

VERSENYHÍRADÓ

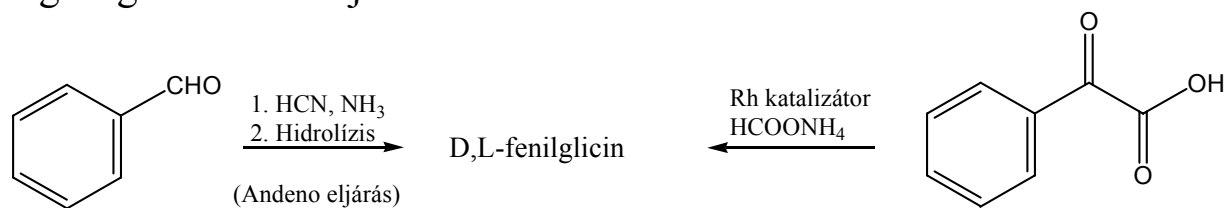


37. Nemzetközi Kémiai Diákolimpia, 2005, Tajvan

Laboratóriumi forduló

1. kísérlet: A D,L-fenilglicin szintézise és enantiomereinek rezolválása

A fenil-glicin egyik enantiomerje fontos kiindulási anyag a β -laktám csoportot tartalmazó antibiotikumok szintézisében. Az iparban az optikailag aktív fenil-glicint az Andeno eljárással gyártják: benzaldehidet HCN/NH₃-mal reagáltatnak, majd hidrolizáltatják a terméket és racém terméket kapnak. A kívánt enantiomert (+)-kámforszulfonsav [(+)-CSA] segítségével rezolválják.



Ebben a kísérletben a racém D,L-fenilglicint (azaz az *R* illetve *S* izomereket) egy más módszerrel, a redukív aminálással szintetizálják. Benzoil-hangyasavat Rh tartalmú katalizátor jelenlétében reagáltatva D,L-fenilglicin keletkezik. A racém D,L-fenilglicint (+)-CSA segítségével vizes oldatban rezolválják. A D-fenilglicin-(+)-CSA só oldhatósága 5,75 g/100g H₂O, míg az L-fenilglicin-(+)-CSA só oldhatósága >150 g / 100 g H₂O 25 °C-on. A termelést és a diasztereomer só optikai tisztaságát ellenőrzik.

A D,L-fenilglicin előállítása

1. Tegyéél az 50 ml-es gömblombikba egy mágneses keverőbabát, az előre kimért benzoil-hangyasavat (kb. 1,80 g (irritál, bőrre ne kerüljön!), 7,57 g of ammónium-formiátot (HCO_2NH_4), a 37,2 mg Rh-os katalizátort $[(\text{CH}_3)_5\text{C}_5\text{RhCl}_2]_2$ és végül 22 ml-t a szobahőmérsékletű etilén-glikol : etanol (2:9) oldószerkelegetből!
2. Szereld a hűtőt a gömblombikra! A hűtő tetejét dugd be egy átszűrhető gumidugóval! A nyomás kiegyenlítése végett az injekciós tűvel szúrd át a dugót, még mielőtt a melegítést megkezdenéd! Erősen rögzítsd a berendezést a rezsó állványához! Tedd a lombikot a megfelelő hőmérsékletű forró vízfürdőbe! Óvatosan kevertesd léghűtés mellett! A vízfürdő hőmérsékletét 68 és 72 °C között kell tartanod a rezsó termosztátjával!
3. A keverék zavaros lesz, és az oldat színe tiszta sárgából sötétzöldre változik, amikor a termék elkezd kiválni. (Általában 25-35 perc után). Ekkor távolítsd el a forró vízfürdőt és még tíz percen át kevertesd az oldatot szobahőmérsékletű vízfürdőn!
4. Adj 15 ml deszt. vizet az elegyhez és kevertesd tíz percig!
5. Mérd meg a nagyobb üvegtölcsér tömegét! A mágneses rúddal halászd ki a keverőbabát! Szúrd le és szívasd a terméket az üvegszűrőn! Alaposan mosd át a csapadékot négyszer, 10-10 ml etanolt használva! A mosáshoz szüntesd meg a vákuumot, üvegbottal keverd meg a szilárd anyagot, amikor az etanolt hozzáadod, és végül add vissza a vákuumot!
6. A gyors száradáshoz a terméket egyenletesen el kell osztani az üvegszűrőn. 1,5 órán át kemencében 100 °C-on szárítsd.
A szárítás alatt nekiállhatsz az analitikai kísérletnek.
7. Mérd meg a száraz termék tömegét [(D,L)-fenilglicin]! Számítsd ki a termelést a kiindulási benzoil-hangyasav mennyiségéhez viszonyítva! A termék tisztaságát ^1H NMR-rel megméri majd. Add be a terméket! Kapsz egy új adag (D,L)-fenilglicint a 2. lépéshez.

A (D,L)-fenil-glicin rezolválása (+)-kámforszulfonsav [(+)-CSA] segítségével

1. Tedd a 25 ml-es gömblombikba az előre kimért (D,L)-fenil-glicin mintát és egy keverőbabát! Add hozzá az előre kimért (+)-kámforszulfonsavat [(+)-CSA] (1,80 g). Erősen rögzítsd a berendezést a rezsó állványához! Adj hozzá 4 ml deszt. vizet, és tedd a lombikot forró vizes fürdőbe! Kevertetés közben melegítsd az oldatot 90-100 °C

- közötti hőmérsékletre! Kevertesd 10 percig ilyen hőmérsékleten, amíg az oldat feltisztul!
2. Vedd el a forró fürdőt és 10-15 percig hagyd szobahőmérsékletre hűlni! Dugaszold be a lombikot és hűtsd jeges fürdőn 15 percig! A kristályoknak 20 perc után meg kell jelenniük. Ha nem, kérhetsz oltókristályt a kristályosodás beindításához.
 3. Mérd le a kisebb üvegtölcsér tömegét! Szűrd le és szívasd a terméket az üvegszűrőn! Alaposan mosd át kétszer a csapadékot jéggel hűtött desztillált víz 5-5 ml-es részleteivel!
 4. Az üvegszűrődöt szárítsd 20 percig a kemencében 100 °C-on. Ha kész, mérd le! Számítsd ki a reakció termelését az összes kiindulási D,L-fenil-glicin mennyiségéhez viszonyítva!
 5. A diasztereomer só optikai tisztaságát pontos polariméterrel fogják megmérni. Add be a terméket!

Rajzold le a sóban izolált fenil-glicin térszerkezetét (abszolút konfigurációját is mutatva)!

2. kísérlet: Szervetlen ismeretlenek azonosítása

12 ismeretlent találsz a műanyag zacskóban: 9 oldatot cseppentőben, 3 szilárd anyagot pedig fiolában. Mindegyik fiola egy-egy tiszta vegyület 20 mg-ját tartalmazza kristályos, vagy por formában. A cseppentőkben pedig a tiszta vegyületek desztillált vizes oldatainak 1,5 ml-e van (kb. 30 csepp). A cseppanalízist csinálhatod egy fehér palettán vagy fekete filmen. A lehetséges anyagok: HCl, H₂O₂, H₂SO₄, ZnCl₂, NH₄SCN, NaOH, Na₂CO₃, Na₂SO₃, BaCl₂, K₄Fe(CN)₆. Az ismeretlen vegyületek között két ismeretlen kétszer fordul elő. (A képletekben nincs jelölve az esetleges kristályvíz.)

Rendelkezésedre áll egy egyszerű elektrolizáló berendezés (elem Pt és Au drótdarabbal elektródnak), valamint KI, FeCl₃, fenolftalein és keményítő oldatának 30 cseppje szintén egy cseppentőben. Az oldatokból és ismeretlenekből nem kapsz többet!

Az ismeretlenek közötti reakciókat is használva azonosítsd az ismeretleneket! Írd fel a ZnCl₂ elektrolízissel történő azonosításának egyenletét! Írd le egy olyan reakció egyenletét, amelynek segítségével eltávolíthatnád a cinket az elektródról. (Csak a feladatban rendelkezésre álló anyagokat használhatod.)

Elméleti forduló

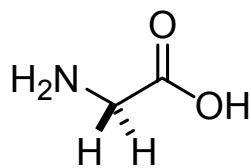
1. feladat

Egy karbonsav és egy amin kondenzációja amidot eredményez. Például a hangyasav és a dimetil-amin kondenzációja *N,N*-dimetil-formamidhoz (DMF) vezet, amelyet két rezonanciaszerkezettel lehet jellemezni:

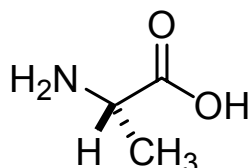


- 1-1 Becsüld meg az *N,N*-dimetil-formamid (**A**), az *N*-metil-acetamid ($\text{CH}_3\text{CONHCH}_3$, **B**), és a propionamid ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CONH}_2$, **C**) olvadáspontjának sorrendjét!
- 1-2 A karbonilcsoportokat általában a karakterisztikus, erős infravörös elnyelésük alapján szokták azonosítani. Az abszorpciós sáv helye függ a $\text{C}=\text{O}$ kötés erősségétől, ez utóbbi pedig a kötés hosszával is összefüggésben van. Az amidokban a karbonilcsoport kötésének erősségére következtetni lehet a fenti rezonanciaszerkezetek alapján. A ciklohexanon ($\text{C}=\text{O}$) elnyelése 1715 cm^{-1} -nél van. A ciklohexanonnal összehasonlítva add meg, hogy a propionamid karbonilcsoportjának elnyelése hol található!
- (a) 1660 cm^{-1} , a karbonilcsoport rövidebb kötése miatt
 (b) 1660 cm^{-1} , a karbonilcsoport hosszabb kötése miatt
 (c) 1740 cm^{-1} , a karbonilcsoport rövidebb kötése miatt
 (d) 1740 cm^{-1} , a karbonilcsoport hosszabb kötése miatt
- 1-3 A glicin ($\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$) egy α -aminosav. Három glicinmolekulából amidkötések kialakulásával egy tripeptid Gly-Gly-Gly jöhet létre, miközben két vízmolekula lép ki. Rajzold le a tripeptid szerkezeti képletét!
- 1-4 Ha egy α -aminosavnak oldallánca van, akkor optikai izoméria jelensége lép fel. Például az *L*-alanin és a *D*-alanin egymás enantiomerei. Az alábbi három aminosavból (glicin, *L*-alanin

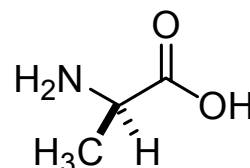
és a D-alanin) kiindulva összesen hányféle nyíltláncú tripeptid állítható elő kondenzációs reakcióban?



Glicin (Gly)



L-Alanin (L-Ala)



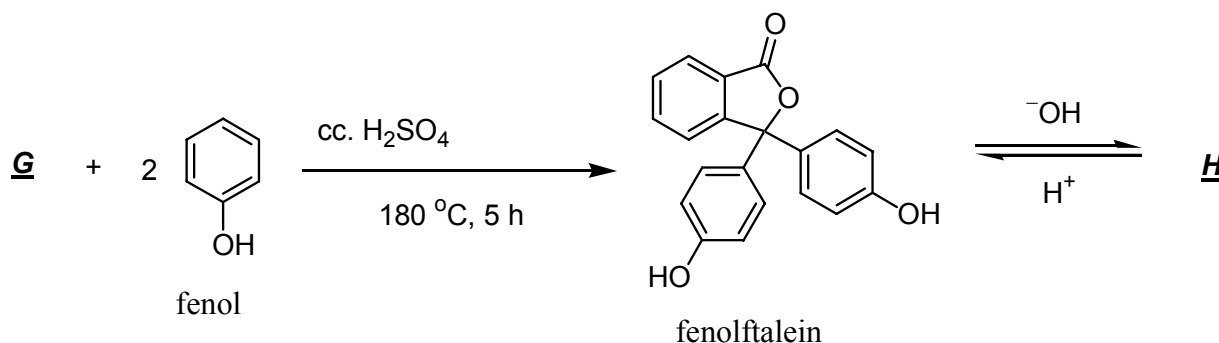
D-Alanin (D-Ala)

1-5 Az 1-4-es feladatban előállított tripeptidek közül hány vegyület optikailag aktív?

A poliakrilamidgél-elektroforézist (PAGE) ma leginkább fehérje- és nukleinsavanalízisre használják. A poliamid gélek egyik első alkalmazásában fenolokat választottak szét vékonyréteg-kromatográfiával. A különbözőképpen szubsztituált fenolok savassága eltérő, a savasabb anyagok pedig jobban kötődnek a PAGE gélhez.

1-6 Rendezd sorba a fenol (**D**), 4-metilfenol (**E**) és a 4-nitrofenol (**F**) kötődési hajlamát a poliamid gélhez!

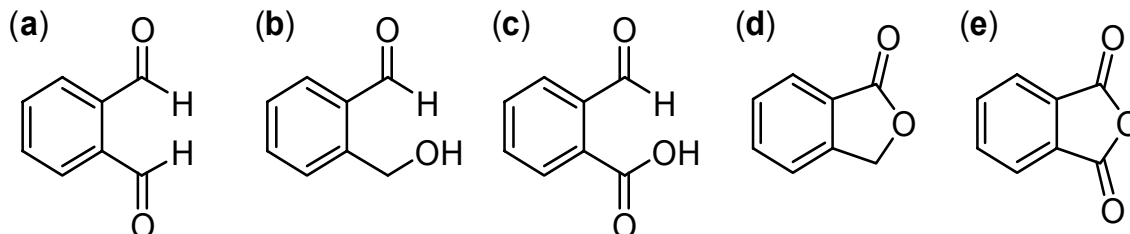
Egy molekula abszorpciós maximumának helye az UV-látható spektrumban függ a benne konjugált kettős kötések számától. A több mint 5 konjugált kettős kötést tartalmazó vegyületek hajlamosak a látható fény elnyelésére, így ezek az anyagok az elnyelt fény kiegészítő színében tündökölnék. Például savas és semleges oldatokban a gyakran használt sav-bázis indikátor, a fenolftalein szintelen, bázikus közegben (pH 8,3-10,0) viszont lilásrózsaszín.



1-7 A fenolftalein képletéből levezetve add meg **H** vegyület szerkezeti képletét, amely a fenolftalein NaOH-oldatban észlelt bíborvörös színéért felelős!

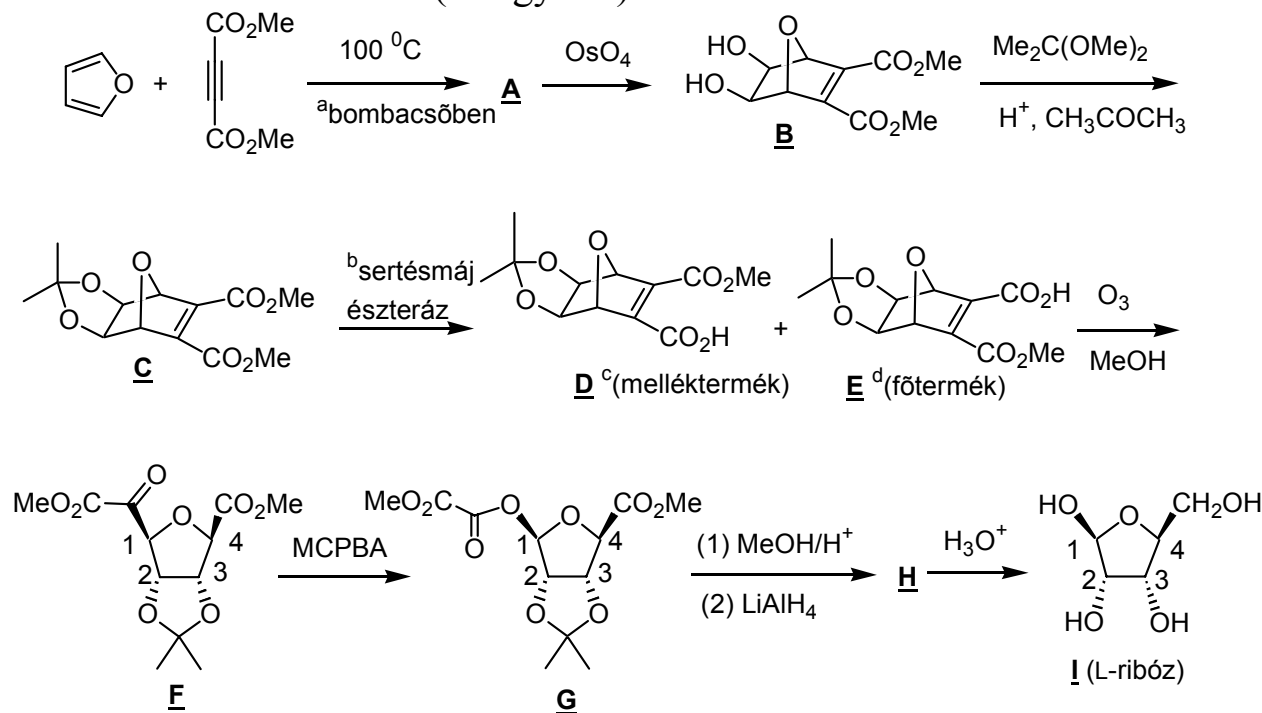
1-8 A fenolftalein előállításának egyik egyszerű módszere a **G** vegyület

kondenzációja 2 ekvivalens fenollal. Melyik vegyület a lehetséges legjobb **G** szerepére a reakcióban? A következő vegyületek közül választhatsz:



2. feladat

A természetes szénhidrátokat többnyire a növények termelik fotoszintézis útján. Borzasztóan meglepő módon a nem-természetes szénhidrátokat pedig szerves szintézissel lehet előállítani. Itt egy reakciósémát láthattok a nem-természetes L-ribóz (**I** vegyület) szintézisére:



2-1 Az **A** vegyület összegképlete: $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_5$. Rajzold le **A** szerkezeti képletét!

2-2 A fent megadott reakcióséma **A–C** közti része alapján dönts el a következő állításokról, hogy igazak-e!

Az OsO_4 az $\text{A} \rightarrow \text{B}$ reakcióban oxidálószer.

A $\text{B} \rightarrow \text{C}$ reakcióban MeOH keletkezik melléktermékként.

A $\text{B} \rightarrow \text{C}$ átalakulásban a protonok katalizátorként szerepelnek.

A **C** vegyület $\text{Me}_2\text{C}(\text{OMe})_2$ nélkül is képződik, bár kisebb mennyiségben.

A sertésmáj-észteráz egy olyan enzim, amely észtereket karbonsavakká tud hidrolizálni. A **C** vegyület sertésmáj-észterázzal történő hidrolízise a **D** és **E** enantiomerkeverékhez vezet, ahol **E** a főtermék. A keverék optikai rotációja: $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -37,1^\circ$. További, átkristályosítással történő tisztítás a tiszta **E** vegyülethez vezetett, amelynek $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -49,0^\circ$ az optikai rotációja.

- 2-3 Mi **D/E** molaránya a termékkeverékben az átkristályosítás előtt?
 2-4 **F** reakciója meta-klórperbenzoesavval (MCPBA) a **G** termékhez vezet. Döntsd el a következő állításokról, hogy igazak-e!

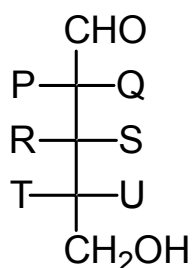
A reakcióban **F** oxidálódott.

A beékelődő oxigénatom az MCPBA-ból származik.

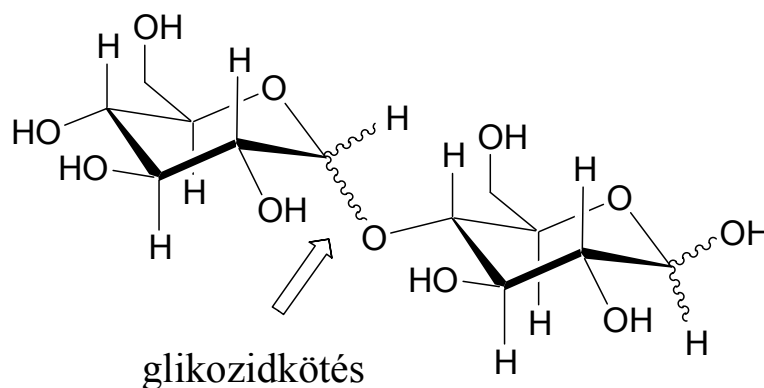
A C-1 centrum R/S jelölése nem változik a reakcióban.

A **H** vegyület összegképlete: $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_5$; proton-NMR adatai (s = szinglett, d = dublett, m = multipllett): ^1H NMR (CDCl_3) δ 1,24 (s, 3H), 1,40 (s, 3H), 3,24 (m, 1 H), 3,35 (s, 3H), 3,58 (m, 2H), 4,33 (m, 1H); 4,50 (d, $J = 6$ Hz, 1H), 4,74 (d, $J = 6$ Hz, 1H), 4,89 (s, 1H).

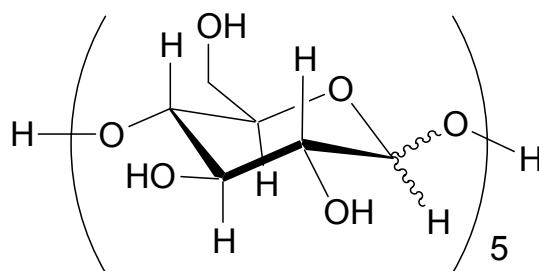
- 2-5 Rajzold le **H** vegyület térszerkezetét!
 2-6 Add meg az R/S kódokat az **I** vegyület a C-1, a C-2, a C-3 és a C-4 centrumra!
 2-7 Mit jelölnek a P, Q, R, S, T és U betűk az **I** vegyület (L-ribóz) Fischer-projekciós képletében?



A diszacharidok két monoszaharid egységből glikozidkötéssel összekapcsolódott vegyületek. A poliszacharidok pedig néhány tíztől néhány ezer monoszaharid egységből állnak. Egy diszacharid:



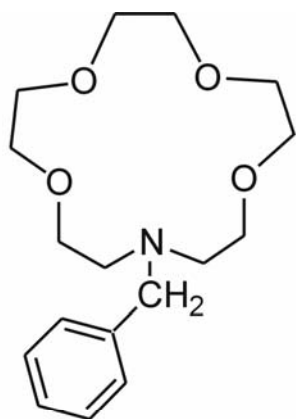
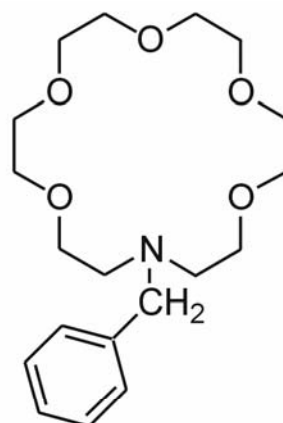
2-8 Hány diasztereomere van az alábbi formában levő **J** pentaszacharidnak, amely 5 glükózegységből áll?



a D-glükóz alapú **J** pentaszacharid

3. feladat

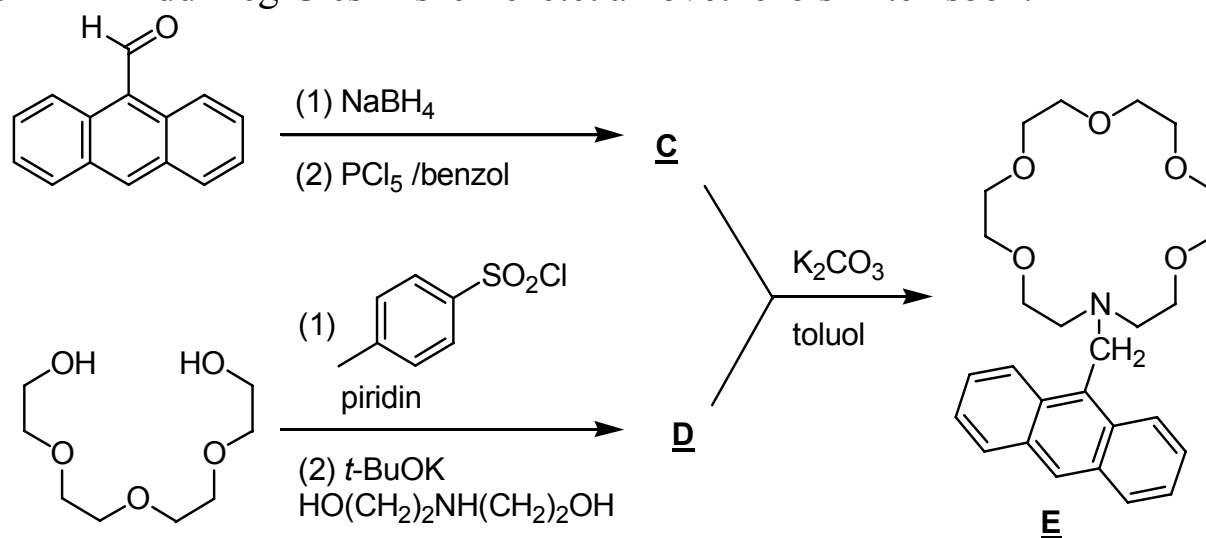
A koronaéterek az alkálifémionokat méretüktől függően kötik meg. Például az **A** és a **B** aza-koronaéternek különböző a komplexképződési állandója a Na^+ , a K^+ és a Cs^+ ionnal.

**A****B**

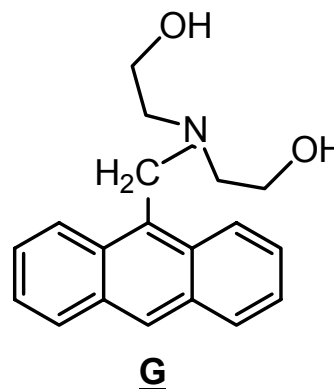
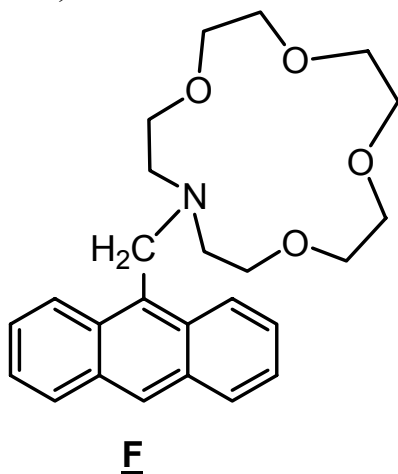
Fémion	Sugár (pm)	Komplekképz. áll. ($\log_{10} K$)	
		A	B
Na^+	98	2.49	3.57
K^+	133	1.83	5.00
Cs^+	165	1.37	3.39

Az antracén erős fluoreszcenciát mutat, az emisszió maximuma 325 nm-nél van. Az aza-koronaétereknek az alkálifémionokkal mutatott kötési szelektivitását és az erősen fluoreszcens antracént kombinálva, kifejlesztették az **E** fémionszelektív szenzort.

3-1 Add meg **C** és **D** szerkezetét a következő szintézisben!

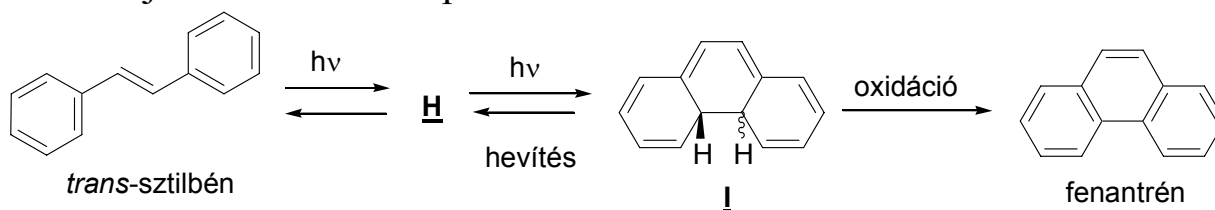


Összehasonlításképpen az alábbi **F** és **G** antracénszármazékokat is előállították. Az **E**, **F** és **G** vegyület semleges körülmények között alig fluoreszkál, mert a nitrogén nemkötő elektronpárja és az antracén gerjesztett állapota közti kölcsönhatás kioltja a fluoreszcenciát. Ezt az erős kioltási folyamatot nevezik fotoindukált elektrontranszfernek. (photoinduced electron transfer, PET)



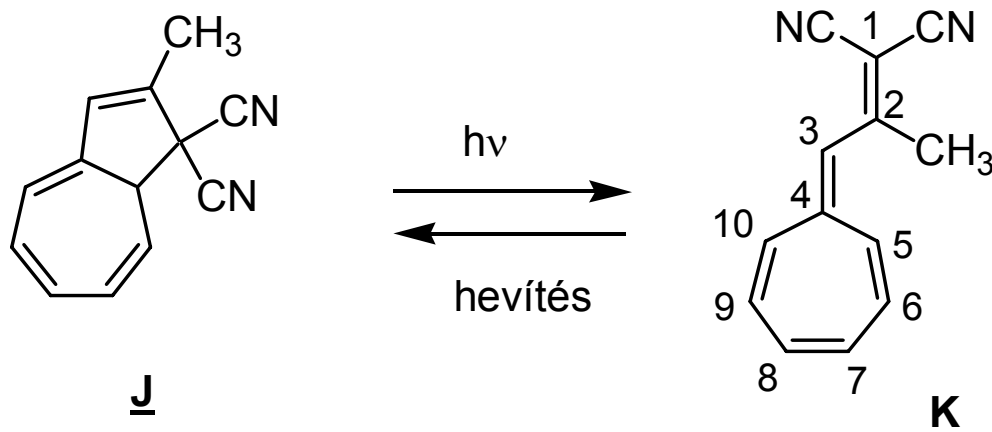
- 3-2 HCl vizes oldatát hozzájuk adva, melyik vegyület mutat erős fluoreszcenciát?
 (a) egyik sem (b) csak **E** és **F** (c) csak **G** (d) mindegyik
- 3-3 Ekvivalens mennyiségű kálium-acetátot adva **E**, **F** és **G** híg (10^{-5} M) metanolos oldatához, melyik vegyület mutatja a legerősebb fluoreszcenciát?
- 3-4 Ekvivalens mennyiségű alkálifém-acetátot adva **F** híg oldatához melyik fém-acetát okozza a legerősebb fluoreszcenciát?
 (a) nátrium-acetát (b) kálium-acetát (c) cézium-acetát (d) nincs különbség köztük

A *transz*-sztilbént ultraibolya fényvel besugározva a **H** köztiterméké alakul át, amely fotociklizációval az **I** dihidrofenantrént adja. **I** további oxidációjával fenantrén képződik.



- 3-5 Rajzold fel **H** vegyület szerkezeti képletét!
 3-6 Milyen az **I** vegyületben a két, képleten is jelölt hidrogénatom relatív sztereokémiája (cisz vagy transz)?

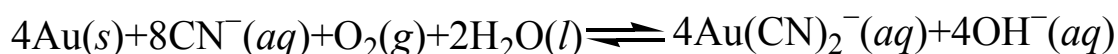
A dihidroazulén egy származéka, **J** érdekes fotokolor viselkedést mutat. Besugárzás hatására a szintelen **J** dihidroazulén-származék egy fotoindukált átrendeződés során a vinil-heptafulvén-származékot (**K**) adja. Ez hő hatására visszaalakul a kiindulási vegyületté.



- 3-7 Melyik vegyület abszorbeálja a fényt hosszabb hullámhossznál?
 3-8 A **K** vegyület ekvivalens mennyiségű $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ -val stabil aromás sót képez. **K** melyik helyzetben protonálódik a legszívesebben (a 2, 3, 4, 5 közül)?

4. feladat

A. Chiufen, a régi bányászváros Taiwan észak-keleti részén, a dombok között fekszik. Itt igazán megtapasztalhatjuk Taiwan történelmi hagyományait, hisz Ázsia egyik legnagyobb aranybányája volt. Ennek következtében Chiufent gyakran emlegetik az arany ázsiai fővárosaként. Hagyományosan KCN segítségével vonják ki az aranyat érceiből. Az arany levegő jelenlétében feloldódik a cianidionokat (CN^-) tartalmazó oldatokban és $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ képződik, amely vizes oldatban stabilis.



- 4A-1 Rajzold le az $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ szerkezetét úgy, hogy mutasd az atomok térbeli elrendeződését is!
 4A-2 Hány gramm KCN szükséges 20 gramm arany ércből való kioldásához?

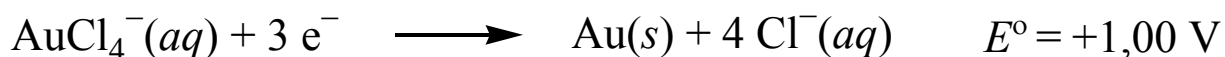
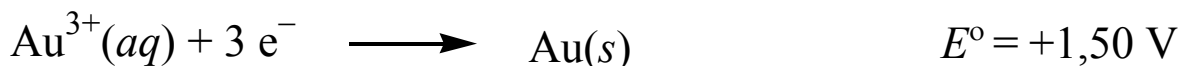
A királyvizet, amely koncentrált sósav és salétromsav 3 : 1 (térfogat)arányú elegye, az alkimisták fejlesztették ki az arany "feloldására". A folyamat valójában egy redoxireakció, amelyet a következő leegyszerűsített kémiai egyenlet ír le:



4A-3 Írd fel ennek a folyamatnak a két félcella reakcióját és ebből a bruttó, rendezett redox reakcióegyenletet!

4A-4 Mi a 4A-3 folyamatban az oxidálószer és mi a redukálószer?

Az arany túl "nemes" ahhoz, hogy reagáljon a salétromsavval. A királyvízzel viszont reakcióba lép azért, mert az AuCl_4^- komplexion képződik. Tekintsük a következő félcella reakciókat:



Egy elektrokémiai cella állítható össze ebből a két redoxi párból.

4A-5 Számítsd ki az AuCl_4^- stabilitási állandóját 25°C-on: $K = \frac{[\text{AuCl}_4^-]}{[\text{Au}^{3+}][\text{Cl}^-]^4}$

4A-6 A HCl szerepe az, hogy Cl^- ionokat biztosítson a reakcióhoz. Mi a szerepe a kloridionnak a fenti reakcióban? oxidálószer / redukálószer / komplexképző / katalizátor

B. Az arany nanorészecskék szintézise és tulajdonságainak vizsgálata jelenleg aktív kutatási terület. Az arany nanorészecskék (AuNP = Au-nanoparticles) szintézisére kidolgozott Brust-Schiffrin eljárás egyszerűvé teszi az ellenőrzött, 1,5 és 5,2 nm közötti méretű, hőstabil és levegőn stabil AuNP-k előállítását. A preparatív eljárás röviden a következő. A HAuCl_4 vizes oldatát a tetra-n-oktilammónium-bromid toluolos oldatával elegyítik. Az oldatot ezután dodekántiollal keverik és feleslegben adott NaBH_4 -tal kezelik. Az AuNP-k képződése azonnal észrevehető a toluolos fázis egyértelmű megsötétedéséből. Körülbelül 24 óra múlva a toluolt rotációs desztillálóval eltávolítják és a képződött szilárd anyagot üvegszűrőn etanollal és hexánnal mossák, hogy a tiolfölösleget eltávolítsák. Ezek az AuNP-k irreverzibilis aggregáció és bomlás nélkül ismételt elvá-

laszthatók és újra oldhatók közösleges szerves oldószerekben.

4B-1 Ennek az eljárásnak a technológiája „top-down” vagy „bottom-up” típusú? A „top-down” eljárásban a legkisebb struktúrák méretét nanoméretűre csökkentik, míg a „bottom-up” eljárásban az egyedi atomokat és molekulákat nanostruktúrákká kapcsolják össze.

4B-2 A trimetil-n-oktilammónium-bromidot is lehet fázistranszfer reagensként használni. Ez képes a AuCl_4^- -t a vizes fázisból a szerves fázisba átvinni. A trimetil-n-oktilammónium-bromidot melyik sajátossága teszi jó fázistranszfer reagenssé?

(a) A molekula egyik oldala pozitív, a másik oldala negatív elektromos töltésű.

(b) A molekula egyik oldala hidrofil, a másik oldala hidrofób.

(c) A molekula egyik oldala savas, a másik oldala bázikus.

4B-3 Mi a NaBH_4 szerepe ebben a reakcióban? redukálószer / oxidálószer / semlegesítő szer / komplexképző

4B-4 Ha az arany nanorészecskék átlagos átmérője 3 nm, mennyi lehet úgy kábé az egyes nanorészecskékben az Au atomok száma? (Az Au atomsugara 0,144 nm.) Írd le a számítás menetét! 10^2 / 10^3 / 10^4 / 10^5

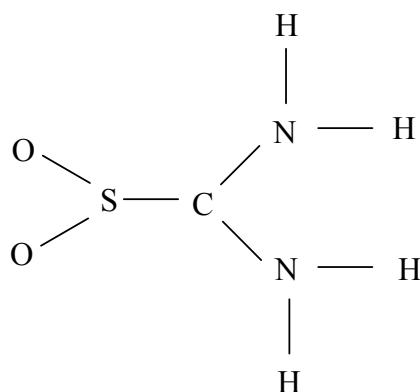
4B-5 Az Au atomoknak hozzávetőlegesen hány százaléka lesz a nanorészecskék felszínén? Írd le a számítás menetét! 20-30% / 40-50% / 60-70% / 80-90%

5. feladat

5-1 Rajzold le a következő molekulák egyik Lewis-szerkezeti képletét! N_2 , NH_3 , O_3 , SO_3

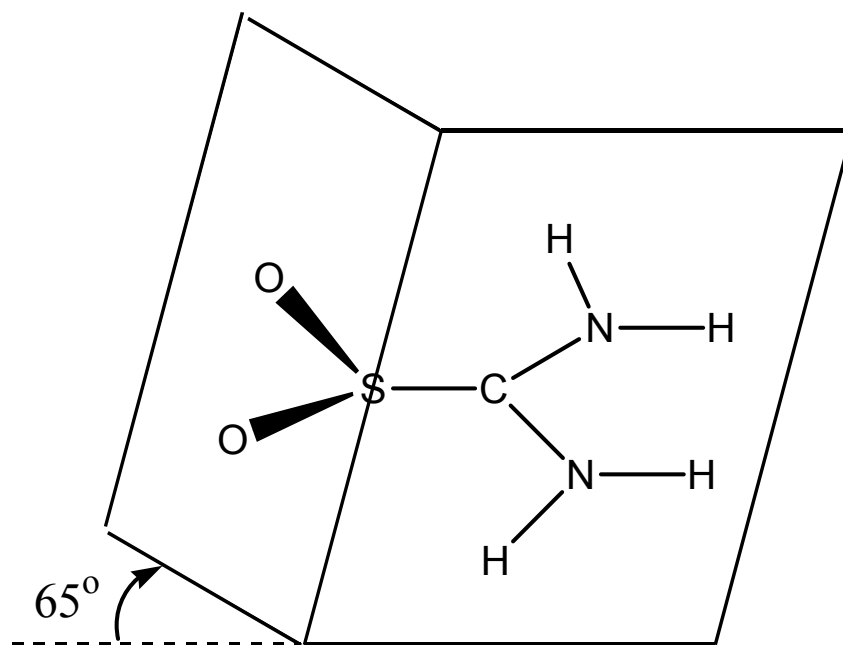
5-2 Rajzold le a szénmonoxid Lewis-szerkezeti képletét! Jelöld a szén- és oxigénatomok formális töltését és oxidációs állapotát!

Itt láthatod a tiokarbamid-S,S-dioxid ($\text{O}_2\text{SC}(\text{NH}_2)_2$) vázának szerkezetét:



- 5-3 Rajzold le a tiokarbamid-S,S-dioxid Lewis-szerkezeti képletét úgy, hogy minden atomon 0 legyen a formális töltés!
- 5-4 A vegyérték-elektronpár tasztítási elmélet (VSEPR) segítségével add meg, hogy a 5-3-as feladatban kapott Lewis-szerkezeti képlet szerint milyen a kén-, a szén-, és nitrogénatomok környezetének geometriája? trigonális piramis / síkháromszög / T-alakú

A molekulák térszerkezetét leggyakrabban kristályaik röntgen-diffrakciós vizsgálatával szokták meghatározni. A tiokarbamid-S,S-dioxid e módszerrel meghatározott térszerkezete:



Az összes N- és H-atom egy síkban van a S- és C-atomokkal, a OSO síkja és a SC(NH₂)₂ részlet síkja között bezárt szög pedig 65°.

- 5-5 Most rajzold le a tiokarbamid-S,S-dioxid Lewis-szerkezeti képletét úgy, hogy összhangban legyen a kísérleti eredménnyel!

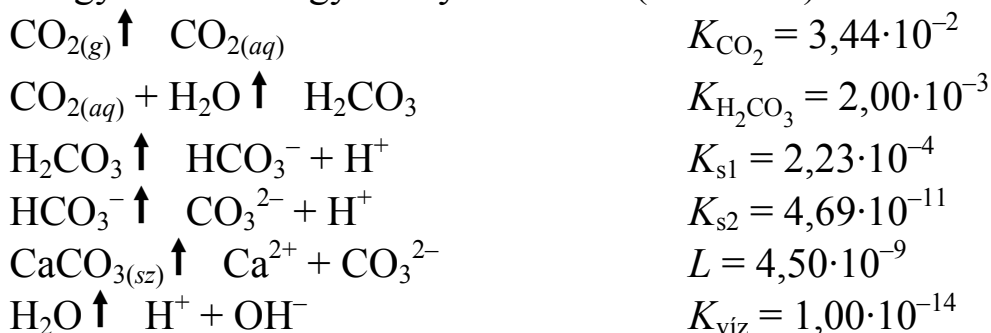
6. feladat

A víz H⁺-felvevő képességét bázicitásnak nevezzük. A bázicitás fontos a természetes vizek kémiájában, biológiájában, valamint a vizek védelemben. Általában a HCO₃⁻, a CO₃²⁻ és az OH⁻ azok a legalapvetőbb specieszek, amelyek meghatározzák a bázicitást. A bázicitást pH = 7 alatt

a vízben található H^+ jelentősen csökkenti. Így egy olyan közegben, ahol a bázicitásért kizárólag a HCO_3^- , a CO_3^{2-} és az OH^- ionok a felelősek, a bázicitást így lehet megadni:

$$\text{Bázicitás} = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] - [H^+]$$

A különféle specieszek hozzájárulása a bázicitáshoz függ a pH-tól. Ezek a releváns egyenletek és egyensúlyi állandók (298 K-en):



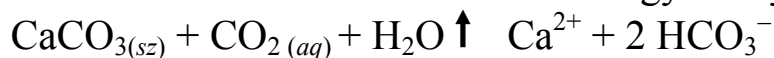
- 6-1 A természetes vizek (folyók vagy tavak) általában tartalmazzak oldott CO_2 -ot. Mi a $[H_2CO_3] : [HCO_3^-] : [CO_3^{2-}]$ arány egy természetes vízben $[H^+] = 1,00 \cdot 10^{-7}$ M esetén?
- 6-2 A légköri CO_2 befolyásolja a levegővel egyensúlyban levő vizek bázicitását. Számítsd ki a $CO_{2(aq)}$ koncentrációját (mol/l-ben) olyan tiszta vízben, amely 0,0360% (mól%) CO_2 -tartalmú szennyezésmentes levegővel van egyensúlyban $1,01 \cdot 10^5$ Pa nyomáson és 298 K hőmérsékleten.

A CO_2 oldhatóságát (S) vízben így lehet definiálni: $S = [CO_{2(aq)}] + [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]$. A CO_2 oldhatósága – 298 K hőmérsékletű és $1,01 \cdot 10^5$ Pa nyomású, szennyezésmentes levegővel egyensúlyban levő vízben – függ a bázicitástól.

- 6-3 Számítsd ki a légköri CO_2 oldhatóságát (mol/l-ben) tiszta vízben! Hanyagold el a víz disszociációját!

- 6-4 Számítsd ki a légköri CO_2 oldhatóságát (mol/l-ben) egy eredetileg $1,00 \cdot 10^{-3}$ mol/l koncentrációjú NaOH-oldatban!

298 K hőmérsékletű, $1,01 \cdot 10^5$ Pa nyomású tiszta levegő van egyensúlyban egy $CaCO_3$ -tal telített természetes vízzel. Ez a fő egyensúly állhat fenn:



- 6-5 Számítsd ki a fenti egyensúly állandóját!

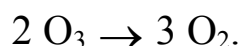
- 6-6 Számítsd ki a Ca^{2+} koncentrációját (mg/l-ben) $CaCO_3$ -tal telített természetes vízben, ha egyensúly áll fenn a légköri CO_2 -vel!

- 6-7 Számítsd ki a fenti oldat bázicitását (mol/l-ben)!
- 6-8 Egy barlangi tóban a víz CaCO_3 -tal telített, és a CO_2 -tartalma is nagy. A tó Ca^{2+} -tartalma 100 mg/l. Tételezzük fel, hogy a tó és a fölötte lévő levegő egy zárt rendszert alkot! Mekkora a CO_2 nyomása (Pa-ban) abban a levegőben, amely egyensúlyban van ezzel a Ca^{2+} -tartalommal?

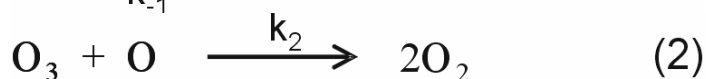
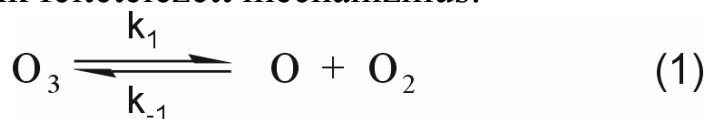
7. feladat

Az ózon (O_3) az oxigén egy formája. A sztratoszféra egyik természetes összetevője, a pusztító ultraibolya sugárzástól védi a földi életet. Az UV fény abszorpciója hatására az ózon dioxidigén molekulákká alakul.

Az ózon bomlásának bruttó egyenlete:



Az egyik feltételezett mechanizmus:



Ahol k_1 , k_{-1} , és k_2 sebességi állandók.

- 7-1 A fenti mechanizmusnak megfelelően írd fel a (differenciális) sebességi egyenleteket az O_3 , O_2 , és O keletkezésére (vagy fogyására) t időpontban. Tételezd fel, hogy a második lépés irreverzibilis.
- 7-2 Megfelelő feltételek mellett a sebességi törvény leegyszerűsödhet. Ha feltételezzük, hogy az O atomok koncentrációja gyorsan egyensúlyba kerül, a koncentráció megkapható az 1. reakció egyensúlyi állandója segítségével. A reakció sebességét a második lépés határozza meg. Használd ezt az egyensúlyi közelítést és vezesd le az O_3 fogyásának (differenciális) sebességi egyenletét az O_2 és O_3 koncentrációk függvényében.
- 7-3 Egy másik gyakran használt feltételezés, hogy az oxigén atomok keletkezésének és bomlásának a sebessége megegyezik (az ún. kvázistacionárius állapot). Vezesd le, hogy kvázistacionárius közelítés

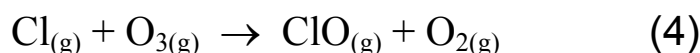
mellett (azaz ha $d[O]/dt = 0$), a sebességi egyenlet a következő:

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = \frac{2k_1k_2[O_3]^2}{k_{-1}[O_2] + k_2[O_3]}$$

A felső légkörben az ózon bomlásának ($2O_3 \rightarrow 3O_2$) egyik mechanizmusában a freonoknak katalitikus hatása van. Amikor a CCl_2F_2 (Freon-12) a felső légkörbe kerül, Cl atomok keletkezhetnek a CCl_2F_2 ultraibolya fotolízise során:



A klóratomok az ózon bomlását katalizálhatják. A Cl-katalizált mechanizmus első, lassú lépése a feltételezések szerint a következő:



7-4 Tégy javaslatot a feltételezések szerint kétlépéses mechanizmus második lépésére!

7-5 Az ózon Cl-katalizált bomlásának aktiválási energiája 2,1 kJ/mol, katalizátor távollétében a reakció aktiválási energiája 14,0 kJ/mol. Becsüld meg, hányszorosa a katalizált reakció sebességi állandója a katalizátor nélküli reakciónak 25 °C-on! Tételezd fel, hogy a preexponenciális tényező a két reakcióban ugyanaz!

8. feladat

A legtöbb fehérje csak kétféle, natív (N) és letekeredett (unfolded, U) formában létezik. Az utóbbi akkor keletkezik, ha hő vagy vegyi hatásra a fehérje denaturálódik. Más stabil forma nemigen létezik számottevő koncentrációban. Az ilyen fehérjék esetében a fel- és letekeredés (folding-unfolding) egyensúlyát a következő egyszerű egyenlet írja le:



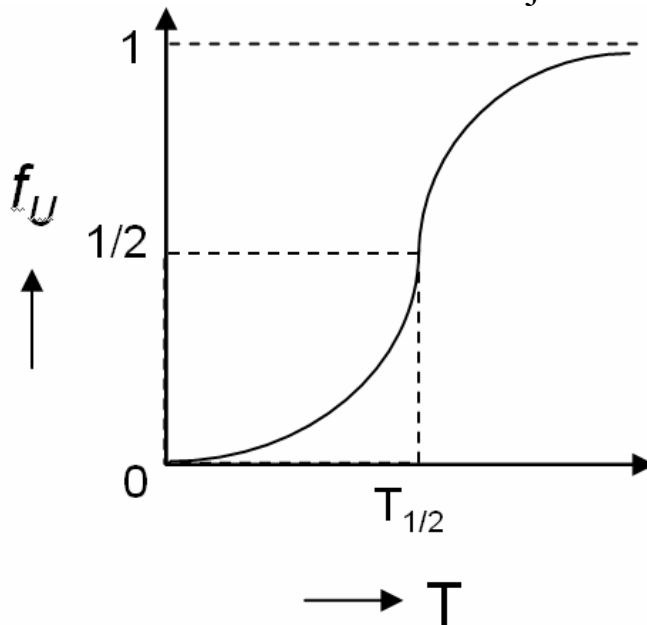
ahol N és U a fehérje natív (feltekert) és denaturált (letekert) állapotát jelenti. $K(T)$ a folyamat egyensúlyi állandója T hőmérsékleten.

8-1 Vajon mi a folyamat egyensúlyi állandója akkor, ha egyensúlyban a natív és denaturált állapotú molekulák azonos arányban vannak jelen?

8-2 Vajon mi a folyamat szabadentalpiaváltozása ($\Delta G^\circ(T)$), amikor egyensúlyban a natív és denaturált állapotú molekulák azonos arányban vannak jelen?

8-3 Legyen N és U egyensúlyi koncentrációja $(C_N)_{eq}$ és $(C_U)_{eq}$, C pedig a fehérje teljes koncentrációja. Egyensúlyban az összes fehérjéből a letekeredett aránya: $f_U = (C_U)_{eq}/C$. Fejezd ki a K egyensúlyi állandóval f_U -t!

Ha egy fehérje oldatát melegítve denaturálódik, a letekeredett fehérjék aránya a hőmérséklet emelésével növekszik. Ezt mutatja az ábra.

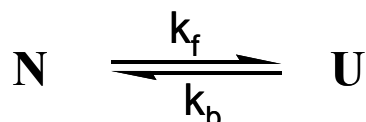


A denaturáció görbéjének középső pontjában $f_U = 1/2$ és $T = T_{1/2}$. A utóbbi hőmérsékletet gyakran a denaturáció hőmérsékletének nevezik. $T_{1/2}$ feletti hőmérsékleteken f_U $1/2$ fölé megy, $T_{1/2}$ alatti hőmérsékleteken, f_U $1/2$ alá megy.

8-4 Milyen $\Delta G^\circ(T)$ előjele $T_{1/2}$ alatti és feletti hőmérsékleteken? (a) Negatív $T_{1/2}$ alatt és felett is (b) Pozitív $T_{1/2}$ alatt és felett is (c) Pozitív $T_{1/2}$ alatt, negatív $T_{1/2}$ felett (d) Negatív $T_{1/2}$ alatt, pozitív $T_{1/2}$ felett

8-5 Mi történik a szabadentalpia-változással, amikor a hőmérséklet $T_{1/2}$ fölé megy, és amikor $T_{1/2}$ alá megy? (a) Mindkét irányban csökken. (b) Mindkét irányban nő. (c) $T_{1/2}$ fölé menve nő, de $T_{1/2}$ alá menve csökken. (d) $T_{1/2}$ fölé menve csökken, de $T_{1/2}$ alá menve nő.

A fehérjék fel- és letekeredésének kinetikáját mostanában igencsak kutatják. Az egyenletet felírhatjuk így is:



itt k_f and k_b az átalakulás és visszaalakulás sebességi állandói. Feltételezzük, hogy mindkét folyamat elsőrendű kinetikával jellemezhető elemi reakciólépés.

8-6 Ugyan vajon mi lehet az összefüggés a K egyensúlyi állandó és a k_f , k_b sebességi állandók között a fehérjék fel- és letekeredését leíró fenti egyszerű kinetika esetén?

8-7 Vezesd le a folyamat sebességi törvényét, azaz egy kifejezést dC_U/dt -re, amiben csak a sebességi állandók, C_U és $(C_U)_{eq}$ szerepelnek.

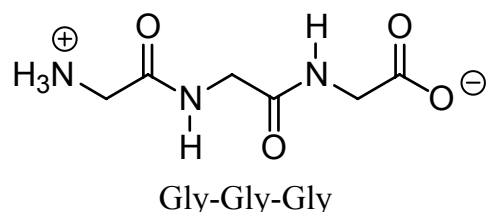
Megoldások

1. feladat

1-1. **C > B > A**

1-2. (b) 1660 cm^{-1} , a karbonilsoport hosszabb kötése miatt

1-3.



1-4. 27

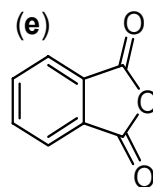
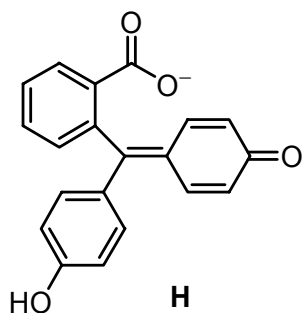
1-5.

26

1-6. **F > D > E**

1-7.

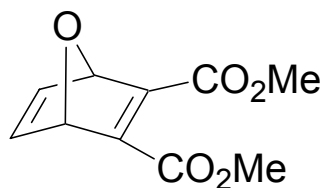
1-8.



2. feladat

2-1.

2-2. Mind a négy állítás igaz

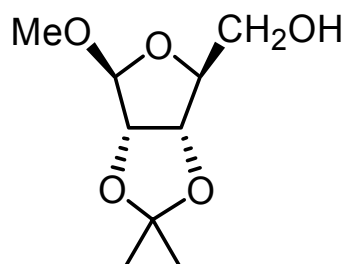


2-3. 12,1 : 87,9

2-4. Igaz, igaz, hamis

2-5.

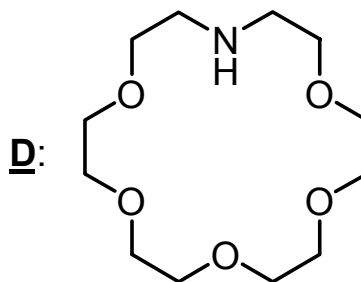
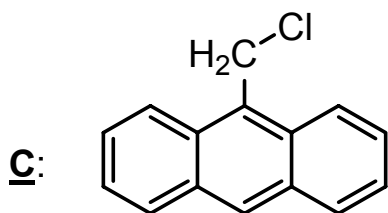
2-6. C-1: S, C-2: S, C-3: R, C-4: S



2-7. P, R, T: OH csoport ; Q, S, U: H atom 2-8. 2⁵

3. feladat

3-1.



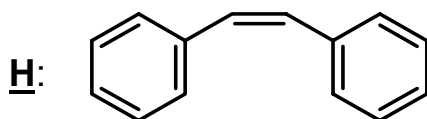
3-2. d

3-3. **E**

3-4. a

3-5.

3-6. transz



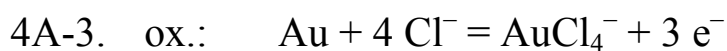
3-7. **K**

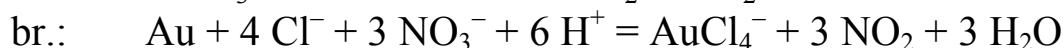
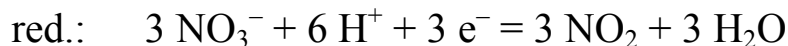
3-8. a C-3-on

4. feladat



4A-2. $65 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \frac{8}{4} \cdot \frac{20 \text{ g}}{197 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 13 \text{ g}$





4A-4. oxidál: salétromsav, redukál: arany

4A-5. A cella elektromotoros ereje 0,50 V, a benne lejátszódó reakció egyensúlya megfelel a keresett stabilitási állandónak:



$$E^\circ = (RT/nF) \ln K = (0,059/n) \log K$$

$$0,50 = (0,059/3) \log K, \quad K = 10^{25,42} = 2,6 \cdot 10^{25}$$

4A-6. komplexképző

4B-1. „bottom-up”

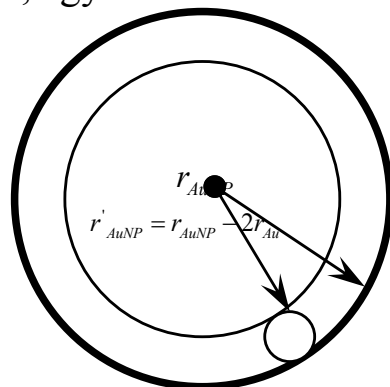
4B-2. b

4B-3. redukálószer

4B-4. kb. 1000

$$N_{\text{Au}} = \frac{V_{\text{AuNP}}}{V_{\text{Au}}} = \frac{\frac{4}{3} \pi r_{\text{AuNP}}^3}{\frac{4}{3} \pi r_{\text{Au}}^3} = \left(\frac{r_{\text{AuNP}}}{r_{\text{Au}}} \right)^3 = \left(\frac{15 \text{ \AA}}{1,44 \text{ \AA}} \right)^3 \approx 1000$$

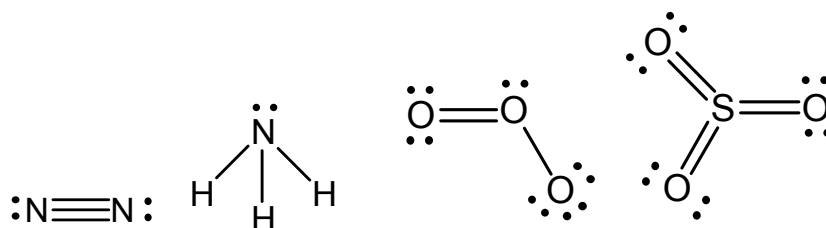
4B-5. 40-50 %; egy becslési módszer:



$$P \approx \frac{\frac{V_{\text{AuNP}}}{V_{\text{Au}}} - \frac{V'_{\text{AuNPs}}}{V_{\text{Au}}}}{\frac{V_{\text{AuNP}}}{V_{\text{Au}}}} = \frac{\left(\frac{r_{\text{AuNP}}}{r_{\text{Au}}} \right)^3 - \left(\frac{r'_{\text{AuNP}}}{r_{\text{Au}}} \right)^3}{\left(\frac{r_{\text{AuNP}}}{r_{\text{Au}}} \right)^3} = \frac{(15 \text{ \AA})^3 - (12,12 \text{ \AA})^3}{(15 \text{ \AA})^3} \approx 0,47$$

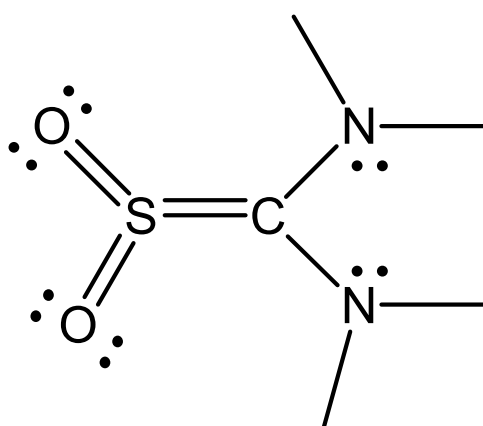
5. feladat

5-1.



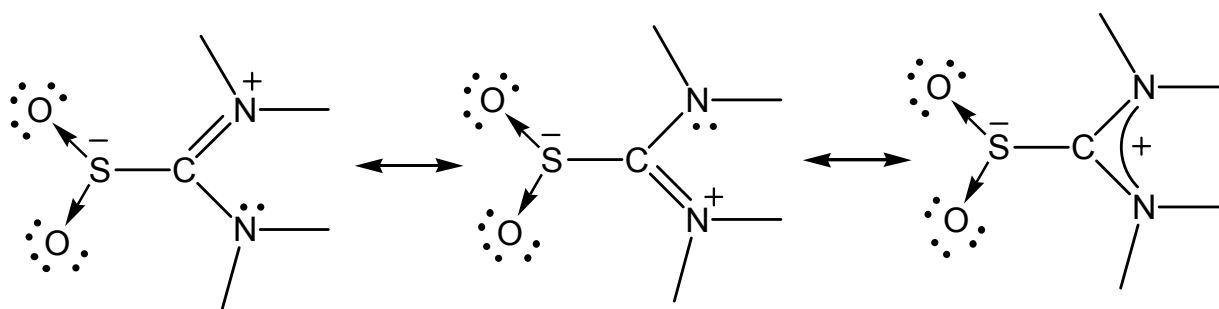
5-2. $\text{:C}\equiv\text{O:}$ formai töltés: C: -1, O: +1, ox. szám: C: +2, O: -2

5-3.



5-4. S és C atom: síkháromszög, N atom: trigonális piramis

5-5.



6. feladat

6-1.

$$K_{s1} = [\text{HCO}_3^-][\text{H}^+] / [\text{H}_2\text{CO}_3] = 2,23 \cdot 10^{-4}, [\text{HCO}_3^-] / [\text{H}_2\text{CO}_3] = 2,23 \cdot 10^3$$

$$K_{s2} = [\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+] / [\text{HCO}_3^-] = 4,69 \cdot 10^{-11}, [\text{CO}_3^{2-}] / [\text{HCO}_3^-] = 4,69 \cdot 10^{-4}$$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] : [\text{HCO}_3^-] : [\text{CO}_3^{2-}] = 4,48 \cdot 10^{-4} : 1,00 : 4,69 \cdot 10^{-4}$$

$$6-2. \quad P_{\text{CO}_2} = (1,01 \cdot 10^5 \text{ Pa}) \cdot 3,60 \cdot 10^{-4} = 36,36 \text{ Pa}$$

$$[\text{CO}_{2(aq)}] = K_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{CO}_2} = 0,0344 \cdot (36,36 \text{ Pa} / 1,01 \cdot 10^5 \text{ Pa}) = 1,24 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

$$6-3. \quad [\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{CO}_{2(aq)}] \cdot K_{\text{H}_2\text{CO}_3} = 2,48 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l}$$

$$[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-] / [\text{H}_2\text{CO}_3] = K_{s1}$$

$$[\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-] = ([\text{H}_2\text{CO}_3] \cdot K_{s1})^{1/2} = 2,35 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = K_{s2} \cdot ([\text{H}^+] / [\text{HCO}_3^-]) = K_{s2} = 4,69 \cdot 10^{-11} \text{ mol/l}$$

$$S \approx [\text{CO}_{2(aq)}] + [\text{HCO}_3^-] = 1,48 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

6-4. A NaOH oldatban a CO_2 oldhatósága jóval magasabb lesz, hisz reakcióba lép. A jellemző folyamat egyensúlyi állandója:

$$\text{CO}_{2(aq)} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- \quad K = K_{\text{H}_2\text{CO}_3} \cdot K_{s1} / (1,00 \cdot 10^{-14}) = 4,43 \cdot 10^7$$

Ilyen nagy K azt jelenti, hogy a OH^- gyakorlatilag teljesen HCO_3^- -tá alakul. Az oldott CO_2 koncentrációja továbbra is megfelel a 6-2-ben kapott értéknek.

$$[\text{HCO}_3^-] \approx 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l.}$$

A fenti egyensúly meghatározza, hogy $[\text{OH}^-] = 1,82 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l.}$

Ezen a pH-n $[\text{CO}_3^{2-}] = 8,54 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l.}$

$$S \approx [\text{CO}_{2(aq)}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] = 1,24 \cdot 10^{-5} + 1,00 \cdot 10^{-3} + 8,54 \cdot 10^{-6} = 1,02 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$6-5. \quad K = L K_{\text{H}_2\text{CO}_3} K_{s1} / K_{s2} = 4,28 \cdot 10^{-5}$$

$$6-6. \quad \text{A reakció értelmében: } [\text{HCO}_3^-] = 2[\text{Ca}^{2+}].$$

Az egyensúlyi szabad $[\text{CO}_{2(aq)}] 1,24 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ továbbra is.

A 6-5 egyensúlya alapján $[\text{Ca}^{2+}] = 0,510 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, azaz 20,5 mg/l.

6-7. A HCO_3^- koncentrációja a meghatározó és a legnagyobb.

Az oldat pH-ja megbecsülhető:

$$\text{pH} = (\text{p}K_{s1} + \text{p}K_{s2})/2 = (3,65 + 10,33)/2 \approx 7,00$$

Ezen pH-n $[\text{OH}^-]$, $[\text{H}^+]$ és $[\text{CO}_3^{2-}]$ is elhanyagolható (ld. 6-1)

$$S \approx [\text{HCO}_3^-] = 2[\text{Ca}^{2+}] = 1,02 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

6-8. $[Ca^{2+}] = 100 \text{ mg/l} = 2,50 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$

A 6-5 egyensúlya szerint $K = [Ca^{2+}][HCO_3^-]^2/[CO_{2(aq)}] = 4[Ca^{2+}]^3/[CO_{2(aq)}]$

$[CO_{2(aq)}] = 1,46 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$

$P_{CO_2} = ([CO_{2(aq)}] / K_{CO_2}) \cdot 1,01 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 4,28 \cdot 10^3 \text{ Pa}$

7. feladat

7-1. $-\frac{d[O_3]}{dt} = k_1[O_3] - k_{-1}[O][O_2] + k_2[O_3][O]$

$-\frac{d[O_2]}{dt} = -k_1[O_3] + k_{-1}[O][O_2] - 2k_2[O_3][O]$

$-\frac{d[O]}{dt} = -k_1[O_3] + k_{-1}[O][O_2] + k_2[O_3][O]$

7-2. $K = \frac{[O][O_2]}{[O_3]} = \frac{k_1}{k_{-1}}$

$[O] = \frac{k_1[O_3]}{k_{-1}[O_2]}$

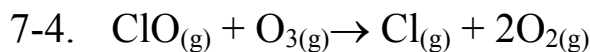
$-\frac{d[O_3]}{dt} = k_2[O_3][O] = \frac{k_1 k_2 [O_3]^2}{k_{-1}[O_2]}$

7-3.

$-\frac{d[O]}{dt} = 0$

$-k_1[O_3] + k_{-1}[O][O_2] + k_2[O_3][O] = 0$

$-\frac{d[O_3]}{dt} = 2k_2[O_3][O] = \frac{2k_1 k_2 [O_3]^2}{k_{-1}[O_2] + k_2[O_3]}$



7-5. $k = A \exp(-E_a/RT)$,

A sebességi állandók aránya:

$\exp[(14,0 - 2,1) \cdot 1000 / (8,314 \cdot 298)] = 122$

8. feladat

8-1. 1

8-2. 0

8-3. $K/(1+K)$

8-4. c

8-5. d

8-6. $K = k_f/k_b$

8-7. A teljes koncentráció, C a következő:

$$C = (C_U)_{\text{eq}} + (C_N)_{\text{eq}} = (C_U)_{\text{eq}} (1 + 1/K) = [(k_b + k_f) (C_U)_{\text{eq}}] / k_f$$

A keresett kifejezés

$$\begin{aligned} dC_U/dt &= k_f C_N - k_b C_U \\ &= k_f (C - C_U) - k_b C_U = k_f C - (k_f + k_b) C_U \\ &= k_f \{ [(k_b + k_f) (C_U)_{\text{eq}}] / k_f \} - (k_f + k_b) C_U \\ &= - (k_f + k_b) [C_U - (C_U)_{\text{eq}}] \end{aligned}$$