9. ROZPUSTNOST MÁLO ROZPUSTNÝCH SOLÍ

01 Výpočet rozpustnosti málo rozpustných solí za součinu rozpustnosti.....1
02 Rozpustnost, střední aktivitní koeficient.....1
03 Rozpustnost málo rozpustných elektrolytů.....1
04 Součin rozpustnosti, střední aktivitní koeficient.....2
05 Vylučování málo rozpustných solí z roztoku.....2
06 Výpočet rozpustnosti za přítomnosti cizích iontů.....2
07 Výpočet rozpustnosti za přítomnosti cizích iontů.....2
Ilustrační příklad: Výpočet rozpustnosti, střední aktivitní koeficient, Debyeův-Hückelův vztah....2

$$\mathrm{K}_{\nu_\mathrm{K}}\mathrm{A}_{\nu_\mathrm{A}} = \nu_\mathrm{K}\mathrm{K}^{z_\mathrm{K}} + \nu_\mathrm{A}\mathrm{A}^{z_\mathrm{A}}$$

$$a_\pm = (a_\mathrm{K}^{\nu_\mathrm{K}} \cdot a_\mathrm{A}^{\nu_\mathrm{A}})^{1/(\nu_\mathrm{K}+\nu_\mathrm{A})}$$

$$\gamma_\pm = (\gamma_\mathrm{K}^{\nu_\mathrm{K}} \cdot \gamma_\mathrm{A}^{\nu_\mathrm{A}})^{1/(\nu_\mathrm{K}+\nu_\mathrm{A})}$$

$$K_\mathrm{S} = \gamma_\pm^{(\nu_\mathrm{K}+\nu_\mathrm{A})} \cdot (\nu_\mathrm{K}^{\nu_\mathrm{K}} \cdot \nu_\mathrm{A}^{\nu_\mathrm{A}}) \cdot \left(\frac{c}{c^\mathrm{st}}\right)^{(\nu_\mathrm{K}+\nu_\mathrm{A})}$$

$I < 0{,}001$ mol dm^{-3}: $\quad \ln\gamma_\pm = -z_\mathrm{K} \cdot z_\mathrm{A} \cdot A \cdot \sqrt{I}$, $\quad I = \frac{1}{2}\sum_i (c_i \cdot z_i^2)$

$I < 0{,}1$ mol mol^{-3} $\quad \ln\gamma_\pm = -\dfrac{z_\mathrm{K} \cdot z_\mathrm{A} \cdot A \cdot \sqrt{I}}{1 + a \cdot \sqrt{I}}$, $\quad a \approx 1$ mol$^{-1/2}$ dm$^{3/2}$

01 Výpočet rozpustnosti málo rozpustných solí ze součinu rozpustnosti

Součin rozpustnosti chloridu stříbrného má při teplotě 20°C hodnotu $1{,}26\cdot10^{-10}$ a součin rozpustnosti fluoridu vápenatého při stejné teplotě je $3{,}4\cdot10^{-11}$ (obojí pro standardní stav nekonečné zředění, $c^\mathrm{st} = 1$ mol dm^{-3}). Která z uvedených látek má vyšší rozpustnost ve vodě? Předpokládejte, že aktivity je možno položit rovny koncentracím.

[$c_{\mathrm{AgCl}} = 1{,}122\cdot10^{-5}$ mol dm^{-3}, $c_{\mathrm{CaF_2}} = 2{,}041\cdot10^{-4}$ mol dm^{-3}]

02 Střední aktivitní koeficient z rozpustnosti

Pro skutečnou koncentraci nasyceného roztoku fluoridu vápenatého byla při teplotě 20°C zjištěna hodnota $2{,}45\cdot10^{-4}$ mol dm^{-3}. Vypočítejte střední aktivitní koeficient CaF_2 v nasyceném roztoku. Je splněn předpoklad, že střední aktivitní koeficient jsou rovny jedné, učiněný v předcházející úloze?

[$\gamma_\pm = 0{,}833 \neq 1$]

03 Rozpustnost málo rozpustných elektrolytů

Součin rozpustnosti šťavelanu lanthanitého (pro standardní stav nekonečné zředění, $c^\mathrm{st} = 1$ mol dm^{-3}) má hodnotu $2\cdot10^{-28}$. Sraženina šťavelanu lanthanitého byla při 25°C čtyřikrát za sebou dekantována, vždy s 50 cm^3 destilované vody (předpokládá se ustavení rovnováhy mezi pevnou fází a roztokem). Vypočítejte celkový úbytek hmotnosti sraženiny. Předpokládejte, že střední aktivitní koeficient je možno považovat za jednotkový. $M_{\mathrm{La_2(C_2O_4)_3}} = 541{,}9$ g mol^{-1}.

[$\Delta m = 1{,}226\cdot10^{-4}$ g]

04 Součin rozpustnosti, střední aktivitní koeficient, Debye-Hückelův vztah

V 1300 cm^3 nasyceného roztoku jodidu olovnatého bylo při teplotě 26°C nalezeno 0,905 g PbI_2 (M = 461 g mol^{-1}). Vypočítejte součin rozpustnosti jodidu olovnatého pro standardní stav nekonečné zředění, c^{st} = 1 mol dm^{-3}. Pro výpočet středního aktivitního koeficientu uvažovaného elektrolytu použijte Debyeův-Hückelův vztah (A = 1,175 $dm^{3/2}$ $mol^{-1/2}$).

[$K_S = 8{,}84 \cdot 10^{-9}$]

05 Vylučování málo rozpustných solí z roztoku

Kyselé důlní vody obsahují 0,001 mol Fe^{3+}/dm^3 . Při jakém pH se začne srážet $Fe(OH)_3$? Součin rozpustnosti hydroxidu železitého má při teplotě 18°C hodnotu $3{,}8 \cdot 10^{-38}$, iontový součin vody je $5{,}78 \cdot 10^{-15}$ (obojí pro standardní stav nekonečné zředění, c^{st} = 1 mol dm^{-3}). Předpokládejte, že aktivitní koeficienty jsou jednotkové.

[pH = 2,8]

06 Výpočet rozpustnosti za přítomnosti cizích iontů

Pro součin rozpustnosti chloridu olovnatého při teplotě 25°C najdete v tabulkách hodnotu $2 \cdot 10^{-5}$ (standardní stav nekonečné zředění, c^{st} = 1 mol dm^{-3}). Za předpokladu, že aktivitní koeficienty je možno považovat za rovny jedné, vypočítejte rozpustnost $PbCl_2$ v čisté vodě a porovnejte s jeho rozpustností v roztoku NaCl o koncentraci 0,1 mol dm^{-3}.

[rozpustnost ve vodě 0,017 mol dm^{-3}, rozpustnost za přítomnosti NaCl je o řád nižší, 0,002 mol dm^{-3}]

07 Výpočet rozpustnosti za přítomnosti cizích iontů

Při teplotě 18°C bylo smícháno 5 g molybdenanu stříbrného s 500 cm^3
(a) destilované vody
(b) roztoku dusičnanu stříbrného o koncentraci 0,02 mol dm^{-3}
(c) roztoku molybdenanu sodného o koncentraci 0,02 mol dm^{-3}
Vypočítejte, kolik procent Ag_2MoO_4 přejde v jednotlivých případech do roztoku. Součin rozpustnosti Ag_2MoO_4 pro standardní stav nekonečné zředění, c^{st} = 1 mol dm^{-3}, má hodnotu $3{,}1 \cdot 10^{-11}$. Předpokládejte, že aktivity je možno nahradit koncentracemi.

[(a) 0,744 % , (b) 0,0029 % , (c) 0,074 %]

Ilustrační příklad: Výpočet rozpustnosti, střední aktivitní koeficient, Debyeův-Hückelův vztah

Součin rozpustnosti jodičnanu kademnatého pro standardní stav nekonečné zředění, c^{st} = 1 mol dm^{-3}, při teplotě 25°C je $K_S = 2{,}3 \cdot 10^{-8}$. Vypočítejte rozpustnost jodičnanu kademnatého v čisté vodě. Pro výpočet středního aktivitního koeficientu použijte Debyeův-Hückelův vztah s konstantou A = 1,172 $dm^{3/2}$ $mol^{-1/2}$.

[$c = 2{,}131 \cdot 10^{-3}$ mol dm^{-3} (řešení postupnými aproximacemi)]

Řešení:

$Cd(IO_3)_2$ (s) = Cd^{2+} + 2 IO_3^-

$c_{Cd^{2+}} = c$, $c_{IO_3^-} = 2\,c$

$$K_S = a_{Cd^{2+}} \cdot a_{IO_3^-} = \gamma_+ \cdot \frac{c_{Cd^{2+}}}{c^{st}} \cdot \left(\gamma_- \cdot \frac{c_{IO_3^-}}{c^{st}} \right)^2 = \gamma_\pm^3 \cdot \frac{c}{c^{st}} \cdot \left(\frac{2\,c}{c^{st}} \right)^2 = \gamma_\pm^3 \cdot 4 \cdot \left(\frac{c}{c^{st}} \right)^3$$

$$c = \frac{1}{\gamma_\pm}\cdot\left(\frac{K_S}{4}\right)^{1/3}$$

$$\ln\gamma_\pm = -\frac{|z_K\cdot z_A|\cdot A\cdot\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}$$

$$I = \tfrac{1}{2}\sum_i(\underline{m}_i\cdot z_i^2)\quad,\quad \underline{m}_i \cong c_i$$

$$I = \tfrac{1}{2}\cdot(c_{Cd^{2+}}\cdot 2^2 + c_{IO_3^-}\cdot 1^2) = \tfrac{1}{2}\cdot(4\,c + 2\,c) = 3\,c$$

máme 2 rovnice o neznámých $\gamma_\pm$ a c (= $c_{Cd(IO_3)_2}$), řešíme aproximacemi

Aproximace:

1. Předpokládáme $\gamma_\pm = 1$ a vypočteme

$$c_1 = \frac{1}{1}\cdot\left(\frac{K_S}{4}\right)^{1/3} = \left(\frac{2{,}3\cdot10^{-8}}{4}\right)^{1/3} = 1{,}7915\cdot10^{-3}\ \text{mol dm}^{-3}$$

$$\ln\gamma_\pm = -\frac{2\cdot1\cdot1{,}172\cdot\sqrt{3\cdot1{,}7915\cdot10^{-3}}}{1+\sqrt{3\cdot1{,}7915\cdot10^{-3}}} = -0{,}16010$$

$$(\gamma_\pm)_1 = 0{,}85206$$

2. $$c_2 = \frac{1}{(\gamma_\pm)_1}\cdot\left(\frac{K_S}{4}\right)^{1/3} = \frac{c_1}{(\gamma_\pm)_1} = \frac{1{,}7915\cdot10^{-3}}{0{,}85206} = 2{,}10256\cdot10^{-3}\ \text{mol dm}^{-3}$$

$$\ln\gamma_\pm = -\frac{2\cdot1\cdot1{,}172\cdot\sqrt{3\cdot2{,}10256\cdot10^{-3}}}{1+\sqrt{3\cdot2{,}10256\cdot10^{-3}}} = -0{,}17246$$

$$(\gamma_\pm)_2 = 0{,}84159$$

3. $$c_3 = \frac{1}{(\gamma_\pm)_2}\cdot\left(\frac{K_S}{4}\right)^{1/3} = \frac{c_1}{(\gamma_\pm)_2} = \frac{1{,}7915\cdot10^{-3}}{0{,}84159} = 2{,}1287\cdot10^{-3}\ \text{mol dm}^{-3}$$

$$\ln\gamma_\pm = -\frac{2\cdot1\cdot1{,}172\cdot\sqrt{3\cdot2{,}1287\cdot10^{-3}}}{1+\sqrt{3\cdot2{,}1287\cdot10^{-3}}} = -0{,}173456$$

$$(\gamma_\pm)_3 = 0{,}840755$$

4. $$c_4 = \frac{1}{(\gamma_\pm)_3}\cdot\left(\frac{K_S}{4}\right)^{1/3} = \frac{c_1}{(\gamma_\pm)_3} = \frac{1{,}7915\cdot10^{-3}}{0{,}840755} = 2{,}1308_{24}\cdot10^{-3}\ \text{mol dm}^{-3}$$

$$\ln\gamma_\pm = -\frac{2\cdot1\cdot1{,}172\cdot\sqrt{3\cdot2{,}130824\cdot10^{-3}}}{1+\sqrt{3\cdot2{,}130824\cdot10^{-3}}} = -0{,}173535$$

$$(\gamma_\pm)_4 = 0{,}84069$$

5. $$c_5 = \frac{1}{(\gamma_\pm)_4}\cdot\left(\frac{K_S}{4}\right)^{1/3} = \frac{c_1}{(\gamma_\pm)_4} = \frac{1{,}7915\cdot10^{-3}}{0{,}84069} = 2{,}131\cdot10^{-3}\ \text{mol dm}^{-3}$$

$$\ln\gamma_\pm = -\frac{2\cdot1\cdot1{,}172\cdot\sqrt{3\cdot2{,}131\cdot10^{-3}}}{1+\sqrt{3\cdot2{,}131\cdot10^{-3}}} = -0{,}173541$$

$$(\gamma_\pm)_5 = 0{,}84068$$