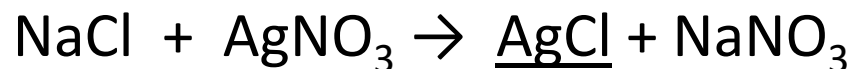


Přednáška #06

Srážecí reakce,  
součin rozpustnosti,  
ovlivnění rozpustnosti málo rozpustných elektrolytů,  
srážecí titrace

**Srážecí reakce** = reakce, při které vzniká produkt – sraženina

Příklady:



Většina anorganických sraženin jsou **málo rozpustné elektrolyty**.

Zcela nerozpustná sraženina neexistuje.

**Využití srážecích v analytické chemii:**

- důkazové reakce v kvalitativní analýze
- gravimetrie (vážková analýza)
- srážecí titrace
- odstranění jednoho z analytů, odstranění rušivé látky, ...

## Rozpouštění málo rozpustného elektrolytu



Je to rovnovážná reakce, lze ji popsat rovnovážnou konstantou

$$K_S = \frac{a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{AgCl}}}$$

Aktivitu iontů v roztoku lze vyjádřit jako součin rovnovážné koncentrace a aktivitního koeficientu:

$$a_{\text{Ag}^+} = [\text{Ag}^+] \cdot \gamma_{\text{Ag}^+} \quad a_{\text{Cl}^-} = [\text{Cl}^-] \cdot \gamma_{\text{Cl}^-}$$

Aktivita pevné látky (sraženiny) je dle definice jednotková

$$a_{\text{AgCl}} = 1$$

$$K_S = \frac{a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}}{1} \quad \rightarrow \quad K_S = a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}$$

$K_S$  – součin rozpustnosti

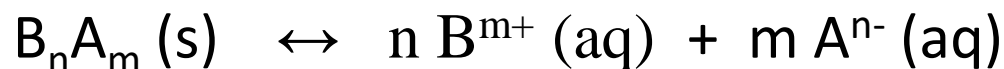
$$\text{p}K_S = -\log K_S$$

## Vícevalentní elektrolyt



$$K_S = a_{\text{Pb}^{2+}}^3 \cdot a_{\text{PO}_4^{3-}}^2$$

Obecně

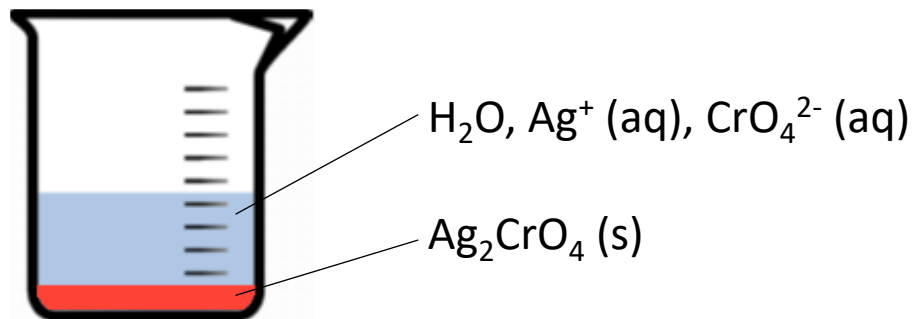


$$K_S = a_{\text{B}^{m+}}^n \cdot a_{\text{A}^{n-}}^m$$

## Ovlivnění rozpustnosti málo rozpustného elektrolytu

- teplotou, tlakem
- hodnotou pH
- iontovou silou (snížení aktivitních koeficientů)
- vlastními ionty (stejnomený elektrolyt)

## Rozpustnost v čistém rozpouštědle



$$K_S = a_{\text{Ag}^+}^2 \cdot a_{\text{CrO}_4^{2-}}$$

Iontová síla  $\rightarrow 0$ , aktivní koeficienty  $\rightarrow 1$

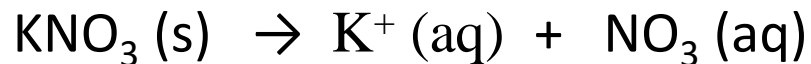
$$K_S \doteq [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}]$$

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = c, \quad [\text{Ag}^+] = 2c$$

$$K_S \doteq (2c)^2 \cdot c = 4c^3$$

$$c = \sqrt[3]{K_S/4}$$

## Efekt **n**estejněmnožného elektrolytu



0,1M  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{K}^+ (\text{aq})$ ,  $\text{Ag}^+ (\text{aq})$ ,  $\text{NO}_3^- (\text{aq})$ ,  $\text{CrO}_4^{2-} (\text{aq})$

$\text{Ag}_2\text{CrO}_4 (\text{s})$

$$K_S = a_{\text{Ag}^+}^2 \cdot a_{\text{CrO}_4^{2-}}$$

Iontová síla  $> 0$ , aktivní koeficienty  $< 1$

$$K_S = ([\text{Ag}^+] \cdot \gamma_{\text{Ag}^+})^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] \cdot \gamma_{\text{CrO}_4^{2-}}$$

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = c \quad [\text{Ag}^+] = 2c$$

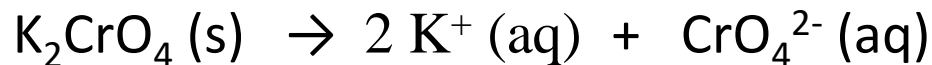
$$K_S = (2c \cdot \gamma_{\text{Ag}^+})^2 \cdot c \cdot \gamma_{\text{CrO}_4^{2-}} = 4c^3 \cdot \gamma_{\text{Ag}^+}^2 \cdot \gamma_{\text{CrO}_4^{2-}}$$

$$c = \sqrt[3]{K_S / (4 \cdot \gamma_{\text{Ag}^+}^2 \cdot \gamma_{\text{CrO}_4^{2-}})}$$

$\gamma_i < 1$

→ mírné zvýšení rozpustnosti

## Efekt stejnojmenného elektrolytu



0,1M  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{K}^+ (\text{aq})$ ,  $\text{Ag}^+ (\text{aq})$ ,  $\text{CrO}_4^{2-} (\text{aq})$

$\text{Ag}_2\text{CrO}_4 (\text{s})$

$$K_S = a_{\text{Ag}^+}^2 \cdot a_{\text{CrO}_4^{2-}}$$

Iontová síla  $> 0$ , aktivní koeficienty  $< 1$

$$K_S = ([\text{Ag}^+] \cdot \gamma_{\text{Ag}^+})^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] \cdot \gamma_{\text{CrO}_4^{2-}}$$

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = 0,1 + c \doteq 0,1 \quad [\text{Ag}^+] = 2c$$

$$K_S \doteq (2c \cdot \gamma_{\text{Ag}^+})^2 \cdot 0,1 \cdot \gamma_{\text{CrO}_4^{2-}} = 0,4 \cdot c^2 \cdot \gamma_{\text{Ag}^+}^2 \cdot \gamma_{\text{CrO}_4^{2-}}$$

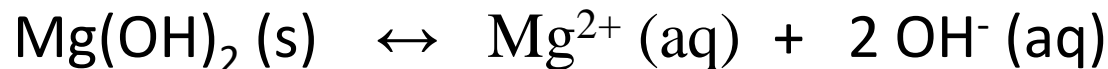
$$c = \sqrt{K_S / (0,4 \cdot \gamma_{\text{Ag}^+}^2 \cdot \gamma_{\text{CrO}_4^{2-}})}$$

$$K_S \doteq 10^{-12}$$

→ řádové snížení rozpustnosti

## Vliv pH na rozpustnost

### a) Málo rozpustné hydroxidy



$$K_S = a_{\text{Mg}^{2+}} \cdot a_{\text{OH}^-}^2$$

$$\text{pOH} = -\log a_{\text{OH}^-} \qquad \text{pH} = \text{p}K_V - \text{pOH}$$

$$a_{\text{OH}^-} = 10^{-\text{pOH}} = 10^{\text{pH} - \text{p}K_V}$$

$$a_{\text{Mg}^{2+}} = [\text{Mg}^{2+}] \cdot \gamma_{\text{Mg}^{2+}}$$

$$[\text{Mg}^{2+}] = c$$

$$K_S = c \cdot \gamma_{\text{Mg}^{2+}} \cdot (10^{\text{pH} - \text{p}K_V})^2$$

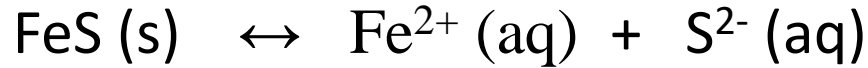
$$c = \frac{K_S}{100^{\text{pH} - \text{p}K_V} \cdot \gamma_{\text{Mg}^{2+}}}$$

rozpustnost se s rostoucí  
hodnotou pH snižuje  
teplota?



# Vliv pH na rozpustnost

## b) Málo rozpustná sůl slabé kyseliny



$$K_S = a_{\text{Fe}^{2+}} \cdot a_{\text{S}^{2-}} \quad K_{A1} = \frac{a_{\text{HS}^-} \cdot a_{\text{H}^+}}{a_{\text{H}_2\text{S}}} \quad K_{A2} = \frac{a_{\text{S}^{2-}} \cdot a_{\text{H}^+}}{a_{\text{HS}^-}}$$

$$K_{A1} \cdot K_{A2} = \frac{a_{\text{HS}^-} \cdot a_{\text{H}^+}}{a_{\text{H}_2\text{S}}} \cdot \frac{a_{\text{S}^{2-}} \cdot a_{\text{H}^+}}{a_{\text{HS}^-}} = \frac{a_{\text{S}^{2-}} \cdot a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{H}_2\text{S}}}$$

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+} \quad a_{\text{H}^+} = 10^{-\text{pH}} \quad a_{\text{H}_2\text{S}} = x_{\text{H}_2\text{S}}$$

$$a_{\text{Fe}^{2+}} = [\text{Fe}^{2+}] \cdot \gamma_{\text{Fe}^{2+}} \quad [\text{Fe}^{2+}] = c$$

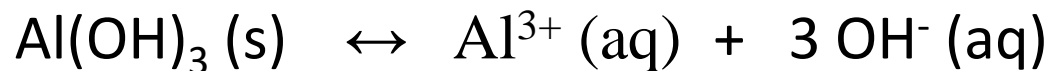
$$K_S = c \cdot \gamma_{\text{Fe}^{2+}} \cdot \frac{K_{A1} \cdot K_{A2} \cdot x_{\text{H}_2\text{S}}}{100^{-\text{pH}}}$$

$$c = \frac{K_S \cdot 100^{-\text{pH}}}{K_{A1} \cdot K_{A2} \cdot x_{\text{H}_2\text{S}} \cdot \gamma_{\text{Fe}^{2+}}}$$

rozpustnost se s rostoucí  
hodnotou pH snižuje

## Vliv pH na rozpustnost

c) Málo rozpustné hydroxidy amfoterních prvků v zásaditém prostředí



$$K_S = a_{\text{Al}^{3+}} \cdot a_{\text{OH}^-}^3 \quad K_R = \frac{a_{\text{Al(OH)}_4^-}}{a_{\text{Al}^{3+}} \cdot a_{\text{OH}^-}^4}$$

$$K_S \cdot K_R = a_{\text{Al}^{3+}} \cdot a_{\text{OH}^-}^3 \cdot \frac{a_{\text{Al(OH)}_4^-}}{a_{\text{Al}^{3+}} \cdot a_{\text{OH}^-}^4} = \frac{a_{\text{Al(OH)}_4^-}}{a_{\text{OH}^-}}$$

$$\text{pOH} = -\log a_{\text{OH}^-} \quad a_{\text{OH}^-} = 10^{-\text{pOH}} = 10^{\text{pH} - \text{p}K_V}$$

$$a_{\text{Al(OH)}_4^-} = [\text{Al(OH)}_4^-] \cdot \gamma_{\text{Al(OH)}_4^-} \quad [\text{Al(OH)}_4^-] = c$$

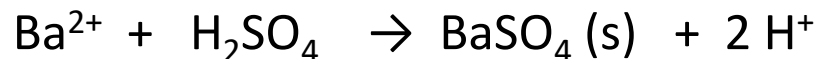
$$K_S \cdot K_R = \frac{c \cdot \gamma_{\text{Al(OH)}_4^-}}{10^{\text{pH} - \text{p}K_V}}$$

$$c = \frac{K_S \cdot K_R \cdot 10^{\text{pH} - \text{p}K_V}}{\gamma_{\text{Al(OH)}_4^-}}$$

rozpustnost se s rostoucí  
hodnotou pH zvyšuje

# Důkazové reakce

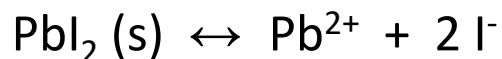
Např.



Využití součinů rozpustnosti

- výpočet, zda vznikne sraženina při smíchání roztoků
- odhad meze dokazatelnosti

Příklad: Vznikne sraženina při smíchání 1 kapky 1M KI a 1 kapky roztoku s koncentrací  $\text{Pb}^{2+}$  10 mg/l?



$$K_S \doteq [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{I}^-]^2$$

**vliv iontové síly zanedbáme**

$$[\text{Pb}^{2+}] = \frac{1 \cdot 10^{-2} \text{ g.l}^{-1}}{207,2 \text{ g.mol}^{-1}} \cdot \frac{1 \text{ kapka}}{2 \text{ kapky}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{I}^-] = 1 \text{ mol.l}^{-1} \cdot \frac{1 \text{ kapka}}{2 \text{ kapky}} = 0,5 \text{ mol.l}^{-1}$$

$$K_S = 8,7 \cdot 10^{-9} \text{ (z tabulek)}$$

$$8,7 \cdot 10^{-9} \neq 2,4 \cdot 10^{-5} \cdot (0,5)^2$$

$$8,7 \cdot 10^{-9} > 6,0 \cdot 10^{-6}$$

**sraženina vznikne**

# Srážecí titrace

## Argentometrie

- metoda odměrné analýzy, která používá odměrný roztok  $\text{AgNO}_3$
- analyty:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{Ag}^+$  (zpětná titrace)
- primární standardy:  $\text{NaCl}$  vyžíhaný při  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , kovové  $\text{Ag}$
- indikace konce titrace:
  - srážecí indikátory -  $\text{K}_2\text{CrO}_4$
  - barevné indikátory – např.  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \rightarrow [\text{Fe}(\text{CNS})_6]^{3-}$  (retitrace)
  - adsorpční – např. fluorescein
  - potenciometrie ( $\text{Ag}$ , ISE), konduktometrie, nefelometrie, turbidimetrie

## Merkurimetrie

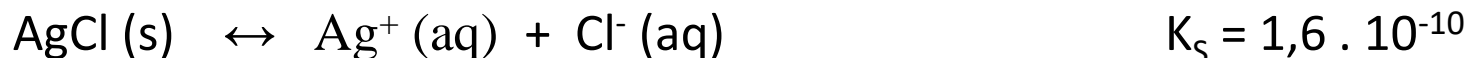
- používá odměrný roztok  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ , stejné analyty jako v argentometrii, netvoří se sraženina, ale komplex  $\rightarrow$  patří mezi komplexometrické titrace

## Další metody

- lze využít téměř jakoukoliv srážecí reakci, ale problém může být s indikací
- např. stanovení síranů – titrace odměrným roztokem  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  nebo  $\text{BaCl}_2$

# Argentometrické stanovení chloridů, indikátor $K_2CrO_4$

Je  $Ag_2CrO_4$  rozpustnější než  $AgCl$ ?



AgCl:

$$K_S \doteq [Ag^+] \cdot [Cl^-] = c \cdot c = c^2$$

$$c = \sqrt{K_S} = \sqrt{1,6 \cdot 10^{-10}} = 1,26 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

$Ag_2CrO_4$ :

$$K_S \doteq [Ag^+]^2 \cdot [CrO_4^{2-}] = (2c)^2 \cdot c = 4c^3$$

$$c = \sqrt[3]{\frac{K_S}{4}} = \sqrt[3]{\frac{4 \cdot 10^{-12}}{4}} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

## Argentometrické stanovení chloridů, indikátor $\text{K}_2\text{CrO}_4$

Kolik zůstane nevysráženého chloridu ukončíme-li titraci při vzniku  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ ?

10 ml 0,05 M NaCl

+ 15 ml  $\text{H}_2\text{O}$

+ 3 kapky 5 %  $\text{K}_2\text{CrO}_4$

+ 10 ml 0,05 M  $\text{AgNO}_3$