

**Chemistry for Life,
Chemistry for better Life**



Elméleti feladatok



**2006. július 7.
Gyeongsan, Korea**

Általános szabályok

- Írd fel a neved és a kódod a válaszlap minden oldalára!
- 5 órád van a feladatsor megoldására. A STOP utasítás elhangzása utáni munka esetén nulla pontot kaphatsz az egészre!
- A válaszaidat és minden számításodat a válaszlap kijelölt helyeire írd!
- Csak a kiadott tollat és számológépet használd!
- A feladatlap 23 sorszámozott oldalt tartalmaz, a válaszlap 19 oldalból áll.
- Szükség esetén kérheted az eredeti angol verziót is!
- A klotyóra csak engedéllyel mehetsz!
- A vizsga befejezése után minden lapot (beleértve a feladatsort és a válaszlapokat is) tedd bele a borítékba és ragaszd le!
- Maradj a fenekeden, amíg nem utasítanak, hogy leléphetsz!

Periodic Table of Elements

with atomic masses

1 H 1.01																	2 He 4.00
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31											13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.07	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.88	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.39	31 Ga 69.72	32 Ge 72.61	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.94	43 Tc 98.91	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.3	57-71	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.19	83 Bi 208.98	84 Po 208.98	85 At 209.99	86 Rn 222.02
87 Fr 223	88 Ra 226	89-103	104 Rf 261	105 Db 262	106 Sg 263	107 Bh 264	108 Hs 265	109 Mt 268									

57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm 144.92	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.04	71 Lu 174.97
89 Ac 227	90 Th 232	91 Pa 231	92 U 238	93 Np 237	94 Pu 244	95 Am 243	96 Cm 247	97 Bk 247	98 Cf 251	99 Es 252	100 Fm 257	101 Md 258	102 No 259	103 Lr 262

Állandók és hasznos képletek

Egyetemes gázállandó:	$R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Faraday-állandó:	$F = 96\,485 \text{ C mol}^{-1}$
Standard nyomás:	$p = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$
Standard hőmérséklet:	$T = 25^\circ\text{C} = 298,15 \text{ K}$
Avogadro-szám:	$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Planck-állandó:	$h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
Fénysebesség:	$c = 3,00 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$

$$DG = DH - TDS$$

$$DG = -nFE$$

$$DG^0 = -RT \cdot \ln K$$

$$DG = DG^0 + RT \cdot \ln Q,$$

$$\text{ahol } Q = \frac{\text{a termékek koncentrációinak hatványszorzata}}{\text{a kiindulási anyagok koncentrációinak hatványszorzata}}$$

$$DH(T_1) = DH^0 + (T_1 - 298,15 \text{ K}) \cdot C_p \quad (C_p = \text{állandó})$$

$$\text{Arrhenius-egyenlet:} \quad k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$$\text{Ideális gázok törvénye:} \quad pV = nRT$$

$$\text{Nernst-egyenlet:} \quad E = E^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{c_{ox}}{c_{red}}$$

$$\text{Beer-Lambert törvény:} \quad A = \log \frac{P_0}{P} = e \cdot c \cdot d$$

$$V(\text{henger}) = pr^2h$$

$$A(\text{gömb}) = 4pr^2$$

$$V(\text{gömb}) = \frac{4}{3}pr^3$$

$$1 \text{ J} = 1 \text{ N m}$$

$$1 \text{ N} = 1 \text{ kg m s}^{-2}$$

$$1 \text{ Pa} = 1 \text{ N m}^{-2}$$

$$1 \text{ W} = 1 \text{ A V} = 1 \text{ J s}^{-1}$$

$$1 \text{ C} = 1 \text{ A s}$$

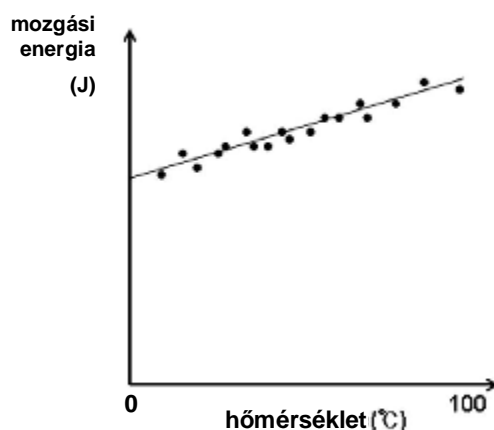
1. Az Avogadro-szám

(5 pont)

Gömbalakú vízcseppecskéket diszpergálunk argongázban. 27°C-on minden csepp 1,0 mikrométer átmérőjű és ütközik az argonnal. Tegyük fel, hogy a vízcseppek nem ütköznek egymással. A cseppek átlagos sebessége 27 °C-on 0,50 cm/s, a sűrűségük 1,0 g/cm³.

1-1. Számítsd ki egy csepp átlagos mozgási energiáját ($mv^2/2$) 27°C-on. A gömb térfogata $(4/3)\pi r^3$, ahol r a sugár.

Ha változik a hőmérséklet, akkor a csepp mérete és sebessége is megváltozik. Azt találták, hogy egy csepp átlagos mozgási energiája 0 °C és 100 °C között a hőmérséklettel lineárisan változik. Tételezzük fel, hogy az összefüggés 0 °C alatt is lineárisan változik.



Termikus egyensúlyban a részecskék átlagos mozgási energiája a részecskék tömegétől függetlenül azonos (ekvipartíció elve).

Az argongáz (relatív atomtömege 40) állandó térfogaton vett fajhője $0,31 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

1-2. Az ideális gáztörvény, a gázállandó, valamint a Boltzmann állandó használata nélkül számítsd ki az Avogadro-számot!

2. A hidrogén észlelése

(5 pont)

A hidrogén messze a leggyakoribb elem a világegyetemben. Az „élet” a világegyetemben alapvetően a hidrogénre épül.

2-1. A világegyetemben kb. 10^{23} csillag található. Tételezzük fel, hogy a csillagok a Naphoz hasonlóak (sugár: 700 000 km, sűrűség: $1,4 \text{ g/cm}^3$, tömegének $3/4$ -e hidrogén, $1/4$ -e pedig hélium). Egy értékes jegyre becsüld meg a világegyetem összes csillagjában található protonok számát!

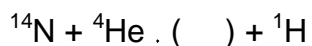
1920-ban Cecilia Payne a csillagok fényének spektrális analízise során felfedezte, hogy a legtöbb csillagban a hidrogén a leggyakoribb elem.

2-2. A hidrogénatom elektronállapotainak energiáját, a proton és az elektron végtelen távolságánál vett 0 referencia energiához viszonyítva, a $-C/n^2$ kifejezés írja le, ahol n a főkvantumszám, C pedig egy állandó. Az $n=2 \rightarrow n=3$ átmenet (656,3 nm a Balmer-sorozatban) észleléséhez az alapállapotú hidrogénatom elektronját először gerjeszteni kell az $n = 2$ állapotba. Számítsd ki (nm-ben) annak a csillagok fényében található abszorpciós vonalnak a hullámhosszát, amely az $n=1 \rightarrow n=2$ átmenethez tartozik!

2-3. Wien-törvénye szerint egy adott T hőmérsékleten a feketetest által kibocsátott sugárzás maximális fényintenzitásához tartozó hullámhossz (λ) megadható a következő összefüggéssel: $\lambda T = 2,9 \times 10^{-3} \text{ mK}$. Számítsd ki egy olyan csillag felszíni hőmérsékletét, amely feketetest-sugárzásának maximális intenzitása a hidrogén $n=1 \rightarrow n=2$ átmeneténél található.

A proton és az elektron mágneses momentuma közötti kölcsönhatás következtében a hidrogén alapállapota két hiperfinom szintre hasad fel. A csillagközi tér hidrogénjének hiperfinom átmenetéhez tartozó 1420 MHz-es színképvonalat Purcell fedezte fel 1951-ben.

- 2-4.** A csillagközi hidrogén elektronjait a csillagok fénye nem gerjesztheti. Azonban az 2,7 K-es kozmikus háttérsugárzás előidézhethet hiperfinom átmenetet. Számítsd ki annak a feketetestnek a hőmérsékletét, melynek maximális intenzitása az 1420 MHz-es átmenetnél található!
- 2-5.** Wien alacsony nyomású hidrogéngázban történő kisüléssel hidrogénionokat állított elő, és meghatározta a hozzájuk tartozó e/m (töltés/tömeg) értéket, amely a legnagyobbak adódott a különféle kipróbált gázok között. 1919-ben Rutheford alfarészecskékkel bombázott nitrogént, miközben pozitívan töltött részecske kilépését észlelte, amelyről kiderült, hogy azonos a Wien által észlelt hidrogénionnal. Rutheford ezt a részecskét „proton”-nak nevezte el. Töltsd ki a válaszlapon a hiányzó részt!



3. Csillagközi kémia

(5 pont)

A csillagközi kémiát a földi élet előjátékának is szokás tekinteni. A csillagközi térben molekulák jöhetnek létre csillagközi por–jégzemcsék (IIG) felületén heterogén kémiai reakciók során. Úgy gondolják, hogy a H és C atomok az IIG felületén reagálnak CH molekulát eredményezve. A termék CH molekula deszorbeálódhat a felületről, vagy tovább reagálhat, miután a felületen vándorolva (migrálva) újabb adszorbeálódott H atomokkal találkozik. Ez utóbbi reakciók eredményeképpen CH₂, CH₃, stb. molekulák jönnek létre.

Attól függően, hogy a felületen vándorló molekula mekkora energiával „ugrik” el az adszorpció helyéről, véglegesen elhagyhatja a felületet, vagy egy új pozícióba térhet vissza a felületen. A deszorpció és a migrációs ugrási lépések sebessége az Arrhenius-egyenletet ($k = A \exp(-E/RT)$) követi, ahol k a deszorpció, illetve a migrációs ugrási lépés sebességi együtthatója, A az „ugrási” frekvencia, és E a megfelelő esemény aktiválási energiája.

3-1. A CH deszorpciója az IIG felületről elsőrendű kinetikát követ. Számold ki a CH molekula átlagos tartózkodási idejét az IIG felületen 20 K hőmérsékleten! Tételezd fel, hogy $A = 1 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ és $E_{\text{des}} = 12 \text{ kJ mol}^{-1}$!

3-2. Számítsd ki azt a legrövidebb időt, ami ahhoz szükséges, hogy egy CH részecske a kezdeti helyzetéből az IIG felület szemközti oldalára migráljon egymást követő ugrások sorozatán keresztül! Tételezzük fel, hogy a migráció aktiválási energiája (E_{mig}) 6 kJ mol^{-1} , és az IIG egy $0,1 \mu\text{m}$ sugarú gömb. Minden migrációs ugrási lépés $0,3 \text{ nm}$ távolsággal mozdítja el a molekulát a felszínen. Mutasd meg számolásod részleteit, és jelöld meg a helyes választ az alábbi (a)–(e) pontok közül!

- (a) $t \leq 1 \text{ nap}$ (b) $10 \text{ nap} \leq t \leq 10^2 \text{ év}$ (c) $10^3 \text{ év} \leq t \leq 10^6 \text{ év}$
(d) $10^7 \text{ év} \leq t \leq 10^{10} \text{ év}$ (e) $t \geq 10^{11} \text{ év}$

3-3. Vizsgáld meg a CO és H₂ között lejátszódó reakciót, mely H₂CO molekulát eredményez! A reakció aktiválási energiája egy fémkatalizátor felületén 20 kJ mol⁻¹. Ebben a reakcióban a formaldehid 1 molekula/s/hely sebességgel keletkezik 300 K hőmérsékleten. Becsüld meg a formaldehid képződésének egy helyre vonatkozó sebességét, ha a reakció 20 K hőmérsékleten zajlik!

3-4. Mely állítások igazak? Karikázd be az igaz válaszoknak megfelelő csoportot!

(a) A legtöbb CH speciesz deszorbeálódik az IIG felületről mielőtt más reaktánsal találkozna a felületi migráció során.

(b) Az IIG részecskék elősegítik az egyszerűbb molekulák bonyolultabb molekulákká történő átalakulását a csillagközi térben.

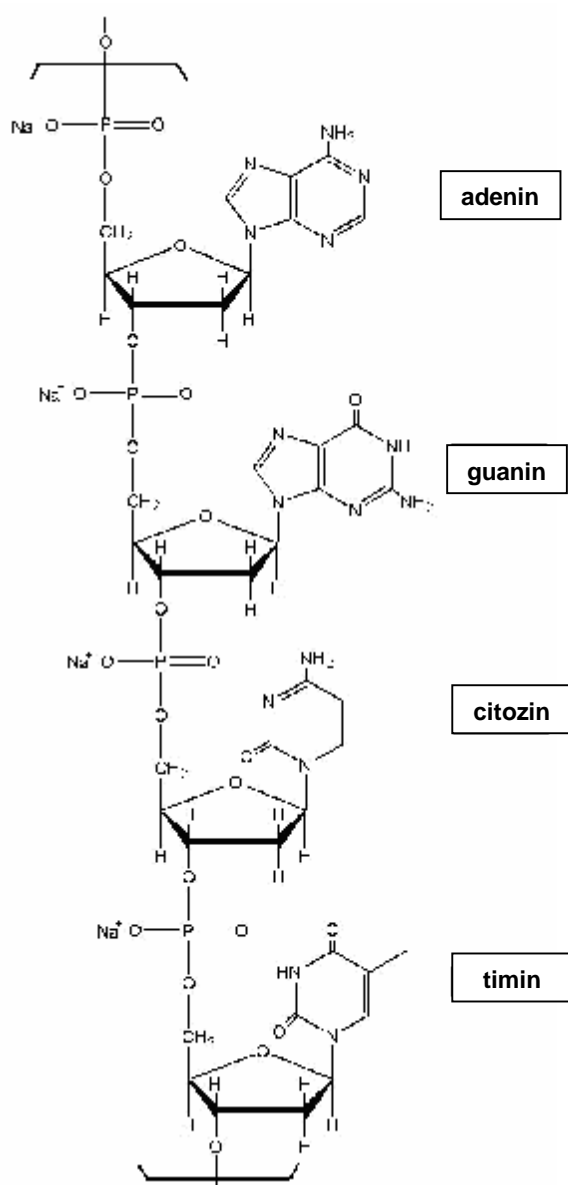
(c) Ahhoz, hogy az IIG felületen számottevő sebességű kémiai reakció mehessen végbe 20 K-en a világegyetem élettartama alatt (1×10^{10} év), a reakció aktiválási energiájának nullának vagy elhanyagolható nagyságúnak kell lennie.

(a) (b) (c) (a, b) (a, c) (b, c) (a, b, c)

4. A DNS kémiája

(5 pont)

4-1. 1944-ben Oswald Avery egy genetikai anyagot izolált és elemvizelés használatával megmutatta, hogy ez a dezoxiribonukleinsav (DNS) nátriumsója. A DNS egy szegmense, melynek a moláris tömege 1323,72, alább látható.



Feltéve, hogy a DNS láncban a négy bázis egyforma (ekvimoláris) mennyiségben van jelen, határozd meg, hogy hány hidrogénatom jut egy

foszforatomra! Számítsd ki 3 értékes jegyre a hidrogén elméletileg várt tömegszázalékos arányát a DNS elemvizeléskor!

4-2. A DNS-ből Chargaff extrahálta a lebontott bázisokat, és UV spektrofotometriásan, a Lambert–Beer-törvény segítségével, meghatározta a koncentrációjukat. Chargaff a bázisok alábbi molarányát figyelte meg a DNS-ben:

adenin : guanin = 1,43

timin : citozin = 1,43

adenin : timin = 1,02

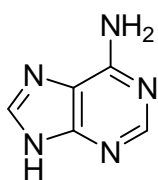
guanin : citozin = 1,02

Chargaff felfedezése arra a feltételezésre vezetett, hogy a bázisok párosával vannak jelen a DNS-ben. Watson és Crick 1953-as híres Nature cikkükben így írnak: „Nem kerülte el figyelmünket, hogy az általunk javasolt specifikus bázispárok megléte azonnal felveti a genetikai anyag lehetséges másolási mechanizmusát“.

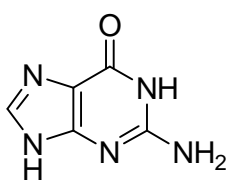
Rajzold fel a DNS-ben levő specifikus bázispárok szerkezetét! Ne jelöld a cukor-foszfát vázát és jelöld a kialakuló hidrogénkötéseket!

4-3. A mutáció a fentiektől eltérő bázispárok kialakulásával is megtörténhet. Rajzold fel három, a fentiektől eltérő, lehetséges bázispárt!

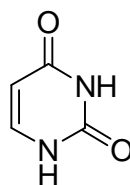
4-4. A föld prebiotikus atmoszférájában a purin-, és pirimidinbázisok HCN-ből, NH₃-ból és H₂O-ból való keletkezésének lehetőségét laboratóriumi kísérletekkel is igazolták. Írd fel az alábbi molekulák kialakulásához szükséges HCN és H₂O molekulák minimális számát!



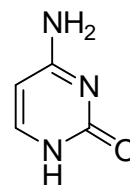
adenin



guanin



uracil



citozin

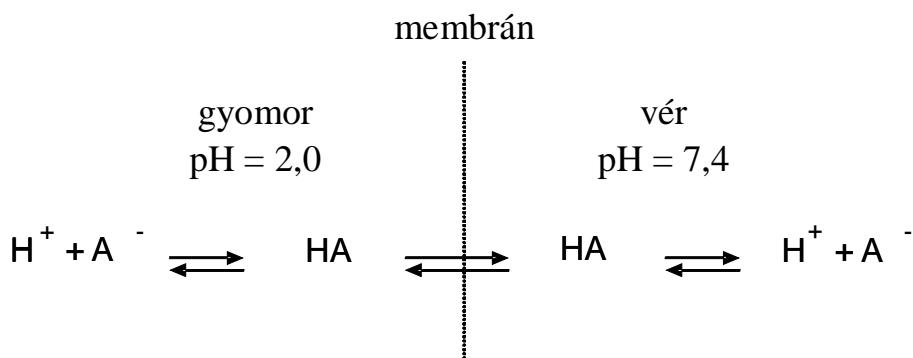
5. Sav-bázis kémia

(5 pont)

5-1. Számítsd ki a $[H^+]$ -t, a $[OH^-]$ -t, a $[HSO_4^-]$ -t és a $[SO_4^{2-}]$ -t a $1,0 \times 10^{-7}$ mol/dm³-es kénsavoldatban (25 °C-on: $K_v = 1,0 \times 10^{-14}$, $K_{s2}(H_2SO_4) = 1,2 \times 10^{-2}$). A megoldásban a tömeg- és töltésegyenlegek segítségével lehetnek. A választ két értékesjegy pontosságra add meg!

5-2. Számítsd ki, mekkora térfogatú 0,80 M-os NaOH-oldatot kell 250 ml térfogatú, 3,48 ml tömény foszforsavoldatból készült oldathoz adni, hogy 7,4-es pH-jú pufferoldatot kapjunk? A választ három értékesjegy pontosságra add meg! (A foszforsav H_3PO_4 , töménysége 85 tömeg%, $r = 1,69$ g/ml, $M_r = 98,00$, $pK_1 = 2,15$, $pK_2 = 7,20$, $pK_3 = 12,44$)

5-3. Egy gyógyszer hatékonysága nagymértékben függ attól, hogy milyen mértékben képes felszívódni a vérkeringésbe. A sav-bázis kémia nagy szerepet játszik a gyógyszer-felszívódásban.



Tételezzük fel, hogy egy gyenge savként viselkedő gyógyszer ionos formája (A^-) nem juthat át a membránon, míg a semleges forma (HA) szabadon áthatol rajta. Azt is feltételezzük, hogy az egyensúly beállt, vagyis HA koncentrációja mindkét oldalon azonos. Számítsd ki az aszpirinnek (acetil-szalicilsav, $pK = 3,52$) a vérben és a gyomorban mért teljes koncentrációjának ($[HA] + [A^-]$) arányát!

6. Elektrokémia

(5 pont)

A víz molekulája nagyon stabil, elterjedt a Földön és nélkülözhetetlen az élethez. Épp ezért a vizet sokáig elemnek vélték. Azonban nem sokkal a Volta-oszlop 1800-ban való feltalálását követően Nicolson és Carlyle a vizet elektrolízissel hidrogénre és oxigénre bontotta.

6-1. A vizet tekinthetjük úgy, mint a hidrogén oxigénnel oxidált alakját. Ebből adódóan hidrogént fejleszthetünk a víz redukciójával nátrium-szulfát vizes oldatából, az elem negatív pólusaként platinaelektrodot használva. Az oldat az elektród környezetében lúgos lesz. Írd fel a víz redukciójának elektródreakcióját rendezett egyenlettel!

6-2. A víz úgy is tekinthető, mint az oxigén hidrogénnel redukált alakja. Ilyen módon az oxigén előállítható a cella pozitív pólusaként platinaelektrodot használva a víz oxidációjával. Írd fel a víz oxidációjának elektródreakcióját rendezett egyenlettel!

6-3. Ha két rézelektrodot használunk, csak az egyik elektródon fejlődik gáz az elektrolízis kezdeti szakaszában. Írd fel azon az elektródon végbemenő elektródreakció egyenletét, ahol nem fejlődik gáz!

Vizes oldatban egy másik redukálható részecske a nátriumion lehet. A nátriumionnak fémnátriummá való redukciója vizes oldatban nem megy végbe, mivel elsőként a víz redukálódik. Humphrey Davy azonban 1807-ben felfedezte, hogy nátrium előállítható elektrolízissel nátrium-klorid olvadékából.

6-4. Ezen megfigyelések alapján kösd össze az elektródreakciókat a voltban kifejezett standard potenciálokkal!

A rézion (Cu^{2+}) redukciója	. ----- .	+0.340
Az oxigén redukciója	. .	-2.710
A víz redukciója	. .	-0.830
A nátriumion (Na^+) redukciója	. .	0.000
A hidrogénion redukciója	. .	+1.230

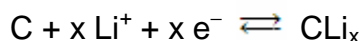
Az elektrópotenciált más, az elektród közelében lejátszódó reakciók is befolyásolják. A 0,100 M-os Cu^{2+} oldatban a Cu^{2+}/Cu elektród potenciálja megváltozik a $\text{Cu}(\text{OH})_2$ kicsapódásakor. Három értékesjegyre válaszold meg a következő kérdéseket. A hőmérséklet $25\text{ }^\circ\text{C}$. $25\text{ }^\circ\text{C}$ -on $K_v = 1,00 \times 10^{-14}$.

6-5. A $\text{Cu}(\text{OH})_2$ kicsapódása $\text{pH} = 4,84$ -nél kezdődik meg. Határozd meg a $\text{Cu}(\text{OH})_2$ oldhatósági szorzatát!

6-6. Számítsd ki a $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{sz}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{sz}) + 2\text{OH}^-$ reakció standard redukciós potenciálját!

6-7. Számítsd ki az elektródpotenciált $\text{pH} = 1,00$ -nél!

Az újratölthető lítiumion elemben lítium-kobalt-oxid a pozitív, egy speciális szén pedig a negatív pólus aktív alkotórésze. A töltés/kisütés ciklusokban a következő reverzibilis elektródreakciók mennek végbe:



Az elem tárolt energiájának teljes mennyisége mAh-ban adható meg. Egy 1500 mAh erejű elem 15 órán át 100 milliamper erősségű áramot képes termelni.

6-8. Az elemben a lítiumatomok a grafit rétegei közé épülnek be. Tegyük fel, hogy a lítium : szén maximális aránya 1 : 6! Számítsd ki az 1,00 gramm grafitot tartalmazó, maximális lítiumtartalmú elem elméleti töltéskapacitását! Válaszodat három értékesjegy pontossággal, mAh/g egységben add meg!

7. Hidrogén alapú gazdaság

(4 pont)

A hidrogén tömegegységre vonatkoztatott energia-sűrűsége nagyobb, mint a széné. Így, történetileg megfigyelhetünk egy fokozatos elmozdulást az egyre magasabb hidrogéntartalmú fűtőanyagok használatának irányába: szén → kőolaj → földgáz → hidrogén. A sikeres hidrogénalapú gazdaság megalapozásának két legnagyobb akadályát a költséghatékony gyártás és a biztonságos tárolás problémája jelenti.

7-1. Tekintsünk egy hidrogénnel töltött palackot 80 MPa nyomáson és 25 °C hőmérsékleten! Az ideális gáztörvény alkalmazásával becsüld meg a hidrogén sűrűségét a palackban kg/m³ egységben!

7-2. Számítsd ki az azonos tömegű hidrogén és szén égése során felszabaduló hő arányát! A különbség túlnomórészt abból fakad, hogy a hidrogén legnagyobb arányban előforduló izotópja nem tartalmaz neutron, és nem rendelkezik belső elektronhéjjal sem. $\Delta H_k^\circ [\text{H}_2\text{O}(f)] = -286 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H_k^\circ [\text{CO}_2(g)] = -394 \text{ kJ/mol}$.

7-3. Számítsd ki az 1 kg hidrogén elégetése során elméletileg kinyerhető maximális munkát (a) egy olyan motor működése során, mely hidrogén üzemanyagcellát tartalmaz, és (b) egy olyan hőerőgépben, amely 25 °C és 300 °C hőmérséklet között működik. A hőerőgép hatásfoka a két működési hőmérséklet T_{hideg} és T_{meleg} között az $[1 - T_{\text{hideg}}/T_{\text{meleg}}]$ képlettel adható meg.

$$S_{298}^\circ[\text{H}_2(g)] = 131 \text{ J/(K mol)}$$

$$S_{298}^\circ[\text{O}_2(g)] = 205 \text{ J/(K mol)}$$

$$S_{298}^\circ[\text{H}_2\text{O}(f)] = 70 \text{ J/(K mol)}$$

Ha fűtőanyagcellánk 1 W teljesítménnyel működik a cella standard potenciáljának megfelelő feszültségen, akkor mennyi ideig és mekkora áramerősséggel működik az elektromos motor?

8. Vasoxidok kémiája

(5 pont)

A vas atommagja a legstabilabb az elemek atommagjai között, ezért a vörös óriás csillagok magjában, ahol az élet szempontjából fontos elemek (pl. C, N, O, P, S, stb.) nukleoszintézise megy végbe, vas gyűlik fel. Ennek következménye az, hogy a vas nagyon gyakori a nehéz elemek között a világegyetemben, valamint a Földön is.

8-1. A vas-oxidok redukciója technológiájának kifejlődése az emberi civilizáció történetében egyik döntő mozzanata volt. A vaskohóban lejátszódó legfontosabb reakciók a következők:



8-1-1. Jelöld minden reakcióban a redukálószer!

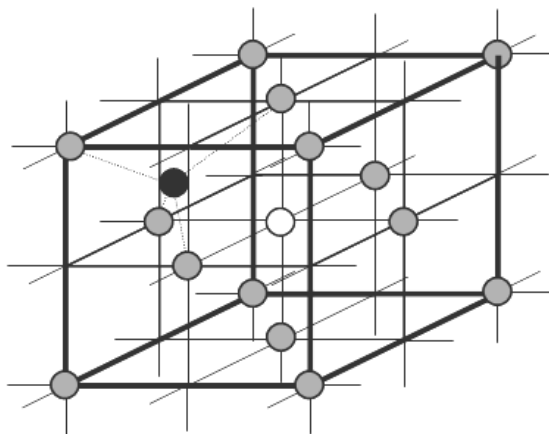
8-1-2. Rendezd a (3) egyenletet, és számold ki a (3) egyenlet egyensúlyi állandóját 1200 °C hőmérsékleten! ($\Delta H_k^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})) = -824,2 \text{ kJ/mol}$; $S^\circ(\text{J/mol/K})$: $\text{Fe(s)} = 27,28$; $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) = 87,40$; $\text{C(s)} = 5,74$; $\text{CO(g)} = 197,674$; $\text{CO}_2(\text{g}) = 213,74$)

8-2. A „celadon” edények készítésekor a Fe_2O_3 -t faszenes égetőkemencékben részlegesen redukálják a Fe_3O_4 és a FeO oxidok keverékévé. A különböző oxidok mennyisége és a „celadon” kerámiák misztikus színe összefüggést mutat.



Az Fe_3O_4 (magnetit) maga is egy Fe^{2+} és Fe^{3+} ionokat tartalmazó keverék oxid, amelyik az AB_2O_4 általános képlettel jellemezhető vegyületek csoportjába sorolható. Az oxidionok egy lapcentrált köbös rácsban helyezkednek el. Az ábra az oxidionok elrendeződését mutatja (szürke pontok), a kétértékű A és a

háromértékű B kationok egy-egy jellemző elhelyezkedésével. A sötét kör a tetraédes helyet, míg a fehér kör az oktaédes helyet mutatja.



8-2-1. Mennyi oktaédes hely szabad a vasionok számára az AB_2O_4 elemi cellájában? Egyes helyeken szomszédos elemi cellák osztoznak.

Az AB_2O_4 normál és inverz spinell szerkezetet vehet fel. A normál spinell szerkezetben a két B ion két oktaédes helyet foglal el, míg az A ion egyet a tetraédes helyek közül. Az inverz spinell szerkezetben az egyik B ion tetraédes, a másik B ion és az A ion egy-egy oktaédes helyet foglal el.

8-2-2. A lehetséges tetraédes helyek hány %-át foglalják el vasionok (Fe^{2+} és Fe^{3+} együttesen) az Fe_3O_4 -ben?

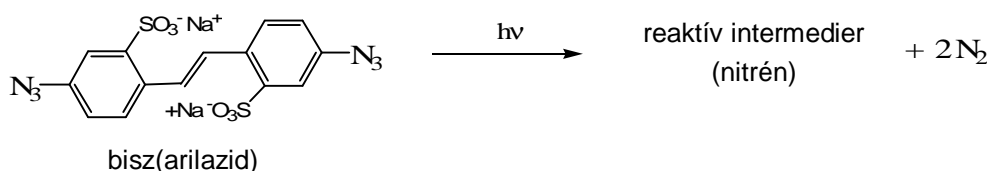
8-2-3 Az Fe_3O_4 -nek inverz spinell szerkezete van. Rajzold fel a Fe^{2+} ionok kristálytér felhasadási diagramját és töltsd fel az elektronokkal! Az elektronpárosítási energia nagyobb, mint az oktaédes tér felhasadása.

9. Fotolitografikus eljárások félvezetők előállításában

(5 pont)

A fotolitográfiai eljárást a félvezetőgyártás során arra használják, hogy egy fotomaszk mintázatát leképezzék a szubsztrátum felületére. Egy jellegzetes fotolitografikus eljárás során fénnel világítják meg a kívánt áramkör rajzolatát tartalmazó fotomaszkon keresztül a fotoellenállással borított szilikon chipet.

9-1. A legelső fotoellenállások egy olyan fotokémiai reakción alapultak, mely során reaktív intermedierek keletkeznek bisz(arilazidok)ból. A polimer kialakulása az azidokból keletkező reaktív nitrén reakcióján alapul.

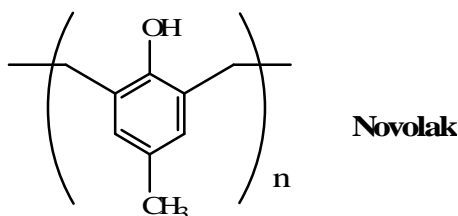


9-1-1. Rajzold fel a $\text{CH}_3\text{-N}_3$, a bisz(arilazidok) legegyszerűbb analógjának két lehetséges Lewis-szerkezetét! Tüntesd fel a formális töltéseket!

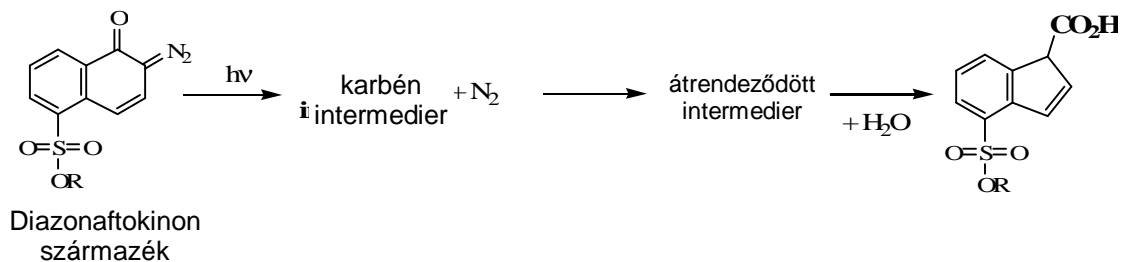
9-1-2. Rajzold fel a $\text{CH}_3\text{-N}_3$ -ből keletkező nitrén Lewis-szerkezetét!

9-1-3. Rajzold fel két olyan termék szerkezetét, amelyek a $\text{CH}_3\text{-N}_3$ -ből keletkező nitrén és etilén (CH_2CH_2) gáz reakciójában keletkezhetnek!

9-2. A Novolak polimeren alapuló fotoellenállásokban savat használnak az oldhatóságuk megváltoztatására. A savat fotokémiai úton lehet előállítani diazonaftokinonból. A modern mikroelektronikai forradalom „pozitív” fotoellenállásainak legjelentősebb képviselői a „Novolakok”.



Besugárzás hatására a diazonaftokinon fotokémiai bomlása és az azt követő átrendeződés karbonsavat eredményez.

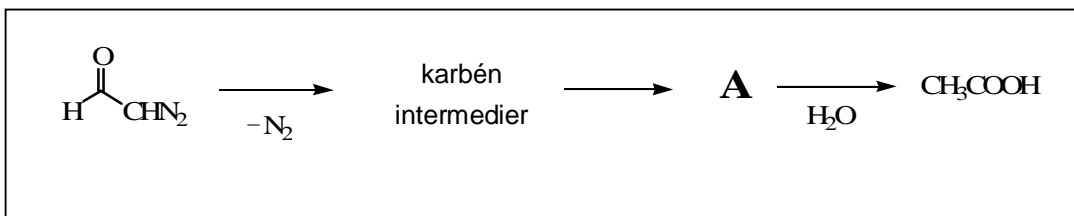


9-2-1. Rajzold fel a diazoacetaldehydnek (lásd alant), a diazonaftokinon legegyszerűbb analógjának három lehetséges Lewis-szerkezetét! Tüntesd fel a formális töltéseket!

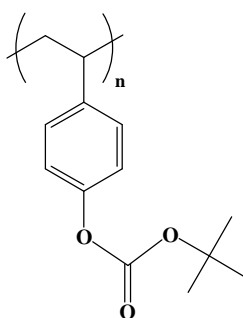


diazoacetaldehyd

9-2-2. Rajzold fel a diazoacetaldehydből nitrogénvesztéssel és átrendeződéssel keletkező **A** köztitermék szerkezetét! **A** megfelel a Lewis-féle oktettszabálynak és vízzel reagálva ecetsavat (CH_3COOH) eredményez.

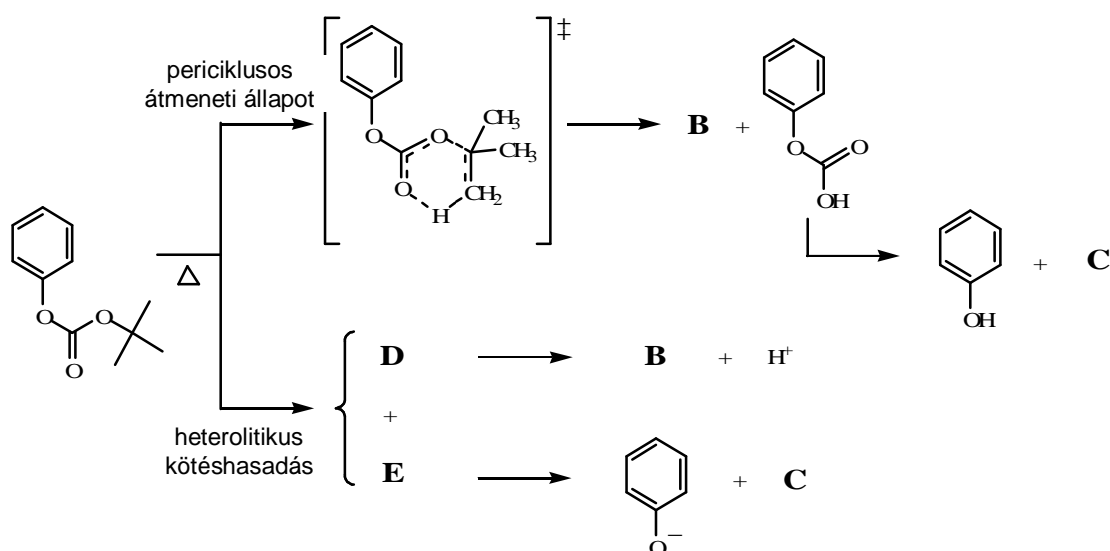


9-3. A kémiai erősítésen alapuló újabb fotoellenállásokat 1982-ben fedezték fel. A pozitív-módú kémiai erősítés legnépszerűbb formája a különböző savérzékeny védőcsoportokat (pl. t-butoxikarbonil, Boc) hordozó poli(*p*-hidroxisztirol) fotoellenállások savkatalizált átalakítása.

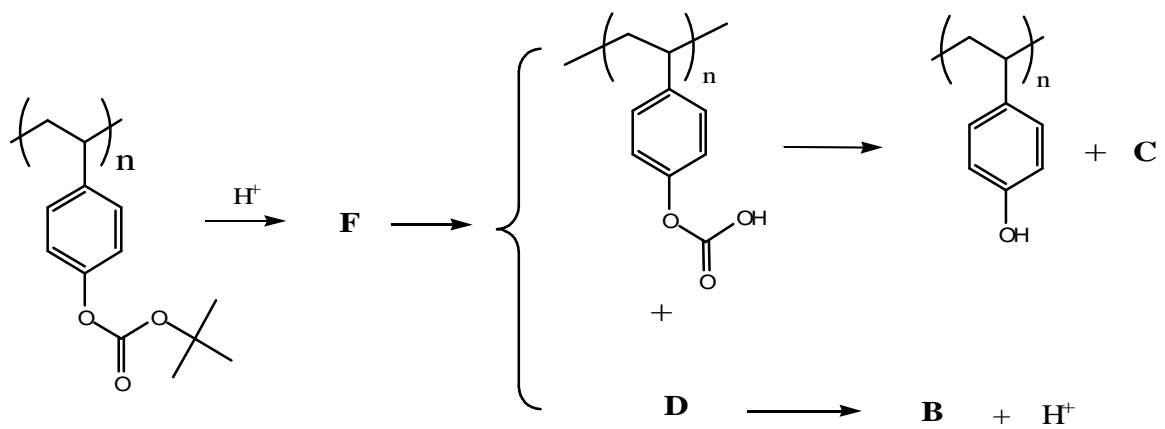


A karbonátészter termikus bomlása önmagában általában jóval 150 °C felett játszódik le.

9-3-1. A termikus bomlás mechanizmusára két, viszonylag nagy aktiválási energiájú mechanizmust is javasoltak. Rajzold fel a két reakcióúton keletkező intermedierek és termékek szerkezetét!



9-3-2. Nyomnyi mennyiségű sav jelenlétében a reakció már 100 °C alatt is lejátszódik. Rajzold fel a Boc védőcsoport alkalmazásán alapuló kémiai erősítés során sav hatására feltehetőleg keletkező **F** köztitermék szerkezetét!



10. Természetes vegyületek – szerkezet bizonyítás

(9 pont)



Licorice (*Glycyrrhiza uralensis*)



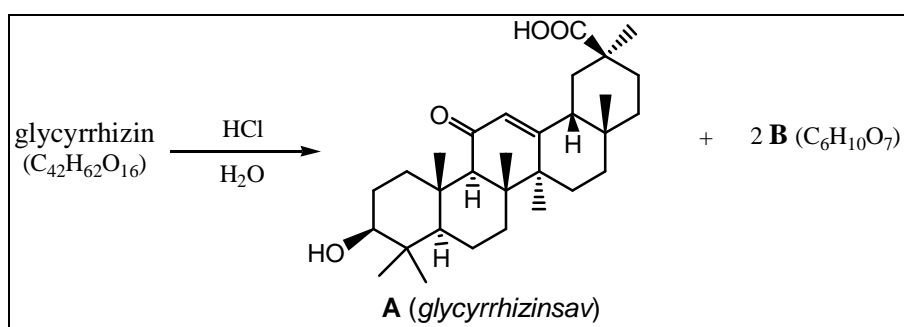
Licorice gyökér

A licorice (édesgyökér) gyökeréből kinyert édesítőszer majd 150-szer édesebb a kristálycukornál. A licorice édességéért és gyógyászati hatásaiért felelős, legnagyobb mennyiségben jelenlevő vegyület a *glycyrrhizin* ($C_{42}H_{62}O_{16}$).

A *glycyrrhizin* semlegesítéséhez három ekvivalens NaOH-ra van szükség.

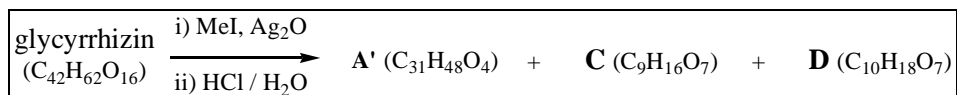
A *glycyrrhizin* savas hidrolízise során *glycyrrhizinsav* (**A** – $C_{30}H_{46}O_4$) és **B** ($C_6H_{10}O_7$) keletkezik 1:2 mólarányban (1. ábra).

1. ábra



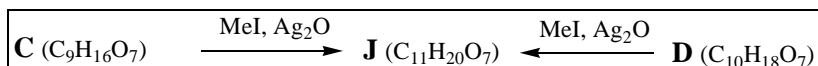
Ha a hidrolízis előtt a *glycyrrhizint* az összes lehetséges helyen metileztük metil-jodiddal (MeI), a hidrolízis során **A'** (metil-glycyrrhizinát), **C** és **D** keletkezett (2. ábra). **B**, **C** és **D** egyaránt anomer vegyületek keverékei.

2. ábra



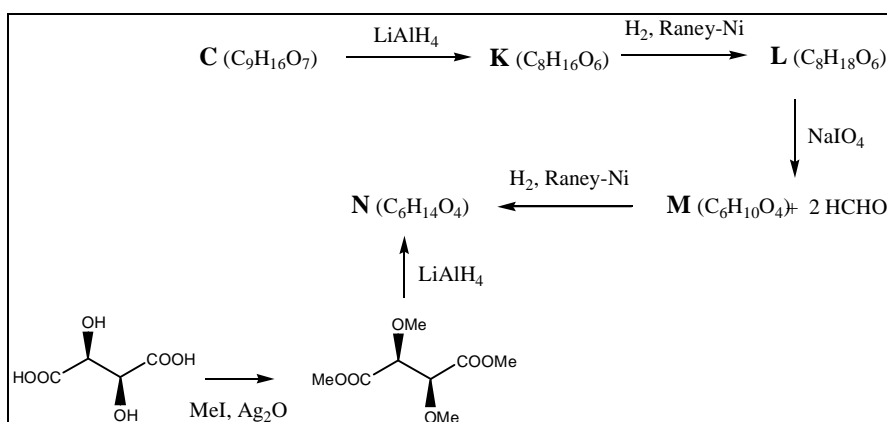
C és **D** metilezése metil-jodiddal ugyanazt a **J** vegyületet eredményezte (3. ábra)

3. ábra



C redukciója LiAlH_4 -del **K**-t eredményezett, aminek a redukzív továbbalakítása **L**-hez vezetett. Az **L**-ben levő vicinális diolok oxidatív hasítása NaIO_4 -tal **M** és két ekvivalens formaldehid keletkezéséhez vezetett. **M** redukciójával **N**-hez jutottak. **N** szerkezetét és sztereokémiáját *D*-(-)-borkósavból kiinduló, ennek metilezését, majd a termék redukcióját magába foglaló független szintézissel is bizonyították (4. ábra). **L** $^1\text{H-NMR}$ spektrumában a metilcsoportok két elkülönülő csúcsot adtak (**L** nem szimmetrikus).

4. ábra



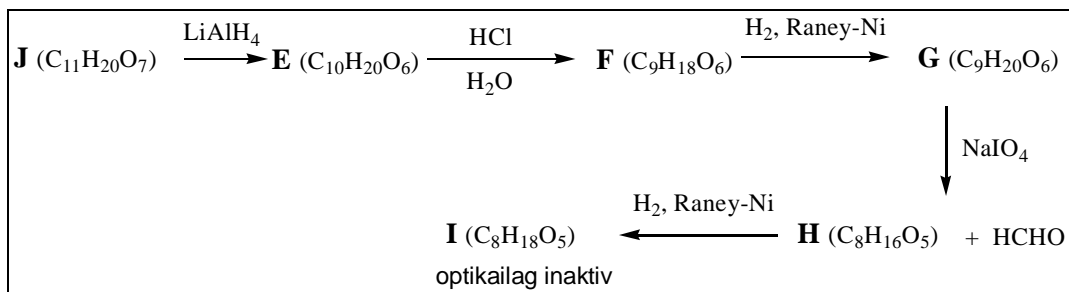
10-1. Egészítsd ki **L**, **M** és **N** szerkezetét a válaszlapon!

10-2. Hány lehetséges szerkezete van **C**-nek? Egészítsd ki **C** lehetséges szerkezeteit a válaszlapon!

C szerkezetének felderítése végett a következő reakciósort végezték el. **J** redukciója **E**-t adta, amelynek savas hidrolízise során **F** keletkezett. **F** redukciója során **G** keletkezett, amelynek NaIO_4 -os oxidációja **H**-t és egy ekvivalens formaldehidet adott. **H** redukciója **I**-t adta. Az **A**–**I** vegyületek közül **I**

az egyetlen optikailag inaktív (5. ábra).

5. ábra



10-3. Egészítsd ki **G** és **I** szerkezetét a válaszlapon!

10-4. Az általad a **10-2** pontban feltüntetett lehetséges szerkezetek közül hányas számú **C** valódi szerkezete?

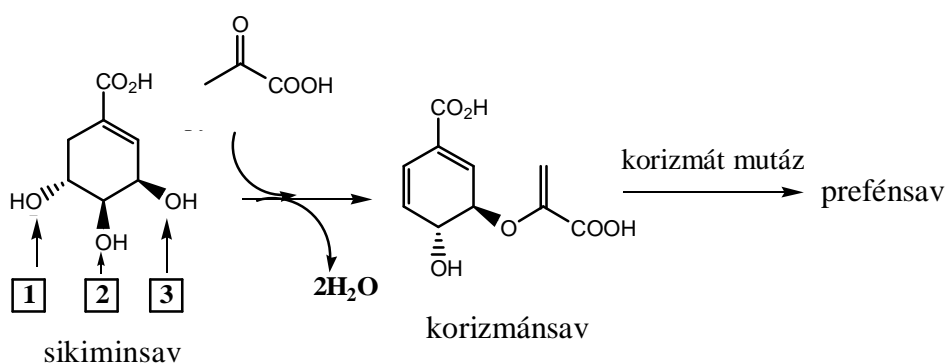
10-5. Egészítsd ki **B**, **D** és **J** szerkezetét a válaszlapon!

10-6. Egészítsd ki a *glycyrrhizin* szerkezetét!

11. Enzimkatalízis

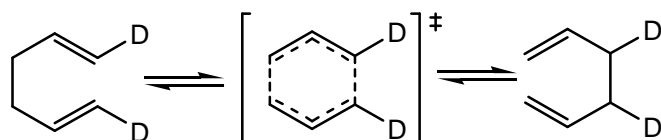
(7 pont)

A sikiminsav bioszintézise az aminosavak, alkaloidok és heterociklusos természetes vegyületek bioszintézisének egyaránt fontos része. A természetben a sikiminsav egy enzimreakció-sorozat útján korizmánsavvá alakul. A korizmánsav továbbalakítását prefénsavvá a korizmát mutáz enzim katalizálja. Ez a lépés elágazási pont az aromás aminosavak (tirozin, fenilalanin) bioszintézisében.



11-1. A sikiminsav korizmánsavvá történő átalakulása során dehidratálódás játszódik le. Válaszd ki, hogy a sikiminsav melyik hidroxilcsoportját veszíti el a dehidratálódás során.

11-2. A korizmát mutáz feladata a korizmánsav átrendezése prefénsavvá. Ez a folyamat a molekula összegképletét változatlanul hagyja. A korizmánsav ún. Claisen-átrendeződés során alakul prefénsavvá, ami egy egy lépéses, az alant bemutatott Cope-átrendeződéshez hasonló periciklusos reakció:



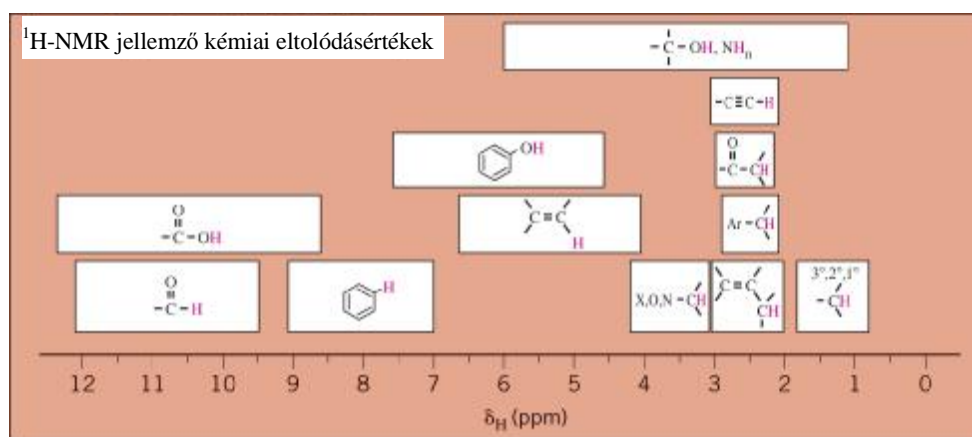
A prefénsav alább felsorolt NMR adatai segítségével tégy javaslatot a prefénsav szerkezetére!

$^1\text{H-NMR}$ (D_2O , 250 MHz): δ 6,01 (2H, d, $J = 10,4$ Hz), 5,92 (2H, dd $J = 10,4$, 3,1 Hz), 4,50 (1H, t, $J = 3,1$ Hz), 3,12 (2H, s). A molekula további három

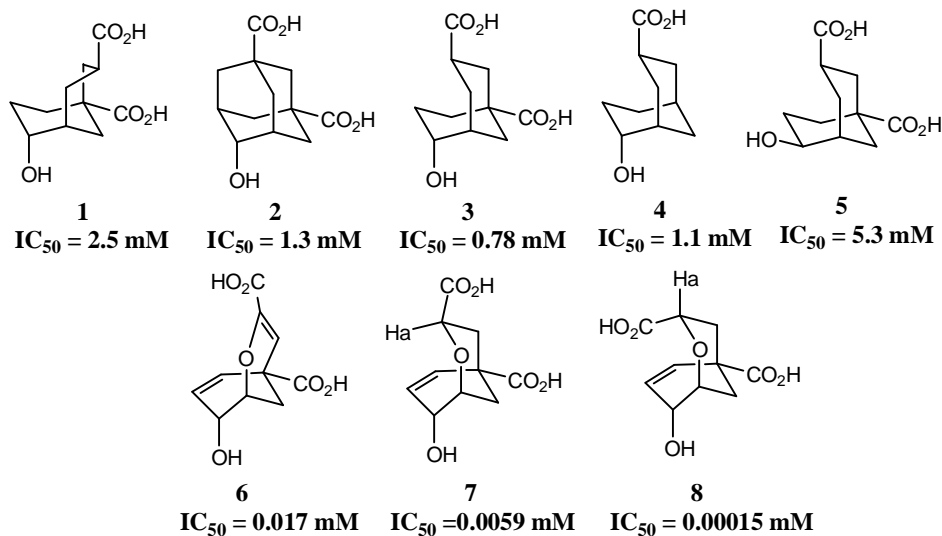
hidrogénatomot tartalmaz, amelyek D₂O-ban gyorsan lecserélődnek és így nem adnak jelet. A prefénsav δ 3,12 ppm-nél található két hidrogénje szintén lecserélődik, de sokkal lassabban.

¹³C-NMR (D₂O, 62,5 MHz): δ 203, 178, 173, 132 (két azonos jelet adó szénatom), 127 (két azonos jelet adó szénatom), 65, 49, 48.

δ, kémiai eltolódás; H, integrál; d, dublett; dd, dublett dublett; J, csatolási állandó; t, triplett; s, szingulett



Feltételezések szerint a korizmát mutáz a Claisen-átrendeződés átmeneti állapotát stabilizálja, ami érdekes célponttá teszi az inhibitor tervezéshez. Az enzim olyan inhibitorait – az ún. átmeneti állapot analógokat (TSA) – amelyek a katalizált folyamat átmeneti állapotára (TS, pl. a szögletes zárójelben feltüntetett szerkezet az előző oldalon) hasonlítanak, úgy tervezik, hogy az enzim aktív centrumát foglalják el. Számos ilyen inhibitort terveztek és állítottak elő, amelyek közül a következő nyolc mutatott számottevő enzimgátlást. Minél kisebb az IC₅₀ értéke (azon inhibitor-koncentráció, melynél az enzimaktivitás a felére csökken), annál hatékonyabb egy inhibitor.



11-3. Válaszd ki az összes igaz állítást a fenti szerkezetek és IC_{50} értékek összehasonlítása alapján. Jelentősnek a legalább 5-szörös különbséget tekintjük.

- (a) A hidroxilcsoport konfigurációja jelentős szerepet játszik az átmeneti állapotban és az inhibitortervezésben.
- (b) Mindkét karboxilcsoport jelenléte fontos az átmeneti állapotban és az inhibitortervezésben.
- (c) A reakció átmeneti állapota két hattagú gyűrűt tartalmaz, egyet szék, egyet pedig csavart kád konformációban.
- (d) **7** és **8** a H_a hidrogének 1H -NMR jele alapján megkülönböztethető.

11-4. Rajzold fel a TSA szerkezetek és IC_{50} értékeik alapján a korizmánsav prefénsavvá való átrendeződésének átmeneti állapotát!

11-5. A nem katalizált folyamattal szemben a korizmat mutat oly mértékben lecsökkenti a reakció aktiválási energiáját, hogy annak sebessége $25^\circ C$ -on $1,0 \times 10^6$ szorosára emelkedik. Számítsd ki, hogy mennyivel csökken a reakció aktiválási energiája a korizmat mutat által katalizált reakcióban $25^\circ C$ -on!

A $\Delta H^\ddagger_{\text{nem katalizált}} = 86900 \text{ J/mol}$ a korizmánsav prefénsavvá való átalakulásában. Mekkora hőmérsékleten lenne a nem katalizált reakció sebessége ugyanakkora, mint az enzimkatalizált folyamat sebessége $25^\circ C$ -on, feltéve, hogy $E_a = \Delta H^\ddagger$.