

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 részmegoldásokat 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 2009. február 27-ig postára adva:

KÖKÉL „Miért”

ELTE Főiskolai Kémiai Tanszék

Budapest Pf. 32.

1518

1. Hányféle kötéstípust, és ezen keresztül hányféle rácstípust alakíthat ki a hidrogénatom, és miért?

2. Megfelelő körülmények között miért létezhetnek, illetve nem léteznek az alábbi részecskék?

- klórmolekula (Cl_2),
- nátriummolekula (Na_2)

- neonmolekula (Ne_2)
- kétatomos kénmolekula (S_2)
- kalciummolekula (Ca_2)

3. A hidrogénatom, a lítiumatom, a nátriumatom, a káliumatom, a klóratom, a brómatom energianyereséggel vesz fel egy elektront, míg a magnézium-, kalcium-, báriumatom elektronfelvétele energiát igényel. Az elektronszerkezet figyelembevételével milyen magyarázatot tudnánk erre adni?

4. Oxidálnak vagy redukálnak az alábbi többlettöltéssel rendelkező részecskék, illetve anyagok? Miért?

- negatív töltést hordozó (vagyis az egyenáramú feszültségforrás negatív pólusára kapcsolt) grafit elektród,
- pozitív töltésfelesleget hordozó klóratom, mint például a hipoban (HOCl),
- pozitív töltésfelesleget hordozó nitrogénatom (mint például a sejtek energia termelésében nélkülözhetetlen szerepet játszó NAD^+ -ban (nikotinsavamid-adenin-dinukleotid),
- hidridion (H^-),
- pozitív többlettöltést hordozó (az egyenáramú feszültségforrás pozitív pólusára kapcsolt) platina.

5. Tapasztalataink szerint a kloridion nem lép reakcióba a vízzel. (Például a nátrium-klorid nem hidrolizál, vizes oldata semleges kémhatású.) A hidridion elektronszerkezete éppúgy nemesgáz szerkezet, mint a kloridioné, az alkálifémek hidridjei vízzel érintkezve mégis reakcióba lépnek, és hidrogént fejlesztenek. Miért?

6. Rézből, illetve platinából készített súlysorozat 100 grammos súlyát higanyba helyezük. (A folyadékoszlop magassága többszöröse a súly magasságának) Várhatóan mi történik? Miért?

7. A grafén – az elektronika újabb ígéretes szerkezeti anyaga – nem más, mint a grafit egyetlen rétege. Milyen tulajdonságokkal rendelkezhet? Miért?

Feladatok kezdőknek

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

A formai követelményeknek megfelelő dolgozatokat a következő címen várjuk 2009. február 27-ig postára adva:

KÖKÉL Feladatok kezdőknek

Irinyi János Gimnázium és Szakközépiskola
 4024 Debrecen
 Irinyi utca 1.

K101. Telített oldathoz jutunk, ha 88,32 g vízből és 32,38 g kristályos réz-szulfátból 20°C-os oldatot készítünk. A keletkező oldat réz-szulfátra nézve 17,15 tömeg %-os. A keverék 80°C-ra történő felmelegítésekor még további 73,82 gramm kristályos réz-szulfát hozzáadására válik telítetté.

- Számítással állapítsd meg a kristályos réz-szulfát képletét!
- Mennyi a réz-szulfát oldhatósága 80°C-on „vízmentes anyag tömege/100 g víz” egységben?
- Hány gramm vizet kell a 80°C-os oldathoz adni, hogy az oldószer tömegtörtje 0,8 legyen?
- Az oldhatósági táblázatok 0°C és 100°C hőmérsékleti tartományban közlik a telített vizes oldatok összetételét. Lehetséges-e ennek a hőmérsékleti tartománynak a kiszélesítése azáltal, hogy 0°C alatt és 100°C felett is van mérhető adat?

K102. Milyen térfogat-arányban önthettünk össze azonos anyagmennyiség-koncentrációjú nátrium-hidroxid-oldatot és kénsav-oldatot, ha a kapott elegy koncentrációja sóra nézve 4,26 g/dm³, szulfát-ionra 0,04 mol/dm³?

Milyen az oldat kémhatása? Becsléssel határozd meg az oldat pH-ját!

K103. Kénsavat és sósavat tartalmazó vizes oldat 10,00-10,00 grammjával végeztünk el két mérést. Az egyik részlet közömbösítéséhez 20,00 cm³ térfogatú 0,500 mol/dm³ koncentrációjú KOH-oldatra volt szükség. A

másik mintához fölös* mennyiségű 0,500 mol/dm³ koncentrációjú BaCl₂-oldatot adva 0,933 g fehér csapadékot kaptunk, mértünk.

Hány gramm kénsavat, ill. hidrogén-kloridot tartalmaz a vizsgált 10,00 g oldat? Hogyan lehet a kísérlet során tervezni, hogy a BaCl₂-oldat valóban fölös mennyiségű legyen, de ne legyen indokolatlanul sok (tekintettel a hulladék mennyiségére és minőségére)? Hány gramm fém káliumot kellene 10,00 g oldattal sztöchiometrikus mennyiségben reagáltatni, hogy a gázfejlődés után visszamaradó végtermék minden komponense szilárd halmazállapotú legyen?

K104. Ismert tény, hogy az oldatok fagyáspontja alacsonyabb a tiszta oldószerehez képest. Az utak téli sózása azért megoldás a jegesedés ellen, mert a só-oldat /sós víz fagyáspontja kisebb a víz 0°C-os fagyáspontjánál. A jelenségkör vizsgálatokor megállapították, hogy a fagyáspont-csökkenés mértékét döntően az oldószer minősége, mennyisége, és az oldott anyag minősége, mennyisége határozza meg. (Minőség: az anyag kémiai összetételét jelenti). Az alábbi, vizes oldatokkal készített mérési sorozatból (I.-II.-III.) meghatározható, és meghatározandó az oldott anyag képlete! A vizsgált oldatok desztillált vízből és a kérdéses ismeretlen vegyületből (alkálifém-halogenidje) készültek. „T”: az oldat fagyáspontja.

I. Azonosan nagy mennyiségű vízben különböző anyagmennyiségű (n) vegyületet oldottunk:

n (mól)	0	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50
T (°C)	0,00	-1,86	-3,72	-5,58	-7,44	-9,30

II. Különböző mennyiségű, (m_v) tömegű vízben n=0,1 mól ismeretlen vegyületet oldottunk:

m _v (gramm)	25,0 g	50,0 g	75,0 g	100 g	150 g
T (°C)	-7,44	-3,72	-2,48	-1,86	-1,24

III. Néhány, ismert tömeg %-os (m/m%) oldat fagyáspontja:

m/m%	0	4,00	5,00	6,00	7,00	8,00
T (°C)	0,00	-1,32	-1,67	-2,03	-2,39	-2,76

További kérdések : Mennyi annak az oldatnak a fagyáspontja, amely 1000 gramm víznek, és 1,000 mól oldott anyagnak a keveréke?

Hány mól %-os (n/n%) összetételű a $-5,00\text{ °C}$ fagyáspontú oldat ?

K105. Metángázt vezetünk 35,29 térfogat %-os oxigéntartalomra dúsított levegőbe. Az így keletkezett gázelegy levegőre vonatkoztatott sűrűsége 0,945. A gázelegyet meggyújtva, elégetve, $\text{CO}_2(\text{g})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ és $\text{N}_2(\text{g})$ tartalmú füstgáz keletkezett./A szén-dioxidgáz képződéshője -394 kJ/mol , a metáné $-79,4\text{ kJ/mol}$, a vízgőz képződéshője -242 kJ/mol

a.) Határozd meg a kiindulási gázelegy térfogat százalékos összetételét!

b.) Hogyan változik a füstgáz nyomása a kiindulási gázelegy nyomásához képest az égés hőmérsékletén?

c.) Határozd meg a füstgáz tömeg százalékos összetételét!

d.) Mennyi hő szabadul fel 20 kmol mennyiségű gázelegy elégetése során?

e.) Mire elegendő ennyi hő?

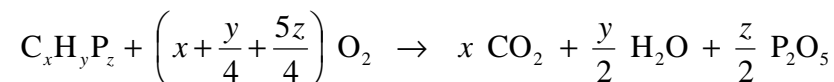
Szemléltesd két példán a keletkező hő nagyságát!

Feladatok haladóknak

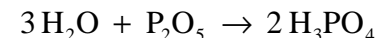
*Szerkesztő: Magyarfalvi Gábor és Varga Szilárd
(gmagyarf@chem.elte.hu, szilard.varga@bolyai.elte.hu)*

Megoldások

H91. A vegyület foszfor-tartalma foszfor(V)-oxidá (P_2O_5 , megjegyzendő, hogy valóságban azonban P_4O_{10} molekula keletkezik) ég el, mely a jelenlévő vízzel foszforsavat (H_3PO_4) képez. Az egyszerűség kedvéért természetesen számolhatunk P_2O_5 -dal is:



A foszfor-pentoxid teljes mennyiségéből H_3PO_4 keletkezik, és mellette még víz is marad:



Mivel az égetés során $z/2$ mólnyi P_2O_5 keletkezett, ebből z mólnyi H_3PO_4 jön létre, melyhez $3z/2$ mólnyi vízre van szükség, tehát a foszforsav-oldat víztartalma $(y/2 - 3z/2)$ mólnyi. A foszforsav ($M=98\text{ g/mol}$) és a víz ($M=18\text{ g/mol}$) mennyiségéből meghatározhatjuk az $y : z$ arányt. A 84,48 tömeg%-os foszforsav-oldatban a $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{H}_2\text{O}$ arány: $(84,48 / 98) / (15,52 / 18) = 1 : 1$, azaz $y/2 - 3z/2 = z$, melyből azt kapjuk, hogy $y = 5z$.

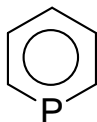
A CO_2 – maradék O_2 arányból pedig megkaphatjuk x értékét:

$$10 - \left(x + \frac{y}{4} + \frac{5z}{4}\right) = \frac{x}{2}$$

$$10 - x - \frac{5z}{4} - \frac{5z}{4} = \frac{x}{2}$$

$$x = \frac{20 - 5z}{3}$$

Most már csak annyi a dolgunk, hogy megkeressük a reális megoldást: $z = 1$ esetén $x = 5$, minden más esetben kémiai szempontból irreleváns az eredmény. Tehát a vegyület összegképlete: C_5H_5P , egy lehetséges szerkezet az ún. foszfabenzol (más néven foszfinin vagy foszforin), a piridin foszfor-analógja:



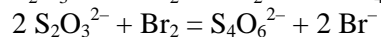
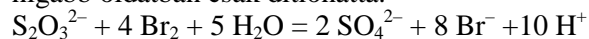
(Benkő Zoltán)

H92.

a) A víz deutériumtartalma nagyobb egy fa leveleiben, mint a gyökereiben, mivel a D_2O és HDO nehezebben párolog, mint a H_2O , így feldúsulnak a levélben található vízben. Ekkora hatású izotópeffektus nincs a növény gyökerében. (2 pont)

b) Ahogy többen kísérleteik alapján meg is állapíthatták, a tiszta vízben olvad el hamarabb a jégkocka. Akár sós, akár tiszta vízben tartjuk a jégkockát, ha nem túl kevés a folyadék, akkor az egy idő múlva beálló egyensúlyi állapot mindkét esetben egy homogén hőmérsékletű sóoldat lesz (tiszta víz esetén 0 koncentrációjú). Azonban az egyensúly nem ugyanolyan gyorsan áll be, vagyis az oldódás kinetikája a hasonló végállapot ellenére különböző lesz. Az olvadás során a hőátadást kell vizsgálnunk, és ez a két esetben nem ugyanolyan: egyrészt a hővezetés a sós vízben kissé lassabb, másrészt az olvadó jégből keletkező víz elegyedése a sós és ezért sűrűbb vízzel lassabb, mint a különböző hőmérsékletű tiszta vizek elegyedése. (2 pont)

c) A Br_2 nagy töménységben szulfátiónná oxidálja a tioszulfátot, míg hígabb oldatban csak ditionáttá.



A reakcióegyenletekből következik a nyolcszoros fogyás a tömény oldatok esetén. (2 pont)

Ez az oxidáló erő már további kétszeres hígításra már nem változik jelentősen, így a fogyás változatlan. (2 pont)

d) A két fémdarab összehegedése nem más, minthogy a két fémkristály-rácsból egy egységes, új rács jön létre. Mikroszkopikus megfogalmazásban ez a folyamat entalpiában kedvező, hiszen az egyes

fémek elektronrendszere ezentúl mindkét fémre kiterjed, ami jelentős energianyereség. Makroszkopikus megfogalmazásban: csökkennek a szabad felületek, ami a felületek létrehozásához szükséges energia felszabadulásával jár. (1 pont)

Entrópiában a folyamat kissé kedvezőtlen, hiszen két testből egy lett, ami a szabadsági fokok csökkenését jelenti. (1 pont)

Összefoglalva: mind az összentalpia, mind pedig az összentrópia csökken.

A pontozás úgy történt, hogy a helyes válaszok a helyes indoklással kapták a fentiekben megadott pontokat. Helyes válasz hibás indoklással, vagy hibás válasz bármilyen indoklással nem kapott pontot. Az átlagpontoszám 2,7, a legjobb eredmény 8 pont lett (Kondacs László). A b) részfeladat esetén sokan olyan törvényszerűségeket próbáltak alkalmazni (Raoult-törvények, kisozási elv, stb.), amelyek egyensúlyok leírására alkalmasak, de nem mondanak semmit az egyensúlyhoz vezető útról. Ebben a kérdésben pedig éppen arról kellett elgondolkodni.

(Stirling András)

H93.

a) Ha az egy elvégzett titrálással sikerül két koncentrációt azonosítani, a harmadik magától értetődően adódik, ezért nem szükséges a titráláshoz mindhárom ismeretlent felhasználni. Ez a könnyebbség leszűkíti azon keverési arányok számát, amelyek nem használhatók fel az azonosításra. A felhasználásra alkalmatlan térfogatarányok az 1:1 és az 1:2.

Az arány kiválasztása után, a rendelkezésre álló térfogatmérő eszközök, a lehetséges hat féle mérendő fogyás és a mérőoldat koncentráció ismeretében a titrálást megtervezhetjük. Nem célja a feladatnak a pontos kvantitatív analízis, de ügyelni kell arra, hogy a lehetséges hibaforrások az elkülönítést ne akadályozzák. Ilyen hiba lehet a levegő CO_2 tartalma, a térfogatmérő eszközök pontossága, emberi hiba, stb. A legsúlyosabb esetünkben az indikátorhiba lesz, ennek nagyságrendjére teszünk becslést. Mint ahogy a probléma kitűzése sem utalt a hibalehetőségek kezelésére, látni fogjuk, hogy csak szélsőséges esetekben lehet számottevő jelentőségük.

Praktikus okokból például az 1:3 arány és 5 cm^3 -es pipetta választás lehetséges. Ekkor a mérés menete:

Két választott oldatból 5 cm^3 -t (1. oldat) és 15 cm^3 -t (2. oldat) pipettázunk egybe, esetlegesen kiforralt desztillált vízzel kétszeresére hígítjuk és 1-2 csepp metilnarancs indikátort adunk hozzá. A titrálást 0,1 mol/dm^3

koncentrációjú HCl oldattal sárgából hagymahéj színig való átmenetig végezzük.

A várható fogyások ideális körülmények közt $\text{NaOH} + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ egyenlet alapján:

c_{NaOH} (mol/dm ³) 1. oldat	c_{NaOH} (mol/dm ³) 2. oldat	n_{NaOH} (mmol) össz.	V_{HCl} (cm ³) fogyás
0,1	0,2	3,5	35
0,1	0,3	5,0	50
0,2	0,1	2,5	25
0,2	0,3	5,5	55
0,3	0,1	3,0	30
0,3	0,2	4,5	45

A fogyás ismeretével mindhárom oldat azonosítható. Több megoldó is a gyakorlatban feleslegesen nagy, dm³ nagyságrendbe eső részleteket mért ki, így a fogyásai is ilyen hatalmasak lettek.

A második probléma az indikátorhiba miatti pontatlanság és a nem ideális arányok megválasztásakor lép fel:

Metilnarancs (gyenge sav HA jelöléssel) esetén: $\text{p}K_{\text{A}}=3,76$ ezért a jelzett végpont savas, az oldatot túltitráljuk. Sav-bázis titrálás során a végpontot akkor állapítjuk meg, ha a kétszínű indikátor protonált és deprotonált formája egyenlő koncentrációban van jelen. A színátmenet érzékelése akkor kezdődik, ha az egyik forma aránya eléri a 10 %-ot. 90 % felett a szín állandósul. A titrálás végpontjában $[\text{HA}]=[\text{A}^-]$:

$$K_{\text{A}} = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$K_{\text{A}} = [\text{H}^+] \text{ a végpont pH-ja } 3,76 .$$

Ha a NaOH oldat V térfogatú és c koncentrációjú volt eredetileg a 0,1 mol/dm³-es HCl oldatból a fogyás x . Ekkor a végpontban:

$$[\text{H}^+]_{\text{HCl}} \cdot x - [\text{OH}^-]_{\text{NaOH}} \cdot V = [\text{H}^+]_{\text{végső}} \cdot (V + x)$$

Behelyettesítve:

$$0,1 \cdot x - V \cdot c = (V + x) \cdot 10^{-\text{pH}}$$

A konkrét számpélda adataival a fogyás $V=20 \text{ cm}^3$ és $c=0,125 \text{ mol/dm}^3$ felhasználásával $25,08 \text{ cm}^3$ a várt 25 cm^3 helyett és esetleges hígítással

tovább nő. Ezért nem helyes 1:100 arány közelében keverni az oldatokat, mert az indikátorhiba már ebben az esetben is 0,3 %. Hígabb oldatokra, a végpont $[\text{H}^+]$ közelében pedig 1 % fölötti.

b) Az oldhatóság nyomásfüggéséhez érdemes az oldódás során bekövetkezett térfogatváltozást megvizsgálni.

Szilárd NaCl és desztillált víz keveréséből állítjuk elő a telített oldatot a többség választotta konkrét példán bemutatva:

100 g oldat a sűrűség alapján $V_{\text{oldat}} = 83,5 \text{ cm}^3$.

100 g oldat 21,8 g NaCl és 78,2 g H₂O. A víz sűrűségét 1 g/cm^3 -nek véve a két részlet térfogata: $V_{\text{NaCl}}=10,1 \text{ cm}^3$ és $V_{\text{víz}}=78,2 \text{ cm}^3$.

Az oldódás során $\Delta V = -4,8 \text{ cm}^3 < 0 \text{ cm}^3$.

A Le Chatelier-elv alapján a nyomás növelését az oldat térfogatának csökkenése kompenzálja, ez pedig arra mutat, hogy a növekvő nyomással oldódás jár egyútt.

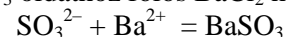
A feladatra 31 megoldás érkezett, a pontátlag 5,97. A b) részre kevesebben adtak megoldást. Az a) résznél több helyen hiányzott a megfelelő arányok kiválasztásának indoklása, illetve a titrálás gyakorlati megvalósításának minimális megfontolása. Májusi Gábor mindkét feladatrészre adott megoldása kiemelkedő.

(Nagy Péter)

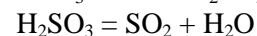
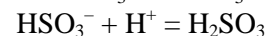
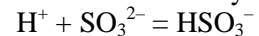
H94.

I. tanuló:

Na₂SO₃ oldathoz fölös BaCl₂ hozzáadására:

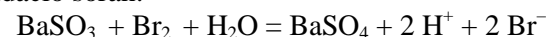


A BaCl₂ savasan hidrolizál, a Br₂-os víz hozzáadása után tovább csökkenti az oldat pH-ját, emiatt a következő egyensúlyok a pH növelése, vagyis a SO_{2(g)} kibuborékolása irányába tolódnak el:



Itt követi el a tanuló a hibát, ugyanis a SO_{2(g)} távozásakor a maximálisan leválhasztható szulfid és emiatt a szulfát koncentráció is csökken.

Az oxidáció során:



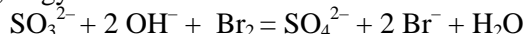
Többen próbálták az első tanuló hibáját azzal magyarázni, hogy a heterogén reakcióban az oxidáció nem teljes. Azonban az oldatban lévő

szulfid oxidációjakor a BaSO_3 visszaoldódik, mert az oldatban lecsökken a szulfid koncentráció.

A hevítés során nem változik egyik esetben sem az összetétel, a végeredmény BaSO_4 .

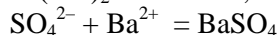
II. tanuló

A második tanuló elkerülte az első hibáját, még azelőtt meglúgosította az oldatot, hogy a szulfid elbomolhatott volna.



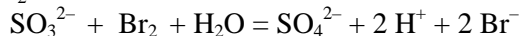
Többen követték el azt a félreértést, hogy a Br_2 -os víz és a lúgos oldat összekeverésekor helyesen felírták a Br_2 diszproporcióját, de azt állították, hogy a hipobromit ionok már nem oxidálják a szulfidot.

A másik gyakori félremagyarázás abból származott, hogy a BaSO_4 csapadék jelenlétében a $\text{Ba}(\text{OH})_2$ leválása miatt feltételezték a megoldók tömegcsökkenést az elvárható maximálishoz képest. Az oldhatósági szorzat $\text{Ba}(\text{OH})_2$ esetén 10^{-2} , BaSO_4 esetén pedig 10^{-10} nagyságrendbe esik.

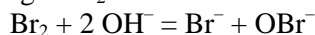


III. tanuló

Fölös Br_2 -os víz hatására:



A felesleges Br_2 elszíntelenedése:



A BaSO_4 csapadék a II. tanuló 2) egyenlete szerint itt is leválik.

Mivel a III. tanuló is későn lúgosított, I. tanulóhoz hasonlóan savas közegben bontott el kénessavat, amivel elrontotta a meghatározását.

A II. tanuló mérése alapján:

$$n(\text{Na}_2\text{SO}_3, \text{össz}) = n(\text{BaSO}_4) = 233 \text{ mg} / 233 \text{ g/mol} = 1 \text{ mmol}$$

A 252 mg kezdeti kristályból tehát 126 mg Na_2SO_3 és a maradék 126 mg kristályvíz.

Ez a mennyiség tömegszázalékban 50 %, összetételében $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

A feladatra 23 megoldás érkezett, ezek pontátalaga 6,22. A legtöbb megoldó a felsorolt félreértések miatt helytelenül indokolt, a helyes összetételt ennek ellenére a többség meg tudta állapítani. Hiánytalan Sebő Anna, Somlyay Máté, Bacsó András, Dúzs Brigitta, Pócs Eszter Sarolta, Bali Krisztina és Vörös Tamás megoldása.

(Nagy Péter)

H95.

a) A háztartási gázórán leolvasott gázfogyasztás úgynevezett gáztechnikai normálállapotra vonatkozik (1 atm nyomás és 15 °C hőmérséklet). Kérdés, hogy mennyi hő szabadul fel 1 m³ térfogatú, gáztechnikai normálállapotú metán égésekor, ha a keletkező víz légnemű és mennyi, ha a keletkező víz folyékony? Tételezzük fel, hogy az égés előtt a reaktánsok és az égés után a termékek is 25 °C hőmérsékletűek és 1 bar nyomásúak!

Megoldás:

A reakcióegyenlet: $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

A standard moláris reakcióentalpia 25 °C hőmérsékleten, ha vízgőz keletkezik:

$$\Delta_r H^\circ = -1 \cdot \Delta_f H^\circ(\text{CH}_4) - 2 \cdot \Delta_f H^\circ(\text{O}_2) + 1 \cdot \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) + 2 \cdot \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g}))$$

$$\Delta_r H^\circ = (-1 \cdot (-74,81) - 2 \cdot 0 + 1 \cdot (-393,51) + 2 \cdot (-241,82)) \text{ kJ mol}^{-1} = -802,34 \text{ kJ mol}^{-1}$$

A standard moláris reakcióentalpia 25 °C hőmérsékleten, ha folyékony víz keletkezik:

$$\Delta_r H^\circ = -1 \cdot \Delta_f H^\circ(\text{CH}_4) - 2 \cdot \Delta_f H^\circ(\text{O}_2) + 1 \cdot \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) + 2 \cdot \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l}))$$

$$\Delta_r H^\circ = (-1 \cdot (-74,81) - 2 \cdot 0 + 1 \cdot (-393,51) + 2 \cdot (-285,83)) \text{ kJ mol}^{-1} = -890,36 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$pV = nRT$$

$$n = pV/RT = (101325 \text{ Pa} \cdot 1 \text{ m}^3) / (8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 288,15 \text{ K}) = 42,295 \text{ mol}$$

Ha a metánt tökéletes gáznak tekintjük, a fenti körülmények között 1 m³ tehát 42,295 mol metánt tartalmaz.

Ha $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ keletkezik, akkor 1 m³ metán elégésekor

$$q = 42,295 \text{ mol} \cdot (-802,34) \text{ kJ mol}^{-1} = -33935 \text{ kJ} = -33,935 \text{ MJ a hőváltozás. (A gázművek 34 MJ/m}^3 \text{ fűtőértékkel számol.)}$$

Ha $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ keletkezik, akkor 1 m³ metán elégésekor

$$q = 42,295 \text{ mol} \cdot (-890,36) \text{ kJ mol}^{-1} = -37658 \text{ kJ} = -37,658 \text{ MJ a hőváltozás.}$$

Ez utóbbi 10,97%-al több, tehát ennyivel lenne nagyobb egy kondenzációs kazán hatásfoka, ha minden vízgőz kondenzál és a reakciótermékek 25 °C hőmérsékletűek.

b.) A példában szereplő hagyományos cirkónál 150 °C hőmérsékletű füstgáz, míg a kondenzációs cirkónál 50 °C hőmérsékletű füstgáz hagyja el a házat. Mennyi hő fűti a házat 1 m³ térfogatú, gáztechnikai normálállapotú földgáz elégetésekor a kétféle cirkó esetén?

Megoldás:

Hagyományos cirkó: A levegőben 0,21 mol O₂-re 0,79 mol N₂ jut, tehát 1 mol O₂-re 0,79/0,21=3,7619 mol N₂, illetve 2 mol O₂-re 2·3,7619=7,5238 mol N₂ jut. Az égés egyenlete CH₄ + 2 O₂ = CO₂ + 2 H₂O, tehát sztöchiometrikus égés esetén 1 mol CH₄ elégetésekor a hagyományos cirkó füstgáza 1,0000 mol CO₂-t, 2,0000 mol H₂O-t és 7,5238 mol N₂-t tartalmaz (összesen 10,5238 mol).

A füstgáz összetétele tehát

$$x(\text{CO}_2) = 1/10,5238 \times 100 = 9,502\%,$$

$$x(\text{H}_2\text{O}) = 2/10,5238 \times 100 = 19,005\%,$$

$$x(\text{N}_2) = 7,5238/10,5238 \times 100 = 71,493\%$$

A füstgázelegy moláris hőkapacitása:

$$C_p = x(\text{CO}_2) \cdot C_{p,m}(\text{CO}_2) + x(\text{H}_2\text{O}) \cdot C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}) + x(\text{N}_2) \cdot C_{p,m}(\text{N}_2) = \\ = (0,09502 \cdot 37,11 + 0,19005 \cdot 33,58 + 0,71493 \cdot 29,125) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = \\ = 30,7304 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

1 mol ilyen gázelegy felmelegítéséhez szükséges hő 25 °C-ról 150 °C-ra:

$$\Delta H = 1 \text{ mol} \cdot (+30,7304) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 125 \text{ K} = +3841,30 \text{ J}$$

1 mol CH₄ elégetésekor 10,5238 mol füstgáz keletkezik, ekkor 10,5238·3841,30 J = +40425 J = +40,425 kJ kell a füstgáz felmelegítésére, tehát 1 mol földgáz elégetésekor hasznosul -802,34 kJ + 40,41 kJ mol⁻¹ = -761,93 kJ hő. A tökéletes gázok törvénye alapján 1 m³ térfogatú, 1 atm nyomású és 15 °C hőmérsékletű metán 42,295 mol, tehát 1 m³ földgáz égéséből 42,295 mol·(-761,93) kJ = -32226 kJ = -32,226 MJ hő hasznosítható. A hatásfok a gáz fűtőértékéhez képest -761,93/-802,34 = =95,0 %.

Kondenzációs cirkó esetén az alacsony füstgáz-hőmérséklet miatt a keletkező víz egy része lecsapódik és a füstgáz telített lesz vízgőzre. A víz egyensúlyi gőznyomása ezen a hőmérsékleten 12332 Pa, tehát a víz aránya a füstgázban

$$x(\text{H}_2\text{O}) = 12332 \text{ Pa} / 100000 \text{ Pa} = 12,332 \text{ mol}\%.$$

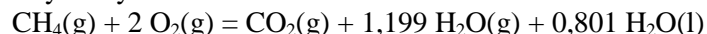
A maradék (100,000 - 12,332) mol% = 87,668 mol% a CO₂ és az N₂ között 1 : 7,5238 arányban oszlik meg, tehát

$$x(\text{CO}_2) = 1/8,5238 \cdot 87,668 \text{ mol}\% = 10,285 \text{ mol}\%,$$

$$x(\text{N}_2) = 7,5238/8,5238 \cdot 87,668 \text{ mol}\% = 77,383 \text{ mol}\%.$$

Ez azt is jelenti, hogy minden 1 mol keletkező CO₂ mellett 12,332/10,285=1,1990 mol víz lesz légnemű és 2,000-1,199=0,801 mol vízből lesz folyadék. Elhanyagoltuk, hogy a CO₂ egy része a lecsapódó vízben feloldódik. A CO₂ oldódása nem változtatja meg a lecsapódó víz arányát, de csökkenti a füstgázban a CO₂ koncentrációját.

A kondenzációs cirkó esetén az adott körülményeknél a termokémiai egyenlet, figyelembe véve, hogy a fenti arányban keletkezik légnemű és folyékony víz:



A megfelelő moláris entalpiaváltozás:

$$\Delta_r H^\theta = -1 \cdot \Delta H_f^\theta(\text{CH}_4) - 2 \cdot \Delta H_f^\theta(\text{O}_2) + 1 \cdot \Delta H_f^\theta(\text{CO}_2) + 1,199 \cdot \Delta H_f^\theta(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) + \\ + 0,801 \cdot \Delta H_f^\theta(\text{H}_2\text{O}(\text{l}))$$

$$\Delta_r H^\theta = -1 \cdot (-74,81) - 2 \cdot 0 + 1 \cdot (-393,51) + 1,199 \cdot (-241,82) + \\ + 0,801 \cdot (-285,83) = -837,5920 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Ilyenkor a füstgáz-elegy moláris hőkapacitása:

$$C_p = (37,11 \cdot 0,10285 + 33,58 \cdot 0,12332 + 29,125 \cdot 0,77383) \text{ J mol}^{-1} = \\ = 30,496 \text{ J mol}^{-1}$$

1 mol CH₄ elégetésekor (1,0000+7,5238+1,1990) mol = 9,7228 mol füstgáz keletkezik, és ennek a 25 °C-ról 50 °C-ra felmelegítéséhez szükséges entalpia:

$$\Delta H = 9,7228 \text{ mol} \cdot (+30,49) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 25 \text{ K} = +7411,2 \text{ J} = +7,4112 \text{ kJ}$$

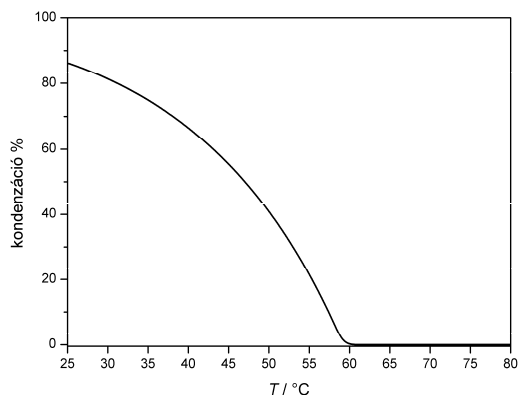
A folyékony víz moláris hőkapacitása 75,291 J K⁻¹ mol⁻¹, tehát a keletkező 0,801 mol folyékony víz felmelegítéséhez szükséges hőmennyiség:

$$\Delta H = 0,801 \text{ mol} \cdot (+75,291) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 25 \text{ K} = +1507,7 \text{ J} = +1,5077 \text{ kJ}.$$

Egy mol földgáz elégetésekor hasznosul -837,5920 kJ + 7,4112 kJ + 1,5077 kJ = -828,6731 kJ. A tökéletes gázok törvénye alapján 1 m³ térfogatú, 1 atm nyomású és 15 °C hőmérsékletű metán 42,295 mol, tehát 1 m³ földgáz égéséből 42,295 mol·(-828,6731) kJ = -35049 kJ = -35,049 MJ hasznosítható. A hatásfok a gáz fűtőértékéhez képest -828,67/-802,34 = 103,3 %.

Egy m^3 földgáz égésekor tehát 32,226 MJ hőt hasznosítunk a hagyományos és 35,049 MJ hőt a kondenzációs cirkóban. A kondenzációs cirkó tehát a példában megadott körülmények között 8,8 %-al jobban hasznosítja a földgáz égéséből származó hőt.

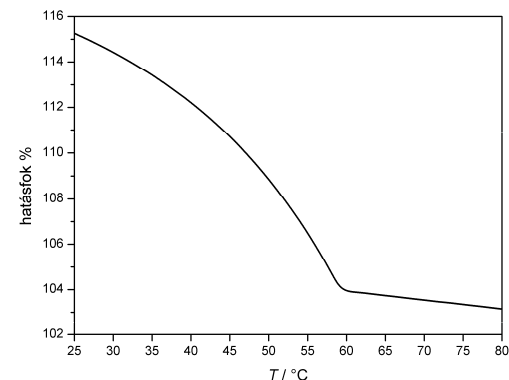
A kondenzációs cirkó kazánokban a füstgáz alacsony hőmérsékletre lehűthető és ezt a hőmérsékletet a kazánba visszatérő meleg víz hőmérséklete szabja meg. Végezzük el a fenti számítást minden egész hőmérsékletértékre 25 °C és 80 °C között! Ezek a hőmérséklet határok a padlófűtésnek, illetve a nagyon forró radiátoros fűtésnek felelnek meg. A számításokhoz ismernünk kell a víz egyensúlyi gőznyomásának hőmérsékletfüggését, aminek táblázatát könyvtárban (Handbook of Chemistry and Physics: 73rd Edition (1992-93)) vagy az Internetről (<http://dbhs.wvusd.k12.ca.us/webdocs/GasLaw/Vapor-Pressure-Data.html>) szerezhethetjük be. A számításokat táblázatkezelővel (pl. Excel) elvégezve azt láthatjuk, hogy az égés során keletkező víznek közel 80%-a kondenzál 30 °C-on. Ha a hőcserélő 50 °C-os, akkor a víznek csak közel 40%-a kondenzál, míg 60 °C felett egyáltalán nincs kondenzáció. A fenti számításból látszik, hogy a kondenzáció mértéke a légnyomástól is függ! Egy radiátoros fűtésnél 40 °C lehet a visszatérő víz hőfoka, míg padló- vagy falfűtésnél 25 °C is elérhető. Mindkét esetben a kondenzációs kazán sokkal energiatakarékosabb, mint a hagyományos cirkó.



A kondenzáció mértéke (%) a kazánba visszatérő víz hőmérsékletének függvényében.

A hagyományos cirkóval szemben elsősorban azért magasabb egy kondenzációs kazán hatásfoka, mert hasznosítja a víz kondenzációs hőjét,

illetve mert a füstgáz alacsonyabb hőfokon távozik. Ennek megfelelően a hőcserélő hőmérsékletét növelve a kondenzáció arányának csökkenésével erősen romlik a hatásfok, majd a kondenzáció megszűnte után a hatásfok kissé tovább csökken, mert a kiáramló füstgáz hőmérséklete növekszik.



Kondenzációs cirkó hatásfoka (%) egy hagyományos cirkóhoz képest (100%) a kazánba visszatérő víz hőmérsékletének függvényében.

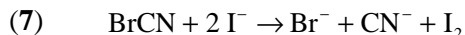
Lakásfűtéssel kapcsolatos gáztakarékosságról a következő Web oldalon lehet még olvasni: <http://garfield.chem.elte.hu/Turanyi/energia.html>.

A megoldásokról: 28 tanuló küldött be megoldást, közülük 16 eredménye legalább 8 pontos. Majdnem mindenki jól számította ki a gázelegyek összetételét. Sokan úgy számoltak, mintha a megadott reakcióentalpia 1 atm nyomásra és 15 °C hőmérsékletre vonatkozott volna. A példa bonyolultságára tekintettel ezért nem vontam le pontot, bár a megadott képződési entalpiák 1 bar nyomásra és 25 °C hőmérsékletre vonatkoztak.

(Turányi Tamás)

HO-37. A rendezett reakcióegyenletek:

- (1) $\text{IO}_3^- + 5 \text{I}^- + 6 \text{H}^+ \rightarrow 3 \text{I}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$
- (2) $\text{I}_2 + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow 2 \text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$
- (3) $\text{Br}^- + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{BrCl} + \text{Cl}^-$
- (4) $\text{I}^- + 3 \text{Cl}_2 + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{IO}_3^- + 6 \text{Cl}^- + 6 \text{H}^+$
- (5) $\text{BrCl} + \text{CN}^- \rightarrow \text{BrCN} + \text{Cl}^-$
- (6) $\text{Cl}_2 + \text{CN}^- \rightarrow \text{ClCN} + \text{Cl}^-$



Az első kísérlet során megállapítjuk a **halogenid**-ionok (és így a kationok) mennyiségét: minden anion (klorid, bromid, jodid) helyett egy jodát-ion megy oldatba, az összmennyiség $1/10$ -edét titráljuk meg. Egy anionra így 6 mólnyi tioszulfát-ion fogy, azaz az 500 mg-os mintában összesen 8,2583 mmol anion (és persze ugyanennyi kation) van.

A következő kísérletben ismét 500 mg-os mintát dolgoztunk fel, és az egyenletek alapján látható, hogy 1 mólnyi **jodid**-ionból 1 mólnyi jodát keletkezik, majd abból 3 mólnyi elemi jód, mely a titrálás során $3 \cdot 2 = 6$ mólnyi tioszulfátot fogyaszt. Így a jodid ionok mennyisége: $5,4 \cdot 0,1 / 6 = 0,0900$ mmol.

A **bromid**-ionokkal szintén egyszerű a dolgunk, 1 mól bromidból 1 mól BrCl lesz, majd abból 1 mól BrCN, mely 1 mól elemi I_2 -ot választ ki a KI-ből. Így 1 mól bromid ionra 2 mólnyi tioszulfát fogy. A Br^- mennyisége így $1,85 \cdot 0,1 / 2 = 0,0925$ mmol.

A **klorid**-ion mennyisége pedig rögtön adódik:

$8,2583 \text{ mmol} - 0,0900 \text{ mmol} - 0,0925 \text{ mmol} = 8,0758 \text{ mmol}$. Az anionok tömege így a relatív atomtömegekből:

$$\text{Cl}^-: 8,0758 \cdot 35,5 = 286,69 \text{ mg}$$

$$\text{Br}^-: 0,0925 \cdot 80,0 = 7,40 \text{ mg}$$

$$\text{I}^-: 0,09 \cdot 127,0 = 11,43 \text{ mg}$$

Azaz a kationok össztömege: $(500 - 286,69 - 7,40 - 11,43) \text{ mg} = 194,48 \text{ mg}$.

Tudjuk továbbá, hogy a **nátrium**- és **kálium**-ionok anyagmennyiségének összege 8,2583 mmol, így felírható, hogy

$$194,48 \text{ (mg)} = 23 \cdot x \text{ (mg)} + 39 \cdot (8,2583 - x) \text{ (mg)}$$

melyből $x = 7,975$ mmol, azaz a Na^+ ionok tömege: $23 \cdot 7,975 \text{ mmol} = 183,42 \text{ mg}$, a K^+ ionoké pedig $194,48 \text{ mg} - 183,42 \text{ mg} = 11,06 \text{ mg}$.

Így tehát a só minta tömegszázalékos összetétele:

Na^+	36,68 %
K^+	2,21 %
Cl^-	57,34 %
Br^-	1,48 %
I^-	2,29 %

(Benkő Zoltán)

HO-38.

a) **A savkeverék pH-jának kiszámítása** (5 pont)

A tionil-fluorid oldat elnyeletésekor az $\text{SOF}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_3 + 2 \text{HF}$ reakció játszódik le. Az oldat tehát $0,01 \text{ mol/dm}^3$ lesz kénessavra és $0,02 \text{ mol/dm}^3$ hidrogén-fluoridra nézve.

Becsüljük meg először az oldat pH-ját! Ha csak nagyságrendi közelítést kívánunk végezni, elhanyagolhatjuk a HF deprotonálódását, és egyszerűen egy $0,01 \text{ mol/dm}^3$ kénessavoldattal számolhatunk.

$$A \quad \frac{[\text{H}^+]^2}{0,01 - [\text{H}^+]} = 1,70 \cdot 10^{-2} \text{ egyenlet alapján } [\text{H}^+] \approx 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3. \text{ Már}$$

ebből a durva becslésből is látszik, hogy a HSO_3^- ionok disszociációja és az OH^- ionok mennyisége elhanyagolható.

Ezért felírva a töltésmérleget és alkalmazva a fenti becslést:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{F}^-] + [\text{HSO}_3^-] + 2[\text{SO}_3^{2-}] \approx [\text{F}^-] + [\text{HSO}_3^-].$$

Kifejezve a savmaradékionok koncentrációját a H^+ -ionok koncentrációjával:

$$0,02 \text{ mol/dm}^3 = [\text{F}^-] + [\text{HF}] = [\text{F}^-] \left(1 + \frac{[\text{HF}]}{[\text{F}^-]} \right) = [\text{F}^-] \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K} \right).$$

$$0,01 \text{ mol/dm}^3 = [\text{H}_2\text{SO}_3] + [\text{HSO}_3^-] + [\text{SO}_3^{2-}] \approx [\text{H}_2\text{SO}_3] + [\text{HSO}_3^-] =$$

$$= [\text{HSO}_3^-] \left(\frac{[\text{H}_2\text{SO}_3]}{[\text{HSO}_3^-]} + 1 \right) = [\text{HSO}_3^-] \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_1} \right).$$

Ezeket behelyettesítve a $[\text{H}^+] = [\text{F}^-] + [\text{HSO}_3^-]$ egyenletbe:

$$[\text{H}^+] = \frac{0,02}{\left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K} \right)} + \frac{0,01}{\left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_1} \right)} = \frac{0,02 \cdot 6,4 \cdot 10^{-4}}{6,4 \cdot 10^{-4} + [\text{H}^+]} + \frac{0,01 \cdot 1,7 \cdot 10^{-2}}{1,7 \cdot 10^{-2} + [\text{H}^+]}$$

$$= \frac{1,288 \cdot 10^{-4} [\text{H}^+] + 3,264 \cdot 10^{-7}}{[\text{H}^+]^2 + 1,764 \cdot 10^{-2} [\text{H}^+] + 1,088 \cdot 10^{-7}}.$$

$$[\text{H}^+]^3 + 1,764 \cdot 10^{-2} [\text{H}^+]^2 - 1,827 \cdot 10^{-4} [\text{H}^+] - 3,264 \cdot 10^{-7} = 0.$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt[3]{-1,764 \cdot 10^{-2} [\text{H}^+]^2 + 1,827 \cdot 10^{-4} [\text{H}^+] + 3,264 \cdot 10^{-7}}.$$

A fentebb kapott $5 \cdot 10^{-3}$ M kezdőértéket alkalmazva 11 iterációs lépés után kapjuk a $[\text{H}^+] = 8,47 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³ értéket. Azaz pH = 2,07. Látható, hogy a szulfid-ionok mennyisége valóban elhanyagolható.

A NaOH-oldat mennyiségének kiszámítása (1,5 pont)

Ha V cm³ lúgot adunk az oldathoz, akkor:

$$c_{\text{HF}} = 0,02 \frac{100}{100+V} = \frac{2}{100+V} \text{ mol/dm}^3,$$

$$c_{\text{H}_2\text{SO}_3} = 0,01 \frac{100}{100+V} = \frac{1}{100+V} \text{ mol/dm}^3 \text{ és } [\text{Na}^+] = \frac{0,1V}{100+V} \text{ mol/dm}^3.$$

Ha az oldat pH-ja 4, akkor:

$$\frac{2}{100+V} = [\text{F}^-] + [\text{HF}] = [\text{F}^-] \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K} \right) = 1,156[\text{F}^-].$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{100+V} &= [\text{H}_2\text{SO}_3] + [\text{HSO}_3^-] + [\text{SO}_3^{2-}] = [\text{SO}_3^{2-}] \left(\frac{[\text{H}_2\text{SO}_3]}{[\text{SO}_3^{2-}]} + \frac{[\text{HSO}_3^-]}{[\text{SO}_3^{2-}]} + 1 \right) = \\ &= [\text{SO}_3^{2-}] \left(\frac{[\text{H}^+]^2}{K_1 K_2} + \frac{[\text{H}^+]}{K_2} + 1 \right) = 21,118[\text{SO}_3^{2-}]. \end{aligned}$$

$$\text{Innen } [\text{F}^-] = \frac{1,7297}{100+V}, \text{ illetve } [\text{SO}_3^{2-}] = \frac{4,7354 \cdot 10^{-2}}{100+V} \text{ és}$$

$$[\text{HSO}_3^-] = \frac{[\text{H}^+]}{K_2} [\text{SO}_3^{2-}] = \frac{0,94708}{100+V}.$$

Ezeket beírva a töltésmegmaradást kifejező egyenletbe:

$$[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{F}^-] + [\text{HSO}_3^-] + 2[\text{SO}_3^{2-}] \approx [\text{F}^-] + [\text{HSO}_3^-] + 2[\text{SO}_3^{2-}]$$

$$10^{-4} + \frac{0,1V}{100+V} = \frac{1,7297 + 0,94708 + 2 \cdot 4,7354 \cdot 10^{-2}}{100+V} = \frac{2,77148}{100+V}.$$

$$\text{Innen } V = 27,6 \text{ cm}^3.$$

b) A savkeverék pH-jának kiszámítása (1 pont)

A szulfuril-klorid a $\text{SO}_2\text{Cl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{HCl}$ egyenlet alapján kénsavra 0,01 mol/dm³ és sósavra 0,02 mol/dm³ oldatot eredményez.

Felírva a töltésmérleget és elhanyagolva az OH⁻ ionok mennyiségét:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-] + [\text{HSO}_4^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}] \approx 0,02 + [\text{HSO}_4^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}].$$

Mivel 0,01 mol/dm³ = $[\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{2-}]$, ezért innen

$$[\text{H}^+] = 0,03 + [\text{SO}_4^{2-}].$$

Kifejezve a savmaradékionok koncentrációját a H⁺-ionok koncentrációjával:

$$\begin{aligned} 0,01 \text{ mol/dm}^3 &= [\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{2-}] = [\text{SO}_4^{2-}] \left(\frac{[\text{HSO}_4^-]}{[\text{SO}_4^{2-}]} + 1 \right) = \\ &= [\text{SO}_4^{2-}] \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_2} \right). \end{aligned}$$

Ezt beírva a fenti egyenletbe:

$$[\text{H}^+] = 0,03 + \frac{0,01}{\left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_2} \right)} = 0,03 + \frac{0,01 \cdot 1,2 \cdot 10^{-2}}{1,2 \cdot 10^{-2} + [\text{H}^+]} = \frac{0,03[\text{H}^+] + 4,8 \cdot 10^{-4}}{[\text{H}^+] + 1,2 \cdot 10^{-2}}.$$

$$[\text{H}^+]^2 - 1,8 \cdot 10^{-2}[\text{H}^+] - 4,8 \cdot 10^{-4} = 0.$$

Innen $[\text{H}^+] = 3,27 \cdot 10^{-2}$ mol/dm³, azaz pH = 1,49.

A NaOH-oldat mennyiségének kiszámítása (1,5 pont)

Ha V cm³ lúgot adunk az oldathoz, akkor:

$$[\text{Cl}^-] = 0,02 \frac{100}{100+V} = \frac{2}{100+V}, \quad c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,01 \frac{100}{100+V} = \frac{1}{100+V} \text{ és}$$

$$[\text{Na}^+] = \frac{0,1V}{100+V}.$$

Ha az oldat pH-ja 4, akkor:

$$\begin{aligned} \frac{1}{100+V} &= [\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{2-}] = [\text{SO}_4^{2-}] \left(\frac{[\text{HSO}_4^-]}{[\text{SO}_4^{2-}]} + 1 \right) = \\ &= [\text{SO}_4^{2-}] \left(\frac{[\text{H}^+]}{K_2} + 1 \right) = 1,0083[\text{SO}_4^{2-}]. \end{aligned}$$

$$\text{Innen } [\text{SO}_4^{2-}] = \frac{0,99174}{100+V} \text{ és } [\text{HSO}_4^-] = \frac{[\text{H}^+]}{K_2} [\text{SO}_4^{2-}] = \frac{0,0082645}{100+V}.$$

Ezeket beírva a töltésmegmaradást kifejező egyenletbe:

$$[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-] + [\text{HSO}_4^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}] \approx$$

$$\approx [\text{Cl}^-] + [\text{HSO}_4^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}]$$

$$10^{-4} + \frac{0,1V}{100+V} = \frac{2 + 0,0082645 + 2 \cdot 0,99714}{100+V} = \frac{3,99174}{100+V}.$$

$$\text{Innen } V = 39,8 \text{ cm}^3.$$

Mindkét oldódási folyamat exoterm, ezért az elnyeletést hőálló edényben kell végezni. (Bár ilyen kis mennyiségek esetén a fejlődő hő sem akkora). Ezenkívül a HF megtámadja az üveget, ezért az elnyeletést nem szabad üvegedényben végezni. Megfelelő például a teflonedény. Voltak olyanok, akik nemesebb fémekből készült edényeket (pl. ólom, arany, ezüst) javasoltak. Az ólomedény jó tipp volt, a HF laboratóriumi előállításánál során (NaF-ből kénsavval) is ólomból készült eszközöket használunk. (1 pont)

A beküldött megoldások átlaga 5,9 pont. Hibátlan megoldást küldött be Batki Júlia és Vörös Tamás; majdnem hibátlan (9,5 pont) Zsótér Soma megoldása.

A feladatban minden adat három értékes jegyre volt megadva, így ennél pontosabban nem volt érdemes megadni az eredményt. Túl sok értékes jegy használatáért 0,5 pontot vontam le (személyenként).

A legteljesebb megoldás a kénessav és hidrogén-fluorid elegy pH-jának kiszámítására a két egyensúly szimultán figyelembevétele volt. Ha valaki először a H₂SO₃ disszociációjával számolt, majd megvizsgálta, hogy az így keletkezett hidrogénionok mennyiben szorítják vissza a HF disszociációját, és ezt meg is indokolta, 4 pontot kapott az 5-ből. Indoklás nélkül ez a megoldás 2,5 pontot ért. Ha ellenben a HF disszociációját tételezte fel teljesnek, csak 1 pontot kapott. Az előbbi elhanyagolás ugyanis még mindig jogosabb, hiszen a H₂SO₃ első savállandója két nagyságrenddel nagyobb a HF savállandójánál.

Sokan feltételezték, hogy pH = 4-nél a SO₃²⁻ ionok mennyisége elhanyagolható a többi speciesz mellett. Ez nem igaz, pH = 4 esetén:

$$[\text{H}_2\text{SO}_3] : [\text{HSO}_3^-] : [\text{SO}_3^{2-}] = \frac{[\text{H}^+]^2}{K_1 K_2} : \frac{[\text{H}^+]}{K_2} : 1 = 0,12 : 20 : 1.$$

(Komáromy Dávid)

HO-39. A feladatban szereplő adatok alapján a következő koncentrációk számolhatók ki azokban az oldatokban, amelyek nem estek át hőkezelésen:

pH	V (cm ³)	[H ⁺] (mol/dm ³)	[OH ⁻] (mol/dm ³)	[Cl ⁻] (mol/dm ³)	[Na ⁺] (mol/dm ³)
5,73	27,00	1,86·10 ⁻⁶	5,37·10 ⁻⁹	0	0
3,53	28,00	2,95·10 ⁻⁴	3,39·10 ⁻¹¹	7,157·10 ⁻⁴	0
2,57	33,00	2,69·10 ⁻³	3,72·10 ⁻¹²	3,644·10 ⁻³	0
8,12	29,00	7,59·10 ⁻⁹	1,32·10 ⁻⁶	0	6,574·10 ⁻⁴
11,03	35,00	9,33·10 ⁻¹²	1,07·10 ⁻³	0	2,179·10 ⁻³
6,80	38,86	1,58·10 ⁻⁷	6,31·10 ⁻⁸	1,987·10 ⁻³	1,963·10 ⁻³

Az ismeretlen anyag (A) lehet semleges, egyszeresen negatív anion és egyszeresen pozitív kation formájában (HA, A⁻ és H₂A⁺), koncentrációjuk összegét jelölje T_A, a törzsoldatét pedig c. Feltételezhetjük, hogy savas közegben A⁻, lúgos közegben pedig H₂A⁺ koncentrációja elhanyagolhatóan kicsi, így a töltésmérleg felhasználásával a következő adatokat kapjuk:

pH	V (cm ³)	T _A (mol/dm ³)	[H ₂ A ⁺] (mol/dm ³)	[A ⁻] (mol/dm ³)	[HA] (mol/dm ³)
5,73	27,00	c	?	?	?
3,53	28,00	0,9643·c	4,21·10 ⁻⁴	kicsi	0,9643·c - 4,21·10 ⁻⁴
2,57	33,00	0,8182·c	9,54·10 ⁻⁴	kicsi	0,8182·c - 9,54·10 ⁻⁴
8,12	29,00	0,9310·c	kicsi	6,561·10 ⁻⁴	0,9310·c - 6,561·10 ⁻⁴
11,03	35,00	0,7714·c	kicsi	1,11·10 ⁻³	0,7714·c - 1,11·10 ⁻³

Az A⁻ és a H₂A⁺ forma is előfordul egyes oldatokban jelentős koncentrációban, tehát a vegyület egyértékű gyenge sav és egyértékű

gyenge bázis is. A 3,53-as és 2,57-es pH-jú oldatban is ki tudjuk fejezni a savi disszociációs állandót (K_{A1}), így egy két ismeretlenes egyenletrendszerrel kapunk:

$$K_{A1} = \frac{[\text{HA}][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{A}^+]} = \frac{(0,9643 \cdot c - 4,21 \cdot 10^{-4}) \cdot 2,95 \cdot 10^{-4}}{4,21 \cdot 10^{-4}} =$$

$$= \frac{(0,8182 \cdot c - 9,54 \cdot 10^{-4}) \cdot 2,69 \cdot 10^{-3}}{9,54 \cdot 10^{-4}}$$

A megoldás:

$$K_{A1} = 7,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3 \quad c = 1,47 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$$

Ugyanezt a gondolatmenetet a két lúgos pontra használva a következőt kapjuk:

$$K_{A2} = \frac{[\text{A}^-][\text{H}^+]}{[\text{HA}]} = 7,3 \cdot 10^{-9} \text{ mol/dm}^3 \quad c = 1,44 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$$

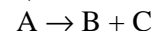
A c -re kapott két becslés gyakorlatilag egyetért, a csekély különbség oka a pH-mérés korlátozott pontossága. 100,00 cm³ oldatban tehát $1,44 \cdot 10^{-4}$ és $1,47 \cdot 10^{-4}$ mol közötti anyagmennyiségű A anyag van, így a moláris tömeg 132 és 128 g/mol között lehet. Az atomok számára megadott korlátok figyelembe vételével a következő összegképletek lehetségesek: C₄H₇N₃O₂, C₄H₉N₃O₂, C₄H₄N₂O₃, C₄H₆N₂O₃, C₄H₈N₂O₃, C₅H₈N₂O₂

Egy savas mintát hosszabb ideig 250 °C-on tartottunk. A minta híg vizes oldat, ezért feltehetjük azt, hogy a lejátszódó kémiai reakciótól függetlenül a térfogat lehűlés után ugyanannyi lesz, mint melegítés előtt. Az itt elvégzett mérések oldataiban ismert koncentrációk a következők:

pH	V (cm ³)	[H ⁺] (mol/dm ³)	[OH ⁻] (mol/dm ³)	[Cl ⁻] (mol/dm ³)	[Na ⁺] (mol/dm ³)	T _A (mol/dm ³)
2,56	33,00	$2,75 \cdot 10^{-3}$	$3,63 \cdot 10^{-12}$	$3,644 \cdot 10^{-3}$	0	$1,19 \cdot 10^{-3}$
3,37	43,00	$4,27 \cdot 10^{-4}$	$2,34 \cdot 10^{-11}$	$2,796 \cdot 10^{-3}$	$2,217 \cdot 10^{-3}$	$9,10 \cdot 10^{-4}$
9,38	49,00	$4,17 \cdot 10^{-10}$	$2,40 \cdot 10^{-5}$	$2,454 \cdot 10^{-3}$	$3,113 \cdot 10^{-3}$	$7,99 \cdot 10^{-4}$
10,55	55,00	$2,82 \cdot 10^{-11}$	$3,55 \cdot 10^{-4}$	$2,186 \cdot 10^{-3}$	$3,814 \cdot 10^{-3}$	$7,12 \cdot 10^{-4}$

Ha nem lett volna a hevítés közben kémiai reakció, akkor az anionkoncentráció semmiképpen sem lehetne $(27,00/55,00) \cdot 1,47 \cdot 10^{-4} = 7,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ -nél több a 10,55-ös pH-jú oldatban. Ebben azonban a töltésmegmaradás miatt $1,27 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ egyszeresen negatív ionnak

kell jelen lennie, tehát az A vegyület hevítéskor valószínűleg két másikra bomlott (B és C, koncentrációjukra $T_B = T_C = T_A$).



Az adatokból látható, hogy B és C tartalmaz savas (K_{B1} és K_{C1}) és lúgos (K_{B2} és K_{C2}) csoportot is. Így a savas pH-n mért két pontból hatismeretlenes egyenletrendszer írható fel:

$$K_{B1} = \frac{[\text{HB}][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{B}^+]} = \frac{(1,19 \cdot 10^{-3} - [\text{H}_2\text{B}^+]_{2,56}) \cdot 2,75 \cdot 10^{-3}}{[\text{H}_2\text{B}^+]_{2,56}} =$$

$$= \frac{(9,10 \cdot 10^{-4} - [\text{H}_2\text{B}^+]_{3,37}) \cdot 4,27 \cdot 10^{-4}}{[\text{H}_2\text{B}^+]_{3,37}}$$

$$K_{C1} = \frac{[\text{HC}][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{C}^+]} = \frac{(1,19 \cdot 10^{-3} - [\text{H}_2\text{C}^+]_{2,56}) \cdot 2,75 \cdot 10^{-3}}{[\text{H}_2\text{C}^+]_{2,56}} =$$

$$= \frac{(9,10 \cdot 10^{-4} - [\text{H}_2\text{C}^+]_{3,37}) \cdot 4,27 \cdot 10^{-4}}{[\text{H}_2\text{C}^+]_{3,37}}$$

$$[\text{H}_2\text{B}^+]_{2,56} + [\text{H}_2\text{C}^+]_{2,56} = 3,644 \cdot 10^{-4} - 2,75 \cdot 10^{-4} = 8,9 \cdot 10^{-4}$$

(kivonásnál az eredmény tizedes jegyeinek száma nem lehet több, mint a tizedes jegyek száma a kevésbé pontosan ismert kiindulási adatban)

$$[\text{H}_2\text{B}^+]_{3,37} + [\text{H}_2\text{C}^+]_{3,37} = 1,52 \cdot 10^{-4}$$

Az egyenletrendszer megoldása:

$$[\text{H}_2\text{B}^+]_{3,37} = \frac{2,09 \cdot 10^{-7} \pm \sqrt{(2,09 \cdot 10^{-7})^2 - 4 \cdot 1,38 \cdot 10^{-3} \cdot 8 \cdot 10^{-12}}}{2 \cdot 1,38 \cdot 10^{-3}} =$$

$$= 7,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3 (= [\text{H}_2\text{C}^+]_{3,37})$$

$$[\text{H}_2\text{B}^+]_{2,56} = [\text{H}_2\text{C}^+]_{2,56} = 4,45 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$$

$$K_{B1} = K_{C1} = 4,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$$

Ugyanígy számolással megmutatható, hogy:

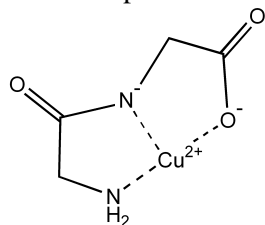
$$K_{B2} = K_{C2} = 2,6 \cdot 10^{-10}$$

B és C kis molekulák, amelyeknek mindkét pK-ja megegyezik, így B és C azonos vegyület. Az A anyag bomlási reakciójában a H és O-atomok összes száma változhat, mert a víz lehet reaktáns vagy termék, a C és N-atomok száma viszont nem változhat. Ha B és C azonos vegyület, akkor azonos számú N-t és C-t tartalmaznak, tehát A-ban páros számú C-nek és

N-nek kell lennie. Így a moltömeg alapján felírható hat lehetőség közül csak $C_4H_4N_2O_3$, $C_4H_6N_2O_3$ és $C_4H_8N_2O_3$ marad. B-ben így két szénatom és egy nitrogénatom van.

A pK -értékek alapján logikus a feltevés, hogy A-ban van egy karboxilcsoport (K_{A1}) és egy amin jellegű csoport (K_{A2}). Ugyanezért B (=C)-ben is van karboxilcsoport (K_{B1}) és amin jellegű csoport is (K_{B2}). Az aminjellegű nitrogén nem kapcsolódhat a karboxilcsoport szénatomjához, mert ebben az esetben az $N-CO-OH$ részlet a hevítéskor hidrolízisreakcióban szén-dioxiddá alakulna. Tehát a nitrogén a másik szénatomhoz kapcsolódik, s a karboxilcsoport is csak ehhez kapcsolódhat. Így B a glicin, A pedig két glicinből álló peptid, a glicil-glicin lehet.

Réz(II)ion hozzáadásakor minden bizonnyal komplexképződés zajlik le, amely savat is termel. A reakció nem lehet a $Cu(OH)_2$ képződése, mert ekkor csapadék válna le, így a hidrogénion csak a ligandum A^- formájából származhat (!). Az A^- anyagmennyisége a réz(II) hozzáadása előtt $3,91 \cdot 10^{-5}$ mol volt, a hozzáadott réz(II)ioné $3,86 \cdot 10^{-5}$ mol, a reakcióban keletkező H^+ -é pedig $0,03500 \cdot 1,07 \cdot 10^{-3} = 3,75 \cdot 10^{-5}$ mol, tehát egy A^- egy protont ad még le. A termék lila színe arra utal, hogy a réz(II)ionhoz legalább két nitrogén kapcsolódik a komplexben, így az egyetlen ésszerű lehetőség az, hogy az egyébként igen gyengén savas amidcsoport deprotonálódik, s a lilás színt okozó, összességében töltés nélküli réz(II)komplex szerkezeti képlete a következő:



A feladat a szerző várakozását messze felülmúlóan nehéznek bizonyult. Összesen 8 megoldás érkezett. A feladatot lényegében megoldotta (9 p) Zsótér Soma. Az ismeretlen vegyület helyes molekulatömegéig eljutott (6 p) Sebő Anna. Jelentős részeredményeket ért el (4 p) Batki Júlia és Vörös Tamás.

(Lente Gábor)

Feladatok

A formai követelményeknek megfelelő dolgozatokat a nevezési lappal együtt a következő címen várjuk 2009. február 27-ig postára adva:

KÖKÉL Feladatok haladóknak

ELTE Kémiai Intézet

Budapest 112

Pf. 32

1518

H101. Összeöntünk adott térfogatú $0,1 \text{ mol/dm}^3$ ammónia oldatot és ugyanakkora térfogatú és koncentrációjú sósav oldatot. Ha az így kialakult oldathoz vele megegyező térfogatú $0,1 \text{ mol/dm}^3$ egyértékű gyenge sav oldatát öntjük, akkor az ammóniumion disszociációfoka felére csökken.

- Add meg az ammóniaoldat, a sósavoldat és a kettő keverékének pH -ját!
- Mekkora a hozzáadott gyenge sav disszociációs állandója (K_s)?
- Mekkora lesz a pH a három oldat összeöntése után?
- Mekkora lenne a pH , ha a hármas keverékből kihagynánk az ammóniát? Az oxóniumionok hány %-a származik ebben az oldatban a gyenge savtól?

NH_3 : $K_b = 1,75 \cdot 10^{-5}$

(Klencsár Balázs)

H102. A kémiafeladatok egy részében kémiai ismeretekre csak az egyenletrendszer felírásához van szükség, a számszerű megoldásig már csak (hol egyszerű, hol hosszadalmas) rutinszerű "matekolás" van hátra. A feladatkitűzőnek pedig azt kell mérlegelnie, hogy a verseny időtartamába milyen bonyolultságú egyenletrendszert lehet belesuvasztani. Ebben a kissé rendhagyó feladatban nem kérjük az egyenletrendszer megoldását, hisz azt egy poros 286-os processzor is megcsinálja pár milliszekundum alatt, cserében a megszokottnál komolyabb kémiai ismereteket kérünk számon. Hisz ez egy kémiaverseny.

Mennyi a pH -ja annak az oldatnak, ami nátrium-acetátra nézve c_1 mólos, ammónium-hidrogén-oxalátra ($NH_4H(COO)_2$) nézve pedig c_2 mólos?

- Írd fel az egyenletrendszert, melynek megoldása választ ad a kérdésre!

Használd a szokásos szögletes zárójeles jelölést az egyensúlyi koncentrációkra. Az acetát iont a jobb áttekinthetőség kedvéért jelöld Ac, az oxalátiont Ox rövidítéssel (protonált formában HAc, HOx, H₂Ox). Az ecetsav disszociációs állandója K_e, az ammóniáé K_a, az oxálsavé pedig K₁ és K₂.

Háromféle egyenletre van szükség:

- az egyensúlyokra felírt egyensúlyi egyenletek,
- az anyagmegmaradást kifejező egyenletek,
- a töltésmegmaradásból következő egyenletek.

Ügyelj arra, hogy csak független egyenleteket írsz fel (azaz ne legyen "fölösleges" egyenlet a felírtak között). Az egyenleteket nem kell megoldanod (elemi eszközökkel nem is sikerülne)!

- b) Táblázatban foglald össze, hogy az egyenletekben szereplő jelölések paramétert jelölnek-e (azaz olyan értéket, melyet a megoldáshoz ismernünk kell), vagy pedig ismeretlent (azaz olyan értéket, amit a megoldás során számolunk ki).
- c) Hogyan változik a felírt egyenletrendszer, ha az oldat nagyon híg, ezért a víz saját disszociációját is figyelembe kell vennünk?

(Kóczán György)

H103. Az alábbi táblázat az oxálsav oldhatóságát mutatja különböző összetételű víz-ecetsav elegyekben, 50 °C-on. A telített oldattal minden esetben kristályvíztartalmú oxálsav – (COOH)₂·2 H₂O – van egyensúlyban.

Tizennégy számozott főzőpohárba 10-10 g desztillált vizet töltünk, majd rendre 0, 10, 20 ... 130 g jégcetet adunk hozzá. (Az 1. sorszámú pohárba nem kerül jégcetet, a 2. sorszámúba 10 g, és így tovább.) Mindegyik pohár hőmérsékletét 50 °C-ra állítjuk be.

- a.) Hogyan alakul a növekvő sorszámmal az egyes poharakban maximálisan feloldható vízmentes oxálsav mennyisége? Válaszát indokolja!

Tizennégy számozott főzőpohár mindegyikébe 100 g ecetsav-víz elegyet töltünk úgy, hogy az ecetsavtartalom 0,1 tömegszázalékról egyenletesen nőjön 90 tömegszázalékra az 1 → 14 irányban. Mindegyik pohár hőmérsékletét 50 °C-ra állítjuk be.

- b.) Hogyan alakul a növekvő sorszámmal az egyes poharakban maximálisan feloldható vízmentes oxálsav mennyisége? Válaszát indokolja!

- c.) 81,0 g vízbe 33,0 g vízmentes oxálsavat szórunk. Alapos összerázás után mekkora lesz a szilárd fázis tömege? Hány gramm jégcetet kell adagolni a rendszerhez, hogy a szilárd anyag éppen feloldódjon?
- d.) 100 g 7 mol/dm³ koncentrációjú ecetsavoldatban ($\rho = 1,049$ g/cm³) feloldható-e maradéktalanul 30,0 g (COOH)₂·2 H₂O? Állítását számítással igazolja!

A telített oldat összetétele (tömegszázalék)

(COOH) ₂	CH ₃ COOH	H ₂ O
24,33	0,00	75,67
23,71	6,84	69,45
23,14	11,47	65,39
21,32	21,90	56,78
19,39	33,02	47,59
15,53	50,62	33,85
12,12	66,55	21,33
11,66	74,09	14,25
11,98	76,56	11,46
13,05	78,03	8,92
16,12	77,34	6,54
19,84	74,52	5,64

(Zagyi Péter)

H104. Az ánizs egy széles körben ismert és használt, fűszer-, és gyógynövény. A növényből készítik az ánizsolajat, aminek főkomponense az anetol. Az anetol szerkezetét szerettük volna megismerni ezért a következő kísérleteket végeztük el. Az anetol elemanalízisének eredménye: C: 81,0%; H: 8,20%. Meghatároztuk a moláris tömegét is, amit 148 g/mol-nak találtunk.

- a) Mi az anetol összegképlete?

A pontos szerkezet megismeréséhez a következő információkat gyűjtöttük össze a vizsgált anyagról:

1. 1 mol anetol kloroformos oldata 1 mol brómmal reagál.
 2. Erélyes oxidációjával két vegyület keletkezik. Ez a két vegyület az ecetsav és a 4-hidroxil-benzoosav metil étere;
 3. Az anetolnak egy geometriai izomerje létezik, amelynek égése során nagyobb hő szabadul fel, mint az anetol esetében.
- b) *Mi az anetol pontos szerkezet? A térszerkezetet is pontosan ábrázold!*
- c) *Írd fel a brómmal történő reakció rendezett egyenletét!*
- d) *Milyen viszonyban van egy mással az anetol és geometriai izomerjének képződéshője! Válaszodat indokold!*

(Varga Szilárd)

H105. Egy nem hétköznapi, szobahőmérsékleten folyékony halmazállapotú szerves vegyület 1,00 g-ját 20,00 g levegőben (összetétele 79,0 térfogatszázalék N_2 és 21,0 térfogatszázalék O_2) elégetjük. Az égéstermék átlagos moláris tömege $100^\circ C$ -on 30,02 g/mol. $25^\circ C$ -ra hűtve a gáz halmaz állapotú égéstermék tömege 0,714 g-mal csökken, átlagos moláris tömege pedig 29,52 g/mol lesz. A lehűtött gázelegyet tömény NaOH-oldaton átvezetve 3,14 g-mal csökken a tömege, a visszamaradó gázelegyet pedig 10,52 tömegszázalék oxigént tartalmaz.

Határozza meg a kiindulási vegyület tapasztalati képletét és tegyen javaslatot a szerkezetére!

(Zagyai Péter)

HO-43. $100,00\text{ cm}^3$ $0,10\text{ mol/dm}^3$ -es ecetsav-oldatban feloldunk $0,0785\text{ g}$ ecetsav-kloridot. A kémiai reakció 100%-ban végbemegy.

- a) *Mekkora a kiindulási ecetsav-oldat pH-ja?*
- b) *Mekkora lesz a pH az ecetsav-klorid feloldása után?*
- c) *Hány g ecetsav-kloridot kellene feloldani az eredeti ecetsav-oldatban, hogy a keletkező oldat pH-ja 1 legyen?*
- d) *Az indikátorhiba alapján dönts el, meg tudjuk-e mérni dimetilsárga indikátor mellett $0,10\text{ mol/dm}^3$ -es NaOH mérőoldattal a kialakult savkeverékben az ecetsav mellett szelektíven a sósavat!*

- e) *Milyen indikátor mellett mérnéd a két savat együtt az alábbi indikátorok közül, $0,10\text{ mol/dm}^3$ -es NaOH mérőoldattal? Mekkora az indikátorhiba?*

Indikátor	pK_{ind}
dimetilsárga	3,25
metilnarancs	3,76
metilvörös	4,96
brómtimolkék	7,30
krezolvörös	8,08
timolkék	8,82
fenolftalein	9,50

$$K_{s(\text{hangyasav})} = 1,77 \cdot 10^{-5}$$

(Klencsár Balázs)

HO-44. A benzoosav szerves oldószerekben, például benzolban részben dimerizált formában van jelen. A benzoosav dimerizációját benzolban az alábbi kísérletekkel vizsgáltuk. A benzoosav m_0 tömegű részletéből 100 cm^3 benzolos oldatot készítünk, majd ezt 100 cm^3 $1,00\text{ pH}$ sósav-oldattal rázzuk össze. Megvárjuk, hogy beálljon az egyensúly a két nemelegyedő oldat között, majd a vizes fázist elválasztjuk a benzolos fázistól, és az utóbbi teljes benzoltartalmát ledesztilláljuk, ekkor m_B tömegű tiszta benzoosavat kapunk. Különböző m_0 tömegekkel elvégezve az alábbi eredményeket kapjuk:

m_0 (gramm)	m_B (gramm)
3,6600	3,2602
7,3200	6,6914

Határozd meg a dimerképződés egyensúlyi állandóját illetve az úgynevezett megoszlási hányadost, melyet az alábbi módon definiálunk: $K = c_1 / c_2$, ahol c_1 : a szabad benzoosav (monomer forma) mol/dm^3 koncentrációja a benzolos fázisban, c_2 pedig a szabad (disszociálatlan) benzoosav mol/dm^3 koncentrációja. (Figyelem! A benzoosav protolitikus disszociációjától nemcsak a benzolos, de az $1,00\text{ pH}$ -jú sósavas oldatban is eltekinthetünk, továbbá feltételezzük, hogy az oldatok térfogata a

kísérletek során nem változik. A benzoésav vizes oldatokban nem képez dimert.)

Egy következő kísérletben 7,3200 gramm benzoésavból készítettünk 100 cm³ benzolos oldatot, melyet 5,00 pH-jú puffer-oldattal ráztuk össze. Az előzőekhez hasonlóan szeparáltuk a fázisokat, és a benzolos fázisból 3,993 g benzoésavat sikerült kinyernünk. *Mekkora a benzoésav savi disszociációs állandója vizes közegben?*

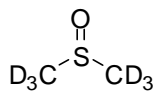
7,3200 gramm benzoésavból 100 cm³ benzolos oldatot készítettünk. *Mekkora pH-jú pufferoldattal 100 cm³-ével kell elvégezni a fent bemutatott extrakciós folyamatot, hogy a benzoésav tömegének 90 illetve 99%-át ki tudjuk nyerni benzolos fázisból?*

(Benkő Zoltán)

A diákolimpiákon rendszeresen előfordulnak olyan feladatok, amelyek a modern kémia legfontosabb szerkezetvizsgáló módszerének, az NMR spektroszkópiának eredményeit felhasználják. A módszer – elismerten nem egyszerű – elvi alapjait mutatja be Dr. Rohonczy János cikke. A kémiai alkalmazásokra még visszatérünk, de a következő feladaton már az alapok segítségével is érdemes elgondolkodni.

HO-45.

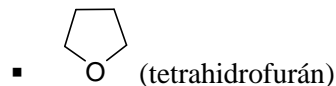
- a) A rutinszerű NMR mérésekben az egyik gyakran használt oldószere a deuterált dimetil-szulfoxid:



Hogyan néz ki ezen vegyület ¹³C-NMR spektruma? Válaszodat indokold!

- b) *Rajzold fel a következő vegyületek vázlatos ¹H-NMR spektrumát! Jelöld, hogy egy jelcsoporthoz hány hidrogén tartozik (a jelek alatti területtel arányos), a felhasadásokat, illetve hozzávetőlegesen az eltolódásokat!*

- 2-nitro-propán
- trietil-amin
- toluol



- 1,3-dibrómpropán
- 1-bróm-3-hidroxipropán

(Varga Szilárd)

- c) *Maleinsav és fumársav ¹H-NMR spektruma van a kezünkben, de nem tudjuk, melyik melyik. Kémiai eltolódás adatbázis nem áll rendelkezésünkre. Hogy tudjuk eldönteni, hogy melyik a maleinsav és melyik a fumársav spektruma?*

(Sánta Zsuzsanna)

Az NMR spektroszkópia alapjai

Dr. Rohonczy János

ELTE Szervetlen Kémiai Tanszék

A mágneses magrezonancia spektroszkópia (röviden *NMR* – angolul *Nuclear Magnetic Resonance*) egyike azon modern kémiai szerkezetvizsgáló módszereknek, melyek roncsolás nélkül, a vizsgált anyag fizikai tulajdonságai alapján képesek információt nyújtani azok kémiai szerkezetéről. Meglepő módon, az *atommagok* is felvilágosítást tudnak nyújtani az őket körülvevő elektronok sűrűségéről, ami viszont függ a szomszédos atomokhoz fűződő viszonytól, a kémiai kötéstől. Ez teszi lehetővé, hogy ezt a magspektroszkópiát a kémiai kötésviszonyok tanulmányozására használjuk. A spektrumból megállapítható egyrészt, hogy hány féle és mennyire árnyékolt atom van a molekulában, másrészt, hogy egy atommag közelében hány darab és hányféle közeli szomszéd atom található. E kérdések megválaszolásához először tekintsük át az NMR mérés elvét!

1. Az NMR jelenség

1.1. A magspinek egyensúlyi állapota mágneses térben

Az NMR névben szereplő mágnes szó arra utal, hogy a maga a fizikai jelenség csak erős mágneses térben lép fel, ezért a vizsgálandó oldatot vagy szilárd mintát a méréshez egy cseppfolyós héliummal hűtött szupravezető elektromágneses tekercs belsejébe juttatjuk.

NMR spektroszkópiával azok az atommagok vizsgálhatók, melyekben vagy a protonok, vagy a neutronok, vagy mindkettőjük száma páratlan. Ezek az NMR-aktív magok. Sajnos, ha mindkét nukleon száma páros, az

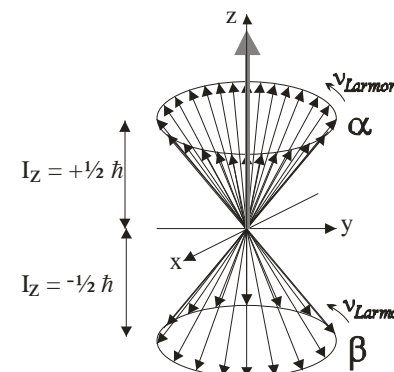
adott izotóp nem vizsgálható. E szabálynak az az oka, hogy mind a proton, mind a neutron (az elektronhoz hasonlóan) feles spinű részecske, és ha páros számmal fordulnak elő a magban, akkor párokat képezve eredőjük nulla, míg ha páratlan a számuk, akkor ezek összege különbözik nullától. Az eredő spin lehet $I = 1/2, 1, 3/2, 2, 5/2$, stb.

Minden részecske, aminek spinje van, mágneses dipólusmomentummal is rendelkezik, vagyis úgy viselkedik, mint egy kicsi iránytű. Így már érthető, hogy miért kell mágneses térbe helyezni az anyagot. A külső mágneses tér hatására az atommagok mágneses momentumai az iránytűhöz hasonlóan igyekeznek beállni az észak-dél irányba, de a mikrovilágban működő sajátos szabályok megtiltják, hogy az iránytűk pontosan beállhassanak az északi irányba. Ennek az okai a következők:

1. a spin (impulzusmomentum) vektoriális mennyiség, melynek hossza és iránya van. Az $I = 1/2$ spinű részecskék hossza $|I| = \hbar\sqrt{I \cdot (I+1)}$, míg bármely külső irányhoz képest (z -iránynak nevezük) csak úgy helyezkedhet el, hogy az ebbe az irányba eső vetületük $I_z = \pm 1/2\hbar$ lehet. (ahol $\hbar = h/2\pi$, ahol h a Planck-féle állandó). Ez az iránykényszer a Heisenberg-féle bizonytalansági elv egyik fontos következménye. Az $I = 1$ spinű atommagok esetén a lehetséges irányok olyanok, hogy $I_z = +1, 0$, vagy $-1 \hbar$ lehet.
2. A spin és a mágneses momentum vektorok mindig párhuzamosak egymással. A hosszuk közötti viszony az $|m| = \gamma|I|$ egyenlettel írható le, ahol γ (giromágneses faktor) anyagi állandó. Értéke más és más elektronra, protonra, neutronra, és minden más atommagra (pl. az $I = 1/2$ spinű ^3H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , ^{29}Si , ^{31}P stb. magokra). Ezért a különböző izotóp atommagok különböző erősségű mágnesként viselkednek.
3. A mágneses momentum igyekszik befordulni az északi irányba, de magával kell fordítania a spin vektort is. Ez azonban az 1. pont szerint csak adott irányba állhat be. Így a mágneses momentum sem állhat be északi irányba!

A makrovilágtól eltérően tehát, a mikrovilágban léteznek egy titokzatos "kvantum-pöcök", ami megakasztja az iránytűt és nem engedi azt továbbfordulni.

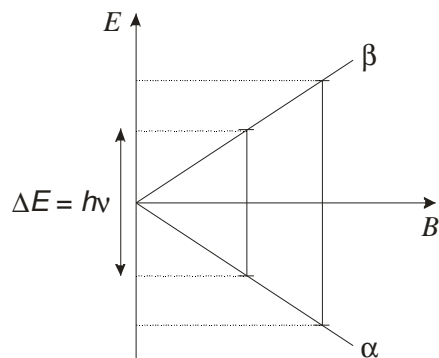
E tilalom következtében, nagyszámú atommagot vizsgálva, azt látjuk, hogy mágneses momentumvektoraik a z -tengely körüli kúp palástján egyenletesen helyezkednek el. Az így álló mikromágnesek és a z -irányú külső tér között azonban erőhatás lép fel, aminek eredményeként a spinek ahelyett, hogy nyugalomban állnának, folyamatosan és egyenletes sebességgel körbejárnak a kúp palástja mentén. Ezt a mozgást precesszióknak nevezzük és sebességét egy ún. Larmor-frekvenciával jellemezzük ($v_{Larmor} = \frac{\gamma B}{2\pi}$) [1. ábra].



1. ábra. A feles spinű magok egyensúlyi állapota és z -irányú makroszkopikus mágnesezettsége.

Minél erősebb a külső tér (B) vagy a magmágnes (γ -val jellemeztük), a precesszió annál nagyobb sebességű. A legmodernebb berendezésekben a proton precesszió sebessége elérheti a 950 MHz-et is. A többi mag frekvenciája általában kisebb, de ezek a frekvenciák is a rádióhullámok tartományába esnek. Maga a precesszió nagyon hasonlít a bűgöcsiga viselkedéséhez, ahol a gravitáció igyekszik lebillenteni a csigát, de amíg az forog, addig nem dőlhet el. Ehelyett a forgástengely körbejáró mozgást végez.

Figyelembe kell még vennünk egy, a makrovilágban szokatlan jelenséget. A mag mágneses momentuma nemcsak a *stabil* északi irányba állhat be magától, hanem déli irányba is! Furcsának tűnhet egy olyan iránytű, ami a többiekkel éppen ellentétesen áll be, pedig a megfordított iránytű is erőmentes állapotban van, csak éppen ezt az állapotot *metastabilnak* nevezzük. Hasonló ez egy hegy tetején álló kőgolyóhoz, amit a völgyben levőhöz hasonlóan fent is könnyen egyensúlyban lehet tartani. De persze más a helyzet a hegyoldalon levő instabil golyóval. A stabil irányba mutató spineket α -állapotúnak, míg a metastabil irányú spineket β -állapotúnak nevezzük. A két állapot között nagyon kicsi az energiakülönbség, ami $I = 1/2$ magok esetén $\Delta E = \gamma \hbar B$. Fontos észrevennünk, hogy az energiakülönbség arányos a γ -val és a külső tér erősségével, B -vel is. Vagyis, az erősebben mágneses atommagok energiefelhasználása nagyobb ugyanabban a B erejű térben. Másrészt, az erősebb külső tér minden mag energiefelhasználását arányosan növeli. Ez az ún. *Zeeman-felhasadás* [2. ábra].



2. ábra. Feles spinű magok Zeeman-felhasadása gyengébb és erősebb B térben.

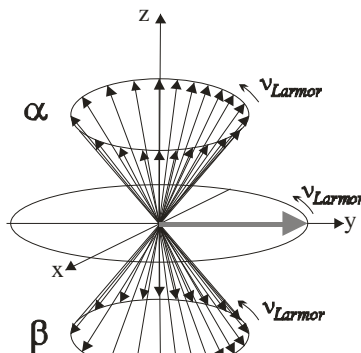
A kicsi energiakülönbség miatt a molekulák hőmozgása is elég energiát szolgáltat ahhoz, hogy számos atommagot átbillentessen α -állapotból β -állapotba. Így egy makroszkopikus mintában rengeteg α - és β -állapotú atommagot találunk. Természetesen a β -állapotban is működik a “kvantum-pöcök”, vagyis a β -spinű magok mágneses momentumai is egy kúp palástja mentén precesszálnak, mégpedig az α -állapotban levőkkel azonos frekvenciával.

Különbség van azonban az α - és a vele ellentétes irányú β -kúpon levő atomok számában. Ez a betöltöttségkülönbség is jó közelítéssel arányos az energiaszintek távolságával. Az alacsonyabb energiájú α -állapotban kicsivel többen vannak, mint a fordított β -kúpon. Bár a népszerűkülönbség nagyon kicsi (a más magokhoz képest nagy különbséggel bíró ^1H atom esetében is kisebb, mint 0,01%) mégis mérhető. Az azonos kúpon lévő atomi mágnesek ereje összeadódik és egy pontosan z -irányú mágnesezettség jelenik meg. Így tehát minden anyag, amiben NMR aktív mag található, mágnesessé válik külső mágneses térben és az is marad, amíg a minta a mágnesben van. Kivéve a mágnesből a mintát, a külső tér hiányában a spinek már elhagyhatják a kúppalástokat, helyette gömbszimmetrikusan szóródnak szét, és eredőjük nulla lesz. Az anyag elveszti mágneses tulajdonságát.

1.2. Rádiófrekvenciás gerjesztés hatása

A vizsgálandó minta közelében helyezünk el egy kicsi dróttekereszt, melynek tengelye a z -irányra merőleges! Vezessünk a tekercsbe rövid ideig olyan szinuszosan változó áramot melynek frekvenciája megegyezik a precesszáló magok Larmor-frekvenciájával! E feltételek teljesülése esetén különös dolog történik. A spinek megérezve a váltakozó áram hatására kialakuló B_1 -el jelölt oszcilláló teret, részben α - β állapotot váltanak, miközben összetorlódnak a kúppalástok mentén. A mikroállapotok összessége úgy változik, mintha a z -irányú mágnesezettség vektor az x -irányú B_1 -vektor tengelye körül lebillenne a z - y síkban. Tipikusan $10 \mu\text{s}$ elteltével a mágnesezettség vektor az y -tengely irányába mutat. Ehhez a makroállapothoz olyan mikroállapot tartozik, melyben a két kúp egyformán van benépesítve (nincs eredő z -komponens) és a vektorok bizonyos mértékig összesöpörődnek az y -tengely irányában. E folyamattal kapcsolatban megjegyezzük:

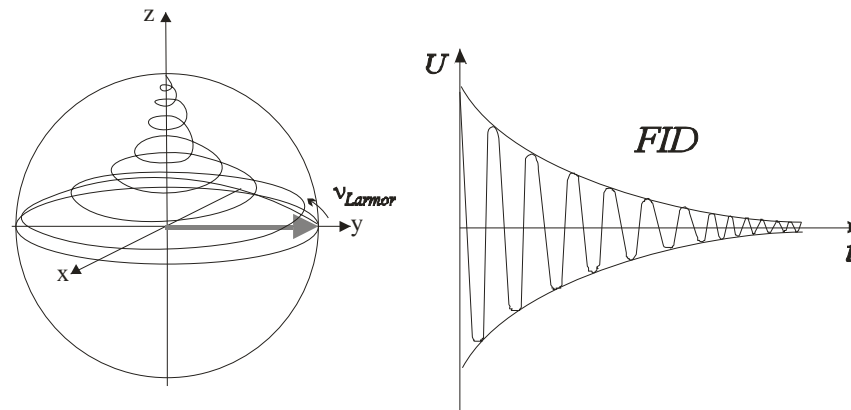
1. a rádiósugárzás egy részét elnyeli a minta és a mélyebb energiájú α -spineket átbillentenek magasabb energiájú β -állapotba. Ez a rádiófoton rezonancia-abszorpciója. ($\Delta E = h\nu$, ahol ν éppen megegyezik a Larmor-frekvenciával.)
2. a koherens összesöpörés után is a spinek folytatják precessziójukat, és eredőjük, mint egy makroszkopikus mágnes, az x - y síkban Larmor-frekvenciával körbejár [3. ábra].



3. ábra. Az y-irányba kibillentett mágneszettség és a hozzátartozó mikroállapotok.

A rádióadó kikapcsolása után a tekercset rákapcsoljuk egy érzékeny vevőre. A dróttekerccs előtt forgó makroszkopikus mágnes hatására nagyon gyenge, Larmor-frekvenciával oszcilláló, váltakozó feszültségű jel indukálódik a tekercsben. Ezt felerősítjük, majd digitalizáljuk. Minden fordulat alatt egy szinuszhullám jele lesz detektálható. A mágneses magok tehát jelet adnak.

A magokra hagyott magok időben oszcilláló jelét a szakirodalom röviden *FID*-nek nevezi (*Free Induction Decay* – szabad indukciós lebomlás) mert a jel néhány másodperc elteltével exponenciális burkoló görbék közt eltűnik. A jel eltűnéséért két folyamat is felelős. Az egyikben az összesöpört spinek ismét szétszóródnak a kúppalást mentén, míg a másik folyamatban a β -spinek visszaszökődnek az energetikailag kedvezőbb α -állapotba. A folyamat végén a rendszer visszajut az egyensúlyi állapotba, ahonnan újabb rádiópulzussal ismét kibikkenthető lesz [4. ábra].



4. ábra. Az egyensúlyi állapotot precesszáva közelítő mágneszettség és az általa indukált feszültségjel (FID).

Sajnos a kicsi betöltöttségkülönbség miatt az eredő makroszkopikus mágnes rendkívül gyenge jelet szolgáltat. A legjobb erősítés mellett is a detektált jelhez erős sustorgó zaj is járul. A detektált jel jóságát annak jel/zaj viszonya írja le (jel nagysága a detektálás elején, osztva jel nagysága a detektálás végén, ahol már csak sustorgás mérhető). A fent vázolt mérési módszer nagy előnye, hogy a besugárzás-detektálás ciklust N -szer megismételve és a detektált jeleket összeadva, a jel nagysága N -szeresére, míg a sustorgás csak \sqrt{n} -szeresére nő. Így a jel/zaj viszony \sqrt{n} -szeresére nő. Például 16-szor megismételve ugyanazt a mérést a jel/zaj viszony 4-szeresére nő az egy mérésben elérhető arányhoz képest. E technika alkalmazásával számos érzéketlen, vagy kis koncentrációjú atommagnak mérhetővé válik a jele.

A módszerben azonban további előny is rejlik. Nézzük meg például a TiCl_4 oldat NMR felvételét. A titánnak a ^{47}Ti izotópja (7,4% gyakoriság) és a ^{49}Ti izotópja (5,4% gyakoriság) is NMR aktív. 11,7 T (Tesla) erős mágneses térben az előbbi mag 28,195 MHz-el, míg az utóbbi mag 28,203 MHz-el precesszál. Ha a mintát 10 μs -ig 28,200 MHz-es rádióhullámmal sugározzuk be, akkor a frekvenciaközelség miatt mindkét izotóp mágneszettség vektorai bebillennek az y-tengely irányába. Az adót kikapcsolva, az egyik izotópot tartalmazó molekulák eredő vektora egy másodperc alatt 28195000 kört, míg a másik izotópe 28203000 kört tesz

meg. A két különböző sebességű vektor jele nem mérhető külön-külön. Ehelyett a két szinusz hullám matematikai összegét (szuperpozícióját) detektálhatjuk és digitalizálva számítógépből tárolhatjuk.

Ez az összegjel alkalmas matematikai művelettel összetevőire bontható. A módszer neve *Fourier*-transzformáció, melynek matematikai alapjait *Fourier* 1822-ben vetette meg. A transzformáció eredménye a spektrum (színkép), mely e példánkban két vonalat tartalmaz. Az egyik egy 7,4 egység nagyságú vonal 28,195 MHz-nél (-177 ppm), a másik pedig egy 5,4 nagyságú vonal 28,203 MHz-nél (106 ppm).

Módszerünkkel tehát nagyon rövid idő alatt egyszerre gerjeszthetjük az összes közel azonos frekvenciájú magfajtát, majd egyszerre detektáljuk őket. Kellő számú ismétlés után pedig egyetlen Fourier transzformációval spektrummal alakítjuk az időjelet.

2. NMR spektroszkópiai szerkezeti paraméterek

2.1. A kémiai árnyékolás és kémiai eltolódás

Eddigi tárgyalásunkban eltekintettünk attól, hogy az atommagokat mindig körbeveszik az elektronok. Márpedig az elektronok a külső mágneses tér hatására örvénylésbe kezdenek az atommagok körül, és ennek az elektronáramlásnak mágneses tere lesz. A *Lenz*-törvény szerint az indukált áram és mágneses tere olyan irányú, hogy az gyengíteni igyekszik az őt létrehozó külső mágneses teret. Ennek következtében az elektronpaplanba csomagolt atommagok mindig gyengébb teret érzékelnek a csupasz atommagoknál. Ez a jelenség a *kémiai árnyékolás*. Az árnyékolás mértéke szigorúan arányos a külső mágneses tér mértékével és annak általában milliomod részével fejezhető ki. Kétszer erősebb mágnesben tehát a kémiai árnyékolás is kétszer erősebb.

Azt már megállapítottuk, hogy a mag körüli *B* tér megváltozásával megváltozik az energiaszintek ΔE távolsága is és ezért a $\Delta E = h\nu$ szerint megváltozik a ν rezonancia-, illetve Larmor-frekvencia is. Az árnyékolt mag frekvenciája eltolódik az NMR spektrumban az árnyékolatlanhoz képest. Ez a *kémiai eltolódás* és a rezonanciafrekvencia milliomod részének nagyságrendjébe esik. Dupla erős mágnesben a kémiai eltolódás is megduplázódik. Mivel a kémiai eltolódás abszolút Hz egységben mérve függ az alkalmazott készülék mágnesének erősségétől, ezért ez a számérték nem vihető át egyik készülékről egy másikra. Ezért a

gyakorlatban az eltolódás mértékét elosztjuk a vizsgált mag abszolút rezonanciafrekvenciájával. Mivel mindkét mennyiség arányos a mágnes erősségével így a mágneserősség végül kiesik. A kapott mennyiség azonban kényelmetlenül kis szám lesz, ezért végül megszorozzuk 1 millióval. Az így kapott számérték most már az ún. *ppm* skálán található (ppm = parts per million, magyarul milliomod rész). Például ha egy árnyékolatlan mag frekvenciája 500,000000 MHz, egy árnyékolté pedig 499,999500 MHz, akkor az eltolódás 500 Hz. Ppm skálán

$$\frac{500 \text{ Hz}}{500000000 \text{ Hz}} \cdot 1000000 = 1 \text{ (ppm) az eltolódás.}$$

Tehát, egy 500 MHz-es készülékben 1 ppm 500 Hz, 2 ppm 1000 Hz. Ugyanennek az anyag a jelei egy 300 MHz-es készülékben 300 és 600 Hz-re lesznek az árnyékolatlan magtól. Ezzel definiáltuk a ppm skála egységét, de gondban vagyunk a 0,0 ppm helyével. A fentiek szerint ez az árnyékolatlan mag eltolódása lenne, de ez kísérletileg mérhetetlen (nem tudunk csupasz atommagokat tenni a mintacsőbe). Ezért a gyakorlatban nem az árnyékolatlan mag frekvenciájához, hanem egy egyezményesen megválasztott referencia-anyag jeléhez viszonyítunk. Ez az egyezményes anyag az ^1H , ^{13}C és ^{29}Si spektrumokban a TMS (tetra-metil-szilán, SiMe_4). Ez az illékony folyadék sok szempontból előnyös. Nem reagál, apoláris oldószerekben jól oldódik, egyetlen jelet ad, ami a szilíciumtartalom miatt jól elkülönül más szerves anyagok ^1H és ^{13}C jeleitől, s így könnyű megtalálni a spektrumban. A hagyományokat követve a TMS-nél kevésbé árnyékolt (nagyobb rezonanciafrekvenciájú magok) eltolódását pozitív, míg a jobban árnyékolt, és ezért kisebb frekvenciájú magokét negatív számokkal jellemezzük. Ez az ún. δ -skála, aminek a 0 pontja a számegyenes jobb szélén van és a pozitív delta értékek tőle balra találhatók.

2.2. A kémiai eltolódás szerkezetfüggése.

A kémiai eltolódás mértéke erősen függ a magot körülvevő elektronok hibridállapotától, a szomszédos magok elektronvonzó képességétől (elektronegativitásától) és más, az elektronsűrűséget befolyásoló finomabb hatásoktól. Általában a szomszédok csak 2-3 kémiai kötésen keresztül hatnak a detektált mag kémiai eltolódására. Elsőként nézzük a szén hibridállapotának hatását az ^1H spektrumra. A TMS-jelétől

0,0-1,5 ppm-re: ^1H mag sp^3 C-en, ami mellett sp^3 C.

1,5-2,5 ppm-re: ^1H mag sp^3 C-en, ami mellett sp^2 C.

2,5-4,5 ppm-re: ^1H mag sp^3 C-en, ami mellett heteroatom.

4,5-6,5 ppm-re: ^1H mag sp^2 C-en.

6,5-8,0 ppm-re: ^1H mag aromás gyűrűn.

Az aromás gyűrűkhöz kapcsolódó hidrogének nem várt nagy kémiai eltolódásért az aromás gyűrűben indukálódó köráramok a felelősek, melyek mágneses tere a gyűrűn kívül hozzáadódik a külső térhez.

Nagyon eltérő elektronrendszerek esetén igen nagy lehet a kémiai eltolódásokban a különbség. Míg a hidrogén spektrum maximum 20 ppm széles, addig a ^{13}C spektrum 250 ppm-es tartomány, a még változatosabb kötésviszonyokat mutató ^{15}N spektruma több, mint 600 ppm-es.

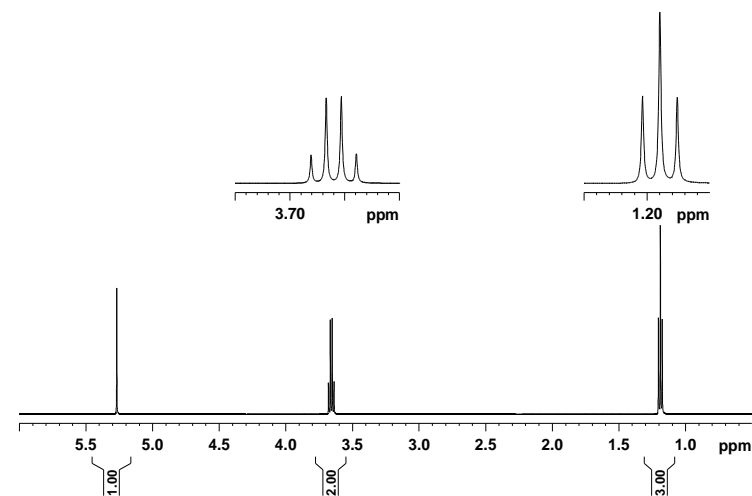
Nagyon fontos tényező a szomszédos atomok elektronegativitása. A növekvő számú és nagyságú nagy elektronegativitású szomszéd csökkenti a vizsgált mag körüli elektronsűrűséget és ezzel növeli a kémiai eltolódást.

Pl. az ^1H NMR eltolódás a növekvő számú elektronvonzó klóratommal egyre nő: CH_4 (0,23 ppm), CH_3Cl (3,05 ppm), CH_2Cl_2 (5,30 ppm), CHCl_3 (7,26 ppm).

Ezzel szemben, a kis elektronegativitású fémek +I effektusukkal különösen nagy árnyékolást okozhatnak (Ld. TMS 0,0 ppm, Me-Li (-1,74 ppm)).

Gyakorlati szempontból fontos, hogy a kémiai eltolódást befolyásoló szerkezeti paraméterek a hidrogén és szénspektrumokban hasonló irányban hatnak, de a szén spektrumban nagyobb mértékűek. Pl. ^{13}C NMR eltolódások: CH_2Cl_2 (53,48 ppm), CHCl_3 (77,22 ppm). CCl_4 (96,09 ppm).

A spektrumfejtésben nagy szerepe van a molekulák szimmetriájának, hiszen ha két vagy több atommag körül szimmetria okok miatt azonos az elektronsűrűség, akkor azonos eltolódású jeleket adnak. Ilyenkor a spektrum különösen egyszerű. Például a TMS négy metil szene, illetve 12 hidrogénje ekvivalens egymással és csak egy-egy jelet adnak. Az etanol hidrogén spektrumában három jelcsoport található 1:2:3 intenzitásarányal az OH, CH_2 és CH_3 csoportoknak megfelelően [5. ábra].



5. ábra Az etil-alkohol ^1H NMR spektruma.

OH (5,27 ppm, szingulett) CH_2 (3,66 ppm kvartett), CH_3 (1,19 ppm, triplett)

A kémia eltolódás nagy teljesítményű számítógépekkel már elég jól számítható, de a gyakorlatban ma is leginkább az ismert molekulák szerkezeti részleteinek és spektrumainak összehasonlításán, és az ebből levonható kvalitatív szabályokon alapul a spektroszkópiai szerkezetmeghatározás. Az összehasonlításokhoz nyomtatott és online spektrumkönyvtárak is rendelkezésre állnak.

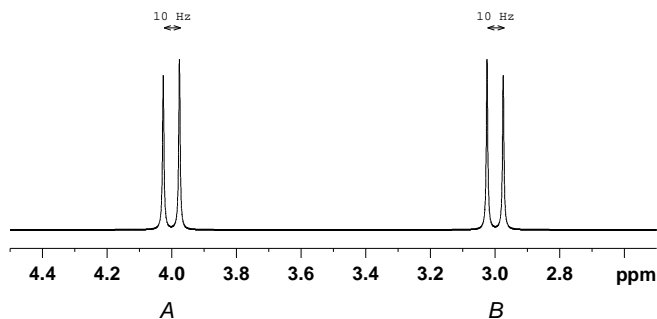
2.3. Multipliett felhasadás és skaláris csatolás

Már a nagyon egyszerű szerves anyagok proton NMR spektrumában is megfigyelhető, hogy a spektrumvonalak száma sokkal nagyobb a molekulában előforduló hidrogének számánál. Ugyanakkor, a vonalak jellegzetes intenzitásarányú jelcsoportokat alkotnak, melyekben a vonalak távolsága nem függ a mérésben alkalmazott külső mágneses tér erősségétől. Ez a multipliett felhasadás jelensége, melynek oka a molekulában levő atommagok skaláris csatolása.

A skaláris csatolás a következőképpen magyarázható. Egy atommag NMR átmenetének frekvenciája a mag által érzett mágneses tér erősségével arányos. Ez a tér azonban nem egyezik meg a külső mágneses térrel, hiszen azt az atommagot körülvevő elektronok gyengítik (ld. kémiai árnyékolás).

Ugyanakkor, ha a jelet adó A atom közelében egy másik B , $I = 1/2$ spinű atommag is található, akkor az is a külső térrel megegyező (α), vagy ellentétes (β) irányban orientálódik és lokális teret kelt, mely tér a kémiai kötésben résztvevő elektronokon keresztül a molekulában lévő távolabbi atommagokra is hat. Így a példánkban szereplő molekulák egy részében ez a tovaaható tér az A mag jelének frekvenciáját növeli, másik részükben pedig csökkenti. Azt is mondhatjuk, hogy két *spin-izomert* mérhetünk. Így B hatására az A mag jele kettővé – dubletté – hasad. A két vonal eltávolodását jellemző fizikai mennyiséget csatolási állandónak nevezzük, J -vel jelöljük és Hz-ben mérjük. Az alábbi egyszerű esetekben J leolvasható a szomszédos multipllett-vonalak távolságából. Bonyolultabb molekulákban az ilyen fajta grafikus leolvasás már nem mindig lehetséges.

Az A és B magmágnesek kölcsönhatása szimmetrikus, azaz amennyivel hasítja fel B mag az A jelét, A is annyi Hz-el hasítja fel B jelét. B is dublettet ad [6. ábra].



6. ábra. AB spinrendszer NMR spektruma $J = 10$ Hz-es csatolással.

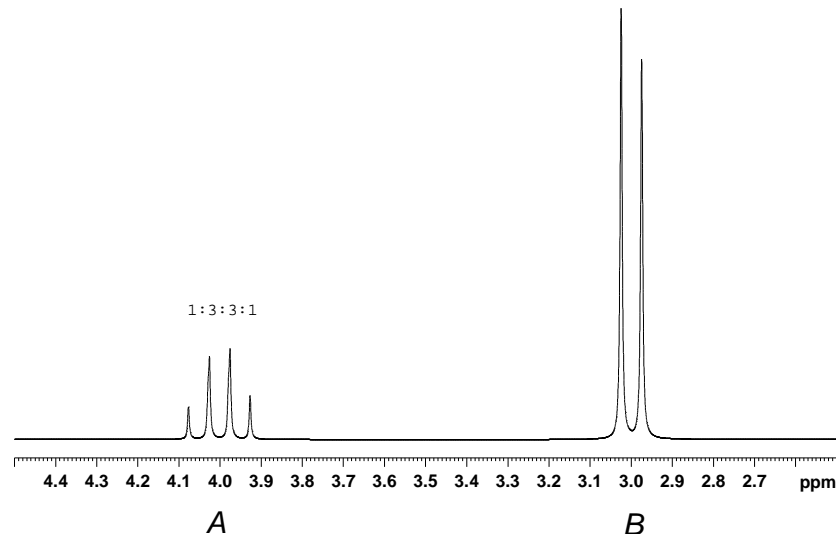
Ha a molekulában két olyan B atom is van (CH-CH_2 fragmens), melyek A maggal tökéletesen megegyező elektronszerkezettel kapcsolódnak, azaz B -k szimmetrikusak, akkor A mag felhasadása még összetettebb lesz. A molekulák egy részében mindkét B mag α -irányú és éppen kétszer erősebben változtatják meg a lokális teret A helyén, mintha csak egy B atom lenne. Ebben a molekulában a vonal kétszer jobban távolodik el. A molekulák másik részében két β -állapotú B atom lesz, ami ellenkező irányú, és ismét kétszeres vonaleltolódást okoz. Végezetül lesznek olyan molekulák, melyekben az egyik B -atom α -, a másik β -állapotban lesz,

vagy éppen fordítva, az első B -atom lesz β - míg a másik α -állapotú. Ez utóbbi két esetben az α és β -állapotok mágneses hatásai egymást kompenzálják és ekkor a spektrumvonal helye nem tolódik el. Végül három spektrumvonalat látunk 1:2:1 intenzitásarányal, ami triplettnak felel meg. A két B mag árnyékolása egyforma, így a spektrumban ugyanott jelennek meg. Ugyanakkor mindkettőjük jelét az A mag dublettre hasítja fel.

Három szimmetrikus B mag esetén (CH-CH_3) a spin-izomer molekulák száma már kilenc

($\alpha_1\alpha_2\alpha_3$, $\alpha_1\alpha_2\beta_3$, $\alpha_1\beta_2\alpha_3$, $\beta_1\alpha_2\alpha_3$, $\beta_1\beta_2\alpha_3$, $\beta_1\alpha_2\beta_3$, $\alpha_1\beta_2\beta_3$, $\beta_1\beta_2\beta_3$).

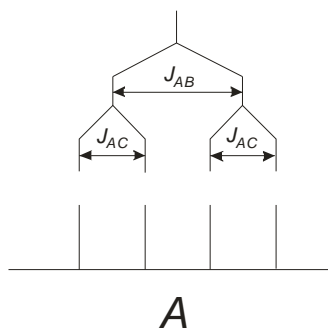
Ezen izomerek közül a másodikban, harmadikban és negyedikben a B -k eredő hatása egyforma, ezért egyetlen háromszoros intenzitású vonalat adnak. Hasonlóan az ötödiktől a hetedikig terjedő spin-izomerek is egyetlen háromszoros intenzitású jelet adnak. Összességében A mag jele egy 1:3:3:1 arányú kvartettre hasad. A B magok jele még mindig dublett, hiszen a szomszédos A csak α - vagy β -állapotú lehet. Fontos szabály, hogy az azonos kémiai eltolódású magok soha nem hasítják fel egymást multiplletté [7. ábra].



7. ábra. AX_3 spinrendszer kvartett és dublett jelei.

Az eddig tárgyalt 1, 1:1, 1:2:1 és 1:3:3:1 intenzitásarányok már sejtetik, hogy a matematikából ismert *Pascal*-háromszög írja le a feles spinű multiplettek intenzitásarányát.

Ha *A* maghoz két különböző árnyékoltságú *B* és *C* magok csatolódnak ($\text{CCl}_2\text{H}^B\text{-CClH}^A\text{-CH}^C\text{Br}_2$), akkor azok eltérő J_{AB} , és J_{AC} csatolási állandókkal jellemezhetők. Ilyenkor *A* jele egyszer J_{AB} távolságú dublettre hasad, melynek minkét vonala további J_{AC} távolságú dublettre hasad. Összesen négy, 1:1:1:1 intenzitásarányú jelet kapunk. Ez a "multiplettek multiplettje" elv bonyolultabb csatolások esetén is ugyanígy használható [8. ábra].



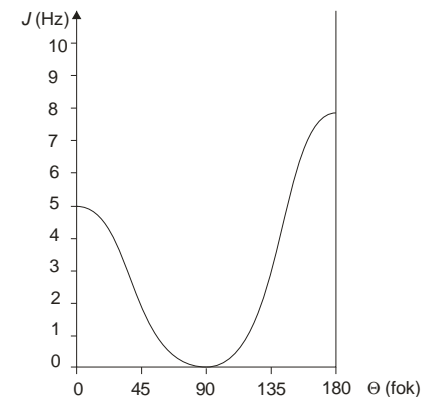
8. ábra. *ABC* spinrendszer *A* része dublett - dublett felhasadást mutat.

Nemcsak az $1/2$ spinű magok csatolódnak. Például, az $I = 1$ spinű deutérium (lehetséges állapotai α , β és γ) a szomszédos mag jelét három, 1:1:1 arányú vonalra hasítja. Ilyen triplett látható a deutero-kloroform (CDCl_3) ^{13}C NMR spektrumában. Ezt az anyagot gyakran használjuk apoláros NMR oldószerként, mert így az oldószer nem tud jelet adni a proton-spektrumban, ahol az oldott anyag gyenge jeleit kell detektálnunk. Poláris oldószerként a nehézvíz (D_2O) is használatos. N darab szimmetrikus, I spinű mag $k = 2N + 1$ vonalra hasítja fel a csatoló partner jelét. Az így kapott multiplett vonalainak intenzitásaránya azonban csak az $I=1/2$ esetén jellemezhető a *Pascal*-háromszöggel!

Láthatjuk, hogy a skalár csatolás nagyon fontos az NMR-ben, mert az atomi szomszédságokról és kötésviszonyokról is információt tud nyújtani. Sajnos az atomok közötti kötések számának növekedésével a csatolás gyengül, a felhasadás mértéke pedig csökken. Gyenge csatolás esetén

pedig már nem tudhatjuk, hogy a vonal szingulett vagy közeli dublett-e. Gyakorlatban az egy-kötéses csatolás erős (100-200 Hz-es), a két-három kötéses csatolások 2-15 Hz közöttiek és mérhetőek. A négy- és több-kötéses csatolások már csak bizonyos (tipikusan konjugált kettőskötéses vegyületekben) okoznak mérhető felhasadást.

A csatolási állandó nemcsak a kötések számától, de a kötésben résztvevő elektronok térbeli elrendeződésétől is erősen függ. A háromkötéses csatolásokban akkor a legnagyobb a csatolási állandó, ha a három kötés egy síkban és *transz*-pozícióban található. Kisebb a csatolás a síkbeli *cisz*-pozíció esetén. Végezetül erősen lecsökken a csatolás, ha a négy atom nincs egy síkban (*gauche*-pozíció). Ennek a tapasztalatnak az általánosítása az ún. *Karplus*-összefüggés, mely lehetőséget nyújt a sztereoizomerek NMR-el történő megkülönböztetésére [9. ábra].



9. ábra. A csatolási állandó (J) torziós szögtől (Θ) való függése Karplus szerint.

3. Kitekintés

A módszer fent vázolt pulzus-Fourier elve utat nyitott a több pulzusos, és több mag gerjesztésén alapuló mérési módszerek *százainak* kidolgozásának, melyekkel más és más információt kaphatunk a molekulák szerkezetéről. Így az NMR napjainkban nélkülözhetetlen szerkezetvizsgáló módszer a kémiában, biokémiában és anyagtudományokban. Továbbfejlesztve pedig MRI (magnetic resonance imaging) néven bevonult az orvosdiagnosztikába is.

4. Irodalom

1. P.J. Hore: Mágneses magrezonancia, Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, 2004.
2. Sohár Pál: Mágneses magrezonancia-spektroszkópia, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1976.