GONDOLKODÓ

„MIÉRT?” (WHY? WARUM?)”

Alkotó szerkesztő: Dr. Róka András

Ebben a rovatban általatok is jól ismert jelenségek, vagy otthon is elvégezhető kísérletek magyarázatát várjuk el tőletek. A feladatok megoldásával minden korosztály próbálkozhat, hiszen a jelenséget különböző tudásszinten is lehet értelmezni. Éppen ezért részmegoldásokat is be lehet küldeni! A lényeg az ismeretek mozgósítása, az önálló elképzelés bizonyító erejű kifejtése. A kérdéseket (olykor) szándékosan fogalmazzuk meg a mindennapok nyelvén, hogy – reményünk szerint – minél inkább a lényegre irányítsuk a figyelmet. Jó szórakozást és sikeres munkát kívánunk!

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

KÖKÉL „Miért”
ELTE Főiskolai Kémiai Tanszék
Budapest Pf. 32.
1518

1. A klórmolekula ugyanúgy apoláris, mint a hidrogénmolekula, mégis oldódik a vízben. Miért?

Mi a hasonlóság és mi a különbség a két molekula szerkezetében?

2. A szén-dioxid éppúgy szén- és oxigénatomokból áll, mint a szén-monoxid. A szimmetrikus töltéseloszlás miatt ugyanúgy apolárisnak tekintjük, mint a szén-monoxidot. Mégis oldódik vízben. Miért?

3. Egy mázatlan agyaghenger gumidugón keresztül egy közlekedő edénnyel van kapcsolatban. Az agyaghengerre egy hidrogénnel telt főzőpoharat helyezünk. A közlekedő edény ekkor a hengeren belüli tér nyomásnövekedését jelzi. Miért ébred nyomáskülönbség, mikor a külső és belső tér, vagyis a hidrogén és a levegő hőmérséklete és nyomása a ráhelyezés előtt azonos, hiszen a főzőpohár nyitott.

4. „Kacsa” vagy reális az a technikai körökben terjedő hír, hogy a benzin molekulái képesek kölcsönhatásba lépni a mágneses térrel? Tartalmaznak-e olyan részecskéket a szénhidrogén-molekulák, melyek mágneses sajátsággal rendelkeznek?

5. Az égés feltételeinek megismerése során zavarba ejtő tapasztalat volt, hogy a lőpor légritkított térben is égett. A lőpor a hevítés hatására a szén-dioxidot tartalmazó lombik alján is lángra lobban. Miért?

6. Az autó - versenyautó tuning terjedő változata a „nitro” vagy „nitróz” alkalmazása, ami a dinitrogén-oxid fedőneve. A könnyen cseppfolyósítható dinitrogén-oxidot az üzemanyaggal együtt fecskendezik a motor hengereibe. Mi lehet az oka a teljesítmény növekedésének?

7. A versenyautók, repülőgépek sebessége mögött éppúgy az égés sebessége rejlik, mint a gyertya esetében. A vadászgépek felszállásakor egy-egy hajtómű másodpercenként több mint 1 liter kerozint fogyaszt. Hogyan biztosítják az égés feltételét? Mi a hasonlóság, és mi a különbség a gyertya égése és a hajtóművek működése között?

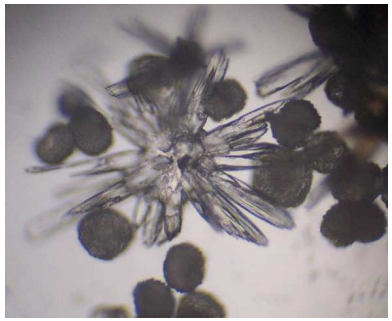
8. Igaz-e az, hogy a benzinhez, illetve gázolajhoz kis mennyiségben kevert víz a motorban hidrogénre és oxigénre bomlik, és a motor az így keletkezett durranógáz robbanó erejét is hasznosítja?

Feladatok kezdőknek

Alkotó szerkesztő: Tóth Albertné
toth.albertne@freemail.hu

A formai követelményeknek megfelelő dolgozatokat a következő címen várjuk 2009. január 12-ig postára adva:
KÖKÉL Feladatok kezdőknek
Irinyi János Gimnázium és Szakközépiskola
4024 Debrecen
Irinyi utca 1.

K96. A fénykép egy mikroszkóp lencséje alatt lévő mangán-oxalát kristályról készült. A vegyület 38,43 m/m% Mn-t, 44,77 m/m% oxigént és 16,80 m/m% szenet tartalmaz.



a.) **Határozd meg a kristályvíz mentes mangán-oxalát képletét!**

b.) A mangán-oxalát sója a sóskasavként is ismert kétértékű oxálsavnak. Ez a sav szilárd halmazállapotú és kristályvízzel kristályosodik. Az oxálsav **:** kristályvíz anyagmennyiség arány meghatározása céljából szárítószekrényben kiszárítottunk 1-1 vegyszeres kanálnyi kristályos oxálsavat. **Határozd meg a kristályos sóskasav összegképletét a táblázat mérési eredményei alapján!**

Idő:	Cselekvés /művelet	I. minta	II. minta
8^{00}-8^{15}	Mérőedények tömegének lemérése	35,40 g	35,88 g
8^{15}-8^{30}	Mérőedény+kristályos oxálsav tömege	39,41 g	38,89 g
8^{30}-9^{30}	Szárítás szárítószekrényben 105°C-on		
9^{30}-9^{45}	A minták kihűlése exszikkátorban		
9^{45}-10^{00}	A vízmentes oxálsav+edények tömege	38,26 g	38,03 g

K97. Valamely ismeretlen vegyület alkálifém-, és halogenid–ionokból áll. Az alkotó atomok közül a nagyobb elektronegativitású atomnak 4-szer nagyobb az elektronvonzó képessége, mint a másik atoménak. A két atom elektronegativitásának különbsége: 3.
a.) Mennyi a vegyületet alkotó atomok elektronegativitása ?
b.) Miért nevezetes a két atom EN értéke?
c.) Mi a kérdéses vegyület képlete és neve?
d.) A feladatban szereplő kétféle atom (illetve elem) mindegyike külön-külön is alkot vegyületet a H-nel. Mi az összetételük és mi a nevük ezeknek a vegyületeknek? Milyen halmazállapotúak?
e.) Hogyan magyarázzuk azt a tényt, hogy a hidrogén-halogenid sűrűsége a várakozással szemben nem kisebb, hanem nagyobb a levegő sűrűségétől?

K98 *"A tudomány nyelve az angol ─ akcentussal" vélekedik Oláh György Nobel-díjas kémikus, aki a saját szakterületén is megtapasztalhatta ezt a különböző nemzetiségű kutatókkal való (sikeres) együttműködésben..*
A szénvegyületek pozitív töltésű ionjainak (a karbokationoknak) az előállításához használt rendkívül reakcióképes savak ,az un.. „szupersavak" közül is kitűnik egy, amely a „mágikus sav" címet viseli.
Határozd meg ennek a bizonyos mágikus savnak az összetételét!
Az általánosan FSO_3H─MeF_x- nek jelölt képletben az „Me" egy ismeretlen fémet,az "x" egy meghatározandó index számot jelöl.A „mágikus sav" fém-ion tartalma 38,43 tömegszázalék, illetve 8,33 mól%..

K99. A Lidocain érzéstelenítőt először 1946-ban állították elő. A Lidocain szenet, hidrogént, nitrogént és oxigént tartalmaz.111 mg Lidocain elégetésével 286 mg CO_2 gáz keletkezik. **Határozd meg a vegyület összegképletét**, ismerve, hogy a vegyület nitrogéntartalma 12,61 m/m%, oxigéntartalma 7,21 m/m%.

Dr. Kéki Sándor, Debreceni Egyetem

K100. „Zöld Kémiai" szempontból indokolt volt az anyagok előállítására, keletkezésére vonatkozóan bevezetni a környezeti faktor fogalmát.
A környezeti faktorral az 1kg végtermékre eső hulladék tömegét adjuk meg kg egységben. Az alábbi reakciókban közös vonás, hogy mindegyikben $CaCO_3$ keletkezik Tekintsük ezt céltermékneк, a többit hulladéknak! A reakcióegyenletek táblázatba történő beírása után határozd meg a folyamatok környezeti (*f*) faktorát!

A folyamat neve:	Reakcióegyenlet:	Faktor(*f*)
Keményvíz($CaCl_2$) szódás vízlágyítása		
A cseppkőképződés folyamata		
A meszelt fal száradása		
Égetett mész és szén-dioxid reakciója		

Olvasmány A „Zöld Kémia 12 pontja”

1. *Megelőzés* (A hulladék keletkezésének megelőzése a későbbi megsemmisítése helyett)
2. *Maximális anyagfelhasználás*(Törekvés a melléktermékek képződésének visszaszorítására.)
3. *A legkevésbé veszélyes reakció keresése:*(A régi és az új anyagok a környezetre nem ártalmasak.)
4. *A legkevésbé mérgező anyagok tervezése*:(A céltermék mérgező hatása minél kisebb legyen.)
5. *Környezetbarát oldószerek és segédanyagok használata*: (Segédanyagok minimalizálása)
6. *Az energiafelhasználás csökkentése*:(Közönséges hőmérsékleten és nyomáson menjenek végbe)
7. *Megújuló nyersanyagok használata*:(Lehetőleg megújuló nyersanyagokat használjunk fel).
8. *A származékkészítés csökkentése*: (A gyártásközi és melléktermékek előállításának csökkentése.)
9. *Katalizátorok használata*: (A szelektív katalizátorok előnyösek a nagy mennyiségben használt reagensekkel szemben.)
10. *Lebomló anyagok tervezése*: (A termékek bomlása során keletkező anyagok a környezetre ártalmatlanok legyenek.)
11. *Állandó ellenőrzés*:(Új analitikai módok alkalmazásával a veszélyes anyagok képződésének időben történő észlelése.)
12. *A vegyipari balesetek valószínűségének csökkentése*:(Anyagok, technológiák kiválasztása.)

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

$$M_mA_{a(sz)} \rightleftharpoons M_mA_{a(aq)} \rightleftharpoons m\,M^{a+} + a\,A^{m-}$$

Mivel a csapadékok általában erős elektrolitok, az oldott molekulák ($M_mA_{a(aq)}$ „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:

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

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:

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

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

Az oldhatósági szorzat értéke (mint minden egyensúlyi állandóé) természetesen függ a hőmérséklettől, de adott hőmérsékleten állandó. A levált csapadék gyakran átkristályosodik, módosulatváltozás történik, így megváltoznak az oldhatósági viszonyok, ezért nem minden esetben egyezik meg a csapadék leválásánál és a feloldódásánál érvényes oldhatósági szorzat. Például a NiS α-módosulatánál $L=1{,}00\cdot10^{-21}$ β-módosulatánál $L=1{,}00\cdot10^{-26}$. A csapadék leválásánál α-módosulat keletkezik, így erősen savas oldatból nem lehet leválasztani a csapadékot, de a semleges közegben leválasztott csapadék nem oldható fel erősen savas közegben, mert β-módosulattá alakul.

Az oldhatóság (S)

A csapadékok oldhatóságát a telített oldat koncentrációjával (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:	$L=1{,}56\cdot10^{-10}$	$S=1{,}25\cdot10^{-5}$
	AgBr:	$L=7{,}70\cdot10^{-13}$	$S=8{,}77\cdot10^{-7}$
	Ag_3PO_4:	$L=1{,}80\cdot10^{-18}$	$S=1{,}61\cdot10^{-5}$

CSAPADÉKOK OLDÓDÁSA TISZTA VÍZBEN

Az M_mA_a csapadék oldhatósági szorzata:

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

Ha S mol/dm^3 a csapadék oldhatósága, akkor

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

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

$$\begin{array}{ccccc} M_mA_a & \rightleftharpoons & m\mathrm{M} & + & a\mathrm{A} \\ \Downarrow & & \Downarrow & & \Downarrow \\ S & & m\cdot S & & a\cdot S \\ \mathrm{mol/dm^3} & & \mathrm{mol/dm^3} & & \mathrm{mol/dm^3} \end{array}$$

Az ion koncentrációja: $[M]=m\cdot S$ $[A]=a\cdot S$

Ezt visszahelyettesítve az oldhatósági szorzatba:

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

Az egyenletből az oldhatóság könnyen számítható:

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

Az oldhatóság megadja a telített oldat koncentrációját (a szilárd fázis feloldódott részét). A későbbiek során a tiszta vízben számított oldhatóság jelölésére az $S_{víz}$ 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:

$$M_mA_{a(sz)}\rightleftharpoons m\,\mathrm{M}+a\,\mathrm{A}$$

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 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 $m \cdot S << C_M$, így az oldhatósági szorzat:

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

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 $a \cdot S << C_A$, 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 BiI_3 csapadék oldódásából keletkező Bi^{3+}-ionok hidrolizálnak, így lecsökken a Bi^{3+}-ion koncentráció, ami a BiI_3 oldhatóságának növekedését eredményezi.

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

$$2\ PbCrO_4 + 2\ H^+ \rightleftharpoons 2\ Pb^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

— A keletkező csapadék oldhatósága növekedhet azért is, mert a keletkező anion koncentrációja protonálódás következtében lecsökken (CO_3^{2-} csapadék, HCO_3^- nem). Ez akkor következik be, ha a csapadék anion brønstedi 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 A^- anion egy gyenge sav savmaradéka (konjugált bázisa), az oldat oxónium-ion koncentrációjától függ.

$$MA_{(sz)} \rightleftharpoons M^+ + A^-$$

$$A^- + H_3O^+ \rightleftharpoons HA + H_2O$$

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: $L = [M^+]\cdot[A^-]$.

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

S mol/dm^3 koncentrációban keletkezik M^+ kation és

S mol/dm^3 koncentrációban keletkezik A^- anion, de ez részben protonálódik.

$$\begin{array}{ccccc} MA & \rightleftharpoons & M^+ & + & A^- + HA \\ \Downarrow & & \Downarrow & & \Downarrow \\ S\ \text{mol} & & S\ \text{mol} & & S\ \text{mol} \end{array}$$

Az oldhatóság tehát:

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

ahol

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

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

HA koncentrációját kifejezhetjük a savi disszociációs állandóból:

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

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 α_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:

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

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

M_mA_a csapadékra, ha A anion H_nA gyenge sav savmaradéka, hasonló megfontolások alapján (a töltések mellőzésével):

$$\begin{array}{ccccc} M_mA_a & \rightleftharpoons & m\cdot M & + & a\cdot(A+HA+H_2A+\cdots+H_nA) \\ \mathbf{S\ mol} & & \mathbf{m\cdot S\ mol} & & \mathbf{a\cdot S\ mol} \end{array}$$

Az ionkoncentrációknak az oldhatósággal való összefüggése:

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

illetve

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

ahol

$$[A^-]' = [A] + [HA] + \cdots + [H_nA].$$

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

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

vagyis

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

az egyensúlyi anion koncentráció:

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

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.

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

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

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

Az α_H függvényt a disszociációs állandókkal kifejezve (H_nA savra):

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

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

A protonálódási állandók:

$$K_{p1}=\frac{[HA^{2-}]}{[A^{3-}]\cdot[H_3O^+]}=\frac{1}{K_{s3}}$$

$$K_{p2}=\frac{[H_2A^-]}{[HA^{2-}]\cdot[H_3O^+]}=\frac{1}{K_{s2}}$$

$$K_{p3}=\frac{[H_3A]}{[H_2A^-]\cdot[H_3O^+]}=\frac{1}{K_{s1}}$$

disszociációs állandók:

$$K_{s3}=\frac{[A^{3-}]\cdot[H_3O^+]}{[HA^{2-}]}$$

$$K_{s2}=\frac{[HA^{2-}]\cdot[H_3O^+]}{[H_2A^-]}$$

$$K_{s1}=\frac{[H_2A^-]\cdot[H_3O^+]}{[H_3A]}$$

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 α_H függvényt felírhatjuk protonálódási állandókkal is:

$$\alpha_H = 1+K_{p1}\cdot[H_3O^+] + K_{p1}\cdot K_{p2}\cdot[H_3O^+]^2 +\cdots+ K_{p1}\cdot K_{p2}\cdots K_{pn}\cdot[H_3O^+]^n$$

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 célszerû megkülönböztetni:

-komplexképződés idegen ligandummal:

$$\text{pl. } AgCl + 2NH_3 \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-$$

-komplexképződés saját ion felesleggel:

$$\text{pl. } BiI^3 + I^- \rightleftharpoons BiI_4^-$$

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^3, akkor $m{\cdot}S$ mol/dm^3 koncentrációban keletkezik fémion, amely különböző koordinációs számú komplexeket alkot és $a{\cdot}S$ mol/dm^3 koncentrációjú a keletkezett anion.

$$M_mA_a \rightleftharpoons m{\cdot}(M+ML+ML_2+\cdots+ML_n) + a{\cdot}A$$

$$\Downarrow \qquad\qquad \Downarrow \qquad\qquad \Downarrow$$

$$S \text{ mol} \qquad m{\cdot}S \text{ mol} \qquad a{\cdot}S \text{ mol}$$

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 lévőkét is.

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

A teljes fémion koncentrációt kifejezhetjük a lépcsőzetes képződési állandókból.

A lépcsőzetesen kialakuló komplexek stabilitási állandói:

$$M + L \rightleftharpoons ML \qquad K_1 = \frac{[ML]}{[M]\cdot[L]}$$

$$ML + L \rightleftharpoons ML_2 \qquad K_2 = \frac{[ML_2]}{[ML]\cdot[L]}$$

$$\vdots$$

$$ML_{n-1} + L \rightleftharpoons ML_n \qquad K_n = \frac{[ML_n]}{[ML_{n-1}]\cdot[L]}$$

A teljes fémion koncentráció a lépcsőzetes képződési állandókkal kifejezve:

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

vagy az összesített (kumulatív) képződési állandókkal kifejezve:

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

ahol [L] a ligandum egyensúlyi koncentrációját jelöli. A szorzat második tagja az ún. α_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:

$$MA_{(sz)} \rightleftharpoons M^+ + A^-$$

S mol/dm^3 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:

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

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

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

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

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

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

A szorzatok második tagja a már ismert α_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:

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

Hasonló megfontolások alapján M_mA_a csapadék oldhatóságát is számíthatjuk a saját ionnal történő komplexképződés esetén.

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

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

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 α_L-szerese:

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

Az oldhatósági szorzat:

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

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 α_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, szilard.varga@bolyai.elte.hu)

A formai követelményeknek megfelelő dolgozatokat a nevezési lappal együtt a következő címen várjuk 2008. január 12-ig postára adva:
KÖKÉL Feladatok haladóknak
ELTE Kémiai Intézet
Budapest 112
Pf. 32
1518

H96. Mérőhengerrel kimértünk 100 cm^3 15,0 tömegszázalékos kénsav-oldatot (sűrűsége 1,102 g/cm^3). *Mennyi ugyancsak 15,0 tömegszázalékos NaOH oldatot (sűrűsége 1,164 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 BaO_2-ot szórunk 200,0 cm^3 0,050 mol/dm^3-es kénsav oldatba.
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 mol/dm^3-os tioszulfát oldattal. *Mennyi a fogyás?*
$BaSO_4$: $L = 1{,}1 \cdot 10^{-10}$

Varga Szilárd

H98. Két szilárd elem keverékéből veszünk három 1,52 grammos mintát.
Sósav-oldat feleslegével reagáltatva 0,896 dm^3 normálállapotú gáz fejlődik és 0,56 oldhatatlan anyag marad vissza.
10 tömegszázalékos NaOH-oldattal reagáltatva ugyanannyi gáz fejlődik, de 0,56 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 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 $CaSO_4$-nak;
   ii. a CaF_2-nak;
   iii. a Bi_2S_3-nak?
b) 0,10 mol/dm^3-es KI-oldatban
   i. az AgI-nak;
   ii. az PbI_2-nak?

$CaSO_4$: $L = 2{,}45 \cdot 10^{-5}$ CaF_2: $L = 3{,}95 \cdot 10^{-11}$ AgI: $L = 8{,}30 \cdot 10^{-17}$
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 mol/dm^3 koncentrációjú $TlNO_3$-oldattal <u>bármilyen térfogatarányban</u> összeöntve ne váljon le TlCl csapadék?* A térfogatokat tekintsük összeadhatónak!

Egy edénybe 1,00 cm^3 0,100 mol/dm^3 koncentrációjú $TlNO_3$ oldatot öntünk, majd belehelyezünk egy fém tallium elektródot és egy Cl^- ionokra szelektív elektródot (mely alkalmas a Cl^- ionok koncentrációjának követésére), és a két elektródot egy voltmérővel összekötjük. Az így előkészített tallium-nitrát oldathoz 0,030 mol/dm^3 koncentrációjú NaCl oldatot csepegtetünk. A térfogatokat tekintsük additívnek!

b) *Ábrázoljuk a levált TlCl csapadék anyagmennyiségét a NaCl oldat térfogatának függvényében a 0 … 4,00 cm^3 térfogattartományban, 0,10 cm^3-es lépésközzel!*
c) *Ábrázoljuk az elektródokból létrejött galvánelem elektromotoros erejét a hozzáadott NaCl oldat térfogatának függvényében, szintén 0,10 cm^3-es lépésközzel! A 0,00 cm^3-hez tartozó EME-t nem kell feltüntetni! Hogy lehet a függvénygörbe egyes szakaszainak jellegét megmagyarázni?*

TlCl: $L = 6{,}0 \cdot 10^{-4}$
A tallium elektród potenciálját az alábbi képlettel határozhatjuk meg:
$\varepsilon(1) = -340\ mV + 59\ mV \cdot \lg [Tl^+]$
A Cl^- ionszelektív elektród potenciálját pedig az alábbi képlet adja:
$\varepsilon(2) = +270\ mV - 59\ mV \cdot \lg [Cl^-]$

Benkő Zoltán

HO-40.

a) 1 gramm szilárd $PbCl_2$-re 0,01 mol/dm^3 Na_2SO_4-oldatot öntünk és megvárjuk, hogy egyensúly álljon be. *Hány cm^3 lenne elvileg*

szükséges ahhoz, hogy a csapadék tömegének pontosan fele $PbCl_2$ legyen?

b) 1 gramm szilárd $PbSO_4$-ra 0,01 mol/dm^3 NaCl-oldatot öntünk és megvárjuk, hogy egyensúly álljon be. *Hány cm^3 lenne elvileg szükséges ahhoz, hogy a csapadék tömegének pontosan fele $PbCl_2$ legyen?*

$PbSO_4$: $L = 1{,}06 \cdot 10^{-8}$ $PbCl_2$: $L = 2{,}12 \cdot 10^{-5}$

Komáromy Dávid

HO-41. *Mekkora a $BaCrO_4$ oldhatósága 9,0-es, illetve 5,0-ös pH-ra pufferelt oldatban? Mi az egyes krómtartalmú részecskék koncentrációja a különböző pH-kon?*

$BaCrO_4$: $L = 1{,}6 \cdot 10^{-10}$

$2HCrO_4^- = Cr_2O_7^{2-} + H_2O$ $pK = -1{,}5$

$HCrO_4^- = CrO_4^{2-} + H^+$ $pK_2 = 6{,}5$

Varga Szilárd

HO-42. Összeöntünk 100,00 cm^3 0,2 mol/dm^3 NaCl és 100,00 cm^3 0,2 mol/dm^3 $AgNO_3$ oldatot.

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

Ezt követően az oldatot kén-hidrogén gázzal telítjük és megvárjuk az egyensúly beálltát ($[H_2S] = 0{,}1$ 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 cm^3 0,5 mol/dm^3 NaCl oldatot adunk?*

Egy másik lombikban összeöntünk 100,00 cm^3 0,2 mol/dm^3 NaI és 100,00 cm^3 0,2 mol/dm^3 $AgNO_3$ oldatot, majd ezt is telítjük H_2S-el.

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

H_2S: $K_1 = 9{,}10 \cdot 10^{-8}$; $K_2 = 1{,}20 \cdot 10^{-15}$

AgCl: $L = 1{,}6 \cdot 10^{-10}$ Ag_2S: $L = 1{,}6 \cdot 10^{-49}$ AgI: $L = 8{,}30 \cdot 10^{-17}$

Klencsár Balázs