

GONDOLKODÓ



„MIÉRT?” (WHY? WARUM?)

Alkotó szerkesztő: Dr. Róka András

A dolgozatokat az alábbi címen várjuk 2006. február 27-ig. Kérjük a formai követelmények (négyrét hajtás, felirat) figyelembe vételét!

KÖKÉL „Miért”

ELTE Főiskolai Kémiai Tanszék
Budapest Pf. 32.

1518

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

Feladatok

1. A kovalens és az ionos kötés kialakulásának különbözőségét megtanultuk. A töltéseloszlás (polaritás) tekintetében a két kötés a két végletet jeleníti meg. Van-e ennek ellenére valami közös, lényeges hasonlóság a két kötés között? (A cellás ábrázolás és a betöltődési szabályok figyelembe vétele segítséget nyújthat!)

2. A hidrogén pozitív és negatív töltésű ionokat egyaránt képez. Ionrácsot azonban csak a hidridionok alkotnak (mint például a LiH-ben). Mi lehet ennek az oka?

3. Van-e értelme ionos kötésről beszélni ionrács (vagyis rácsszerkezet) nélkül?

(Mi a hasonlóság és mi a különbség, ha egy pozitív ion egyetlen anionnal kerül kölcsönhatásba illetve, ha több anion veszi körül?)

4. Az élő szervezetekre többnyire a lágyszövetek, a rács típus kategóriáját tekintve a molekularácsos szerkezetek jellemzők. Előfordulnak-e szervezetünkben ionrácsos anyagok? Mi a „kémiai” feltétele ezek képződésének?

5. Aki nem foglalkozik mélyebben a kémiával, ezen belül az egyensúlyi reakciókkal, az is tapasztalja, hogy a szódavíz készítése egyensúlyra vezető folyamat. Mi alapján lehet biztos benn?

6. Egy szifonpatronban nagy a nyomás. Ha egy szódás szifonba az első után egy második patron is becsavarunk, a nyomás megnövekszik, a nagyobb nyomás látszólag hozzáadódik a kisebbhez. Igaz-e a látszat?

7. Hogyan változik az akkumulátor „energiatartalma”, vagyis belső energiája

- az autó indításkor, ill.
- menet közben?

8. Milyen energia-átalakulási lépések játszódnak le a mobiltelefonban? Hogyan változik a mobiltelefon belső energiája

- adás üzemmódban, ill.
- vétel üzemmódban?

9. A sütő, a hőszugárzó, az infralámpa infravörös tartományban sugároz. Az étel a „hőszugarak” elnyelése nyomán melegszik. A mikrohullámú sütő (nevének megfelelően) nem „hőt” sugároz, mégis melegít. Vajon hogyan lehetséges ez?

10. Egy csésze forró teába belehelyezünk egy nagy jégkockát, majd gyorsan bezárjuk egy hőszigetelt edénybe (pl. termoszba). Változik-e ettől a pillanattól kezdve ennek a rendszernek a belsőenergiája? Történik-e valami az izolált rendszerben?

Feladatok kezdőknek

Alkotó szerkesztő: Dr. Igaz Sarolta

Megoldások

K36. (Lovas Attila megoldása)

A pH = 3,00 sósavoldatban a $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,00 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³

A pH = 11,00 nátrium-hidroxid-oldatban a $[\text{OH}^-] = 1,00 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³

A lejátszódó reakció:



a.)

A pH = 4,00 oldatban a $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,00 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³

Vegyünk x dm³ HCl-oldatot, s ebben $1,00 \cdot 10^{-3}$ x mol oxónium-ion van és vegyünk y dm³ NaOH-oldatot, s ebben $1,00 \cdot 10^{-3}$ y mol hidroxid-ion van.

A reakcióegyenlet alapján $1,00 \cdot 10^{-3}$ x - $1,00 \cdot 10^{-3}$ y mol oxónium-ion maradt.

Az oldat térfogata: x + y dm³

Tehát:

$$(1,00 \cdot 10^{-3} x - 1,00 \cdot 10^{-3} y) / (x + y) = 1,00 \cdot 10^{-4}$$

$$x / y = 11 / 9$$

Tehát a HCl-oldat térfogata úgy aránylik a NaOH-oldat térfogatához, mint a 11 : 9.

b.)

Mivel az oldat semleges, ezért az $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$. Tehát az eredeti oldatokat 1 : 1 térfogatarányban öntöttük össze.

c.)

A pH = 10,00 oldatban a $[\text{OH}^-] = 1,00 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³

Vegyünk a dm³ HCl-oldatot, s ebben $1,00 \cdot 10^{-3}$ a mol oxónium-ion van és vegyünk b dm³ NaOH-oldatot, s ebben $1,00 \cdot 10^{-3}$ b mol hidroxid-ion van.

A reakcióegyenlet alapján $1,00 \cdot 10^{-3}$ b - $1,00 \cdot 10^{-3}$ a mol hidroxid-ion maradt.

Az oldat térfogata: a + b dm³

Tehát:

$$(1,00 \cdot 10^{-3} b - 1,00 \cdot 10^{-3} a) / (a + b) = 1,00 \cdot 10^{-4}$$

$$a / b = 9 / 11$$

Tehát a HCl-oldat térfogata úgy aránylik a NaOH-oldat térfogatához, mint a 9 : 11.

K37. (Vörös Tamás megoldása)

A pH = 12,00 oldatban a $[\text{OH}^-] = 1,00 \cdot 10^{-2}$ mol/dm³, ezért 300 cm³ oldatban $3,00 \cdot 10^{-3}$ mol hidroxid-ion van.



a.)

Ha az oldat pH-ja 2 egységgel változik, akkor a $[\text{OH}^-] = 1,00 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³ és 300 cm³ oldatban $3,00 \cdot 10^{-5}$ mol hidroxid-ion van.

A hidroxid-ionok mennyisége $3,00 \cdot 10^{-3} - 3,00 \cdot 10^{-5} = 2,97 \cdot 10^{-3}$ móllal csökkent, azaz ennyi KOH semlegesítődött.

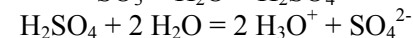
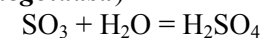
$2,97 \cdot 10^{-3}$ mol KOH semlegesítéséhez $2,97 \cdot 10^{-3}$ mol HCl szükséges. Ez megfelel $2,97 \cdot 10^{-3} \cdot 24500 = 72,77$ cm³ HCl gáznak.

b.)

Ha az oldat pH-ja 10 egységgel változik, akkor a $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,00 \cdot 10^{-2}$ mol/dm³ és 300 cm³ oldatban $3,00 \cdot 10^{-3}$ mol oxónium-ion van.

Az eredeti oldat semlegesítéséhez $3,00 \cdot 10^{-3}$ mol oxónium-ion szükséges. Összesen $6,00 \cdot 10^{-3}$ mol oxónium-ion, azaz $6,00 \cdot 10^{-3}$ mol HCl szükséges. Ez megfelel $6,00 \cdot 10^{-3} \cdot 24500 = 147$ cm³ HCl gáznak.

K38. (Kovács Bertalan megoldása)

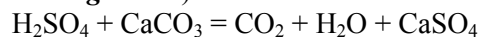


5,0 gramm 20 tömeg%-os óleumban 1,0 gramm kén-trioxid van, amely 1,0 / 80,06 mol és 4,0 gramm kénsav, amely 4 / 98,08 mol. A hígított oldatban összesen 0,0533 mol kénsav van.

Az oldat pH-ja 2, tehát a $[\text{H}^+] = 1,00 \cdot 10^{-2}$ mol/dm³. Az egyenlet alapján a kénsav koncentrációja: $5,00 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³.

A térfogat:

$$V = n / c = 0,0533 / 5,00 \cdot 10^{-3} = 10,656 \text{ dm}^3.$$

K39. (Fábián Anna megoldása)

1,001 gramm kalcim-karbonát $1,001 / 100,1 = 0,01$ mól.

A pH = 1,30 oldatban a $[\text{H}_3\text{O}^+] = 5,01 \cdot 10^{-2}$ mól/dm³.

A pH = 2,00 oldatban a $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,00 \cdot 10^{-2}$ mól/dm³.

0,01 mól kalcium-karbonáttal 0,01 mól kénsav, azaz 0,02 mól oxónium-ion reagál.

Az eredeti oldatban $0,02 + 0,01 = 0,03$ mól oxónium-ion van.

Az oldat térfogata:

$$V = n / c = 0,03 / 5,01 \cdot 10^{-2} = 0,60 \text{ dm}^3.$$

K40. (Kovács Bertalan megoldása)

Legyen a NaOH-oldat koncentrációja y mól/dm³, a HCl-oldat koncentrációja x mól/dm³.



Vegyünk 2,0 dm³ HCl-oldatot, ebben az oxónium-ionok mennyisége $2x$ mól, és 1,0 dm³ NaOH-oldatot, amelyben y mól hidroxid-ion van.

Az oldat térfogata 3,0 dm³. Az oldat pH-ja 3,00, azaz $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,00 \cdot 10^{-3}$ mól/dm³.

Tehát:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = (2x - y) / 3 = 1,00 \cdot 10^{-3}$$

Vegyünk 1,0 dm³ HCl-oldatot, ebben az oxónium-ionok mennyisége x mól, és 2,0 dm³ NaOH-oldatot, amelyben $2y$ mól hidroxid-ion van.

Az oldat térfogata 3,0 dm³. Az oldat pH-ja 11,00, azaz $[\text{OH}^-] = 1,00 \cdot 10^{-3}$ mól/dm³.

Tehát:

$$[\text{OH}^-] = (2y - x) / 3 = 1,00 \cdot 10^{-3}$$

Az egyenleteket megoldva:

$$x = y = 3,00 \cdot 10^{-3}$$

A HCl-oldat és a NaOH-oldat koncentrációja egyaránt $3,00 \cdot 10^{-3}$ mól/dm³.

Az 2.forduló eredménye:

Budapest:

ELTE Apáczai Csere János Gimnázium

Lovas Attila 11. o. 50 pont

Vörös Tamás 9. o. 50 pont

Németh László Gimnázium

Kovács Bertalan 10. o. 50 pont

Szeged:

SzTE Ságvári Endre Gyakorló Gimnázium

Fábián Anna 11. o. 49 pont

Feladatok

A dolgozatokat az alábbi címen várjuk 2006. február 27-ig. Kérjük a formai követelmények (négyrét hajtás, felirat) figyelembe vételét!

KÖKÉL Feladatok kezdőknek

Dr. Igaz Sarolta

Commitment Pedagógiai Szakmai Szolgáltató Kht.

Budapest

Honvéd u. 22.

1055

K41. Melyik az a paraffin amelyet tökéletesen elégetve a égéstermék tömege 4,586 szorosa lesz a kiindulási szénhidrogénnek.

(Tóth Judit)

K42. Ismeretlen monoolefint 100-szoros anyagmennyiségű levegőben elégettünk. A forró vízgőzt is tartalmazó égéstermékben a nitrogén oxigén molaránya 10 :1.

Melyik szénhidrogénről van szó, figyelembe véve, hogy a levegő kezdetben 80,0 térfogat százalékban nitrogént és 20,0 térfogatszázalékban oxigént tartalmazott?

(Tóth Judit)

K43. Ha egy ismeretlen szénhidrogén gázt 12 szerez térfogatú (feleslegben lévő) oxigénben tökéletesen elégettünk, a keletkezett vízgőzt is tartalmazó égéstermék 50,0 térfogat százalékban tartalmaz oxigént. Ha ugyanezt a szénhidrogéngázt 8 szoros térfogatú, ugyancsak feleslegben lévő oxigénben tökéletesen elégetjük és a keletkezett vízgőzt lekondenzáltatjuk, akkor a maradék füstgáz szintén 50,0 térfogat százalékban tartalmaz oxigént.

Adja meg a szénhidrogén képletét!

(Tóth Judit)

K44. Dimetil-amint levegő feleslegben tökéletesen elégettünk. Ha a keletkező égéstermékéből a vízgőzt eltávolítjuk a maradék gázelegy 90,0 térfogatszázalék nitrogént tartalmaz. A levegő kezdetben 80,0 térfogat százalékban nitrogént és 20,0 térfogatszázalékban oxigént tartalmazott?

Hány százalékos levegő felesleget alkalmaztunk?

Hányszoros térfogatú levegőben égettük el a dimetil-amint?

(Tóth Judit)

K45. Egy ismeretlen szerves vegyület tökéletes elégetéséhez azonos térfogatú oxigén szükséges. Ilyen körülmények között tökéletesen elégetjük a gázt. A keletkezett kizárólag vízgőzt és széndioxidot tartalmaz azonos térfogatban és égéstermék térfogata megegyezik a kiindulási ismeretlen gáz-oxigén elegy térfogatával.

Adja meg az ismeretlen vegyület képletét!

(Dr. Igaz Sarolta)

Feladatok haladóknak

Alkotó szerkesztő: Dr. Magyarfalvi Gábor

Megoldások

H36. a) A levegő-hidrogén elegyek esetén a reakció hevességét az égéstermék és a kiindulási keverék sűrűségének különbségéhez kapcsolja a feladat. A gázok sűrűsége helyett érdemes az azzal egyenesen arányos átlagos molekulatömeget vizsgálni.

A feladat nem beszél arról, hogy a keletkező víz lecsapódik-e, vagy a gáz halmazállapotú termékek között marad. Ebből a szempontból tehát két esetet kell tekinteni.

Vegyük a levegő összetételét 79% N₂ és 21% O₂-nek. Így átlagos molekulatömege 28,84 g/mol.

Egy x mol levegőt tartalmazó keverék 1 moljában van $0,79x$ mol N₂, $0,21x$ mol O₂ és $(1-x)$ mol H₂. Az ennek elégetése után kapott termék összetétele függ attól, hogy a reagáló oxigén, vagy a hidrogén volt feleslegben. Újabb két esetet vizsgálandó.

A keletkező gáz összetétele és átlagos molekulatömege könnyen kiszámítható. A továbbiakban csak a végeredményt, a termék és a kiindulási elegy átlagos molekulatömegének különbségét (ΔM) tüntetjük fel x függvényében. Ha hidrogénfelesleg van ($x < 0,704$), akkor

$$\Delta M = \frac{0,21x(2 + 26,84x)}{1 - 0,21x}, \text{ ha a víz nem csapódik le, vagy}$$

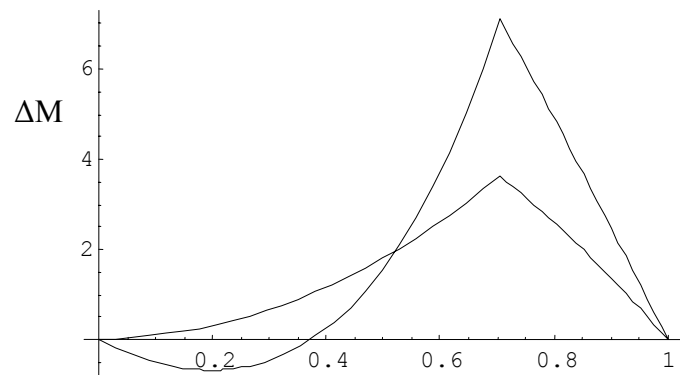
$$\Delta M = \frac{0,21x(30 - 3 \cdot 26,84x)}{1 - 3 \cdot 0,21x}, \text{ ha lecsapódik.}$$

Oxigénfelesleg esetén ($x > 0,704$):

$$\Delta M = \frac{(1-x)(2 + 26,84x)}{1+x}, \text{ ha a víz nem csapódik le, vagy}$$

$$\Delta M = \frac{(1-x)(30 - 3 \cdot 26,84x)}{3x-1}, \text{ ha lecsapódik.}$$

A fentieket érdemes grafikonon ábrázolni:



Mindkét esetben egyértelmű, hogy a legnagyobb sűrűségkülönbség a sztöchiometrikus keverék (70,42% levegő) esetén van, amikor sem oxigén, sem hidrogén nem marad. Ez megfelel a sejtéseinknek is.

Érdekes a görbe lefutása a lecsapódó víz esetén. Ebben az esetben a kevés levegőt tartalmazó elegyek égésében a kiindulásnál kisebb sűrűségű termék keletkezik.

b) Hidrogén-oxigén elegyeknél is érdemes a víz lecsapódása és a hidrogén-oxigén arány alapján négy esetet vizsgálni.

Ha 1 mol elegy oxigéntartalma x mol, akkor átlagos molekulatömege $2+30x$ lesz.

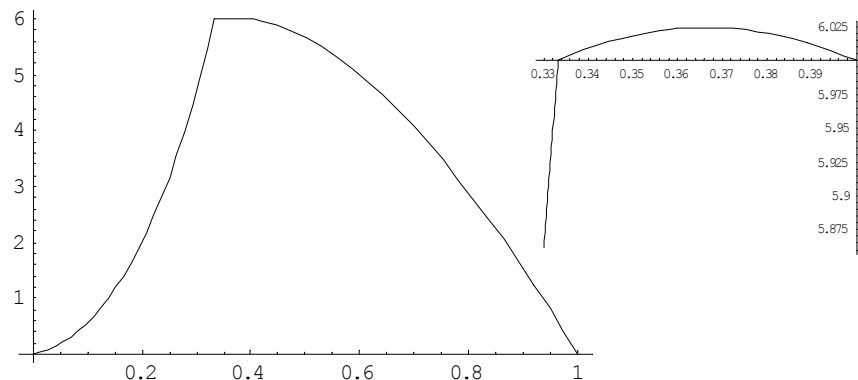
Ha a víz kondenzál, egyszerű a helyzet. Mindig a feleslegben levő komponens marad vissza terméként. Ha $x < 0,333$, akkor $\Delta M = -30x$. Ha $x > 0,333$, akkor $\Delta M = 30(1-x)$. Tehát minél közelebb kerülünk a a leghevesebben reagáló sztöchiometrikus elegyhez, annál nagyobb a sűrűségkülönbség.

Ha a víz nem kondenzál:

$$\Delta M = \frac{x(2+30x)}{1-x} \text{ hidrogénfelesleg esetén } (x < 0,333) \text{ és}$$

$$\Delta M = \frac{(1-x)(2+30x)}{1+x} \text{ oxigénfelesleg esetén } (x > 0,333)$$

A helyzet nem olyan egyszerű. Sztöchiometrikus keverék esetén ΔM éppen 6 g/mol, de nagyon kis oxigénfelesleg ($0,33 < x < 0,40$) esetén ez az érték alig észrevehető mértékben növekszik. Tehát a legnagyobb eltérés a sűrűségekben nem a sztöchiometrikus keverék esetén van.



c) A feladat szövegében sajnos felcseréltük a kétféle elegy gyúlékonysági tartományát.

A meggyulladni képes hidrogén-oxigén elegyekben a $H_2:O_2$ arány az 1:20,7-től a 15,4:1-ig változik.

A gyúlékony hidrogén-levegő keverékekben ez a tartomány szűkebb, 1:4,9-től 14,1:1-ig terjed a $H_2:O_2$ arány. Az eltérést pl. a nitrogénmolekulák okozhatják, amelyek az égésben felszabaduló energiát elvezetik, és így lefékezik a reakciót.

d) A léggömb tömegét hanyagoljuk el. A hidrogén-levegő keverék sűrűsége mindig kisebb, mint a levegőé, ezért biztos lebegne az evvel töltött lufi. A nem lebegő léggömbben csak hidrogén és oxigén lehet tehát. A keverék átlagos moláris tömege ($2+30x$) a levegő átlagos moláris tömegénél (28,84) nagyobb kell legyen. Ez annak felel meg, hogy az oxigén részaránya, x 0,894 felett van a léggömbben. Robbanás ilyen összetételnél nem lehetséges, csak meggyulladhat a keverék, ha hidrogéntartalma 4,6%-nál nagyobb. Ellenkező esetben meg sem gyullad a lufi tartalma.

H37. a) A reakciók alapján az ion a csapadékot gyakorlatilag nem adó kationok közé (V. kationosztály) sorolható, a lángfestés egyértelműen a lítiumionra utal, ezt alátámasztja az oldat pH-ja is.

A reakciók inert anionra utalnak, vagy azt mutatják, hogy a vizes fázisba nem került az anion reakció utáni terméke. Gázfejlődés nem volt, ezzel az esélyes hidridet kizártuk. Az a tény, hogy hexános oldatból indultunk ki

kizárja a lítium különböző oxidjait is. A reakció után tiszta *n*-hexánt kaptunk, tehát a kiindulási anyag az ***n*-hexil-lítium** volt.

b) $C_6H_{13}Li + H_2O = C_6H_{14}$ (szerves fázis) + LiOH (vizes fázis)

c) A vízmentes nátrium-szulfátot a hexános fázis vízmentesítésére, szárítására használtuk.

A feladatra sok helyes megoldás érkezett, átlagos eredmény 88%.

Varga Szilárd

H38. A vizsgált anyagok foszforsavat és vizet tartalmazhattak, hisz a levegőből más nem kötődhetett meg. A továbbiakban próbáljuk meg az anyagok foszforsav és víz tartalmát vizsgálni.

A kiindulási kristályokat nevezzük **A**-nak. Legyen bennük *v* gramm foszforsav és *z* gramm víz.

Nyilvánvaló, hogy $v + z = 93,200$.

Vízben (3,660 g) oldva a kristályok egy része feloldódott. Az oldat 95,56 % foszforsavat tartalmazott. 2,000 g oldattal 1,9112 g foszforsavat és 0,0888 g vizet vettek ki a rendszerből.

További víz (3,000 g) hozzáadására a rendszer feltisztult, majd egy másik csapadék kezdett leválni. Jelöljük ezt **B**-vel. A levált anyagban volt *x* gramm foszforsav és *y* gramm víz.

A **B**-ről leszűrt 93,33 %-os oldathoz vizet adva az először megszilárdulni látszott, majd teljesen feloldódott. Minthogy 5,191 g víz hozzáadása után 100,511 g oldatot kaptak, a leszűrt oldat tömege 95,320 g volt, benne 88,962 g foszforsav és 6,358 g víz.

Felírható a foszforsav és a víz mennyiségére két egyenlet:

$$v - 1,9112 - x = 88,962$$

$$z + 3,660 - 0,0888 + 3,000 - y = 6,358$$

A kiindulási kristályokból maradt az első oldás során *m* gramm.

Ezek összetétele változatlan, bennük a foszforsav/víz arány továbbra is *v/z*. Az oldat összetétele is ismert, tehát fel tudunk a két fázisban levő összes foszforsav és víz mennyiségére további két egyenlet írni:

$$\frac{mv}{v+z} + 0,9556(3,66 - m + v + z) = v$$

$$\frac{mz}{v+z} + 0,0444(3,66 - m + v + z) = 3,66 + z$$

Az utóbbi két egyenletből belátható, hogy *z* nulla (például *m*-et mindkettőből kifejezve és egyenlővé téve), tehát az **A** kristály tiszta foszforsav volt.

Az egyenletrendszer megoldása:

$$x = 2,3268; \quad y = 0,2132; \quad m = 14,4276$$

A tömegarányokat figyelembe véve a **B** kristályban 1:2 a víz és a foszforsav anyagmennyiség-aránya.

$$\text{H39. a) } K_s = \frac{[H_3O^+][HCO_3^-]}{[CO_2]} = 10^{-6,1} \quad [H_3O^+] = 10^{-7,4}$$

$$\frac{[HCO_3^-]}{[CO_2]} = 10^{1,3} = 2 \cdot 10^0 \approx 20$$

b) Mivel a bázis koncentrációja jóval nagyobb, a puffer több savat képes megkötni.

A szervezetben savas anyagok gyakrabban szabadulnak fel, ezért nem véletlen a hidrogén-karbonát nagyobb koncentrációja, még ha ez azt is jelenti, hogy a puffer nem az optimális pH-ján van.

c) Az adatok egyenes arányosságot mutatnak. A vérnek megfelelő pH-n a CO₂ parciális nyomása 5,3 kPa kell legyen.

d) A Henry-törvény a gázok oldódását írja le. Formája, ahogy az az állandó mértékegységéből is sejthető:

$$[CO_2]_{aq} = k \cdot p(CO_2) = 1,2 \cdot 10^{-3} M$$

e) A tejsavat vízben oldva:

$$K_s = 10^{-3,86} = \frac{[H_3O^+][Lact^-]}{[HLact]} = \frac{[H_3O^+]^2}{0,001 - [H_3O^+]} \quad [H_3O^+] = 3 \cdot 10^{-4} M$$

A pH tehát 3,5. (A Lact a laktationokat jelenti.)

Tegyük fel, hogy a reakcióban az összes tejsav gyakorlatilag elfogy. A széndioxid koncentrációja nagyjából állandónak tekinthető, hisz azt a gáz parciális nyomása szabja meg. Más, racionális feltételezésen alapuló becsléseket is elfogadtunk a javítás során.

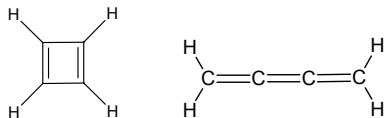
A hidrogén-karbonát eredeti koncentrációját a tejsav mennyisége csökkenti, tehát $2,3 \cdot 10^{-3} M$ lesz. Tehát

$$K_s = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]} = 10^{-6,1} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7,38}$$

Gyakorlatilag a megadott adatok pontosságán belül nem változik a pH, marad 7,4 közelében.

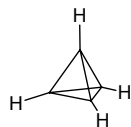
Könnyen ellenőrizhető, hogy ezen a pH-n a tejsav koncentrációja a laktáténak kevesebb, mint 3000-ed része, tehát a feltevés a teljes átalakulásról nem volt alaptalan.

H40. a) Mindkét szerkezetben az összes atom egy síkban van.



b) A butatrién három kettős kötését egyaránt 2-2 π elektron létesíti. A különbség a molekula vázát adó σ kötésekben van. A láncközi atomok 1 s és 1 p elektronnal vesznek részt ebben, a láncvégiek 1 s és 2 p elektronnal. Az sp hibridek között valamivel erősebb, rövidebb a kötés, hisz nagyobb bennük az atommaghoz közelebb található s elektronok részesedése.

c) Ez a molekula szabályos tetraéder alakú lenne, neve lehetne tetrahedrán.



d) Mind a három vegyületben ekvivalens helyzetben vannak a hidrogénatomok, így aztán a monoszubsztituált formákból is csak egy lehetséges.

e) A tetrahedrának egy diszubsztituált formája létezhetne, a ciklobutadiénnek elvileg három.

Megjegyzés: A ciklobutadiénnek annyira kedvezőtlen az elektronszerkezete (úgymond antiaromás), hogy azonnal elbomlik. Nagyon alacsony hőmérsékleten (30 K) el tudták a ciklobutadiént különíteni, a kapott molekulák téglalap alakúak, azaz az atomok

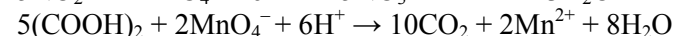
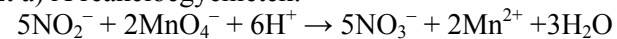
ekvivalensek, de kötések nem. Így nem lenne mindegy, melyik két szomszédos pozícióba kerül a szubsztituens.

A butatrién esetén viszont egyértelműen három izomer létezik: az 1,1-diszubsztituált, a cisz és a transz alak.

f) A három alaknak eltérnek a dipólus-momentumai. A transz apoláris, a cisz már poláris, de a harmadik izomernek lesz a legnagyobb dipólus-momentuma. Az olvadáspontok is ebben a sorrendben nőnek, hisz a polaritás befolyásolja az intermolekuláris erőket.

ausztrál diákolimpiai feladat

HO-12. a) A reakcióegyenletek:



A reakciókban oxidálószerként részt vett 41,00 cm³ 0,02 M permanganát-oldat, ami felvett összesen 4,100 mmol elektront. Redukálószerként részt vett 20 cm³ 0,06 M oxálsav-oldat - ami leadott 2,400 mmol elektront - és a nitrit, amelynek anyagmennyisége a fentiek alapján (4,100-2,400)/2 = 0,8500 mmol.

A törzsoldatban 20-szor ennyi nitrit található. Ha a porkeverék x mmol nátrium-nitritet és y mmol kálium-nitritet tartalmazott, akkor a felírható egyenletek:

$$x + y = 17$$

$$69x + 85y = 1255$$

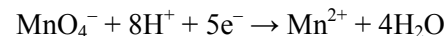
Innen $y = 5,125$ mmol. Ez 34,71 m/m% kálium-nitritet és 65,29 m/m% nátrium-nitritet jelent.

b) A kiindulási kénsavmennyiség $5 \cdot 1,14 \cdot 0,2 = 1,14$ g, ami $1,14 \cdot 2/98 = 23,27$ mmol H⁺-t jelent.

i. A permanganát mennyisége $20 \cdot 0,02 = 0,4$ mmol, ebből fogy $0,850 \cdot 2/5 = 0,34$ mmol. Az oldatban tehát a permanganát hozzáadása után 0,06 mmol permanganát és 0,34 mmol Mn²⁺ található.

A H⁺-ionokból fogyott $0,85 \cdot 6/5 = 1,02$ mmol, $[\text{H}^+] = (23,27 - 1,02)/(35\text{cm}^3) = 0,636\text{M}$.

Az oldat redoxpotenciálját a permanganát/mangán(II) rendszer határozza meg:



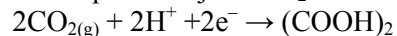
$$E = E_0 + \frac{0,059}{5} \lg \left(\frac{[\text{H}^+]^8 [\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]} \right) = 1,49 \text{ V}$$

ii. Az oxálsav mennyisége $20 \cdot 0,06 = 1,2$ mmol, ebből a feleslegben maradt permanganát fogyaszt $0,06 \cdot 5/2 = 0,15$ mmol, marad tehát $1,05$ mmol oxálsav, azaz $[(\text{COOH})_2] = 1,05 \text{ mmol} / (55 \text{ cm}^3) = 0,01909 \text{ M}$.

A szén-dioxid parciális nyomása: $p(\text{CO}_2)/p_0 = 3 \cdot 10^{-4}$

A H^+ -ionokból fogyott $0,6 \cdot 6/2 = 0,18$ mmol, $[\text{H}^+] = (22,25 - 0,18) / (55 \text{ cm}^3) = 0,4013 \text{ M}$

Az oldat redoxpotenciálját a CO_2 /oxálsav rendszer határozza meg:



$$E = E_0 + \frac{0,059}{2} \lg \left(\frac{[\text{H}^+]^2 (p(\text{CO}_2)/p_0)^2}{[(\text{COOH})_2]} \right) = -0,671 \text{ V}$$

iii. Mivel a titrálás 70°C -on fejeződik be, a prelogaritmikus faktor értéke $0,059 \text{ V}$ helyett: $RT/(F \cdot \lg e) = 8,314 \cdot 343 / (96500 \cdot \lg e) = 0,068 \text{ V}$

A rendszer redox potenciáljára az ekvivalenciapontban mindkét fenti egyenlet felírható.

Az első egyenletet 5-tel, a másodikat 2-vel szorozva, végül a két egyenletet összeadva kapjuk, hogy

$$7E = 5 \cdot 1,52 + 2 \cdot (-0,49) + 0,068 \lg \left(\frac{[\text{H}^+]^{10} [\text{MnO}_4^-] (p(\text{CO}_2)/p_0)^2}{[\text{Mn}^{2+}] [(\text{COOH})_2]} \right)$$

Az oxálsav és a permanganát sztöchiometrikus mennyiségben vannak jelen az ekvivalenciapontban, tehát $[\text{MnO}_4^-] / [(\text{COOH})_2] = 2/5 = 0,4$

Az oldat eleve tartalmaz $20 \cdot 0,02 = 0,4$ mmol Mn^{2+} -t, ami a feleslegben hozzáadott permanganát redukciójából származik, ezért a titrálás végén $[\text{Mn}^{2+}] = (21 \cdot 0,02 + 0,4) / (76 \text{ cm}^3) = 0,01079 \text{ M}$.

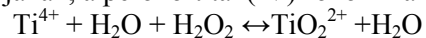
A H^+ -ionokból fogyott további $21 \cdot 0,02 \cdot 6/2 = 1,26$ mmol,

$[\text{H}^+] = (22,07 - 1,26) / (76 \text{ cm}^3) = 0,2738 \text{ M}$.

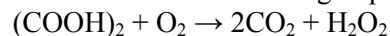
A szén-dioxid parciális nyomása: $p(\text{CO}_2)/p_0 = 3 \cdot 10^{-4}$.

Ezeket az értékeket behelyettesítve végül $E = 0,838 \text{ V}$.

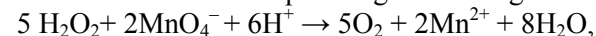
c) A sárgás szín a titán(IV)-ionok egy jellegzetes komplexképződési reakciójának, a peroxo-titán(IV)-ionok kialakulásának köszönhető:



A mellékreakció során tehát hidrogén-peroxid keletkezett:



Mivel egy mol oxálsavból egy mol hidrogén-peroxid keletkezett, ami az oxálsavhoz hasonlóan $2/5$ mol permanganáttal reagál:



ezért a mellékreakció a titrálás során nem okoz hibát.

Megjegyzések:

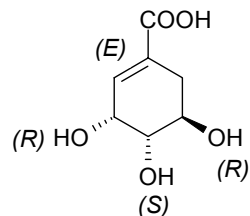
1. A redoxpotenciálok kiszámolásakor logaritmust használunk, ezért a logaritmus mögött álló mennyiségnek nem lehet mértékegysége. Ott a c koncentráció helyett a c/c_0 aktivitás szerepel ($c_0 = 1 \text{ M}$), a p nyomás helyett pedig p/p_0 (ahol p_0 a standard nyomás). A szén-dioxid parciális nyomásának és a standard nyomásnak (100.000 Pa) az aránya gyakorlatilag megegyezik a levegő szén-dioxid tartalmával, aminek az értéke ($3 \cdot 10^{-4}$) meg volt adva. Sokan a szén-dioxid parciális nyomását ($30,39 \text{ Pa}$) helyettesítették be az egyenletbe, vagy a Henry-törvény alapján kiszámították a vízben oldott gáz mennyiségét és ezzel számoltak. Ez helytelen, mivel a standard potenciál gázállapotú szén-dioxidra vonatkozik.

2. A szén-dioxid-oxálsav rendszer potenciáljának kiszámításakor sokan a $2\text{CO}_{2(\text{g})} + 2\text{e}^- \rightarrow (\text{COO})_2^{2-}$ egyenlettel számoltak, és nem vették figyelembe az oxóniumionok koncentrációját. Mivel a reakció savas közegben játszódik, ez helytelen, a két reakciónak más a standard redoxpotenciálja.

3. Az ekvivalenciapont kiszámításakor többen feltették, hogy a MnO_4^- koncentrációja nagyon kicsi, x . Ez alapján pedig $[(\text{COOH})_2] = 5x/2$, $[\text{Mn}^{2+}] = 0,01079 \text{ M}$ és $[\text{H}^+] = 0,2738 \text{ M}$. Ezeket az értékeket behelyettesítve a redoxpotenciálok kiszámító képletbe és kihasználva, hogy a két rendszer redoxpotenciálja egyenlő, egy egyszerűen megoldható egyenletet kapunk, amelynek megoldása $x = 2,54 \cdot 10^{-48} \text{ M}$. Ezt például a permanganát redoxpotenciálját kiszámító egyenletbe visszahelyettesítve megkapjuk, hogy $E = 0,838 \text{ V}$. Fel kell hívni azonban a figyelmet arra, hogy a kapott koncentráció fikatív, hiszen nagyságrendekkel kevesebb, mint egy permanganát-ion lenne található egy liter oldatban ($1 \text{ db ionra } c = 1/N_A = 1,67 \cdot 10^{-24} \text{ M}$).

Komáromy Dávid

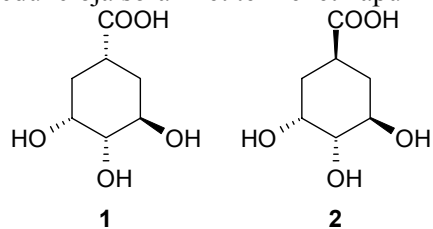
HO-13. 1) A (-)-sikimin sav abszolút konfigurációját a CIP-konvenció szerint a következő ábra mutatja:



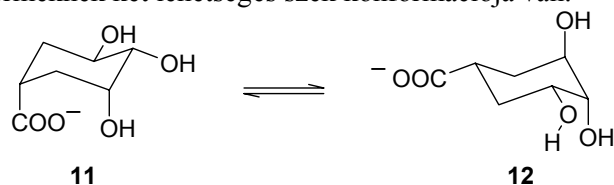
A kettős kötés térállása CIP-konvenció szerint *E*, ami meglepő mivel ez a transz, de a konvenció előírása szerint ez a helyes (lásd KÖKÉL, 2005/1. 21. oldal).

A kettős kötéssel senki sem foglalkozott, bár ez is hozzá tartozik a feladathoz, így ezt nem értékeltem.

2) A kettős kötés redukciója során két terméket kapunk (**1**, **2**)



Mindkét terméknek két lehetséges szék konformációja van.

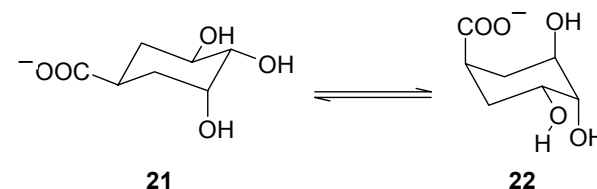


Vizsgáljuk meg az **11** és **12** közötti egyensúlyt. Az egyes konformerek entalpia értéke a következőkből tevődik össze a modell szerint:

$$H_{11} = H_A(\text{COO}^-) + H_A(\text{OH}) + 2 \times H_E(\text{OH}) = 13,40 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$H_{12} = 2 \times H_A(\text{OH}) = 6,70 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Az egyensúlyban az entalpiaváltozás a Hess-tétel értelmében $-6,70 \text{ kJ mol}^{-1}$, ebből számítható az egyensúlyi állandó, ami 25°C -on ($298,15 \text{ K}$): $K = 14,92$. Tehát **1**-es termékénél $93,1\%$ a **12**-es és $6,9\%$ a **11**-es konformer mennyisége.



Vizsgáljuk meg az **21** és **22** közötti egyensúlyt. Az egyes konformerek entalpia értéke a következőkből tevődik össze a modell szerint:

$$H_{21} = H_A(\text{OH}) + 2 \times H_E(\text{OH}) = 5,03 \text{ kJ mol}^{-1}$$

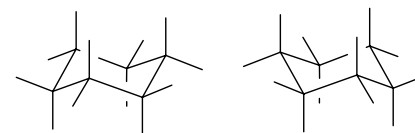
$$H_{22} = H_A(\text{COO}^-) + 2 \times H_A(\text{OH}) = 15,07 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Az egyensúlyban az entalpiaváltozás a Hess-tétel értelmében $10,04 \text{ kJ mol}^{-1}$, ebből számítható az egyensúlyi állandó, ami 25°C -on ($298,15 \text{ K}$) $K = 1,742 \times 10^{-2}$. Tehát **2**-es termékénél $1,7\%$ a **22**-es és $98,3\%$ a **21**-es konformer mennyisége.

Mivel nem ismerjük a redukció körülményeit ezért feltételezzük, hogy **1** és **2** aránya $1:1$. Tehát a termékelegy százalékos összetétele: **11** $3,4\%$; **12** $46,6\%$; **21** $49,1\%$; **22** $0,9\%$.

Gyakran előforduló hibák voltak:

1) A rosszul rajzolt szék konformerek, ezért most nem járt pontlevonás, de az elkövetkezőkben mindenki figyeljen oda rá! A helyes ábrázolás a következő:



2) Gyakori hiba volt, hogy a redukció során a három hidroxid csoport konfigurációja is megváltozott. Ez egy ilyen redukció során nem történik meg.

3) Sokan számoltak a csoportok monoekvatoriális entalpiájával, amikor ez a közelítés az ekvatoriális helyzetben a funkciós csoport – hidrogén kölcsönhatási entalpiát 0 -nak veszi, ahogy ez a feladat szövegében is benne volt.

4) A szabadentalpia értékeket (jelen esetünkben az entalpia értékeket) az egyensúlyi állandó kiszámításhoz szükséges képletbe J mol^{-1} -ban kell behelyettesíteni, vagy az egyetemes gázállandót kell $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ értékben használni. Különben nem lehet „egyszerűsíteni” a mértékegységgel, a

logaritmus, illetve exponenciális függvények argumentumában pedig dimenzió nélküli számoknak kell szerepelnie.

A feladat átlaga 58%. Helyes megoldást küldött be: Daru János, Fábán Gábor, Nagy Péter, Rózsa Márton, Széchenyi Gábor, Vass Márton.

Varga Szilárd

Néhány jelentősebb szerves kémiai reakció mechanizmusa

Kotschy András, ELTE Kémiai Intézet

A szerves kémiai reakciókat lefutásuk alapján hat fő csoportba oszthatjuk. Ezek a következők: szubsztitúció, addíció, elimináció, átrendeződés, oxidáció és összetett mechanizmusú reakció. Az egyes típusokat tovább bonthatjuk a reagensek karaktere alapján. Ahhoz, hogy ezt a felosztást megértsük, elsőként néhány alapfogalmat kell bevezetnünk.

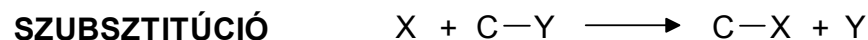
A szerves molekulákban, illetve a kovalens kötésekkel összetartott rendszerekben általában igaz, hogy amennyiben két olyan atom között alakul ki kötés, amelynek elektronvonzó képessége (elektronegativitása) eltérő, akkor a kötést kialakító elektronok nem egyenletesen oszlanak meg a kötésben levő atomok között. Több időt töltenek el a nagyobb elektronegativitású atom környezetében, ami kívülről úgy látszik, mintha a kötő elektronpár ráhúzódott volna ezen atomra. Ennek eredményeképpen természetesen a nagyobb elektronegativitású atomon elektronfelesleg, míg a kapcsolódó kisebb elektronegativitású atomon elektronhiány lép fel. Az előbbi negatív, az utóbbi pozitív jelleget mutat. Vigyázat!! Ezek a töltések nem állandó + és – töltést jelentenek, csak elektronfelesleget illetve elektronhiányt.

Amikor két szerves molekula (reagens) közelít egymáshoz, ők még nem tudják, hogy mi lesz ütközésük eredménye, lesz-e belőle átalakulás, vagy „csak” lepattannak egymásról. Azt azonban mára távolból is érzik, hogy a közeledés során hasonló, vagy különböző jellegű részeik közelítenek-e egymáshoz. Ha a sors úgy hozza, hogy két elektronfelesleggel rendelkező részlet közelít egymáshoz, úgy közöttük taszítás lép fel, ami gátolhatja ütközésüket, míg ha a közeledés olyan szerencsés módon játszódik le, hogy egy elektronfelesleggel rendelkező rész a közelében megérzi egy elektronhiányos molekularészlet jelenlétét, akkor a közöttük fellépő elektrosztatikus vonzás segíthet révbe vinni a reakciót.

Az olyan molekularészletet, amely elektronfelesleget hordoz, **nukleofilnek** nevezzük, míg az elektronhiányos molekularészlet elnevezése **elektrofil**. A nukleofil illetve elektrofil jelleg szélsőséges megnyilvánulása az, amikor egy atom egy teljes töltést hordoz (pl. a hidroxidion oxigénatomja), de az esetek nagy részében az elektronfelesleg nem jár töltéssel. Így egy vízmolekula oxigénatomja, vagy egy amin nitrogénatomja szintén jó nukleofil.

A nukleofilek és elektrofilek, mint azt a fenti bevezető is sugallja kéz a kézben járnak, egy nukleofil reagens általában egy elektrofil reagenssel megy kémiai reakcióba. A szerves kémiai reakciók felosztását ezért a szerves molekulát támadó reagens nukleofil, elektrofil illetve gyökös jellege alapján szoktuk megtenni. Az alábbi rövid áttekintésben az alapvető szerves kémiai reakciók tanulmányozása során gyakran előforduló folyamatokat ismertetjük. Az egyszerűség kedvéért a nukleofil reagenseket mindig anionosnak, az elektrofileket pedig kationosnak ábrázoljuk, de fontos észben tartani, hogy egy adott reakció ugyanúgy lejátszódhat és általában le is játszódik poláris molekulák részvételével is.

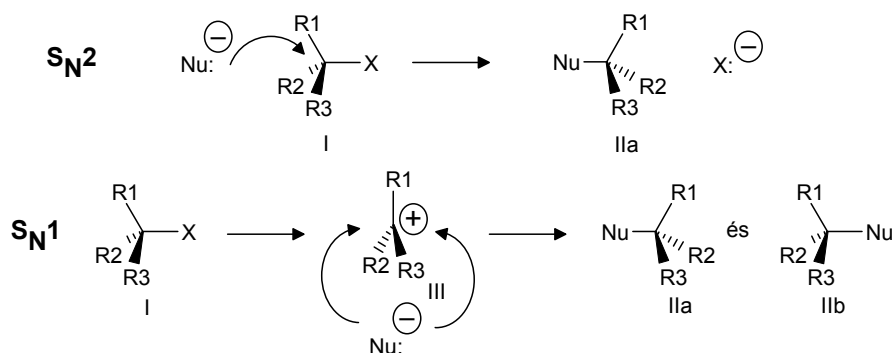
1, **Szubsztitúciós reakcióknak** hívjuk mindazon átalakulásokat, ahol az egyik reagens molekula (X) oly módon létesít kötést a másikkal (CY), hogy annak egy részletét lecseréli (Y - távozó csoport). A szubsztitúciós reakciók az X reagens sajátosságai alapján lehetnek nukleofilek, elektrofilek vagy gyökösek.



a, **Nukleofil szubsztitúcióról** beszélünk akkor, ha a belépő reagens nukleofil karakterű. Mi példaként a telített szénatomon lejátszódó reakciót választottuk, mivel ez a nukleofil szubsztitúció egyik leggyakoribb példája. A reakció feltétele az, hogy a központi szén atom elektronban szegény legyen (részlegesen pozitív töltésű), ami akkor teljesül, ha erősen elektronszívó szubsztituenst hordoz (X - például halogén, oxigénen, kénen vagy nitrogénen keresztül kapcsolódó csoport).

A reakció lefutása alapján két csoportra osztható. Az egyik esetben (bimolekuláris reakció, jele S_N2) a szén - nukleofil kötés kialakulása és a

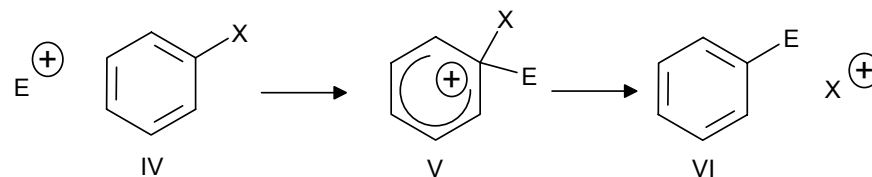
szén - távozó csoport (X) kötés felszakadása párhuzamosan játszódik le. A szénatom szubsztituensei a folyamat során mintegy esernyőszerűen átfordulnak, invertálódnak. Ez általában a szénatom abszolút konfigurációjának a megváltozását jelenti (inverzió). A másik esetben (unimolekuláris reakció, jele S_N1) a folyamat első lépése a szén - távozó csoport (X) kötés heterolitikus disszociációja, amely nyomán az X anion mellett egy síkalkatú karbokation (**III**) keletkezik. Ezt a kationt a nukleofil reagens mindkét oldalról egyforma eséllyel támadhatja, így a reakcióban mind a **IIa**, mind a **IIb** termék keletkezik, amelyek egymástól a szénatom konfigurációjában különböznek.



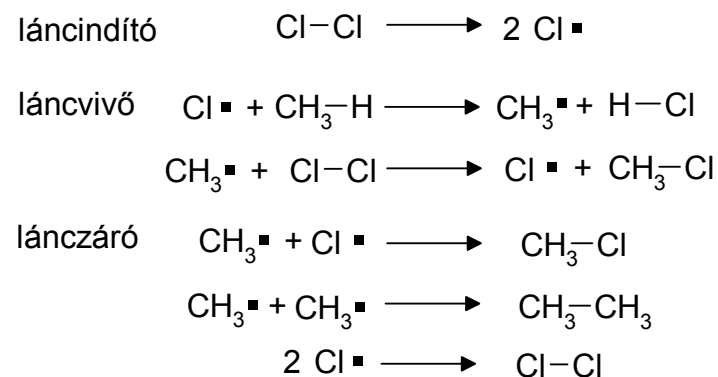
Mivel a **III** karbokationt az alkil és aril szubsztituensek stabilizálják (ezeknek elektronküldő sajátosságuk van), így az unimolekulás szubsztitúció elsősorban terciér szénatomokon játszódik le. Ezen esetben a nagy térigényű R1, R2 és R3 csoportok egyébként sem teszik elérhetővé a bimolekulás utat, mivel leárnyékolják a szénatomot a nukleofil hátoldali támadásától. Ezzel összhangban primer szénatomon, ahol R1 és R2 is hidrogén a bimolekulás út kerül előtérbe, mivel a nukleofil hátoldali támadása nem gátolt, az unimolekuláris út pedig kedvezőtlen, mivel a hidrogének nem tudják stabilizálni a karbokationt. Szekunder szénatom esetén egyik út sem kerül előtérbe, így a reakció egyformán lehet unimolekulás és bimolekulás is.

b, **Elektrofil szubsztitúcióról** beszélünk akkor, ha a belépő reagens elektrofil karakterű. Mi példaként az aromás vegyületeken lejátszódó

elektrofil szubsztitúciót választottuk. A folyamat első lépésében az elektrofil reagens és az aromás vegyület (**IV**) egy kationos átmeneti állapotot - az úgynevezett szigma komplexet (**V**) adja, amely azután az X kation leszakadásával a végtermékké (**VI**) alakul. Az ilyen reakciókban X általában hidrogén. Mivel az átmeneti állapot (**V**) kationos, így azok az aromás vegyületek, amelyek a benzol gyűrű elektronsűrűségét növelő (elektronküldő) szubsztituenseket tartalmaznak - ezáltal **V**-t stabilizálják - jóval készségesebben reagálnak, mint azok az aromás vegyületek, amelyek elektronszívó szubsztituenseket tartalmaznak és ezáltal **V**-t destabilizálják.



c, **Gyökös szubsztitúciónak** az olyan folyamatokat nevezzük, ahol az egyik reagens szabad gyök formájában létesít kötést egy másikkal. Ezeknek a reakcióknak a mechanizmusa általában összetett láncreakció. Az átalakulás különböző fázisait a metán és klór között lejátszódó reakció példáján mutatjuk be.

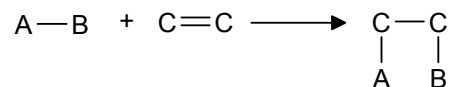


A folyamat első lépése a láncindító reakció, amely során egy klórmolekula energiaközlés (UV fény) hatására homolitikusan disszociál

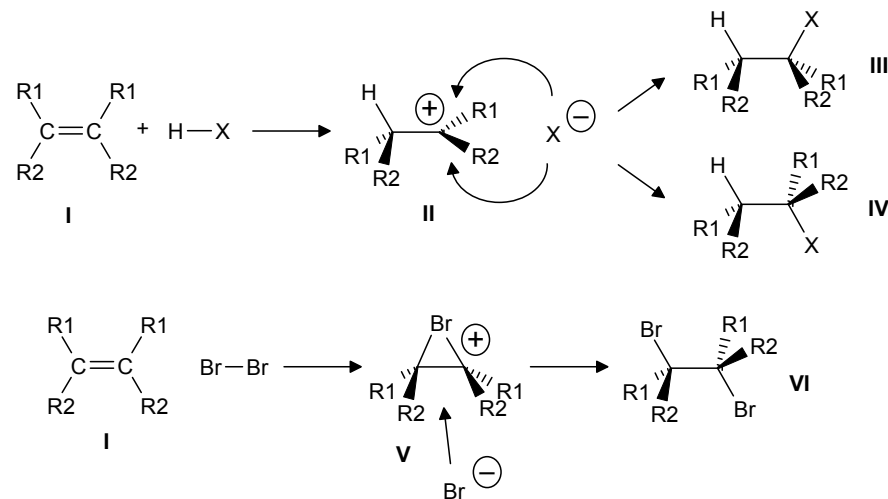
és két klórgyök (klóratom) keletkezik. A láncvivő lépésekben egy gyök és egy molekula reakciójában egy újabb (eltérő) gyök és molekula keletkezik. Ilyenek a klórgyök és metán reakciója, ahol hidrogén klorid és egy metilgyök keletkezik, valamint a metilgyök és egy klórmolekula reakciója, ahol metil klorid és klórgyök a két termék. A lánczáró reakciókban két gyök kombinálódik egy molekulává. Ilyen a metil klorid képződése egy metilgyökből és egy klóratomból, az etán keletkezése két metilgyök kombinációjával, valamint két klóratom egyesülése klórmolekulává.

2, **Addíciós reakcióknak** nevezzük mindazon átalakulásokat, ahol két reagens (AB és CC) melléktermék képződése nélkül egy vegyületté egyesülnek. A leggyakoribb addíciós reakciótípusok az elektrofil, nukleofil és a szinkron addíció.

ADDÍCIÓ

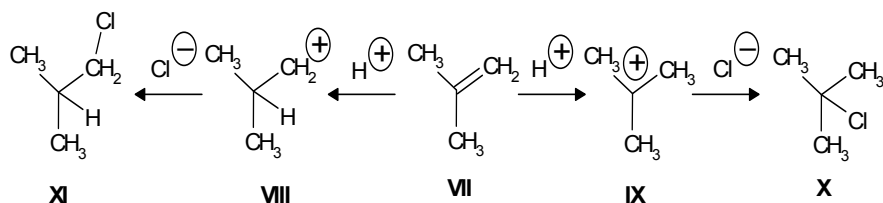


a, Az **elektrofil addíciós** reakciókban a folyamat nyitó lépése egy elektrofil addíciója a telítetlen kötésre. Mintapéldaként az olefinnek hidrogén halogenid (HX) és bróm addícióját vesszük. Az első esetben a nyitó lépésben a hidrogénion addíciónál a szén-szén kettős kötésre és a **II** karbokation képződik. Ez - amint azt már a nukleofil szubsztitúciónál is láttuk egy síkalkatú molekularészlet, amelyet a folyamat második lépésében a halogenid ion akár felülről, akár alulról támadhat és így **III** (cisz-addíciós termék) és **IV** (transz-addíciós termék) egyaránt keletkeznek.

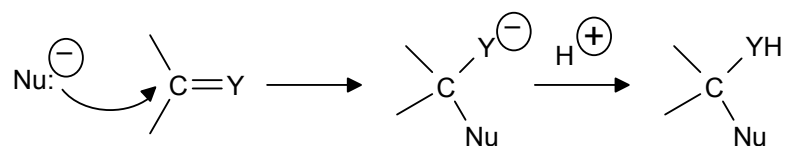


A brómmolekula addíciójának első lépése a brómkation támadása a szén-szén kettős kötésre, ami az **V** átmeneti állapothoz vezet. Ebben a nemklasszikus karbokationban (bromónium ion) a belépő bróm mindkét szénatommal kapcsolatot létesít egy háromközpontú kötésen keresztül és ezáltal a molekula felső felét leárnyékolja a reakció második lépésében belépő bromid ion elől, így az csak az alsó oldalról támadhat és kizárólag a **VI** (transz) termék keletkezik.

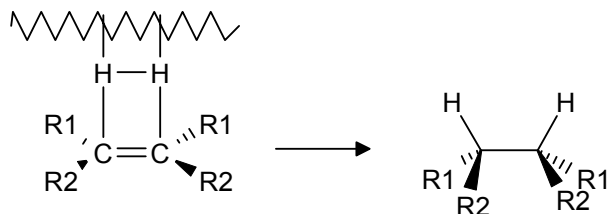
Markovnyikov szabály: a tapasztalati szabály azt mondja ki, hogy sav addíció esetén a hidrogén arra az atomra lép be, amelyen már előzőleg is több hidrogén volt (alacsonyabb rendű). A szabály megértéséhez tekintsük a 2-metil-propén (**VII**) hidrogén klorid addícióját. Amint azt már láttuk, a folyamat első lépése a hidrogénion addíciója, amely a **VIII** primer vagy a **IX** terciér karbokationok egyikének képződéséhez vezet. Amint azt a monomolekulás nukleofil szubsztitúció tárgyalásánál már említettük, az alkil szubsztituensek a karbokation stabilitását növelik, így a terciér kation (**IX**) jóval stabilisabb mint a primer kation (**VIII**). Ennek megfelelően **IX** képződése lesz az uralkodó reakcióirány, ami a kloridion felvétele után a **X**-es szerkezetű 2-klór-2-metil-propán keletkezéséhez vezet, míg a **XI**-es szerkezetű 1-klór-2-metil-propán csak elenyésző mértékben képződik.



b, **Nukleofil addícióról** beszélünk, ha a reakció első lépése egy nukleofil reagens addíciója a telítetlen kötésre. Ennek az egyik leggyakoribb formája nukleofilek addíciója szén-heteroatom kettős kötésre ($Y=O, NR$). Első lépésben a nukleofil hozzákapcsolódik a pozitívan polározott szénatomhoz és egy anion keletkezik, ami azután valamilyen elektrofillal (általában protonnal) kapcsolódva eredményezi a végterméket

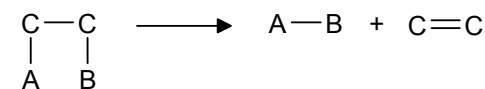


c, A **szinkron addíció**s folyamatok lényege az, hogy az addicionáló reagens (példákon hidrogén) kötésének felszakadása és az új kötések (C-H) kialakulása egyszerre történik. Ennek következtében az ilyen addíció során a két új kötés mindig azonos oldalon képződik (cisz addíció). A példaként bemutatott hidrogénezés esetében a reakció lefutásához szükséges hidrogén-hidrogén kötéslazulás a katalizátor felszínén jön létre.



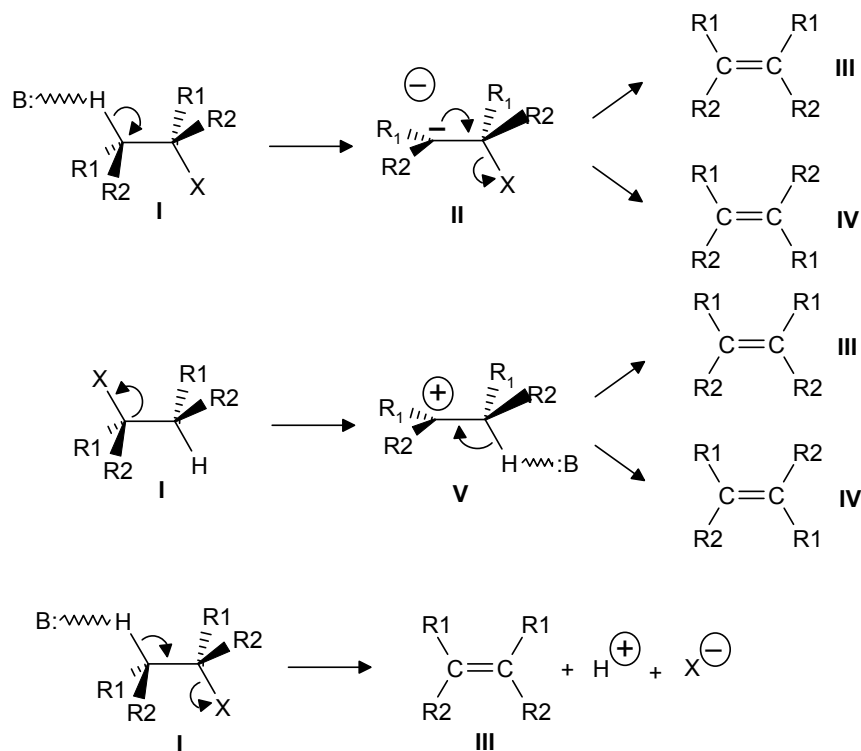
3, **Eliminációs reakcióknak** nevezzük mindazon folyamatokat, amelyben egy kiindulási molekula két vagy több összetevőjére esik szét ($AB+CC$).

ELIMINÁCIÓ



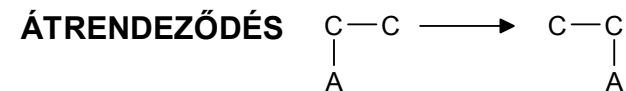
Mi példaként olyan eliminációkat tekintünk, amelynek során egy hidrogén és egy nukleofil (anionos) távozócsoport kilépésével kettős kötés keletkezik. A reakció kezdődhet a hidrogén proton formájában történő leszakadásával, melynek eredményeként a **II** karbanion keletkezik átmeneti termékként. A síkalkatú karbanion nemkötő elektronpárja a második lépésben kettős kötés képződése közben kilöki az anionos X távozócsoportot. Mivel a **II** anionban a szén-szén kötés körül a molekula szabadon foroghat, így a reakció végterméke a **III** és **IV** geometriai izomerek elegye.

A nukleofil szubsztitúció tárgyalásánál már láttuk, hogy **I** képes lehet az anionos X távozócsoport kilépésével az **V** karbokationná alakulni, amely továbbalakulhat oly módon is, hogy ez kettős kötés kialakulása közben protont veszít. A termék itt is a **III** és **IV** geometriai izomerek elegye az előbbieken ismertetett okokból kifolyólag.



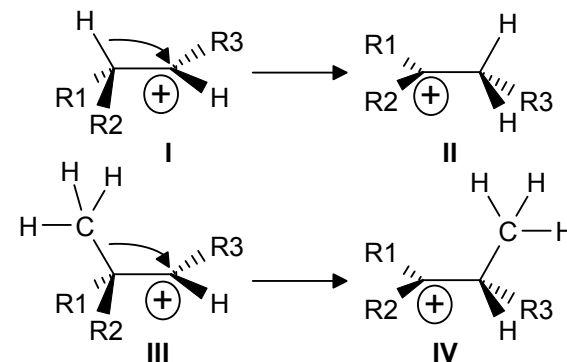
A fentiekben bemutatott eliminációs folyamatok előfeltétele, hogy az R1 és R2 szubsztituensek stabilizálják a töltéssel rendelkező átmeneti állapotot. Amennyiben erre nincs mód, akkor egy másfajta, egylépéses reakcióút kerül előtérbe. Itt a szén-hidrogén és a szén-távozócsoport kötés egyidőben szakad fel és alakul ki a kettőskötés. A reakció feltétele, hogy a távozócsoport és a leszakadó hidrogén egymással átellenes térfélen legyenek, mivel a szén-hidrogén kötő elektronpár fogja a távozócsoportot a hátdoldalról kiszorítani és a kettőskötést kialakítani. A korábbiakban is jelöltük, de külön nem említettük, hogy a leszakadó protont minden esetben valamilyen általános bázis köti meg (B:).

4, **Átrendeződési reakcióknak** hívjuk mindazon folyamatokat, amelyek során a molekula elemi összetétele változatlan marad, de a konstitúciója megváltozik.



a, Az átrendeződési reakciók egyik általános esete az **anionos vándorlás**, amelynek során a vándorló csoport anionos formában kerül át az egyik szénatomról a másikra. A anionos vándorlásra példaként két általános esetet mutatunk. Az **I** szekunder karbokation képes lehet stabilizálódásra, ha formálisan egy hidrid anion a szomszédos szénatomról átvándorol a pozitív töltésű szénre. Ekkor a **II** tercier karbokation jön létre, amely stabilabb mint **I**, mivel benne a pozitív töltésű szénhez három elektronküldő (alkil) csoport kapcsolódik, míg **I** esetén csak kettő.

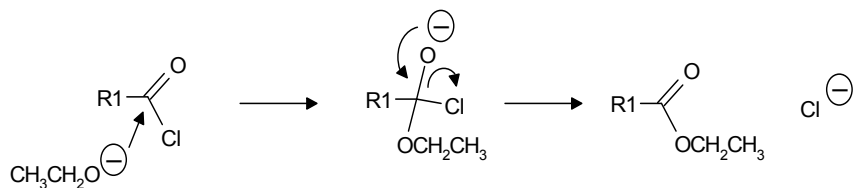
A **III** szekunder karbokation esetén a pozitív töltéssel szomszédos szénatom nem tartalmaz hidrogént, így az előbb említett hidrid vándorlásra nincs mód. **III** csak úgy tud stabilizálódni, ha a szomszédos szénatom egyik alkil csoportja (lehetőleg metil) kötő elektronpárjával együtt átvándorol a pozitív töltésű szénatomra és ezáltal a **IV** tercier karbokation jön létre, amelyről az előbbieken már láttuk, hogy általában stabilisabb, mint egy szekunder karbokation.



5, **Oxidációs/redukciós reakcióknak** hívjuk mindazon folyamatokat, amelyek során a molekulában levő szénatomok oxidációs szám változásának összege nem nulla (lásd: az elimináció nem oxidáció). Az

oxidációs - redukciós reakciók általában összetett, többlépcsős folyamatok, melyek mechanizmusa nem mindig tisztázott.

6, **Komplex mechanizmusú reakciók** alatt értjük mindazokat a folyamatokat, melyek a fentiekben ismertetett alaptípusok közül többől állnak össze. Ilyen például a savkloridok és alkoholát ionok alábbiakban bemutatott addíciós - eliminációs reakciója, amely formailag egy nukleofil szubsztitúciónak felelne meg. Az átalakulás első lépésében az alkoholát ion addicionálódik a savklorid pozitívan polározott szénatomjára (lásd nukleofil addíció) és egy anionos köztitermék alakul ki, amelyben azután a negatív töltésű oxigén egyik elektronpárja szén-oxigén kettőskötés kialakítása közben kilöki a halogénid iont (lásd elimináció) és kialakul az észter csoport.



Feladatok

A dolgozatokat az alábbi címen várjuk 2006. február 27-ig. Kérjük a formai követelmények (négyrét hajtás, felirat) figyelembe vételét!

KÖKÉL Feladatok haladóknak

ELTE Általános és Szervetlen Kémiai Tanszék

Budapest 112

Pf. 32

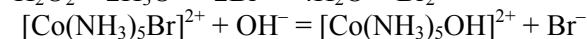
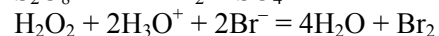
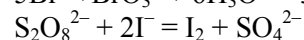
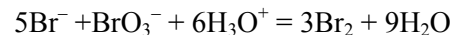
1518

H41. Adjunk rövid, kvalitatív magyarázatokat az alábbi jelenségekre!

- Tömény kénsavat öntünk jégre. Lehűlést tapasztalunk.
- Tél beköszöntével a vízszállító csövek befagyhatnak, ha a szállított vizet nem eresztik le. Azt figyelhetjük meg, hogy azokban a csövekben

fagy meg előbb a víz, amelyikben meleg vizet szállítottak, míg a hidegvizes csövekben a víz csak később fagy meg.

c) Az alábbi, vizes oldatokban lejátszódó reakciók sebessége jelentősen megváltozhat, ha NaCl-ot teszünk az oldatba. Minél nagyobb az oldatban a NaCl mennyisége, annál jelentősebb az effektus:



Melyik reakció sebessége nő és melyiké csökken a NaCl hatására? És ha KNO_3 -ot használnánk?

Stirling András

H42. Két elektrolizáló berendezést párhuzamosan egy szabályozható feszültségű áramforrásra kötnék. Az egyikben NaOH (pH=14), a másikban kénsav (pH=0) oldat van, 298 K hőmérsékleten. Az áramkörre bocsátott feszültséget növelve, egyszerre indul meg a gázfejlődés.

- Milyen folyamatok játszódnak le az elektródokon? Milyen feszültségnél indul a gázfejlődés? Miért egyszerre?
- Lehetséges-e a bázisos oldat pH-ját 11-re csökkenteni ammónium-klorid oldásával? Ha igen, hány g szükséges? Ha nem, akkor milyen só és mekkora mennyiségben szükséges? Változik-e a bomlásfeszültség ilyenkor?
- A két oldatot (pH 0 és 14) sóhíddal összekötik. Az áramforrás egyik pólusát az egyik, a másikat a másik oldatba merülő elektródra kötik. Mi lesz a bomlásfeszültség így?

német feladat

H43. A klatrátok érdekes anyagok, amelyek gázmolekulákat tudnak szerkezetükben megkötni. Ilyen jellegű vegyületeket a nemesgázok is alkothatnak. A meteoritok anyagában is találtak olyan anyagokat, amelyek melegítésre roppant kis mennyiségben nemesgázokat bocsátottak ki.

A meteoritok anyagának viselkedése nagyon emlékeztet a $\text{He}@C_{60}$ vegyület hőbomlására. Ez a különös jelölés azt takarja, hogy a futballlabda formájú C_{60} molekula belsejében egy hélium atom van. A

kutatók sejtése szerint a meteorok anyagában is ilyen jellegű klatrátok lehetnek.

a) Egy fullerénmolekula átmérője 0,70 nm. Mekkora a becsülhető a belső térfogat és a He „nyomása” a He@C₆₀ esetén (T=298K)?

A kanadai Sudbury meteorokráterének (1,85 milliárd éves) környékén talált anyagokban fullerént is találtak. Arra gondoltak, hogy a becsapódáskor elpárolgott anyagban alakulhattak ki a molekulák.

A fellelt fullerénben később héliumot is találtak, mégpedig egy gramm C₆₀-ra számítva 1,15·10⁻⁷ ml ³He és 2,09·10⁻⁴ ml ⁴He szabadult fel a mintából.

b) A C₆₀ molekulák hányadrésze tartalmaz ³He atomot? Mekkora a két izotóp átlagos parciális nyomása az üregekben?

c) Jelenleg az atmoszférában 5,240±0,004 ppm a ⁴He tartalom. A két héliumizotóp aránya 1,3·10⁻⁶ : 1, a litoszférában még ennél is kisebb. Elképzelhető, hogy a minta fulleréntartalma a Földön keletkezett?

d) Vegyük a hipotetikus C₅₋₁₀ fullerént, aminek molekuláját tekintsük egy szénatomokból álló gömbnek. A gömb felületét alkotó szénatomok rácsa jó közelítéssel a grafit egy rétegére hasonlít, benne a C-C kötéshosszak 142 pm hosszúak. Legyen a gömbök belsejében hélium, 120 kPa nyomáson.

Vegyük azt, hogy a gömbök szoros illeszkedésben helyezkednek el (lapcentrált rácspan) a kristályban.

Mekkora lesz egy molekula átmérője, felülete, belső térfogata? Mekkora lenne ennek a klatrát kristálynak a sűrűsége? Hogy viszonyul ez a levegő sűrűségéhez?

diákolimpiai feladat

H44. 1,000 g tejsav mintát 100,0 cm³-es mérőlombikba mérünk, majd jelre töltjük. A törzsoldatból 10,00 cm³ mintát veszünk ki, 40 cm³-re hígítjuk desztillált vízzel, majd fenolftalein indikátor mellett, hidegen 0,1000 mol/dm³ (f = 0,986) NaOH oldattal titráljuk. A fogyás 9,66 cm³. Az ekvivalenciapontig titrált oldathoz 10,00 cm³ 0,1000 mol/dm³ (f = 0,986) NaOH oldatot pipettázunk és a reakció elegyet vízfürdőre helyezzük. 1 órai forralás után a lehűtött oldatot 0,1000 mol/dm³ (f = 0,994) sósavoldattal elszíntelenedésig titráljuk. A fogyás 8,55 cm³.

a) Írd fel a lejátszódó folyamatok egyenleteit!

b) Mi a tejsav minta százalékos összetétele?

c) Mennyi a második titrálásnál a végpontban mérhető pH? (eltekintünk az indikátor hibától, pK_s = 3,86)

d) A fenti pH ismeretében helyesen választottuk-e meg az indikátort? (fenolftalein pK₁ = 9,00)

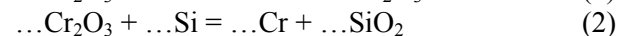
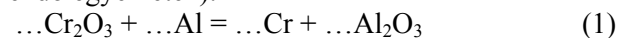
Megjegyzés:

$$K_I = \frac{[Ind]}{[HInd]}[H^+], \text{ ahol } [Ind]; [HInd] \text{ az indikátor két formájának}$$

koncentrációja. Az indikátor átcsapásánál a kettő aránya 1.

Varga Szilárd

H45. A fém krómot általában a következő két módszerrel állítják elő (rendezendő egyenletek):



Egy 0,2374 g-os, a fenti módszerrel előállított króm mintát vizsgálunk, mely krómot, króm(III)-oxidot, alumíniumot, alumínium(III)-oxidot és inert szennyeződést tartalmaz.

NaOH-oldatban próbáljuk oldani, ekkor 50,87 cm³ standard állapotú gáz fejlődik, majd ugyanehhez az oldathoz sósavat adunk, aminek hatására 91,02 cm³ standard állapotú gáz keletkezik. Ezután az oldatból leszűrjük a fel nem oldódott részeket és Na₂O₂-dal elkeverve (lúgos, oxidatív körülmény) megömlesztjük. A felesleges peroxidot elbontjuk, és átsavanyítjuk az oldatot. Az így előkészített mintához 50,00 cm³ 0,01000 mol/dm³-es FeSO₄ mérőoldatot adunk, az el nem reagált vas(II)ionok visszamérésére 11,19 cm³ 0,005000 mol/dm³ KMnO₄ mérőoldatot fogy.

A minta újabb 0,1042 g-os részletét savval kezeljük, majd a fel nem oldódott részt Na₂CO₃-tal megömlesztjük, a fejlődő gázt meszes vízbe vezetjük. A leváló csapadékot szűrjük és szárítjuk, s az így kapott anyag tömegét megmérve azt 0,0231 g-nak találjuk. Feltételezzük, hogy a mérőoldatok faktora 1,000, és a csapadék leválása, a gáz oldódása, illetve csapadékba kerülése teljes.

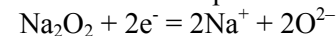
a) Írja fel a lejátszódó reakciók egyenleteit!

b) Határozza meg a minta tömegszázalékos összetételét!

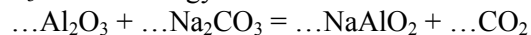
c) Mennyi az előállítás hatásfoka? ($\eta = n_{Cr}(\text{fém})/n_{Cr}(\text{összes}) \cdot 100$)

Megjegyzés:

A peroxid a következőképpen bomlik olvadáskor:



A Na_2CO_3 -os feltárás egyenlete:



Varga Szilárd

HO-14. Ha Co^{3+} ionokat adunk vizes ammónia-oldathoz, hatszorosan koordinált amminkomplex-ionok keletkeznek, amelyeknek összesített (kumulatív) képződési állandója $4,5 \cdot 10^{33} (\text{mol}/\text{dm}^3)^{-6}$. A kobalt(II)-ionok hasonló komplexének jóval kisebb a kumulatív képződési állandója, $2,5 \cdot 10^4 (\text{mol}/\text{dm}^3)^{-6}$.

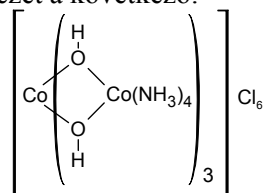
Egy oldatban az ammónia egyensúlyi koncentrációja $0,1 \text{ mol}/\text{dm}^3$, a kobalt teljes koncentrációja $1 \text{ mol}/\text{dm}^3$.

a) Mi lesz a szabad és az amminkomplexben levő kobaltionok koncentrációjának aránya ha a kobalt tisztán +2-es vagy +3-as oxidációs állapotban van?

b) A kobalt(III) ionok gázfejlődéssel reagálnak a vízzel. Milyen gáz fejlődik? Az ammóniás oldatban miért nem keletkezik gáz?

c) Mi lenne az oldat redoxpotenciálja egy olyan oldatban, ahol a két oxidációs állapotban levő kobalt aránya 1:1? (adatok az irodalomban). Mi lesz a potenciál, ha az oldatban van annyi ammónia, hogy egyensúlyi koncentrációja $0,1 \text{ mol}/\text{dm}^3$ legyen?

Werner állította elő az egyik első, nem szerves vegyületet, aminek optikai izomerjei voltak. A szerkezet a következő:



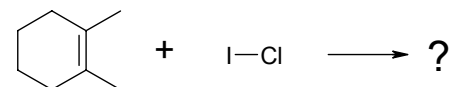
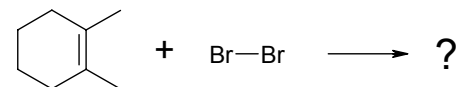
Már a kétfogú ligandumnak tekinthető $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2]^+$ -nak is léteznek sztereoizomerjei.

d) Rajzolja fel ezeket! Melyik vesz részt a komplexben? Rajzolja fel a komplex két enantiomerének szerkezetét! (A ligandum leegyszerűsíthető)

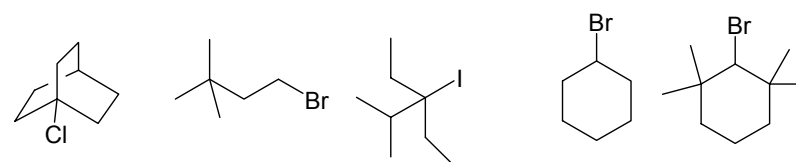
német feladat

HO-15. a) Milyen termékek képződését várod a következő reakciókban?

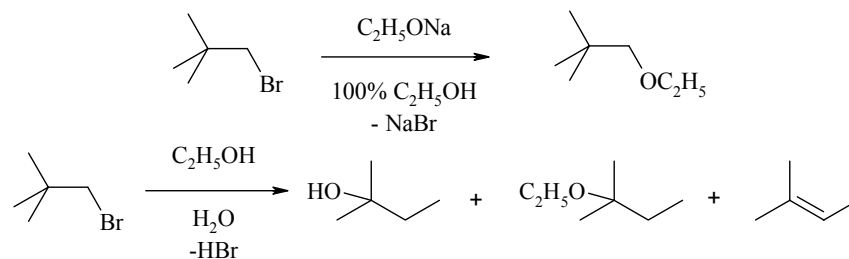
Ha a keletkezett termék tartalmaz királis szénatomot, add meg annak abszolút konfigurációját a CIP konvenció szerint?



b) Milyen mechanizmus szerint reagálnak a következő szerves vegyületek NaOH -dal?



c) Mivel magyarázható a következő kísérleti tapasztalat?



Varga Szilárd