

# ROSSZUL OLDÓDÓ SÓK OLDHATÓSÁGI EGYENSÚLYAI

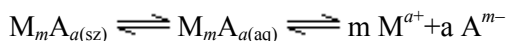
Igaz Sarolta

## Bevezetés

Számos példa mutatja, hogy egy adott hőmérsékleten (és nyomáson) egy adott oldószer csak meghatározott mennyiségű anyagot képes oldatban tartani (telített oldat), de ez a mennyiség az oldandó anyag minőségétől függ. A vízben jól oldódó vegyületek oldhatóságát általában 100 g oldószerre vonatkoztatva adják meg. Ez az összefoglaló a vízben rosszul oldódó vegyületek, vagy közismert nevükön a csapadékok oldódásánál-kiválásánál kialakuló heterogén egyensúlyi rendszer törvényszerűségeivel foglalkozik.

## Az oldhatósági szorzat ( $L$ )

$M_m A_a$  szilárd anyag -amely rosszul oldódó csapadék- és a felette levő oldat között dinamikus egyensúly áll be:



Mivel a csapadékok általában erős elektrolitok, az oldott molekulák ( $M_m A_{a(aq)}$  „ionpárok”) jól disszociálnak. Az egyszerűbb jelölés érdekében a továbbiakban  $M^{a+}$  kationt  $M$ -mel,  $A^{m-}$  aniont  $A$ -val jelöljük. A teljes folyamatra felírva az egyensúlyi állandót:

$$K = \frac{[M]^m \cdot [A]^a}{[M_m A_a]_{sz}}$$

A telített oldat koncentrációja független a fel nem oldódott vegyület mennyiségétől (mindegy, hogy néhány szem kristály vagy 100 g a fel nem oldódott anyag, ettől független az oldhatóság) így a szilárd anyag koncentrációját (aktivitását) egységnyinek vehetjük. Az egyensúlyi állandó szorzattá alakul:

$$L = [M]^m \cdot [A]^a$$

Ezt a szorzatot nevezzük oldhatósági szorzatnak. Az oldhatósági szorzatban, csakúgy mint valamennyi egyensúlyi állandóban az egyensúlyi koncentrációk szerepelnek. Mértékegysége:  $(\text{mol}/\text{dm}^3)^{m+a}$

Az oldhatósági szorzat értéke (mint minden egyensúlyi állandóé) természetesen függ a hőmérséklettől, de adott hőmérsékleten állandó. A levált csapadék gyakran átkristályosodik, módosulátváltozás történik, így megváltoznak az oldhatósági viszonyok, ezért nem minden esetben egyezik meg a csapadék leválásánál és a feloldódásánál érvényes oldhatósági szorzat. Például a NiS  $\alpha$ -módosulatánál  $L=1,00 \cdot 10^{-21}$   $\beta$ -módosulatánál  $L=1,00 \cdot 10^{-26}$ . A csapadék leválásánál  $\alpha$ -módosulat keletkezik, így erősen savas oldatból nem lehet leválasztani a csapadékot, de a semleges közegben leválasztott csapadék nem oldható fel erősen savas közegben, mert  $\beta$ -módosulattá alakul.

*Az oldhatóság (S)*

A csapadékok oldhatóságát a telített oldat koncentrációjával ( $\text{mol/dm}^3$ ) jellemezhetjük, jele:  $S$

Mivel az oldhatósági szorzat és az oldhatóság között nem egyenes az arányosság, az oldhatósági szorzat értéke csak azonos típusú csapadékok oldhatóságának összehasonlítására alkalmas.

pl: AgCl:	$L=1,56 \cdot 10^{-10}$	$S=1,25 \cdot 10^{-5}$
AgBr:	$L=7,70 \cdot 10^{-13}$	$S=8,77 \cdot 10^{-7}$
Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> :	$L=1,80 \cdot 10^{-18}$	$S=1,61 \cdot 10^{-5}$

## CSAPADÉKOK OLDÓDÁSA TISZTA VÍZBEN

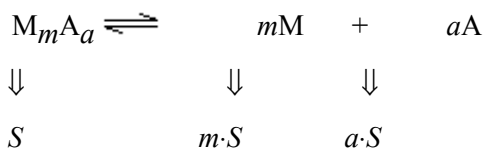
Az  $M_m A_a$  csapadék oldhatósági szorzata:

$$L = [M]^m \cdot [A]^a$$

Ha  $S \text{ mol/dm}^3$  a csapadék oldhatósága, akkor

$m \cdot S \text{ mol/dm}^3$  koncentrációban keletkezik az M kation

$a \cdot S \text{ mol/dm}^3$  koncentrációban keletkezik az A anion.



mol/dm<sup>3</sup>      mol/dm<sup>3</sup>      mol/dm<sup>3</sup>

**Az ion koncentrációja:**       $[M] = m \cdot S$        $[A] = a \cdot S$   
Ezt visszahelyettesítve az oldhatósági szorzatba:

$$L = (m \cdot S)^m \cdot (a \cdot S)^a = m^m \cdot a^a \cdot S^{m+a}$$

Az egyenletből az oldhatóság könnyen számítható:

$$S = \sqrt[m+a]{\frac{L}{m^m \cdot a^a}}$$

Az oldhatóság megadja a telített oldat koncentrációját (a szilárd fázis feloldódott részét). A későbbiek során a tiszta vízben számított oldhatóság jelölésére az  $S_{\text{viz}}$  formát használjuk, hogy összehasonlítható legyen az egyéb körülmények között számított oldhatósággal.

## A CSAPADÉKOK OLDHATÓSÁGÁT BEFOLYÁSOLÓ TÉNYEZŐK

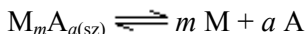
A csapadékok oldhatóságát számos tényező befolyásolja, ezek közül a legfontosabbak:

- saját ionok hatása
- pH hatása
- komplexképzés
- idegen ionok hatása

Most az első három befolyásoló hatással foglalkozunk részletesebben.

### SAJÁT IONOK HATÁSA AZ OLDHATÓSÁGRA

A csapadék felépítésében résztvevő ionok feleslegének a hatását az oldhatóságra *saját ion hatásnak* nevezzük. A tömeghatás törvényének értelmében a csapadék oldódása visszaszorul:



Ez az oldhatóság csökkenését vonja maga után. Vizsgáljuk meg  $M_mA_a$  csapadék oldhatóságát  $C_M$  koncentrációban lévő M kationt tartalmazó oldatban (pl. MX-oldat):

$S$  mol csapadék  $1 \text{ dm}^3$  oldatban történő oldódásakor

$m \cdot S$  mol M kation és  $a \cdot S$  mol A anion keletkezik.

Így a csapadékot felépítő ionok koncentrációja:

$$[M] = m \cdot S + C_M$$

$$[A] = a \cdot S$$

Ezt visszahelyettesítve az oldhatósági szorzatba:

$$L = [M]^m \cdot [A]^a = (m \cdot S + C_M)^m \cdot (a \cdot S)^a$$

Az estek többségében  $m \cdot S \ll C_M$ , így az oldhatósági szorzat:

$$L = (C_M)^m \cdot (a \cdot S)^a$$

Az egyenletből az oldhatóság kifejezhető:

$$S = \frac{1}{a} \cdot \sqrt[a]{\frac{L}{C_M^m}}$$

Vigyázat, ha  $C_M$  értéke összemérhető a koncentrációval, akkor nem használható ez az egyszerűsített forma!

Ha az oldhatóságot  $C_A$  koncentrációban jelenlévő A anion oldatában vizsgáljuk és  $a \cdot S \ll C_A$ , akkor

$$S = \frac{1}{m} \cdot \sqrt[m]{\frac{L}{C_A^a}}$$

Általában tehát a saját ionnak oldhatóságot csökkentő hatása van (kivétel komplexképzés)!

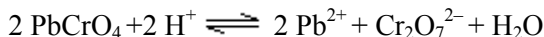
## A pH HATÁSA A CSAPADÉK OLDHATÓSÁGÁRA

A pH, vagyis az oxónium-ion koncentráció, többféle módon befolyásolhatja a csapadék oldhatóságát:

— hidroxid csapadékok esetén, mivel az oxónium-ion koncentráció egyértelműen meghatározza a hidroxid-ion koncentrációját, saját ion hatásként vehetjük figyelembe a pH hatását. Ha nő a pH, a csapadék oldhatósága csökken. (kivétel a hidroxokomplex képzők esete)

— a pH természetesen hatással van a kation hidrolízisére. Pl. egy pH=7,00 oldatban a  $\text{BiI}_3$  csapadék oldódásából keletkező  $\text{Bi}^{3+}$ -ionok hidrolizálnak, így lecsökken a  $\text{Bi}^{3+}$ -ion koncentráció, ami a  $\text{BiI}_3$  oldhatóságának növekedését eredményezi.

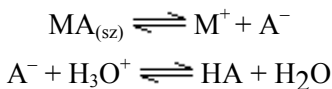
— a pH hatás érvényesül abban az esetben is, amikor pl. a csapadék anionja sav hatására minőségi átalakulást szenved pl.:



— A keletkező csapadék oldhatósága növekedhet azért is, mert a keletkező anion koncentrációja protonálódás következtében lecsökken ( $\text{CO}_3^{2-}$  csapadék,  $\text{HCO}_3^-$  nem). Ez akkor következik be, ha a csapadék anion brønstedti értelemben bázis (gyenge sav savmaradéka).

Az oldhatóság pH függése alatt elsősorban ez utóbbi típusba sorolható eseteket értik. A következőkben bemutatásra kerülő számítások ilyen típusú csapadékok oldhatóságának pH függését írják le.

Egy MA típusú csapadék oldhatósága, ahol az oldódás miatt keletkező  $\text{A}^-$  anion egy gyenge sav savmaradéka (konjugált bázisa), az oldat oxónium-ion koncentrációjától függ.



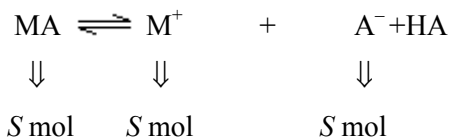
A csapadék oldódásával oldatba került anionok részben protonálódnak, így az anion koncentráció lecsökken s az egyensúly eltolódása miatt több csapadék oldódik, vagyis az oxónium-ion koncentrációjának növelésével nő a csapadék oldhatósága.

Az oldhatósági szorzat:  $L = [\text{M}^+]\cdot[\text{A}^-]$ .

A csapadék oldódásakor keletkező fémionok változatlan formában maradnak, de az anionok egy része protonálódik, így részben  $A^-$ , részben HA formában lesz jelen. Ha  $S \text{ mol/dm}^3$  a csapadék oldhatósága, akkor

$S \text{ mol/dm}^3$  koncentrációban keletkezik  $M^+$  kation és

$S \text{ mol/dm}^3$  koncentrációban keletkezik  $A^-$  anion, de ez részben protonálódik.



Az oldhatóság tehát:

$$S = [M^+], \text{ illetve } S = [A^-]',$$

ahol

$$[A^-]' = [A^-] + [HA] \text{ *},$$

vagyis a csapadékból származó anion teljes koncentrációja (különböző mértékben protonált formáiban).

HA koncentrációját kifejezhetjük a savi disszociációs állandóból:

$$K_s = \frac{[H_3O^+] \cdot [A^-]}{[HA]} \quad \Rightarrow \quad [HA] = \frac{[H_3O^+] \cdot [A^-]}{K_s}.$$

Ezt behelyettesítve a csillaggal jelölt egyenletbe

$$[A^-]' = [A^-] + \frac{[H_3O^+]}{K_s} \cdot [A^-] = [A^-] \cdot \left( 1 + \frac{[H_3O^+]}{K_s} \right).$$

A szorzat második tagja az ismert  $\alpha_H$  függvény, így

$$[A^-]' = [A^-] \cdot \alpha_H,$$

amiből

$$[A^-] = \frac{[A^-]'}{\alpha_H} = \frac{S}{\alpha_H}.$$

Visszahelyettesítve az ionkoncentrációkat az oldhatósági szorzatba:

$$L = [M^+] \cdot [A^-] = S \cdot \frac{S}{\alpha_H}$$

$$L = \frac{S^2}{\alpha_H}$$

Bevezethetünk egy úgynevezett látszólagos oldhatósági szorzatot:

$$L' = L \cdot \alpha_H = S^2 \qquad S = \sqrt{L'}$$

Így az oldhatóság a már jól ismert törvényszerűségek alapján könnyen számítható a látszólagos oldhatósági szorzatból (1:1 csapadék esetén).

$M_m A_a$  csapadéokra, ha A anion  $H_n A$  gyenge sav savmaradékra, hasonló megfontolások alapján (a töltések mellőzésével):



Az ionkoncentrációknak az oldhatósággal való összefüggése:

$$[M] = m \cdot S,$$

illetve

$$[A^-]' = a \cdot S,$$

ahol

$$[A^-]' = [A] + [HA] + \dots + [H_n A].$$

A csapadék anionjából származó ionok és molekulák a  $H_n A$  sav disszociációs állandóiból kifejezhetők:

$$[A^-]' = [A] \cdot \left( 1 + \frac{[H_3O^+]}{K_{sn}} + \frac{[H_3O^+]^2}{K_{sn} \cdot K_{sn-1}} + \dots + \frac{[H_3O^+]^n}{K_{sn} \cdot K_{sn-1} \cdot K_{s1}} \right),$$

vagyis

$$[A^-]' = [A] \cdot \alpha_H$$

az egyensúlyi anion koncentráció:

$$[A] = \frac{[A]}{\alpha_H} \quad \text{vagy} \quad [A] = \frac{a \cdot S}{\alpha_H}$$

Az ionkoncentrációkat visszahelyettesítve az oldhatósági szorzatba:

$$L = (m \cdot S)^m \cdot \left( \frac{a \cdot S}{\alpha_H} \right)^a = \frac{m^m \cdot a^a \cdot S^{m+a}}{\alpha_H^a}$$

Itt is bevezethetünk egy látszólagos oldhatósági szorzatot:

$$L' = L \cdot (\alpha_H)^a = m^m \cdot a^a \cdot S^{m+a}$$

Látható, hogy a látszólagos oldhatósági szorzatból pontosan ugyanúgy számolhatjuk az adott pH-n az oldhatóságot, mint az oldhatósági szorzatból a tiszta vízben való oldhatóságot.

$$S = {}^{m+a}\sqrt{\frac{L'}{m^m \cdot a^a}} = {}^{m+a}\sqrt{\frac{L \cdot (\alpha_H)^a}{m^m \cdot a^a}}$$

$$S = {}^{m+a}\sqrt{\frac{L}{m^m \cdot a^a}} \cdot \sqrt[m]{\alpha_H}$$

A szorzat első tagját már megismertük a tiszta vízben számolt oldhatóságnál, vagyis a csapadék oldhatósága a csapadék tiszta vízben számolt oldhatóságának  $\sqrt[m]{\alpha_H}$ -szorosa.

Mivel  $\alpha_H$  értéke az oxónium-ion koncentrációtól függ, így az oldhatóság is. Minél nagyobb az oxónium-ion koncentráció, annál nagyobb az  $\alpha_H$  ( $\alpha_H \geq 1$ !) és annál nagyobb az oldhatóság.

Az  $\alpha_H$  függvényt a disszociációs állandókkal kifejezve ( $H_nA$  savra):

$$\alpha_H = 1 + \frac{[H_3O^+]}{K_{sn}} + \frac{[H_3O^+]^2}{K_{sn} \cdot K_{sn-1}} + \dots + \frac{[H_3O^+]^n}{K_{sn} \cdot K_{sn-1} \cdots K_{s1}}$$

Természetesen a függvényt a protonálódási állandókra is felírhatjuk pl.  $H_3A$  sav esetén:



A protonálódási állandók:

$$K_{p1} = \frac{[\text{HA}^{2-}]}{[\text{A}^{3-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{1}{K_{s3}}$$

$$K_{p2} = \frac{[\text{H}_2\text{A}^-]}{[\text{HA}^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{1}{K_{s2}}$$

$$K_{p3} = \frac{[\text{H}_3\text{A}]}{[\text{H}_2\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{1}{K_{s1}}$$

disszociációs állandók:

$$K_{s3} = \frac{[\text{A}^{3-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}^{2-}]}$$

$$K_{s2} = \frac{[\text{HA}^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{A}^-]}$$

$$K_{s1} = \frac{[\text{H}_2\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{A}]}$$

Az utolsó disszociációs állandó reciproka tehát megegyezik az első protonálódási állandóval. Az utolsó előtti disszociációs állandó reciproka tehát megegyezik a második protonálódási állandóval.

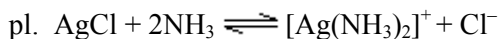
Így természetesen az  $\alpha_{\text{H}}$  függvényt felírhatjuk protonálódási állandókkal is:

$$\alpha_{\text{H}} = 1 + K_{p1} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] + K_{p1} \cdot K_{p2} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^2 + \dots + K_{p1} \cdot K_{p2} \cdot \dots \cdot K_{pn} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^n$$

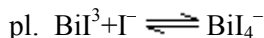
## KOMPLEXKÉPZŐDÉS HATÁSA A CSAPADÉK OLDHATÓSÁGÁRA

Ha csapadék kationja komplexképzési reakcióban vesz részt, akkor az oldhatósága növekszik, sőt nem egyszer olyan mértékben, amely a csapadék oldódásához vezet. Az oldhatóság növekedését a szabad fémionok koncentrációjának csökkenése idézi elő, amelyet a lépcsőzetesen kialakuló komplexek okoznak. A komplexképzésnek két fajtáját célszerű megkülönböztetni:

-komplexképződés idegen ligandummal:



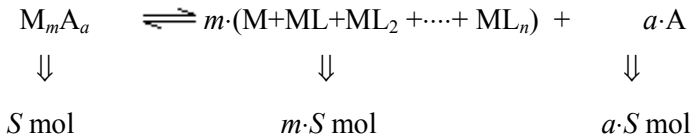
-komplexképződés saját ion felesleggel:



*a., Komplexképződés idegen ligandummal*

Az oldatba vitt ligandumot L-lel jelölve, a csapadék ( $M_mA_a$ ) oldódásából keletkező fémionok egy része különböző koordinációs számú komplexek formájában van jelen.

Ha a csapadék oldhatósága  $S$  mol/dm<sup>3</sup>, akkor  $m \cdot S$  mol/dm<sup>3</sup> koncentrációban keletkezik fémion, amely különböző koordinációs számú komplexeket alkot és  $a \cdot S$  mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú a keletkezett anion.



Az oldhatóság:

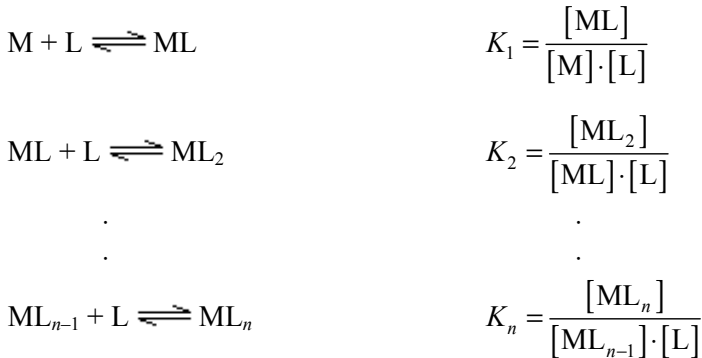
$$S = \frac{[M]'}{m} \qquad \text{illetve} \qquad S = \frac{[A]}{a}$$

ahol  $[M]'$  jelenti a csapadékból származó összes fémion koncentrációját, beleértve a különböző koordinációs számú komplexekben lévőket is.

$$[M]' = [M] + [ML] + [ML_2] + \dots + [ML_n]$$

A teljes fémion koncentrációt kifejezhetjük a lépcsőzetes képződési állandókból.

A lépcsőzetesen kialakuló komplexek stabilitási állandói:



A teljes fémion koncentráció a lépcsőzetes képződési állandókkal kifejezve:

$$[M]' = [M] \cdot (1 + K_1 \cdot [L] + K_1 \cdot K_2 \cdot [L]^2 + \dots + K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_n \cdot [L]^n)$$

vagy az összesített (kumulatív) képződési állandókkal kifejezve:

$$[M]' = [M] \cdot (1 + \beta_1 \cdot [L] + \beta_2 \cdot [L]^2 + \dots + \beta_n \cdot [L]^n)$$

ahol  $[L]$  a ligandum egyensúlyi koncentrációját jelöli. A szorzat második tagja az ún.  $\alpha_L$  függvény.

$$[M]' = [M] \cdot \alpha_L$$

A csapadék oldhatósági szorzata:

$$L = [M]^m \cdot [A]^a$$

Behelyettesítve a megfelelő ionkoncentrációkat:

$$L = \left( \frac{m \cdot S}{\alpha_L} \right)^m \cdot (aS)^a$$

Bevezethetünk ismét egy *látszólagos oldhatósági szorzatot*:

$L' = L \cdot \alpha_L^m$ $L' = m^m \cdot a^a \cdot S^{m+a}$
--

vagyis a látszólagos oldhatósági szorzatból pontosan ugyanúgy számolhatunk komplexképzés esetén, mintha nem lenne komplexképzés.

Az oldhatóság:

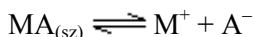
$$S = \sqrt[m+a]{\frac{L'}{m^m \cdot a^a}}$$

*b., Komplexképződés saját ion felesleggel:*

Ha a csapadék fémionja a csapadék anionjával képez komplexet, egy sajátos egyensúlyi rendszerrel találkozunk. A csapadék leválasztása során az anion koncentráció növelésével az oldhatóság egy minimumot fog mutatni (a saját ion oldhatóság csökkentő hatása), majd növekedni fog (a komplexképződés oldhatóság növelő hatása).

Legyen MA csapadék, amelynek  $M^+$  kationja  $A^-$  anionnal  $MA_n$  maximális koordinációs számú komplexet képez.

Vizsgáljuk meg a csapadék oldódását  $A^-$  anion oldatában:



$S$  mol/dm<sup>3</sup> csapadék oldódása esetén  $m \cdot S$  mol fémion jut oldatba, amely részben szabad, részben különböző koordinációs számú komplexek formájában lesz jelen, és  $a \cdot S$  mol anion kerül az oldatba, de a saját ion felesleg miatt már eleve van az oldatban a csapadék anionjából, hiszen ez egyben a komplexképző ligandum is.

Az oldhatóság a saját ion felesleg esetén:

$$S = \frac{L}{[A]} \quad \text{illetve} \quad S = [M]'$$

ahol  $[M]'$  jelenti a teljes fémion koncentrációt, beleértve a komplex formákban lévőkét is:

$$[M]' = [M] + [MA]_{(aq)} + [MA_2] + \dots + [MA_n]$$

A teljes fémion koncentrációt kifejezhetjük a komplex lépcsőzetes képződési állandóikból, vagy akár az összesített képződési állandókból, így

$$[M]' = [M] \cdot (1 + K_1 \cdot [A] + K_1 \cdot K_2 \cdot [A]^2 + \dots + K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_n \cdot [A]^n)$$

$$[M]' = [M] \cdot (1 + \beta_1 \cdot [A] + \beta_2 \cdot [A]^2 + \dots + \beta_n \cdot [A]^n)$$

A szorzatok második tagja a már ismert  $\alpha_L$  függvény, így

$$[M]' = [M] \cdot \alpha_L$$

A csapadék oldhatósági szorzata:

$$L = [M] \cdot [A]$$

Behelyettesítve a fémion koncentrációt:

$$L = \frac{S}{\alpha_L} [A]$$

Bevezetve a látszólagos oldhatósági szorzatot:

$$L' = L \cdot \alpha_L$$

$$L' = S \cdot [A]$$

Vagyis az anion egyensúlyi koncentrációjának ismeretében az oldhatóság számítható. A kation teljes koncentrációja megegyezik az oldhatósággal, az anion teljes koncentrációja:

$$[A]' = [A] + [MA]_{(aq)} + 2 \cdot [MA_2] + \dots + n \cdot [MA_n]$$

Hasonló megfontolások alapján  $M_m A_n$  csapadék oldhatóságát is számíthatjuk a saját ionnal történő komplexképződés esetén.

A csapadék oldódásából származó kation különböző koordinációs számú komplexek formájában van jelen.

$$[M]' = [M] + [MA] + [MA_2] + \dots + [MA_n]$$

Az oldhatóság "A" saját anion feleslegében megegyezik a kation teljes koncentrációjának  $m$ -ed részével:

$$S = \frac{[M]'}{m}$$

A teljes fémion koncentráció az egyensúlyi koncentráció  $\alpha_L$ -szerese:

$$[M]' = [M] \cdot \alpha_L$$

Az oldhatósági szorzat:

$$L = [M]^m \cdot [A]^n$$

Behelyettesítve a megfelelő ionkoncentrációkat:

$$L = \left( \frac{m \cdot S}{\alpha_L} \right)^m \cdot [A]^a$$

Bevezetve a látszólagos oldhatósági szorzatot:

$L' = L \cdot \alpha_L^m$ $L' = m^m \cdot S^m \cdot [A]^a$
--

A látszólagos oldhatósági szorzat alkalmazása esetén pontosan úgy számolhatunk, mintha csak saját ion felesleg lenne komplexképzés nélkül!

Vagyis az oldhatóság:

$$S = \sqrt[m]{\frac{L'}{m^m \cdot [A]^a}}$$

$$S = \sqrt[m]{\frac{L}{m^m \cdot [A]^a}} \cdot \alpha_L$$

Vagyis ezen esetben az oldhatóság, a komplexképzés nélküli saját ion felesleggel számolt oldhatóság  $\alpha_L$ -szerese.

A valóságban nagyon ritkán találkozhatunk olyan esettel, amikor a csapadék oldhatósága csak komplexképzőktől függ. Ha a csapadék anionja gyenge sav konjugált bázisa (pl.:  $S^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ), akkor az oldhatóság eleve pH függő. Ha a komplexképző ligandum protonálódhat, amely kevés kivételtől eltekintve (pl.:  $I^-$ ,  $Br^-$ ) így is van, az oldhatóság ismét függ a pH-tól. Így a csapadék csupán komplexképzés közben való oldódásának számítására csak kevés esetben és megfelelő megszorító feltételek mellett van lehetőség.

## Feladatok haladóknak

*Szerkesztő: Magyarfalvi Gábor és Varga Szilárd  
([gmagyarf@chem.elte.hu](mailto:gmagyarf@chem.elte.hu), [szilard.varga@bolyai.elte.hu](mailto:szilard.varga@bolyai.elte.hu))*

*A formai követelményeknek megfelelő dolgozatokat a nevezési lappal együtt a következő címen várjuk 2009. január 12-ig postára adva:*

### **KÖKÉL Feladatok haladóknak**

ELTE Kémiai Intézet

Budapest 112

Pf. 32

1518

**H96.** Mérőhengerrel kimértünk  $100\text{ cm}^3$  15,0 tömegszázalékos kénsavoldatot (sűrűsége  $1,102\text{ g/cm}^3$ ). *Mennyi ugyancsak 15,0 tömegszázalékos NaOH oldatot (sűrűsége  $1,164\text{ g/cm}^3$ ) adjunk hozzá, hogy semleges oldatot kapjunk?* (a metilvörös és a fenolftalein indikátor sem vált benne színt, a pH-ja 5,5 és 8,5 között van) *Hogyan végezzük el a kísérletet a laboratóriumban?* Ne feledkezzünk meg a térfogatmérő eszközök mérési pontosságáról!

Magyarfalvi Gábor

**H97.** 1,300 g  $\text{BaO}_2$ -ot szórunk  $200,0\text{ cm}^3$   $0,050\text{ mol/dm}^3$ -es kénsavoldatba.

*Hány g szilárd anyag marad vissza? Mennyi az egyes ionok koncentrációja az oldatban? Mennyi az oldat pH-ja?*

Az oldatot megsavanyítjuk és KI-ot adunk hozzá, majd a kiváló jódot titráljuk  $0,010\text{ mol/dm}^3$ -os tioszulfát oldattal. *Mennyi a fogyás?*

$\text{BaSO}_4$ :  $L = 1,1 \cdot 10^{-10}$

Varga Szilárd

**H98.** Két szilárd elem keverékéből veszünk három 1,52 grammos mintát. Sósav-oldat feleslegével reagáltatva  $0,896\text{ dm}^3$  normálállapotú gáz fejlődik és 0,56 g oldhatatlan anyag marad vissza.

10 tömegszázalékos NaOH-oldattal reagáltatva ugyanannyi gáz fejlődik, de 0,96 g szilárd anyag marad vissza.

Egy harmadik mintát levegőtől elzárva végzett magas hőmérsékletű hevítés után sósavban oldva a keletkezett vegyület maradék nélkül feloldódik és  $0,448 \text{ dm}^3$  gáz fejlődik.

Ez utóbbi gázt egy 1 literes, légköri nyomású oxigénnel töltött edénybe vezetve egy reakció lejátszódása tapasztalható, ami után az edényben a nyomás hozzávetőleg egytizedére csökken.

*Milyen reakciók játszódtak le? Számolásokkal igazoljuk!*

diákolimpiai feladat

### H99. Mekkora az oldhatósága

- a) tiszta vízben
  - i. a  $\text{CaSO}_4$ -nak;
  - ii. a  $\text{CaF}_2$ -nak;
  - iii. a  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ -nak?
- b)  $0,10 \text{ mol/dm}^3$ -es KI-oldatban
  - i. az AgI-nak;
  - ii. az  $\text{PbI}_2$ -nak?

$\text{CaSO}_4$ :  $L = 2,45 \cdot 10^{-5}$   $\text{CaF}_2$ :  $L = 3,95 \cdot 10^{-11}$  AgI:  $L = 8,30 \cdot 10^{-17}$

$\text{PbI}_2$ :  $L = 1,40 \cdot 10^{-9}$   $\lg \beta_1 = 1,68$   $\lg \beta_2 = 3,00$   $\lg \beta_3 = 4,36$   $\lg \beta_4 = 4,76$

Varga Szilárd

### H100.

- a) *Mekkora lehet maximálisan annak a NaCl oldatnak a koncentrációja, hogy azt  $0,100 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú  $\text{TlNO}_3$ -oldattal bármilyen térfogatarányban összeöntve ne váljon le  $\text{TlCl}$  csapadék? A térfogatokat tekintsük összeadhatónak!*

Egy edénybe  $1,00 \text{ cm}^3$   $0,100 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú  $\text{TlNO}_3$  oldatot öntünk, majd behelyezünk egy fém tallium elektródot és egy  $\text{Cl}^-$  ionokra szelektív elektródot (mely alkalmas a  $\text{Cl}^-$  ionok koncentrációjának követésére), és a két elektródot egy voltmérővel összekötjük. Az így előkészített tallium-nitrát oldathoz  $0,030 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú NaCl oldatot csepegtetünk. A térfogatokat tekintsük additívnek!

- b) *Ábrázoljuk a levált  $\text{TlCl}$  csapadék anyagmennyiségét a NaCl oldat térfogatának függvényében a  $0 \dots 4,00 \text{ cm}^3$  térfogattartományban,  $0,10 \text{ cm}^3$ -es lépésközzel!*
- c) *Ábrázoljuk az elektródokból létrejött galvánelem elektromotoros erejét a hozzáadott NaCl oldat térfogatának függvényében, szintén  $0,10 \text{ cm}^3$ -es lépésközzel! A  $0,00 \text{ cm}^3$ -hez tartozó EME-t*



*nem kell feltüntetni! Hogy lehet a függvénygörbe egyes szakaszainak jellegét megmagyarázni?*

$$\text{TlCl: } L = 6,0 \cdot 10^{-4}$$

A tallium elektród potenciálját az alábbi képlettel határozhatjuk meg:

$$\varepsilon(1) = -340 \text{ mV} + 59 \text{ mV} \cdot \lg [\text{Tl}^+]$$

A  $\text{Cl}^-$  ionszelektív elektród potenciálját pedig az alábbi képlet adja:

$$\varepsilon(2) = +270 \text{ mV} - 59 \text{ mV} \cdot \lg [\text{Cl}^-]$$

Benkő Zoltán

#### **HO-40.**

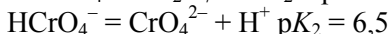
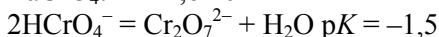
- 1 gramm szilárd  $\text{PbCl}_2$ -re  $0,01 \text{ mol/dm}^3$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -oldatot öntünk és megvárjuk, hogy egyensúly álljon be. *Hány  $\text{cm}^3$  lenne elvileg szükséges ahhoz, hogy a csapadék tömegének pontosan fele  $\text{PbCl}_2$  legyen?*
- 1 gramm szilárd  $\text{PbSO}_4$ -ra  $0,01 \text{ mol/dm}^3$   $\text{NaCl}$ -oldatot öntünk és megvárjuk, hogy egyensúly álljon be. *Hány  $\text{cm}^3$  lenne elvileg szükséges ahhoz, hogy a csapadék tömegének pontosan fele  $\text{PbCl}_2$  legyen?*

$$\text{PbSO}_4: L = 1,06 \cdot 10^{-8} \quad \text{PbCl}_2: L = 2,12 \cdot 10^{-5}$$

Komáromy Dávid

**HO-41.** *Mekkora a  $\text{BaCrO}_4$  oldhatósága 9,0-es, illetve 5,0-ös pH-ra pufferelt oldatban? Mi az egyes krómtartalmú részecskék koncentrációja a különböző pH-kon?*

$$\text{BaCrO}_4: L = 1,6 \cdot 10^{-10}$$



Varga Szilárd

**HO-42.** *Összeöntünk  $100,00 \text{ cm}^3$   $0,2 \text{ mol/dm}^3$   $\text{NaCl}$  és  $100,00 \text{ cm}^3$   $0,2 \text{ mol/dm}^3$   $\text{AgNO}_3$  oldatot.*

- Mi lesz a kiváló csapadék tömege és az oldat ezüstion koncentrációja!*

Ezt követően az oldatot kén-hidrogén gázzal telítjük és megvárjuk az egyensúly beálltát ( $[\text{H}_2\text{S}] = 0,1 \text{ mol/dm}^3$ ).

b) *Mi lesz az így kialakuló csapadék tömege, m/m%-os összetétele, továbbá az oldat ezüst- és halogenidion koncentrációja és a pH-ja!*

c) *Mennyiben módosulnak ezek az értékek, ha az így kialakult rendszerhez  $100,00 \text{ cm}^3$   $0,5 \text{ mol/dm}^3$  NaCl oldatot adunk?*

Egy másik lombikban összeöntünk  $100,00 \text{ cm}^3$   $0,2 \text{ mol/dm}^3$  NaI és  $100,00 \text{ cm}^3$   $0,2 \text{ mol/dm}^3$  AgNO<sub>3</sub> oldatot, majd ezt is telítjük H<sub>2</sub>S-el.

d) *Végezzük el az „a” és „b” pont számításait ezzel a rendszerrel is!*

H<sub>2</sub>S:  $K_1 = 9,10 \cdot 10^{-8}$ ;  $K_2 = 1,20 \cdot 10^{-15}$

AgCl:  $L = 1,6 \cdot 10^{-10}$    Ag<sub>2</sub>S:  $L = 1,6 \cdot 10^{-49}$    AgI:  $L = 8,30 \cdot 10^{-17}$

Klencsár Balázs