

GONDOLKODÓ



Feladatok

**Szerkesztő: Borbás Réka, Magyarfalvi Gábor, Varga Szilárd,
Zagyi Péter**

A formai követelményeknek megfelelő dolgozatokat 2018. április 3-ig lehet feltölteni a honlapon. A postán küldött megoldásokat is kérjük a honlapon regisztrálni. A levélcím:

KÖKÉL Feladatmegoldó pontverseny

ELTE Kémiai Intézet

Budapest 112

Pf. 32

1518

A kokel.mke.org.hu honlapon található az online rendszer. Beszkennelt kézírás esetén figyeljetelek a minőségre és az olvashatóságra (tisztá fehér lapra jól látható tintával íratok)!

K292. Mérgező tulajdonsága miatt a higanyt nem használják már lázmérőkben, hőmérőkben. Helyette esetenként a gallium különböző ötvözeit alkalmazzák. A gallium a harmadik legalacsonyabb olvadáspontú fém, olvadáspontja $29,76\text{ }^{\circ}\text{C}$, de különféle ötvözőanyagokkal még tovább is csökkenthető az olvadáspont. A gallium – ón ötvözet olvadáspontja $12,4\text{ m/m\%}$ galliumtartalom mellett minimális ($20,66\text{ }^{\circ}\text{C}$). Még alacsonyabb olvadáspont, $15,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, érhető el, ha indiummal ötvözzük. Ez az érték $75,0\text{ m/m\%}$ Ga – $25,0\text{ m/m\%}$ In összetételénél tapasztalható. A három fémet tartalmazza a kereskedelmi forgalomban Galinstan néven ismert anyag, melynek

összetétele nem ismert, de olvadáspontja $-19\text{ }^{\circ}\text{C}$. Nevét a három fém latin nevének (Gallium, Indium, Stannum) összeolvasásával nyerték. A legkisebb olvadáspontú (ún. eutektikus) Ga-In-Sn ötvözet $11\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on olvad, és az ehhez tartozó tömegszázalékos összetétel Ga 68,5 %, In 21,5 %, Sn 10,0 %.

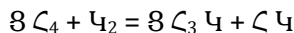
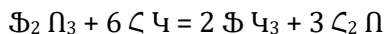
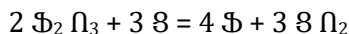
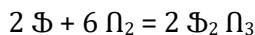
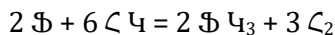
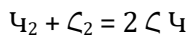
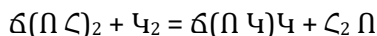
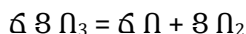
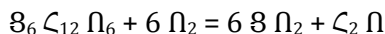
a) *Lehetséges-e olyan háromkomponensű ötvözetet előállítani a binér, legkisebb olvadáspontú Ga-Sn és Ga-In ötvözetekből, amelynek galliumtartalma legfeljebb 5%-kal tér el a minimális olvadáspontútól? Ha igen, milyen arányban kell a két ötvözetet keverni? Ha nem, el lehetne-e érni a legkisebb olvadáspontot egyetlen további fém hozzáolvasztásával?*

A higanyt könnyebb egy kapillárisba préselni, mint a Galinstan ötvözetet. A nyomás megszűntével a higany a kapillárisból kifolyik, az ötvözet nem. Ennek az az oka, hogy az ötvözet nedvesíti az üveget, míg a higany nem. Így nagyobb erő is szükséges a Galinstannal töltött lázmérő lerázásához. A nedvesedés csökkentése érdekében bevonják a kapillárist a három fém egyikének oxidjával, amelynek oxigéntartalma 25,6 m/m%.

b) *Mi a fém-oxid képlete?*

(Borbás Réka)

K293. Egy alkímista feljegyzései között az alábbi reakcióegyenleteket találták:



a) *Melyik elemet mivel jelölte a sztöchiometriát mindenkinél korábban átlátó természetbúvár? Írd fel a reakcióegyenleteket!*

Sajnos a reakcióegyenletek közül az egyik nem felel meg mai tudásunknak.

b) Melyik ez az egyenlet, és mi lehetett a hiba oka?

(Forman Ferenc és Kiss Andrea)

K294. Egy elem klórral alkotott vegyülete 500 K-en bomlást szenved, így egy más összetételű kloridja és elemi klór keletkezik 1:1 arányban. Az egyensúlyi reakcióban résztvevő anyagok gáz-halmazállapotúak, és az egyensúly beálltáig a kiindulási klorid 6,81%-a bomlott el. A gázelegy átlagos moláris tömege 195,2 g/mol.

Melyik elemről van szó, és mi két kloridjának képlete?

(Borbás Réka)

K295. Diklór-monoxidot állítunk elő úgy, hogy higany-oxidra klórgázt vezetünk, és a keletkező diklór-monoxidot szén-tetrakloridban nyeletjük el. A szintézis (nem rendezett) egyenlete:

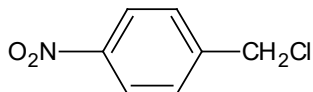


a) Rendezd az egyenletet!

A kapott terméket szén-tetrakloridban nyeletjük el. Az oldószert előtte gondosan megszáritottuk difoszfor-pentoxiddal.

b) Milyen folyamat ment volna végbe, ha nem szárítjuk az oldószert?

A diklór-monoxidos oldatot végül a szintézishez használtuk fel. Az 1-(klórmetil)-4-nitrobenzolt (szerkezete lent látható) klóroztuk megfelelő körülmények között, a $-\text{CH}_2\text{Cl}$ csoportban cseréltünk le egy vagy két hidrogént klóratomra. A szintézis végén a kétkomponensű termék átlagos moláris tömege 206,24 g/mol volt.



c) Milyen molarányban keletkezett a diklór- és triklórszármazék?

(Borbás Réka)

K296. A jódsav (HIO_3) közepesen erős sav, amely szobahőmérsékleten fehér, szilárd anyag. Laborban oxidálószerként használják. Előállítható anhidridjének (I_2O_5) vízben való oldásával, illetve ha szilárd jódot oldunk füstölő, tömény salétromsavoldatban. Ez utóbbi esetben a jódsav mellett nitrogén-monoxid és víz keletkezik.

a) Írd fel a két folyamat rendezett egyenletét!

Egy szintézises probléma során egy gyakornok 3,00 gramm jódból indult ki, és feloldotta megfelelő mennyiségű tömény salétromsavoldatban, majd kikristályosította és megszáritotta a keletkezett jódsavat. Ekkor megállapította, hogy 2,71%-os veszteséggel dolgozott. Az anyagot félrerakta egy kristályosítócsészében, majd másnap reggel rémülten vette észre, hogy a kristályok elfolyósodtak. (A laborban végig $25\text{ }^\circ\text{C}$ volt.)

A jódsav $25\text{ }^\circ\text{C}$ -on legalább 85%-os relatív páratartalom mellett kezdi megkötni a levegő nedvességtartalmát, majd a kristályok nem láthatók tovább, ha a folyadékcseppek telített oldatot képeznek. Ezek után az így keletkezett oldat a nedvesség további megkötésével hígulhat.

b) Legalább hány százalékkal csökkentette a levegő relatív páratartalmát a jódsav higroszkóposága révén a 30 m^2 alapterületű laborban, amelynek belmagassága 2,75 méter?

A telített vízgőz koncentrációja $25\text{ }^\circ\text{C}$ -on $1,28\text{ mol/m}^3$. A jódsav oldhatósága ugyanezen a hőmérsékleten $277,4\text{ gramm}$ 100 gramm vízben.

(Borbás Réka)

K297.* Egy átmenetifém szenes redukcióval érceiből nem állítható elő, mivel szénnel karbidokat képez. Karbidját viszont nagy keménysége miatt alkalmazzák az iparban. Ennek a fémnek a karbidja (M_xC_y) oxigénnel és NaOH-dal $500\text{ }^\circ\text{C}$ körüli hőmérsékleten reagál. A reakció során a szénből nátrium-karbonát lesz, a fémből pedig a +6 oxidációs számú, oxigénnel képzett összetett ionjának nátriumsója. $10,0\text{ gramm}$ fém-karbidból NaOH-dal $20,41\text{ gramm}$ szilárd nátriumsó keletkezik, amelyből hidegen sósavval reagáltatva (így csak a karbonát lép reakcióba) $1,144\text{ dm}^3$ szintelen, szagtalan, égést nem tápláló gáz keletkezik ($0\text{ }^\circ\text{C}$, $101,3\text{ kPa}$).

a) *Mi a karbid képlete?*

b) *Mi a reakció rendezett egyenlete?*

Ha tovább reagáltatnánk az oldatot sósavval forralás közben, akkor a fém egy kristályvizes oxidját kapnánk, amelynek tömegszázalékos összetétele 0,800 m/m% hidrogén és 25,62 m/m% oxigén. Az oxid 300 °C fölött veszíti el kristályvíztartalmát.

c) *Mi a reakciók egyenlete és a kristályvizes fém-oxid képlete?*

(Borbás Réka)

K298.* A „Vasember” nevű képregényhős fémruhája a neve ellenére nem vasból van: anyaga titánból és egy másik fémből készült ötvözet. Ennek az összetétele a Ti_3X képlettel írható le. Az ötvözet négyszer nagyobb keménységű, mint a tiszta titán, míg maga az X kis keménységű fém. Az ötvözet maga biokompatibilis, azaz ideális csípő- és térdprotézisekhez is, illetve csonttöréseknél csavarként és implantátumként is használható.

Az ötvözet 1 móljában 145 mol proton található, és 1 mol protonra átlagosan 2,349 g tömeg esik.

a) *Mi a másik ötvöző elem a titán mellett?*

Az ötvözet egyik módosulata lapon középpontos kockarács, amelyben a lapközéppontokon helyezkednek el a titánatomok, a kocka csúcsaiban pedig az X atomjai. A kocka élhossza 4,15 Å.

b) *Mutasd meg, hogy az ötvözet valóban a Ti_3X képlettel írható le!*

c) *Mekkora a vegyület sűrűsége?*

A titán-nitridből (TiN) készített vékony bevonat is keményebbé teheti a titánt. A titán-nitrid aranyszínű bevonat, amely jól mutathat a „Vasember” ruháján is, de vágószerszámok keményítésére is alkalmazzák. A titán-nitridet gőzkondenzációval állítják elő, a hordozót 320°C fok fölé melegítik titán(IV)-klorid és ammónia jelenlétében. A reakció során keletkezik a titán-nitrid mellett hidrogén-klorid és nitrogén is.

d) *Mi a titán(IV)-klorid és az ammónia között lejátszódó reakció egyenlete?*

e) Ha egy $25,0 \text{ cm}^2$ felületű kést szeretnénk $50,0 \mu\text{m}$ vastagságban bevonni titán-nitriddel, melynek sűrűsége $5,22 \text{ g/cm}^3$, akkor mekkora tömegű TiCl_4 -ot kell felhevítenünk és mekkora térfogatú 25°C -os, standard légköri nyomású ammóniára van szükségünk, ha az ammóniát 10,0 %-os feleslegben alkalmazzuk?

(Borbás Réka)

H286. Meghívta a gólyát a róka egyszer ebédre,
s egy lapos tányért tett, színig levessel,
elébe.

A gólya éhes volt, de hosszú csőre
miatt egy jóízú kortyot belőle
nem ehetett.

A róka nézte, falt és nevetett.



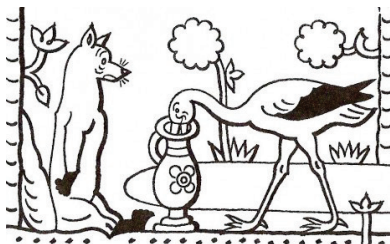
Aztán a gólya másnap visszahívta
a rókát.

Palackban gőzölgött a sokféle ritka
finomság.

A róka éhes volt, de csak szagolta
az ételt: nem fért a palackba az orra.

Éhen maradt,

s a gólyáé lett a sok finom falat.



A lakoma végén, mikor fölálltak:

„Remélem -
szólt a gólya -, éppoly jónak találtad
ebédem,
mint én tegnap a tiédet, barátom;
konyhádön tanult főzni a szakácsom.”
A róka csak
nézett, s korgó gyomorral elszaladt.

La Fontaine állatmeséjének (fordította Rónay György) utolsó 10 sora helyett az idei nemzetközi kémiai diákolimpia feladatkitűzői egy másik befejezést írtak (versbe ültette M.G.):

Vette a lapot,
és az ott fekvő kavicsokhoz kapott.

Ezeket hajigálta a palackba
sebesen.

„Nem gondolod, gólya, hogy feladtam a
levesem”?

Mondta, meglátván a barátja képét,
mikor lé érte el az edény szélét.

Részecskéket

láss itt, s már nő is versenyképzettséged!

A róka trükkjének sikeréhez elengedhetetlen, hogy az edényben legyen egy meghatározott mennyiség a levesből. A szükséges mennyiség függ az edénybe bekerülő kavicsok térfogatától, amit meghatároz azok mérete és elrendeződése.

Vegyük az alábbi geometriai modellt:

- A palack 10,0 cm átmérőjű, 50,0 cm magas szabályos henger.
- A kavicsok szabályos, merev gömbök.
- A gömbök átmérője megegyezik.
- A gömbök a lehető legközelebb, egymást érintve helyezkednek el.
- A levest vízzel modellezzük.
- A kavicsok teljesen a palackban vannak, a perem fölé egyik sem nyúlik.

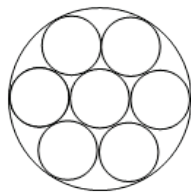
Legyenek a kövek 5 cm sugarúak!

- a) *Számítsd ki a hengerbe beférő gömbök maximális számát! Számítsd ki, hogy a henger térfogatának hány százalékát töltik ki, és hány cm^3 a vízzel kitölthető szabad térfogat!*

Vegyünk egy olyan elrendeződést, amiben 7 kavics pontosan beleillik a henger aljára.

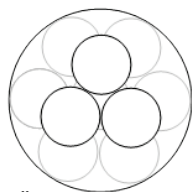
- b) *Mi a kavicsok sugara?*

Vegyük úgy, hogy pontosan ezen kavicsok fölé kerülnek az újabb kavicsok.



- c) Legfeljebb hány réteg kavics fér a hengerbe? Az összesen hány kavics? A henger térfogatának hány százalékát töltik ki, és hány cm^3 a vízzel kitölthető szabad térfogat?

Valószínűbb egy olyan elrendeződés, amiben a páros rétegekben csak 3 gömb kerül, és csak a páratlan rétegekben ismétlődnek az eredeti pozíciók.



- d) Legfeljebb hány réteg kavics fér a hengerbe? Az összesen hány kavics? A henger térfogatának hány százalékát töltik ki, és hány cm^3 a vízzel kitölthető szabad térfogat?

Vegyünk a henger átmérőjénél sokkal kisebb gömböket, azaz homokot.

- e) A henger térfogatának hány százalékát töltik ki a gömböcskék, és hány cm^3 a vízzel kitölthető szabad térfogat?

(cseh feladat)

H287. Rakétahajtóművekben gyakran használnak egyszerű, nitrogéntartalmú vegyületeket üzemanyagként. A metil-hidrazin és az 1,1-dimetil-hidrazin is ilyen anyag, mellettük az oxidálószer nitrogén-dioxid vagy füstölő salétromsav. Bár a hidrazinszármazékok mérgezőek, sok tulajdonságuk nagyon alkalmassá teszi őket az űrben használt manőverezésre. Először is, bár jól eltarthatóak, az említett oxidálószerekkel hipergolikus (öngyulladó) keveréket képeznek, és így nem szükséges gyújtási rendszer a meghajtóba.

A hidrazinszármazékok termokémiai viselkedését vizsgálták kalorimetriás kísérletekben. Folyékony hidrazin, metil-hidrazin és 1,1-dimetil-hidrazin 1,00 grammos mintáit égették el állandó térfogatú bombakaloriméterben, sztöchiometrikus mennyiségű oxigént használva. A kezdeti 298,15 K hőmérséklet növekedése rendre 8,25 K, 12,55 K és 14,76 K volt a három vegyület esetén. A kaloriméter korábban meghatározott teljes hőkapacitása 2,04 kJ/K.

Tételezzük fel, hogy a reakciókban csak 298,15 K hőmérsékletű, és 101325 Pa nyomású nitrogén, vízgőz és szén-dioxid keletkezik. A gázok mind tekinthetőek ideális gáznak, valamint a folyadékok belső energiája és entalpiája közti különbség is elhanyagolhatónak vehető.

- a) Számítsd ki az egyes hajtóanyagok moláris égési entalpiáit!

Minthogy mindhárom vegyület folyadék, reakcióik 298,15 K-en és 101325 Pa nyomáson jól modellezik a folyékony hajtóanyagok és a dinitrogén-tetroxid rakétákban adott reakcióit. A vízgőz, szén-dioxid és dinitrogén-tetroxid standard képződési entalpiái $-241,83 \text{ kJ mol}^{-1}$, $-393,52 \text{ kJ mol}^{-1}$ és $9,08 \text{ kJ mol}^{-1}$.

b) Számítsd ki a reakciók standard reakcióentalpiáit!

A három vegyület 1:1:1 molarányú, folyékony keveréke 298,15 K-en sztöchiometrikus mennyiségű dinitrogén-tetroxiddal együtt lép be az égetőtérbe. A kapott lánghőmérséklet megbecsülhető az adiabatikus közelítéssel, azaz formálisan a reakciót a kiindulási hőmérsékleten játszhatjuk, majd feltételezzük, hogy a teljes felszabaduló hő az égési gázok (köztük van a vízgőz is) felhevítésére szolgál. A kérdéses vegyületek állandó nyomáson vett hőkapacitásai legyenek az alábbiak:

Vegyület	$C_p, \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
$\text{N}_2 \text{ (g)}$	35,26
$\text{CO}_2 \text{ (g)}$	59,83
$\text{H}_2\text{O (g)}$	52,29

c) Számítsd ki a láng hőmérsékletét az adiabatikus közelítéssel!

d) Becsöld meg a lánghőmérsékletet tiszta, folyékony 1,1-dimetil-hidrazin és oxigén reakciójára is!

Az 1,1-dimetil-hidrazin olvadáspontja 216,0 K.

e) Milyen tényezők teszik ez utóbbi keveréket kevésbé praktikussá?

(cseh feladat)

H288. Az egyszerű pirotechnikai eszközök, tűzijátékok gyakran tartalmaznak fém vagy félfém porokat, perklorát, klorát vagy nitrát oxidálószerrel; gyakori adalékok a lángot elszínező alkálifém-, alkáliföldfém- vagy átmenetifémsók. A fémek ionjai közül a legtöbb többértékű meghatározható komplexometriás titrálásokkal. Ilyenkor a legelterjedtebb reagens az EDTA, egy gyenge sav, aminek savi exponensei: $\text{p}K_{\text{s}1} = 2,00$, $\text{p}K_{\text{s}2} = 2,67$, $\text{p}K_{\text{s}3} = 6,16$ és $\text{p}K_{\text{s}4} = 10,26$.

a) Az EDTA mely formái lesznek jelen $\text{pH}=10$ -nél legalább 0,5%-os gyakoriságban?

Egy tűzijáték papírcsővéből kiszedett pirotechnikai keverék kizárólag cinket, magnéziumot és ólmot tartalmazott többértékű kationként. A következő eljárás segítségével vizsgálták.

- Feloldottak 0,8472 g mintát, majd cianid feleslegét adták hozzá, hogy az oldott cinket maszkírozzák. A keveréket 0,01983 mol dm⁻³ EDTA oldattal titrálva az ekvivalenciapont eléréséhez 35,90 cm³ volt szükséges.
 - A következő lépésben 2,3-bisz(szulfanil)-propán-1-olt (ditio-glicerint) adtak az oldathoz, és a felszabaduló EDTA-t titrálva 12,80 cm³ 0,01087 mol dm⁻³ Mg²⁺ törzsoldattal lehetett elérni az ekvivalenciapontot.
 - Végül a cinkionokat formaldehid adagolásával felszabadították, és megtitrálták a fenti EDTA mérőoldattal. A fogyás 12,80 cm³ lett.
- b) Írd fel a cink maszkolásának és felszabadításának rendezett ioneqyenletét! Mi a ditioqlicerinq szerepe?
- c) Számítsd ki a három elem tömegszázalékát az eredeti mintában!

(csehq feladat)

H289. Az uránércek feldolgozása során az urán dúsítását szolgálta a Dapex-eljárás, aminek során vizes oldatból petróleumba extrahálták az uranilionokat. A folyamat fontos szereplője a bisz-(2-etilhexil)-hidrogénfoszfát, egy alkilcsoportokkal diszubsztituált foszforsav-származék. A sav közönséges angol rövidítése DEHPA, itt egyszerűen HA képlet jelöli majd. A DEHPA

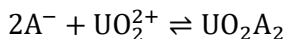
- egy gyenge sav, disszociációállandója $3,16 \cdot 10^{-4}$.
- petróleumba extrahálható. Megoszlási hányadosa:

$$K_{D,HA} = \frac{[HA]_{org}}{[HA]_{aq}} = 1,89 \cdot 10^2$$

- apoláris szerves oldószerekben dimert képez, aminek képződési állandója:

$$2 HA \rightleftharpoons (HA)_2 \quad K_{p,HA} = \frac{[(HA)_2]_{org}}{[HA]_{org}^2} = 2,14 \cdot 10^4$$

- vizes oldatban disszociálva az uranilionokkal semleges vegyületet ad 2:1 mólarányban. (A valóságban a semleges vegyület szerkezete nem ilyen egyértelmű.)

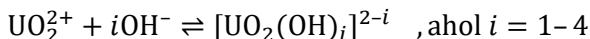


$$\beta_{2,\text{UO}_2\text{A}_2} = \frac{[\text{UO}_2\text{A}_2]_{\text{aq}}}{[A^-]_{\text{aq}}^2 [\text{UO}_2^{2+}]_{\text{aq}}} = 4,31 \cdot 10^{11}$$

- Az így kapott semleges vegyület átrázható a petróleumba. Megoszlási hányadosa

$$K_{\text{D},\text{UO}_2\text{A}_2} = \frac{[\text{UO}_2\text{A}_2]_{\text{org}}}{[\text{UO}_2\text{A}_2]_{\text{aq}}} = 1,69 \cdot 10^2$$

- Az uranilionok hidroxokomplexeket is képeznek.



$$\beta_{i,[\text{UO}_2(\text{OH})_i]} = \frac{[\text{UO}_2(\text{OH})_i^{2-i}]_{\text{aq}}}{[\text{UO}_2^{2+}]_{\text{aq}} [\text{OH}^-]_{\text{aq}}^i}$$

- A hidroxokomplexek képződési állandóira: $\log \beta_1 = 10,5$, $\log \beta_2 = 21,2$, $\log \beta_3 = 28,1$, $\log \beta_4 = 31,5$.

Egy extrakciós lépés során a DEHPA kezdetben csak a szerves fázisban található, koncentrációja $0,500 \text{ mol dm}^{-3}$. A két fázis térfogataránya $V_{\text{org}}/V_{\text{aq}} = 1,00$. A dúsítandó urán koncentrációja kicsi, $c_{\text{UO}_2^{2+}} \ll c_{\text{HA}}$, ezért a semleges vegyület a HA mérlegében elhanyagolható mindkét fázisban.

- a) *Csak a felsorolt egyensúlyokat figyelembe véve számítsd ki, hogy az oldott uranilionok hány százaléka rázható ki így egy $0,0200 \text{ mol dm}^{-3}$ salétromsavas oldatból!*

Először érdemes a DEHPA egyensúlyi koncentrációját ($[\text{HA}]_{\text{org}}$) meghatározni a szerves fázisban a HA mérlege segítségével.

- b) *Ugyanezzel a módszerrel számítsd ki az extrakció hatékonyságát $2,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ nátrium-hidroxid-oldatból!*

(cseh feladat)

H290. Adott atom eltérő izotópjai ugyanolyan kémiai jellemzőket mutatnak, de az eltérő tömegek eltérő viselkedést okoznak dinamikus

jelenségek során. A reakciók vagy a molekulák rezgései is ilyenek lehetnek.

Kovalens kötések nyújtásával járó rezgések leírására a harmonikus oszcillátor modell jó közelítést adhat. Ahogy atomi méretekben szokásos, a rezgési energiák csak meghatározott értékeket vehetnek fel:

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2} \right) h\nu$$

Itt $v = 0, 1, 2, \dots$ a rezgési kvantumszám, ν pedig a rezgés frekvenciája, ami a k erőállandótól és a rezgő atomok μ redukált tömegétől függ.

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \mu(AB) = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$

Tekintsünk egy egyszerű kétatomos molekulát, a $^1\text{H-F}$ -et. Ennek erőállandója 968 kg s^{-2} .

a) Számítsd ki harmonikus rezgésének hullámszámát cm^{-1} mértékegységben és a két legalacsonyabb rezgési szintjének energiáját J-ban!

Atomok izotópjukkal mutatott cseréje nincs hatással az elektronszerkezetre, így az erőállandók sem változnak meg.

Milyen atom X , ha a $^1\text{H}^{\text{A}}\text{X}$ molekula és a $^2\text{D}^{\text{A}+2}\text{X}$ molekulák rezgési hullámszámai $2439,0 \text{ cm}^{-1}$ és $1734,8 \text{ cm}^{-1}$?

(cseh feladat)

Megoldások

K279. Jelölje x a metil-acetát, y az etanol, valamint z az aceton anyagmennyiségét az 1,000 gramm keverékben! Ekkor az elegy tömegére az alkotók moláris tömegének ($M_{\text{metil-acetát}} = 74,08 \text{ g/mol}$, $M_{\text{etanol}} = 46,07 \text{ g/mol}$, $M_{\text{aceton}} = 58,08 \text{ g/mol}$) ismeretében az alábbi összefüggés írható fel: $x \cdot 74,08 + y \cdot 46,07 + z \cdot 58,08 = 1,000$.

Az elegy átlagos moláris tömege az oxigénre vonatkoztatott relatív sűrűség alapján $2,232 \cdot 32,00 \text{ g/mol} = 71,42 \text{ g/mol}$. Az 1,000 g elegyben az alkotók anyagmennyisége összesen $x + y + z \text{ mol}$, tehát felírható, hogy $1 / (x + y + z) = 71,42$.

A függvénytáblázat alapján az egyes alkotók égéshő értékei: $\Delta_r H_{\text{metil-acetát}} = -1596 \text{ kJ/mol}$, $\Delta_r H_{\text{etanol}} = -1367 \text{ kJ/mol}$, $\Delta_r H_{\text{aceton}} = -1792 \text{ kJ/mol}$. A feladatban megadott égéshő értéket felhasználva a következő egyenlethez jutunk: $x \cdot (-1596) + y \cdot (-1367) + z \cdot (-1792) = -22,54$.

A fentiekben kapott háromismeretlenes egyenletrendszer megoldása: $x = 1,202 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$, $y = 4,596 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ és $z = 1,523 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$. A kapott anyagmennyiségeket a megfelelő moláris tömegekkel megszorozva az elegy alkotóinak tömege: $m_{\text{metil-acetát}} = 0,8904 \text{ g}$, $m_{\text{etanol}} = 2,117 \cdot 10^{-2} \text{ g}$ és $m_{\text{aceton}} = 8,846 \cdot 10^{-2} \text{ g}$. Mivel a keverék tömege 1,000 g, ezért az egyes alkotók tömegszázalékának számértéke egyenlő a kiszámított tömegek százszorosával. Az elegy összetétele tehát: 89,04 m/m% metil-acetát, 2,117 m/m% etanol és 8,846 m/m% aceton.

A feladatra 7 hibátlan megoldás érkezett. A fenti megoldás közvetlenül felhasználja a függvénytáblázatban található égéshő értékeket, a beküldők többsége azonban a képződéshők segítségével határozta meg az egyes vegyületek égéshő értékeit. Ez is teljes értékű megoldás abban az esetben, ha nem a vízgőz, hanem a folyékony víz képződéshő értékével számolunk, hiszen a feladat szövege szerint a hőváltozást 25 °C-ra visszahűtve mérjük.

(Vörös Tamás)

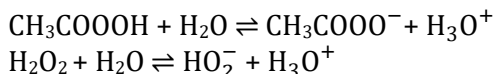
K280. a) A kereskedelmi perecetsav 100 g-jában 15 g perecetsavat és 3 g hidrogén-peroxidot tartalmaz. Mind a perecetsav, mind a hidrogén-peroxid bomlása során ekvimoláris mennyiségű „atomos”, aktív oxigén keletkezik.

100 g kereskedelmi perecetsav esetén $15/76 + 3/34 = 0,2856$ mol. 1 mol aktív oxigén keletkezéséhez $0,1/0,2856 = 0,350$ kg oldat szükséges, melynek ára $4200 \cdot 0,350/5 = 294$ Ft.

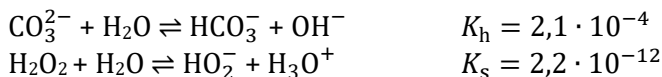
Ha a szilárd nátrium-perkarbonát 1 molja, azaz 157 g elbomlik, 1,5 mol aktív oxigén keletkezik. Így 1 molhoz $157/1,5 = 105$ g nátrium-perkarbonát szükséges. Ennek ára $0,105 \cdot 1650 = 173$ Ft.

A háztartási fehérítő-, folttisztító szer komponensei közül csak a nátrium-perkarbonát termel aktív oxigént. Az előbb megállapítottuk, hogy 1 mol aktív oxigén keletkezéséhez 105 g nátrium-perkarbonát szükséges, ami a keverék 65 m/m%-a. Tehát $105/0,65 = 161$ g keverék kell, melynek ára $990 \cdot 161/500 = 319$ Ft.

b) Mind a perecetsav, mind a hidrogén-peroxid gyenge sav a vízzel szemben, így a kereskedelmi perecetsav savas kémhatású.



A szilárd nátrium-perkarbonát esetén a karbonátion bázisként, a hidrogén-peroxid savként viselkedik. Figyelembe véve, hogy az előbbi reakció nagyobb mértékben játszódik le, mint az utóbbi, a vizes oldat kémhatása lúgos lesz.

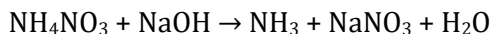


A háztartási fehérítő-, folttisztító szer esetében ugyanazok a reakciók játszódhatnak le, mint a nátrium-perkarbonátnál. Mivel itt még nagyobb a karbonátion-koncentráció, az oldat az előbbinél is lúgosabb lesz.

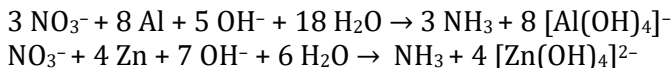
A feladat nem bizonyult nehéznek, a pontátlag 8,04 pont lett. Hibátlan megoldást küldött be Kis Dávid, Takács Titanilla és Weber Márton.

(Balbisi Mirjam)

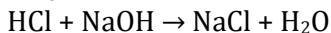
K281. A pétisó hatóanyaga az ammónium-nitrát, amihez dolomitlisztet $[\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2]$ kevernek. A pétisóminta lúgban történő feloldása során lejátszódó reakció egyenlete:



A lúgos oldathoz Devarda-ötvozetet adva a nitrátionok ammóniává redukálódnak.



A keletkező ammóniát HCl oldatban fogják fel, a feleslegben maradt HCl-t NaOH oldattal titrálták vissza:



A sósav, amiben a keletkező NH_3 -t felfogják $n(\text{HCl}) = c \cdot V = 5,065 \text{ mmol}$ HCl-t tartalmaz. A titrálás során $n(\text{NaOH}) = 0,0997 \cdot 8,96 = 0,893 \text{ mmol}$ NaOH reagál a maradék HCl-dal (20 cm^3 -es részletet tekintve). A kiindulási sósavban (100 cm^3) $5,065 - 0,893 \cdot 5 = 0,600 \text{ mmol}$ HCl reagált az keletkező ammóniával, vagyis 0,600 mmol NH_3 fejlődött összesen. A fenti egyenletek alapján 1 mol NH_4NO_3 -ból 2 mol NH_3 keletkezik, így $n(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 0,600/2 = 0,300 \text{ mmol}$, $m(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 0,300 \cdot 80,04 = 24,0 \text{ mg}$. A minta hatóanyagtartalma: $0,0240/0,1 \cdot 100 = 24,0 \text{ m/m} \%$.

(Rutkai Zsófia)

K282. a) Az ammónia disszociációjának egyensúlyi állandója -50°C -on

$$K = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{NH}_2^-]}{[\text{NH}_3]^2} = 1,18 \cdot 10^{-33}$$

A sűrűség és a moláris tömeg felhasználásával kiszámítható az ammónia koncentrációja, figyelembe véve, hogy az ionok mennyisége elhanyagolható az ammóniához képest. Tehát az ammónia ionizációs szorzata:

$$K_{\text{NH}_3} = [\text{NH}_4^+][\text{NH}_2^-] = 1,90 \cdot 10^{-30}$$

b) Az ionizációs szorzatból gyököt vonva kiszámíthatjuk az ionok egyensúlyi koncentrációját

$$\sqrt{K_{\text{NH}_3}} = [\text{NH}_4^+] = [\text{NH}_2^-] = 1,37 \cdot 10^{-15} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

$$\frac{[\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_2^-]}{[\text{NH}_3]} \cdot 100 = 6,87 \cdot 10^{-15} \%$$

c) A vízre 75°C -on elvégezzük a fenti számítást, illetve az összevetést:

$$\sqrt{K_w} = [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 4,48 \cdot 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{NH}_2^-]} = \frac{1}{3,27 \cdot 10^8}$$

A feladat könnyűnek bizonyult, a beküldők többsége maximális pontot ért el. A b) kérdésnél többen a disszociációfokot számították ki.

(Berta Máté)

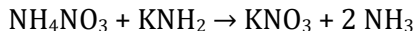
K283. A feladat megoldása során használt moláris tömegek:

$$M(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 80,05 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}; M(\text{NH}_3) = 17,03 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1};$$

$$M(\text{KNH}_2) = 55,13 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}; M(\text{KNO}_3) = 101,11 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

a) 100 g NH_3 $100 \text{ g} / (17,03 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}) = 5,872 \text{ mol}$, $389,6 \text{ g NH}_4\text{NO}_3$ $389,6 \text{ g} / (80,05 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}) = 4,867 \text{ mol}$. 1 mol ammónium-nitrát 1 mol ammóniumionra és 1 mol nitrátionra disszociál ammóniában, így 389,6 grammja 9,734 mol ionra disszociál. Az anyagmennyiségek úgy aránylanak egymáshoz, mint a részecskeszámok, azaz 100 db oldószermolekulára $9,734 \text{ mol} / (5,872 \text{ mol}) \cdot 100 = 165,8 \approx 166$ ion jut.

b) A titrálás során az alábbi sav-bázis reakció (azon belül is semlegesítési reakció) játszódik le:



c) A vezetőképesség akkor lesz minimális, amikor a legkevesebb ion van az oldatban. Ez éppen akkor következik be, amikor az ammónium-nitrát és a kálium-amid sztöchiometrikus mennyiségben vannak, azaz a titrálás végpontjában.

3,75 g 1,00 m/m%-os ammónium-nitrát-oldatban $0,0375 \text{ g NH}_4\text{NO}_3$ van, ami $0,0375 \text{ g} / (80,05 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}) = 4,685 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$. Ez a fenti reakcióegyenlet alapján $4,685 \cdot 10^{-4} \text{ mol KNH}_2$ -dal reagál, melynek tömege $4,685 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot 55,13 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 2,583 \cdot 10^{-2} \text{ g}$, azaz a kálium-amid-oldat $2,583 \cdot 10^{-2} \text{ g} / (10,0 \text{ g}) \cdot 100 = 0,258 \text{ m/m}\%$ -os.

d) A kiindulási 10,0 g kálium-amid-oldatban $0,0258 \text{ g KNH}_2$ és $9,974 \text{ g NH}_3$ van. $x \text{ g}$ 1,00 m/m%-os ammónium-nitrát-oldat (x -ről tudjuk, hogy $0,00 < x \leq 3,75$) hozzáadásával $0,01x \text{ g NH}_4\text{NO}_3$ -ot és $0,99x \text{ g NH}_3$ -át juttatunk az oldatba. $0,01x \text{ g NH}_4\text{NO}_3$ anyagmennyisége $0,01x \text{ g} / (80,05 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}) = 1,249 \cdot 10^{-4}x \text{ mol}$, amelyből $1,249 \cdot 10^{-4}x \text{ mol}$

KNO_3 keletkezik, ami $1,249 \cdot 10^{-4}x \text{ mol} \cdot 101,11 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,01263x \text{ g}$. $1,249 \cdot 10^{-4}x \text{ mol}$ KNO_3 mellett a fenti reakcióegyenlet alapján még képződik $2,498 \cdot 10^{-4}x \text{ mol}$ NH_3 is, ami $4,254 \cdot 10^{-3}x \text{ g}$. Az ammónia mennyisége tehát $(9,974 + 0,9943x) \text{ g}$ az oldatban. Mivel 100 g ammóniában 10,4 g KNO_3 oldódik, ezért akkor fog csapadék kiválni az oldatból, ha fennáll az alábbi egyenlőtlenség:

$$0,01263x / (9,974 + 0,9943x) > 10,4 / 100$$

Átrendezve láthatjuk, hogy az egyenlőtlenség nem teljesülhet, hiszen x pozitív:

$$-0,09078x > 1,037$$

Azaz nem válik ki csapadék a titrálás során.

A pontátlag 8,6, hibátlan megoldást küldött be Debreczeni Dorina, Kis Dávid, Simon Vivien Klaudia és Timár Paula. A feladat nem bizonyult nehéznek, a hibák legtöbbször figyelmetlenségből adódtak. A végeredmények megfelelő számú értékes jegyre való megadása sokaknak okozott problémát, de ezért nem járt pontlevonás. A d) feladatrészt általános megoldásával azt is bizonyítani lehet, hogy a titrálás kezdetétől a végéig nem válik ki kálium-nitrát az oldatból. Általános megoldás erre a feladatrésztre azonban nem érkezett, minden feladatmegoldó csak azt ellenőrizte, hogy a végpontban válik-e ki csapadék. Nagy hibát ezzel azonban senki nem követett el, hiszen a felírt egyenlőtlenségből is látszódik, hogy a kálium-nitrát koncentrációja a titrálás előrehaladtával folyamatosan nő, így ezekre a megoldásokra is teljes pontszámot adtam.

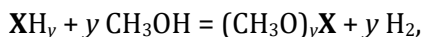
(Vörös-Palya Dóra)

K284.* A vegyület esetén a megadott sajátságok alapján (gyakran alkalmazott reaktív, irreverzibilisen működő, szervesetlen biner bázis, deprotonálószer) egy biner hidridről lehet szó, amely a metanolt metanolátionná alakítja, e folyamat során pedig hidrogéngáz fejlődik. Gyanúunkat megerősíti az a tény, hogy **A** és a kapott metanolát só között nagy a (moláris) tömegkülönbség, azaz a reakció végbemenetelekor kis moláris tömegű gáz távozik.

A keletkező hidrogéngáz anyagmennyisége az alábbiak szerint számítható ki (az ideális gázok állapotegyenletének megfelelő, átrendezett alakjából):

$$n_{\text{H}_2} = \frac{pV}{RT} = \frac{100 \cdot 0,516}{8,314 \cdot 298} = 0,02083 \text{ mol.}$$

Ekkora anyagmennyiségű H_2 az 1,500 g tömegű tiszta, száraz NaH 1/3 részéből, azaz 0,5000 g-os részletéből, illetve a feleslegben adott metanoltól fejlődött. A következőképp írhatjuk fel általánosan a lejátszódó reakció egyenletét:



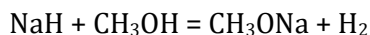
ahol y pozitív egész számot jelöl.

$y = 1$ esetén az X elem moláris tömegére az alábbi adódik az 1:1 molarány következtében:

$$M(\text{X}) = \frac{0,5000}{0,02083} - 1,0 = 23,0 \text{ g mol}^{-1},$$

ami alapján X -re a nátriumot kapjuk megoldásul. Megvizsgálva a további lehetséges eseteket, nem jutunk egyéb kémiaiag releváns megoldáshoz. Tehát, kizárólag a nátrium-hidrid tesz eleget a feladatban megadott valamennyi feltételnek.

A NaH és metanol között végbemenő reakció a fentiek alapján:



Mivel 2,500 g tömegű ásványolaj szuszpenzióban 1,500 g NaH található, így a kereskedelmi forgalomban kapható változat hatóanyag-tartalma:

$$\frac{1,500}{2,500} \cdot 100\% = 60,00\% (m/m).$$

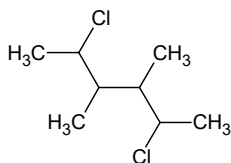
Megjegyzés: Valójában kapható ilyen készítmény a forgalomban.

A bázicitás a legtöbb esetben a reagens nukleofil tulajdonságával jár együtt, azonban ez bizonyos esetekben kedvezőtlen. Ilyenkor ún. nem-nukleofil bázisokat (a hidridek is ide tartoznak) kell alkalmaznunk, hogy elkerüljük a nemkívánatos mellékreakciók lezajlását.

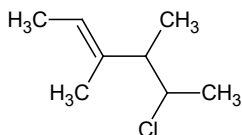
A feladat nem bizonyult nehéznek, a beküldők többsége azonban tévesen a $p = 101,325 \text{ kPa}$ nyomásra vonatkozó $V_m = 24,5 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ moláris térfogattal számolt. Ezenkívül sokaknál a NaH-től eltérő további lehetséges megoldások diszkussziója hiányossággként fordult elő. Hibátlan, teljes értékű megoldást küldött be Al-Hag Johanna Iman és Kis Dávid. Átlagpontszám: 7,09 pont.

(Baglyas Márton)

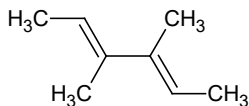
K285. Az azonosítást kezdjük az **A₄** molekulával. Tudjuk róla, hogy összegképlete $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{Cl}_2$, 4 kiralitáscentrumsa van, de sztereoizomereinek száma kevesebb, mint 16 (tehát szimmetrikus). Egyetlen molekula jöhet szóba:



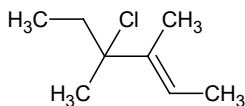
HCl eliminációja során **B₃** molekula keletkezik:



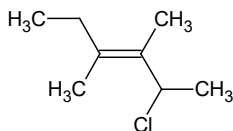
Újabb HCl elimináció után a **C** molekulát kapjuk:



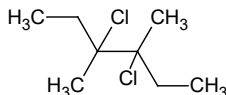
Látszik, hogy ez konjugált dién, ennek megfelelően HCl addíciója is kétféle lehet. Az egyik esetben a **B₁** molekulát kapjuk:



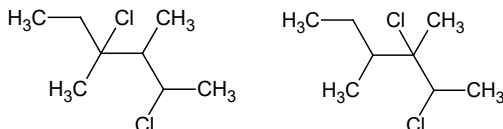
A másik esetben a **B₂** molekulát:



B₁ újabb HCl addíciója után az **A₁** molekulát kapjuk:



B₂-ből pedig **A₂** és **A₃** keveréke lesz a fő termék (**A₂** és **A₃** felcserélhetőek). **A₂** és **A₃**:

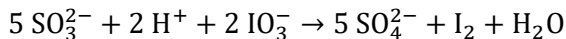


A feladat könnyűnek bizonyult, nagyon sok tökéletes vagy majdnem tökéletes megoldás érkezett. Kiemelkedően szép munkát küldött be: Takács Titanilla, Timár Paula és Molnár Balázs.

(Jantner Anna)

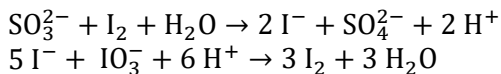
H276. a) A kék színreakciót a jód és a keményítő együttes jelenléte, míg a barna színt a jód keményítő nélküli jelenléte okozza. Ez utóbbi persze egyensúlyban van jodidionokkal és trijodidionokkal.

b) A reakcióban a kénessavból képződő szulfitionok (és hasonlóan a hidrogén-szulfid-ionok és a kénessavmolekulák) redukálják a jodátionokat, a reakció egyenlete:



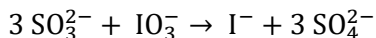
Érdekes és a további feladatok megoldásának az alapja, hogy a módszer háttérét végiggondoljuk. A meghatározás gyakorlatilag egy titrálást jelent, melyet a kék szín megmaradásáig kell végeznünk. Ennek háttérében az áll, hogy mindaddig, míg a szulfitionok (és a hidrogén-szulfid-ionok és a kénessavmolekulák) vannak feleslegben, azok a fenti egyenlet szerint képződő jódot tovább redukálják jodidionokká, a keményítővel adott kék szín nem jelenik meg. Amikor a

szulfitionok feleslege megszűnik és az adagolás hatására a jodátionok kerülnek feleslegbe, azok a korábban képződött jodidionokkal savas közegben joddá színproporcionálódnak:



c) Látható, hogy a B oldat hozzáadása nélkül elmaradt a keményítő és a jód közti kék színreakció, így a B oldat a keményítőoldat volt. Az is látható, hogy az A oldat hozzáadásakor nem játszódtott le a megfelelő reakció (nem volt színváltozás), míg a C anyag mennyisége alapján tudunk következtetni a borban lévő kénessav mennyiségére, tehát a C oldat tekinthető kémiai értelemben a titrálás mérőoldatának, ráadásul a minimális 2 ml-es és maximális 5 ml-es fogyásának aránya azonos a bor megfelelő minimális és maximális kénessavtartalmának arányával. Ez alapján a C oldat kálium-jodát oldata volt, az A oldat pedig a savanyítás érdekében hozzáadott kénsavoldat.

d) Az első és második felírt reakcióegyenlet alapján a bruttó folyamat:



A kék szín ezután jelenik meg, további egy-két csepp kálium-jodát adagolásának hatására.

A borban lévő minimális 20 mg/l-es kénessavtartalomhoz tartozik a kálium-jodát oldatának 2 ml-es fogyása. Ha 1 l bor 20 mg kénessavat tartalmaz, akkor a 10 ml=0,01 l-es minta ennek századát, azaz 0,2 mg-ot. A kénessav moláris tömege 82 g/mol, így ez 0,002439 mmol-nak felel meg. A fenti reakcióegyenlet szerint a jodátionok anyagmennyisége ennek harmada, azaz $8,130 \cdot 10^{-4}$ mmol, ami 2 ml mérőoldatban van jelen. Ez alapján 100 ml oldatban ennek ötvenszerese, 0,04065 mmol van jelen, mely a kálium-jodát 214 g/mol-os moláris tömege alapján 8,69 mg-nak felel meg.

Ez alapján a megfelelő recept 8,69 mg szilárd, száraz kálium-jodát kimérése analitikai mérlegen, majd bemosása 100 ml-es mérőlombikba, melyet ezután jelre tölthetünk. Amennyiben 100 ml vízben oldjuk az előbbi mennyiséget, az oldás során térfogatváltozás lép fel, így ez kevésbé pontos eljárás. Számolással könnyen ellenőrizhető, hogy amennyiben a maximális fogyással és az ehhez

tartozó maximális kénessavtartalommal számolunk, ugyanehhez a végeredményhez jutunk.

A versenyzők jelentős része sajnos nem számolt a jodidionok keletkezésével, hanem a jódképződés sztöchiometriájával számolta ki a megoldást. 2 versenyző adott be hibátlan megoldást: Czákó Áron és Kozák András.

(Csorba Benjámin)

H277. a) Vegyük észre, hogy azonos (m, n) számpár esetén azonos sót vizsgálva a megfelelő $L_{m,n}$ és $\beta_{m,n}$ egyensúlyi állandók hányadosa éppen a keresett oldhatósági szorzatot adja, hiszen:

$$\frac{L_{m,n}}{\beta_{m,n}} = \frac{\frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_m \text{X}_n^{1-n}]}{[\text{X}^-]^{n-1} [\text{NH}_3]^m}}{\frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_m \text{X}_n^{1-n}]}{[\text{Ag}^+] [\text{X}^-]^n [\text{NH}_3]^m}} = [\text{Ag}^+] [\text{X}^-] = L_{\text{AgX}}$$

Az AgBr esetén mindhárom olyan esetben, ahol a feladatbeli táblázatban azonos (m, n) számpár esetén mindkét egyensúlyi állandó meg van adva, jó közelítéssel azonos értéket kapunk az oldhatósági szorzatra, ami így $1,2 \cdot 10^{-12}$ -nek adódik. Ezzel szemben az AgCl esetén jelentősen eltérő értéket kapunk, ha a $(2,0)$ és az $(1,1)$ számpárookra vonatkozó megfelelő egyensúlyi állandók hányadosaként kiszámoljuk az oldhatósági szorzatot. Erre az előbbi esetben $5,05 \cdot 10^{-10}$, míg az utóbbi esetben $2,0 \cdot 10^{-10}$ adódik.

Azonban az oldhatósági szorzat is egyfajta egyensúlyi állandónak tekinthető, tehát azonos értéket kellett volna kapnunk az előbbi két esetben. Az eltérő értékek mögött valószínűleg valamilyen mérési hiba állhat. Ennek felismerése nem volt elvárás a versenyzőktől, így mindkét egyensúlyi állandót és az azokkal végzett további számításokat elfogadtuk. Mi az egyszerűség kedvéért a $2,0 \cdot 10^{-10}$ értékkel számolunk tovább.

b) Előbbi észrevételünk alapján a táblázat kérdezett adatait könnyedén kiszámíthatjuk, hiszen most már minden esetben ismert a megfelelő (adott sóhoz és adott (m, n) számpárhoz tartozó) $L_{m,n}$ és $\beta_{m,n}$ egyensúlyi állandók hányadosa, valamint ezek közül az egyik pontos értéke a táblázatból. Ezeket az egyenleteket minden esetre felírva, és azokból a kérdezett adatokat kifejezve azok kiszámolhatók, melyekre

végeredményben a következőket kapjuk: $4,4 \cdot 10^7$ (*), $1,7 \cdot 10^8$ (**), $2,4 \cdot 10^{-3}$ (***), $7,6 \cdot 10^{-5}$ (****).

c) Vegyük észre, hogy a kért egyensúlyi állandók a megfelelő $L_{m,n}$ és $\beta_{m,n}$ egyensúlyi állandók hányadosaként megkaphatók (mindegy, melyiket használjuk, hiszen a korábbiakban beláttuk, hogy azok csak egy konstans szorzótényezőben – a megfelelő oldhatósági szorzatban vagy annak reciprokában – térnek el, ami a hányadosképzéskor kiegyeszerősödik), hiszen:

$$\frac{L_{m,n}}{L_{m',n'}} = \frac{\beta_{m,n} L_{\text{AgX}}}{\beta_{m',n'} L_{\text{AgX}}} = \frac{\beta_{m,n}}{\beta_{m',n'}}$$

$$\frac{L_{m,n}}{L_{m',n'}} = \frac{\frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_m \text{X}_n^{1-n}]}{[\text{X}^-]^{n-1} [\text{NH}_3]^m}}{\frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_{m'} \text{X}_{n'}^{1-n'}]}{[\text{X}^-]^{n'-1} [\text{NH}_3]^{m'}}}} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_m \text{X}_n^{1-n}]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_{m'} \text{X}_{n'}^{1-n'}] [\text{X}^-]^{n-n'} [\text{NH}_3]^{m-m'}}$$

Itt (m, n) a termékoldalon lévő komplexben lévő ammónia- illetve halogenidion-ligandumok számát jelöli, míg (m', n') ugyanezeknek a ligandumoknak a számát jelöli a reagensoldalon lévő komplexben. Ezek megfelelő különbsége pedig éppen a reagensoldalon lévő megfelelő ligandumok számát jelöli, így látható, hogy előző levezetésünkben valóban a kért egyensúlyi állandók adódnak, ha az (m, n) és (m', n') paramétereket megfelelően választjuk meg.

A megfelelő választások és az ebből a fenti módon kiszámolt egyensúlyi állandók értékeit a következő táblázat foglalja össze. Az első két esetben a halogenid alatt klorid, a további esetekben bromid értendő. Ahol lehetett, a kétféle típusú állandó közül inkább azok hányadosait használtuk, ami a feladatban meg volt már adva (ennek oka az a részben írt anomália).

(m, n)	(m', n')	K
(2,1)	(2,0)	0,55
(2,1)	(1,1)	6,0
(2,1)	(1,1)	1,2
(1,2)	(1,1)	1,7
(1,3)	(1,2)	2,6
(2,2)	(2,1)	1,3
(2,2)	(1,2)	0,92

d) Az előbbi feladatrészen láthattuk, hogy az ott kiszámolt egyensúlyi állandók nem túlzottan nagyok, ami alapján nincs jelentősen eltolva az egyensúly a nagyobb koordinációjú komplexek képződésének irányába. Ha az adott szabad ligandum koncentrációját 1 M-nek vesszük, akkor az egyensúlyi állandó épp azt adja meg, hogy hányszorosa az egyenletben lévő nagyobb koordinációjú komplex koncentrációja a kisebb koordinációjúnak, és ezekre nem kapunk túlzottan nagy értékeket (extrém nagy szabad ligandumkoncentráció mellett persze nő a nagyobb koordinációjú komplex stabilitása a kisebbéhez képest). A feladatbeli táblázat esetén további komplexpárookra is kiszámíthatjuk az előzőhöz hasonlóan az egyensúlyi állandókat, és minden esetben arra az eredményre jutunk, hogy nem stabilabbak jelentősen a nagyobb koordinációjú komplexek még 1 M szabad ligandumkoncentráció esetén sem (extrém nagy ligandumkoncentráció nehezen érhető el, mert ennek az oldhatóságát szab).

e) Mivel mindkét esetben ammónia-ammónium-klorid pufferoldattal van dolgunk, így az előbbi két anyag egymás hidrolízisét kölcsönösen visszaszorítja, így egyensúlyi koncentrációknak tekinthetjük a feladatban megadott koncentrációkat (ezt a feladat amúgy is elárulja), a kloridion koncentrációja azonos az ammónium-klorid megadott koncentrációjával. A megfelelő $\beta_{m,n}$ egyensúlyi állandók feladatban megadott képletében a halogenidionok (kloridionok) és az ammónia koncentrációjával a megfelelő (nevezőbeli) hatványon felsorozva megkapjuk a megfelelő komplex és az ezüstionok koncentrációjának arányát. A számításokat a két különböző ammóniakoncentráció esetén elvégezve az arányok $[\text{Ag}^+]: [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]: [\text{Ag}(\text{NH}_3)\text{Cl}]: [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}]$:

- $[\text{NH}_3] = 0,25$ esetén: $1: 1,4 \cdot 10^6: 2,5 \cdot 10^5: 3,8 \cdot 10^5$

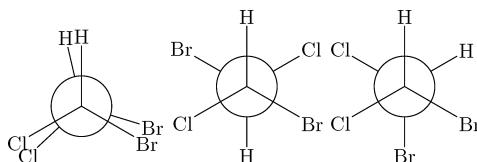
- $[\text{NH}_3] = 2,0$ esetén: $1: 8,8 \cdot 10^7: 2,0 \cdot 10^6: 2,4 \cdot 10^7$

A feladatra sok szép megoldás érkezett, az átlagpontoszám 8,15 volt. Teljesen hibátlan megoldást küldött Besenyi Tibor, Fajszai Bulcsú, Fraknói Ádám és Juhász Benedek.

(Csorba Benjámin)

H278. a, b, c) A konformereket Newman-projekcióban ábrázoljuk.

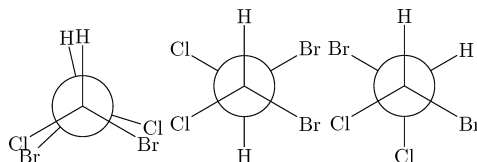
Az R,S-1,2-diklór-1,2-dibróm-etán konformerei (fedő, nyitott és ferde):



A fedő konformernek egy szimmetriasík, a nyitottnak egy szimmetriaközéppont az egyetlen szimmetriaelem. A ferde konformer teljesen aszimmetrikus, így nem hozható fedésbe a tükörképével, tehát királis. míg a másik két szimmetrikusabb konformer akirális.

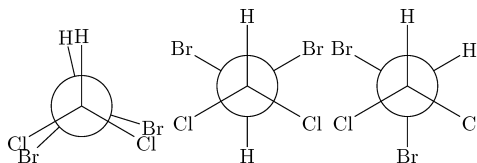
A kötédipólusok csak a nyitott konformerben kompenzálódnak teljesen, így ez a szerkezet apoláris, a másik kettő poláris.

Az R,R-1,2-diklór-1,2-dibróm-etán esetén a három szerkezet:



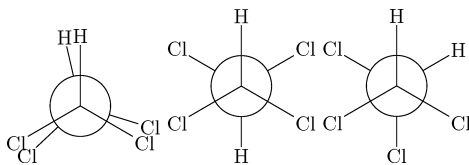
Mindhárom szerkezetben csak 1-1 kétfogású szimmetriatengely lelhető fel, ami az azonos atomokat viszi át egymásba. Mindhárom konformer királis (hisz tükörképükkel nem egyeznek meg) és poláris is.

Az 1,1,2,2-tetraklór-2,2-dibróm-etán:



A fedő és nyitott szerkezetekben 1-1 tükörsík található, így ezek akirálisak. A ferde szerkezet ismét teljesen aszimmetrikus, ezért az királis. A kötőmomentumok elrendeződése egyik szerkezetben sem csökkenti nullára a polaritást.

Az 1,1,2,2-tetraklór-etán már jóval szimmetrikusabb:



A fedő konformernek két egymásra merőleges tükörsíkja, és ezek metszévonalában egy kétszeres forgástengelye van. Így a tükörsíkok miatt akirális lesz, de a szerkezet maga poláris.

A nyitott szerkezetnek van szimmetriaközéppontja, szimmetriasíkja és egy kétfogású szimmetriatengelye is. Ez a konformer akirális és apoláris.

A ferde szerkezetben már csak a C-C kötésre merőleges szimmetriatengely marad meg, királis és poláris a szerkezet.

d) Amikor az egyes vegyületekről beszélünk, a négy közül csak az R,R-1,2-diklór-1,2-dibróm-etánt gondoljuk királis anyagnak, és csak ez forgatja el a polarizált fény síkját.

Nincs ellentmondás abban, hogy a többi vegyületnek is vannak királis konformer szerkezetei (a ferde állásúak), összességében mégsem királisak. Nem szabad megfeledezni ugyanis arról, hogy az egymásba könnyen átalakuló konformerek sokasága van jelen a valódi mintákban. Viszont itt a királis konformerszerkezetek mellett enantiomer párjuk is mindig jelen van a keverékekben, ráadásul azonos energiájuk miatt azonos arányban, és kompenzálják egymás hatását.

Az R,R-1,2-diklór-1,2-dibróm-etán esetében ellenben minden egyes konformer eleve királis szerkezetű, és az enantiomer szerkezetek nem származtathatóak le a C-C kötés körüli forgatás útján, nincsenek jelen, csak az enantiomer vegyület konformerelegyében.

Az a) kérdés szövege az ide egyáltalán nem illő Haworth-projekciót ajánlotta a rajzoláshoz, de ez szerencsére senkit nem zavart meg. A szimmetria és a kiralitás, polaritás kapcsolatát járta korábban körbe Stirling András HO-3. feladata (KÖKÉL 2004/4., megoldás 2005/3.)

A szerkezetek felrajzolásánál szinte senki nem vétett hibát, de a szimmetriaelemek, főleg a tengelyek megtalálása nem volt mindig könnyű.

(Magyarfalvi Gábor)

H279. a) Vegyük észre, hogy minden egyes újabb gyűrű, illetve π -kötés létrejötte (ezek 1-1 DBE-nek felelnek meg) 2-2 H-atommal csökkenti az újonnan létrehozott szénhidrogén hidrogénatomjainak számát. A DBE definíciójából adódóan a nyílt láncú, telített szénhidrogének (alkánok) nem rendelkeznek telítetlenségi fokkal, ennél fogva jó kiindulási alapul szolgálnak egy vegyület telítetlenségi fokának meghatározásakor.

Legyen a tekintett molekula összegképlete C_nH_x , ekkor a vele azonos szénatomszámú alkán összegképlete C_nH_{2n+2} . Ez alapján $2n+2-x$ hidrogénatommal tartalmaz többet a megfelelő szénatomszámú alkán molekulája, mint a vizsgálté. Mivel a fentiek alapján 2 H-atom különbség 1 DBE-nek feleltethető meg, így a kérdéses molekula telítetlenségi foka az alábbi formulával számítható ki:

$$\text{DBE} = \frac{1}{2} \cdot (2n + 2 - x).$$

Felhasználva, hogy a cikloalkének egyszeresen telítetlen, monociklusos szénhidrogének (1 gyűrűt és 1 π -kötést tartalmaznak), a telítetlenségi fokuk 2. Ez természetesen összhangban van a C_nH_{2n-2} általános összegképletükből kiszámítható DBE értékkel:

$$\text{DBE} = \frac{1}{2} \cdot [2n + 2 - (2n - 2)] = 2.$$

A további esetekben az összegképletnek megfelelő n és x értékeket a fenti képletbe behelyettesítve megkaphatók a kérdezett telítetlenségi fokok.

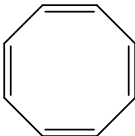
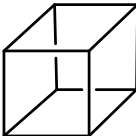
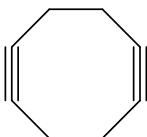
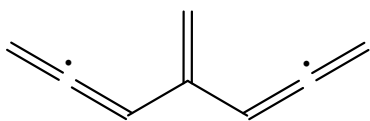
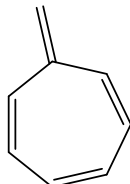
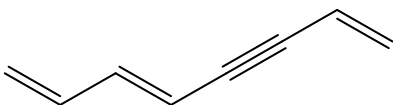
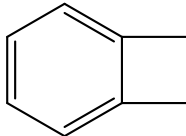
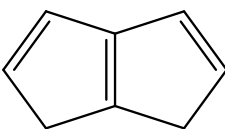
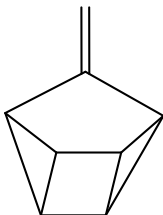
Így C_5H_4 esetén ez 4-nek ($n = 5, x = 4$), adamantán esetén 3-nak ($n = 10, x = 16$), C_{60} esetén pedig 61-nek ($n = 60, x = 0$) adódik.

b) Ebben a feladatrészben olyan C_8H_8 összegképletű izomereket keresünk, amelyekre teljesülnek a megadott ^{13}C -NMR adatok. Ehhez egyrészt figyelembe vesszük az azonos kémiai környezetben lévő szénatomok számát, azok rendűségét, valamint a jelekhez tartozó kémiai eltolódásokat, amelyek segítségével megállapítható, hogy milyen kémiai környezetben találhatók, milyen kötésekben vesznek részt az egyes szénatomok. Ezen információk rendszerezése céljából az alábbi táblázatot készíthetjük el:

	Az adott kötésekben részt vevő szénatomok száma (összesen 8)					A szerkezetre levonható következtetések		
Izomer	Hármas kötés (alkin)	Kettős kötés (alkén)	Négy egyszeres kötés	Két kettős kötés (allénben)	Egy kettős kötés (allénben)	Hármas kötések száma	Kettős kötések száma	Gyűrűk száma
A	0	8	0	0	0	0	4	1
B	0	0	8	0	0	0	0	5
C	4	0	4	2	0	2	0	1
D	0	2	0	0	4	0	5	0
E	0	8	0	0	0	0	4	1
F	2	6	0	0	0	1	3	0
G	0	6	2	0	0	0	3	2
H	0	6	2	0	0	0	3	2
I	0	2	6	0	0	0	1	4

Ellenőrzésként érdemes kiszámítani a C_8H_8 összegképletnek megfelelő izomerek telítetlenségi fokát, amelyre a formula alapján 5-öt ($n = 8$, $x = 8$) kapunk eredményül. Ez azt jelenti, hogy a táblázat 3 jobb szélső oszlopában a DBE-k összegének szükségszerűen 5-nek kell lennie (a hármas kötés 2 DBE-nek felel meg), ami teljesül is.

Ezek után a fenti táblázat 3 releváns oszlopából már könnyedén megalkothatók az **A-I** izomerek, amelyek egy-egy lehetséges konstitúcióját az alábbi táblázat foglalja össze:

A 	B 
C 	D 
E 	F 
G 	H 
I 	

Megjegyzés: Az előző táblázatban a ^{13}C -NMR adatoknak csak pontosan megfelelő szerkezeteket tüntettünk fel. Azonban, minden olyan izomer elfogadható, amely összhangban van a kettős, ill. a hármas kötések,

valamint a gyűrűk számával – még akkor is, ha az esetleg instabil. Továbbá, nem volt elvárt a jelek hozzárendelése sem.

A feladat meglehetősen könnyűnek bizonyult, a beküldők többsége csupán figyelmetlenségi hibák (pl.: nem C_8H_8 összegképletű szerkezet megadása, számolási hiba a feladat a) részében, stb.) miatt vesztett pontot. Néhányaknak további gondot okozott az azonos kémiai környezetben lévő szénatomok felismerése. Három hibátlan, teljes értékű megoldás született Botlik Bence Béla, Kozák András és Takács Nóra munkájából. Ezeken kívül figyelemreméltó volt még Mészáros Bence megoldása is. Átlagpontszám: 8,00 pont.

(Baglyas Márton)

H280. a) Ha $\text{pH} = 5,3$, akkor $[\text{H}^+] = 10^{-5,3} \text{ mol/dm}^3 = 5,012 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$. Standard állapotban $T = 298 \text{ K}$, továbbá $R = 8,314 \text{ J/molK}$, valamint $F = 96500 \text{ C/mol}$

A Nernst-egyenlet alapján:

$$\varepsilon(\text{H}_3\text{AsO}_3/\text{H}_3\text{AsO}_4) = \varepsilon_{0,1} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{H}_3\text{AsO}_4][\text{H}^+]^2}{[\text{H}_3\text{AsO}_3]} = 0,18 \text{ V}$$

$$\varepsilon(2\text{I}^-/\text{I}_2) = \varepsilon_{0,2} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{I}_2]}{[\text{I}^-]^2} = 0,45 \text{ V}$$

b) Feltételezve, hogy az arzénessav-arzénsav mennyisége állandó marad (mivel nem történik redoxireakció a kénsav hozzáadásakor), azaz $1,00 \text{ mol/dm}^3$ csak a pH változik. Ezek alapján kiszámolható, hogy a fenti egyenletben akkor lesz az $\varepsilon(\text{H}_3\text{AsO}_3/\text{H}_3\text{AsO}_4) = 0,45 \text{ V}$, hogy ha $[\text{H}^+] = 0,2106 \text{ mol/dm}^3$. Ez egy 100 cm^3 -es térfogatú oldatban $n = cV = 0,02106 \text{ mol}$ H^+ -iont jelent. Az eredeti $5,3 \text{ pH}$ -jú oldatban volt $5,012 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$, tehát ez elhanyagolható az új értékhez képest, vagyis $0,02106 \text{ mol}$ H^+ -iont kell kénsav formájában bejuttatni, ami $0,02106 / 2 = 0,0105 \text{ mol}$ kénsavat jelent, ha a kénsavval mint kétértékű erős savval számolunk. Ez $m = M \cdot n$ alapján $1,03 \text{ g}$.

c) Igen, eltolódik a redoxiegyensúly, mivel a hígítás hatására a koncentrációk mindenhol megváltoznak (azonos térfogatok összeöntésekor minden kétszeresére hígul, tehát felére változik a

koncentráció), ez viszont különbözőképpen változtatja meg a két redoxipotenciált:

$$\begin{aligned}\varepsilon(\text{H}_3\text{AsO}_3/\text{H}_3\text{AsO}_4)_{\text{új}} &= \varepsilon_{0,1} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{([\text{H}_3\text{AsO}_4]/2)([\text{H}^+]/2)^2}{([\text{H}_3\text{AsO}_3]/2)} \\ &= \varepsilon_{0,1} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{4} \frac{[\text{H}_3\text{AsO}_4][\text{H}^+]^2}{[\text{H}_3\text{AsO}_3]} \\ \varepsilon(2\text{I}^-/\text{I}_2)_{\text{új}} &= \varepsilon_{0,2} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{([\text{I}_2]/2)}{([\text{I}^-]/2)^2} = \varepsilon_{0,2} + \frac{RT}{2F} \ln 2 \frac{[\text{I}_2]}{[\text{I}^-]^2}\end{aligned}$$

d) Az új redoxipotenciálok:

$$\begin{aligned}\varepsilon(\text{H}_3\text{AsO}_3/\text{H}_3\text{AsO}_4)_{\text{új}} &= \varepsilon_{0,1} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{4} \frac{[\text{H}_3\text{AsO}_4][\text{H}^+]^2}{[\text{H}_3\text{AsO}_3]} = 0,43 \text{ V} \\ \varepsilon(2\text{I}^-/\text{I}_2)_{\text{új}} &= \varepsilon_{0,2} + \frac{RT}{2F} \ln 2 \frac{[\text{I}_2]}{[\text{I}^-]^2} = 0,46 \text{ V}\end{aligned}$$

Mivel a $2\text{I}^-/\text{I}_2$ rendszer elektródpotenciálja független a pH-tól, ezért az változatlan marad a sav/lúg hozzáadása után, így ennek megfelelő redoxipotenciált szeretnénk elérni az arzénsav/arzénessav rendszer esetében is, hogy egyensúly alakuljon ki. Minthogy a $[\text{H}_3\text{AsO}_4] = [\text{H}_3\text{AsO}_3]$ a hígítás után is, ezért csak a $[\text{H}^+]$ -tól függ az arzénsav/arzénessav rendszer redoxipotenciálja:

$$\begin{aligned}\varepsilon(\text{H}_3\text{AsO}_3/\text{H}_3\text{AsO}_4)_{\text{új}, 2} &= \varepsilon_{0,1} + \frac{RT}{2F} \ln [\text{H}^+]^2 \\ &= \varepsilon_{0,1} + \frac{RT}{F} \ln [\text{H}^+] = 0,46 \text{ V}\end{aligned}$$

Ebből könnyen kiszámolható, hogy $[\text{H}^+] = 0,3108 \text{ mol/dm}^3$ lesz, ami azt jelenti, hogy $n = cV = 0,0622 \text{ mol H}^+$ lesz az oldatban, ha már kialakult az egyensúly. Eredetileg volt $0,02106 \text{ mol H}^+$, így a különbség: $0,0411 \text{ mol}$, tehát ennyit kell hozzáadni még, ami $0,0206 \text{ mol}$ kénsavat jelent (kétértékű erős savként számítva), ez pedig $2,01 \text{ g}$.

Többen még pontosabban számoltak: a kénsav második disszociációs lépcsőjében középértékű savként számították (ami jogos, hiszen $K_s = 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$), ezzel számolva a b) feladatra $1,97 \text{ g}$, míg

a d) feladatra 3,89 g kénsavat fogunk kapni. Természetesen ez utóbbi megoldást is elfogadtuk, de nem volt elvárás ezzel számolni.

A végeredmények és részeredmények pontosságát sok beküldő nem tudta megfelelően kezelni (sokan túl pontosan adták meg a végeredményeket).

Volt olyan beküldő is, aki a d) feladat esetében feltételezte, hogy játszódik a redoxireakció a két rendszer között. A feladatnak csak úgy van értelme, hogy ez nem történik még meg (például a kénsavat egyszerre adagoljuk a rendszerhez az összeöntéskor vagy esetleg már előtte), különben a redoxireakció játszódása után már beállna az egyensúly a két rendszer között a sav hozzáadása nélkül is.

(Pálffy Gyula)