Přednáška #06

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

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

Příklady:

$H_2C_2O_4\,(aq) + CaCl_2\,(aq) \rightarrow CaC_2O_4\,(s) + 2\,HCl\,(aq)$

$Na_2CO_3 + BaCl_2 \rightarrow BaCO_3\downarrow + 2\,NaCl$

$NaCl + AgNO_3 \rightarrow \underline{AgCl} + NaNO_3$

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

$$AgCl\,(s) \leftrightarrow Ag^{+}\,(aq) + Cl^{-}\,(aq)$$

Je to rovnovážná reakce, lze ji popsat rovnovážnou konstantou

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

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

$$a_{Ag^+} = [Ag^+] \cdot y_{Ag^+} \qquad a_{Cl^-} = [Cl^-] \cdot y_{Cl^-}$$

Aktivita pevné látky (sraženiny) je dle definice jednotková

$$a_{AgCl} = 1$$

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

K_S – **součin rozpustnosti** $pK_S = -\log K_S$

Vícevalentní elektrolyt

$Pb_3(PO_4)_2\ (s) \leftrightarrow 3\ Pb^{2+}\ (aq) + 2\ PO_4^{3-}\ (aq)$

$$K_S = a^3_{Pb^{2+}} \cdot a^2_{PO_4^{3-}}$$

Obecně

$B_nA_m\ (s) \leftrightarrow n\ B^{m+}\ (aq) + m\ A^{n-}\ (aq)$

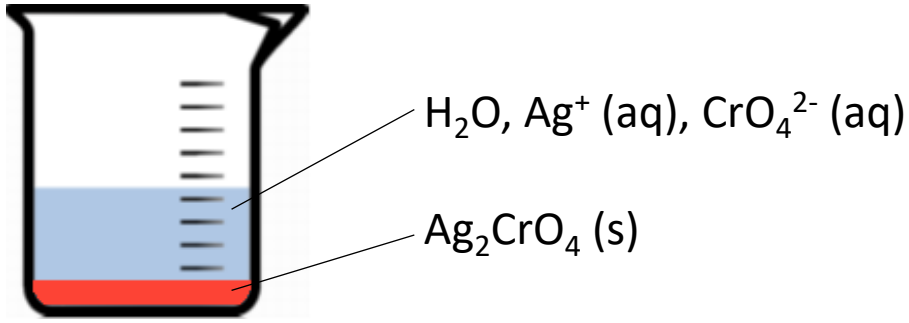
$$K_S = a^n_{B^{m+}} \cdot a^m_{A^{n-}}$$

Ovlivnění rozpustnosti málo rozpustného elektrolytu

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

Rozpustnost v čistém rozpouštědle

$$Ag_2CrO_4\,(s) \leftrightarrow 2\,Ag^+\,(aq) + CrO_4^{2-}\,(aq)$$



$$K_S = a^2_{Ag^+} \,.\, a_{CrO_4^{2-}}$$

Iontová síla → 0, aktivitní koeficienty → 1

$$K_S \doteq [Ag^+]^2 \,.\, [CrO_4^{2-}]$$

$[CrO_4^{2-}]$ = c, $\quad [Ag^+] = 2c$

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

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

Efekt nestejnojmenného elektrolytu

Ag_2CrO_4 (s) $\leftrightarrow$ 2 Ag^+ (aq) + CrO_4^{2-} (aq)

KNO_3 (s) $\rightarrow$ K^+ (aq) + NO_3^- (aq)

$$K_S = a_{Ag^+}^2 \,.\, a_{CrO_4^{2-}}$$

Iontová síla > 0, aktivitní koeficienty < 1

$$K_S = \left([Ag^+].y_{Ag^+}\right)^2 .[CrO_4^{2-}].y_{CrO_4^{2-}}$$

$[CrO_4^{2-}]$ = c $\qquad\qquad$ $[Ag^+] = 2c$

$$K_S = \left(2c.y_{Ag^+}\right)^2 .c\,.y_{CrO_4^{2-}} = \; 4c^3.y_{Ag^+}^2.y_{CrO_4^{2-}}$$

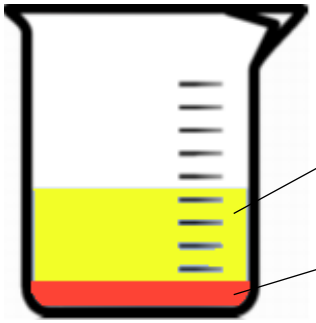
$$c = \sqrt[3]{K_S/(4.y_{Ag^+}^2.y_{CrO_4^{2-}})}$$

y_i<1
→ mírné zvýšení rozpustnosti

Efekt stejnojmenného elektrolytu

$Ag_2CrO_4\ (s) \leftrightarrow 2\ Ag^+\ (aq) + CrO_4^{2-}\ (aq)$

$K_2CrO_4\ (s) \rightarrow 2\ K^+\ (aq) + CrO_4^{2-}\ (aq)$



$$K_S = a_{Ag^+}^2 \,.\, a_{CrO_4^{2-}}$$

Iontová síla > 0, aktivitní koeficienty < 1

$$K_S = \left([Ag^+].y_{Ag^+}\right)^2 .[CrO_4^{2-}].y_{CrO_4^{2-}}$$

$[CrO_4^{2-}] = 0{,}1 + c \doteq 0{,}1 \qquad [Ag^+] = 2c$

$$K_S \doteq \left(2c.y_{Ag^+}\right)^2 .0{,}1\,.y_{CrO_4^{2-}} = 0{,}4.c^2.y_{Ag^+}^2.y_{CrO_4^{2-}}$$

$$c = \sqrt{K_S/(0{,}4.y_{Ag^+}^2.y_{CrO_4^{2-}})}$$

$K_S \doteq 10^{-12}$

→ řádové snížení rozpustnosti

Vliv pH na rozpustnost

a) Málo rozpustné hydroxidy

$$Mg(OH)_2\,(s) \leftrightarrow Mg^{2+}\,(aq) + 2\,OH^-\,(aq)$$

$$K_S = a_{Mg^{2+}} . a_{OH^-}^2$$

$$pOH = -\log a_{OH^-} \qquad pH = pK_V - pOH$$

$$a_{OH^-} = 10^{-pOH} = 10^{pH-pK_V}$$

$$a_{Mg^{2+}} = [Mg^{2+}]. y_{Mg^{2+}}$$

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

$$K_S = c. y_{Mg^{2+}} . (10^{pH-pK_V})^2$$

$$c = \frac{K_S}{100^{pH-pK_V} . y_{Mg^{2+}}}$$

rozpustnost se s rostoucí hodnotou pH snižuje

teplota?

Vliv pH na rozpustnost

b) Málo rozpustná sůl slabé kyseliny

$$FeS\,(s) \leftrightarrow Fe^{2+}\,(aq) + S^{2-}\,(aq)$$

$$H_2S\,(g) \leftrightarrow H^{+}\,(aq) + HS^{-}\,(aq)$$

$$HS^{-}\,(aq) \leftrightarrow H^{+}\,(aq) + S^{2-}\,(aq)$$

$$K_S = a_{Fe^{2+}} \cdot a_{S^{2-}} \qquad K_{A1} = \frac{a_{HS^-} \cdot a_{H^+}}{a_{H_2S}} \qquad K_{A2} = \frac{a_{S^{2-}} \cdot a_{H^+}}{a_{HS^-}}$$

$$K_{A1} \cdot K_{A2} = \frac{a_{HS^-} \cdot a_{H^+}}{a_{H_2S}} \cdot \frac{a_{S^{2-}} \cdot a_{H^+}}{a_{HS^-}} = \frac{a_{S^{2-}} \cdot a_{H^+}^2}{a_{H_2S}}$$

$$pH = -\log a_{H^+} \qquad a_{H^+} = 10^{-pH} \qquad a_{H_2S} = x_{H_2S}$$

$$a_{Fe^{2+}} = [Fe^{2+}] \cdot y_{Fe^{2+}} \qquad [Fe^{2+}] = c$$

$$K_S = c \cdot y_{Fe^{2+}} \cdot \frac{K_{A1} \cdot K_{A2} \cdot x_{H_2S}}{100^{-pH}}$$

$$c = \frac{K_S \cdot 100^{-pH}}{K_{A1} \cdot K_{A2} \cdot x_{H_2S} \cdot y_{Fe^{2+}}}$$

rozpustnost se s rostoucí hodnotou pH snižuje

Vliv pH na rozpustnost

c) Málo rozpustné hydroxidy amfoterních prvků v zásaditém prostředí

$Al(OH)_3\,(s) \leftrightarrow Al^{3+}\,(aq) + 3\,OH^-\,(aq)$

$Al^{3+}\,(aq) + 4\,OH^-\,(aq) \leftrightarrow Al(OH)_4^-\,(aq)$

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

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

$$pOH = -\log a_{OH^-} \qquad a_{OH^-} = 10^{-pOH} = 10^{pH-pK_V}$$

$$a_{Al(OH)_4^-} = [Al(OH)_4^-] . y_{Al(OH)_4^-} \qquad [Al(OH)_4^-] = c$$

$$K_S . K_R = \frac{c . y_{Al(OH)_4^-}}{10^{pH-pK_V}}$$

$$c = \frac{K_S . K_R . 10^{pH-pK_V}}{y_{Al(OH)_4^-}}$$

rozpustnost se s rostoucí hodnotou pH zvyšuje

Důkazové reakce

Např.

$Ag^+ + HCl \rightarrow AgCl\,(s) + H^+$

$Ba^{2+} + H_2SO_4 \rightarrow BaSO_4\,(s) + 2\,H^+$

$Pb^{2+} + 2\,KI \rightarrow PbI_2\,(s) + 2\,K^+$

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 Pb^{2+} 10 mg/l?

$PbI_2\,(s) \leftrightarrow Pb^{2+} + 2\,I^-$

$K_S \doteq [Pb^{2+}].[I^-]^2$ vliv iontové síly zanedbáme

$$[Pb^{2+}] = \frac{1.10^{-2} g.l^{-1}}{207{,}2\ g.mol^{-1}} . \frac{1\ kapka}{2\ kapky} = 2{,}4.10^{-5}\ mol.l^{-1}$$

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

$K_S = 8{,}7.10^{-9}$ (z tabulek)

$8{,}7.10^{-9} \neq 2{,}4.10^{-5} . (0{,}5)^2$

$8{,}7.10^{-9} < 6{,}0.10^{-6}$ **sraženina vznikne**

Srážecí titrace

Argentometrie

- metoda odměrné analýzy, která používá odměrný roztok $AgNO_3$
- analyty: Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, SCN^-, Ag^+ (zpětná titrace)
- primární standardy: NaCl vyžíhaný při 600 °C, kovové Ag
- indikace konce titrace:
  - srážecí indikátory - K_2CrO_4
  - barevné indikátory – např. $NH_4Fe(SO_4)_2$ → $[Fe(CNS)_6]^{3-}$ (retitrace)
  - adsorpční – např. fluorescein
  - potenciometrie (Ag, ISE), konduktometrie, nefelometrie, turbidimetrie

Merkurimetrie

- používá odměrný roztok $Hg(NO_3)_2$, stejné analyty jako v argentometrii, netvoří se sraženina, ale komplex → patří mezi komplexometrické titrace

Další metody

- lze využít téměř jakoukoliv srážecí reakci, ale problém může být s indikací
- např. stanovení síranů – titrace odměrným roztokem $Pb(NO_3)_2$ nebo $BaCl_2$

Argentometrické stanovení chloridů, indikátor K_2CrO_4

Je Ag_2CrO_4 rozpustnější než AgCl?

$AgCl\ (s) \leftrightarrow Ag^+\ (aq) + Cl^-\ (aq)$ $\quad K_S = 1{,}6 \cdot 10^{-10}$

$Ag_2CrO_4\ (s) \leftrightarrow 2\,Ag^+\ (aq) + CrO_4^{2-}\ (aq)$ $\quad K_S = 4 \cdot 10^{-12}$

AgCl:

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

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

Ag_2CrO_4:

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

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

Argentometrické stanovení chloridů, indikátor K_2CrO_4

Kolik zůstane nevysráženého chloridu ukončíme-li titraci při vzniku Ag_2CrO_4?

10 ml 0,05 M NaCl

+ 15 ml H_2O

+ 3 kapky 5 % K_2CrO_4

+ 10 ml 0,05 M $AgNO_3$