

## Oldategyensúlyok

F1. A bárium-szulfát oldhatósági szorzata vízben 25,0 °C-on  $9,16 \cdot 10^{-11}$ . Számolja ki a bárium-szulfát oldhatóságát

- tiszta vízben,
- 0,0100 mol dm<sup>-3</sup> koncentrációjú nátrium-klorid-oldatban és
- 0,0100 mol dm<sup>-3</sup> koncentrációjú ammónium-szulfátban.

$$a) K_{sol}(\text{BaSO}_4) = a(\text{Ba}^{2+}) \cdot a(\text{SO}_4^{2-}) = S^2 \cdot \gamma_{\pm}^2$$

$$a = \sqrt{K_{sol}(\text{BaSO}_4)} = 9,57 \cdot 10^{-6}$$

$S \approx a = 9,57 \cdot 10^{-6}$  mol/dm<sup>3</sup> (Figyelem: oldatnál van  $\pm$  az a képletben, ezért  $\gamma_{\pm} \approx 1$  és  $a = \gamma_{\pm} \cdot c \approx c$ ) A tényleges  $\gamma_{\pm}$  érték  $9,57 \cdot 10^{-6}$  mol/dm<sup>3</sup> esetén:

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,509 \cdot |z_+ \cdot z_-| \cdot \sqrt{I} = -0,509 \cdot 2 \cdot 2 \cdot \sqrt{4 \cdot 9,57 \cdot 10^{-6}} = -0,1026$$

$\gamma_{\pm} = 0,9714 \approx 1$ , tehát helyes volt a feltevés.

$$S = \frac{a}{\gamma_{\pm}} = \underline{9,852 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3}$$
 Ez még tíz el az I

és  $\gamma_{\pm}$  kiszámolásánál kapnánk  $9,57 \cdot 10^{-6}$  M-től, tehát nem kell tovább utatolni.

$$b) 0,01 \text{ M NaCl: } I = \frac{\sum c_i \cdot z_i^2}{2} = \frac{0,01 \cdot 1^2 + 0,01 \cdot 1^2}{2} = 0,01 \text{ mol/dm}^3$$

$$\lg \gamma_{\pm}(\text{BaSO}_4) = -0,509 \cdot 2 \cdot 2 \cdot \sqrt{0,01} = -0,2036$$

$$\gamma_{\pm} = 0,62575$$

$$K_{sol}(\text{BaSO}_4) = a(\text{Ba}^{2+}) \cdot a(\text{SO}_4^{2-}) = \gamma_{\pm}^2 \cdot c(\text{BaSO}_4)^2 = \gamma_{\pm}^2 \cdot S^2$$

$$S = \sqrt{\frac{K_{sol}(\text{BaSO}_4)}{\gamma_{\pm}^2}} = \underline{1,5295 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3}$$

Sajátion felesleg nélkül is változik az oldhatóság az I és  $\gamma_{\pm}$  változása miatt.

$$c) 0,01 \text{ mol/dm}^3 (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4: I = \frac{0,02 \cdot 1^2 + 0,01 \cdot 2^2}{2} = 0,03 \text{ mol/dm}^3$$

$$\lg \gamma_{\pm}(\text{BaSO}_4) = -0,509 \cdot 2 \cdot 2 \cdot \sqrt{0,03} = -0,3526455$$

$$\gamma_{\pm} = 0,44397$$

$$K_{sol}(\text{BaSO}_4) = \gamma_{\pm}^2 \cdot c(\text{Ba}^{2+}) \cdot c(\text{SO}_4^{2-}) = \gamma_{\pm}^2 \cdot S \cdot 0,01$$

$$S = \frac{K_{sol}(\text{BaSO}_4)}{\gamma_{\pm}^2 \cdot 0,01} = 4,65 \cdot 10^{-8} \text{ mol/dm}^3$$

Sajátion felesleg (itt:  $\text{SO}_4^{2-}$ ) mindig csökkenti az oldhatóság értékét.

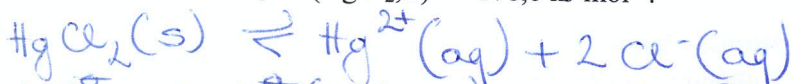
$\text{NH}_4^+$ -ionra  $K_b \approx 10^{-10}$ , tehát a deprotonálódásával nem kell számolni.

F2. Számítsa ki a higany(II)-klorid oldékonyságát 25,0 °C-on a következő standard képződési szabadentalpia-értékek felhasználásával:

$$\Delta_f G^\ominus(\text{Hg}^{2+}, \text{aq}) = 164,40 \text{ kJ mol}^{-1},$$

$$\Delta_f G^\ominus(\text{Cl}^-, \text{aq}) = -131,23 \text{ kJ mol}^{-1},$$

$$\Delta_f G^\ominus(\text{HgCl}_2, \text{s}) = -178,6 \text{ kJ mol}^{-1}.$$



$$\Delta G^\ominus = \Delta_f G^\ominus(\text{Hg}^{2+}, \text{aq}) + 2 \Delta_f G^\ominus(\text{Cl}^-, \text{aq}) - \Delta_f G^\ominus(\text{HgCl}_2, \text{s}) = -80,54 \text{ kJ/mol}$$

$$\ln K_{\text{sol}}(\text{HgCl}_2) = -\frac{\Delta G^\ominus}{2T} = -32,49$$

$$K_{\text{sol}}(\text{HgCl}_2) = 7,7485 \cdot 10^{-15} = S \cdot (2S)^2 = 4S^3$$

$$S = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{sol}}(\text{HgCl}_2)}{4}} = 1,2465 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3 \text{ (feltéve)}$$

$$\text{hogy } \gamma_{\pm} \approx 1,0$$

A tényleges  $\gamma_{\pm}$  érték erre a koncentrációra:

$$I = \frac{S \cdot 2^2 + 2S \cdot 1^2}{2} = 3S = 3,7397 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$$

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,509 \cdot 1 \cdot 2 \cdot \sqrt{3,7397 \cdot 10^{-5}} = -0,0062254$$

$$\gamma_{\pm}(\text{HgCl}_2) = 0,986 \approx 1,0, \text{ tehát helyes volt a feltételezés}$$

$$S = \frac{1,2465 \cdot 10^{-5}}{0,986} = \underline{\underline{1,26 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3}}$$

Megjegyzés: A  $\text{HgCl}_2$  molekuláris formában, diszociáció nélkül egészen jól oldódik vízben. 0,1 M (reagens) oldatot lehet készíteni belőle, és ezzel dolgozat is analitika laborban, pl. ionvadászatnál. A folyamatosan beálló oldási egyensúly miatt a  $\text{HgCl}_2$  reagens oldat katalízissal a  $\text{Hg}^{2+}$ -re, illetve a  $\text{Cl}^-$ -re katalízissal kell káncolni, ahogy azt tényleg is analitikánál.

- F3. Az ecetsav koncentrációkkal felírt disszociációs állandója  $25,0\text{ }^\circ\text{C}$ -on  $1,86 \cdot 10^{-5}\text{ mol dm}^{-3}$ .
- Számítsa ki a  $0,010\text{ mol dm}^{-3}$  koncentrációjú ecetsavoldat pH-ját.
  - Olyan pufferoldatot készítünk, amelyben az ecetsav koncentrációja  $0,010\text{ mol dm}^{-3}$ , a nátrium-acetát koncentrációja pedig  $0,020\text{ mol dm}^{-3}$ . Mennyi a puffer pH-ja?
  - Adjunk a fenti puffer  $100,0\text{ cm}^3$ -éhez  $5,00\text{ cm}^3$   $0,10\text{ mol dm}^{-3}$  koncentrációjú nátrium-hidroxid-oldatot. Mennyit változik a pH?
- Minden esetben  $\text{pH} = -\lg(\text{H}^+)$ .

Lásd: „Oldategyensúlyi számítások” kémiainformációk anyaga

$$\begin{aligned} a) \quad c_s &= 1,0 \cdot 10^{-2}\text{ mol/dm}^3 \\ k_a &= 1,86 \cdot 10^{-5}\text{ mol/dm}^3 \end{aligned} \quad \left. \begin{array}{l} \text{mics meg a 3 nagyságrend-} \\ \text{nyi különbség} \end{array} \right\}$$

$$k_a = \frac{[\text{H}^+]^2}{c - [\text{H}^+]}$$

$$1,86 \cdot 10^{-5} = \frac{[\text{H}^+]^2}{0,01 - [\text{H}^+]}$$

$$1,86 \cdot 10^{-7} - 1,86 \cdot 10^{-5} [\text{H}^+] = [\text{H}^+]^2$$

$$0 = [\text{H}^+]^2 + 1,86 \cdot 10^{-5} [\text{H}^+] - 1,86 \cdot 10^{-7}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{-1,86 \cdot 10^{-5} + \sqrt{(1,86 \cdot 10^{-5})^2 + 4 \cdot 1,86 \cdot 10^{-7}}}{2} = 4,22 \cdot 10^{-4}\text{ mol/dm}^3$$

$$\text{pH} = -\lg([\text{H}^+]) = \underline{\underline{3,375}}$$

$$b) \quad [\text{H}^+] = k_a \cdot \frac{c_{\text{sav}}}{c_{\text{só}}} = 1,86 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,010}{0,020} = 9,3 \cdot 10^{-6}\text{ mol/dm}^3$$

$$\text{pH} = -\lg(9,3 \cdot 10^{-6}) = \underline{\underline{5,032}}$$

c)  $100\text{ cm}^3$  puffer:  $1\text{ mmol}$  ecetsav  
 $2\text{ mmol}$  Na-acetát

Hozzáadott NaOH:  $5\text{ cm}^3 \cdot 0,1\text{ M} = 0,5\text{ mmol}$

↓

ecetsav:  $1\text{ mmol} - 0,5\text{ mmol} = 0,5\text{ mmol}$

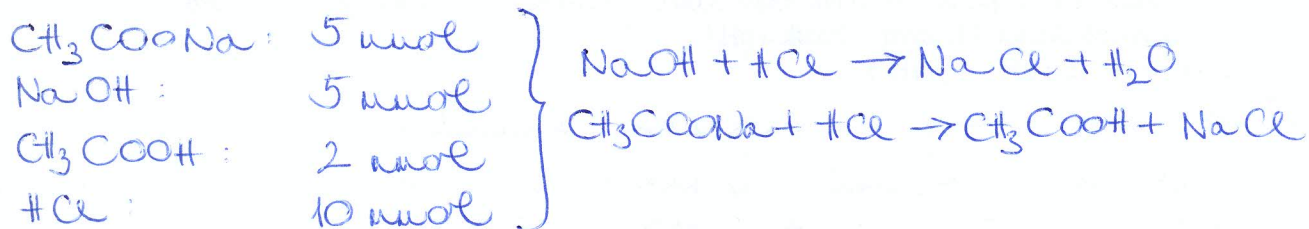
Na-acetát:  $2\text{ mmol} + 0,5\text{ mmol} = 2,5\text{ mmol}$

$$[\text{H}^+] = k_a \cdot \frac{n_{\text{sav}}}{n_{\text{só}}} = 1,86 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,5}{2,5} = 3,72 \cdot 10^{-6}\text{ mol/dm}^3$$

$$\underline{\underline{\text{pH} = 5,429}}$$

$$\Delta\text{pH} = 5,429 - 5,032 = \underline{\underline{+0,397}}$$

- F4. Öszeöntünk  $50 \text{ cm}^3$   $0,100 \text{ mol dm}^{-3}$  nátrium-acetát-oldatot,  $100 \text{ cm}^3$   $0,0500 \text{ mol dm}^{-3}$  nátrium-hidroxid-oldatot,  $10,0 \text{ cm}^3$   $0,200 \text{ mol dm}^{-3}$  ecetsavoldatot és  $100 \text{ cm}^3$   $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$  koncentrációjú sósav-oldatot. A térfogatokat additívnak tekinthetjük. Mennyi az elegy pH-ja ( $\text{pH} = -\lg c(\text{H}^+)$ ), ha  $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,86 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ ?



7 mmol  $\text{CH}_3\text{COOH}$

10 mmol  $\text{NaCl}$  (pH szempontjából nincs  
semmi szerepe, ha  $\text{pH} =$   
 $= -\lg[\text{H}^+]$ )

$$V = 50 + 100 + 10 + 100 = 260 \text{ cm}^3$$

$$c_s = \frac{7 \text{ mmol}}{260 \text{ cm}^3} = 0,02692 \text{ mol/dm}^3$$

$c_s \gg K_a$  (3 nagyságrendnél nagyobb a különbség)

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a \cdot c_s} = 7,0765 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$$

$$\underline{\underline{\text{pH} = 3,150}}$$

F5. Ismert, hogy  $25,0^\circ\text{C}$ -on  $pK_w = 14,0$  és  $pK_b(\text{NH}_3) = 4,75$ . Számítsa ki a pufferkapacitás értékét  $50,0\text{ cm}^3$  pufferre, amelyben az ammónia koncentrációja  $0,100\text{ mol dm}^{-3}$ , az ammónium-kloridé pedig  $0,300\text{ mol dm}^{-3}$ .

$$[\text{OH}^-] = K_b \cdot \frac{c_b}{c_{\text{so}}} = 10^{-4,75} \cdot \frac{0,1}{0,3} = 5,927 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$$

pufferkapacitás sava:  $X\text{ (cm}^3\text{)}$

$$[\text{OH}^-]_x = 5,927 \cdot 10^{-7} = 10^{-4,75} \cdot \frac{5-X}{15+X}$$

$$0,03 = \frac{5-X}{15+X}$$

$$0,5 + 0,03X = 5 - X$$

$$1,03X = 4,5$$

$$X = \underline{\underline{4,355\text{ cm}^3\text{ sava}}}$$

A megoldáshoz sem a  $K_w$ , sem a  $K_b(\text{NH}_3)$  értékre nincs szükség:

$$[\text{OH}^-] = \cancel{K_b(\text{NH}_3)} \cdot \frac{5}{15} \cdot 0,1 = \cancel{K_b(\text{NH}_3)} \cdot \frac{5-X}{15+X}$$

↑  
mivel a pH 1 egységgel csökken,  $[\text{H}^+]$  10-szeresére nő és  $[\text{OH}^-]$  10-ed részére csökken.

Az eredeti pufferre  $p\text{OH} = -\lg(5,927 \cdot 10^{-6}) = 5,228$   
 $p\text{H} = 8,772$ . Elkez belenne  $K_w$  és  $K_b(\text{NH}_3)$ !

pufferkapacitás lúgra:  $Y\text{ (cm}^3\text{)}$

$$[\text{OH}^-]_Y = 10 \cdot K_b(\text{NH}_3) \cdot \frac{5}{15} = K_b(\text{NH}_3) \cdot \frac{5+Y}{15-Y}$$

$$3,3 = \frac{5+Y}{15-Y}$$

$$50 - 3,3Y = 5 + Y$$

$$45 = 4,3Y$$

$$Y = \underline{\underline{10,3846\text{ cm}^3\text{ lúgra}}}$$

- F6.  $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$  koncentrációjú ecetsavoldatot titrálunk  $25,0^\circ\text{C}$  hőmérsékleten  $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$  koncentrációjú nátrium-hidroxid-oldattal. Mennyi lesz a maradék ecetsav koncentrációja a titrálás befejezése után, ha  $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,86 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ , és a titrálás során használt indikátorra vonatkozó  $\text{p}K_a(\text{ind.}) = 5,46$ ?

$$\left. \begin{array}{l} \text{p}K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 4,73 \\ \text{pH} = 5,46 \end{array} \right\} \text{puffer tartományban} \\ \text{vagyunk}$$

Tegyük fel, hogy  $10,00 \text{ cm}^3$  ecetsavat titrálunk

⇓

$$n_s = 1 \text{ mmol} (= 10 \text{ cm}^3 \cdot 0,1 \text{ mol/dm}^3)$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-5,46} = 1,86 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{1-x}{x} \quad \text{ahol } x = n_{\text{NaOH}} (\text{mmol})$$

$$0,1864 x = 1 - x$$

$$1,1864 x = 1$$

$$x = 0,84287 \text{ mmol} \rightarrow 8,4287 \text{ cm}^3$$

$$n_{\text{maradék ecetsav}} = 1 - 0,84287 = 0,1571265 \text{ mmol}$$

$$V_{\text{total}} = 18,4287 \text{ cm}^3$$

$$c_{\text{maradék ecetsav}} = \frac{0,1571265 \text{ mmol}}{18,4287 \text{ cm}^3} = \underline{\underline{8,526 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3}}$$

F7. Mennyi a  $0,0500 \text{ mol dm}^{-3}$  molalitású nátrium-szulfát-, kálium-klorid-, nátrium-foszfát- és kalcium-klorid-oldat ionerőssége?

$$\text{Na}_2\text{SO}_4 : I = \frac{2n \cdot 1^2 + n \cdot 2^2}{2} = 3n = \underline{\underline{0,1500 \text{ mol/dm}^3}}$$

$$\text{KCl} : I = \frac{n \cdot 1^2 + n \cdot 1^2}{2} = n = \underline{\underline{0,0500 \text{ mol/dm}^3}}$$

$$\text{Na}_3\text{PO}_4 : I = \frac{3n \cdot 1^2 + n \cdot 3^2}{2} = 6n = \underline{\underline{0,3000 \text{ mol/dm}^3}}$$

$\text{CaCl}_2$  : ugyanaz mint a  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (1:2 elektrólit)

$$I = 3n = \underline{\underline{0,1500 \text{ mol/dm}^3}}$$

A molalitás ( $\text{mol/kg}$ ) és a molaritás ( $\text{mol/dm}^3$ ) híg vizes oldatok esetében közelítőleg megegyezik, mert a víz sűrűsége  $1 \text{ g/cm}^3 = 1 \text{ kg/dm}^3$ .

F8. Az ezüst-jodid oldhatósága vizes oldatban  $25,0\text{ °C}$ -on  $1,225 \cdot 10^{-8}\text{ mol dm}^{-3}$ .

a. Mennyi az oldhatósági szorzata?

b. Számolja ki az ezüst-jodid oldhatóságát  $0,0100\text{ mol dm}^{-3}$  kálium-nitrát-oldatban.

$$a) K_{sol}(\text{AgI}) \cong S^2 = 1,500625 \cdot 10^{-16} (\text{mol/dm}^3)^2$$

(koncentrációkkal megadott  $K_{sol}$ )

$$\lg \gamma_{\pm}(\text{AgI}) = -0,509 \cdot 1 \cdot 1 \cdot \sqrt{1,1225 \cdot 10^{-7}} = -1,705 \cdot 10^{-4}$$

$$\uparrow \uparrow$$

$$10^{-7} + 1,225 \cdot 10^{-8}$$

a víz aktivitási aktivitását is figyelembe kell venni!

$$\gamma_{\pm} = 0,9996$$

$$K_{sol}(\text{AgI}) = S^2 \cdot \gamma_{\pm}^2 = \underline{1,499447 \cdot 10^{-16}} \text{ (termodinamikai állandó)}$$

A termodinamikai állandó mindig aktivitással van megadva, nem koncentrációkkal! Csak így állandóak adott  $T$ -en. Itt azonban  $\text{KNO}_3$ , nincs jelentős szűkültség.

$$b) 0,01 \text{ mol/dm}^3 \text{ KNO}_3: I = 0,01 \text{ mol/dm}^3$$

$$\lg \gamma_{\pm}(\text{AgI}) = -0,509 \cdot 1 \cdot 1 \cdot \sqrt{0,01} = -0,0509$$

$$\gamma_{\pm} = 0,8894$$

$$K_{sol}(\text{AgI})^{\text{termodin.}} = S^2 \cdot \gamma_{\pm}^2$$

$$S = \sqrt{\frac{K_{sol}(\text{AgI})^{\text{termod.}}}{\gamma_{\pm}^2}} = \underline{1,3768 \cdot 10^{-8} \text{ mol/dm}^3}$$

Az ionicitás változása megváltoztatja  $S$  értéket akkor is, ha nincs közös ionja a nátrium-jodid oldatával (tehát nincs szöveti-összetétel). Ennek az oka az aktivitási együttható ( $\gamma_{\pm}$ ) változása.



F9. 0,00100 mg szilárd kálium-hidroxidot feloldunk 100 cm<sup>3</sup> desztillált vízben. Mennyi lesz a kapott oldat pH-ja (pK<sub>w</sub> = 14,0)?

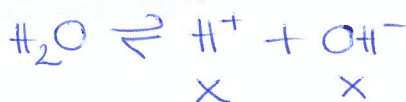
$$n_{\text{KOH}} = \frac{0,00100 \text{ mg}}{56,11 \text{ mg/mol}} = 1,7822 \cdot 10^{-5} \text{ mmol}$$

$$c_{\text{KOH}} = \frac{n}{V} = \frac{1,7822 \cdot 10^{-5} \text{ mmol}}{100 \text{ cm}^3} = 1,7822 \cdot 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$$

Ez hig erős bázis



$c_{\text{KOH}}$



x      x

$$[\text{H}^+] = x$$

$$[\text{OH}^-]_{\text{total}} = c_{\text{KOH}} + x$$

$$[\text{OH}^-] = 1,7822 \cdot 10^{-7} + [\text{H}^+]$$

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w$$

$$[\text{H}^+] (1,7822 \cdot 10^{-7} + [\text{H}^+]) = 10^{-14}$$

$$[\text{H}^+]^2 + 1,7822 \cdot 10^{-7} [\text{H}^+] - 10^{-14} = 0$$

$$[\text{H}^+] = \frac{-1,7822 \cdot 10^{-7} + \sqrt{(1,7822 \cdot 10^{-7})^2 + 4 \cdot 10^{-14}}}{2} = 4,4832 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

$$\underline{\text{pH}} = 7,348 \text{ (koncentrációkkal!)}$$

Mivel nagyon hig az oldat,  $\gamma_{\pm} \approx 1$ , így ugyanennyi az aktivitással felírt pH is.

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,509 \cdot 1 \cdot 1 \cdot \sqrt{2,23055 \cdot 10^{-7}} = -0,0002404$$

$$\frac{10^{-14}}{[\text{H}^+]} = [\text{OH}^-] = [\text{H}^+] + [\text{K}^+] = I$$

$$\gamma_{\pm} = 0,99945$$

$$a(\text{H}^+) = [\text{H}^+] \cdot \gamma_{\pm} = 4,4807 \cdot 10^{-8}$$

$$\text{pH}_{\text{aktivitással}} = 7,349$$

F10. Milyen térfogatarányban kell összeönteni pH = 3,00 sósavoldatot és pH = 12,00 nátrium-hidroxid-oldatot, melyek mindegyike 1,00 mol dm<sup>-3</sup> koncentrációjú nátrium-kloridra nézve, hogy a kapott oldat pH-ja

- 4,50,
- 7,00, illetve
- 10,00 legyen?  $K_w = 10^{-14}$  mol<sup>2</sup> dm<sup>-6</sup> és  $\text{pH} = -\lg c(\text{H}^+)$ .

$$\text{pH}_{\text{HCl}} = 3,00 \rightarrow c_{\text{HCl}} = 0,001 \text{ mol/dm}^3; \text{ legyen } V = 1 \text{ dm}^3$$

$$\text{pH}_{\text{NaOH}} = 12,00 \rightarrow c_{\text{NaOH}} = 0,01 \text{ mol/dm}^3$$

(HCl  $K_w = 10^{-14}$ , azaz  $\text{pOH} = 2,00$ )  $\times \text{dm}^3$

a)  $\text{pH} = 4,50$

$$[\text{H}^+] = 10^{-4,50} = 3,1622 \cdot 10^{-5} = \frac{0,001 - 0,01x}{1+x}$$

*sarfelesleg van*

$$3,1622 \cdot 10^{-5} + 3,1622 \cdot 10^{-5} x = 0,001 - 0,01x$$

*A térfogatok additívak*

$$0,010031622 x = 0,000968377$$

$$x = 0,09653 \text{ dm}^3$$

$$V_{\text{HCl}} : V_{\text{NaOH}} = 1 : 0,09653 = \underline{\underline{10,36 : 1}}$$

b)  $\text{pH} = 7,00$  : ekvivalencia pont

$$V_{\text{HCl}} : V_{\text{NaOH}} = c_{\text{NaOH}} : c_{\text{HCl}} = \underline{\underline{10 : 1}}$$

c)  $\text{pH} = 10 \rightarrow \text{pOH} = 4,00$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-4} = \frac{0,01x - 0,001}{1+x}$$

*higfeltesleg van (mivel  $\text{pH} > 7,00$ )*

$$10^{-4} + 10^{-4} x = 0,01x - 0,001$$

$$0,0011 = 0,0099x$$

$$0,11 = x$$

$$V_{\text{HCl}} : V_{\text{NaOH}} = 1 : 0,11 = \underline{\underline{9 : 1}}$$

F11. Hány gramm nátriumot dobtunk  $400,0 \text{ cm}^3$   $\text{pH} = 9,50$  nátrium-hidroxid-oldatba (ahol  $\text{pH} = -\lg a(\text{H}^+)$ ), amely ugyanakkor nátrium-kloridra  $0,20 \text{ mol dm}^{-3}$  koncentrációjú volt, ha az oldat  $\text{pH}$ -ja a reakció után  $11,50$  lett?  $\text{p}K_w = 14,0$ . (Az oldat térfogata a reakció során nem változott, és feltételezzük hogy érvényes a Debye-Hückel-határtörvény.)

$$\text{pH}_1 = 9,50 \rightarrow \text{pOH}_1 = 14 - 9,50 = 4,50 \text{ (artinitásokkal)}$$

$$a(\text{OH}^-)_1 = 10^{-4,50} = 3,1622 \cdot 10^{-5}$$

$$I = 0,2 \text{ mol/dm}^3$$

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,509 \cdot 1 \cdot 1 \cdot \sqrt{0,2} = -0,22763$$

$$\gamma_{\pm} = 0,59206$$

$$c_{\text{NaOH}(1)} = \frac{a(\text{OH}^-)_1}{\gamma_{\pm}} = 5,341 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$$

$$1000 \text{ cm}^3 \rightarrow 5,341 \cdot 10^{-5} \text{ mol NaOH}$$

$$400 \text{ cm}^3 \rightarrow 2,1364 \cdot 10^{-5} \text{ mol NaOH}$$

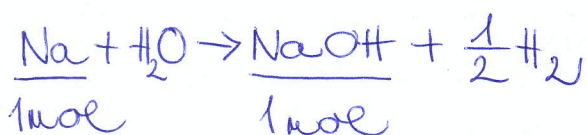
$$\text{pH}_2 = 11,50 \rightarrow \text{pOH}_2 = 2,50 \text{ (artinitásokkal)}$$

$$a(\text{OH}^-)_2 = 10^{-2,50} = 3,1622 \cdot 10^{-3}$$

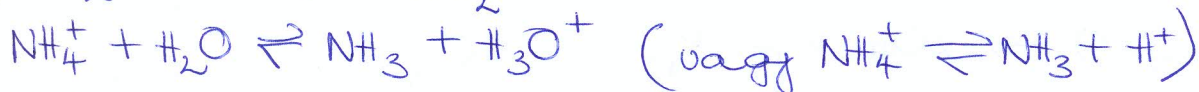
$$c_{\text{NaOH}(2)} = \frac{a(\text{OH}^-)_2}{\gamma_{\pm}} = 5,341 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$$

$$400 \text{ cm}^3 \rightarrow 2,1364 \cdot 10^{-3} \text{ mol NaOH}$$

$$\Delta n_{\text{NaOH}} = 2,115 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \frac{M_{\text{Na}} = 22,99 \text{ g/mol}}{\rightarrow} \underline{\underline{m_{\text{Na}} = 0,0486 \text{ g}}}$$



F12. Számítsa ki a  $0,200 \text{ mol dm}^{-3}$  koncentrációjú ammónium-nitrit-oldat pH-ját ( $\text{pH} = -\lg c(\text{H}^+)$ ), ha a koncentrációkkal megadott  $K_w = 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$ ,  $K_b(\text{NH}_3) = 1,80 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$  és  $K_a(\text{HNO}_2) = 5,13 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ .



$$5,56 \cdot 10^{-10} = K_a(\text{NH}_4^+) = \frac{K_w}{K_b(\text{NH}_3)} = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$1,95 \cdot 10^{-11} = K_b(\text{NO}_2^-) = \frac{K_w}{K_a(\text{HNO}_2)} = \frac{[\text{HNO}_2][\text{OH}^-]}{[\text{NO}_2^-]}$$

Legyen  $A = [\text{NH}_4^+] \approx [\text{NO}_2^-]$  és  $B = [\text{NH}_3] \approx [\text{HNO}_2]$ . Ekkor:

$$[\text{H}^+] = \frac{5,56 \cdot 10^{-10} [\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} = 5,56 \cdot 10^{-10} \frac{A}{B}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{1,95 \cdot 10^{-11} [\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]} = 1,95 \cdot 10^{-11} \frac{A}{B}$$

$$\frac{A}{B} = \frac{[\text{H}^+]}{5,56 \cdot 10^{-10}} = \frac{[\text{OH}^-]}{1,95 \cdot 10^{-11}}$$

$$1,95 \cdot 10^{-11} [\text{H}^+] = 5,56 \cdot 10^{-10} [\text{OH}^-] = 5,56 \cdot 10^{-10} \cdot \frac{10^{-14}}{[\text{H}^+]}$$

$$[\text{H}^+]^2 = \frac{5,56 \cdot 10^{-10} \cdot 10^{-14}}{1,95 \cdot 10^{-11}}$$

$$[\text{H}^+] = 5,339 \cdot 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$$

$$\text{pH} = 6,272 \quad (\text{koncentrációkkal megadott pH})$$

A számolásból az látszik, hogy  $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$  nem függ az  $\text{NH}_4\text{NO}_2$  koncentrációjától. Az adott pH-érték az adott  $\text{pH}$ -ra vonatkozóan a vízben lévő  $\text{H}^+$  és  $\text{OH}^-$  koncentrációk függvényében van megadva. Ekkor a vízben lévő  $\text{H}^+$  és  $\text{OH}^-$  koncentrációk:

$$A + B = 0,2$$

$$5,56 \cdot 10^{-10} = \frac{[\text{NH}_3] \cdot 5,339 \cdot 10^{-7}}{0,2 - [\text{NH}_3]} = \frac{5,339 \cdot 10^{-7} B}{0,2 - B}$$

$$\text{Ebből } B = 2,08023 \cdot 10^{-4} \text{ M, tehát } A = 0,19979 \approx 0,2 \text{ M}$$

$$I \approx 0,2 \text{ M, } \gamma_{\pm} = 0,59206 \quad (\text{lásd: F11-es feladat})$$

$$a(\text{H}^+) = \gamma_{\pm} \cdot [\text{H}^+] = 3,16162 \cdot 10^{-7}; \quad \text{pH} = -\lg a(\text{H}^+) = 6,500$$

- F13. Ecetsavoldatot hangyasavoldattal elegyítünk úgy, hogy a keletkezett oldat koncentrációja mind ecetsavra, mind hangyasavra nézve  $1,00 \text{ mol dm}^{-3}$  legyen. Mennyi az oldat pH-ja ( $\text{pH} = -\lg c(\text{H}^+)$ ), ha a koncentrációkkal felírt savi disszociációs állandók a következők:  
 $K_a(\text{HCOOH}) = 1,77 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  és  $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,86 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ ?

Tegyük fel, hogy  $X \text{ mol/dm}^3$  hangyasav és  $Y \text{ mol/dm}^3$  ecetsav disszociált. Ekkor:

$$1,77 \cdot 10^{-4} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}]} = \frac{(X+Y) \cdot X}{1-X} \approx (X+Y) \cdot X$$

$$1,86 \cdot 10^{-5} = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{(X+Y) \cdot Y}{1-Y} \approx (X+Y) \cdot Y$$

Egy másik sáv az egyik sáv disszociációját mindig ritkázhatja, ezért feltételezhetjük hogy  $1-X \approx 1$ , illetve  $1-Y \approx 1$ .

$$\frac{X}{Y} = \frac{1,77 \cdot 10^{-4}}{1,86 \cdot 10^{-5}} = 9,516$$

$$X = 9,516Y$$

$$1,86 \cdot 10^{-5} = (9,516Y + Y) \cdot Y = 10,516Y^2$$

$$Y = 1,3299 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$$

( $Y \cdot 10^{-3}$ ;  $X$  pedig  $10^{-2}$  nagyságrendű), tehát a feltevés, miszerint 1 mellett elhanyagolhatóan helyes volt.)

$$[\text{H}^+] = X + Y = 10,516Y = 1,3986 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$$

$$\underline{\underline{\text{pH} = 1,854}} \quad (\text{koncentrációval megadott pH})$$

F14.  $\text{pH} = -\lg c(\text{H}^+) = 5,00$  puffert kell készítenünk, és ehhez rendelkezésre áll  $5,00 \text{ g}$  szilárd  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  és tetszőleges térfogatú  $92,0$  tömeg %-os,  $1,060 \text{ g cm}^{-3}$  sűrűségű ecetsavoldat. Hány  $\text{cm}^3$  ecetsavra van szükség a pufferhez, ha az összes nátrium-acetátot felhasználjuk, az ecetsav és az acetátion aktivitási koefficiense megegyezik és  $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,86 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ ?

$$\text{pH} = 5,00$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$$

$$10^{-5} = 1,86 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{n_{\text{ecetsav}}}{n_{\text{Na-acetát}}}$$

$$M_{\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}} = 136,082 \text{ g/mol}$$

$$n_{\text{Na-acetát}} = \frac{m}{M} = 0,03674255 \text{ mol}$$

$$n_{\text{ecetsav}} = \frac{10^{-5}}{1,86 \cdot 10^{-5}} \cdot n_{\text{Na-acetát}} = 0,01975406 \text{ mol}$$

$$M_{\text{ecetsav}} = 60 \text{ g/mol}$$

$$m_{\text{ecetsav}} = n \cdot M_{\text{ecetsav}} = 1,18524 \text{ g}$$

$$1,18524 \text{ g ecetsav} \rightarrow 92,0\% \text{ (m/m)}$$

$$1,2883 \text{ g oldat} \leftarrow 100\%$$

$$V_{\text{ecetsavoldat}} = \frac{m_{\text{oldat}}}{\rho} = \underline{\underline{1,215 \text{ cm}^3}}$$

F15. Számítsuk ki a  $0,0010 \text{ mol kg}^{-1}$  molalitású nátrium-klorid-, illetve réz(II)-szulfát-oldat ionerősségét és közepes aktivitási együtthatóját  $25,0 \text{ }^\circ\text{C}$ -on.

$$\text{NaCl: } I = \frac{0,0010 \cdot 1^2 + 0,0010 \cdot 1^2}{2} = \underline{\underline{0,0010 \text{ mol/kg}}}$$

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,509 \cdot 1 \cdot 1 \cdot \sqrt{0,0010} = -0,161$$

$$\underline{\underline{\gamma_{\pm} = 0,9636}}$$

$$\text{CuSO}_4: I = \frac{0,0010 \cdot 2^2 + 0,0010 \cdot 2^2}{2} = \underline{\underline{0,0040 \text{ mol/kg}}}$$

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,509 \cdot 2 \cdot 2 \cdot \sqrt{0,0040} = -0,1288$$

$$\underline{\underline{\gamma_{\pm} = 0,7434}}$$

Nem csak az számít a  $I$  és  $\gamma_{\pm}$  értékéhez, hogy 1:1 elektrolitról van-e szó, hanem az ionok tényleges töltése is.

Nagyobb |töltés|  $\rightarrow$  nagyobb  $I$   $\rightarrow$  kisebb  $\gamma_{\pm}$

F16. Fejezzük ki a kalcium-klorid-oldatban egy ion közepes aktivitási együtthatóját az egyedi ionok aktivitásával.



$$K_{\text{sol}} \text{ (termodinamitai állandó)} = a(\text{Ca}^{2+}) \cdot a(\text{Cl}^-)^2 =$$

$$= \gamma_+ \cdot c(\text{Ca}^{2+}) \cdot \gamma_-^2 \cdot c(\text{Cl}^-)^2 = \gamma_{\pm}^3 \cdot c(\text{Ca}^{2+}) \cdot c(\text{Cl}^-)^2$$

$$\gamma_+ \cdot \gamma_-^2 = \gamma_{\pm}^3$$

$$\underline{\underline{\gamma_{\pm} = \sqrt[3]{\gamma_+ \cdot \gamma_-^2}}}}$$



F17. A közepes aktivitási együttható a  $0,500 \text{ mol kg}^{-1}$  lantán(II)-klorid-oldatban  $25,0^\circ\text{C}$ -on  $0,303$ . Mennyi a Debye-Hückel-határtörvénnyel számított érték százalékos hibája?

$$I = \frac{0,500 \cdot 2^2 + 1000 \cdot 1^2}{2} = 1,500 \text{ mol/kg}$$

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,509 \cdot 2 \cdot 1 \cdot \sqrt{1,500} = -1,247$$

$$\gamma_{\pm} = 5,665 \cdot 10^{-2}$$

Nagyon eltér a tényleges értéktől!

$0,303$ (tényleges érték)	—	100%
$5,665 \cdot 10^{-2}$	—	18,70%

$$\underline{\underline{\text{Hiba: } 81,30\%}}$$

Tehát töményebb oldatoknál a Debye-Hückel határtörvény nem alkalmazható, csak nagyon (ezért nevezik határtörvénynek), ahol csak  $\gamma_{\pm}$  értéke mégis  $\approx 1$ .

F18. A 25,0 °C-on telített kalcium-fluorid-oldat koncentrációja  $2,27 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  és a szilárd kalcium-fluorid képződésének standard Gibbs-függvénye  $-1167 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Számítsuk ki a  $\text{CaF}_2(\text{aq})$  képződésének standard szabadentalpiáját.

$$I(\text{CaF}_2) = \frac{n \cdot 2^2 + 2m \cdot 1^2}{2} = 3n = 6,81 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$$

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,509 \cdot 2 \cdot 1 \cdot \sqrt{6,81 \cdot 10^{-4}} = -0,0265657$$

$$\gamma_{\pm} = 0,94066$$

$$\begin{aligned} K_{\text{sol}}(\text{CaF}_2) &= \gamma_{\pm}^3 \cdot c(\text{Ca}^{2+}) \cdot c(\text{F}^-)^2 = \\ &= \gamma_{\pm}^3 \cdot 4c_{\text{CaF}_2}^3 = 3,8944 \cdot 10^{-11} \end{aligned}$$

$$\Delta_{\text{sol}} G = -2,303 \cdot RT \cdot \ln K_{\text{sol}}(\text{CaF}_2) = 59414,5588 \text{ J/mol}$$

$$\Delta_{\text{sol}} G = \Delta_f G(\text{CaF}_2, \text{aq}) - \Delta_f G(\text{CaF}_2, \text{s})$$

$$59414,5588 \text{ kJ/mol} = \Delta_f G(\text{CaF}_2, \text{aq}) + 1167 \text{ kJ/mol}$$

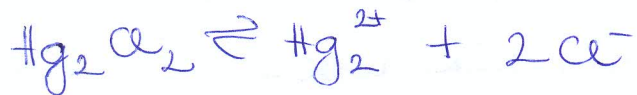
$$\underline{\underline{\Delta_f G(\text{CaF}_2, \text{aq}) = -1107,585 \text{ kJ/mol}}}$$

F19. Számítsa ki a higany(I)-klorid vízben való oldékonyságát 25 °C-on a következő standard képződési szabadentalpia értékek felhasználásával:

$$\Delta_f G^\ominus(\text{Hg}_2^{2+}, \text{aq}) = 153,52 \text{ kJ mol}^{-1},$$

$$\Delta_f G^\ominus(\text{Cl}^-, \text{aq}) = -131,23 \text{ kJ mol}^{-1},$$

$$\Delta_f G^\ominus(\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{s}) = -210,75 \text{ kJ mol}^{-1}.$$



$$\begin{aligned} \Delta_r G^\ominus &= \Delta_f G^\ominus(\text{Hg}_2^{2+}) + 2 \cdot \Delta_f G^\ominus(\text{Cl}^-) - \Delta_f G^\ominus(\text{Hg}_2\text{Cl}_2) = \\ &= 101,81 \text{ kJ/mol} = 101810 \text{ J/mol} \end{aligned}$$

$$\ln K_{\text{sol}} = -\frac{\Delta_r G^\ominus}{2 \cdot T} = -41,072$$

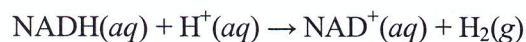
$$K_{\text{sol}} = 1,4543 \cdot 10^{-18}$$

$$K_{\text{sol}} = [\text{Hg}_2^{2+}] \cdot [\text{Cl}^-]^2 = S \cdot (2S)^2 = 3S^3$$

$$S = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{sol}}}{3}} = \underline{\underline{7,1373 \cdot 10^{-7} \text{ mol/dm}^3}}$$

(Feltételezve, hogy  $\gamma_{\pm} \approx 1$ . Ez ilyen kicsi koncentrációknál nagyon jó közelítéssel elvégezhető!)

F20. Számítsuk ki a biológiai standardállapotra vonatkozó  $\Delta G^{\circ\prime}$  értéket a következő reakcióra 37,0 °C-on, ahol  $\Delta G^{\circ} = -21,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ :



$$\Delta_r G = \mu(\text{NAD}^+) + \mu(\text{H}_2) - \mu(\text{NADH}) - \mu(\text{H}^+)$$

Ha a  $\text{H}^+$ -ionon kívül minden molekula esz ion standard állapotban van:

$$\begin{aligned} \Delta_r G &= \mu^{\circ}(\text{NAD}^+) + \mu^{\circ}(\text{H}_2) - \mu^{\circ}(\text{NADH}) - \mu(\text{H}^+) = \\ &= \mu^{\circ}(\text{NAD}^+) + \mu^{\circ}(\text{H}_2) - \mu^{\circ}(\text{NADH}) - \left[ \mu^{\circ}(\text{H}^+) + 2 \cdot T \cdot \ln a(\text{H}^+) \right] = \\ &= \mu^{\circ}(\text{NAD}^+) + \mu^{\circ}(\text{H}_2) - \mu^{\circ}(\text{NADH}) - \mu^{\circ}(\text{H}^+) + \ln 10 \cdot 2 \cdot T \cdot \text{pH} \end{aligned}$$

A biológiai standard állapotban  $\text{pH} = 7,00$

$$\begin{aligned} \Delta G^{\circ\prime} &= \Delta_r G = \Delta G^{\circ} + 2,303 \cdot R \cdot T \cdot \text{pH} = \\ &= -21,8 \cdot 10^3 + (2,303 \cdot 8,314 \cdot 310 \cdot 7,00) = \\ &= 19749 \text{ J/mol} = \underline{\underline{19,75 \text{ kJ/mol}}} \end{aligned}$$

F21. Az ecetsav aktivitásokkal felírt savi disszociációs állandója  $1,76 \cdot 10^{-5}$ . Mennyi a disszociációfok az ecetsav  $0,100 \text{ mol dm}^{-3}$  koncentrációjú oldatában? Feltételezzük, hogy  $\gamma_{\text{CH}_3\text{COOH molekula}} = 1,00$ .



$$K_a = 1,76 \cdot 10^{-5} = \frac{\gamma_{\pm}^2 [\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

A „ $\text{CH}_3\text{COOH}^+$ ” nem ion, így feltételezzük hogy  $\gamma_{\text{HAc}} = 1$ .

$$\alpha = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{0,1 \text{ mol/dm}^3}$$

$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0,1 \cdot \alpha = I$  (mivel a  $\text{CH}_3\text{COO}^- \text{H}^+$  egyszerűes töltésű ionokat tartalmazó 1:1 elektrolit, azaz  $I = m$ )

$$K_a = \frac{\gamma_{\pm}^2 \cdot 0,01 \cdot \alpha^2}{0,1(1-\alpha)} = \frac{\gamma_{\pm}^2 \cdot 0,1 \alpha^2}{1-\alpha}$$

$\gamma_{\pm}$  függ a koncentrációtól, tehát a feladat megoldásához iteratívul kell.

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,509 \cdot |z_+ z_-| \sqrt{I}$$

$$\gamma_{\pm} = 10^{-0,509 \sqrt{I}}$$

(mivel  $|z_+ z_-| = 1 \cdot 1 = 1$ )

$$1,76 \cdot 10^{-5} = \frac{(10^{-0,509 \sqrt{I}})^2 \cdot I^2}{0,1 - I}$$

$$I^2 = \frac{1,76 \cdot 10^{-5} (0,1 - I)}{(10^{-0,509 \sqrt{I}})^2} \rightarrow I = \frac{\sqrt{1,76 \cdot 10^{-5} (0,1 - I)}}{10^{-0,509 \sqrt{I}}}$$

1. iterációs lépés:  $I_1 = \sqrt{0,1 \cdot 1,76 \cdot 10^{-5}} = 1,3266499 \cdot 10^{-3}$

2. lépés:  $I_2 = \frac{\sqrt{1,76 \cdot 10^{-5} (0,1 - I_1)}}{10^{-0,509 \sqrt{I_1}}} = 1,3752944 \cdot 10^{-3}$

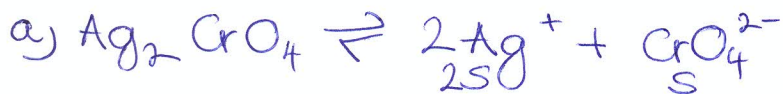
3. lépés:  $I_3 = \frac{\sqrt{1,76 \cdot 10^{-5} (0,1 - I_2)}}{10^{-0,509 \sqrt{I_2}}} = 1,3760222 \cdot 10^{-3}$

$$I_4 = 1,3760329 \cdot 10^{-3}$$

$I_5 = 1,3760331 \cdot 10^{-3} \rightarrow$  végleges érték (Itt 7 értékes-jegy pontosságig nem változik I értéke  $I_4$  és  $I_5$  között. Tekintve a benemű adatok pontosságát, már a 3. lépéssel alba lehetett volna hagyni.)

$$\alpha = \frac{I}{0,1} = \frac{1,376 \cdot 10^{-3}}{0,1} = 0,01376 \text{ (vagy } 1,376 \%)$$

F22. Melyik oldatban nagyobb a kromátion koncentrációja: a telített ezüst-kromát-oldatban vagy a telített bárium-kromát-oldatban ( $K_{\text{sol}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 4,05 \cdot 10^{-12}$  és  $K_{\text{sol}}(\text{BaCrO}_4) = 1,60 \cdot 10^{-10}$ )?



$$K_{\text{sol}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = (2S)^2 \cdot S = 4S^3$$

$$S = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{sol}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{4}} = 1,59398 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$$

(amennyiben  $\gamma_{\pm} \approx 1,0$ )

$$I(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = \frac{2u \cdot 1^2 + u \cdot 2^2}{2} = 3u = 4,78194 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,509 \cdot 1 \cdot 2 \cdot \sqrt{I(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)} = -0,02226$$

$$\gamma_{\pm} = 0,950 \approx 1,0$$



$$K_{\text{sol}}(\text{BaCrO}_4) = S \cdot S = S^2$$

$$S = \sqrt{K_{\text{sol}}(\text{BaCrO}_4)} = 1,2649 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$$

(amennyiben  $\gamma_{\pm} \approx 1,0$ )

$$I(\text{BaCrO}_4) = \frac{u \cdot 2^2 + u \cdot 2^2}{2} = 4u = 6,137592 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,509 \cdot 2 \cdot 2 \cdot \sqrt{I(\text{BaCrO}_4)} = -0,05141$$

$$\gamma_{\pm} = 0,888$$

Itt már kicsit távolabb van  $\gamma_{\pm}$  értéke 1-től, de mivel az  $S$  értékében egy nagyságrendnyi különbség van, a  $\gamma_{\pm}$  értékekben viszont jóval kisebb, így a végkövetkeztetésben ez nem változtat:

Az  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ -oldatban nagyobb  $S$ , azaz a kromátion koncentrációja.

F23. Hogyan változik meg a telített bárium-szulfát-oldat báriumion-koncentrációja a tiszta vízben észlelhetőhöz képest, ha az oldatot kálium-szulfátra nézve  $0,020 \text{ mol dm}^{-3}$  koncentrációjúvá tesszük ( $K_{\text{sol}}(\text{BaSO}_4) = 1,08 \cdot 10^{-10}$ )? Feltételezzük, hogy a Debye-Hückel-határtörvény mindkét oldatban használható.

a) tiszta vízben:  $K_{\text{sol}}(\text{BaSO}_4) = a(\text{Ba}^{2+}) \cdot a(\text{SO}_4^{2-}) \approx S^2$   
(feltételezve hogy  $\gamma_{\pm} \approx 1$ ). Ekkor:

$$S \approx \sqrt{K_{\text{sol}}(\text{BaSO}_4)} = 1,0392 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$$

$\gamma_{\pm}$  tényleges értéke ilyen  $S$  esetén ( $S = u$ ):

$$I = \frac{u \cdot 2^2 + u \cdot 2^2}{2} = 4u$$

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,509 \cdot 2 \cdot 2 \cdot \sqrt{4 \cdot 1,0392 \cdot 10^{-5}} = -0,0131269$$

$$\gamma_{\pm} = 0,9702$$

ha  $a = 1,0392 \cdot 10^{-5}$ , akkor  $S = \frac{a}{\gamma_{\pm}} = \underline{\underline{1,0711 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3}}$

(Ezre az új  $S = 1,0711 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  értékre  $\gamma_{\pm}$  értéke:

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,013326$$

$\gamma_{\pm} = 0,96978 \approx 0,9702$ , tehát nem kell tovább iterálni.)

b)  $0,02 \text{ mol/dm}^3 \text{ K}_2\text{SO}_4$

$$I = \frac{0,02 \cdot 2^2 + 0,04 \cdot 1^2}{2} = 0,06 \text{ mol/dm}^3$$

$$\lg \gamma_{\pm}(\text{BaSO}_4) = -0,509 \cdot 2 \cdot 2 \cdot \sqrt{0,06} = -0,4987$$

$$\gamma_{\pm} = 0,317164$$

Mivel  $S = c(\text{Ba}^{2+}) \neq c(\text{SO}_4^{2-})$  Kisod: sajátion felesleg, F1c.

$$K_{\text{sol}}(\text{BaSO}_4) = \gamma_{\pm}^2 \cdot S \cdot c(\text{SO}_4^{2-})$$

$$S = \frac{K_{\text{sol}}(\text{BaSO}_4)}{\gamma_{\pm}^2 \cdot c(\text{SO}_4^{2-})} = \underline{\underline{5,3682 \cdot 10^{-8} \text{ mol/dm}^3}}$$

F24. A bárium-karbonát termodinamikai oldhatósági szorzata vízben 18 °C-on és 0,100 MPa nyomáson  $8,10 \cdot 10^{-9}$ . A Debye-Hückel-féle határtörvény állandója ezen a hőmérsékleten:  $A = 0,515 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}$ .

- Mennyi a bárium-karbonát oldhatósága tiszta vízben?
- Mennyi a közepes ionaktivitási együttható ( $\gamma_{\pm}$ ) értéke a telített oldatban?
- Mennyi a bárium-karbonát oldhatósága a  $0,010 \text{ mol dm}^{-3}$  koncentrációjú nátrium-klorid-oldatban?
- Mennyi a bárium-karbonát oldhatósága  $0,010 \text{ mol dm}^{-3}$  koncentrációjú bárium-klorid-oldatban?
- Milyen koncentrációjú bárium-klorid-oldatban lesz a bárium-karbonát oldhatósága  $5,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ ?

$$\text{a) és b) : } K_{\text{sol}} \cong S^2 \rightarrow S_1 \cong a = \sqrt{K_{\text{sol}}} = 9,0 \cdot 10^{-5}$$

$$I = \frac{n \cdot 2^2 + n \cdot 2^2}{2} = 4n \approx 3,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$$

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,515 \cdot 2 \cdot 2 \cdot \sqrt{3,6 \cdot 10^{-4}} = -0,03909$$

$$S_2 = \frac{a}{\gamma_{\pm(1)}} = \frac{9 \cdot 10^{-5}}{0,9139} = 9,848 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$$

$\gamma_{\pm(1)} = 0,9139$  iterálni kell!

$$\gamma_{\pm(2)} = 0,9102 \rightarrow S_3 = 9,888 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3 \rightarrow$$

$$\rightarrow \underline{\underline{\gamma_{\pm(3)} = 0,9100}} \rightarrow \underline{\underline{S_{(4)} = 9,890 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3}}$$



F25. Az  $[Ag(NH_3)_n]^+$  ezüst-amin-komplex összetételének és stabilitási állandójának meghatározása végett különböző ammóniakoncentrációjú ezüst-nitrát-oldatokat titrálunk kálium-bromid-oldattal az első csapadékyom megjelenéséig. A kísérletet úgy rendeztük be, hogy a titrált oldatok térfogata valamennyi esetben  $100\text{ cm}^3$  volt. A csapadékyom megjelenésekor a különböző ammóniakoncentrációjú oldatokban a bromidionok koncentrációja a következő volt:

$c(NH_3) / (\text{mol dm}^{-3})$	0,20	0,30	0,40	0,50
$10^4 \cdot c(Br^-) / (\text{mol dm}^{-3})$	1,66	3,70	6,66	10,32

Az oldatok ezüstion-koncentrációja valamennyi esetben  $2,0 \cdot 10^{-3}\text{ mol dm}^{-3}$  volt. Határozzuk meg az ezüst-amin-komplex összetételét, valamint a stabilitási szorzatát, ha az ezüst-bromid oldhatósági szorzata  $5,0 \cdot 10^{-13}\text{ mol}^2\text{ dm}^{-6}$ .

$$\beta_n = \frac{[Ag(NH_3)_n^+]}{[Ag^+][NH_3]^n}$$

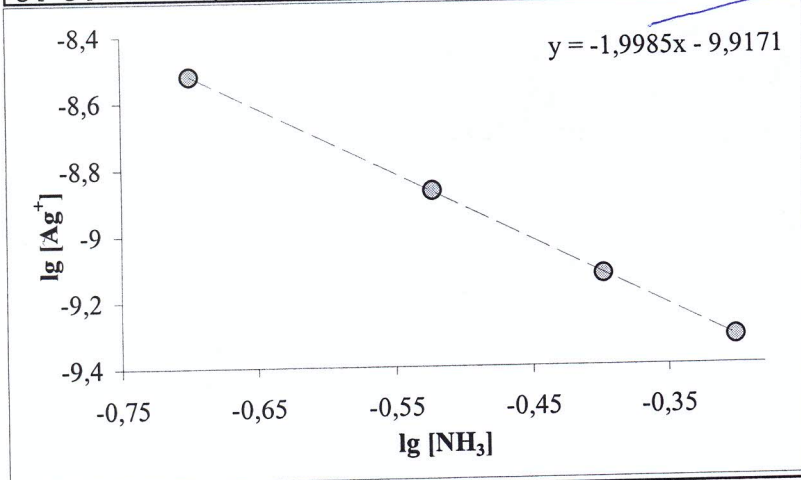
$$\lg \beta_n = \lg [Ag(NH_3)_n^+] - \lg [Ag^+] - n \cdot \lg [NH_3]$$

$$\lg [Ag^+] = \lg [Ag(NH_3)_n^+] - \lg \beta_n - n \cdot \lg [NH_3]$$

Tehát ha a  $\lg [Ag^+]$  értékeket (ahol  $[Ag^+] = \frac{K_{sol}(AgBr)}{c(Br^-)} = \frac{5,0 \cdot 10^{-13}}{[Br^-]}$ ) ahhoz a  $\lg [NH_3]$

függvényében, akkor egyenest kapok, aminek a meredeksége  $-n$ . A leolvasott meredekség  $-1,9985$ , tehát  $n = 2$ .

$[NH_3] / (\text{mol dm}^{-3})$	0,2	0,3	0,4	0,5
$[Br^-] / (\text{mol dm}^{-3})$	1,66E-04	3,70E-04	6,66E-04	1,03E-03
$[Ag^+] / (\text{mol dm}^{-3})^*$	3,01E-09	1,35E-09	7,51E-10	4,84E-10
$\lg [NH_3]$	-0,69897	-0,5228787	-0,39794	-0,30103
$\lg [Ag^+]$	-8,5211381	-8,8692317	-9,1245042	-9,3147097



$\beta$	1,66E+07	1,64E+07	1,67E+07	1,65E+07
---------	----------	----------	----------	----------

Ezután felhaznáva

$$\beta_2 = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+][NH_3]^2} = \frac{2,0 \cdot 10^{-3}}{[Ag^+][NH_3]^2}$$

egyenletet, a  $\beta$  értéket károlhatok minden pontból (négy érték).

Ezek átlaga:

$$\beta_2 = 1,6552 \cdot 10^7 \text{ dm}^6 \text{ mol}^{-2}$$

## Önellenőrző (igaz/hamis) tesztkérdések

- T1. A Brönsted-savak protonfelvételre képes vegyületek.  $\#$  (protonleadás)
- T2. Az  $\text{NH}_4^+$ -ion erős Brönsted-bázis.  $\#$  (gyenges sav)
- T3. A pH definíciója:  $\text{pH} = -\lg a(\text{H}^+)$ .  $\text{I}$
- T4. A  $\text{pK}_a$  definíciója:  $\text{pK}_a = -\lg K_a$ .  $\#$  ( $\text{pK}_a = -\lg K_a$ )
- T5. A víz autoprotolízis állandója:  $K_w = a(\text{H}^+) \cdot a(\text{OH}^-)$ .  $\#$
- T6. Az  $\text{AB}_2$  rosszul oldódó só termodinamikai oldhatósági szorzata  $K_{\text{sol}}(\text{AB}_2) = a(\text{A}) \cdot a(\text{B})^2$ , ahol  $a(\text{A})$  és  $a(\text{B})$  a só alkotó A és B ion aktivitása.  $\text{I}$
- T7. A rosszul oldódó  $\text{AgCl}$  só termodinamikai oldhatósági szorzata ( $K_{\text{sol}}(\text{AgCl})$ ) ugyanakkora tiszta vízben és  $0,100 \text{ mol dm}^{-3}$  koncentrációjú  $\text{KNO}_3$ -oldatban, így az oldhatósága is ugyanaz a kétféle oldatban.  $\#$
- T8. A  $c \text{ (mol dm}^{-3}\text{)}$  koncentrációjú,  $\text{A}^{2+}\text{B}^{2-}$  összetételű elektrolit ionerőssége  $I = 4c \text{ (mol dm}^{-3}\text{)}$ .  $\text{I}$
- T9. A Debye–Hückel-féle határtörvény értelmében egy elektrolit közepes aktivitási tényezője:  $\gamma_{\pm} = -A|z_+z_-|\sqrt{I}$ , ahol  $A$  állandó,  $z_+$  és  $z_-$  az ionok töltésszáma,  $I$  pedig az oldat ionerőssége.  $\#$  ( $\lg \gamma_{\pm} = \dots$ )
- T10. A Debye–Hückel-féle határtörvény állandója  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ -on:  $A = 0,509 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}$ .  $\text{I}$