

### Topnost kovinskih hidroksidov

- Dve skupini  $M(OH)_x$ :
  - Hidroksidi, ki v presežku **niso topni**,
  - Hidroksidi, ki se v presežku reagenta raztopijo – **amfoterni hidroksidi**.
- Glede na topnost, razdelimo hidrokside na:
  - „netopni“ hidroksidi ( $s \ll 10^{-8} \text{ mol/L}$ ),
  - **Težko topni** hidroksidi ( $10^{-8} \text{ mol/L} < s < 10^{-6} \text{ mol/L}$ ),
  - **Lahko topni** hidroksidi ( $10^{-6} \text{ mol/L} < s$ )

---

---

---

---

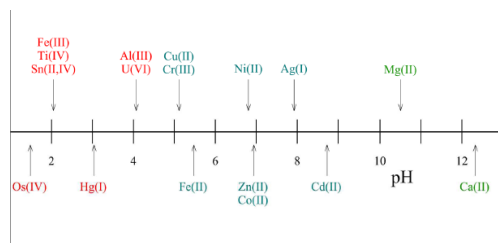
---

---

---

---

### Obarjanje $M^{z+}$ ionov (0,1 M)




---

---

---

---

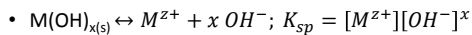
---

---

---

---

### Topnost hidroksidov - $M(OH)_{x(s)}$



1.  $s = [M^{z+}]$ ;
2.  $K_w = [H_3O^+][OH^-]$ ;
3.  $x [M^{z+}] + [H_3O^+] = [OH^-]$

#### • Poenostavitve:

- i. „netopni hidroksidi:  $x [M^{z+}] \ll [H_3O^+]$ ;
- ii. Lahko topni hidroksidi:  $x [M^{z+}] \gg [H_3O^+]$ ;
- iii. Težko topni hidroksidi:  $x [M^{z+}] \approx [H_3O^+]$

---

---

---

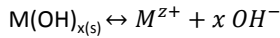
---

---

---

---

---



a) Netopni hidroksidi;  $s < 1 \times 10^{-8} \frac{mol}{L}$

•  $x [M^{z+}] \ll [H_3O^+]$ ; En.:  $[H_3O^+] = [OH^-] = \sqrt{K_w}$

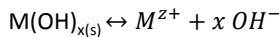
Rešitev:  $s = [M^{z+}] = \frac{K_{sp}}{[OH^-]^x} = K_{sp} 10^{7x}$

b) Topni hidroksidi;  $s > 1 \times 10^{-6} \frac{mol}{L}$

•  $x [M^{z+}] \gg [H_3O^+]$ ; En.:  $x [M^{z+}] = [OH^-]$

Rešitev:  $K_{sp} = [M^{z+}](x[M^{z+}])^x = x^x ([M^{z+}])^{(x+1)}$

$$s = [M^{z+}] = \left( \frac{K_{sp}}{x^x} \right)^{1/(x+1)}$$



c) Težko topni hidroksidi;  $1 \times 10^{-6} \frac{mol}{L} < s < 1 \times 10^{-8} \frac{mol}{L}$

•  $x [M^{z+}] + [H_3O^+] = [OH^-]$ ; 3 neznanke, 3 enačbe ( $K_{sp}$ ,  $K_w$ , En.)

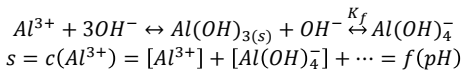
$$[M^{z+}] = \frac{K_{sp}}{[OH^-]^x}; [H_3O^+] = \frac{K_w}{[OH^-]}$$

$$x \frac{K_{sp}}{[OH^-]^x} + \frac{K_w}{[OH^-]} = [OH^-]; \text{rešimo na } [OH^-]$$

$$s = [M^{z+}] = \frac{K_{sp}}{[OH^-]^x}$$

### Amfoterni hidroksidi

• Amfoterni hidroksidi se topijo v presežku  $OH^-$ :



$$s = c(Al^{3+}) = [Al^{3+}] + [Al(OH)_4^-] + \dots = f(pH)$$

$$s = \frac{K_{sp}}{[OH^-]^3} + K_f [OH^-]$$

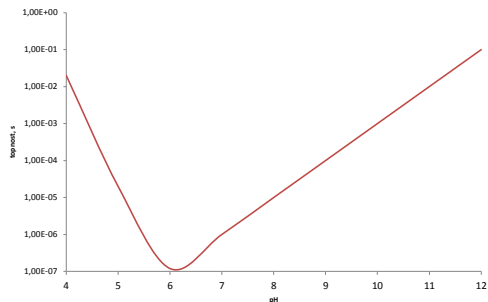
Minimalna topnost  $\frac{\partial s}{\partial [OH^-]} = 0$

$$\frac{\partial s}{\partial [OH^-]} = -\frac{3K_{sp}}{[OH^-]^4} + K_f = 0$$

$$[OH^-]_{min} = \left( \frac{3K_{sp}}{K_f} \right)^{1/4} = 8,8 \times 10^{-9} \frac{mol}{L} \quad (pH = 5,9)$$

$$s_{min} = 1,2 \times 10^{-7} \frac{mol}{L}$$

$$s(\text{Al}(\text{OH})_3) = f(\text{pH})$$



### Selektivno obarjanje kovinskih hidroksidov

- Kriterij za **kvantitativno** ločbo je, da se obori več kot **99,9%** kovine, ki se prva obarja, preden se začne obarjati drugi kovinski ion:

$$C_k \leq 0,1 \% C_z$$

### Selektivno obarjanje kovinskih hidroksidov

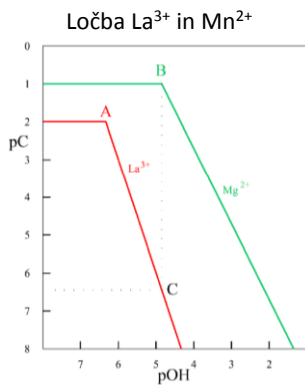
- Primer: selektivno obarjanje  $0,01 \text{ M La}^{3+}$  in  $0,1 \text{ M Mg}^{2+}$   
 $\text{La}^{3+} + 3\text{OH}^- \leftrightarrow \text{La}(\text{OH})_3(\text{s}); K_{sp1} = 1 \times 10^{-21} = [\text{La}^{3+}][\text{OH}^-]^3$ ;  
 $\text{Mg}^{2+} + 2\text{OH}^- \leftrightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s}); K_{sp2} = 2 \times 10^{-11} = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2$

$$[\text{OH}^-]_{z1} \geq \left( \frac{K_{sp1}}{[\text{La}^{3+}]_z} \right)^{\frac{1}{3}} = \left( \frac{1 \times 10^{-21}}{0,01} \right)^{\frac{1}{3}} = 4,64 \times 10^{-7} \text{ M}$$

$$[\text{OH}^-]_{z2} \geq \left( \frac{K_{sp2}}{[\text{Mg}^{2+}]_z} \right)^{\frac{1}{2}} = \left( \frac{2 \times 10^{-11}}{0,1} \right)^{\frac{1}{2}} = 1,41 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{La}^{3+}]_{k1} = \frac{K_{sp1}}{[\text{OH}^-]_{z2}^3} = \frac{1 \times 10^{-21}}{(1,41 \times 10^{-5})^3} = 3,56 \times 10^{-7} \text{ M}$$

$$\text{Izkoristek: } \eta = \frac{c_z - c_k}{c_z} = \frac{0,01 - 3,56 \times 10^{-7}}{0,01} \times 100 \% = 99,996 \%$$



## 2. Vpliv ligandov

- Ligandi **povečajo** topnost, če tvorijo s kovinami stabilne koordinacijske spojine
  - $\text{MX}_{(s)} + \text{L} \leftrightarrow \text{ML} + \text{X}$ ,  $K_f = \frac{[\text{ML}]}{[\text{M}][\text{L}]}$
  - Vpliv na topnost je odvisen od konstante stabilnosti koordinacijske spojine ( $K_f$ ) in od koncentracije liganda (pH).
  - $\text{AgCl}_{(s)} \leftrightarrow \text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \Rightarrow \text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3 \leftrightarrow \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$
  - $\beta_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}$
- $$s = [\text{Cl}^-] = [\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$$
- Maksimalna topnost je odvisna od stehiometrije in od razmerja kovina:ligand

### Primer: topnost AgCl v $\text{NH}_3$

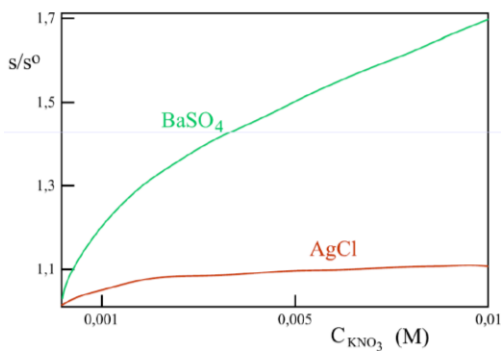
- Kolikšna je topnost AgCl ( $K_{sp} = 1,82 \times 10^{-10}$ ) v 0,10 molarni raztopini amoniaka ( $K_b = 1,76 \times 10^{-5}$ )?  
 $\beta_2 = 1,4 \times 10^7$

Rez:  $s = 1,76 \times 10^{-5}$  mol/L

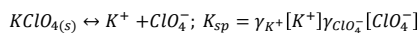
## 3. Vpliv elektrolita na topnost

- Topnostni produkt je definiran z **aktivnostmi** komponent:
- $AgCl_{(s)} \leftrightarrow Ag^+ + Cl^-$ ;
- $K_{sp} = a_{(Ag^+)}a_{(Cl^-)} = \gamma_{Ag^+}[Ag^+]\gamma_{Cl^-}[Cl^-]$
- $s = [Cl^-] = [Ag^+] = \sqrt{\frac{K_{sp}}{\gamma_{Ag^+}\gamma_{Cl^-}}}$
- Topnost v vodi:  $s \ll 0,0001 \frac{mol}{L} \rightarrow I \approx 0 \rightarrow \gamma_i \approx 1,0 \rightarrow s = (K_{sp})^{1/2}$
- Dodatek elektrolita:  $I > 0, \gamma_i < 1,0, s = s_{I=0} \frac{s_{I=0}}{(\gamma^+\gamma^-)^{1/2}}$
- Dobro topne snovi ( $s > 0,01 M$ ) same povečajo  $I$  in s tem lastno topnost

## Vpliv elektrolita na topnost

Primer: Topnost  $KClO_4$  v vodi

- Kolikšna je topnost  $KClO_4$  v vodi ( $K_{sp} = 1,1 \times 10^{-2}$ )?



Dobro topna snov:  $s_0 \approx 0,1 \text{ mol/L} \rightarrow \gamma < 1$

$$s = [K^+] = [ClO_4^-] = \sqrt{\frac{K_{sp}}{\gamma_{K^+}\gamma_{ClO_4^-}}}; I = \frac{1}{2}([K^+] + [ClO_4^-]) = s$$

$$1. \gamma_1 = \gamma_{K^+} = \gamma_{ClO_4^-} \approx 1,0 \rightarrow s_1 = \sqrt{K_{sp}} = 0,105 \frac{mol}{L}; s_1 \rightarrow \gamma_2$$

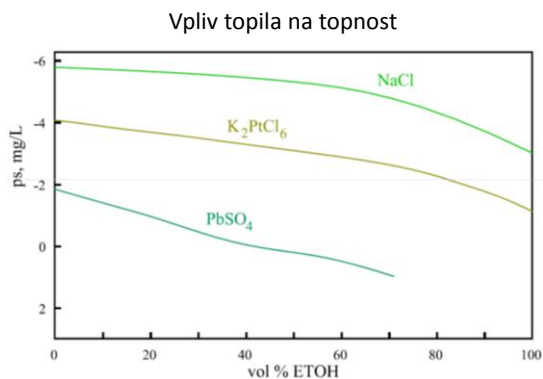
$$2. \gamma_2 \approx 0,75 \rightarrow s_2 \approx \sqrt{\frac{K_{sp}}{(0,75)^2}} = \frac{s_1}{0,75} = 0,140 \frac{mol}{L}; s_2 \rightarrow \gamma_3$$

...

$$4. \gamma_4 \approx 0,724 \rightarrow s_4 \approx \frac{s_3}{0,7241} = 0,145 \frac{mol}{L}; s_2 = 1,38 s_1$$

## 4. Vpliv topila na topnost

- Snov se topi, če energija solvatacije presega energijo cepitve vezi med delci topljenca
- $\Delta G < 0 = \Delta H_s - T\Delta S_s < 0$
- $\Delta H_s$ - entalpija hidratacije – mrežna energija v kristalu
- $\Delta H_s$ - sprememba entropije prehoda kristal – hidratirani ioni.
- **NaCl:**  $\Delta H^0 = +3,9 \frac{kJ}{mol}$ ;  $T\Delta S^0 = +12,9 \frac{kJ}{mol}$  (25 °C)
- $\Delta G^0 = -9,0 \frac{kJ}{mol}$ ,  $s(\text{NaCl}) = 6,14 \frac{mol}{kg}$ .
- **AgCl, AgBr, AgI,...** ( $\Delta H^0 \gg 0$ )  $\rightarrow \Delta G^0 > 0, s \rightarrow 0$



Topnost nekaterih spojin v različnih topilih  
(g/100 mL)

TOPILO	LiCl	NaCl	KClO <sub>4</sub>	Ba(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
Voda	85	36	2,1	130
Metanol	44	1,4	0,08	120
Etanol	24	0,06	0,009	78
Aceton	3,9	0,00004	0,12	81