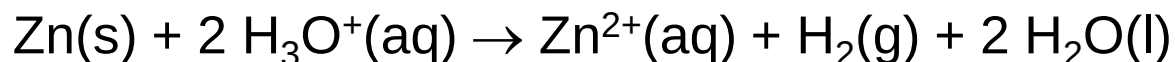


VYLUČOVACIE REAKCIE

V prípade niektorých reakcií je pomenovanie reakcie dané podľa fyzikálnych vlastností reaktantov a produktov. V závislosti od toho, či sú všetky reagujúce látky v jednej fáze alebo vo viacerých fázach, rozoznávame reakcie homogénne alebo heterogénne. Charakteristickým znakom heterogénnych reakcií je, že reaktanty sú v rôznych fázach – porovnávame teda fázy reaktantov.

Charakteristickým znakom **vylučovacích reakcií** je, že aspoň jeden z produktov je v inej fáze ako reaktanty – porovnávame teda fázy reaktantov s fázami produktov.

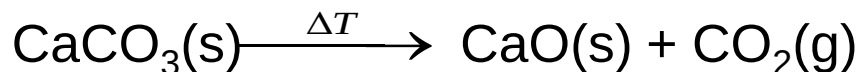
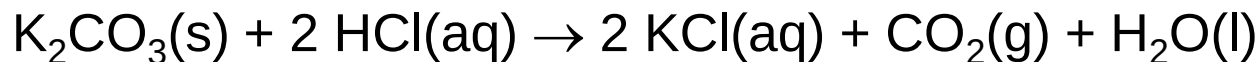
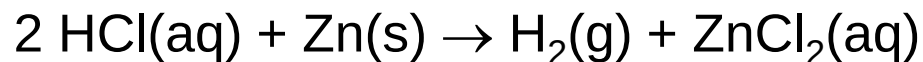
Napr. reakcia Zn s vodným roztokom HCl za vzniku H₂:



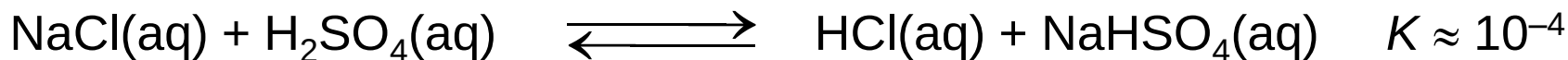
Táto reakcia je vylučovacia, oxidačno-redukčná, heterogénna a exotermická.

Vylučovacie reakcie sú reakcie, v ktorých aspoň jeden z produktov je v inej fáze ako reakčná sústava a tým sa vylučuje zo sústavy.

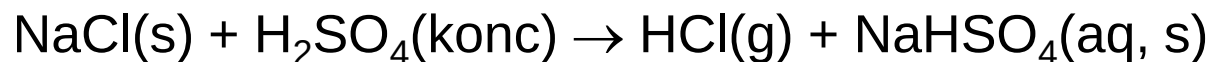
Produkt môže byť plynná látka, ktorá sa uvoľňuje z reakčnej sústavy



Pri týchto reakciách reaktanty takmer úplne zreagujú na produkty nezávisle od toho, akú hodnotu má príslušná rovnovážna konštanta.



Ak sa však na nasýtený roztok, príp. tuhý NaCl pôsobí konc. H_2SO_4 , uniká zo sústavy plynný HCl, a tým sa rovnováha posúva ustavične doprava.



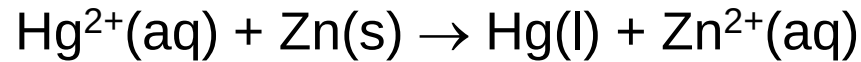
Ďalším príkladom vylučovacej reakcie



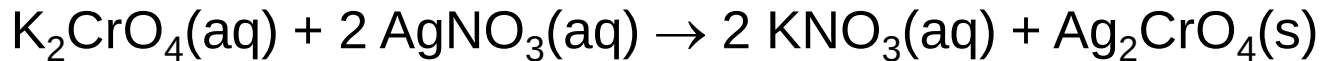
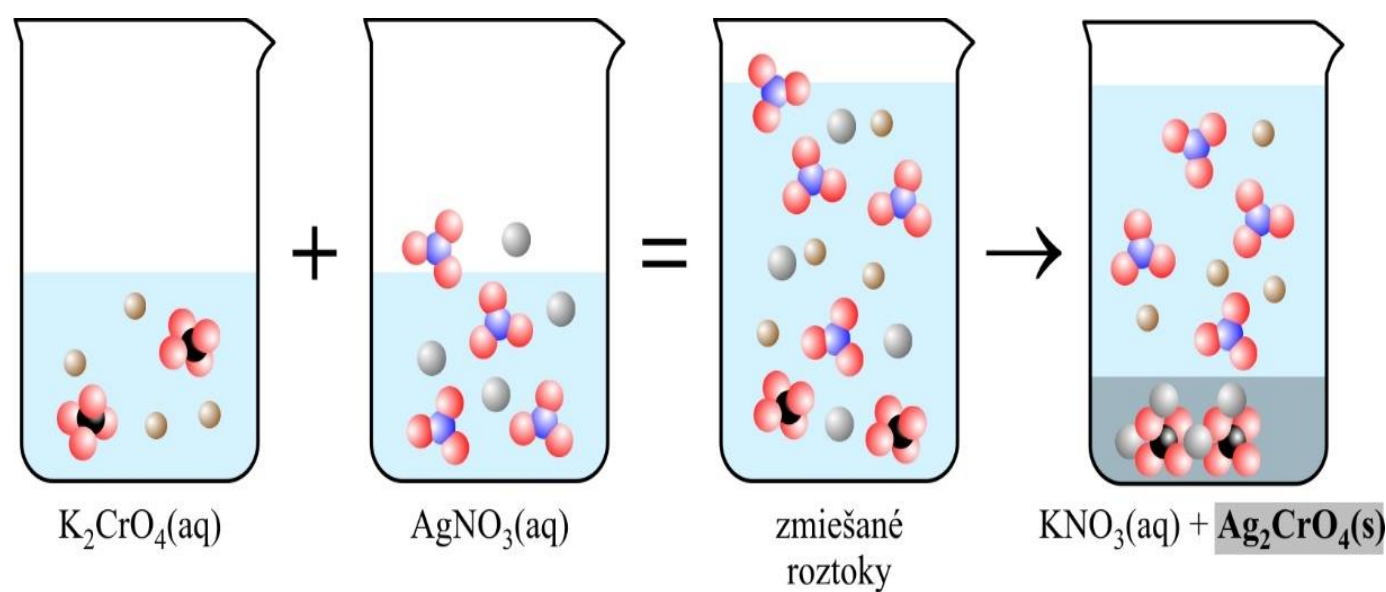
V dôsledku vzniku plynného oxidu uhličitého prebieha táto reakcia prakticky kvantitatívne doprava nielen so silnými kyselinami, ale aj so slabými kyselinami



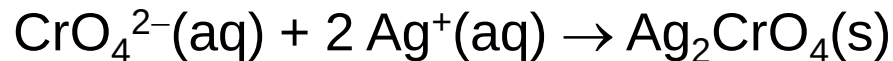
Ak produkt je kvapalná látka, nesmie sa miešať s reakčným prostredím, aby sa pozoroval ako vylučujúca sa látka.



Najrozšírenejšie sú reakcie, pri ktorých produkt je tuhá látka, ktorá môže vzniknúť v kvapalnej sústave.

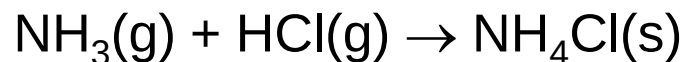


Všetky rozpustné iónové zlúčeniny sú úplne ionizované a uvedenú reakciu môžeme vyjadriť v úplnom časticovom tvare



Tuhá látka vzniknutá v kvap. sústave je **málo rozpustná látka**, označovaná ako **zrazenina**, a preto sa tieto vyluč. reakcie pomenúvajú ako **zrážacie reakcie**.

Tuhá látka môže vznikáť aj v plynnej reakčnej sústave, napr.



Rovnováha vylučovacích reakcií je posunutá v smere vzniku produktov.

Pre posúdenie rozpustnosti solí vo vode platia nasledujúce jednoduché pravidlá:

Rozpustné zlúčeniny:

1. Väčšina dusičnanov, chlorečnanov, chloristanov a octanov je rozpustná.
2. Väčšina rozličných solí obsahujúcich alkalické katióny Na^+ , K^+ a NH_4^+ je rozpustná.
3. Väčšina chloridov, bromidov a jodidov je rozpustná. Výnimkami sú soli obsahujúce katióny Ag^+ , Pb^{2+} a Hg_2^{2+} .
4. Väčšina fluoridov je rozpustná. Výnimkami sú MgF_2 , CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 a PbF_2 .
5. Väčšina síranov je rozpustná. Výnimkami sú Ag_2SO_4 , BaSO_4 , PbSO_4 , Hg_2SO_4 a CaSO_4 .
6. Hydrogenfosforečnany a dihydrogenfosforečnany sú, v porovnaní s príslušnými fosforečnanmi, oveľa rozpustnejšie. Hydrogenuhličitanové analógy málo rozpustných uhličitanov sú lepšie rozpustné než samotné uhličitaný.

Nerozpustné zlúčeniny:

7. Väčšina hydroxidov a oxidov kovov je len málo rozpustná. Dôležitými rozpustnými hydroxidmi sú alkalické hydroxidy, pomerne dobré rozpustné sú aj hydroxidy kovov alkalických zemín $\text{Ba}(\text{OH})_2$ a $\text{Sr}(\text{OH})_2$.

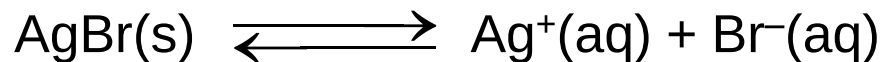
8. Väčšina sulfidov, uhličitanov, chrómanov a fosforečnanov (okrem zlúčenín alkalických kovov a amónnych zlúčenín) je len málo rozpustná.

Ďalej sa budeme zaoberať zrážacími reakciami a to ich rovnováhami vo vodnom prostredí, ktorých ovplyvňovaním môžeme tvorbu zrazeniny podporiť alebo znížiť.

Rovnováhy pri rozpúšťaní málo rozpustných látok

Rozpustnosť je veľmi dôležitá vlastnosť, napr. rozpustnosť NaCl vo vode je dôležitá pri konzumácii potravín. Aj napr. vznik zubného kazu súvisí s rozpustnosťou. Rozklad potravín v medzizubnom priestore spôsobuje vznik slabých kyselín, ktoré rozpúšťajú zubnú sklovinu zloženú najmä z minerálu hydroxyapatitu $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$. Ochranu pred zubným kazom poskytujú anióny F^- nahradzujú anióny OH^- v hydroxyapatite za vzniku fluoroapatitu $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, ktorý je menej rozpustný v kyselinách.

Ak do čistej vody pridáme málo rozpustný AgBr, malé množstvo sa rozpustí v dôsledku heterogénnej rovnováhy



Ak sa rozpustí dostatočné množstvo AgBr, dosiahne sa uvedená rovnováha a vznikne **nasýtený roztok**. Experimenty ukazujú, že relatívne rovnovážne koncentrácie kationov $[\text{Ag}^+]$ a aniónov $[\text{Br}^-]$ v nasýtenom roztoku sú rovnaké a pri 25 °C sú $7,33 \cdot 10^{-7}$.

Rozsah, v akom sa málo rozpustná látka rozpustí vo vode, možno vyjadriť rovnovážnou konštantou K_s (angl. *solubility*, rozpustnosť), ktorá sa nazýva **konštanta rozpustnosti** látky alebo **súčin rozpustnosti** látky.

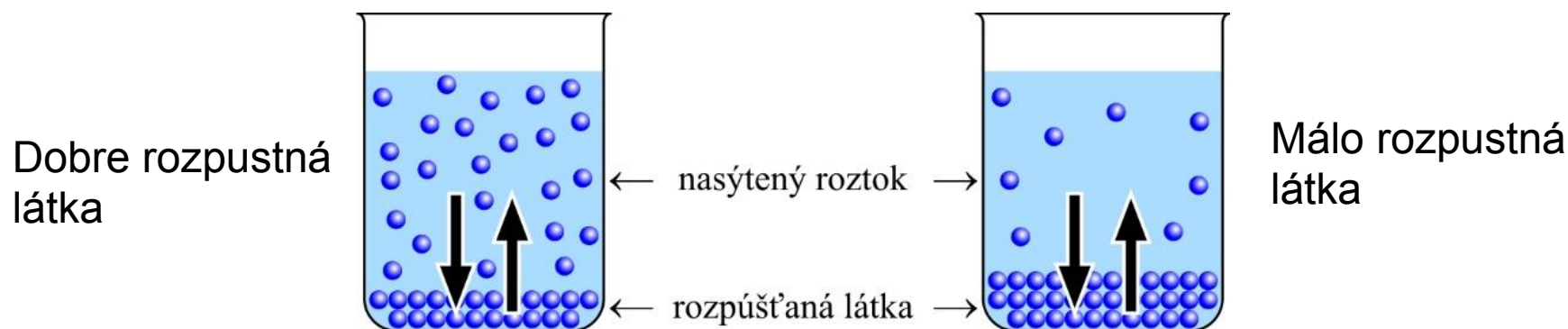
V prípade rozpúšťania AgBr:

$$K_s(\text{AgBr}) = [\text{Ag}^+] [\text{Br}^-]$$

Napr. ak v nasýtenom roztoku AgBr pri 25 °C sú relatívne rovnovážne koncentrácie $[\text{Ag}^+] = [\text{Br}^-] = 7,33 \cdot 10^{-7}$, potom pre $K_s(\text{AgBr})$ platí

$$K_s(\text{AgBr}) = [\text{Ag}^+] [\text{Br}^-] = 7,33 \cdot 10^{-7} \cdot 7,33 \cdot 10^{-7} = 5,37 \cdot 10^{-13}$$

Medzi zrazeninou a jej iónmi v nasýtenom roztoku pri určitej teplote a tlaku sa dosiahne **dynamická rovnováha**, pri ktorej sa množstvo rozp. látky v nasýtenom roztoku pri určitej teplote a tlaku nemení, lebo rýchlosť priamej reakcie (rozpúšťania) a protismernej reakcie (vylučovania – zrážania) je rovnaká.



Obr. 13.3 Dynamická rovnováha vľavo) v roztoku dobre rozpustnej látky L, ktorá je charakterizovaná rozpustnosťou $s(L)$, vpravo) málo rozpustnej látky A_mB_n , ktorá je charakterizovaná konštantou rozpustnosti $K_s(A_mB_n)$.

V prípade dobre rozpustných látok je rozpustnosť látky $s(L)$ charakterizujúca stav dynamickej rovnováhy vyjadrená najčastejšie v gramoch látky L na 100 gramov rozpúšťadla alebo roztoku, ale vyjadruje sa aj ako koncentrácia jej látkového množstva $c(L)$ v nasýtenom roztoku v jednotkách mol dm^{-3} .

Poznámka: Za rozpustnú látku sa orientačne považuje zlúčenina s rozpustnosťou väčšou ako $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$. V prípade látky s mólovou hmotnosťou 100 g mol^{-1} je to rozpustnosť väčšia ako približne 0,1 g látky v 100 g roztoku. Naopak, látky s menšou rozpustnosťou sa považujú za málo rozpustné.

Pre málo rozpustnú látku A_mB_n , ktorá je silný elektrolyt, môžeme stav dynamickej rovnováhy vyjadriť



Dosiahnutú rovnováhu charakterizuje rovnovážna konštanta rozpustnosti

$$K_s(A_mB_n) = [A^{x+}]^m [B^{y-}]^n$$

S reakciami tvorby málo rozpustnej látky A_mB_n (zrážacími reakciami) sú spojené protismerné deje, ktoré súvisia s rozpúšťaním týchto málo rozpustných látok. Tieto dynamické rovnováhy sú charakterizované konštantou rozpustnosti $K_s(A_mB_n)$.

$K_s \ll 1$. Zrážacie reakcie (protismerné reakcie) majú $K \gg 1$ a reaktanty, ak sú v stechiometrických množstvách, tak takmer úplne zreagujú na produkty.

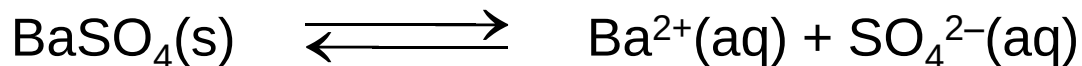
$K_s(A_mB_n)$ je možné využiť na výpočet rozpustnosti A_mB_n .

Tab. 13.1 Konštanty rozpustnosti K_s niektorých málo rozpustných látok pri 25 °C.

Látka	K_s	Látka	K_s	Látka	K_s
Fluoridy		BaSO ₄	$1,08 \cdot 10^{-10}$	Pb(OH) ₂	$1,43 \cdot 10^{-20}$
BaF ₂	$1,84 \cdot 10^{-7}$	Chrómany		Fe(OH) ₂	$4,87 \cdot 10^{-17}$
PbF ₂	$3,3 \cdot 10^{-8}$	BaCrO ₄	$1,17 \cdot 10^{-10}$	Co(OH) ₂	$5,92 \cdot 10^{-15}$
SrF ₂	$4,33 \cdot 10^{-9}$	Ag ₂ CrO ₄	$1,12 \cdot 10^{-12}$	Ni(OH) ₂	$5,48 \cdot 10^{-16}$
MgF ₂	$5,16 \cdot 10^{-11}$	PbCrO ₄	$2,8 \cdot 10^{-13}$	Zn(OH) ₂	$3 \cdot 10^{-17}$
CaF ₂	$3,45 \cdot 10^{-11}$	Uhličitany		Cu(OH) ₂	$1,6 \cdot 10^{-19}$
Chloridy		MgCO ₃	$6,82 \cdot 10^{-6}$	Fe(OH) ₃	$2,79 \cdot 10^{-39}$
PbCl ₂	$1,70 \cdot 10^{-5}$	NiCO ₃	$1,42 \cdot 10^{-7}$	Sulfidy	
CuCl	$1,72 \cdot 10^{-7}$	CaCO ₃	$3,36 \cdot 10^{-9}$	MnS(ružový)	$3,2 \cdot 10^{-11}$
AgCl	$1,77 \cdot 10^{-10}$	BaCO ₃	$2,58 \cdot 10^{-9}$	FeS	$1,6 \cdot 10^{-19}$
Hg ₂ Cl ₂	$1,43 \cdot 10^{-18}$	SrCO ₃	$5,60 \cdot 10^{-10}$	α -CoS	$3,7 \cdot 10^{-21}$
Bromidy		CuCO ₃	$2,3 \cdot 10^{-10}$	α -NiS	$1,1 \cdot 10^{-21}$
PbBr ₂	$6,6 \cdot 10^{-6}$	ZnCO ₃	$1,46 \cdot 10^{-10}$	α -ZnS	$1,6 \cdot 10^{-24}$
AgBr	$5,35 \cdot 10^{-13}$	FeCO ₃	$3,13 \cdot 10^{-11}$	SnS	$3,2 \cdot 10^{-28}$
Hg ₂ Br ₂	$6,40 \cdot 10^{-23}$	MnCO ₃	$2,24 \cdot 10^{-11}$	PbS	$1,0 \cdot 10^{-28}$
Jodidy		Ag ₂ CO ₃	$8,46 \cdot 10^{-12}$	CdS	$1,4 \cdot 10^{-29}$
PbI ₂	$9,8 \cdot 10^{-9}$	CdCO ₃	$1,0 \cdot 10^{-12}$	CuS	$1,3 \cdot 10^{-36}$
AgI	$8,52 \cdot 10^{-17}$	PbCO ₃	$7,40 \cdot 10^{-15}$	Cu ₂ S	$2,2 \cdot 10^{-49}$
Hg ₂ I ₂	$5,2 \cdot 10^{-29}$	Hydroxidy		Ag ₂ S	$6,8 \cdot 10^{-50}$
Sírany		Ba(OH) ₂	$2,55 \cdot 10^{-4}$	HgS(čierny)	$6,5 \cdot 10^{-53}$
CaSO ₄	$4,93 \cdot 10^{-5}$	Ca(OH) ₂	$5,02 \cdot 10^{-6}$	Bi ₂ S ₃	$1,8 \cdot 10^{-99}$
Ag ₂ SO ₄	$1,20 \cdot 10^{-5}$	Mg(OH) ₂	$5,61 \cdot 10^{-12}$	Fosforečnany	
SrSO ₄	$3,44 \cdot 10^{-7}$	Mn(OH) ₂	$2,0 \cdot 10^{-13}$	Ag ₃ PO ₄	$8,9 \cdot 10^{-17}$
PbSO ₄	$2,53 \cdot 10^{-8}$	Cd(OH) ₂	$7,2 \cdot 10^{-15}$	Ba ₃ (PO ₄) ₂	$3,4 \cdot 10^{-23}$

Podmienky tvorby alebo rozpúšťania zrazeniny

Síran bárnatý je málo rozpustná látka, ktorá sa rozpúšťa dovedy, pokiaľ sa nedosiahne rovnováha a nevznikne nasýtený roztok



Pre takýto roztok je súčin $c_r(\text{Ba}^{2+})$ a $c_r(\text{SO}_4^{2-})$, tj. reakčný kvocient Q_c , rovný súčinu $[\text{Ba}^{2+}]$ a $[\text{SO}_4^{2-}]$, tj. $K_s(\text{BaSO}_4)$. V rovnováhe sa v nasýtenom roztoku **nepozoruje ani rozpúšťanie zrazeniny, ani jej tvorba.**

$$c_r(\text{Ba}^{2+}) c_r(\text{SO}_4^{2-}) = [\text{Ba}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] \quad \text{a} \quad Q_c(\text{BaSO}_4) = K_s(\text{BaSO}_4)$$

Pri narušení rovnováhy zväčšením koncentrácie Ba^{2+} alebo SO_4^{2-} v presýtenom roztoku platí, že $c_r(\text{Ba}^{2+}) c_r(\text{SO}_4^{2-}) > [\text{Ba}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}]$ (alebo $Q_c(\text{BaSO}_4) > K_s(\text{BaSO}_4)$). Nový rovnovážny stav sa dosiahne tak, že sa koncentrácie Ba^{2+} a SO_4^{2-} zmenšia. Koncentrácie iónov sa musia zmenšiť na takú hodnotu, aby sa ich súčin znovu rovnal konštante rozpustnosti K_s síranu bárnateho. To sa dosiahne vtedy, keď sa ióny Ba^{2+} a SO_4^{2-} vylúčia z presýteného roztoku vo forme zrazeniny BaSO_4 . **Zrazenina BaSO_4 sa bude tvoriť** vždy, ak bude platiť:

$$c_r(\text{Ba}^{2+}) c_r(\text{SO}_4^{2-}) > [\text{Ba}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] \quad \text{a} \quad Q_c(\text{BaSO}_4) > K_s(\text{BaSO}_4)$$

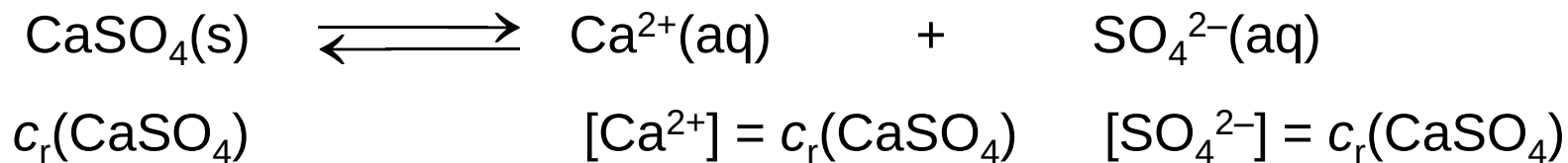
V opačnom prípade, keď v nenasýtenom roztoku budú $c_r(\text{Ba}^{2+}) c_r(\text{SO}_4^{2-}) < [\text{Ba}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}]$ (alebo $Q_c(\text{BaSO}_4) < K_s(\text{BaSO}_4)$) sa nový rovnovážny stav dosiahne tak, že **zrazenina BaSO_4 sa bude rozpúšťať**:

$$c_r(\text{Ba}^{2+}) c_r(\text{SO}_4^{2-}) < [\text{Ba}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] \quad \text{a} \quad Q_c(\text{BaSO}_4) < K_s(\text{BaSO}_4)$$

Rozpustnosť a konštanta rozpustnosti

Konštanta rozpustnosti K_s nevyjadruje skutočnú rozpustnosť s málo rozpustného silného elektrolytu, ale s jeho rozpustnosťou súvisí:

Napr. CaSO_4 je málo rozpustná látka a silný elektrolyt typu 1 : 1, ktorého konštanta rozpustnosti $K_s(\text{CaSO}_4) = 4,93 \cdot 10^{-5}$.



Rozpustený síran vápenatý s $c_r(\text{CaSO}_4)$ okamžite ionizuje a v nasýtenom roztoku sú prítomné Ca^{2+} a SO_4^{2-} ióny, ktorých rovnovážne koncentrácie sa rovnajú koncentrácii rozpusteného CaSO_4 . Zapísaním $K_s(\text{CaSO}_4)$ a vyjadrením rovnovážnych konc. jednotlivých iónov pomocou relatívnej koncentrácie rozpusteného síranu vápenatého $c_r(\text{CaSO}_4)$ získame:

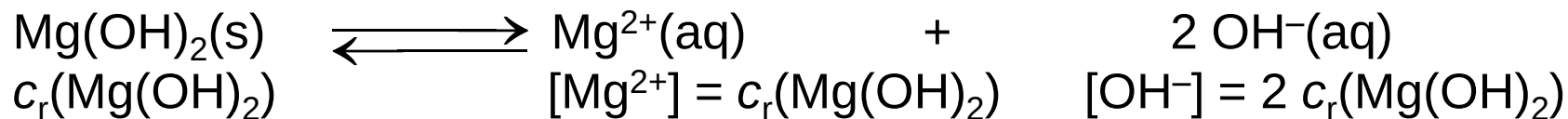
$$K_s(\text{CaSO}_4) = [\text{Ca}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] = c_r(\text{CaSO}_4) c_r(\text{CaSO}_4) = c_r^2(\text{CaSO}_4)$$

z ktorého po úprave získame vzťah medzi $c_r(\text{CaSO}_4)$ a $K_s(\text{CaSO}_4)$

$$c_r(\text{CaSO}_4) = \sqrt{K_s(\text{CaSO}_4)} = \sqrt{4,93 \cdot 10^{-5}} = 7,02 \cdot 10^{-3}$$

Po dosadení príslušnej $K_s(\text{AB})$ platí uvedený vzťah pre všetky málo rozpustné látky AB, ktoré sú vo vodnom roztoku silným elektrolytom typu 1 : 1, čo znamená, že počet katiónov a aniónov v roztoku je rovnaký.

Podobne možno postupovať aj v prípade $\text{Mg}(\text{OH})_2$, ktorý vo vodnom roztoku je silným elektrolytom typu 1 : 2, ktorého konštanta rozpustnosti $K_s(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 5,61 \cdot 10^{-12}$. Jeho rozpúšťanie a rovnovážny stav možno zapísať



Zapísaním $K_s(\text{Mg}(\text{OH})_2)$ a vyjadrením rovnovážnych koncentrácií jednotlivých iónov pomocou rozpustnosti $c_r(\text{Mg}(\text{OH})_2)$ získame

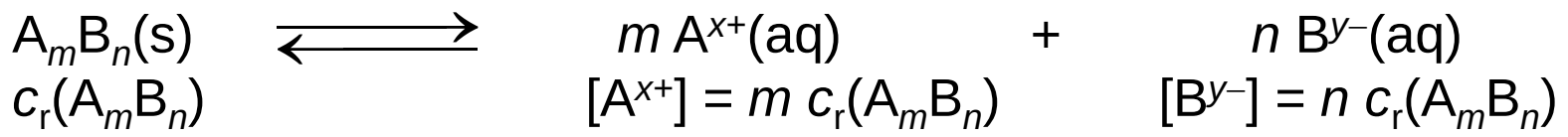
$$K_s(\text{Mg}(\text{OH})_2) = [\text{Mg}^{2+}] [\text{OH}^{-}]^2 = c_r(\text{Mg}(\text{OH})_2) (2 c_r(\text{Mg}(\text{OH})_2))^2 = 4 c_r^3(\text{Mg}(\text{OH})_2)$$

Koncentrácia Mg^{2+} v nasýtenom roztoku je rovnaká ako koncentrácia rozpusteného $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Koncentrácia OH^{-} je dvakrát väčšia ako koncentrácia rozpusteného $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Po úprave získame vzťah medzi rozpustnosťou $c_r(\text{Mg}(\text{OH})_2)$ a konštantou rozpustnosti $K_s(\text{Mg}(\text{OH})_2)$ hydroxidu horečnatého

$$c_r(\text{Mg}(\text{OH})_2) = \sqrt[3]{\frac{K_s(\text{Mg}(\text{OH})_2)}{4}} = \sqrt[3]{\frac{5,6 \cdot 10^{-12}}{4}} = 1,12 \cdot 10^{-4}$$

Po dosadení príslušnej konštanty rozpustnosti $K_s(\text{AB}_2)$, resp. $K_s(\text{A}_2\text{B})$ platí uvedený vzťah pre všetky málo rozpustné látky AB_2 , resp. A_2B , ktoré sú vo vodnom roztoku silným elektrolytom typu 1 : 2, resp. 2 : 1.

Pre rovnováhu rozpúšťania málo rozpustného silného elektrolytu A_mB_n platí



Zapísaním $K_s(A_mB_n)$ a vyjadrením rovnovážnych koncentrácií jednotlivých iónov pomocou rozpustnosti $c_r(A_mB_n)$ získame

$$K_s(A_mB_n) = [A^{x+}]^m [B^{y-}]^n = [m c_r(A_mB_n)]^m [n c_r(A_mB_n)]^n = m^m n^n [c_r(A_mB_n)]^{m+n}$$

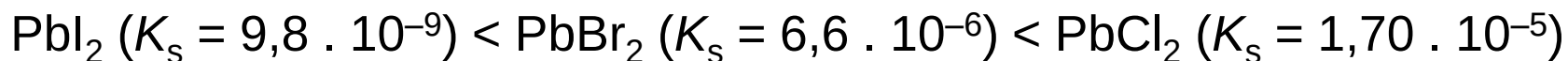
Po úprave získame všeobecný vzťah medzi rozpustnosťou $c_r(A_mB_n)$ a $K_s(A_mB_n)$ platný vo vodnom roztoku pre rôzne typy silných elektrolytov:

$$c_r(A_mB_n) = \sqrt[m+n]{\frac{K_s(A_mB_n)}{m^m n^n}}$$

Na rozpustnosť málo rozpustných solí (elektrolytov rovnakého typu) môžeme usudzovať na základe hodnôt K_s . To znamená, že napr. v prípade AgX (silné elektrolyty typu 1 : 1) sa rozpustnosť AgX zväčšuje s rastom hodnoty $K_s(\text{AgX})$.



Podobne rastie aj rozpustnosť halogenidov PbX_2 (silné elektrolyty typu 1 : 2)



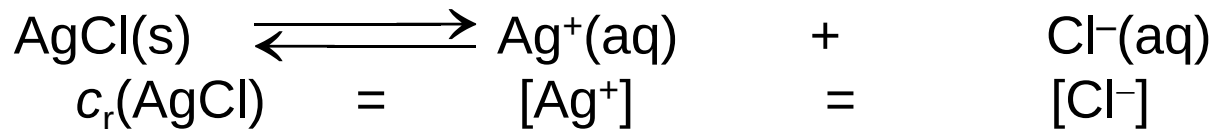
Porovnávať rozpustnosti málo rozpustných látok na základe hodnôt konštant rozpustnosti K_s možno iba pre rovnaké typy elektrolytov.

Rozpustnosť takýchto látok sa zväčšuje s rastom K_s .

Vplyv spoločného iónu na rozpustnosť

Rovnováha po rozpustení málo rozpustnej látky je charakterizovaná konštantou K_s , ktorej hodnota za určitých podmienok (T, p) zostáva nemenná, zatiaľ čo koncentrácie jednotlivých iónov sa môžu meniť. Uvedené sa využíva na zmenšenie rozpustnosti málo rozpustnej látky.

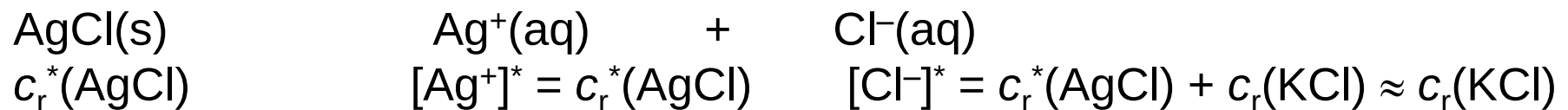
Ak sa pri rozpúšťaní chloridu strieborného dosiahne rovnováha



rozpustnosť chloridu strieborného $c_r(\text{AgCl})$ je

$$c_r(\text{AgCl}) = \sqrt{K_s(\text{AgCl})} = \sqrt{1,77 \cdot 10^{-10}} = 1,33 \cdot 10^{-5}$$

Ak sa do tohto nasýteného roztoku v rovnováhe pridá také množstvo KCl, že jeho koncentrácia bude napr. $c_r(\text{KCl}) = 0,100$, naruší sa rovnováha. Novovytvorená rovnováha (koncentrácie označené *) je charakterizovaná tou istou rovnovážnou konštantou, iba koncentrácie jednotlivých iónov sa zmenia



Dosadením potrebných veličín pre novú rovnováhu do konštanty rozpustnosti

$$K_s(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+]^* [\text{Cl}^-]^* = c_r^*(\text{AgCl}) c_r(\text{KCl})$$

$$c_r^*(\text{AgCl}) \approx \frac{K_s(\text{AgCl})}{c_r(\text{KCl})} = \frac{1,77 \cdot 10^{-10}}{0,100} = 1,77 \cdot 10^{-9}$$

Uvedeným prídavkom KCl, ktorý má s málo rozpustným AgCl spoločný anión Cl^- , sa rozpustnosť AgCl takmer 10^4 -krát zmenšila.

Vplyv spoločného iónu na zmenu rozpustnosti spočíva v ovplyvňovaní rovnovážneho zloženia. Zväčšenie koncentrácie jedného z iónov musí spôsobiť zmenšenie koncentrácie druhého iónu, lebo hodnota rovnovážnej konštanty sa nemení. Zmenšenie koncentrácie druhého iónu nastane iba vtedy, ak sa rozpustnosť látky zmenší – pozoruje sa jej zrážanie.

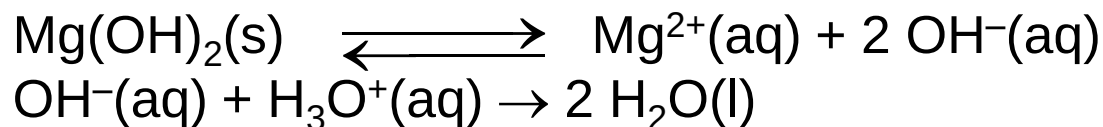
V prípade rozpustnosti AgCl prídavok KCl do nasýteného roztoku AgCl spôsobil zväčšenie koncentrácie aniónov Cl^- a narušenie rovnováhy. V novej rovnováhe je tým zmenšená koncentrácia kationov Ag^+ , lebo súčin koncentrácií uvedených iónov sa musí rovnať konštante rozpustnosti. Časť prebytočných kationov Ag^+ sa z nasýteného roztoku vylúči vo forme zrazeniny AgCl, čo sa prejaví ako zmenšenie jeho rozpustnosti.

Vplyv pH na rozpustnosť

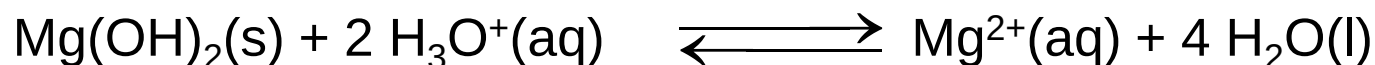
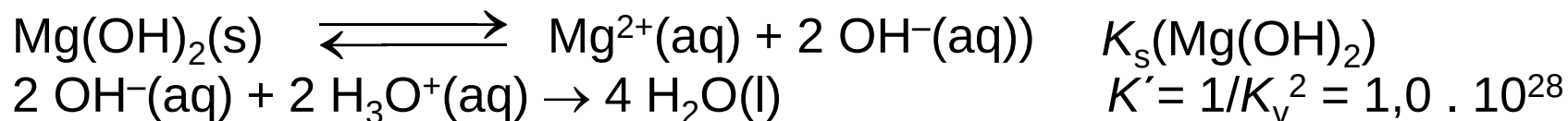
Doteraz sme neuvažovali d'alsie možné reakcie iónov málo rozpustného silného elektrolytu. Niekedy na rozpustnosť málo rozpustných látok majú vplyv aj ióny, ktoré nie sú súčasťou zrazeniny, ale sú v rovnováhe s jedným z iónov zrazeniny.

Do značnej miery ovplyvňuje rozpustnosť soli pH roztoku v dôsledku priebehu acidobázických reakcií. To platí najmä v prípade, ak anión soli je konjugovanou zásadou slabej kyseliny alebo sa jedná o silne zásaditý hydroxidový anión.

Zaujímavým príkladom je málo rozpustný hydroxid horečnatý, ktorý sa používa ako antacid – liek proti prekysleniu žalúdka. Hydroxidové anióny pochádzajúce z rozpusteného $\text{Mg}(\text{OH})_2$ reagujú s oxóniovými kationmi nachádzajúcimi sa v žalúdočnej kyseline za vzniku vody.



Odčerpávanie aniónov OH^{-} z reakčnej sústavy spôsobuje, že rovnováha prvej reakcie je posunutá doprava. Celkovú reakciu získame, ak druhú reakciu vynásobíme dvomi a spočítame s prvou reakciou.

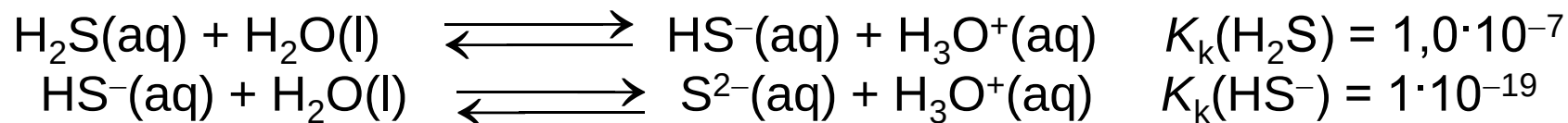


$$K = \frac{K_s(\text{Mg}(\text{OH})_2)}{K_v^2} = \frac{5,61 \cdot 10^{-12}}{1 \cdot 10^{-28}} = 5,61 \cdot 10^{16}$$

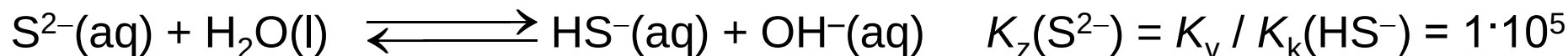
Veľká hodnota K ($5,61 \cdot 10^{16}$) pre celkovú reakciu nám dokazuje, že väčšie množstvo $\text{Mg}(\text{OH})_2$ sa rozpustí (reaguje) v kyslom roztoku než v čistej vode. Naopak, zväčšenie koncentrácie hydroxidových aniónov v zásaditom roztoku vedie podľa princípu pohyblivej rovnováhy k zníženiu rozpustnosti $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Málo rozpustné hydroxidy sa budú rozpúšťať (reagovať) v roztokoch silných kyselín.

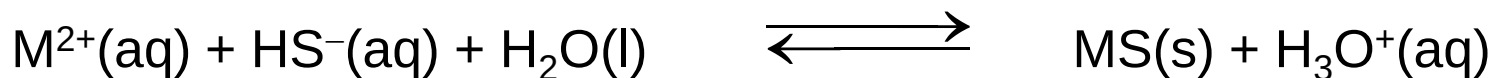
Na zrážanie málo rozpustných sulfidov sa najčastejšie používa vodný roztok sulfánu (kyseliny sulfánovej). Sulfán sa vo vodnom roztoku správa ako slabá dvojsýtna Brønstedova kyselina



Veľmi malá hodnota $K_k(\text{HS}^-)$ poukazuje na to, že sulfidový anión je silná zásada, ako to vyplýva aj z reakcie hydrolyzy a zodp. hodnoty $K_z(\text{S}^{2-})$.

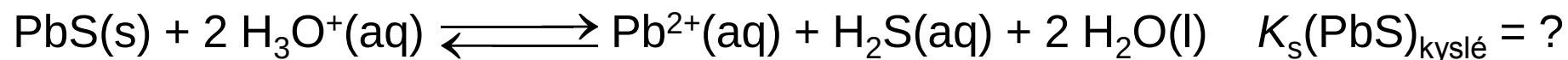
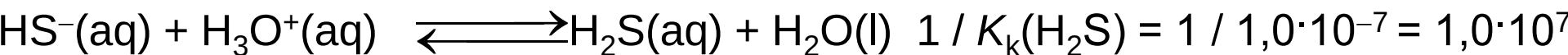


Hydrolyza S^{2-} prebieha teda takmer kompletne a vo vodnom roztoku sa vyskytuje len veľmi malé množstvo sulfidových aniónov. Je teda nepravdepodobné, že zrážanie sulfidov je spôsobené aniónmi S^{2-} , ale skôr aniónmi HS^- , napr.



Jedným zo spôsobov, ako vysvetliť zrážanie a rozpúšťanie málo rozpustných sulfidov, je obmedziť sa na kyslé roztoky. Potom môžeme vo výraze pre rovnovážnu konštantu eliminovať výrazy pre rovnovážne koncentrácie HS^- a S^{2-} . Tento prístup zodpovedá aj skutočnosti, že väčšina zrážacích reakcií málo rozpustných sulfidov sa uskutočňuje v kyslom roztoku.

Uvažujme nasledujúce rovnováhy, ktoré vyjadrujú reakciu rozpúšťania PbS v kyslom roztoku.

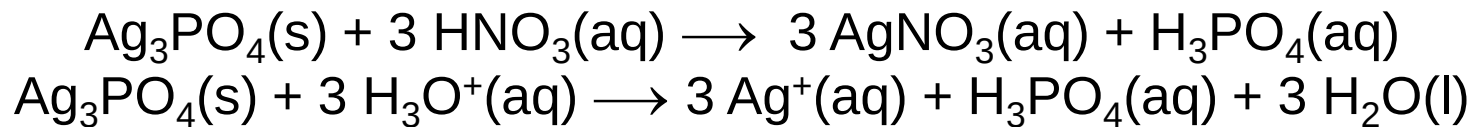


Pre konštantu rozpustnosti PbS v kyslom prostredí ($K_s(\text{PbS})_{\text{kyslé}}$) teda platí

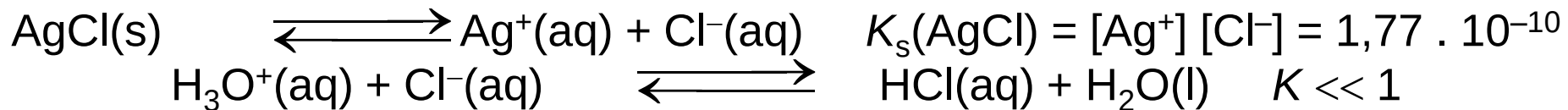
$$K_s(\text{PbS})_{\text{kyslé}} = \frac{K_s(\text{PbS})}{K_k(\text{H}_2\text{S}) K_v} = \frac{1,0 \cdot 10^{-28}}{(1,0 \cdot 10^{-7}) \cdot (1 \cdot 10^{-14})} = 1,0 \cdot 10^{-7}$$

Podobne ako v prípade Mg(OH)_2 aj v prípade PbS platí, že v kyslom prostredí sa rozpustí (zreaguje) väčšie množstvo PbS ako vo vode.

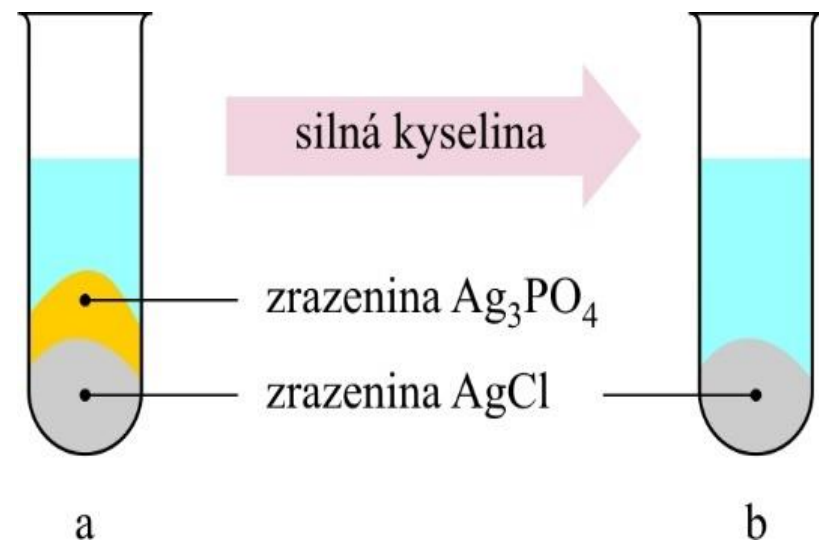
Na základe rozpustnosti PbS v silnej kyseline môžeme konštatovať, že rozp. soli obsahujúcich anión slabej kyseliny (napr. fluoridy, kyanidy, octany sulfidy a fosforečnany) vzrastie po pridaní silnej kyseliny. Naproti tomu, ak soli obsahujú anión silnej kyseliny, nie sú rozpustné v roztokoch silných kyselín. Napr. pridanie silnej kyseliny dusičnej k zmesi málo rozpustných látok Ag_3PO_4 a AgCl spôsobí len rozpustenie fosforečnanu trisťrieborného.



Málo rozpustný AgCl , ktorý je soľou silnej kyseliny chlorovodíkovej, nie je rozpustný (nereaguje) v roztoku silnej kyseliny.



Pretože anión Cl^- je veľmi slabá zásada, jeho koncentrácia nie je zmenšená reakciou so silnou kyselinou. K rovnakému záveru prideme aj v prípade málo rozpustných solí, ako sú AgBr a AgI .



Uvedené príklady môžeme zovšeobecniť nasledovne:

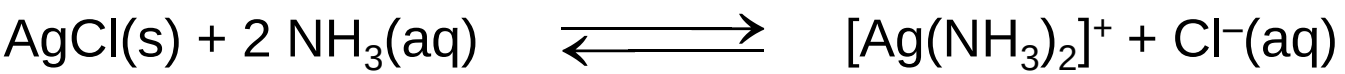
Málo rozpustné soli slabých kyselín sa budú rozpúšťať (reagovať) v roztokoch silných kyselín.

Naopak, málo rozpustné soli silných kyselín sa nebudú rozpúšťať (reagovať) v roztokoch silných kyselín.

Tento typ reakcií sme používali na vytláčanie slabých kyselín z ich solí reakciami so silnými kyselinami.

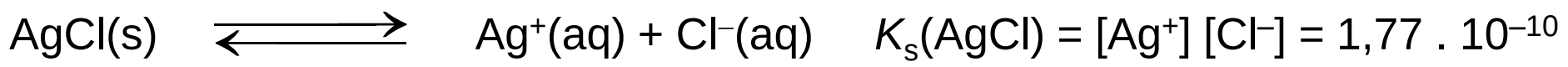
Komplexné častice a rozpustnosť

AgCl je málo rozpustný vo vode, resp. v roztoku silnej kyseliny. AgCl sa však dobre rozpúšťa vo vodnom roztoku NH₃, pretože sa tvorí rozpustný [Ag(NH₃)₂]⁺.

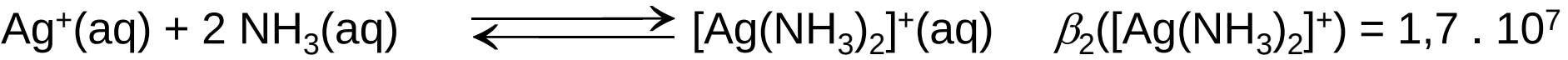


Tvorba kompl. častíc je dôležitá aj z pohľadu rozpust. málo rozpustných látok.

Rozpúšťanie AgCl prebieha v 2 stupňoch. V 1. kroku nastáva rozpúšťanie malého množstva AgCl za vzniku nasýteného roztoku.

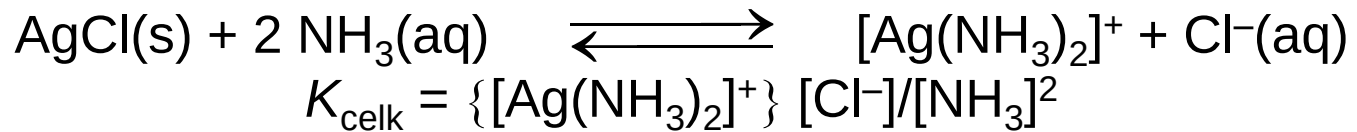


V 2. stupni kationy Ag⁺(aq) reagujú s amoniakom za tvorby [Ag(NH₃)₂]⁺.



Rozpúšťanie AgCl v roztoku amoniaku predstavuje teda kombináciu dvoch (alebo viacerých) rovnováh, pričom v prvej rovnováhe rozpúšťania AgCl vo vode je uprednostňovaná tvorba reaktantu – AgCl a v druhej rovnováhe je preferovaná tvorba produktu – diamminstrieborného komplexného kationu.

Veľká hodnota konštanty stability $\beta_2([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+)$ $1,7 \cdot 10^7$ spôsobuje, že rovnováha 2. stupňa je posunutá doprava. Odčerpávanie Ag^+ v tomto stupni spôsobuje, že AgCl sa rozpúšťa vo vodnom roztoku amoniaku.

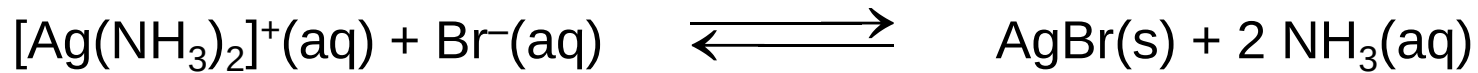


Pre K_{celk} reakcie rozpúšťania AgCl v roztoku amoniaku platí:

$$K_{\text{celk}} = K_s(\text{AgCl}) \beta_2([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) = 1,77 \cdot 10^{-10} \cdot 1,7 \cdot 10^7 = 3,01 \cdot 10^{-3}$$

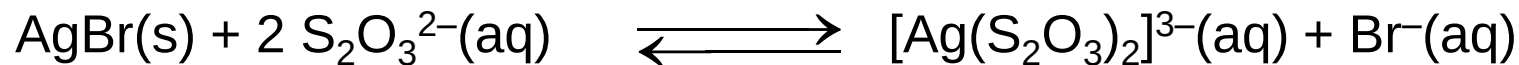
Aj keď je hodnota $K_{\text{celk}} < 1$, v prípade ak použijeme dostatočne veľkú konc. NH_3 (je veľmi dobre rozpustný vo vode), je aj koncentrácia vznikajúceho diamminstrieborného komplexného kationu značná. AgCl je teda oveľa viac rozpustnejší vo vodnom roztoku NH_3 ako v čistej vode.

Rozpustnosť AgX sa znižuje s poklesom hodnoty $K_s(\text{AgX})$ v poradí AgCl ($K_s = 1,77 \cdot 10^{-10}$) > AgBr ($K_s = 5,35 \cdot 10^{-13}$) > AgI ($8,52 \cdot 10^{-17}$). Na rozdielnú rozpustnosť AgX poukazuje reakcia roztoku komplexnej zlúčeniny $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ s vodným roztokom NaBr, ktorá vedie k vzniku zrazeniny AgBr.

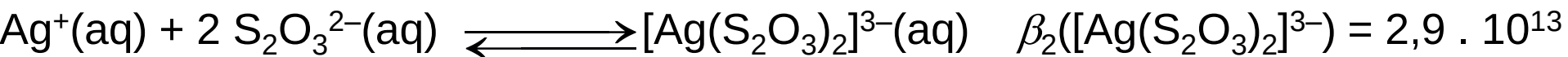


Poznámka: V porovnaní s dobrou rozpustnosťou AgCl je AgBr len málo rozpustný vo vodnom roztoku NH_3 . Avšak AgBr je dobre rozpustný v $\text{NH}_3(\text{l})$ za vzniku zodpovedajúcich amminokomplexov.

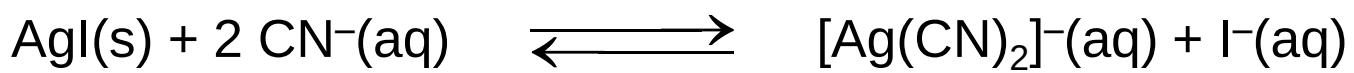
AgBr sa dobre rozpúšťa vo vodnom roztoku $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, pretože sa tvorí rozpustný komplexný anión $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$.



Anión $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ je ešte stabilnejší ako kation $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ($\beta_2 = 1,7 \cdot 10^7$).



Podobným spôsobom ako pre AgCl a AgBr môžeme predpokladať aj rozpúšťanie málo rozpustného AgI vo vodnom roztoku NaCN.



Všeobecne:

Rozpúšťanie málo rozpustnej látky v roztoku vhodného ligandu predstavuje kombináciu dvoch (alebo viacerých) rovnováh, pričom v prvej rovnováhe rozpúšťania látky vo vode je uprednostňovaná tvorba málo rozpustnej látky a v druhej rovnováhe je preferovaná tvorba produktu – komplexnej častice. Veľká hodnota konštanty stability tejto častice spôsobuje, že rovnováha reakcie je posunutá doprava a málo rozpustná látka sa rozpúšťa v roztoku ligandu.