

Feladatok haladóknak

Szerkesztő: Magyarfalvi Gábor és Varga Szilárd
(magyarf@chem.elte.hu, szilard.varga@bolyai.elte.hu)

Megoldások

H96. A kérdés első ránézésre nagyon egyszerű. A kénsavnak kétszeres anyagmennyiségű NaOH-val kell reagálnia. Ekkor só keletkezik, aminek az oldata semleges kémhatású. (A kénsav második disszociációja számottevően nem savas oldatokban teljesnek tekinthető.)

A 100 cm³ kénsavoldat 110,2 grammjából 16,53 g (0,1685 mol) a kénsav. Ez 0,3371 mol NaOH-val reagál, ami 89,89 g, azaz 77,22 cm³ oldatban van meg.

Hogy végezzük el a kísérletet? Ez már egyáltalán nem olyan egyszerű, két tényező is bonyolítja.

Elsőként azt érdemes megfontolni, hogy mennyire bízhatunk meg ebben az értékben. Ugyanis az oldatok összetételét, sűrűségét és térfogatát is csak egy bizonyos pontossággal ismerjük. A tömegszázalékok mellett a kénsav térfogata a legbizonytalanabb. Mérőhengerrel mérve a 100 cm³ nyugodtan lehet néhány cm³-vel több vagy kevesebb. Ez pedig avval jár, hogy a kiszámolt mennyiség is változhat akár cm³-eket is. Előre tehát nem tudjuk a NaOH oldat pontos térfogatát megmondani. Érdemes kb. 75 cm³-t mérőhengerrel hozzáadni, aztán fokozatos adagolásra áttérni és figyelni az oldat pH-ját.

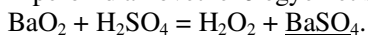
Tovább bonyolítja a helyzetet, hogy mit is kell figyelniünk – a példa szerint az oldat pH-ja maximum 1,5 egységgel térhet el a semlegestől. Ideálisan pontos mérés és adatok esetében tehát megbecsülhetjük, hogy mennyivel kevesebb vagy több lúgoldat használható fel a fentebb kiszámolt mennyiségnél. Tekintsük a túladagolás esetét. A 8,5-ös pH-t elérve a NaOH felesleg 10^{-5,5} mol/dm³ koncentrációjú lesz (a víz disszociációja visszaszorul). A kapott oldat térfogata 177 cm³ környékén lesz, így a NaOH felesleg csupán 0,56 μmol. Ekkora NaOH mennyiség a 15%-os oldat 1,3·10⁻⁴ cm³-ében van. Ha a kénsav maradna feleslegben, akkor is hasonlóan apró az eltérés a tökéletes ekvivalenciától. Ilyen kis térfogatokat lehetetlen kimérni különleges berendezések nélkül. Egy buretta egy cseppje 0,03 cm³ körül van, tehát a tömény oldatok egy cseppje bőven átbillent az oldat kémhatását. A hozzávetőleges semlegesítés után a NaOH oldat egy részét alapos (úgy ezerszeres) felhígítás után lehet cseppenként, bürettával a kénsavhoz adagolni, hogy végül semleges oldatot kapjunk.

A feladat sokakat megrézfált; a legtöbben megálltak az egyszerű számításnál és nem foglalkoztak a rákérdezés ellenére sem a megvalósíthatósággal. Mindkét kritikus pont (az eleve pontatlan kiindulás, és a nagyon érzékeny átcsapás) senkiben sem merült fel, de érkeztek szép rész megoldások.

(Magyarfalvi Gábor)

H97.

A bárium-peroxid a következő egyenlet szerint reagál a kénsavval:

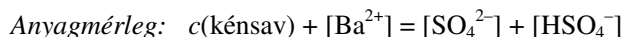


1,300 g BaO₂ 7,679 mmol, míg a kénsav mennyisége 10 mmol. Tehát a reakcióban a bárium-peroxid mennyisége lesz a meghatározó. Az oldhatósági szorzat alapján láthatjuk, hogy a BaSO₄ rosszul oldódó vegyület. Desztillált vízben kb. 0,01 mmol/dm³-es oldatot lehet belőle készíteni, az esetünkben pedig jelentős sajáton felesleg van, így a kiváló szilárd anyag mennyiségénél nem szükséges az oldhatósági szorzattal számolni.

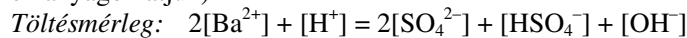
A reakció sztöchiometriája alapján 7,679 mmol bárium-szulfát fog kiválni, azaz **1,791 g**.

A szilárd anyag kiválása után egy olyan oldatot kapunk, amelyikben 7,679 mmol hidrogén-peroxid és 2,321 mmol kénsav van. Az egyes ionok koncentrációjának megállapításához a feladat visszavezethető arra a problémára, hogy mennyi a bárium-szulfát oldhatósága 0,0116 mol/dm³-es kénsav oldatban.

I. Ha kénsavat kétértékű savként kezeljük és a második disszociációs lépésében gyenge savnak kezeljük, akkor a következő egyenleteket írhatjuk fel:

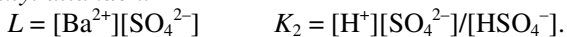


(mivel a báriumion koncentrációja sok nagyságrenddel kisebb, mint a kénsav koncentrációja, ezért elhanyagolhatjuk)



(mivel erősen savas oldatról lesz szó, ezért a hidroxidion koncentrációt elhanyagoljuk)

Egyensúlyi állandók:



Az elhanyagolások után kapott egyenletrendszer megoldva

($K_2 = 0,012 \text{ mol/dm}^3$). A következő eredményt kapjuk:

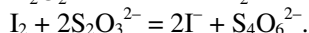
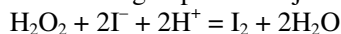
$$\begin{aligned} [\text{Ba}^{2+}] &= 2,251 \cdot 10^{-7} \text{ mol/dm}^3 \\ [\text{SO}_4^{2-}] &= 4,887 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3 \\ [\text{HSO}_4^-] &= 6,713 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3 \\ [\text{H}^+] &= 1,649 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3 \\ \text{pH} &= 1,78 \end{aligned}$$

II. Ha a kénsavat mindkét lépcsőjében erős savnak tekintjük akkor, sokban egyszerűsödik a feladatunk, és a következő eredményre jutunk:

$$\begin{aligned} [\text{Ba}^{2+}] &= 9,483 \cdot 10^{-7} \text{ mol/dm}^3 \\ [\text{SO}_4^{2-}] &= 1,160 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3 \\ [\text{HSO}_4^-] &= 0 \text{ mol/dm}^3 \\ [\text{H}^+] &= 2,32 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3 \\ \text{pH} &= 1,63 \end{aligned}$$

Látható, hogy a kénsav kétértékű erős savként történő kezelése jelentős hibát okoz savas oldat esetén.

A keletkezett hidrogén-peroxidot jodometriásan a következő egyenletek alapján tudjuk mérni:



Tehát a 1 mol hidrogén-peroxiddal 2 mmol tioszulfát egyenértékű. Így összesen 15,36 mmol, azaz **1536 cm³**. Természetesen pontos titráláshoz nem lehet ilyen hatalmas mennyiséget használni, hanem a minta kisebb részletét kell titrálni.

A feladatra 26 megoldás érkezett és ebből 16 volt hibátlan. A pontátlag 8,50 pont. A feladat első része 7, míg a második 3 pontot ért. Teljes értékű megoldásnak fogadtuk el azt, ha valaki a II. úton oldotta meg a feladatot, mivel a feladatban nem utalt semmi a kénsav második disszociációs lépcsőjével kapcsolatos tudnivalókra.

(Varga Szilárd)

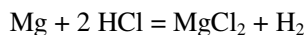
H98.

A sósavas és a nátrium-hidroxidos oldás során látjuk, hogy a szilárd maradékok összege épp a teljes tömeg, ezért sósavban csak az **A** elem, nátrium-hidroxidban csak a **B** elem oldódott.

Általánosan:

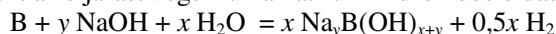


A fejlődő hidrogén térfogatából 0,04 mol az anyagmennyisége. Ekkor **A** tömege 0,08x g és a moláris tömege $M_A = 0,96/(0,08x) = 12x \text{ g/mol}$. Az x lehetséges értékein végigfutva az első értelmes (x megegyezik a reakció után a fém oxidációs számával) eredmény a Mg. Többen a Ti megoldást is megtalálták, azonban a Ti sósavban nem oldódik. **A**-ra tehát:

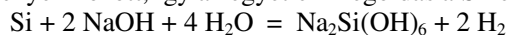


Azt is megállapítottuk, hogy a keverék 0,04 mol Mg-ot tartalmaz.

Ugyanezt az eljárást végezzük a nátrium-hidroxidos oldás esetén:

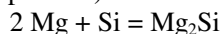


a moláris tömege: $M_B = 7x \text{ g/mol}$. A Li oldódna sósavban, Fe esetén nem megy el +6 oxidációs állapotig ilyen körülmények között, így az egyetlen megoldás a Si lehet. Ekkor **B**-re:

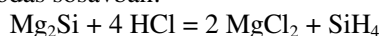


A keverék 0,02 mol Si-ot tartalmaz.

A harmadik reakcióban a hevítés és oldás után nem marad semmilyen szilárd maradék, ezért a következő reakcióhoz sztöchiometrikus arányban vannak jelen az elemek (amint a fejlődő hidrogén mennyiségéből is megállapítottuk):

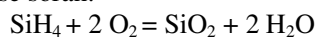


Az oldódás sósavban:



Tehát 0,02 mol SiH_4 fejlődik, ami 0,448 dm³.

Az égése során:



$2 \cdot 0,448 \text{ dm}^3 = 0,896 \text{ dm}^3$ oxigén fogy; kb. 0,1 dm³ marad feleslegben és a termékek nem légneműek; ezért megkaptuk a maradékra a 10%-ot.

Érdeemes volt a feladat első két és egyben egyszerűbb állításából kiindulni, mert az ettől való eltérés több félreértéshez vezetett. Többen számítás nélkül csak reakciókat írtak, ahol a Ti is a Si-hoz hasonlóan viselkedett,

illetve a P, mint hamis megoldás szintén előkerült. A számítás döntött volna a csak papíron működő reakciók helytelenségéről.

Többen nem ellenőrizték a feladatban megadott összes számadatot, illetve az **A** és **B** elemek megállapításakor is sokan csak megadtak egy megoldást és nem ellenőrizték, hogy lehet-e más is.

A feladatra 21 megoldás érkezett, a pontátlag 69,5%. Hibátlan megoldást küldtek be: Zsótér Soma, Virágh Eszter, Sebő Anna és Pócs Eszter Sarolta.

(Nagy Péter)

H99.

A feladat célja az oldhatósági szorzat fogalmának megismertetése és a sajátion hatás tanulmányozása volt. Ezért a feladat során az anionok sav-bázis tulajdonságaival nem foglalkozunk.

a)

i. a CaSO_4 MA típusú csapadék, ezért tiszta vízben az oldhatósága a következőképpen számolható:

$$S = \sqrt{L} = 4,95 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3 \quad 1 \text{ pont}$$

ii. a CaF_2 MA_2 típusú csapadék, ezért tiszta vízben az oldhatóság a következőképpen számolható:

$$S = \sqrt[1+2]{\frac{L}{1 \cdot 2^2}} = \sqrt[3]{\frac{L}{4}} = 2,15 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3 \quad 2 \text{ pont}$$

iii. a Bi_2S_3 M_2A_3 típusú csapadék, ezért tiszta vízben az oldhatóság a következőképpen számolható:

$$S = \sqrt[2+3]{\frac{L}{2^2 \cdot 3^3}} = \sqrt[5]{\frac{L}{108}} = 1,71 \cdot 10^{-15} \text{ mol/dm}^3 \quad 2 \text{ pont}$$

Sajnos a bizmut(III)-szulfid oldhatósági szorzata kimaradt az adatok közül. A fenti számításokat a függvény táblázat oldhatósági szorzat értékével végeztük. Minden máshonnan származó állandóval való számolást elfogadtunk, ha nem volt elvi hibás a levezetés, illetve csak a helyes végképlet számítás nélkül is maximális pontszámot ért.

b)

i. Az ezüst-jodid esetében nagy feleslegben jelenlevő sajátion hatással kell csak számolnunk MA típusú csapadéknál:

$$S = \frac{L}{[\text{I}^-]} = 8,30 \cdot 10^{-16} \text{ mol/dm}^3 \quad 2 \text{ pont}$$

ii. Az ólom-jodid esetében egy MA_2 típusú csapadékunk van, amikor a nagy feleslegben lévő sajátionban a csapadék komplexképződés közben tud oldódni. Először is számítsuk ki az α_L értékét, mivel nagy a sajátion koncentrációja és viszonylag gyenge komplexet képez a fémmionnal, ezért közelíthetjük, úgy hogy koncentrációja állandó marad. Így $\alpha_L = 44,45$. Az oldhatóságot, pedig a következő képlet alapján számíthatjuk

$$S = \frac{L\alpha_L}{[\text{I}^-]^2} = 6,22 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3 \quad 3 \text{ pont}$$

A feladatra 24 megoldás érkezett, ebből 8 hibátlan. A pontátlag 7,83.

(Varga Szilárd)

H100.

A $[\text{TI}^+][\text{Cl}^-] < L$ egyenlőtlenségnek kell teljesülnie ahhoz, hogy ne legyen túltelített az oldat TiCl -ra nézve. Mivel az oldatok térfogatai összeadhatóak, a hígulást figyelembe véve az alábbi koncentrációkat kapjuk (c_1, V_1 : a TiNO_3 -oldat kiindulási koncentrációja, illetve térfogata, c_2, V_2 : a NaCl -oldat kiindulási koncentrációja, illetve térfogata):

$$[\text{TI}^+] = \frac{c_1 \cdot V_1}{V_1 + V_2} \quad [\text{Cl}^-] = \frac{c_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2}$$

Tehát felírható, hogy:

$$[\text{TI}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = \frac{c_1 \cdot V_1}{V_1 + V_2} \cdot \frac{c_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2} = \frac{c_1 \cdot c_2 \cdot V_1 \cdot V_2}{(V_1 + V_2)^2} < L$$

Melyből az alábbi V_2 -ben másodfokú egyenlőtlenséget kapjuk:

$$0 < L \cdot V_2^2 + (2 \cdot L \cdot V_1 - c_1 \cdot c_2 \cdot V_1) \cdot V_2 + L \cdot V_1^2$$

Ahhoz, hogy bármilyen térfogatarányban, azaz egy adott V_1 ismeretében bármely V_2 esetén teljesüljön az egyenlőtlenség, a diszkriminánsnak negatívnak kell lennie:

$$0 > (2 \cdot L \cdot V_1 - c_1 \cdot c_2 \cdot V_1)^2 - 4 \cdot L \cdot L \cdot V_1^2 = V_1^2 \cdot [(2 \cdot L - c_1 \cdot c_2)^2 - (2 \cdot L)^2] = \\ = V_1^2 \cdot (-c_1 \cdot c_2) \cdot (4 \cdot L - c_1 \cdot c_2)$$

Ebből pedig következik, hogy a $4 \cdot L > c_1 \cdot c_2$ feltételnek kell teljesülnie. Azaz maximálisan $c_2 = 4 \cdot 6 \cdot 10^{-4} / 0,100 \text{ mol/dm}^3 = 0,024 \text{ mol/dm}^3$ lehet a NaCl oldat koncentrációja.

A b) kérdés esetén a NaCl-oldat koncentrációja nagyobb, mint $0,024 \text{ mol/dm}^3$, így biztosak lehetünk abban, hogy leválik a csapadék. Először meg kell állapítanunk, hogy mekkora térfogatú NaCl-oldat hozzáadásával válik telítetté az oldat TiCl -ra nézve.

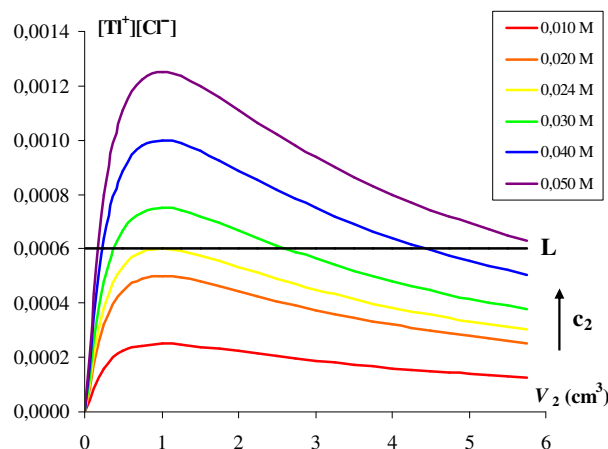
$$[\text{Ti}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = \frac{c_1 \cdot V_1}{V_1 + V_2} \cdot \frac{c_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2} = \frac{c_1 \cdot c_2 \cdot V_1 \cdot V_2}{(V_1 + V_2)^2} = L$$

Ismert $c_1 = 0,100 \text{ mol/dm}^3$, $c_2 = 0,030 \text{ mol/dm}^3$, $V_1 = 0,001 \text{ dm}^3$, így az egyenletet V_2 -re megoldva két gyököt kapunk, és mindkettőnek van reális kémiai tartalma:

$$V_2(1) = 3,8 \cdot 10^{-4} \text{ dm}^3 = 0,38 \text{ cm}^3, \text{ illetve } V_2(2) = 2,62 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 = 2,62 \text{ cm}^3.$$

A kapott eredményeket a következőképp értelmezhetjük: a kisebb térfogatú NaCl-oldat hozzáöntésekor kezdődik el a csapadék leválása, tehát $V_2 < V_2(1)$ esetén nincs csapadék-leválás. A nagyobbik eredményül kapott térfogatot elérve viszont ismét telítetté válik az oldat TiCl -ra nézve (hígulás!!!), majd a $V_2 > V_2(2)$ NaCl-oldattérfogat esetén szintén nem tapasztalunk csapadékleválást.

[Megjegyzés: Ábrázoljuk a hígítás alapján elméletileg kiszámítható $[\text{Ti}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$ szorzatot V_2 függvényében különböző c_2 koncentrációk esetén ($V_1 = 1,00 \text{ cm}^3$, $c_1 = 0,100 \text{ mol/dm}^3$ továbbra is)!



Mint látható, $c_2 < 0,024 \text{ mol/dm}^3$ esetén a görbék nem metszik az L értékének megfelelő egyenest, azaz semmilyen térfogatarányban sem válik le csapadék. Amennyiben $c_2 = 0,024 \text{ mol/dm}^3$, 1 : 1 térfogatarány esetén éppen telítetté válik az oldat, bármely más térfogataránynál telítetlen az oldat TiCl -ra nézve. Ha $c_2 > 0,024 \text{ mol/dm}^3$, a görbe két helyen is metszi az $L = 0,0006$ vízszintes egyenest, a két metszéspont közötti tartományban van csapadék, a metszéspontokban éppen telített az oldat, azokon kívül pedig nincs csapadékleválás. Azt is megfigyelhetjük, hogy minél töményebb a NaCl-oldat (azaz minél nagyobb c_2), annál szélesebb térfogat-tartományban történik csapadék-leválás.]

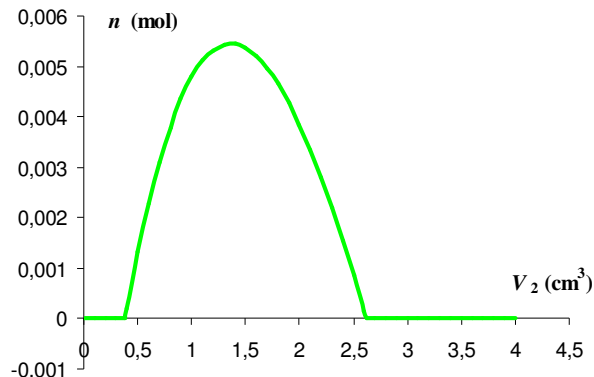
Most pedig foglalkozzunk a $V_2(1) < V_2 < V_2(2)$ tartománnyal! Amennyiben n anyagmennyiségű csapadék válik ki V_2 térfogatú NaCl-oldat hozzáöntése után, felírhatjuk a következő egyenletet:

$$[\text{Ti}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = \frac{c_1 \cdot V_1 - n}{V_1 + V_2} \cdot \frac{c_2 \cdot V_2 - n}{V_1 + V_2} = L$$

Ezt rendezve az alábbi másodfokú egyenlethez jutunk:

$$0 = n^2 - (c_1 \cdot V_1 + c_2 \cdot V_2) \cdot n + c_1 \cdot c_2 \cdot V_1 \cdot V_2 - L(V_1 + V_2)^2$$

Adott V_2 esetén megoldva az egyenletet kapunk két értéket n -re, melyek közül csak az egyiknek (kisebbiknek) van reális kémiai tartalma. A megfelelő $V_2 - n$ értékpárokat ábrázolva az alábbi diagramot kapjuk:

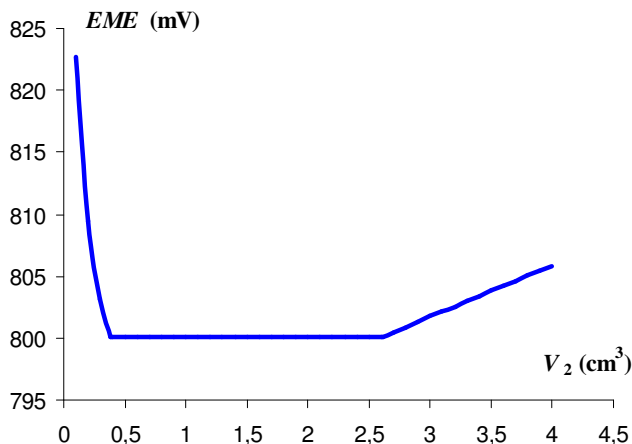


Megfigyelhető, hogy a NaCl-oldat hozzáadásakor kezdetben nem válik le csapadék, majd 0,38 cm³-nél megindul a TlCl-csapadék leválása. A csapadék mennyisége kb. 1,36 cm³-nél eléri a maximumot, majd ennél nagyobb térfogatú NaCl-oldat hozzáadása már a csapadék mennyiségének csökkenésével jár. Amennyiben $V_2 > 2,62$ cm³, a keletkező oldat telítetlen TlCl-ra nézve.

A c) kérdés megválaszolásához ki kell számítanunk az oldatban lévő (egyensúlyi) Tl^+ , illetve Cl^- koncentrációkat. Mivel a b) pontban már meghatároztuk a leváló csapadék mennyiségét, a kérdéses koncentrációk könnyen számíthatóak:

$$[Tl^+]_c = \frac{c_1 \cdot V_1 - n}{V_1 + V_2} \quad [Cl^-]_e = \frac{c_2 \cdot V_2 - n}{V_1 + V_2}$$

A koncentrációkból a példában megadott egyenletekkel meghatározhatjuk a két elektródpotenciált, majd ezek különbségéből az elektromotoros erőt. A megfelelő értékpárokat ábrázolva a következő diagramot kapjuk:



Természetesen az elektródpotenciált mind a Tl^+ , mind a Cl^- ionok mennyisége befolyásolja, de megállapítható, hogy a kis térfogatoknál elsősorban a kis mennyiségű Cl^- ion okozza a meredek csökkenést. Nagy térfogatok esetén viszont már a Tl^+ ionok kis mennyisége a döntő, a tallium elektródpotenciálja változik meredekebben. Igen érdekes az a tartomány, ahol csapadék válik le, mivel ekkor az elektromotoros erőre felírható a következő kifejezés:

$$E_{MF} = \varepsilon(2) - \varepsilon(1) = +270\text{mV} - 59\text{mV} \cdot \lg[Cl^-] - (-340\text{mV} + 59\text{mV} \cdot \lg[Tl^+]) =$$

$$= 610\text{mV} - 59\text{mV} \cdot \lg\left(\frac{[Tl^+]}{[Cl^-]}\right) = 610\text{mV} - 59\text{mV} \cdot \lg L = \underline{\underline{800,1\text{mV}}}$$

csapadékleválás tartományában az elektromotoros erő konstans. Mint ahogyan az ábrán is látszik, a

HO-40.

Az oldat mindkét esetben mindkét sóra nézve telített, mert mindkét esetben jelen van szilárd fázis. Jelöljük az 1 dm³-re eső PbCl₂, illetve PbSO₄-mennyiséget [PbCl₂], illetve [PbSO₄]-gyel. Írjuk fel az oldhatósági szorzatokat (1-2. egyenlet) a csapadékok tömegének egyenlőségét (3. egyenlet), a töltésmérleget (4. egyenlet), végül az anyagmérleget a négy ionra (5-8. egyenlet):

$$[\text{Pb}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 1,06 \cdot 10^{-8} \quad (1)$$

$$[\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-]^2 = 2,12 \cdot 10^{-5} \quad (2)$$

$$303,2[\text{PbSO}_4] = 278,2[\text{PbCl}_2] \quad (3)$$

$$2[\text{Pb}^{2+}] + [\text{Na}^+] = 2[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{Cl}^-] \quad (4)$$

$$[\text{Pb}^{2+}] + [\text{PbCl}_2] + [\text{PbSO}_4] = \frac{1}{278,2V} \quad (5a)$$

$$[\text{Pb}^{2+}] + [\text{PbCl}_2] + [\text{PbSO}_4] = \frac{1}{303,2V} \quad (5b)$$

$$[\text{Cl}^-] + 2[\text{PbCl}_2] = 2 \cdot \frac{1}{278,2V} \quad (6a)$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{PbSO}_4] = \frac{1}{303,2V} \quad (6b)$$

$$[\text{Na}^+] = 0,02 \text{ M} \quad (7a)$$

$$[\text{Na}^+] = 0,01 \text{ M} \quad (7b)$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{PbSO}_4] = 0,01 \text{ M} \quad (8a)$$

$$[\text{Cl}^-] + 2[\text{PbCl}_2] = 0,01 \text{ M} \quad (8b)$$

(Felhasználtuk, hogy a PbSO₄, illetve a PbCl₂ moláris tömege 303,2, illetve 278,2 g/mol.)

a) Az (1) és (2) egyenletekből

$$[\text{Pb}^{2+}] = \frac{2,12 \cdot 10^{-5}}{[\text{Cl}^-]^2} \text{ és } [\text{SO}_4^{2-}] = 5 \cdot 10^{-4} [\text{Cl}^-]^2.$$

Felhasználva, hogy $[\text{Na}^+] = 0,02 \text{ mol / dm}^3$, (4)-ből a következő megoldandó egyenletre jutunk:

$$\frac{4,24 \cdot 10^{-5}}{[\text{Cl}^-]^2} + 0,02 = 10^{-3} [\text{Cl}^-]^2 + [\text{Cl}^-]$$

Mivel $10^3 \text{ mol / dm}^3 \gg [\text{Cl}^-]$, ezért $10^{-3} [\text{Cl}^-]^2 \ll [\text{Cl}^-]$, vagyis $10^{-3} [\text{Cl}^-]^2 + [\text{Cl}^-] \approx [\text{Cl}^-]$.

A fenti elhanyagolás után a $\frac{4,24 \cdot 10^{-5}}{[\text{Cl}^-]^2} + 0,02 = [\text{Cl}^-]$ egyenletre jutunk, melyet ezután a

$$[\text{Cl}^-] = \sqrt[3]{4,24 \cdot 10^{-5} + 0,02[\text{Cl}^-]^2}$$
 alakra hozhatunk.

Ezt az egyenletet iterációval (7 lépés) megoldva

$$[\text{Cl}^-] = 4,297 \cdot 10^{-2} \text{ mol / dm}^3 \text{ adódik.}$$

Innen $[\text{SO}_4^{2-}] = 9,231 \cdot 10^{-7} \text{ mol / dm}^3$ és $[\text{Pb}^{2+}] = 1,148 \cdot 10^{-2} \text{ mol / dm}^3$.

A szulfátionok anyagmérlegéből

$$[\text{PbSO}_4] = 0,01 - [\text{Pb}^{2+}] = 9,999 \cdot 10^{-3} \text{ mol / dm}^3.$$

Innen (3) alapján $[\text{PbCl}_2] = 1,090 \cdot 10^{-2} \text{ mol / dm}^3$. Ezeket (6a)-ba írva:

$$2 \cdot \frac{1}{278,2V} = [\text{Cl}^-] + 2[\text{PbCl}_2] = 6,477 \cdot 10^{-2} \text{ mol / dm}^3.$$

Innen $V = 111,0 \text{ cm}^3$.

b) Most $[Na^+] = 0,01 \text{ mol / dm}^3$, ezért (1), (2) és (4) alapján:

$$\frac{4,24 \cdot 10^{-5}}{[Cl^-]^2} + 0,01 = 10^{-3}[Cl^-]^2 + [Cl^-]$$

A fenti elhanyagolást elvégezve a $\frac{4,24 \cdot 10^{-5}}{[Cl^-]^2} + 0,01 = [Cl^-]$ egyenlethez jutunk.

Ez az egyenlet $[Cl^-] = \sqrt[3]{4,24 \cdot 10^{-5} + 0,01[Cl^-]^2}$ alakba írható. 4 iterációs lépés után kapjuk, hogy $[Cl^-] = 3,85 \cdot 10^{-2} \text{ mol / dm}^3$.

Innen $[SO_4^{2-}] = 7,43 \cdot 10^{-7} \text{ mol / dm}^3$ és $[Pb^{2+}] = 1,43 \cdot 10^{-2} \text{ mol / dm}^3$.

(5b) és (6b) összevetéséből:

$$[Pb^{2+}] + [PbCl_2] + [PbSO_4] = [SO_4^{2-}] + [PbSO_4].$$

Innen viszont $[PbCl_2] = [SO_4^{2-}] - [Pb^{2+}] \leq 0$. Ez tehát nem lehetséges.

Ennek oka az, hogy a $PbSO_4$ -re telített oldat Pb^{2+} -koncentrációja olyan kicsiny, hogy a fenti módon nem kaphatunk a viszonylag nagy oldhatósági szorzat értékkel rendelkező $PbCl_2$ -ra nézve telített oldatot. Ha ugyanis kis térfogatú $NaCl$ -oldatot adunk a telített $PbSO_4$ -oldathoz, a beoldódó ólomionok mennyisége nem lesz elég nagy a csapadék kiválásához. Nagy térfogatú $NaCl$ -oldat hozzáadása esetén viszont az oldat térfogata növekszik meg annyira, hogy már oldatban tudja tartani a benne lévő $PbCl_2$ -mennyiséget.

Megjegyzés: Feltűnő, hogy mindkét esetben nyolc egyenlet jut hét ismeretlenre. Figyelmesebben megvizsgálva viszont az egyenleteket, észrevehetjük, hogy nem függetlenek egymástól. Ha ugyanis az (5a) és (6a) egyenletek bal oldalát egyenlővé tesszük, és az így kapott egyenlet kétszereséből kivonjuk a (4) egyenletet a $2[PbSO_4] = [Na^+] - 2[SO_4^{2-}]$ egyenletre jutunk. Ezt azonban (7a) és (8a) különbségeként is megkaphatjuk. Hasonlóan járhatunk el az (5b)-(8b) egyenletek esetén is. Ezért szükséges a (3) is, ami egy újabb független egyenlet.

A feladatra 12 megoldás érkezett. A pontátlag 5,5 p. Hibátlan megoldást küldött be Batki Júlia, Sebő Anna, Vörös Tamás és Zsótér Soma (ELTE Apáczai Csere János Gyak. Gimn.). A feladat b) részét csak ők tudták helyesen megoldani.

(Komáromy Dávid)

HO-41.

A feladat megoldásához, írjuk fel a következő egyenleteket.

$$\text{Anyagmérleg: } S = [Ba^{2+}] = [Cr] = [CrO_4^{2-}] + [HCrO_4^-] + 2[Cr_2O_7^{2-}]$$

Töltésmérleget nem írunk fel, mert nem ismerjük az oldatban lévő összes komponenst, ugyanis az oldat pH-ját sav, illetve bázis hozzáadásával állítjuk be.

$$\text{Egyensúlyi állandók: } L = [Ba^{2+}][CrO_4^{2-}]$$

$$K = [Cr_2O_7^{2-}]/[HCrO_4^-]^2$$

$$K_2 = [CrO_4^{2-}][H^+]/[HCrO_4^-]$$

Az egyenleteket megoldva kapjuk a következő eredményeket:

	pH = 5,0		pH = 9,0	
$S = [Ba^{2+}]$	$7,24 \cdot 10^{-5}$	mol/dm ³	$1,27 \cdot 10^{-5}$	mol/dm ³
$[CrO_4^{2-}]$	$2,21 \cdot 10^{-6}$	mol/dm ³	$1,26 \cdot 10^{-5}$	mol/dm ³
$[HCrO_4^-]$	$8,99 \cdot 10^{-5}$	mol/dm ³	$3,99 \cdot 10^{-8}$	mol/dm ³
$[Cr_2O_7^{2-}]$	$1,54 \cdot 10^{-7}$	mol/dm ³	$5,04 \cdot 10^{-14}$	mol/dm ³

A feladatra 11 megoldás érkezett, hibátlan megoldást küldött be: Bacsó András, Batki Júlia, Májusi Gábor, Vörös Tamás és Zsótér Soma. A pontátlag 7,82.

(Varga Szilárd)

HO-42. a) Sztöchiometrikus arányban öntjük össze az oldatokat, tehát: $[Ag^+] = [Cl^-] = \sqrt{L} = 1,27 \cdot 10^{-5} \text{ mol / dm}^3$

Az oldatban maradó $AgCl$ elhanyagolható a csapadékhoz képest, így gyakorlatilag 0,02 mol, azaz **2,87 g** $AgCl$ válik le. (1 pont)

b) AgCl és Ag₂S megjelenésére számíthatunk, viszont látható, hogy óriási különbség van a két só oldhatósága között, így első közelítésben feltételezzük, hogy 100%-ban Ag₂S válik le, és az összes Cl⁻ felszabadulva az oldatba megy. Ennek következménye, hogy minden Cl⁻ mellé jut egy felszabaduló H⁺ a H₂S-ből.

$$[\text{H}^+] = [\text{Cl}^-] = 0,1 \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 1$$

Ilyen savas közegben: $c_{\text{H}_2\text{S}} \cong [\text{H}_2\text{S}] = 0,1 \text{ mol / dm}^3$

$$\alpha_H = 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_2} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_1 K_2} = \frac{c_{\text{H}_2\text{S}}}{[\text{S}^{2-}]} = 9,1575 \cdot 10^{19} \Rightarrow [\text{S}^{2-}] = 1,09 \cdot 10^{-21} \text{ mol / dm}^3$$

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{\frac{L_{\text{Ag}_2\text{S}}}{[\text{S}^{2-}]}} = 1,21 \cdot 10^{-14} \text{ mol / dm}^3$$

Feltételezés ellenőrzése: az így kialakult oldatban: $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1,21 \cdot 10^{-15} < L_{\text{AgCl}}$, tehát a feltevés igaz. A kialakuló csapadék **100%-ban Ag₂S**, mennyisége pedig 0,01 mol, tehát tömege: **2,48 g. (3 pont)**

c) Első közelítésben itt is feltételezhetjük, hogy még mindig nem válik telítetté az oldat AgCl-ra. A teljes térfogat: 300 cm³. Számolni kell az oldat hígulásával: $[\text{H}^+] = 0,067 \text{ mol / dm}^3 \Rightarrow \text{pH} = 1,18$. Ilyen alacsony pH-n még mindig: $c_{\text{H}_2\text{S}} \cong [\text{H}_2\text{S}] = 0,067 \text{ mol / dm}^3$

$\alpha_H = 4,07 \cdot 10^{19} \Rightarrow [\text{S}^{2-}] = 1,64 \cdot 10^{-21} \text{ mol / dm}^3 \Rightarrow$
 $\Rightarrow [\text{Ag}^+] = 9,88 \cdot 10^{-15} \text{ mol / dm}^3$; $[\text{Cl}^-] = 0,23 \text{ mol / dm}^3$ $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] < L_{\text{AgCl}}$, tehát a feltevés igaz. A kialakuló csapadék tömege és összetétele a b alkérdéshez képest változatlan. **(2 pont)**

d) Ha itt is feltételezzük, hogy beoldódik az összes I⁻, akkor minden érték megegyezne a b alkérdésbeli értékekkel, viszont:

$[\text{Ag}^+][\text{I}^-] = 1,21 \cdot 10^{-15} > L_{\text{AgI}}$, tehát a feltételezés nem igaz, az oldat egyszerre lesz telített AgI-ra és Ag₂S-ra is.

$$[\text{I}^-] \cong [\text{H}^+]$$

$0,1 \cong c_{\text{H}_2\text{S}}$ (az oldat savassága miatt)

Töltésmérleg: $[\text{H}^+] + [\text{Ag}^+] = [\text{I}^-] + [\text{HS}^-] + 2[\text{S}^{2-}]$

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]}$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]}$$

$$L_{\text{AgI}} = [\text{Ag}^+][\text{I}^-] \cong [\text{Ag}^+][\text{H}^+] \Rightarrow [\text{Ag}^+] \cong \frac{L_{\text{AgI}}}{[\text{H}^+]}$$

$$L_{\text{Ag}_2\text{S}} = [\text{Ag}^+]^2[\text{S}^{2-}] \Rightarrow [\text{S}^{2-}] = \frac{L_{\text{Ag}_2\text{S}}[\text{H}^+]^2}{L_{\text{AgI}}^2}$$

A két savállandóból: $[\text{H}_2\text{S}] = 0,1 = [\text{S}^{2-}] \cdot \frac{[\text{H}^+]^2}{K_1 K_2} = \frac{L_{\text{Ag}_2\text{S}}}{L_{\text{AgI}}^2} \cdot \frac{[\text{H}^+]^4}{K_1 K_2}$ $[\text{I}^-] = 2,62 \cdot 10^{-2} \text{ mol / dm}^3$
 $\Rightarrow [\text{H}^+] = 2,62 \cdot 10^{-2} \text{ mol / dm}^3 \Rightarrow \text{pH} = 1,58$ $[\text{Ag}^+] = 3,17 \cdot 10^{-15} \text{ mol / dm}^3$

A levált csapadék: 4,12g, ennek 84,2 (m/m)%-a AgI és 13,8 (m/m)%-a Ag₂S. (4 pont)

A feladatra 15 megoldás érkezett, ebből egy lett hibátlan (Vörös Tamás) és két 9 pontos (Batki Júlia és Zsótér Soma). A pontátlag 3,4 pont. Jellemző hiba, hogy sokan nem tudták értelmezni a kén-hidrogénnel telítést. Ennek helyes értelmezése, hogy egy oldatba addig vezetjük a kén-hidrogént, amíg már nem tapasztalunk elnyelést, tehát a példában a $[\text{H}_2\text{S}] = 0,1 \text{ M}$ -ből nem kellett levonni az Ag⁺-nal ekvivalens szulfid mennyiséget. Ezért a hibáért csak egy helyen vontam le pontot a megoldásokban, ha ezen hibát leszámítva a az elv jó, akkor maximális pontszámot adtam az egyéb helyeken.

(Klencsár Balázs)