{-5}$$

**Obliczenia:**

- b) Oblicz, ile należy dodać 0,025M  $K_2CrO_4$  do **Roztworu I**, aby ilościowo usunąć jony ołowiu w postaci  $PbCrO_4$ . Następnie wytrąć osad i oddziel od roztworu poprzez przesączanie. Przesącz = **Rozwór 2**.

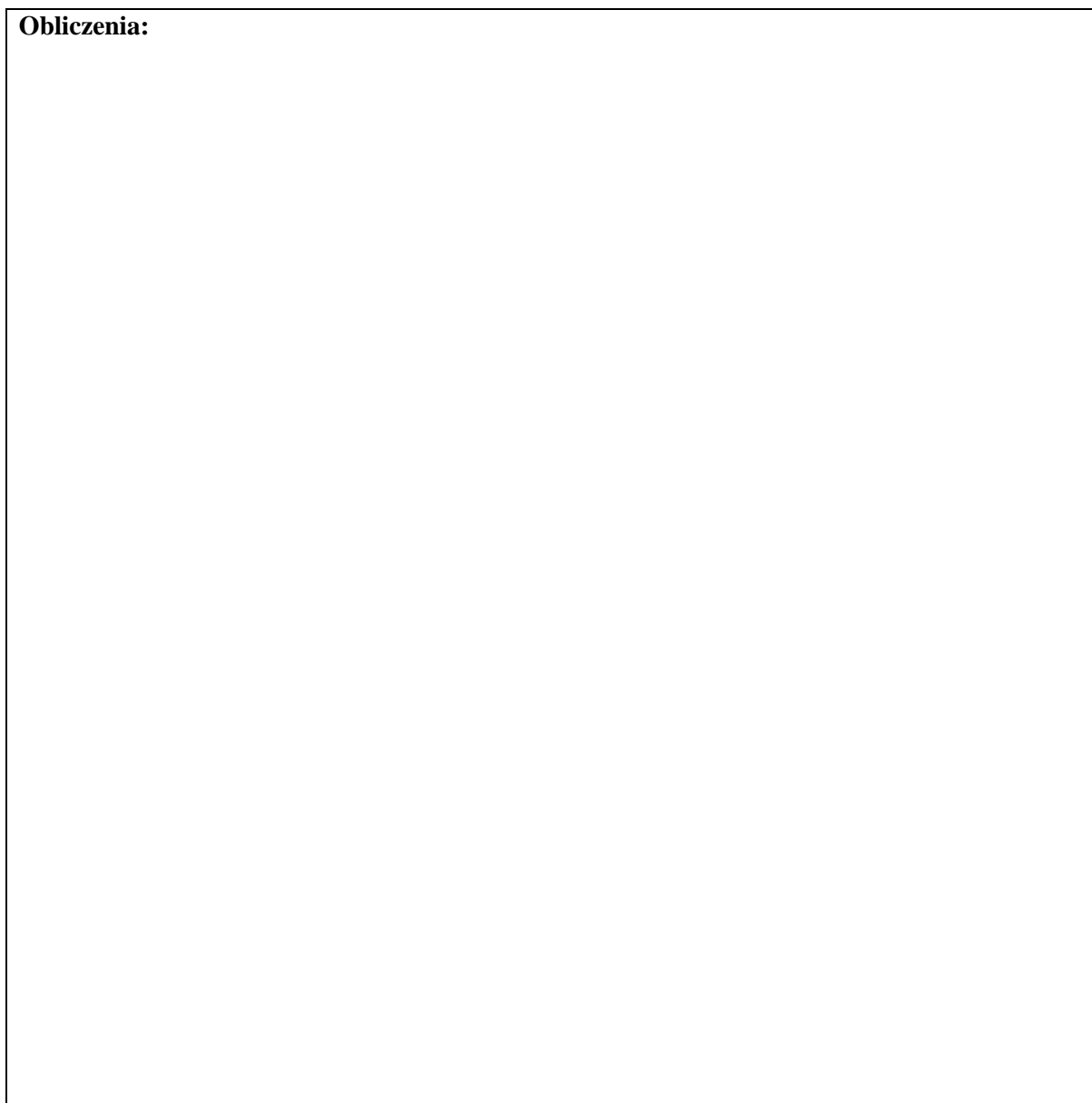
$$K_{so} PbCrO_4 = 3,98 \cdot 10^{-13}$$

**Obliczenia:**



- c) czy w **Roztworze 2** nadal znajdują się jony Pb(II)? Jeśli tak, oblicz ile należy do tego roztworu dodać  $2 \cdot 10^{-6} \text{ M Na}_3\text{PO}_4$ , aby je ilościowo usunąć w postaci  $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ .  
Następnie wytrąć osad i oddziel od roztworu poprzez przesączenie.  
Przesącz = **Roztwór 3**.  
 $K_{\text{so Pb}_3(\text{PO}_4)_2} = 3,98 \cdot 10^{-45}$

**Obliczenia:**



--

Uzupełnij zestawienie:

	$C_{\text{Pb(II)}}$ w roztworze
<b>Roztwór 0</b>	
<b>Roztwór 1</b>	
<b>Roztwór 2</b>	
<b>Roztwór 3</b>	

Opowiedz na pytanie czy możliwe jest całkowite usunięcie jonów Pb(II) z badanego roztworu? Jakiego odczynnika należy użyć aby efektywnie usunąć jon z roztworu? Omów zagadnienie wykrywanie jonów a jakościowe usunięcie jonów z roztworu.

**Odpowiedź:**

--

**Ćwiczenie 2. Zbadanie wpływu pH na wytrącanie osadów.**

Przygotuj 7 probówek stożkowych. Nalej do nich (używając pipet Pasteura z podziałką) podane w Tabeli 1 ilości roztworów KOH o odpowiednich stężeniach. Policz pH tych roztworów i sprawdź papierkiem lakmusowym. Następnie do każdego z nich dodaj po 2 cm<sup>3</sup> roztworu CaCl<sub>2</sub> o stężeniu 0,125M.

W których probówkach wytrącił się osad? Obserwację poprzyj obliczeniami.

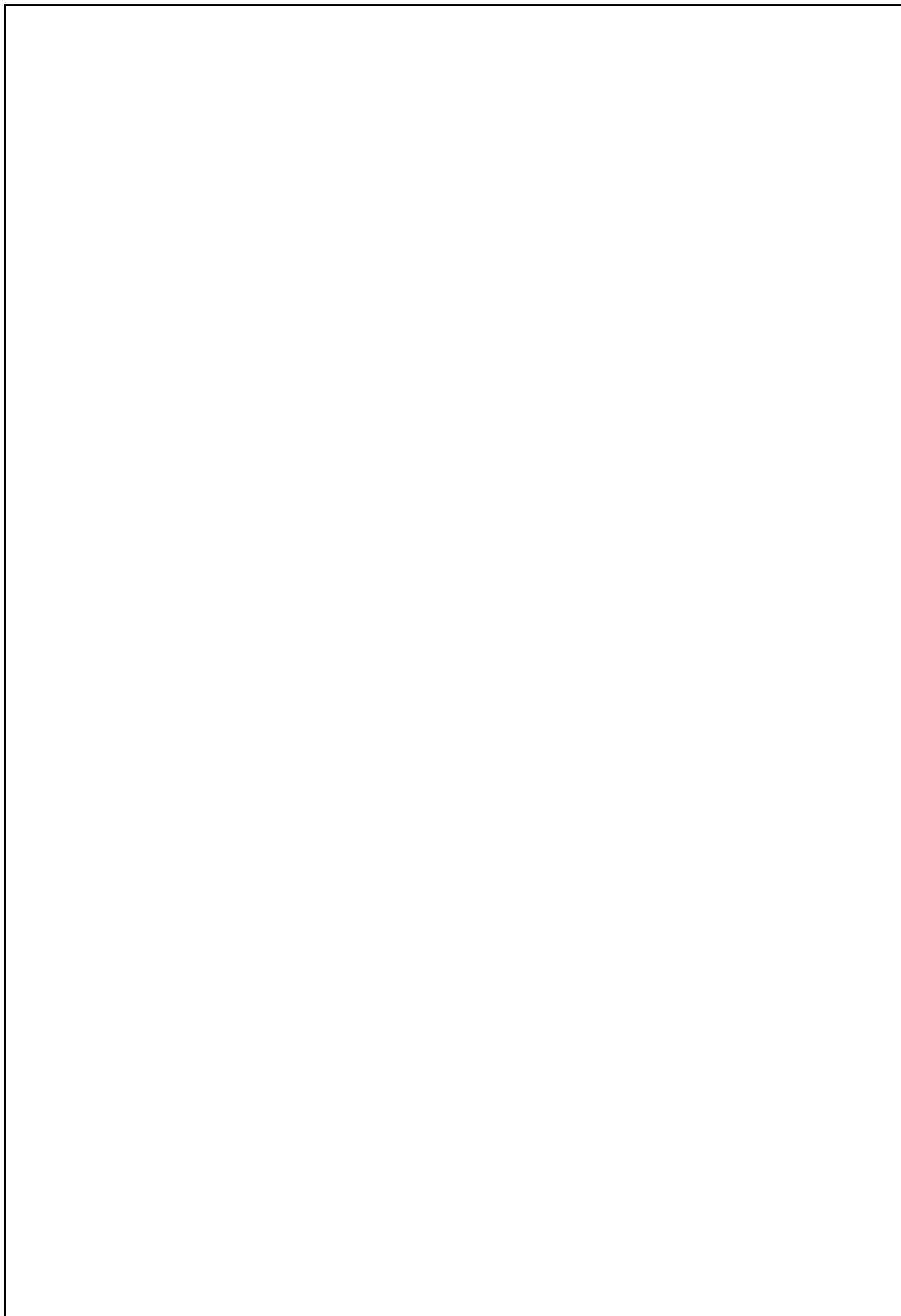
Odpowiedz na pytanie czy pH>7 jest warunkiem wytrącania wodorotlenków?

$$K_{soCa(OH)_2} = 5.02 \cdot 10^{-6}$$

Tabela 1.

Nr	V <sub>KOH</sub> C <sub>KOH</sub>	pH <sub>r-ru</sub>	V <sub>CaCl2</sub> C <sub>CaCl2</sub>	C <sub>Ca(II)</sub>	C <sub>OH-</sub>	V <sub>r-ru</sub>	osad (+/-)	>, < K <sub>so</sub>
1	10 ml 0,1M		2 ml 0,125M					
2	5 ml 0,05M		2 ml 0,125M					
3	5 ml 0,005M		2 ml 0,125M					
4	10 ml 1 · 10 <sup>-4</sup> M		2 ml 0,125M					
5	5 ml 5 · 10 <sup>-5</sup> M		2 ml 0,125M					
6	5 ml 1 · 10 <sup>-5</sup> M		2 ml 0,125M					
7	5 ml 1 · 10 <sup>-6</sup> M		2 ml 0,125M					

**Obliczenia:**



**Ćwiczenie 3. Wytrącanie szczawianów i fosforanów wapnia z roztworów o stężeniach imitujących ich patologiczną zawartość w moczu.**

Mając do dyspozycji roztwory wyjściowe  $2.5 \cdot 10^{-3} \text{M}$   $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  oraz  $0.01 \text{M}$   $\text{Na}_3\text{PO}_4$  przygotuj w zlewkach po  $10 \text{ cm}^3$  następujących roztworów (użyj pipet miarowych):

**Roztwór 1**, w którym stężenie jonów szczawianowych będzie wynosić  $200 \text{ mg/l}$  ( $400 \text{ mg/24h}$  poziom patologiczny),

**Roztwór 2**, w którym stężenie jonów fosforanowych będzie wynosić  $2.2 \text{ mmol/l}$  ( $150 \text{ mg/24h}$  poziom patologiczny). \*

Do każdego z **Roztworów 1 i 2** dodaj wynikającą ze stechiometrii ilość jonów wapnia stosując roztwór  $2.5 \cdot 10^{-3} \text{M}$   $\text{CaCl}_2$ . Odstaw roztwory na  $10 \text{ min}$ . Czy wytrąciły się osady? Poprzyj obserwację obliczeniami z wykorzystaniem  $K_{\text{so}}$  ( $<$ ,  $>$   $K_{\text{so}}$ ).

$$K_{\text{soCa}_3(\text{PO}_4)_2} = 1.26 \cdot 10^{-29}, K_{\text{soCaC}_2\text{O}_4} = 1.78 \cdot 10^{-9}$$

*\*Przeciętna objętość dobowej zbiórki moczu u dorosłego człowieka wynosi  $1500 \text{ ml}$ . Maksymalna zawartość szczawianów stanowiąca normę wynosi  $<250 \text{ mg/24h}$  u kobiet i  $<300 \text{ mg/24h}$  u mężczyzn. Maksymalna zawartość fosforanów stanowiąca normę wynosi  $<100 \text{ mg/24h}$ . W ćwiczeniu stężenie finalne jest podniesione do patologicznie występujących poziomów, które sprzyjają niepożądanemu wytrącaniu kryształów.*

**Obliczenia:**



