

GONDOLKODÓ



„MIÉRT?” (WHY? WARUM?)

Alkotó szerkesztő: Dr. Róka András

Ebben a rovatban általatok is jól ismert jelenségek, vagy otthon is elvégezhető kísérletek magyarázatát várjuk el tőletek. A feladatok megoldásával minden korosztály próbálkozhat, hiszen a jelenséget különböző tudásszinten is lehet értelmezni. Éppen ezért 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!

A formai követelményeknek megfelelő dolgozatokat a nevezési lappal együtt a következő címen várjuk 2008. április 10-ig postára adva:

KÖKÉL „Miért”

ELTE Főiskolai Kémiai Tanszék

Budapest Pf. 32.

1518

1. Az Avogadro-ról elnevezett szám nagyságát többféleképpen próbálják érzékeltetni. Ha a darabszámot mól egységekben szeretnék kifejezni, akkor az a kérdés is feltehető, hogy: Hány mól ember él a Földön?

2. Az oxigén oxidációs száma csak -1 és -2 lehet. A kén $+2$, $+4$, $+6$ értéket is felvehet. Pedig ugyanabba az oszlopba tartoznak a periódusos rendszerben. Miért?

3. A réz nem fejleszt hidrogént savakból (a standard elektródpotenciálja pozitívabb, mint a hidrogéné). Megoldható-e egyáltalán valamilyen módon, hogy a réz felületén mégis fejlődjön hidrogén?

4. A vas aluminotermiás előállításakor (pl. a sínvégek összehegesztése esetén) az alumínium redukálja a vasoxidot. A „szeret-gyűlölet elve” szerint fogalmazva az oxigén jobban szereti az alumíniumot, mint a vasat. Az okot ma már a középiskolai tananyag alapján is értelmezni tudjuk. Hogyan?

5. A század eleji falusi építkezések egyik legveszélyesebb művelete a „mészoltás” volt. Gödröt ástak, és az „égetett meszet” abban reagáltatták vízzel, hogy „oltott meszet” kapjanak. Miért volt annyira veszélyes ez a művelet? A folyamatnak mi a lényege, milyen a reakció típusa?

6. Ha két-három evőkanálnyi, néhány csepp vízzel nedvesített kristálycukorra néhány milliliter tömény kénsavat öntünk, a fehér „szénhidrát” rövid időn belül megfeketedik, és habosított széné válik. Mi történik a kénsav hatására és miért? Bár az elszenesedés sok, egymást követő lépés eredménye, az első reakció(k), az összehozott anyagok tulajdonságai alapján valószínűsíthető(k). Mi történhet a hidroxil-csoportokkal „teleaggatott” szénlánc és a kénsav között? Milyen egyszerű lépéseken keresztül vezetheti el a szénhidrát a „vízé”?

7. A laboratóriumban – többek között – azért viselünk köpenyt, hogy a véletlenül elcseppenő sav ne lyukassza ki a ruhánkat. Akár a reakcióegyenlet felírásával is leírható, hogy: Milyen kémiai reakció játszódhat le a köpeny növényi származékú szálalanyaga és a sav között?

8. A lúgos kémhatású oldatok – mint például a hipó, a nátronlúg – éppolyan sikamlóssá teszik az ujjainkat, mint a szappan. Akár a reakcióegyenlet felírásával is leírható, hogy: Milyen reakció játszódhat le az egykor élő sejtek „elszarusodása” során képződő hámréteg és a lúgos oldat között?

Feladatok kezdőknek

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

A formai követelményeknek megfelelő dolgozatokat a következő címen várjuk 2008. április 10-ig postára adva:

KÖKÉL Feladatok kezdőknek

Irinyi János Gimnázium és Szakközépiskola
 4024 Debrecen
 Irinyi utca 1.

K86. Egy ismeretlen fém 2,00 grammját 18,65 cm³ térfogatú, 18,00 tömegszázalékos sósavval reagáltatva (a sósav sűrűsége 1,09 g/cm³) 1,225 dm³ térfogatú standard hőmérsékletű és nyomású H₂ gáz keletkezik. Ugyanennyi sósavval a fém-karbonát vegyületéből a H₂-nel azonos térfogatú gáz keletkezik (azonos hőmérsékletre és nyomásra számítva).

- Melyik ez a fém?
- Mi a fém-karbonát képlete?
- Hány gramm fém-karbonát reagált az adott mennyiségű sósavval?

K87. Csiszolóvászonnal (smirglivel) megtisztított 10,00 cm x 4,00 cm téglalap alakú ismeretlen anyagi minőségű fémlemez tömege 20,00 gramm. A lemezt 500,0 cm³ térfogatú 1,000 mol/dm³ koncentrációjú CuSO₄-oldatba merítettük, majd közel egy órán át az oldatban tartottuk. Az oldatból kivett, megszáritott fémlemez tömege 25,40 gramm lett, míg az oldat Cu²⁺-ion koncentrációja a folyamat végén 0,763 mol/dm³.

- Mi az ismeretlen fém?
- A meghatározott fém minőségének ismeretében sűrűsége táblázatból kiolvasható.

Mekkora volt az eredetileg ismeretlen fémlemez vastagsága?

K88. Lugol-oldat 5,00 grammját 0,200 mol/dm³ koncentrációjú fixírsó-oldattal reagáltatunk.

A nátrium-tioszulfát-oldatból 11,80 cm³ térfogatú szintelenítette el a Lugol-oldatot.

Hány tömeg %-os a Lugol-oldat jódra nézve?

K89. Kétféle módszerrel állítunk elő fém ezüstöt. Egyik alkalommal 0,900 gramm szőlőcukorral végezzük el a Tollens-próbát, a másik módszer a 0,5 mol/dm³ koncentrációjú AgNO₃-oldat elektrolízálása.

Hány amperes árammal végezzük fél órán keresztül az elektrolízist, ha egyenlő tömegű ezüst keletkezik a két reakcióban?

K90. A következő fémek (és ezek vízben oldódó sói) állnak rendelkezésünkre galvánelemek készítéséhez: **Ag, Cu, Mg** és **Zn**.

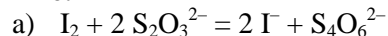
- Melyik anyagpár esetén jutunk a legnagyobb elektromotoros erejű galvánelemhez?
- Írd fel ezen galvánelem elektródáin lejátszódó redoxi-reakciók egyenletét!
- Írd fel a feladatban szereplő fémek 2-2 vízben oldódó vegyületét!
- Hová „dobod” az elhasznált galvánelemeidet?

Feladatok haladóknak

Alkotó szerkesztő: Varga Szilárd
szilard.varga@bolyai.elte.hu

Megoldások

H76.



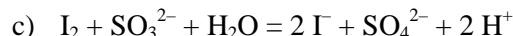
Az **A** oldat fogyása a titrálás végpontjáig:

$$V(\mathbf{A}) = V(\text{I}_2, \mathbf{A}) \cdot c(\text{I}_2, \mathbf{A}) / c(\mathbf{A}) = 10,00 \text{ cm}^3.$$

(2 pont)



(1 pont)



(1 pont)

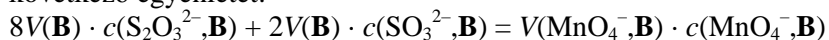


Legyen $c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}, \mathbf{B})$ és $c(\text{SO}_3^{2-}, \mathbf{B})$ a **B** oldatban a tioszulfát és a szulfít koncentrációja. A jódos titrálás alapján (a feladat c) része) felírhatjuk a következő egyenletet:

$$0,5 V(\mathbf{B}) \cdot c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}, \mathbf{B}) + V(\mathbf{B}) \cdot c(\text{SO}_3^{2-}, \mathbf{B}) = V(\text{I}_2, \mathbf{B}) \cdot c(\text{I}_2, \mathbf{B}).$$

A permanganátos titrálás alapján (a feladat d) része) felírhatjuk a

következő egyenletet:

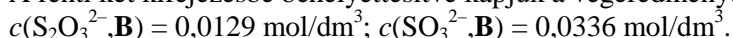


Az egyenletrendszer megoldva a következő kifejezéseket kapjuk:

$$c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}, \mathbf{B}) = \frac{V(\text{MnO}_4^-, \mathbf{B}) \cdot c(\text{MnO}_4^-, \mathbf{B}) - 2V(\text{I}_2, \mathbf{B}) \cdot c(\text{I}_2, \mathbf{B})}{7V(\mathbf{B})};$$

$$c(\text{SO}_3^{2-}, \mathbf{B}) = \frac{16V(\text{I}_2, \mathbf{B}) \cdot c(\text{I}_2, \mathbf{B}) - V(\text{MnO}_4^-, \mathbf{B}) \cdot c(\text{MnO}_4^-, \mathbf{B})}{14V(\mathbf{B})}.$$

A fenti két kifejezésbe behelyettesítve kapjuk a végeredményt:



(6 pont)

A feladatra 20 megoldás érkezett, ebből 10 volt hibátlan. A pontátlag 89,8 %.

(Varga Szilárd)

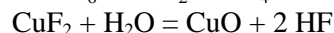
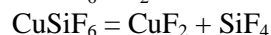
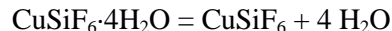
H77.

Sajnálatos módon a feladat kiírásába hiba került. A feladat eredeti, hibás szövege szerint $7,044 \text{ dm}^3$ gáz keletkezett. A helyes térfogat $0,7044 \text{ dm}^3$ lett volna.

A hevítések és a vízgőzös kezelés során keletkező fénoxidot jelöljük M_2O_x -nek. A fém-oxid 20,11% oxigént tartalmaz. Tehát a fém moláris tömege $M(\text{fém}) = 31,78x \text{ g/mol}$. Kémiaileg értelmezhető eredményt $x = 2$ esetén kapunk, ekkor $M(\text{fém}) = 63,56 \text{ g/mol}$. A keresett fém a **réz**. A réz(II)-oxid anyagmennyisége $n(\text{oxid}) = 0,0200 \text{ mol}$. A túlhevített vízgőzzel való kezelés előtt visszamaradt szilárd anyag moláris tömege $M = 2,0310 \text{ g}/0,02 \text{ mol} = 101,6 \text{ g/mol}$, ebből az értékből arra következtetünk, hogy a réz(II) ellenionjainak moláris tömege 38 g/mol . Ez csak úgy lehetséges, ha a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ -os hevítés szilárd maradéka a **CuF₂**. A hevítés során keletkezett gáz anyagmennyisége az ideális gáz állapotegyenletéből számolható, $0,02 \text{ mol}$ nak adódik. A gáz moláris tömege ekkor $M(\text{gáz}) = 104,1 \text{ g/mol}$. A moláris tömege alapján ez a gáz a **SiF₄**. A vízvesztés után keletkező só valószínűleg a **CuSiF₆** volt. A $100 \text{ }^\circ\text{C}$ -on elvesztett víz mennyisége $0,08 \text{ mol}$. Tehát a vegyület mólönként 4 mol kristályvizet tartalmaz. Tehát a kristályvizes só képlete **CuSiF₆·4H₂O**.

(7 pont)

A lejátszódó folyamatok egyenletei:



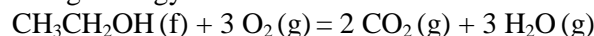
(3 pont)

A feladatra 18 megoldás érkezett, ebből 9 hibátlan. A feladat megoldásánál a legnagyobb nehézséget a keletkező gáz összetételének megtalálása okozta. A pontátlag 76,4 %.

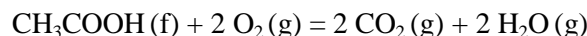
(Varga Szilárd)

H78.

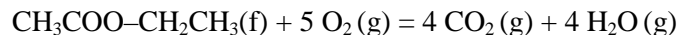
Az égések egyenletei és a reakcióhők:



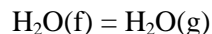
$$\Delta H_1 = 2 \cdot (-394) + 3 \cdot (-242) - (-278) = -1236 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H_2 = 2 \cdot (-394) + 2 \cdot (-242) - (-487) = -785 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H_3 = 4 \cdot (-394) + 4 \cdot (-242) - (-464) = -2080 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H_4 = (-242) - (-286) = +44 \text{ kJ/mol}$$

Megjegyzés: A feladat elméletileg nagyon egyszerű volt, a végeredmény számértéke viszont rendkívül érzékeny arra, hogy milyen pontosságú adatokat mérünk és használunk fel. A számolás során nagy értékek kis különbségei (pl. a termékek és kiindulási anyagok égéshői között) határozzák meg az eredményt. Ezért a köztes kerekítések, a kiindulási adatok apró eltérései is változtathatnak a végeredményen. A megoldásban szereplő értékeket a lehető legpontosabb kiindulási adatokkal, köztes kerekítés nélkül adjuk meg, de az eredmény így sem megbízható. Például a moláris tömegeket egész számra kerekítve kapott egyensúlyi állandó 4,3 közelében lesz.

A megoldás tanulsága nyilván az, hogy ezzel a módszerrel nem lehet egyensúlyi állandókat meghatározni. A beküldött dolgozatokban csak elvi hibával lehetett pontot veszíteni.

Az etanol anyagmennyisége:

$$\frac{100 \text{ cm}^3 \cdot 0,818 \text{ g/cm}^3 \cdot 0,9}{46,069 \text{ g/mol}} = 1,5980 \text{ mol.}$$

Az ecetsav anyagmennyisége

$$\frac{100 \text{ cm}^3 \cdot 1,067 \text{ g/cm}^3 \cdot 0,9}{60,052 \text{ g/mol}} = 1,5991 \text{ mol.}$$

A víz anyagmennyisége

$$\frac{100 \text{ cm}^3 \cdot 0,1 \cdot (1,067 \text{ g/cm}^3 + 0,818 \text{ g/cm}^3)}{18,015 \text{ g/mol}} = 1,04635 \text{ mol.}$$

Ha az etanolból x mol fog, az ecetsavból is ugyanennyi reagál, és x mol etil-acetát, valamint ugyanennyi víz keletkezik.

Tehát lesz $1,5980-x$ mol etanol, $1,5991-x$ mol ecetsav, x mol etil-acetát és $1,0463+x$ mol víz. Az elegy égetésekor lejátszódó részfolyamatok reakcióhőit figyelembe véve a teljes hőmennyiség:

$$-1236(1,5980-x) + -785(1,5991-x) + -2080x + 44(1,0463+x) = (-3184,440-15x) \text{ kJ.}$$

Mivel az elegy tömege

$$100 \text{ cm}^3 \cdot 0,818 \text{ g/cm}^3 + 100 \text{ cm}^3 \cdot 1,067 \text{ g/cm}^3 = 188,5 \text{ g, ezért:}$$

$$\frac{-3184,440 - 15x}{188,5} = -16,99$$

$$\text{Innen } x = 1,212 \text{ mol.}$$

Mivel a reakcióegyenlet két oldalán a sztöchiometriai együtthatók összege egyenlő, ezért az egyensúlyi állandó kiszámítása során anyagmennyiségekkel is számolhatunk. (Erről sokan megfeledkeztek a megoldásban.) Tehát:

$$K = \frac{x \cdot (1,0464 + x)}{(1,5980 - x)(1,5991 - x)} = 18,2$$

(Komáromy Dávid)

H79.

a) A feladat megoldása során a hangyasavat HA-val, míg a propionsavat HB-vel fogjuk jelölni. A kevert oldatban a két sav koncentrációja megegyezik: $c = c_{\text{HA}} = c_{\text{HB}} = 0,2 \text{ mol/dm}^3$. Mivel viszonylag tömény oldataink vannak, ezért számításaink során a víz öndisszociációjának

hozzájárulását a $[\text{H}^+]$ -hoz elhanyagolhatónak tekintjük. Mindkét savra felírhatjuk az anyagmérlegeket, illetve az egyensúlyi állandókat:

$$c_{\text{HA}} = [\text{HA}] + [\text{A}^-] \rightarrow [\text{HA}] = c_{\text{HA}} - [\text{A}^-];$$

$$c_{\text{HB}} = [\text{HB}] + [\text{B}^-] \rightarrow [\text{HB}] = c_{\text{HB}} - [\text{B}^-];$$

$$K_{\text{HA}} = [\text{H}^+][\text{A}^-]/[\text{HA}]; K_{\text{HB}} = [\text{H}^+][\text{B}^-]/[\text{HB}],$$

valamint felírhatjuk még az egész oldatra a töltésmérleget:

$$[\text{H}^+] = [\text{A}^-] + [\text{B}^-].$$

Az anyagmérlegek és az egyensúlyi állandók ismeretében kifejezhetők a savmaradékionok koncentrációi a bemérési koncentrációk és $[\text{H}^+]$ függvényében:

$$[\text{A}^-] = c_{\text{HA}}K_{\text{HA}}/(K_{\text{HA}} + [\text{H}^+]); [\text{B}^-] = c_{\text{HB}}K_{\text{HB}}/(K_{\text{HB}} + [\text{H}^+]).$$

Ezeket a kifejezéseket behelyettesítjük a töltésmérlegbe, figyelembe vesszük, hogy a bemérési koncentrációk azonosak, akkor a következő harmadfokú egyenletet kapjuk:

$$[\text{H}^+]^3 + (K_{\text{HA}} + K_{\text{HB}})[\text{H}^+]^2 - (cK_{\text{HA}} + cK_{\text{HB}} - K_{\text{HA}}K_{\text{HB}})[\text{H}^+] - 2K_{\text{HA}}K_{\text{HB}}c = 0.$$

A másodfokú tag együtthatójában az egyensúlyi állandók szorzata elhanyagolható, valamint az egyenlet konstans rész is, ekkor a következő másodfokú egyenletté egyszerűsödik a feladat:

$$[\text{H}^+]^2 + (K_{\text{HA}} + K_{\text{HB}})[\text{H}^+] - (cK_{\text{HA}} + cK_{\text{HB}}) = 0.$$

Ez az egyenlet már megoldható, de további közelítések is tehetők, ugyanis az elsőfokú tag kb. 4 nagyságrenddel kisebb lesz a másik kettőnél, így elhanyagolható. (Az elhanyagolások pontos feltételeit lásd KÖKÉL 2007/2. szám H58. feladat megoldásában.)

Az összes közelítéssel azt kapjuk, hogy $[\text{H}^+] = 6,17 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$. (A másodfokú egyenletből számítva $6,08 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$). Tehát a **pH = 2,21**.

(3 pont)

b) A töményebb gyenge savak pH-ját a következő egyenlettel számíthatjuk:

$$[\text{H}^+] = (Kc)^{1/2}.$$

Ebből kifejezve az analitikai koncentrációt a következő képlethez jutunk:

$$c = [\text{H}^+]^2/K.$$

A savak kiindulási oldataiban a koncentrációk:

$$c_{\text{HA}} = \mathbf{0,215 \text{ mol/dm}^3}; c_{\text{HB}} = \mathbf{2,841 \text{ mol/dm}^3}. \quad (2 \text{ pont})$$

c) A keverési arányt a következőképpen számolhatjuk:

$$n = c_{\text{HA}}V_{\text{HA}} = c_{\text{HB}}V_{\text{HB}} \\ V_{\text{HA}}/V_{\text{HB}} = c_{\text{HB}}/c_{\text{HA}} = \mathbf{13,21}.$$

(1 pont)

d) A kiindulási oldatnál a következőképpen számíthatjuk a disszociációfokot:

$$\alpha(\text{HA}) = [\text{A}^-]/c_{\text{HA}}$$

Ilyen tömény gyengesav-oldatoknál élhetünk a $c_{\text{HA}} \approx [\text{HA}]$ közelítéssel:

$$\alpha(\text{HA}) = [\text{A}^-]/c_{\text{HA}} = [\text{A}^-]/[\text{HA}] = K_{\text{HA}}/[\text{H}^+] = \mathbf{0,0287};$$

$$\alpha(\text{HB}) = [\text{B}^-]/c_{\text{HB}} = [\text{B}^-]/[\text{HB}] = K_{\text{BA}}/[\text{H}^+] = \mathbf{0,0022}.$$

A fenti képletekből is látszik, hogy **a disszociációfok csak a pH-tól és a savi állandóktól függ**. Ezért a kevert oldatban is ugyanez a disszociációfoka az egyes savaknak.

(2 pont)

e) A hangyasav disszociációfokának 0,0574-nek kell lenni. Az ilyen oldatnak a pH-ját számíthatjuk a d) feladatrészt segítségével: $[\text{H}^+] = 3,08 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$. Az a) feladatrészt alapján számolhatjuk az analitikai koncentrációt, ami $c = 0,050 \text{ mol/dm}^3$ -nek adódik. Ekkor az oldattérfogat $V = n/c = 6,0 \text{ dm}^3$, tehát **4,5 dm³ vizet** kell az eredeti oldathoz adni.

(2 pont)

A feladatra 18 megoldás érkezett. Hibátlan megoldást küldött be Gál Bálint, Kiss-Tóth Annamária, Lukáts András, Májusi Gábor és Sarka János. A feladat megoldásánál a legtöbb problémát a disszociációfok számítása és állandóságának indoklása okozott. A pontátlag 64,4 %.

(Varga Szilárd)

H80.

Legyen x_A és $1-x_A$ a kezdeti móltörtek. A reakciósebesség arányos az $x_A(1-x_A)$ szorzattal. Ennek kell megtalálni a maximumát. Elemi matematikából (másodfokú függvény hogyan viselkedik) kapjuk, hogy a maximum az $x_A = 0,5$ esetén van, tehát a sztöchiometrikus összetételhez tartozik a legnagyobb indulási reakciósebesség.

Pontversenyen kívüül: az $x\text{A}_{(g)} + y\text{B}_{(g)} \rightarrow \text{C}_{(s)}$ folyamat esetére bizonyítsuk be, hogy mindig a sztöchiometrikus összetétel vezet a legnagyobb kezdeti reakciósebességhez! (A megoldást nem kell beküldeni.)

b) Az egyensúly nem tolódik el. Az Ar nem vesz részt a folyamatban.

(Stirling András)

HO-29.

A feladatban szereplő terfenilekben adott konstitúció mellett – amit az egyes alpontok definiálnak – különböző izomerek, létezhetnek. Az izomerek csupán abban különböznek egymástól, hogy az egyes gyűrűk eltérő térállásban helyezkednek el egymáshoz képest. A gátolt rotáció

miatt minden kötés körül kétféle elrendezés lehetséges. Mivel 2 ilyen kötésünk van 2×2 azaz 4 izomert várhatunk. A kérdés csupán az, hogy az egyes izomerek rendelkeznek-e belső szimmetriával és ez által forgatással, fedésbe hozhatóak-e az addig külön tárgyalt molekulák. Ez a probléma analóg a centrális kiralitásnál és az általában a borkósav példáján szemléltetett akirális, mezo izomernél tanultakkal. A különbség azonban az, hogy míg a középiskolai anyagban többnyire belső tükörsíkkal találkozunk, addig a feladatban, a megoldóknak más szimmetriát is észre kell venniük.

Az i) és ii) pontokban szereplő molekulák esetén négy izomert találhatunk. Az ii) pont semmilyen újdonsággal nem szolgál az előzőhöz képest csak azzal a tanulással, hogy míg a centrális-kiralitásnál két szubsztituens azonossága akirális centrumot eredményez, addig ez az axiális-kiralitásnál nem feltétlenül igaz, hiszen ez utóbbi esetben a kötés már kitüntetett egy irányt, ezáltal csökkenti a szimmetriát.

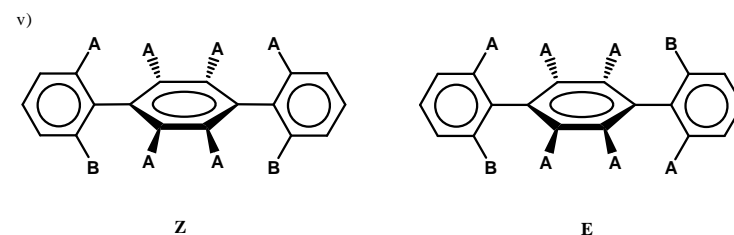
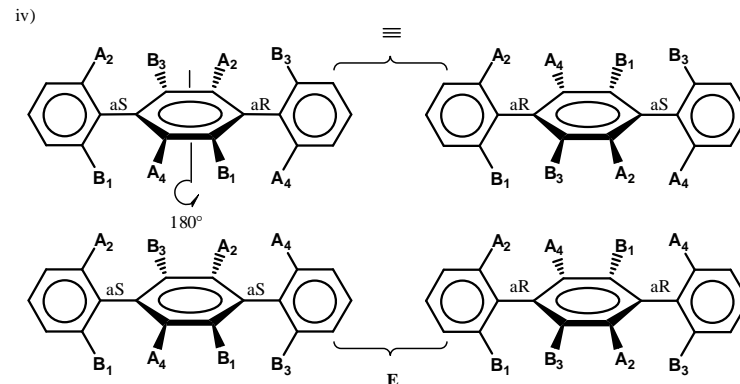
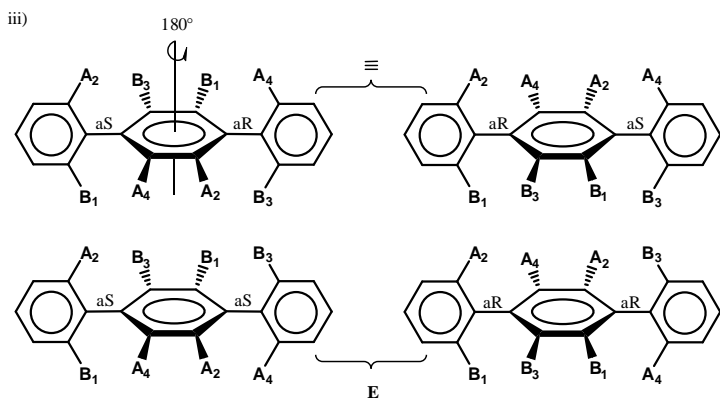
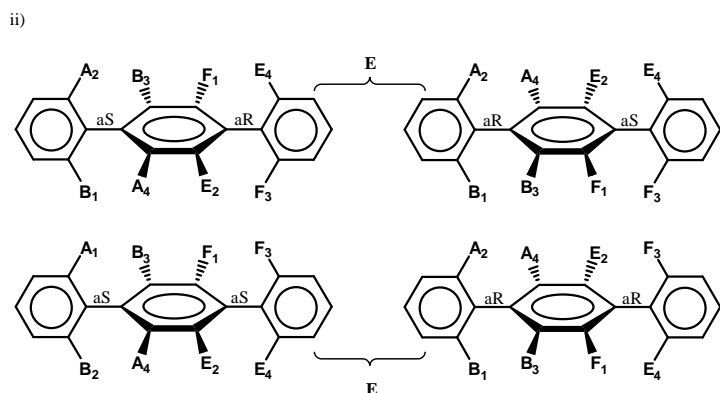
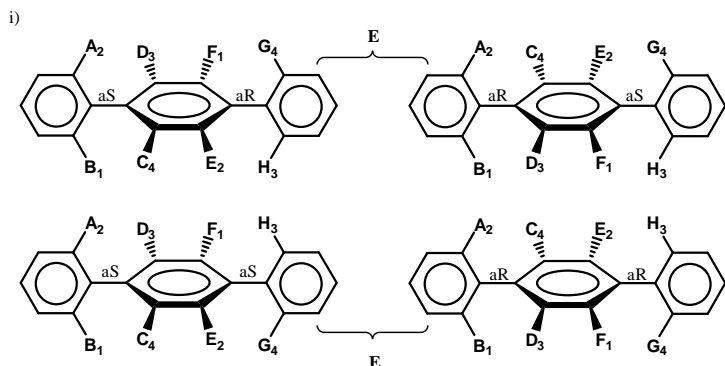
A iii) és a iv) pontokban jelzett vegyületeknek létezik egy-egy mezo izomere. Ezen izomereknél a két szélső gyűrű helybenhagyása és a középső 180° -os forgatása esetén kapott molekula (tükörkép) fedésbe hozható az eredeti molekulával. A iii) esetben tükörsík, a iv) pontbeli molekulánál inverziós centrum fedezhető fel a molekulában. Az ábrákon jelöltem a tengelyeket, melyek körül elforgatva a tükörképi molekulákat, visszakapjuk az eredetiket.

A legtöbb versenyzőnek ez a két alpont okozta a nehézségeket. Nagyon sokat segíthet az átlátható ábra és jelölés használata, valamint a térbeli ábrázolás. Sokszor első ránézésre az alpontok nagyon hasonlóan egymásra, és vonzó lehetőség a rajzok megspórolása, de ez vezethet hibás megoldásokhoz.

Az v) pontban szereplő konstitúcióhoz két geometriai izomer rendelhető. Teljesen analóg probléma egy kettőskötést tartalmazó molekula lehetséges izomériájával. Elvi különbség a kötés körül való forgás gátoltságának mértékében és okában található. Sokan nevezték a molekulákat egymás diasztereomerének. Ez hibás elnevezés, mivel a molekulák nem tartalmaznak királis részletet. Erről könnyen meggyőződhetünk, ha megpróbáljuk a CIP konvenciót alkalmazni.

Az ábrákon E-vel az enantiomerpárokat jelöltem, \equiv jellel pedig azokat az a tükörképi párokat, amelyek fedésbe hozhatóak. Az ilyen molekulák mezo izomerek. Azon molekulapárok melyeket nem jelöltem a fenti módokon, diasztereomerek. Az egyes szubsztituenseket a betűk jelölik, az indexek a

CIP konvenció szerinti sorszámok, ha a molekulára az ábrázolás szerinti baloldaltól nézünk.



(Daru János)

HO-30.

A FeS oldhatósági szorzata definíció szerint a következő:

$$L = [\text{Fe}^{2+}][\text{S}^{2-}].$$

A szulfidion koncentrációját a következőképpen számíthatjuk:

$$[\text{S}^{2-}] = L/[\text{Fe}^{2+}] = L/c(\text{Fe}^{2+}) = 5 \cdot 10^{-16} \text{ mol/dm}^3.$$

A kén-tartalmú specieszekre felírhatjuk az anyagmérleget:

$$c(\text{S}) = [\text{S}^{2-}] + [\text{HS}^-] + [\text{H}_2\text{S}],$$

a szulfidion koncentrációval osszuk el az egyenlet mindkét oldalát:

$$c(\text{S})/[\text{S}^{2-}] = 1 + [\text{HS}^-]/[\text{S}^{2-}] + [\text{H}_2\text{S}]/[\text{S}^{2-}];$$

majd behelyesítjük az egyensúlyi állandókat:

$$c(\text{S})/[\text{S}^{2-}] = 1 + [\text{H}^+]/K_2 + [\text{H}^+]^2/(K_2K_1).$$

Ebből az egyenletből számíthatjuk a $[\text{H}^+]$ -t.

$[\text{H}^+] = 4,47 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$. Tehát a csapadék **pH = 3,35**-nél kezd leválni.

A teljes leválásnál a vas(II) koncentrációja 0,01%-ra csökken, tehát $1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$ lesz. Figyelembe kell venni, hogy a leváló csapadék csökkenti a kén-tartalmú specieszek koncentrációját is, tehát $c(\text{S}) = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$ lesz. A fenti módon számíthatjuk a pH-t. Az eredmények alapján, azt mondhatjuk, hogy a csapadék teljesen leválik **pH = 7,77**-ig.

A feladatra 12 megoldás érkezett. Hibátlan megoldást küldött be Gál Bálint, Májusi Gábor, Mestyán Márton, Molnár Dávid és Sveiczzer Attila. A feladat megoldásánál a legtöbb problémát a feladat második részében, a kén-tartalmú specieszek koncentrációjának csökkenésének észrevétele okozta. A pontátlag 86,7 %.

(Varga Szilárd)

HO-31.

a) Először gondoljuk végig, hogy milyen folyamatok játszódnak le!

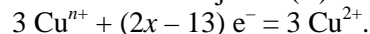
- a réz(III) réz(II)-vé redukálódik
- az O^{2-} egy része O_2 -é oxidálódik
- a perklórsav csak savanyítás céljából van az oldatban, benne a klór maximális oxidációs állapotban van, tovább nem tud oxidálódni, az O^{2-} nem tudja redukálni

Legyen a réz átlagos oxidációs száma n . Mivel az $YBa_2Cu_3O_x$ vegyület semleges, ezért felírhatjuk rá az elektroneutralitás elvét (Y^{3+} ; Ba^{2+} és O^{2-} ionokként kezeljük az egyes alkotókat):

$$(+3) + 2 \cdot (+2) + 3 \cdot (n) + x \cdot (-2) = 0;$$

$$n = (2x - 7)/3.$$

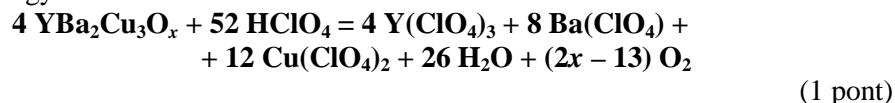
Írjuk fel a $+n$ töltésű réz ionok redukcióját réz(II)-é:



Az elektronokat az O^{2-} ionok oxidációja szolgáltatja:



A két redox félreakciót egy egyenletbe foglalva kapjuk a savas oldás egyenletét:

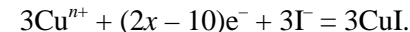


d) Vizsgáljuk meg, milyen folyamatok játszódnak le a savas KI-os oldás során!

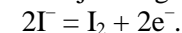
- a réz(III) és réz(II) ionok réz(I) ionná redukálódnak
- a jodidionok jóddá oxidálódnak
- a perklórsav csak savanyítás céljából van az oldatban

Írjuk fel a $+n = +(2x - 7)/3$ töltésű réz ionok redukcióját réz(I)-é

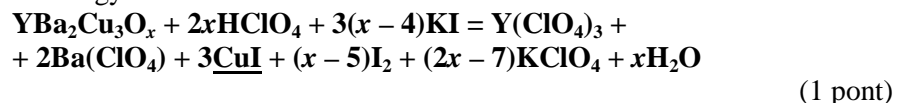
jodidionok jelenlétében (ugyanis a folyamatot a csapadékképződés segíti lejátszódni):



Az elektronokat a I^- ionok oxidációja szolgáltatja:

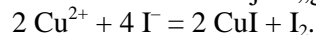


A két redox félreakciót egy egyenletbe foglalva kapjuk a savas, KI-os oldás egyenletét:

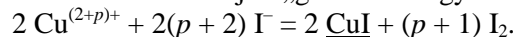


e) Az **A** módszer során minden rezet réz(II) formájában mérünk, míg a **B** módszernél mindet az eredeti oxidációs állapotában.

Az **A** módszerben a jód „generálás” egyenlete:



A **B** módszerben a jód „generálás” egyenlete:



Az **A** esetben az HTS réz-tartalma a tömegből és a titrálásból is számítható:

$$n(Cu) = 3m_A/M(HTS) = c_T V_A.$$

A **B** esetben az HTS réz-tartalma a tömegből és a titrálásból is számítható:

$$n(Cu) = 3m_B/M(HTS) = c_T V_B/(p + 1).$$

A két egyenletből kifejezhető p :

$$p = (V_B m_A - V_A m_B)/(V_A m_B)$$

(4 pont)

f) Írjuk fel az elektroneutralitást!

$$(+3) + 2 \cdot (+2) + 3 \cdot (+2 + p) + x \cdot (-2) = 0,$$

ebből x kifejezhető:

$$x = 6,5 + 1,5p$$

(2 pont)

g) Az e) és f) feladatrész eredményeiből számíthatók a kérdéses paraméterek: $p = 0,2$, illetve $x = 6,8$.

Tehát a HTS képlete: $YBa_2Cu_3O_{6,8}$.

(1 pont)

A feladatra 9 megoldás érkezett. Hibátlan megoldást küldött be Kis-Tóth Annamária. A feladat megoldásánál a legtöbb problémát a reakcióegyenletek helyes rendezése, illetve a perklórsav szerepének felismerése okozta. A pontátlag 43,3 %.

(Varga Szilárd)

Feladatok

A dolgozatokat a következő címen várjuk 2008. március 30-ig postára adva. A később postázott leveleket nem tudjuk figyelembe venni a pontversenyben! Kérjük a formai követelmények figyelembe vételét!

KÖKÉL Feladatok haladóknak

ELTE Kémiai Intézet

Budapest 112

Pf. 32

1518

A feladatsor az idei olimpia magyar szervezői által ajánlott felkészítő feladatok alapján készült. A feladatok hosszúak és több részkérdésből állnak, ezért némelyik feladat egyik része a **H** másik része a **HO** feladatsorban szerepel, illetve van ahol nem a teljes feladat szerepel.

H81.

Számítsd ki a következő oldatok analitikai koncentrációját:

- $pH = 4,00$ -es HCl -oldat (**A** oldat),
- $pH = 4,00$ -es ecetsavoldat (**B** oldat),
- $pH = 4,00$ -es kénsavoldat (**C** oldat),
- $pH = 4,00$ -es citromsavoldat (**D** oldat)!

Számítsd ki a következő oldatok pH -ját:

- egyenlő térfogatú **A**-, és $NaOH$ -oldat ($pOH = 4$) elegye,
- egyenlő térfogatú **B**-, és $NaOH$ -oldat ($pOH = 4$) elegye,
- egyenlő térfogatú **C**-, és $NaOH$ -oldat ($pOH = 4$) elegye,
- egyenlő térfogatú **D**-, és $NaOH$ -oldat ($pOH = 4$) elegye,
- egyenlő térfogatú **A**-, és **B**-oldat elegye,
- egyenlő térfogatú **A**-, és **C**-oldat elegye!

Ecetsav: $pK_a = 4,76$; kénsav: $pK_{a2} = 1,99$; citromsav: $pK_{a1} = 3,10$,
 $pK_{a2} = 4,35$, $pK_{a3} = 6,39$

H82.

Az alábbi táblázat néhány atom és egy kétatomos molekula energia adatait tartalmazza kJ/mol -ban:

	Első gerjesztés (E_{ex})	Első ionizáció (E_I)	Második ionizáció (E_{II})	Elektroaffinitás (EA)
Na	51,1	496	4564	53,1
Hu*	100,0	200	500	250,0
Cl	29,0	1251	1148	348,0
NaCl		860		70,1

*kitalált atom

Két R távolságban lévő pontszerű töltés (q_1 és q_2) kölcsönhatási energiája:

$$E = -\frac{kq_1q_2}{R},$$

ahol $k = 8,99 \cdot 10^9$ m/F. Az elektron töltése (e) $1,602 \cdot 10^{-19}$ C.

- Egy Na és egy Cl atomot közelítünk egymáshoz gázfázisban. Mi az a minimális távolság, ahol még nem reagálnak egymással?
- Ez a távolság kisebb vagy nagyobb, ha a Na atom az első gerjesztett állapotában van? Állításod számítással igazold!
- Figyelembe véve, hogy az elemek elektroaffinitása és első ionizációs energiája $4,6 - 348$ kJ/mol , illetve $475 - 2374$ kJ/mol közötti értékeket vesz fel, lehetséges-e, hogy egy kétatomos molekula két stabil ionra disszociáljon? Állításod számítással igazold!
- Egy semleges Hu atomot és egy Hu^+ iont közelítünk egymáshoz gáz fázisban. Reagálnak-e egymással? Állításod számítással igazold!

H83.

A Fe^{3+}/Fe^{2+} és az H_3AsO_4/H_3AsO_3 rendszerek fontos redoxi rendszerek az analitikai kémiában, mert elektrokémiai egyensúlyukat komplexképzéssel vagy különböző pH értékekkel el lehet tolni.

a) Számítsd ki a $Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$ standard potenciálját (E^0_3)!

A Fe^{3+}/Fe^{2+} rendszer standard redox potenciálja 1 mol/dm^3 -es HCl oldatban $0,710$ V.

b) Add meg a $[FeCl]^{2+}$ komplex stabilitási állandóját!

Mind a Fe^{3+} , mind a Fe^{2+} ionok nagyon stabil komplexet képeznek a CN^- ionokkal.

- c) Számítsd ki a $[Fe(CN)_6]^{3-}$ és $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ionok kumulatív stabilitási állandóját (stabilitási szorzatát)!
- d) Sztöchiometrikus arányban H_3AsO_4 -t és $K_4[Fe(CN)_6]$ -t oldunk vízben. Mi lesz az $[H_3AsO_4]/[H_3AsO_3]$ arány egyensúlyban $pH = 2,00$ -nél?
- e) Lehetségesek-e a következő egyensúlyi koncentrációk vizes oldatban?
Ha igen, számítsd ki az oldat pH -ját!

$$[H_3AsO_4] = [H_3AsO_3] = [I_3^-] = [I^-] = 0,100 \text{ mol/dm}^3$$

Fe^{2+}/Fe	$E^{\circ}_1 = -0,440 \text{ V}$
Fe^{3+}/Fe	$E^{\circ}_2 = -0,036 \text{ V}$
$[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$	$E^{\circ}_4 = +0,356 \text{ V}$
H_3AsO_4/H_3AsO_3	$E^{\circ}_5 = +0,560 \text{ V}$
$I_2/2 I^-$	$E^{\circ}_6 = +0,540 \text{ V}$

H84.

A magyar Nemzeti Bank honlapja alapján, az ezüstfehér kétforintos érme egy csak rezet és nikkelt tartalmazó ötvözet. Egy kíváncsi vegyész (aki nem tudta, hogy Magyarországon a pénz rongálását a törvény bünteti) lemért egy kétforintos érmét (3,1422 g), és kb. 4 óra alatt maradéktalanul feloldotta tömény salétromsavban, természetesen egy jól húzó vegyifülke alatt dolgozva. Egy barna gázon kívül más gáz halmazállapotú termék nem fejlődött a reakció során.

- a) Írd fel az oldás során lejátszódó reakciók egyenleteit!

Hősünk ezt az oldatot $100,00 \text{ cm}^3$ -re hígította. Az érme összetételének meghatározásához a következő világos tervet készítette. Először, 6 g $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ 1,0 dm^3 vízben oldásával $Na_2S_2O_3$ -oldatot készített. Ezután egy mérőlombikba 0,08590 g KIO_3 -ot mért és vízzel $100,00 \text{ cm}^3$ törzsoldatot készített belőle. A törzsoldat $10,00 \text{ cm}^3$ részletéhez 5 cm^3 20%-os sósav oldatot és 2 g szilárd KI-t adunk. Az oldat azonnal barna színű lett. Ezután az így előkészített oldatot titrálta a nátrium-tioszulfát oldattal. Több párhuzamos mérést végezve az ekvivalenciapontig az átlagos fogyás $10,46 \text{ cm}^3$ volt.

- b) Írd fel az összes lejátszódó reakció egyenletét! Határozd meg a $Na_2S_2O_3$ -oldat koncentrációját! Milyen indikátort használhatott hősünk a végpont észleléséhez?

Amikor hősünk nekiállt elmosogatni észrevette, hogy az első mintában

fehér csapadék jelent meg. Emlékezett arra, hogy ehhez az oldathoz több nátrium-tioszulfátot adott, mint amennyi a végpont eléréséhez szükséges lett volna.

- c) Írd fel a csapadék képződéséhez vezető reakció egyenletét!

Ezután hősünk visszatért a legelőször készített zöldeskék színű törzsoldathoz. $1,000 \text{ cm}^3$ -es részletét titráló lombikba mérte, majd 20 cm^3 5%-os ecetsavoldatot és 2 g szilárd KI-t adott hozzá. Közelítőleg 5 perc várakozás után, az oldat megbarnult és egy világos színű csapadék vált le.

- d) Írd fel a színes vegyülethez és a csapadékhoz vezető reakciók egyenleteit! Miért kellett hősünknek várnia? Miért okozott volna hibát, ha percek helyett órákat vár a minta előkészítése során?

Hősünk az így elkészített oldatot megtrálta a tioszulfát mérőoldattal. Az ekvivalenciapontig az átlagos fogyás $16,11 \text{ cm}^3$ volt. Most már ki lehet számítani a 2 Ft-os érme összetételét.

- e) Add meg az érme tömegszázalékos összetételét!

Mint egy jó analitikust, az egy eljárással kapott eredmény nem nyugtatta meg hősünket, ezért az érme összetételét megpróbálta meghatározni komplexometriásan is. Ebben a mérésben nem vette figyelembe a jodometriás mérés eredményeit. Először $3,6811 \text{ g}$ $Na_2EDTA \cdot 2H_2O$ ($M = 372,25 \text{ g/mol}$) oldásával készített $1,0000 \text{ dm}^3$ oldatot. Majd az eredeti zöldeskék törzsoldat $0,2000 \text{ cm}^3$ -es részletéhez 20 cm^3 vizet és 2 cm^3 25%-os ammóniaoldatot adott. Az oldat színe intenzív ibolyaszínű lett.

- f) Milyen specieszek felelősek ezért a színért? Mi az ammónia hozzáadásának szerepe?

Az ekvivalencia pontig az átlagos fogyás $10,21 \text{ cm}^3$ volt.

- g) Megerősítette ez a kísérlet az érme összetételére vonatkozó korábbi eredményt?

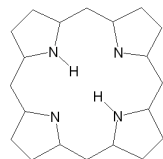
A történet itt még koránt sem ért véget, aki kíváncsi a folytatására, az nézze meg a **HO-35.** feladatot.

H85.

Az aromaticitás a szerves kémia egy fontos fogalma. Az aromás gyűrűt tartalmazó vegyületek kitűnnek a többitől fizikai-kémiai tulajdonságokban és reakciókészségükben is. Egy egyszerű szabály, a Hückel-szabály segít az aromás rendszerek azonosításában. A szabály kimondja, hogy egy ciklikusan konjugált rendszer akkor aromás, ha a delokalizált π -kötésekben résztvevő p elektronok száma $4n + 2$ (ahol n nem negatív

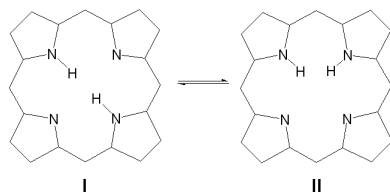
egész szám). Ez a szabály kiterjeszthető policiklusos és kondenzált gyűrűs rendszerekre is.

A porfin a porfirinek családjának legegyszerűbb tagja. A teljesen sík szerkezet négy pirrol gyűrűt tartalmaz. Mindegyik szén és nitrogén atom sp^2 hibrid állapotú a molekulában. Egy kiterjedt konjugált kettős kötés rendszert találhatunk a molekulában. A porfin szigma-váza a következőképpen néz ki:



- a) *Hány elektron vesz részt a konjugált kettős kötés rendszerben? Aromás-e a molekula? Rajzold fel a porfin szerkezetét, és jelöld a konjugált rendszert alkotó kettős kötéseket!*

A középső nitrogén atomok közül kettőnek hidrogén szubsztituense van. Ezek a hidrogének gyengén savasak és normál körülmények között a protonok könnyen vándorolnak át a szomszédos nitrogén atomra, amint alább látszik.



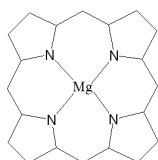
- b) *Milyen izomer I és II? Ez a vándorlás hogyan befolyásolja a konjugált kettős kötés rendszert, több vagy kevesebb π -elektron alkotja a konjugációt a II izomerben, mint az I-ben? Rajzold fel a II porfin szerkezetét, és jelöld a kettős kötéseket!*

A porfin molekulában a szénatomokhoz kötött hidrogén atomokat lecserélhetjük más csoportokra. Tegyük fel, hogy egy metil csoportot helyezünk el a porfin gyűrűn. Normál körülmények között ez a szubsztitúció nem befolyásolja a belső nitrogénekre a hidrogén vándorlást, ami oldatban folyamatosan végbemegy.

- c) *Hány különböző monometil-porfin képződhet? Még egy metil csoportot viszünk be a porfin gyűrűre.*

- d) *Ebben az esetben hány izomert izolálhatunk?*

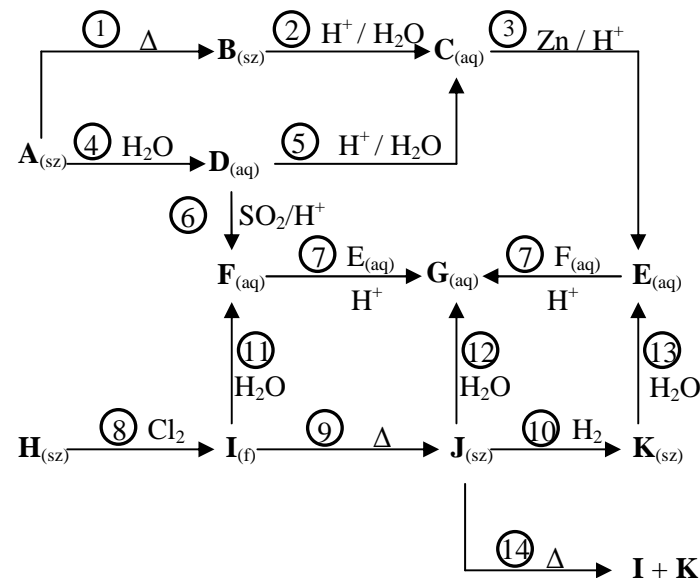
A porfin fém komplexei könnyen előállíthatók. Ezek közül az egyik legjelentősebb a magnézium komplex, ami a klorofill szintetikus modellje. A komplex szigma-váza a következőképpen néz ki:



- e) *Ebben az esetben hány elektron vesz részt a szerves gyűrűben lévő konjugált kötés rendszerben? Hány metil-Mg-porfin létezik, ha egy metil szubsztituens található a szerves gyűrűn?*

HO-34.

Az **A** vegyület a **H** fém stabil sója. A fémen kívül 11,97 % nitrogént, 3,45 % hidrogént és 41,03 % oxigént tartalmaz. A következő ábra néhány reakcióját tartalmazza **A**-nak és **H**-nak (a Δ hevítést jelent). A nyilak felett a szükséges reagensek láthatók. Mindegyik fémtartalmú terméket betűvel jelöltük, de a melléktermékeket nem tartalmazzák az ábrák. (Ha a jelölt termék oldódik vízben és ionos, a betű csak a fémtartalmú iont jelöli.)



- a) *Mit jelölnek az A – K betűk? Írd fel az 1 – 14 egyenleteket!*
 b) *Melyik a redox folyamatok a reakciók közül?*

- c) Az **A** – **K** vegyületek közül melyiknél nem számíthat párosítatlan elektronra?
- d) Az ábra alapján írd fel egy olyan reakciót, amiben **F**-ből **G** keletkezik, **E** alkalmazása nélkül!
- e) A **B** vegyület fontos iparban alkalmazott vegyület. Írd fel egy reakciót, amiben **B** nélkülözhetetlen. Milyen szerepet játszik a folyamatban?
- f) Hány százalék ^{35}Cl -t tartalmaz az **I** vegyület, ha a 8. reakcióban használt klórgáz 99 % ^{37}Cl -t és csak 1 % ^{35}Cl -t tartalmaz?
- g) Hány százalék ^{35}Cl tartalmaz az előbbi **I** mintából képződő **J**?

Spektroszkópia

A spektroszkópia az elektromágneses sugárzás és az anyag kölcsönhatását tanulmányozza. Az anyag által elnyelt és kibocsátott sugárzás a kölcsönható atomok, molekulák energiaállapotában változást okoz. A sugárzás energiája alapján azonosíthatóak az anyag jellegzetes állapotai, és ennek alapján nem egyszer az anyag minősége is.

Az elektromágneses sugárzás viselkedése bizonyos szempontból azt mutatja, hogy az elektromos és mágneses tér hullámaival van dolgunk, amelyek vákuumban fénysebességgel terjednek (c kb. $3 \cdot 10^8$ m/s). A hullámokat jellemezhetjük frekvenciájukkal (ν), illetve hullámhosszukkal (λ) is. A két mennyiség között a következő összefüggés áll fenn:

$$c = \nu \lambda$$

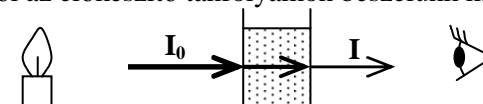
A frekvencia használata sokszor egyértelműbb, mert különböző közegekben megváltozhat a fény sebessége, és ennél fogva a sugárzás hullámhossza. Néha a hullámhossz reciprokát, az úgy nevezett hullámszámot is használják a mérések során.

Az elektromágneses sugárzás elnyelése (abszorpciója) és kibocsátása (emissziója) során nem folytonos hullámként, hanem elkülönülő energiaadagok, részecskék gyanánt viselkedik. Ezek a részecskék a fotonok, amelyeknek energiája a sugárzás frekvenciájától függ.

$$E = h\nu$$

Az arányossági tényező az ún. Planck-állandó ($6,62 \cdot 10^{-34}$ Js). Az elektromágneses spektrumon végigmenve a nanométeres kozmikus sugaraktól a kilométeres rádióhullámokig hatalmas mértékben változik a

fotonok energiája, és így a sugárzás is más-más módon kerül kölcsönhatásba az anyagokkal. Bizonyos mérések (pl. az infravörös spektrum) alapján akár a molekulák szerkezetét is meg lehet állapítani. Részletesen erről az előkészítő tanfolyamon beszélünk majd.



Most a spektroszkópia kvantitatív oldalát vizsgáljuk meg. Ehhez célszerű mintánkat adott hullámhosszú (ún. monokromatikus) és állandó intenzitású (I_0) fény útjába helyezni és mérni a kilépő fény intenzitását (I). $I < I_0$, mert a mérőedényben (küvetében) lévő anyag a fény egy részét elnyeli (abszorbeálja), amit az I/I_0 hányados, az úgynevezett transzmittancia jellemezhet. A tapasztalatok szerint az intenzitás logaritmusá egyenesen arányosan csökken a sugárútba eső anyag koncentrációjával és a fényút hosszával.

$$\log I = \log I_0 - \epsilon c l$$

Ezt az összefüggést célszerű átrendezni a $\lg(I_0/I)$ mennyiséget (ún. abszorbanciát, A) kiemelve. Ez a Lambert-Beer törvény:

$$A = \sum_i \epsilon_i \cdot l \cdot c_i,$$

ϵ_i : anyagi minőségtől, és hullámhossztól függő, a fényelnyelésre jellemző állandó (ún. moláris abszorpciókoefficiens), mértékegysége: $[\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$,

l : a kuvetta hossza [cm],

c_i : az i -edik komponens koncentrációja $[\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}]$.

Az összegzést az oldatban előforduló specieszekre végezzük.

HO-35.

Hősünk még mindig nem volt nyugodt és arra gyanakodott, hogy az érme tömegének meghatározása során hibát vétett, így hát bekapcsolta a laborban lévő öreg spektrofotométert. Hősünk egy nagyon jól ellátott laborban dolgozik, így talált egy nem olyan rég készített, pontosan $0,1024 \text{ mol/dm}^3$ -es CuCl_2 és $0,1192 \text{ mol/dm}^3$ -es NiCl_2 oldatot. Először felvette a CuCl_2 oldat abszorpciókoefficiens spektrumát egy $1,000 \text{ cm}$ -es kvarc küvetében és feljegyezte néhány hullámhosszon a mért abszorbancia értékeket.

λ / nm	260	395	720	815
A	0,6847	0,0110	0,9294	1,428

Ezután a NiCl_2 oldatnak is megmérte az abszorbanációját ugyanazokon a hullámhosszokon.

λ / nm	260	395	720	815
A	0,0597	0,6695	0,3000	0,1182

Az eredeti zöldeskék törzsoldat $5,00 \text{ cm}^3$ -es részletét $25,00 \text{ cm}^3$ -re hígította, és megmérte az abszorbanációját. A leolvasott érték 815 nm -en $1,061$ volt, míg 395 nm -en $0,1583$.

f) *Miért hígította fel az oldatot? Mi az érme összetétele csak a spektrofotometriás eredmények alapján?*

Ezután megmérte az abszorbanációt 720 nm -en és ott $0,7405$ -nek adódott.

g) *Ez az érték összhangban van a korábbi eredményekkel?*

Végül a készüléket 260 nm -re állította. Ekkor meglepetésére $6,000$ -es abszorbanációt mutatott a készülék.

h) *Milyen eredményre számított?*

Elhatározta, hogy megméri az abszorbanációt egy keskenyebb küvettában, egy $1,00 \text{ mm}$ -es éppen megfelelő volt. A mérés során újra $6,000$ -ás abszorbanációt kapott.

i) *Magyarázd meg ezt a tapasztalatot és dolgozz ki bizonyítási módszert rá hűsünk már használt vegyszereinek és eszközeinek felhasználásával!*

Lewis-képletek

A szerkezeti képletek leírására az ún. *Lewis-képleteket* alkalmazzuk. A Lewis-féle képletírás szabályai:

1. megszámoljuk a vegyértékelektronokat,
2. a központi atom köré egyszeres kötésekkel rajzolunk,
3. a terminális atomokon nemkötő párokkal az elektronok számát oktettre egészítjük ki,
4. a maradék elektronokat a központi atom köré helyezzük el,
5. ha a központi atomon még ekkor sincs oktett, többszörös kötésekkel definiálunk,

6. megállapítjuk az atomokon a formális töltéseket – a szétválás minimális legyen.

Megjegyzés: Az alkotó atomok vegyértékhejában maximum annyi elektron lehet, amennyit az atom periódusos rendszerben elfoglalt helye megenged (nem lehet például öt vegyértékű a szén, nitrogén).

Határszerkezetek

Vannak esetek, amikor egy molekulát nem lehet egyetlen szerkezeti képlettel jellemezni. Ilyenkor a szerkezetleírásra egyszerre több képletet használunk: ezeket *határszerkezeteknek* nevezzük. Külön-külön ezek egyike sem felel meg az ábrázolt molekula valós szerkezetének, csak a megfelelően súlyozott eredőjük ad jó leírást.

Az egyes határszerkezetek egyetlenegy molekulát mutatnak be, nem jelentenek egymásba átalakuló, egymással egyensúlyban lévő szerkezetű molekulák alkotta keveréket. A határszerkezetek írásával kapcsolatos szabályok (rezonancia-szabályok):

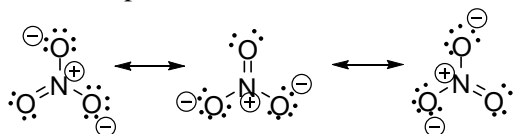
1. A határszerkezeteknek egyforma számú π -elektront kell feltüntetniük, amelyeket vagy lokalizált π -kötések vagy magányos elektronpárok formájában írhatunk fel.
2. A π -elektronok különböző lokalizációja mindig azonos és a valóságos geometriának megfelelő σ -vázon képzelhető el. Tehát a határszerkezetek geometriája nem különbözhet egymástól. A határszerkezetek levezetések az elektronok áthelyezése nem érinti az atommagok relatív helyzetét.
3. Elméletileg minden olyan határszerkezet felírható, amely eleget tesz a fenti szempontoknak. Ezeket azonban nem egyforma súllyal kell figyelembe venni a szerkezetek tényleges elektroneloszlásának leírásában. Ha más tényezők azonosak, akkor azok a határszerkezetek szerepelnek nagyobb súllyal, melyek több lokalizált π -kötést tüntetnek fel. (*izovalens* határszerkezetek: azonos számú π -kötést tartalmazó határszerkezetek, *heterovalens* határszerkezetek: nem azonos számú π -kötést tartalmazó határszerkezetek)
4. A túl magas energiaértékű határszerkezetek az alapállapot leírásában elhanyagolhatók (pl. a butadién dipoláris

határszerkezetei). Ezért egyre valószínűbbek azok a határszerkezetek, amelyekben az izolált töltéspárok száma egyre nagyobb. Különösen valószínűtlenek azok a határszerkezetek, melyekben azonos töltések egymáshoz közel helyezkednek el.

5. Ha több, nem egyforma energiájú határszerkezetet veszünk figyelembe, akkor a valóságos elektronszerkezet legjobban a legkisebb energiájú határszerkezet elektroneloszlására fog hasonlítani. (pl. 1,3-butadién)
6. Ha több határszerkezet energiája azonos, akkor a valóságos elektroneloszlás a fiktív szerkezetek között van, így jelentősen eltér a határszerkezetektől és energiája is jóval kisebb azoknál. (pl. benzol)

Az egyes határszerkezetek közötti nyíl: \leftrightarrow

Példaként álljanak itt a szerves kémiai ismert nitrátion határszerkezetei Lewis-képlettel felírva:



HO-36.

A 20. század végéig csak két olyan részecske (egy molekula és egy anion) volt ismert, ami csak nitrogénből áll.

a) *Mi a két részecske tapasztalati képlete?*

1999-ben Christie és munkatársai állították elő az első fentiektől különböző csupa nitrogén szerves specieszt. A szintézis kiindulási anyaga az instabil **A** folyadék, ami egy gyenge, egyértékű sav. **A**-t nátrium sójából (35,36 (m/m)% nátriumot tartalmaz) szabadították fel nagy feleslegben alkalmazott sztearinsavval.

b) *Rajzold fel az **A** vegyület szerkezetét és két határszerkezetét!*

(Jelöld mind a kötő, mind a nemkötő vegyérték elektronpárokat!)

A másik alapanyagot (**B**) egy nitrogén-halogenid *cisz*-izomeréből – ami 42,44 (m/m)% nitrogént tartalmaz – állították elő.

c) *Határozd meg ennek a halogenidnek a tapasztalati képletét! Rajzold fel a *cisz*-izomer Lewis-képletét! Jelöld mind a kötő, mind a nemkötő vegyérték elektronpárokat!*

Ezt a halogenidet reagáltatták SbF_5 -tel (ez egy erős Lewis-sav) 1:1 arányban -196°C -on. A kapott ionos vegyületet (**B**) három fajta atom alkotja. Az elemanalízis alapján 9,91 (m/m)% N-t és 43,06 (m/m)% Sb-t tartalmaz, továbbá egy kationból és egy anionból áll. Az utóbbi alakja oktaéderez.

- d) *Határozd meg a **B** ionos vegyület tapasztalati képletét!*
- e) *Határozd meg a **B** kationjának tapasztalati képletét, és rajzold fel a Lewis-képletét! Rajzold fel a határszerkezeteket, ha léteznek! Jelöld mind a kötő, mind a nemkötő vegyérték elektronpárokat! Becsüld meg a várt szerkezetek kötésszögeit!*

A **B** hevesen reagál vízzel. 0,3223 g vegyület reakciója során $25,54\text{ cm}^3$ (101325 Pa , 0°C) egy színtelen, szagtalan nitrogén-oxid keletkezik, ami 63,65 (m/m)% nitrogént tartalmaz.

- f) *Azonosítsd a hidrolízis során keletkező nitrogén-oxidot, és rajzold fel a Lewis-képletét! Rajzold fel a határszerkezeteket, ha léteznek! Jelöld mind a kötő, mind a nemkötő vegyérték elektronpárokat!*
- g) *Írd fel a **B** és a víz között lejátszódó reakció egyenletét!*

A Christie és munkatársai által leírt kísérlet során **A**-t elegyítették **B**-vel -196°C -on folyékony hidrogén-fluoridban. A reakcióelegyet három napig rázták egy zárt ampullában -78°C -on, végül újra -196°C -ra hűtötték. A keletkezett **C** vegyület ugyanazt az oktaéderez aniont tartalmazza, mint **B** és a várt V-alakú kation csak N-atomokat tartalmaz. **C** 22,90 (m/m)% N-t tartalmaz.

- h) *Határozd meg **C** tapasztalati képletét!*
- i) ***C** kationjának számos határszerkezete képzelhető el. Írd fel ezeket a szerkezeteket, jelölve mind a kötő, mind a nemkötő vegyérték elektronpárokat! Becsüld meg a várt szerkezetek kötés szögeit!*
- j) *Írd fel a **C** képződéséhez vezető reakció egyenletét! Melyik vegyület képződése teszi termodinamikailag kedvezővé a reakciót?*

A **C** kationja nagyon erős oxidálószer. Oxidálja a vizet, a reakcióban két elemi gáz keletkezik. A keletkező vizes oldat csak **B** hidrolízis termékeit tartalmazza.

k) *Add meg **C** hidrolízisének egyenletét!*