

Tartalomjegyzék

1. Feladatok	2
1.1. Általános kémia	2
1.2. Analitikai kémia	8
1.3. Fizikai kémia	24
1.4. Szervetlen kémia	45
1.5. Szerves kémia	56
1.6. Biokémia	76
2. Praktikum	80

1. Feladatok

1.1. Általános kémia

1. *Témakör:* Általános kémia; Sztöchiometria; *Olimpia:* 1987, XIX. Veszprém;
Feladat: hivatalos előkészítő; *Szerző:* Dombi András; *Forrás:* hivatalos füzet
Egy vasoxid 24,12% vasat tartalmaz Fe(II) és 48,24%-ot Fe(III) alakban. Mi a képlete?
2. *Témakör:* Általános kémia; Sztöchiometria; *Olimpia:* 1987, XIX. Veszprém;
Feladat: hivatalos előkészítő; *Szerző:* Dombi András; *Forrás:* hivatalos füzet
Berzelius 1843-ban a kalcium atomtömegének meghatározásához kalciumoxidot kalcium-szulfáttá alakított át kénsavas kezeléssel, úgy, hogy a kénsav feleslegét hevítéssel eltávolította. Egy kísérlete során 2,5040 g CaO 6,0750 g CaSO₄-ot eredményezett. Számítsa ki az adatok alapján a kalcium atomtömegét!
3. *Témakör:* Általános kémia; Sztöchiometria; *Olimpia:* 1987, XIX. Veszprém;
Feladat: hivatalos előkészítő; *Szerző:* Dombi András; *Forrás:* hivatalos füzet;
0,5986 g KCl–NaCl keverék 0,7072 g vízmentes szulfátot eredményezett kénsavas kezelés után. Számítsuk ki az eredeti minta százalékos összetételét!
4. *Témakör:* Általános kémia; Sztöchiometria; *Olimpia:* 1987, XIX. Veszprém;
Feladat: hivatalos előkészítő; *Szerző:* Emri József; *Forrás:* hivatalos füzet;
A kálium-klorát mérsékelt hevítésre az alábbi egyenlet szerint bomlik:



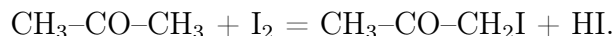
Egy kálium-kloridot és kálium-klorátot tartalmazó keveréket hevítünk.

- (a) Mi a keverék tömegszázalékos összetétele, ha a tömegszázalékban kifejezett KCl-tartalom az izzítás során duplájára nő?
 - (b) Hány g keverék hevítésével nyerhető 1,2 dm³ normál állapotú oxigéngáz?
5. *Témakör:* Általános kémia; Sztöchiometria; *Olimpia:* 1987, XIX. Veszprém;
Feladat: hivatalos előkészítő; *Szerző:* Emri József; *Forrás:* hivatalos füzet
4,2 g Zn + ZnCO₃ keveréket híg kénsavoldatban oldunk, 1,25 dm³ normál állapotú gáz keletkezik.
 - (a) Számítsuk ki a keverék tömegszázalékos összetételét!

(b) Számítsuk ki a keletkezett gáz térfogatszázalékos összetételét!

6. *Témakör:* Általános kémia; Sztöchiometria; *Olimpia:* 1987, XIX. Veszprém;
Feladat: hivatalos előkészítő; *Szerző:* Emri József; *Forrás:* hivatalos füzet;

A jód és aceton között a következő szubsztitúciós reakció megy végbe:



50 cm³ 0,03 mol/dm³ koncentrációjú KI-oldathoz (amely feleslegben kénsavat és acetont tartalmaz) részletekben 14,90 cm³ 0,05 mol/dm³ koncentrációjú KIO₃-oldatot adunk.

(a) Mennyi lesz az oldatban a I[−]-ion és a jódaceton (CH₃–CO–CH₂I) koncentrációja?

(b) Mennyi KIO₃-oldatot kell adni, hogy az oldatból eltűnjön a I[−]-ion?

7. *Témakör:* Általános kémia; Sztöchiometria; *Olimpia:* 1987, XIX. Veszprém;
Feladat: hivatalos előkészítő; *Szerző:* Szepes László; *Forrás:* hivatalos füzet;

1,00 kg kristályvizes réz(II)szulfátot (CuSO₄·5H₂O) kell 2% vízben oldhatatlan és vízben oldódó szennyezéstől megtisztítani. Ebből a célból CuSO₄·5H₂O-t forró vízben oldjuk, az oldatot forrón leszűrjük, majd lehűtjük. A kivált kristályokról az anyalúgot leszűrjük.

(a) Számítsa ki, hogy hány g forró vízben kell a sót feloldani ahhoz, hogy annak teljes mennyisége feloldódjék, szűrés közben a szűrőn kristálykiválás ne következzen be és 20°C-ra való lehűléskor maximális mennyiségű só kristályosodjon ki. A számításnál tételezze fel, hogy szűrés közben az oldat hőmérséklete nem hűl 80°C alá.

(b) Számítsa ki, hogy a 20°C-os oldatból a bemért só hány %-a kristályosodik ki!

A telített CuSO₄-oldat töménysége különböző hőmérsékleten:

t (°C)	% (m/m)
20	16,9
80	35,9
100	43,5

8. *Témakör:* Általános kémia; Biokémia, Fizika; *Olimpia:* 1987, XIX. Veszprém; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* Riedl Miklós; *Forrás:* hivatalos füzet;

Egy nő (65 kg) a következő összetételű diétán él naponta: 350 g protein, 22,1 g zsír, 79,2 g szénhidrát. Minden nap megmászik egy 3500 m magas hegyet, és ennek során a szervezete ötször annyi munkát végez a metabolizmust is beleértve, mint amennyi a helyzeti energia növelésére fordítódik.

- (a) Mennyi a napi energiaforgalom?
(b) Hány nap alatt fogy le 1 kg-ot, ha a szükséges többletenergiát a glükóz égetéséből nyeri a szervezet?

Égéshők:

protein $20,1 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$

zsír $39,8 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$

szénhidrát $16,7 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$

glükóz $15,6 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$

9. *Témakör:* Általános kémia; Környezeti kémia, Analitikai kémia; *Olimpia:* 1987, XIX. Veszprém; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* Kraut Béla; *Forrás:* hivatalos füzet;

A fenéküledék egyik legfontosabb jellemzője az, hogy a környező vizes közeg kationjait képesek kicserélni. A kationcsere-kapacitás (CEC) a teljes kationtároló képesség mértéke, melyet általában mekv/100 g szilárd anyag egységben adnak meg.

Egy üledékmintát NH_4^+ oldattal hoztak egyensúlyba, majd az NH_4^+ ionokat analízis céljából Na^+ ionokra cserélték. Összesen 608,4 mg NH_4^+ kötődött az üledékhez és cserélődött le később Na^+ -ra.

Szárítás után az üledék tömegét 87,2 g-nak találták.

Mekkora a CEC értéke?

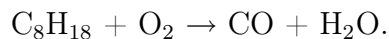
10. *Témakör:* Általános kémia; Környezeti kémia, Magkémia; *Olimpia:* 1987, XIX. Veszprém; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* Kraut Béla; *Forrás:* hivatalos füzet

Egy radioizotóp nukleáris felezési ideje 8 óra, biológiai felezési ideje 16 óra (16 óra alatt az elem eredeti mennyiségének fele távozik a szervezetből). Valaki véletlenül annyit elnyelt ebből az izotópból, hogy teljes testének beütésszáma 1000 beütés/perc.

Mekora lesz a beütésszám 16 óra múlva?

11. *Témakör:* Általános kémia; Környezeti kémia, Sztöchiometria; *Olimpia:* 1987, XIX. Veszprém; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* Kraut Béla; *Forrás:* hivatalos füzet

Tegyük fel, hogy egy garázsban egy rosszul beállított fűnyírógépet működtetünk úgy, hogy a motorban az égés a következő kiegészítendő reakciószerint játszódik le:



Ha a garázs $5 \times 3 \times 3 \text{ m}^3$ -es, mennyi benzint kell elégetni ily módon, hogy a garázsban a CO-szint 1000 ppm-re növekedjék térfogategységben számolva, 0°C -on és 1 atm nyomáson? (ppm = egy milliomod rész)

12. *Témakör:* Általános kémia; Környezeti kémia, Sztöchiometria; *Olimpia:* 1987, XIX. Veszprém; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* Kraut Béla; *Forrás:* hivatalos füzet

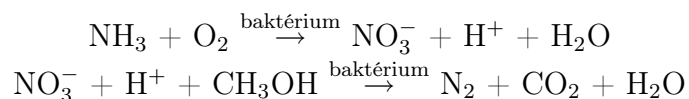
Egy szennyvizet, mely 300 mg/dm^3 biológiailag lebontható szénhidrátot („CH₂O”) tartalmaz, átvezetünk egy 200000 dm^3 /nap teljesítményű szennyvíztisztítón, ahol a szennyeződés 40%-a CO₂-vé és H₂O-vá alakul.

Számítsuk ki az ehhez szükséges 25°C -os, 1 atm nyomású levegő térfogatát, ha az oxigén 20%-os hatásfokkal jut be a vízbe.

13. *Témakör:* Általános kémia; Környezeti kémia, Sztöchiometria *Olimpia:* 1987, XIX. Veszprém *Feladat:* hivatalos előkészítő *Szerző:* Kraut Béla *Forrás:* hivatalos füzet

Hány kg metanol szükséges naponta egy 500 m^3 /nap teljesítményű szennyvíztisztítóban 34 mg/dm^3 ammóniát tartalmazó szennyvíz nitrogénmentesítésekor?

Kiegészítendő reakciók:



Az első reakció hatásfoka 95%-os, a másodiké 86%-os üzemi körülmények között. Mennyi nitrogén keletkezik naponta?

14. *Témakör:* Általános kémia; Környezeti kémia, Sztöchiometria, Egyensúlyi számítás; *Olimpia:* 1987, XIX. Veszprém; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* Kraut Béla; *Forrás:* hivatalos füzet

Hány tonna 5% kéntartalmú szenet égettek el abban az erőműben, melynek környékén 100 km² területen 30 mm pH=2-es kénsavtartalmú eső esett?

$$K_{d2}(\text{H}_2\text{SO}_4)=1,5 \cdot 10^{-2}$$

15. *Témakör:* Általános kémia; Környezeti kémia, Sztöchiometria; *Olimpia:* 1987, XIX. Veszprém; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* Kraut Béla; *Forrás:* hivatalos füzet

Számítsa ki, mennyi CaCO₃ szükséges 600 millió tonna 2% kéntartalmú szén (kb. az USA évi felhasználása) elégetésekor keletkező gáz kéntartalmának eltávolításához a nedves mészköves eljárásban? Írja fel a lejátszódó reakciókat (végtermék gipsz).

16. *Témakör:* Általános kémia; Környezeti kémia, Sztöchiometria; *Olimpia:* 1987, XIX. Veszprém; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* Kraut Béla; *Forrás:* hivatalos füzet

Ha egy erőmű napi 1200 tonna szenet éget el 10% levegőfelesleggel és a füstgázban 100 ppm a NO (térfogategységben mérve), hány tonna a NO-kibocsátás naponta?

Hány km³ 20°C-os, 1 atm nyomású levegő szennyeződhet 0,5 ppm NO_x szintig ilyen NO-kibocsátás esetén?

17. *Témakör:* Általános kémia; Környezeti kémia, Sztöchiometria; *Olimpia:* 1987, XIX. Veszprém; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* Kraut Béla; *Forrás:* hivatalos füzet

Egy gázminta 0,1 ppm SO₂-t tartalmaz térfogategységben mérve (25°C, 1 atm). Mekkora mintatérfogat szükséges ahhoz, hogy 1,0 mg SO₂-t gyűjthessünk össze az alábbi kiegészítendő egyenlet szerint:



18. *Témakör:* Általános kémia; Környezeti kémia; *Olimpia:* 1987, XIX. Veszprém; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* Kraut Béla; *Forrás:* hivatalos füzet

Egy ólombányából származó 0,5% Pb-tartalmú meddőt 100 t/km² mennyiségben, 20 cm mélyen megforgatott, 2 g/cm³ sűrűségű talajba dolgoztak be. Mennyivel növelte meg ez a művelet a talaj ólomtartalmát ppm-ben?

19. *Témakör:* Általános kémia; Környezeti kémia, Sztöchiometria; *Olimpia:* 1987, XIX. Veszprém; *Feladat:* olimpiai vizsga feladat (11.); *Szerző:* Horváth Ottó; *Forrás:* hivatalos füzet; *Pont:* 6 pont (2/2/2)

Egy szennyvíztisztítóban a szénhidrát–szennyezés $(\text{CH}_2\text{O})_n$ 45%-a teljesen el-oxidálódik, 10%-a pedig fermentáció során (levegőmenetesen) két komponensre bomlik; a többi az iszapban marad

Naponta összesen 16 m^3 gáz képződik (25°C , 100 kPa).

$$R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

- (a) Mennyi szénhidrát marad naponta a biomasszában? (kg/nap)
- (b) Mennyi hőenergia állítható elő naponta a képződő metán elégetésével, ha az égéshő -882 kJ/mol ?
- (c) Mekkora a tisztítómű kapacitása (m^3 víz/nap), ha a bemenő víz szénhidrát–szennyezettsége 250 mg/dm^3 ?

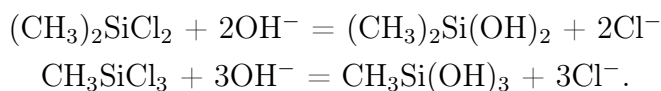
1.2. Analitikai kémia

1. *Témakör:* Analitikai kémia; Kvantitatív mérés; *Olimpia:* 1987, XIX. Veszprém; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* Dombi András, *Forrás:* hivatalos füzet

Egy szilárd minta tartalmaz NaOH-ot, Na₂CO₃-ot és inert anyagot. A minta 0,1 g-os részletét 0,1017 mol/dm³koncentrációjú sósavval titrálva metilnarancs indikátor jelenlétében a fogyás 12,16 cm³. Egy másik, ugyanilyen tömegű mintarészletet fenolftalein indikátort használva 10,82 cm³mérőoldat fogyott. Hány százalék NaOH-ot, Na₂CO₃-ot tartalmazott a minta?

2. *Témakör:* Analitikai kémia; Kvantitatív mérés; *Olimpia:* 1987, XIX. Veszprém; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* Hartmann Hildegard; *Forrás:* hivatalos füzet

Dimetil-diklór-szilán, (CH₃)₂SiCl₂, és metil-triklór-szilán, CH₃SiCl₃, elegyének analízise történhet úgy, hogy a leforrasztott ampullában lévő, ismert tömegű elegyet nátrium-hidroxid-oldat feleslegébe juttatjuk, majd a visszamaradt nátrium-hidroxidot megtitráljuk. A NaOH-oldat erős falú, csiszolt dugóval zárt edényben van és az ampullát benn rázással törjük össze. Az ampulla törésekor lejátszódó folyamat egyenlete:



A felírt termék csak átmenetileg létezik, vízkilépéssel nagyobb molekulák keletkeznek.

Az alábbi adatok alapján számítsa ki egy dimetil-diklór-szilán és metil-triklór-szilán összetételű elegy mólszázalékos összetételét.

Az üre ampulla tömege: 4,6211 g; a vizsgálandó elegy és az ampulla együttes tömege 5,4515 g; a bemért NaOH-oldat térfogata 25,00 cm³; a bemért NaOH-oldat térfogat 25,00 cm³; a bemért NaOH-oldat koncentrációja 0,926 mol/dm³; a titráláskor használt HCl-oldat térfogata 15,44 cm³; a titrálásakor használt HCl-oldat koncentrációja 0,500 mol/dm³.

3. *Témakör:* Analitikai kémia; Kvantitatív mérés; *Olimpia:* 1987, XIX. Veszprém; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* Hartmann Hildegard; *Forrás:* hivatalos füzet

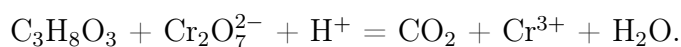
Kristályvíz-tartalmú oxálsavat (H₂C₂O₄·2H₂O), kálium-hidrogénoxalát (KHC₂O₄) és kálium-szulfátot (K₂SO₄) tartalmazó keverék 2,7612 g-ját

feloldjuk vízben és mérőlombikban 100,00 cm³-re hígítjuk. Az oldat 10,00 cm³-ének titrálásakor 16,25 cm³ 0,1920 mol/dm³-es NaOH-oldat fogy fenolftalein indikátor mellett. Az oldat másik 10,00 cm³-ét kénsavval megsavanyítjuk, felemlegítjük, majd megcitráljuk 0,0395 mol/dm³-es KMnO₄-oldattal. A fogyás 19,95 cm³.

- (a) Számítsa ki a keverék tömegszázalékos összetételét!
- (b) Befolyásolná-e a végeredményt, ha a sav-bázis titrálásnál fenolftalein helyett metilnarancs indikátort használtunk volna?

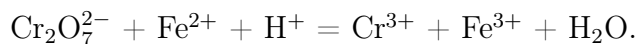
4. *Témakör:* Analitikai kémia; Kvantitatív mérés; *Olimpia:* 1987, XIX. Veszprém; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* Hartmann Hildegard; *Forrás:* hivatalos füzet

Glicerín-víz elegy glicerín (C₃H₈O₃) tartalmának a meghatározására 4,3810 g elegyet vízzel 500,0 cm³-re hígítunk. Az oldatból 10,0 cm³-t 20,00 cm³ 0,1200 mol/dm³-es K₂Cr₂O₇-oldattal és tömény kénsavval elegyítünk. Az oldatot felemlegítjük és bizonyos ideig melegen tartjuk. Ezalatt a következő kiegészítendő egyenlet szerinti reakció játszódik le:



Ezután az oldatot vízzel 100 cm³-re hígítjuk, kipipettázunk belőle 20,00 cm³-t és megcitráljuk FeSO₄-oldattal. A fogyás 10,96 cm³.

A 0,1200 mol/dm³-es K₂Cr₂O₇-oldat 20,00 cm³-ét mérőlombikban 100,0 cm³-re hígítjuk, majd a hígított oldat 10,00 cm³-ét kénsavval megsavanyítjuk és megcitráljuk FeSO₄-oldattal. A fogyás 15,65 cm³. A titrálásakor az alábbi kiegészítendő egyenlet szerinti reakció játszódik le:



Számítsa ki a glicerín-víz elegy tömegszázalékos összetételét!

5. *Témakör:* Analitikai kémia; Kvantitatív mérés; *Olimpia:* 1987, XIX. Veszprém; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* Maleczkinés Szeness Márta; *Forrás:* hivatalos füzet

Egy Na₂S-minta állás közben részben Na₂S₂O₃-tá oxidálódott. E minta 100 mg-jához 20,00 cm³ 0,100 mol/dm³-es jód-oldatot adunk. A fölös jód titrálására 10,79 cm³ 0,2000 mol/dm³-es Na₂S₂O₃-mérőoldat fogy. Hány százaléka oxidálódott a mintának? Mi lett a tömegszázalékos összetétele?

6. *Témakör:* Analitikai kémia; egyensúlyi számítás; *Olimpia:* 1987, XIX. Veszprém; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* Maleczkinés Szeness Márta; *Forrás:* hivatalos füzet

Hogyan változik a $0,01 \text{ mol/dm}^3$ -es dietilamin-oldatban a disszociációfok és a pH, ha dm^3 -enként

- (a) $0,025 \text{ mol}$ erős savat,
- (b) 25 mmol erős bázist adunk hozzá?

$$(K = 1,26 \cdot 10^{-3})$$

7. *Témakör:* Analitikai kémia; egyensúlyi számítás; *Olimpia:* 1987, XIX. Veszprém; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* Maleczkinés Szeness Márta; *Forrás:* hivatalos füzet

Hány mol/dm^3 -es a $4,00 \text{ pH}$ -jú citromsav-oldat? Milyen arányban tartalmazza a különböző mértékben protonált aniont?

$$(K_1 = 8,7 \cdot 10^{-3}; K_2 = 1,8 \cdot 10^{-5}; K_3 = 4,0 \cdot 10^{-6})$$

8. *Témakör:* Analitikai kémia; egyensúlyi számítás; *Olimpia:* 1987, XIX. Veszprém; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* Dombi András; *Forrás:* hivatalos füzet

Hány g $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ -t kell adni 100 cm^3 $1,00 \text{ pH}$ -jú sósav-oldathoz, hogy pH-ja $4,4$ -re változzék?

$$K_d(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

9. *Témakör:* Analitikai kémia; egyensúlyi számítás; *Olimpia:* 1987, XIX. Veszprém; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* Hartmann Hildegard; *Forrás:* hivatalos füzet

- (a) Mekkora az $1,0 \text{ mol/dm}^3$ -es Na_2CO_3 -oldat pH-ja?



$$K_1 = 1,78 \cdot 10^{-4}.$$



$$K_2 = 2,40 \cdot 10^{-8}.$$

- (b) A Na_2CO_3 -oldat pH-jának számításakor elegendő a CO_3^{2-} -ion hidrolízisét figyelembe venni. Próbálja bebizonyítani, hogy az adott oldatban a HCO_3^- -ion hidrolízise olyan kicsi, hogy az az oldat pH-ját gyakorlatilag nem befolyásolja. Indokolható elhanyagolásokat a számításoknál végezhet.

10. *Témakör:* Analitikai kémia; egyensúlyi számítás; *Olimpia:* 1987, XIX. Veszprém; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* Emri József; *Forrás:* hivatalos füzet
- A HCN disszociációs állandója $K_a = 4,9 \cdot 10^{-10}$, az NH_4OH disszociációs állandója pedig $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$.
- A $0,1 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú NH_4CN -oldatban az összes cianid hány %-a található CN^- -ion és HCN formájában?
 - Mennyi a $0,1 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú NH_4CN -oldat pH-ja?
11. *Témakör:* Analitikai kémia; egyensúlyi számítás; *Olimpia:* 1987, XIX. Veszprém; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* Maleczkiné Szeness Márta; *Forrás:* hivatalos füzet
- A telített $\text{Mn}(\text{OH})_2$ -oldat pH-ja 9,63. Mennyivel változik a telített oldattal érintkező szilárd fázis tömege, ha az oldat pH-ját
- 9,00-re csökkentjük,
 - 10,00-re növeljük?
12. *Témakör:* Analitikai kémia; egyensúlyi számítás; *Olimpia:* 1987, XIX. Veszprém; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* ???; *Forrás:* hivatalos füzet
- Mennyi a 25°C -os víz kell 1 mmol $\text{Mg}(\text{OH})_2$ oldásához? Hány cm^3 $0,10 \text{ mol/dm}^3$ -es NH_4Cl -oldattal oldható fel ugyanez a mennyiség?
- $L(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 1,2 \cdot 10^{-11}$, $K(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,79 \cdot 10^{-5}$
13. *Témakör:* Analitikai kémia; egyensúlyi számítás; *Olimpia:* 1987, XIX. Veszprém; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* Emri József; *Forrás:* hivatalos füzet
- A telített benzoésav-oldat pH-ja 25°C -on 2,90, a sav disszociációs állandója $K_d = 6,5 \cdot 10^{-5}$. 50 cm^3 $0,1 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú Na-benzoát oldatot $0,5 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú HCl-oldattal semlegesítünk.
- Milyen pH-értéknél kezdődik meg a csapadék kiválása?
 - Mennyi lesz a pH $5,00 \text{ cm}^3$ HCl-oldat hozzáadása után?
 - Hány cm^3 HCl-oldat hozzáadása után és milyen pH értéknél lesz azonos a benzoésav és a benzoát-anion koncentrációja?
14. *Témakör:* Analitikai kémia; egyensúlyi számítás; *Olimpia:* 1987, XIX. Veszprém; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* Emri József; *Forrás:* hivatalos füzet
- 100 cm^3 – indifferent redukálószer is tartalmazó – $0,01 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú MnCl_2 -oldathoz 100 cm^3 $0,1 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú NH_3 -oldatot adunk.

- (a) A mangán hány %-a található csapadék formájában?
 (b) Hány gramm NH_4Cl -ot kell a csapadékos oldathoz adni, hogy az összes mangán oldatban legyen?

$$L(\text{Mn}(\text{OH})_2) = 4 \cdot 10^{-14}; K_b(\text{NH}_3) = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

15. *Témakör:* Analitikai kémia; egyensúlyi számítás; *Olimpia:* 1987, XIX. Veszprém; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* Emri József; *Forrás:* hivatalos füzet

A két, egymással nem elegyedő fázist képező víz és butilacetát között az aceton mindig úgy oszlik meg, hogy az aceton-koncentrációk hányadosa állandó lesz, jelen esetben $c_{\text{víz}}/c_{\text{butilacetát}} = 7,0$.

250 cm^3 butilacetátban 2,0 g acetont oldunk, majd vizet adunk hozzá és kevertetés után a vizes fázist eltávolítjuk. Hány gramm aceton marad a butilacetátban,

- (a) ha a műveletet 100 cm^3 vízzel végezzük,
 (b) ha a műveletet 10·10 cm^3 vízzel végezzük?

16. *Témakör:* Analitikai kémia; egyensúlyi számítás; *Olimpia:* 1987, XIX. Veszprém; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* Emri József; *Forrás:* hivatalos füzet
 Számítsuk ki, hogy a következő reakciók



lejátszódása után mennyi lesz a Cu^+ és a Cu^{2+} -ionok egyensúlyi koncentrációja, ha $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú CuSO_4 -oldatból indulunk ki és a reakció egyensúlyi állandója $K_e = \frac{[\text{Cu}^+]^2}{[\text{Cu}^{2+}]} = 2 \cdot 10^{-5}$.

17. *Témakör:* Analitikai kémia; egyensúlyi számítás; *Olimpia:* 1987, XIX. Veszprém; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* Maleczkiné Szeness Márta; *Forrás:* hivatalos füzet

A nikkel-amminkomplex bruttó stabilitási állandóinak logaritmus:

$$\lg \beta_1 = 2,75; \lg \beta_2 = 4,95; \lg \beta_3 = 6,64; \lg \beta_4 = 7,79; \lg \beta_5 = 8,50; \lg \beta_6 = 8,49;$$

$$\text{ahol } \beta_n = \frac{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_n^{2+}]}{[\text{Ni}^{2+}][\text{NH}_3]}$$

Milyen arányban vannak jelen a különböző koordinációs számú komplexek olyan oldatban, amelyben a szabad NH_3 -koncentráció

- (a) 0,10 mol/dm^3 ;

(b) $1,0 \text{ mol/dm}^3$?

Mi a nikkell és az összes ammónia koncentrációjának szerepe az arányban?

18. *Témakör:* Analitikai kémia; egyensúlyi számítás; *Olimpia:* 1996, XXVIII. Moszkva; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* ???; *Forrás:* 12. feladat magyarfordítás

A gyomorfájdalmak kezelésére széles körben alkalmazott *De-Nol* gyógyszer tulajdonképpen egy bizmut komplex, $\text{BiO}[(\text{OOC})\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_2\text{COOH})_2]$. A gyógyszer hatása azon alapszik, hogy a gyomor folyadékban levő sósavval reagálva rosszul oldódó vegyület, BiOCl ($K_s = 7 \cdot 10^{-9}$) keletkezik, ami erős baktériumölő tulajdonságú a fájdalmas felületeken.

- (a) Próbálja megbecsülni a bizmutil-citrát (bizmut-oxi-citrát) stabilitási állandóját az orvosi előíratot használva kulcsként. A készítményt $0,5 \text{ g-os}$ tabletta formájában étkezés előtt kell bevenni. Az emberi gyomor térfogata átlag embernél 1 liter . A gyomorfolyadékot $1 \text{ \%-os}$ sósav-oldatnak tekinthetjük.
- (b) Használható-e a *De-Nol* savmegkötő szerekkel kombinálva, melyek a gyomor folyadék savasságát csökkentik, - pl. a $\text{Mg}(\text{OH})_2$, CaCO_3 vagy a tej (ez utóbbi $7,4\text{-es pH-jú}$ puffernek tekinthető) - ha tudjuk, hogy a bizmutil-hidroxid, BiOOH ($K_s = 4 \cdot 10^{-10}$) sokkal kevésbé baktériumölő hatású?
19. *Témakör:* Analitikai kémia; egyensúlyi számítás; *Olimpia:* 1996, XXVIII. Moszkva; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* ???; *Forrás:* 13. feladat magyarfordítás

Egy egyértékű sav $0,226 \text{ vegyes\%-os (g/100 cm}^3\text{)}$ oldatának pH-ja $2,536$. Kétszeres hígítás után (az eredeti térfogat kétszeresére) az oldat pH-ja $2,692$ -re növekedett.

- (a) Számítsa ki a sav disszociációs állandóját!
- (b) Számítsa ki az eredeti oldatban a sav mólkonzentrációját! (mol/dm^3)
- (c) Adja meg a sav moláris tömegét és a képletét. Az eredeti oldat sűrűsége $1,0 \text{ g/cm}^3$.
- (d) Adjon meg összefüggést a pH-változás alsó és felső értékére, ha az egyértékű sav vizes oldatát n -szeresére hígítjuk! A feladat megoldásánál a víz disszociációját elhanyagoljuk.

20. *Témakör:* Analitikai kémia; egyensúlyi számítás; *Olimpia:* 1996, XXVIII. Moszkva; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* ???; *Forrás:* 14. feladat magyarfordítás

100 g talajmintát, amelyet egy etilén-diamin-tetraecetsav dinátriumsóját (EDTE) előállító üzem közelében vettek, vízzel extraháltak (kioldották), s az így nyert oldatban sem szabad Fe(III)-, sem Fe(II)-ion nem volt kimutatható, csak FeY^- -t és FeY^{2-} -t találtak. A $[\text{FeY}^-]$ koncentrációt megmérve $3,0 \cdot 10^{-3}$ M-nak találták. Az oldatba platina elektródot merítve 0,20 V potenciált mértek (normál hidrogén elektróddal szemben). Az extraktum térfogata (az extrahált oldat térfogata) 0,50 l.

Standard potenciál: $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\ominus} = 0,77 \text{ V}$

Stabilitási állandók: $\beta(\text{FeY}^-) = 2 \cdot 10^{25}$, $\beta(\text{FeY}^{2-}) = 4 \cdot 10^{14}$

A Nernst egyenletben 0,059-cel számoljon!

Adja meg a 100 g talajmintából vízzel extrahált vas mennyiségét (mmolban és milliekvivalensben)!

21. *Témakör:* Analitikai kémia; egyensúlyi számítás; *Olimpia:* 1996, XXVIII. Moszkva; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* ???; *Forrás:* 15. feladat magyarfordítás

Detergenst (pl. mosószer) előállító üzem szennyvizében a Fe(III) totál koncentrációja (c) $5 \cdot 10^{-3}$ M, a Fe(II)-é pedig $5 \cdot 10^{-5}$ M. Az oldat redoxipotenciálja $E = 0,84 \text{ V}$.

(a) Számítsa ki a fluorid koncentrációját a szennyvízben, ha azt találtuk, hogy a minta FeF^{2+} komplexiont tartalmaz.

(b) Kell-e az üzemnek büntetést fizetnie a környezetvédelmi szabályok megsértéséért, ha a legnagyobb megengedhető szabad fluorid szint 2 mg/l?

$\beta(\text{FeF}^{2+}) = 1 \cdot 10^5$, a fluor atomtömege 19, $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\ominus} = 0,77 \text{ V}$

22. *Témakör:* Analitikai kémia; kvantitatív mérés, műszeres analitika; *Olimpia:* 1996, XXVIII. Moszkva; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* ???; *Forrás:* 16. feladat magyarfordítás

A H_2S megengedett értéke a levegőben 0,01 mg/l. Coulometriás titrálást használtunk egy üzem levegőjének vizsgálatára. Az eljárás a következő: jódot generáltunk KI-oldat elektrolízisével 2 percig 2 mA-es árammal. Ezután 2 l levegőt buborékkoltattunk át lassú áramban az elektrolizált oldaton, ami a jód színének teljes eltűnését eredményezte. Ekkor keményítőt adtunk hozzá, és tovább

elektrolizáltuk 35 s-ig, amíg a kék szín megjelent.

Az áramhasznosítás 100%-os. A Faraday állandó $F = 96500$ C. A H_2S moláris tömege 34,1.

- (a) Írja le a jód generálásának és a coulometriás titrálásnak a reakcióegyenletét!
- (b) Mi a keményítő szerepe?
- (c) Mennyi elektromos töltést használtunk el a teljes jódmennyiség generálására?
- (d) Mekkora volt a gyár levegőjének H_2S -tartalma? (mg/l és térfogat% normál állapotban)
- (e) A szennyezés a megengedett érték alatt vagy fölött van?

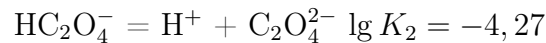
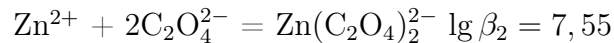
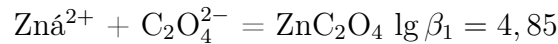
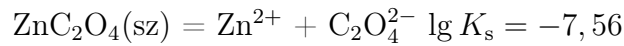
23. *Témakör:* Analitikai kémia; kvantitatív mérés, műszeres analitika; *Olimpia:* 1996, XXVIII. Moszkva; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* ???; *Forrás:* 17. feladat magyarfordítás

Acélmintát (0,100 g) mangántartalmának meghatározására salétromsavban feloldottunk. Az oldatot 100 ml-re hígítottuk. A törzsoldat 20,0 ml-es részletéhez KIO_4 -t adtunk feleslegben. A kapott, erősen színes oldatot 50,0 ml-re hígítottuk. Az oldat abszorbanciáját az abszorpciós sáv maximumánál (530 nm) 10 mm-es cellában 0,24-nek találtuk. Az $1,00 \cdot 10^{-3}$ mg/ml mangántartalmú (az előbbivel azonos eljárással készült) összehasonlító oldat abszorbanciáját viszont 0,12-nek mértük.

- (a) Mi a oldatban keletkezett színes komponens?
- (b) Írja le a reakció egyenletét!
- (c) Milyen színű ez a komponens?
- (d) Számítsa ki a vizsgált oldat transzmittanciáját!
- (e) Számítsa ki a színes komponens moláris abszorbanciáját (extinkciós koefficiensét)! A mangán atomtömege 55,0.
- (f) Milyen optikai szűrőt célszerű alkalmazni az adott mérésnél?
- (g) Határozza meg a mangán koncentrációját (mg/ml) az oldás után készült törzsoldatban, és tömegét az acélmintában!
- (h) Adja meg az analizált acélminta mangántartalmát (tömeg%)!

24. *Témakör:* Analitikai kémia; kvantitatív mérés, műszeres analitika; *Olimpia:* 1996, XXVIII. Moszkva; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* ???; *Forrás:* 18. feladat magyarfordítás

Vizes oldatokban, melyek Zn^{2+} és $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ionokat tartalmaznak, a következő egyensúlyokkal számolhatunk:



- (a) Elérhető-e a cink kvantitatív leválasztása oldatából $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -tal?
- (b) Azonos molkoncentrációjú ZnCl_2 és $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ oldatok azonos térfogatú részleteit elegyítjük, és ekkor csapadék vált ki. Mekkora pH-nál érhető el, hogy az így módon elkészített oldatban a cink koncentrációja $1,0 \cdot 10^{-2}$ M legyen?
25. *Témakör:* Analitikai kémia; műszeres analitika; *Olimpia:* 1996, XXVIII. Moszkva; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* ???; *Forrás:* 19. feladat magyarfordítás

Egy szintelen reagens, HA ($\text{p}K_s = 8,00$), rézzel és nikkellel színes komplexeket, CuA^+ ($\beta = 1 \cdot 10^8, \varepsilon = 5 \cdot 10^3$) és NiA^+ ($\beta = 1 \cdot 10^3, \varepsilon = 2,5 \cdot 10^2$) képez. A réz spektrofotometriás mérését a következő módon végezzük el: 25 ml-es mérőlombikba megfelelő oldatrészletet mérünk be (ami jelretöltés után $(1-10) \cdot 10^{-5}$ M koncentrációjú réz- és legfeljebb $1 \cdot 10^{-3}$ M koncentrációjú nikkellion oldatokat eredményez), pufferoldatot és 1 ml 0,5 M HA-oldatot adunk hozzá, az elegyet vízzel 25 ml-re egészítjük ki, alaposan összekeverjük és spektrofotometriásan mérjük az abszorbanciát.

Adja meg azt a pH intervallumot, amelyet az oldatokban biztosítanunk kell, hogy az *a priori* műszeres hibát a réz meghatározásánál 5%-on belül tartsuk. (*A priori* az a hiba, melyet ismert vagy előre megjósolható okok eredményeznek, és így az aktuális mérés előtt már számításba vehető és előre becsülhető.)

26. *Témakör:* Analitikai kémia; Kvantitatív mérés; *Olimpia:* 1996, XXVIII. Moszkva; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* ???; *Forrás:* 20. feladat magyarfordítás

Karbamidot tartalmazó mintához NaOH-dal meglúgosított 25,0 ml 0,100 M brómoldatot adunk. 15 perc várakozás után az elegyet HCl-val semlegesítettük, $\text{pH} = 7,0$, és az el nem reagált brómot 0,100 M nátrium-arzenit mérőoldattal titráltuk, 6,7 ml fogyott.

- (a) Írja le a bróm reakcióját NaOH-dal!
- (b) Mi történt a karbamiddal? Írja le a lezajlott reakció egyenletét!
- (c) Írja le az ismertetett titrálás reakcióegyenletét!
- (d) Számítsa ki a fenti eljárásban résztvett karbamid mennyiségét (mmolban és mg-ban egyaránt)!
- (e) Számítsa ki az oldat redoxipotenciálját, ha a végpontot +0,1%-os túltitrálásnál észleltük!

A karbamid moláris tömege: $60,0 \text{ E}_{\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}}^{\ominus} = 0,56\text{V}$

27. *Témakör:* Analitikai kémia; Kvantitatív mérés, műszeres analitika; *Olimpia:* 1996, XXVIII. Moszkva; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* ???; *Forrás:* 21. feladat magyarfordítás

A laboratóriumi asszisztens három oldatot (mindhárom 100 $\mu\text{g/ml}$) készített, de elfelejtette megjelölni az edényeket: fenolt, 8-hidroxi-kinolint és 5,7-dibróm-hidroxi-kinolint. A három oldat közül az egyikből 15,0 ml-t megtitrált elektrokémiai úton generált brómmal: 1 perc 22 sec-ig 50,0 mA-es árammal.

- (a) Írja le az egyenleteket: a bróm generálását és a coulometriás titrálását. Válasszon, melyik oldatot titrálta, ha az áramhasznosítás biztosan nem volt rosszabb 90%-nál.
- (b) Számítsa ki a kiválasztott folyamat pontos töltésszükségletét.
- (c) Javasoljon azonosítási módszert a maradék két oldatra.

Moláris tömegek: fenol 94,1; 8-hidroxi-kinolin 145,2; 5,7-dibróm-hidroxi-kinolin 303,0. A Faraday állandó $F = 96500 \text{ C mol}^{-1}$.

28. *Témakör:* Analitikai kémia; Kvantitatív mérés, műszeres analitika; *Olimpia:* 1996, XXVIII. Moszkva; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* ???; *Forrás:* 22. feladat magyarfordítás

Talán a legrégebben ismert gravimetriás foszfor meghatározási módszer abból áll, hogy a HPO_4^{2-} aniont tartalmazó oldathoz ammónium-molibdenátot adunk. Az ezt követő savanyítás sárga ammónium-molibdenáto-foszfátot $(\text{NH}_4)_3[\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3]$ eredményez.

- (a) Írja le az oldatban az ionok közötti reakció egyenletét (ionegyenletet írjon!).
- (b) Számítsa ki a meghatározás „analitikai faktorát”, ami megadja, hogy a száraz csapadék tömege hányszorosa az analizálandó foszfor tömegének. (Minden atomtömeget az első tizedesre kerekítve használjon!)
Az ammónium-foszfor-molibdenát úgy ismert a szakirodalomban, mint tömeg szerinti mérésre alkalmatlan csapadék, minthogy összetétele változó. Mindazonáltal a század eleje óta alkalmazzák oly módon, hogy visszaoldják lúgos oldatban, majd ólom(II)-acetáttal leválasztják a molibdenátot.
- (c) Írja le a reakciót ionegyenlet formában!
- (d) Számítsa ki hányszorosa a kiizzított ólom-molibdenát tömege a eredeti oldatban vizsgált foszfor tömegének!
- (e) Mekkora az a minimális mennyiségű foszfor, ami ezzel a módszerrel meghatározható, ha az analitikai mérlegen kellő pontossággal mérhető legkisebb tömeg 50 mg. További érzékenység növelés céljából a leválasztott molibdén csapadékot 8-hidroxi-kinolinnal reagáltatjuk, hogy a vízben oldhatatlan komplex kelát keletkezzék.
- (f) Írja le a reakció egyenletét ionegyenlet formában, és rajzolja le a kelát kémiai szerkezetét! (A 8-hidroxi-kinolinát kétfogú ligandum)
A továbbiakban KBr-t adunk a megsavanyított keláthoz, és az így nyert keveréket titráljuk pontos bemérésű 0,00200 M KBrO_3 oldattal metilnarancs indikátort használva, ami a bróm feleslegétől elroncsolódik, és eltűnik a színe. Pontosabb eredmény érhető el, ha bróm felesleget titrálunk vissza a következő képpen: Ismert mennyiségű, de feleslegben levő KBrO_3 -t adunk a megsavanyított, bromidot is tartalmazó kelát-oldathoz, aztán KI-t feleslegben, és a kivált jódot titráljuk tioszulfát mérőoldattal.
- (g) Írja le ionegyenlet formában az összes említett reakciót (a metilnarancs roncsolódását kivéve)! Írja le továbbá molekulaegyenlet formában a kelát reakcióját a brómmal, különösen a szerves komponens kémiai képletének változására figyeljünk.

- (h) Legyen V_1 a KBrO_3 oldat térfogata ($2,00 \cdot 10^{-3}$ M), V_2 a fogyott $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -oldat (M koncentrációjú) térfogata. Vezessen le egy általános egyenletet a foszfortartalom számítására, (grammban kifejezve).
- (i) Mekkora a legkisebb mennyiségű foszfor, ami meghatározható, ha a bromát legkisebb fogyása, ami a kellő pontosság elérésére szükséges, 1,00 ml. Egyszerűség kedvéért a meggondoláshoz a közvetlen bromáttal titrálós módszerrel válassza a jodometriás visszamérés kihagyásával.

29. *Témakör:* Analitikai kémia; Egyensúlyi számítás; *Olimpia:* 1996, XXVIII. Moszkva; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* ???; *Forrás:* 23. feladat magyarfordítás

Feloldható-e 100 mg fém Ag 100 cm³ 0,1 M ammónia-oldatban a levegő segítségével?

Az ezüst atomtömege: 107,9

Az NH_3 bázisállandója, $K_b = 1,74 \cdot 10^{-5}$

Az Ag- NH_3 komplex kumulatív állandói:

$\lg \beta_1 = 3,32$; $\lg \beta_2 = 7,23$

A standard redoxpotenciálok:

Ag^+/Ag $E^\ominus = 0,799$ V

O_2/OH^- $E^\ominus = 0,401$ V

Az oxigéntartalom a levegőben 20,95 térfogat%.

30. *Témakör:* Analitikai kémia; Kvantitatív mérés; *Olimpia:* 1996, XXVIII. Moszkva; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* ???; *Forrás:* 24. feladat magyarfordítás

A vízben oldott oxigéntartalom meghatározására 200 ml folyóvíz mintához kis mennyiségű tömény MnI_2 - és KOH -oldatot adtunk. Az analizálandó oldatot tartalmazó edényt lezártuk és erőteljesen kevertük 10 percig, aminek hatására barna Mn(III) és Mn(IV) hidratált oxidok keletkeztek. Ezek után kis mennyiségű tömény HCl -t adtunk hozzá, hogy a csapadékot feloldjuk. Az oldatot Erlenmeyer-lombikba mostuk át és titráltuk 0,0513 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -oldattal keményítő jelenlétében teljes elszíntelenedésig. Ehhez 2,13 ml mérőoldat fogyott.

- (a) Írja le az ismertett eljárás valamennyi reakcióegyenletét!
- (b) Számítsa ki a molekuláris oxigén koncentrációját (mg/l) a folyóvíz mintában feltételezve, hogy a Mn(II) teljesen Mn(IV) -gyé oxidálódott. Az oxigén moláris tömege 32,00.

- (c) Hogyan befolyásolja az analízis eredményét (növeli, csökkenti, nem befolyásolja - indokolással!) ha: a mangán(II) oxidációja Mn(IV)-é nem teljes, pl. az elegyben Mn(III) és Mn(IV) keletkezett; túl nagy feleslegben adtuk hozzá a tömény HCl-t a csapadék feloldására.
- (d) Lehetséges-e, hogy az olcsóbb és sokkal könnyebben elérhető mangán(II)-kloridot használjuk az analízisben leírt jodid helyett.

31. *Témakör:* Analitikai kémia; Egyensúlyi számítás; műszeres analitika; *Olimpia:* 1996, XXVIII. Moszkva; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* ???; *Forrás:* 25. feladat magyarfordítás

Egy szerves bázis moláris abszorbanciája $\lambda_{\max} = 279,1$ nm-nél $\varepsilon = 1,48 \cdot 10^3$ l·mol⁻¹·cm⁻¹, a protonált formája ezen a hullámhosszon teljesen átlátszó. Egy $2,0 \cdot 10^{-4}$ M bázis-hidroklorid-oldat transmittanciája $l = 20$ mm-es fényúton 279,1 nm-nél 0,92.

- (a) Számítsa ki az oldat pH-ját!
- (b) Adja meg a bázis pK_b-ját!

32. *Témakör:* Analitikai kémia; Egyensúlyi számítás; műszeres analitika; *Olimpia:* 1996, XXVIII. Moszkva; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* ???; *Forrás:* 26. feladat magyarfordítás

Alumíniumot extrahálunk 10 ml $1,00 \cdot 10^{-4}$ AlCl₃-oldatból 10 ml $1,00 \cdot 10^{-2}$ M kloroformos 8-hidroxikinolin-oldattal különböző pH-jú vizes oldatokból. Az alumínium koncentrációját az extrakció után a vizes fázisban meghatározva az alábbi eredményeket kaptuk:

pH	4,00	4,50	5,00	6,00	7,50	8,00	9,00	10,50	11,00	11,50	12,00
$c \cdot 10^6$ M	50,1	24,0	9,48	1,01	0,089	0,089	0,087	0,968	9,88	48,3	91,8

- (a) Az alumínium milyen vegyülete extrahálódott?
- (b) Írja fel az extrakció egyenleteit (az egyensúlyokat, melyek a két-fázisú rendszerben számításba jönnek) ha az alumínium(III)-t 8-hidroxikinolinnal a következő pH tartományokban extraháljuk:
- 4 - 6;
 - 10,5 - 12,0.

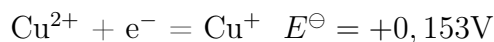
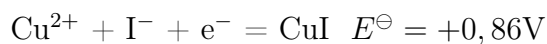
A 8-hidroxikinolin savi állandója $pK = 9,90$.

33. *Témakör:* Analitikai kémia; ???; *Olimpia:* 1996, XXVIII. Moszkva; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* ???; *Forrás:* 27. feladat magyar fordítás

Az **A** radioaktív gázzal azt tudjuk, hogy réz(II)-oxiddal 500°C-on reagál. E reakció egyik terméke (**B**) ugyanezen a hőmérsékleten az **M** vegyülettel lép reakcióba (**M** 75 tömegszázalék alumíniumot tartalmaz), aminek az eredménye a 24-es móltömegű **C** gáz és az **N** vegyület, amely 53 tömegszázalék alumíniumot tartalmaz. A **C** vegyület egyik atomjának radioaktív bomlása eredményeként a **C** vegyület is bomlik, és 21-es móltömegű **D** töltött részecskék valamint ^3He atomok keletkeznek. Ha a **C** gázt vízgőzzel reagáltatjuk, akkor a 38-as móltömegű **E** alkohol és hidroxóniumionok keletkeznek. Ezek az adatok elegendőek a következő kérdések megválaszolására:

- (a) Mely vegyületeket jelentik az **A**, **B**, **C**, **D**, **E**, **M** és **N** betűk?
 - (b) A **C** gáz benzol gőzével alkotott keverékében a 98-as tömegszámú **F** vegyület lassú keletkezését lehet megfigyelni. Mi lehet **F**?
 - (c) Becsülje meg az **F** vegyület radioaktivitását a fenti gázelegyben egy hét eltelte után! Ehhez szüksége lehet a következő adatokra:
 - i. A **C** gáz radioaktivitása $4,0 \cdot 10^8$ Bq.
 - ii. A **C** bomlása során keletkező **D** részecskék 70%-a reagál tovább benzollal **F** képződése közben.
 - iii. A kérdéses radioaktív nuklid felezési ideje 12,43 év.
 - (d) Írja fel az összes említett reakciót!
34. *Témakör:* Analitikai kémia, elektrokémia, egyensúlyi számítás; *Olimpia:* 1987, XIX. Veszprém; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* Dombi András; *Forrás:* hivatalos füzet

Mekkora a réz(I)-jodid oldhatósági szorzata az alábbi adatok alapján?



35. *Témakör:* Analitikai kémia, kvantitatív mérés, műszeres analitika; *Olimpia:* 1987, XIX. Veszprém; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* Dombi András; *Forrás:* hivatalos füzet

Az antranilsav (*o*-amino-benzoesav) 4-es pH-nál bromidból elektrokémiailag fejlesztett brómmal tribróm-anilinné brómozható. A módszerrel kis mennyiségű rezet lehet meghatározni úgy, hogy a Cu^{2+} -ionokat $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{CO}_2)_2$ csapadék alakjában leválasztjuk, majd az elkülönített csapadékot feloldjuk és

a felszabaduló antranilsavat coulombmetriásan (elektrokémiai úton) fejlesztett brómmal titráljuk.

1,00 g biológiai minta réztartalmát Cu^{2+} -ionokká alakítottuk és antranilsav feleslegével lecsaptuk. A leszűrt, kimosott és újra feloldott csapadék savtartalmát 6,34 mA állandó árrammal brómoztuk. Ekvivalens mennyiségű bróm előállításához 22,4 perc időt igényelt. Számítsuk ki hány % rezet tartalmazott az eredeti minta!

36. *Témakör:* Analitikai kémia, kvantitatív mérés, műszeres analitika, magkémia; *Olimpia:* 1987, XIX. Veszprém; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* Dombi András; *Forrás:* hivatalos füzet

Két cm^3 oldatot, amely Cu^{2+} és Co^{2+} ionokat tartalmaz ioncserélő oszlopon bocsátottuk át. A Co^{2+} -ionokat tartalmazó frakciót összegyűjtöttük és hozzáadtunk 0,1 g radioaktív $^{60}\text{CoCl}_2$ -ot (fajlagos aktivitás 5000 beütés/perc grammként). A Co^{2+} -ionokat ezután szulfidion feleslegével leválasztottuk. A kiszáritott csapadék 0,0500 g-os részlete 275 beütés/perc aktivitást mutatott. Mekkora az eredeti minta g/dm^3 -ben kifejezett koncentrációja?

37. *Témakör:* Analitikai kémia, kvantitatív mérés, egyensúlyi számítás, szervetlen kémia; *Olimpia:* 1987, XIX. Veszprém; *Feladat:* olimpiai verseny feladat (12.); *Szerző:* Maleczkiné Szeness Márta; *Forrás:* hivatalos füzet; *Pont:* 13 pont (6/7)

A foszforsav egy kristályvítartalmú nátriumsójából 500 mg-ot $50,00 \text{ cm}^3$ 0,100 mol/ dm^3 kénsavoldatban maradéktalanul feloldunk. Az oldatot $100,0 \text{ cm}^3$ térfogatra töltjük fel desztillált vízzel, majd $20,00 \text{ cm}^3$ -es részleteit 0,100 dm³ NaOH-mérőoldattal titráljuk timolftalein indikátor mellett. Az átlagos fogyás $26,53 \text{ cm}^3$. A megtitrált oldat pH-ja a végpontban 10,00.

(a) Számítsa ki a titrálás végpontjában a különböző $\text{H}_n\text{PO}_4^{n-3}$ -részecskék molszázalékos megoszlását!

(b) Mi a bemért só pontos képlete?

A kumulatív protolízis állandók:

$$\lg \beta_1 = 11,70; \lg \beta_2 = 18,6; \lg \beta_3 = 20,6$$

ahol

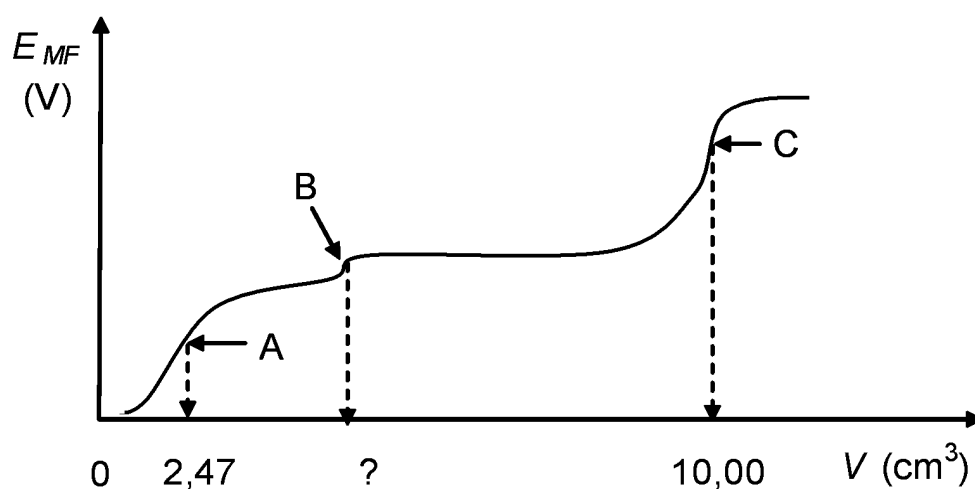
$$\beta_n = \frac{[\text{H}_n\text{PO}_4^{n-3}]}{[\text{PO}_4^{3-}] [\text{H}^+]^n}.$$

A relatív atomtömegek: Na: 23,0; P: 31,0.

38. *Témakör:* Analitikai kémia, kvantitatív mérés, műszeres analitika, egyensúlyi számítás; *Olimpia:* 1987, XIX. Veszprém; *Feladat:* olimpiai verseny feladat (13.); *Szerző:* de-Jonge Ágnes; *Forrás:* hivatalos füzet; *Pont:* 14 pont (3/1/2/4/2/2)

Kálium-kloridot és kálium-cianidot tartalmazó semleges oldat 25,00 cm³ térfogatú részletét 0,1000 mol/dm³ ezüst-nitrát mérőoldattal potenciometrikusan titráljuk 25°C-on. Az indikátorelektrod fém ezüst, a referencia-elektrod KNO₃-os folyadékhíddal kapcsolt normál kalomel-elektrod.

A mért elektromotoros erőt (E_{MF}) a mérőoldat-fogyás függvényében ábrázolva a következőtitrálási görbét kapjuk:



A mérőoldat fogyása: A pontig: 2,47 cm³; C pontig: 10,00 cm³.

- Állapítsa meg, hogy milyen reakciók végét jelzi az A, a B és C pont! Írja fel az egyenleteket!
- Hány cm³ mérőoldat fogy a B pontig?
- Adja meg a titrált oldat KCl és KCN koncentrációját (mol/dm³)!
- Számítsa ki, hogy várhatóan mekkora elektromotoros erő mérhető az A valamint a C pontban!
- Mi a Cl⁻/CN⁻ molaránya a C pont elérésekor az oldatban, s mi ez az arány a kivált csapadékban?

A számításhoz szükséges adatok:

$$E^{\ominus}(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,800 \text{ V}, E^{\ominus}(\text{n-kalomel}) = 0,285 \text{ V}$$

$$L(\text{AgCl}) = 10^{-15,8}, L(\text{AgCN}) = 10^{-9,75}$$

$$\beta_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2} = 10^{21,1}$$

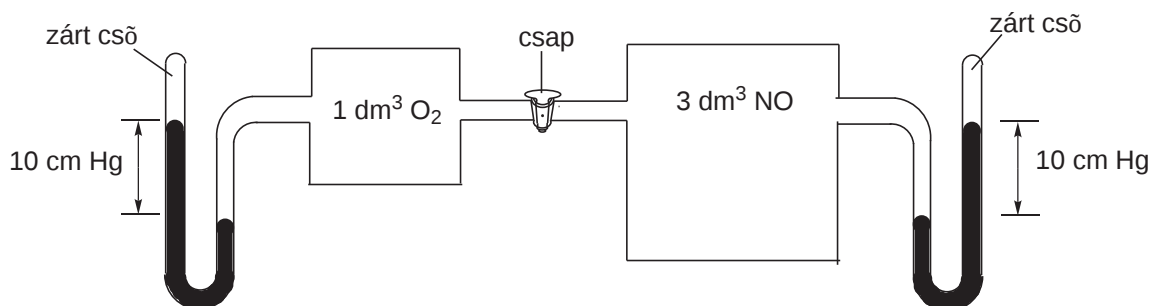
$$R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, F = 96500 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1}$$

1.3. Fizikai kémia

1. *Témakör:* Fizikai kémia, Kémiai egyensúlyok; *Olimpia:* 1987, XIX. Veszprém; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* Hartmann Hildegard; *Forrás:* hivatalos füzet

Tekintse az ábrán látható készüléket, a két tartály közötti csap zárva van. Ha kinyitjuk a csapot, a két gáz elegyedik, NO_2 keletkezik, ennek egy része pedig N_2O_4 -dá egyesül. Amikor beáll az egyensúly és az eredeti hőmérséklet, a két manométer zárt szárában 7,1 cm-rel lesz amagasabb a higany szintje, mint a tartályhoz csatlakozó szárban. A NO_2 hány százaléka alakult át N_2O_4 -dá (dimerizált)?

A kísérlet hőmérsékletén és nyomásán a N_2O_4 gázhalmazállapotú. A manométer zárt szárában, a higany felett csak higanygőz van, ennek a nyomása olyan csekély, hogy ott a tér gyakorlatilag légüresnek tekinthető. A zárt manométer tartályhoz csatlakozó csövében lévő gáz térfogatának változását a számításnál elhanyagoljuk.

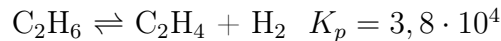


2. *Témakör:* Fizikai kémia, Kémiai egyensúlyok; *Olimpia:* 1987, XIX. Veszprém; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* Hartmann Hildegard; *Forrás:* hivatalos füzet

Gázfázisban, T hőmérsékleten az **A** molekula megfordítható reakcióban a következőképpen disszociál $2\text{A} \rightleftharpoons 2\text{B} + \text{C}$. Adja meg a folyamat egyensúlyi állandóját (K_p)

- (a) az össznyomás (P) és a disszociációfok (α),
 - (b) az egyensúlyi anyagmennyiség és a disszociációfok (α),
 - (c) a kezdeti anyagmennyiség és a disszociációfok (α) függvényében!
3. *Témakör:* Fizikai kémia, Kémiai egyensúlyok; *Olimpia:* 1987, XIX. Veszprém; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* Hartmann Hildegard; *Forrás:* hivatalos füzet

Az etán 100°C hőmérsékleten egyensúlyra vezető hőbomlást szenved:



- (a) Mekkora a disszociációfok $p = 2,0 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ össznyomáson?
(b) A gázelegyet változatlan hőmérsékleten térfogatának négyszeresére terjesztjük ki. Mekkora lesz a disszociációfok?

4. *Témakör:* Fizikai kémia, mérés; *Olimpia:* 1987, XIX. Veszprém; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* Hartmann Hildegard; *Forrás:* hivatalos füzet

Gázsűrűséget (gőzsűrűséget) A Dumas–Winkler-féle módszerrel legtöbbször úgy mérünk, hogy rácsiszolt kupakkal elzárható edény tömegét vízgőz- és szén-dioxid-mentes levegővel, tiszta szén-dioxiddal, végül a vizsgálandó gázzal megtöltve mérik meg. Az edény lezárásakor az edénybe vezetett gáz nyomása és hőmérséklete mindhárom esetben azonos.

Egy kísérletben hidrogént és nitrogént tartalmazó gázelegy sűrűségét határozták meg ezzel a módszerrel.

A mérési adatok:

A levegővel telt edény tömege: $18,5763 \text{ g} = m_1$,

a szén-dioxiddal telt edény tömege: $18,7852 \text{ g} = m_2$,

a $\text{H}_2\text{-N}_2$ gázeleggyel telt edény tömege: $18,3466 \text{ g} = m_3$.

A levegő sűrűsége 0°C-on és 1013,3 hPa nyomáson $0,001293 \text{ g/cm}^3$. Számítsa ki a $\text{H}_2\text{-N}_2$ gázelegy levegőre vonatkoztatott relatív sűrűségét és a gázelegy térfogatszázalékos összetételét!

5. *Témakör:* Fizikai kémia, termodinamika, fázisok; *Olimpia:* 1987, XIX. Veszprém; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* Riedl Miklós; *Forrás:* hivatalos füzet

A folyékony SO_2 gőznyomását a

$$\lg p = -\frac{1425,7}{T} + 10,4435$$

a szilárd SO_2 szublimációs nyomását (az olvadáspontnál nagyobb hőmérsékletű instabil állapotban is) a

$$\lg p = -\frac{1871,2}{T} + 12,7165$$

tapasztalati úton felállított egyenlet írja le (p Pa-ban). Az SO_2 olvadáspontja atmoszférikus nyomáson 200,0 K.

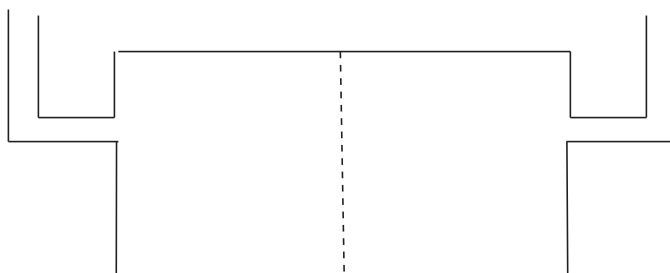
- (a) Számolja ki a hármaspont koordinátáit!
- (b) Mennyi a SO_2 forráspontja $1,013 \cdot 10^5$ Pa nyomáson?
- (c) Mennyi az alábbi fázis átalakulások egyensúlyi nyomása szobahőmérsékleten (20°C)?
- $\text{SO}_2(\text{l}) \rightleftharpoons \text{SO}_2(\text{g})$
 - $\text{SO}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{SO}_2(\text{g})$
- (d) Melyik fázis stabilis szobahőmérsékleten és atmoszférikus nyomáson?
- (e) Mi a véleménye, melegítésre olvadás nélkül szublimál-e a szilárd SO_2 hasonlóan a jódhoz?
- (f) Vázolja fel a fázisdiagramot és jelölje rajta a válaszokat az előbbi kérdésekre!
6. *Témakör:* Fizikai kémia, termodinamika, felületi feszültség; *Olimpia:* 1987, XIX. Veszprém; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* Riedl Miklós; *Forrás:* hivatalos füzet

A folyékony kén-dioxid sűrűségére és felületi feszültségére az alábbi adatokat mérték a hőmérséklet függvényében.

$t/^\circ\text{C}$	$\gamma/(\text{N} \cdot \text{m}^{-1})$	$\rho/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$
-20,3	0,03074	1,4846
-10,0	0,02829	1,4601
0,2	0,02630	1,4345
9,9	0,02445	1,4095
20,0	0,02275	1,3831
30,0	0,02054	1,3556
40,0	0,01875	1,3264
50,0	0,01673	1,2957

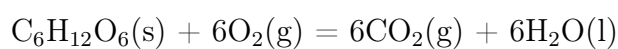
- (a) Mutassa meg, hogy az adatok megfelelnek az Eötvös-törvénynek:
- $$\gamma V^{2/3} = k(t_c - t)$$
- (b) Számítsa ki az Eötvös-állandót (k) és a kritikus hőmérséklet (t_c) értékét!
- (c) Hasonlítsa össze a t_c -t az irodalmi értékkel ($157,5^\circ\text{C}$) és javasoljon ennek megfelelően hőmérsékleti korrekciót az Eötvös-törvényben!
7. *Témakör:* Fizikai kémia, termodinamika, kolligatív tulajdonságok; *Olimpia:* 1987, XIX. Veszprém; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* Riedl Miklós; *Forrás:* hivatalos füzet

Az alábbi elrendezésben a jobb oldali részben 20 g/dm^3 töménységű hemoglobinos oldat van, a bal oldali részben tiszta víz. A két rész féligáteresztő membránnal van elválasztva. Egyensúlyban a jobb oldali csőben $77,8 \text{ mm}$ -rel magasabban áll a folyadék, mint a baloldaliban. Mennyi a hemoglobin moláris tömege? A rendszer hőmérséklete 298 K és feltételezzük, hogy az oldatok sűrűsége megegyezik a tiszta víz sűrűségével ($\rho = 1,00 \text{ g/cm}^3$).



8. *Témakör:* Fizikai kémia, termodinamika; *Olimpia:* 1987, XIX. Veszprém; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* Riedl Miklós; *Forrás:* hivatalos füzet

A glükóz oxidációja:



az egyik energiaforrás az élő szervezetek számára.

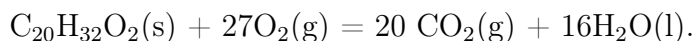
- Számítsuk ki a standard égéshőt!
- Mennyi hasznos (nem térfogati, egyéb) munka nyerhető maximálisan a reakció során, ha a testhőmérsékletet 37°C -nak tekinthetjük?
- Önként végbemegy-e a folyamat?
- Hogyan lehet az, hogy az anyagot hosszú időn keresztül tárolhatjuk levegőn bármiféle észrevehető változás nélkül?

Használjuk az alábbi kiválasztott termodinamikai adatokat:

	$\Delta H^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S^\ominus / (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$
$\text{CO}_2(\text{g})$	393,51	213,64
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	285,84	69,94
$\text{O}_2(\text{g})$	0	205,03
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s})$	1274,45	212,13

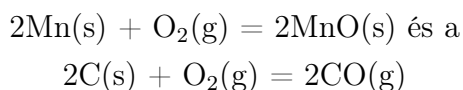
9. *Témakör:* Fizikai kémia, termodinamika, termokémia; *Olimpia:* 1987, XIX. Veszprém; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* Riedl Miklós; *Forrás:* hivatalos füzet

Az élelmiszerek energiatartalmát meghatározhatják annak a hőnek a mérésével, amely ismert tömegű minta kaloriméterbombában történő égetése során fejlődik (állandó térfogat!). 1 g csirkezsír teljes elégetésekor 40000 J hőt mértek 37°C-on. Számítsuk ki a csirkezsír felszabadítható energiatartalmát állandó nyomáson 37°C-on (azaz az égési entalpiát). A reakció egyenlete a következőképpen írható fel:

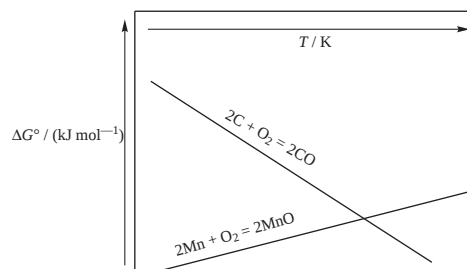


10. *Témakör:* Fizikai kémia, termodinamika; *Olimpia:* 1987, XIX. Veszprém; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* Szepes László; *Forrás:* hivatalos füzet

Az alábbi ábrán a



reakció $\Delta G^\ominus - T$ görbéje látható. Az egyenesek metszéspontjához tartozó hő-



mérséklet fölött a mangán-oxid szénnel történő redukciója termodinamikailag kedvező. Számítsa ki az alábbi adatok segítségével azt a hőmérsékletet, amelyenél az

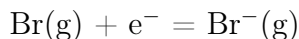


reakció egyensúlyi állandójának értéke egységnyi.

11. *Témakör:* Fizikai kémia, termodinamika, termokémia, fotokémia; *Olimpia:* 1987, XIX. Veszprém; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* Szepes László; *Forrás:* hivatalos füzet

Számítsa ki a bróm elektronaffinitását, azaz a

Elem / vegyület	$\Delta H^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S^\ominus / (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$
Mn(s)	0	31,7
C (grafit)	0	5,5
O ₂ (g)	0	205
MnO(s)	-384,6	60,2
CO(g)	-110,5	198



folyamat reakcióhőjét az alábbi adatok segítségével:

A bróm párolgáshője: $\Delta_{\text{vap}}H^\ominus(\text{Br}_2) = 30,8 \text{ kJ mol}^{-1}$

A KBr képuódéshője: $\Delta_f H^\ominus(\text{KBr}) = -391,8 \text{ kJ mol}^{-1}$

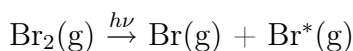
A K szublimációs hője: $\Delta_{\text{subl}}H^\ominus(\text{K}) = 81,2 \text{ kJ mol}^{-1}$

A K ionizációs energiája: $IE(\text{K}) = 418,7 \text{ kJ mol}^{-1}$

A KBr rácsenergiája: $U(\text{KBr}) = 665,9 \text{ kJ mol}^{-1}$

A Br₂ molekula disszociációs energiáját spektroszkópai adatokból határozzuk meg.

A Br₂ molekula fotokémiai disszociációjának a reakció egyenlete:



ahol Br*(g) elektrongerjesztett brómatomot jelöl. A folyamat teljes energiaszükséglete a Br–Br disszociációs energia ($D(\text{Br–Br})$) és a Br* elektrongerjesztési energiájának (ε^*) az összege:

$$h\nu = D + \varepsilon^*.$$

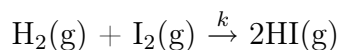
A spektrumban egy jellegzetes hullámhosszúságon (konvergencia határ vagy disszociációs küszöb) diszkrét rezgési sávok sorozatához folytonos abszorpció színek csatlakozik; ez az az energia, amelyenél disszociáció játszódik le.

A bróm elektronszínekében a konvergencia határ, $1/\lambda = 1,958 \cdot 10^6 \text{ m}^{-1}$, a gerjesztett brómatom energiája pedig $3,68 \cdot 10^5 \text{ m}^{-1}$.

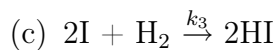
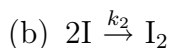
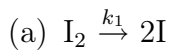
Határozza meg $D(\text{Br–Br})$ értékét és ezt használja fel a Born-Haber körfolyamaton alapuló számításában!

12. *Témakör:* Fizikai kémia, reakciókinetika; *Olimpia:* 1987, XIX. Veszprém; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* Riedl Miklós; *Forrás:* hivatalos füzet

A hidrogén és a jód közötti reakció mechanizmusát korábban a következő egyenlettel vélték leírhatónak (I.):



A folyamat azonban valószínűleg az alábbi mechanizmus szerint játszódik le (II.):



(a) Állítsa fel a sebességi egyenletet mindkét mechanizmusra, az atomos jód koncentrációra stacioner állapotot feltételezve.

(b) Állítsa fel a II. mechanizmus sebességi egyenletét azzal a feltételezéssel, hogy az (a) és (b) folyamat egyensúlyba vonható össze.

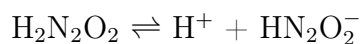
(c) Milyen feltételek mellett egyezik meg a II. mechanizmusra kapott két különböző összefüggés?

13. *Témakör:* Fizikai kémia, egyensúlyi számítás, elektrokémia, transzport folyamatok; *Olimpia:* 1987, XIX. Veszprém; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* Riedl Miklós; *Forrás:* hivatalos füzet

A nitramid ($\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$) vizes oldatának moláris fajlagos vezetésére a következő adatokat mérték 15°C-on.

$c \text{ (mol/dm}^3\text{)}$	0,03	0,015	0,0075	0,00375	0,001875
$\lambda \text{ (S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}\text{)}$	1,017	1,446	2,052	2,89	4,053

Számítsa ki a nitramid disszociációjának



egyensúlyi állandóját!

Adatok:

	$\lambda^\ominus \text{ (S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}\text{)}$
H^+	298
Na^3	39,9
NaHN_2O_2	93

14. *Témakör:* Fizikai kémia, elektrokémia; *Olimpia:* 1987, XIX. Veszprém; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* Riedl Miklós; *Forrás:* hivatalos füzet

Milyen mértékben lehet elektrolízissal eltávolítani a nikkelt egy olyan 25°C-os vizes oldatból, amely 0,1 mol kénsavat és 0,1 mol NiSO_4 -ot tartalmaz dm^3 -enként, ha

- (a) platina
- (b) nikkel

katódot és indifferens anódot használunk. A hidrogén túlfeszültségét vegyük a platinán 0,07 V-nak, a nikkelen 1,05 V-nak. A nikkel standard-elektrodpotenciálja -0,23 V. A Ni túlfeszültség nélkül válik le.

15. *Témakör:* Fizikai kémia, elektrokémia; *Olimpia:* 1987, XIX. Veszprém; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* Riedl Miklós; *Forrás:* hivatalos füzet

Mennyi az $1,0 \cdot 10^{-8} \text{ mol/dm}^3$ -es vizes HCl-oldatban a hidrogén és a klór leválási potenciálja 25°C-on? Mi történik, ha egy ilyen oldatot elektrolizálunk? A klór standard elektrodpotenciálja 1,3583 V.

16. *Témakör:* Fizikai kémia, magkémia, tömegspektrometria; *Olimpia:* 1987, XIX. Veszprém; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* Dombi András; *Forrás:* hivatalos füzet

Egy szerves vegyület nitrogéntartalmát izotóp hígítási módszerrel analizáltuk, úgy, hogy az előkészített minta ^{14}N helyett részben ^{15}N atomokat tartalmazott. A minta teljes nitrogéntartalmát N_2 -vé alakítottuk, ami a következő tömegspektrometriás csúcsokat adta:

Számítsa ki, hogy az összes nitrogén hány százaléka ^{15}N izotóp!

tömegszám m/e	28	29	30
csúcssterület	978,5	360,6	52,5

17. *Témakör:* Fizikai kémia, fotokémia, tömegspektrometria, termokémia; *Olimpia:* 1987, XIX. Veszprém; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* Szepes László; *Forrás:* hivatalos füzet

A tömegspektrométerben elsődlegesen két energetikai adat meghatározására nyílik lehetőség, ezek a következők:

- (a) a molekula ionizációs energiája (IE)
- (b) adott fragmens megjelenési energiája (AE)

Az **ABC** molekula ionizációs energiája az



folyamat reakcióhőjével egyenlő; $IE(ABC) = \Delta_r H$.

Az **A**⁺ fragmens megjelenési energiája pedig az



folyamat reakcióhőjével egyenlő; $AE(A^+) = \Delta_r H$.

Ez mérés technikailag úgy történik, hogy az ütköző elektronok energiáját kis lépésben változtatva meghatározzuk azt a legkisebb energiát, amelynél a kérdéses ion detektálható intenzitással megjelenik a tömegspektrométerben. (A továbbiak során feltételezzük, hogy az ionos és semleges reakciótermékek alapállapotban keletkeznek, tehát az ütköző elektron által adott energia csak az elektron eltávolításra és a kérdéses kötés hasítására használandó fel.)

Kérdések:

- (a) Tekintsük az $AB + e^- = A^+ + B^\bullet + 2e^-$ tömegspektroszkópiás folyamatot. Írjon fel olyan termokémiai körfolyamatot, amely kapcsolatot teremt a tömegspektroszkópián meghatározható energetikai adatok (IE , AE) és a semleges molekula, valamint a molekulain kötésdisszociációs energiái ($D((AB))$, $D(AB^+)$) között.
- (b) Számítsa ki a Si-Si kötésdisszociációs energiát a hexametil-diszilánban ($Me_3Si-SiMe_3$, HMDS) és a hexametil-diszilán molekulaionban az alábbi adatok segítségével.

$$IE(HMDS) = 8,27 \text{ eV}$$

$$AE(Me_3Si^+, HMDS) = 10,22 \text{ eV}$$

$$AE(Me_3Si^+, Me_3SiI) = 9,68 \text{ eV}$$

$$\Delta_f H^\ominus(HMDS) = -363 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_f H^\ominus(Me_3SiI) = -218 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_f H^\ominus(I) = 106,7 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_f H^\ominus(e^-) = 0 \text{ kJ/mol}$$

Megjegyzések:

Az Me_3Si^+ fragmensionok elsődleges folyamatokban képződnek a molekulaionból. A képződés entalpia értékek gázfázisú specierekre vonatkoznak.

$$1 \text{ eV} = 96,49 \text{ kJ/mol}.$$

- (c) A (b) pontban számított kötődisszociációs energiaértékek alapján állapítsa meg, hogy a HMDS ionizációja során melyik kötésből távozik el nagyvalószínűséggel az elektron!

18. *Témakör:* Fizikai kémia, fotokémia; *Olimpia:* 1987, XIX. Veszprém; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* Szepes László; *Forrás:* hivatalos füzet

A fenil-szilán ($\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_3$) argonban, 193 nm-es sugárzással végzett fotolízisekor H_2 , C_6H_6 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_5$ és $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_2\text{SiH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ keletkezik.

Ha a fotoreakciót SiH_4 jelenlétében végezzük a termékek között megjelenik a Si_2H_6 és a $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_5$ képződés kvantumhasznosítási tényezője pedig közel egy nagyságrenddel növekedik meg.

- (a) Melyek a fotolízis elsődleges, gyökös termékei?
 (b) Írja fel a $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_5$ és $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_2\text{SiH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ képződéséhez vezető reakciók egyenletét!
 (c) Írja fel az elsődlegesen képződő gyökök és a SiH_4 között lejátszódó reakciók egyenletét!

19. *Témakör:* Fizikai kémia; elméleti kémia; *Olimpia:* 1996, XXVIII. Moszkva; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* ???; *Forrás:* 41. feladat magyar fordítás

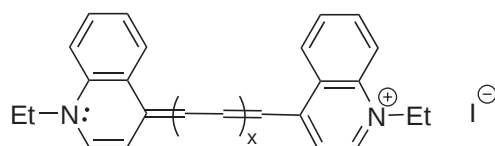
A buckminsterfullerén, a C_{60} a szén egy új allotróp módosulata. Molekulája egy futball-labdára emlékeztet és geometriája gömbszerű. A 60 szénatom egy ikozaéderes szimmetriájú poliéder csúcsait foglalja el. Minden szénatom három másikhoz kapcsolódik úgy, hogy négy vegyértékelektronjából hármát -kötések létrehozására használ. A megmaradó elektron az egész szénatomvázon delokalizált -elektronrendszerben vesz részt. A C_{60} elektronállapotait gyakran egy r sugarú gömbön szabadon mozgó elektronokat tartalmazó modellel írják le. A modell szerint az energiaszintek:

$$E_L = \frac{\hbar^2}{2mr^2} L(L+1)$$

ahol $\hbar$ a Planck állandó osztva 2π -vel ($\hbar = 1,05 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$), m az elektron tömege ($m = 9,11 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$), L az impulzusmomentum kvantumszáma ($L = 0, 1, 2, \dots$). Az L kvantumszámú szint $(2L+1)$ -szeresen degenerált. A szintek között csak $L = \pm 1$ -nek megfelelő optikai átmenetek lehetségesek.

- (a) Határozza meg a π -elektronok számát a C_{60} molekulában!

- (b) Mennyi az L kvantumszám értéke a C_{60} molekula alapállapotának legmagasabb betöltött szintjénél?
- (c) Hány párosítatlan elektront kellene a C_{60} molekulának tartalmaznia a szabad elektron modell szerint?
- (d) Az első abszorpciós csúcs a C_{60} elektronspektrumának nagyobb hullámhosszak felé eső részén a 404 nm-es hullámhossznál figyelhető meg. Számítsa ki a C_{60} molekula sugarát!
- (e) Ismeretes, hogy a C_{60} alapállapotban nem tartalmaz párosítatlan elektronokat. Ezt a tény úgy lehet megmagyarázni, hogy az ikozaéderes szimmetriát be kell építeni a szabad elektron modellbe. Ikozaéderes szimmetria esetén a degeneráció alacsonyabb, mint gömbszerű váz esetén. $L = 2$ felett minden szint felhasad 1, 3, 4 és 5 degenerált szintet tartalmazó csoportokra. Írja le $L = 3, 4$ és 5 esetén a szintek felhasadását! (degenerálatlan szintek nem képződnek)
- (f) Ezt a felhasadást figyelembe véve határozza meg a párosítatlan elektronok számát a következő molekulákban: K_3C_{60} ; K_6C_{60} .
20. *Témakör:* Fizikai kémia; Elméleti kémia; *Olimpia:* 1996, XXVIII. Moszkva; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* ???; *Forrás:* 42. feladat magyar fordítás; A képlettel jellemzett polimetin festékanyagok sorozata (ahol $x = 0, 1, 2, \dots$) konjugált elektronrendszert tartalmaz.



Ezeknek a festékeknek az abszorpciós spektruma a π -rendszer energiaszintjei közti elektronátmenetek következménye. A π -elektronok állapotait gyakran egy egyszerű, dobozba zárt részecske modellel írják le, ami azt jelenti, hogy a molekulát egy egydimenziós, végtelen magas falú doboznak tekintik. Az elektronok szabadon mozoghatnak ebben a dobozban. A modellben az elektronok energiája:

$$E_n = \frac{h^2 n^2}{8mL^2}, \quad (1)$$

ahol h a Planck-állandó ($h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ Js); n a főkvantumszám (a pálya sorzáma), $n = 0, 1, 2, \dots$; m az elektron tömege ($m = 9,11 \cdot 10^{-31}$ kg); L a doboz

hossza, amely hozzávetőlegesen megegyezik a két nitrogénatom távolságával;

$$L = b \cdot l + \gamma. \quad (2)$$

Itt b a kötések száma a nitrogénatomok között, l az átlagos kötéshossz a konjugált rendszerben és γ egy tapasztalati paraméter, ami azt mutatja, hogy mennyire nyúlik túl a π -rendszer a nitrogénatomokon. Feltételezhető, hogy l és γ a sorozat minden festékanyagára megegyezik.

Az elektronátmenetben elnyelt fény hullámhossza:

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E}, \quad (3)$$

ahol c a fénysebesség ($c = 3 \cdot 10^8$ m/s), ΔE az energiakülönbség a kiindulási és a végső elektronállapot között.

- (a) Adott x esetén összesen hány π -elektron van a konjugált rendszerben a nitrogénatomok között? Mennyi b , a kötések száma a π -rendszerben? Mekkora N , az alapállapotban betöltött pályák száma?
- (b) A spektrumban található maximális hullámhossz $\lambda_{\max}$ (a legkisebb energiakülönbség) a legmagasabb betöltött pálya és a legalacsonyabb betöltetlen pálya közti elektronátmenetnek felel meg. Felhasználva az 1 és a 3 képleteket, vezesse le az általános összefüggést $\lambda_{\max}$ -ra egy adott x esetén!
- (c) A sorozat első két tagjánál ismert maximális hullámszámból (592,2 nm és 706,0 nm) számítsa ki a konjugált rendszerek átlagos kötéshosszát (l) és a tapasztalati paramétert (λ)!
- (d) Adja meg annak a festéknek a képletét, amelynek $\lambda = 440,9$ nm-nél van abszorpciós sávja a látható spektrumban!
- (e) Mekkora legyen x minimális értéke, hogy a látható tartományban (390 nm - 780 nm) pontosan k db elnyelési sáv legyen?

21. *Témakör:* Fizikai kémia; Elméleti kémia; *Olimpia:* 1996, XXVIII. Moszkva; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* ???; *Forrás:* 43. feladat magyar fordítás

A hidrogénatom Bohr-féle elméletét gyakran használják a hidrogénszerű atomok (amelyek egy elektront tartalmaznak) spektrumának vizsgálatára, illetve arra, hogy vele a nehéz atomok belső elektronjainak tulajdonságait megbecsüljék. Az elmélet azon a feltételezésen alapszik, hogy az elektron v sebességgel egy r sugarú körön mozog. A Z töltésű atommag a kör középpontjában található. Az elektron sebessége és a pályájának sugara Newton törvényéből és

Bohr kvantálási feltételéből számítható ki. Newton törvénye szerint az elektrorra ható magvonzás ereje megegyezik a centripetális erővel:

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{Ze^2}{r^2}$$

(m az elektron tömege, e a töltése). A Bohr feltétel szerint az elektron impulzusmomentuma csak diszkrét értékeket vehet fel:

$$mvr = n\hbar$$

($\hbar$ a Planck állandó osztva 2π -vel, n a főkvantumszám). Az elektron összes energiája kinetikus energiából és a mag és elektron közti vonzásból származó potenciális energiából tevődik össze.

$$E = \frac{mv^2}{2} - \frac{Ze^2}{r}$$

- (a) Számítsa ki a 2s elektron összes energiáját, pályasugarát és sebességét egy He^+ ionban, ha a hidrogén atom 1s elektronjára ezek a mennyiségek: -13,6 eV; 0,0529 nm és 2190 km/s.
- (b) A csillagközi térben a protonok és elektronok koncentrációja igen kicsi, ezért az átlagos távolság egy elektron és egy proton (azaz egy hidrogén atommag) nagyon nagy lehet. Egy elektron-proton párt mégiscsak lehet elméletileg hidrogénatomnak tekinteni, még ha az elektron egy igen távoli pályán is van. Mekkora főkvantumszám esetén lenne az elektron pályájának sugara 1 mm-nél nagyobb, és így akár szabad szemmel (meg egy kis képzelőerővel is) látható?
- (c) A gyakorlatban a csillagközi tér hidrogénatomjait gerjesztési spektrumukat mérve észlelik, amely az $n \rightarrow n - 1$ elektronátmenetek folyománya. Az ilyen átmenetek frekvenciáit a Planck-képlet adja meg.

$$n = \frac{E_n - E_{n-1}}{\hbar}$$

Számítsa ki a (b) kérdésben említett hidrogénatom átmeneti frekvenciáját, ha $3 \rightarrow 2$ átmenet frekvenciája $4,571 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$. Észlelhető-e ez az atom egy földi rádiótávcsővel, ha a földi atmoszféra rádióablakának alsó határa 10^7 s^{-1} .

- (d) A nehézatomok elektronszerkezetére vonatkozó számításokban gyakran relativisztikus hatásokat is figyelembe kell venni, mert a nehézatomok

belső elektronjai nagy sebességgel mozognak. Az egyik hatás a mozgó elektron tömegének a megnövekedése:

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

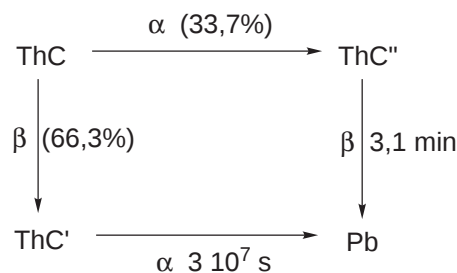
Itt m_0 az elektron nyugalmi tömege, v az elektron sebessége és c a fénysebesség ($c = 3 \cdot 10^5$ km/s). Melyik az első elem, amelynél az 1s elektron relativisztikus tömege több, mint 25 %-kal megnövekszik a nyugalmi tömeghez képest? Milyen hatással van ez a tömegnövekedés az elektron energiájára a nem-relativisztikus energiához viszonyítva?

22. *Témakör:* Fizikai kémia; Magkémia; *Olimpia:* 1996, XXVIII. Moszkva; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* ???; *Forrás:* 44. feladat magyar fordítás

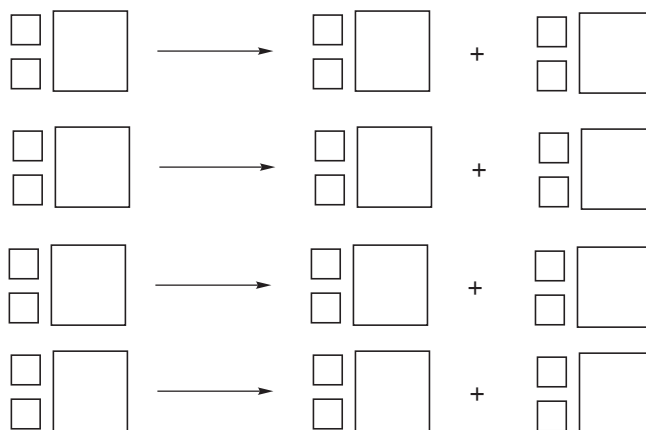
F. Lerch osztrák fizikus, a modern radiokémia egyik szülőatyja már 1910-ben kezdeményezte a tórium radioaktív bomlásának a tanulmányozását. Mára a természetes $^{232}_{90}\text{Th}$ izotóp (ennek a leghosszabb a felezési ideje, $t_{1/2} = 1,40 \cdot 10^{10}$ év) bomlási sorát már a legkisebb részletekig ismerjük, aminek a birtokában olyan gyakorlati problémák megoldására is fel tudjuk használni, mint az ércek korának meghatározása.

- (a) Ismeretes, hogy több egymást követő bomlás eredményeképpen a $^{232}_{90}\text{Th}$ $^{212}_{83}\text{Bi}$ -vé alakul (ez utóbbi régies neve ThC). Hány béta és hány alfa bomlást tartalmaz ez az bomlási sorozat?

A ThC a következő módon bomlik tovább 60,5 perces felezési idővel:



- (b) Írja fel a fenti bomlási sémát a szokásos jelölésmóddal, feltüntetve a magtöltéseket és a magtömegeket! (Töltse ki az alábbi ábrát!)
- (c) Az egész tórium sorozat leghosszabb felezési idejű köztes tagja mindjárt az első, a $^{228}_{88}\text{Th}$ (mezotórium-1, ill. MsTh_1) 5,76 éves felezési idővel. Számítsa ki, hogy mennyi Ra-228-at tartalmaz az a torit (ThSiO_4) ércminta, amelyben 1,000 g tórium található!



- (d) Egy virginiai cirkon ércminta kormeghatározása céljából meghatározták annak Th-232 és Pb tartalmát (utóbbi a bomlási sor utolsó, stabil tagja). Azt találták, hogy minden gramm tóriumra 56,5 mg ólom jut. Milyen idős az érc?

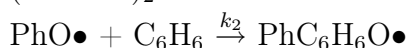
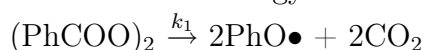
23. *Témakör:* Fizikai kémia; reakciókinetika; *Olimpia:* 1996, XXVIII. Moszkva; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* ???; *Forrás:* 45. feladat magyar fordítás

A szerves peroxidok széles körben használatosak gyökös láncreakciók iniciátoraként. Sokat vizsgálták már e gyökök termikus bomlásának kinetikáját. A benzoilperoxid bomlásának kinetikáját vizsgálva, 80°C-on benzollal refluxálva, és elsőrendű kinetikát feltételezve, az alábbi sebességi állandókat kapták eredményül: Kiderült azonban, hogy az így kapott sebességi állandók függenek a

$[P] / \text{mol/dm}^3$	0,025	0,083	0,156	0,225	0,283
$k / (10^{-5} \text{ s}^{-1})$	3,85	5,30	6,35	7,10	7,70

benzoilperoxid kezdeti koncentrációjától ($[P]$).

Hogy a fentieket értelmezni tudják, a kutatók feltételezték, hogy a spontán termikus bomlás mellett egy gyökös közti termék által indukált bomlás is zajlik. (Hamarosan rá is találtak az ezért felelős difenilhidril gyökre.) Az egyszerűsített bomlási séma így a következőképpen alakult:



- (a) Írja fel az utolsó egyenletet kémiai szerkezeti képletekkel!
- (b) Valóban gyökös láncreakció a benzoilperoxid bomlása? (Jelölje meg a helyes választ!)

- i. Igen
- ii. Nem
- iii. A megadott adatok nem elégségesek e kérdés eldöntéséhez.

- (c) Alkalmazva a köztitermékek konstans koncentrációját feltételező közelítést (steady state approximation, Bodenstein-elv) mutassa meg, hogy az 1. és a 4. reakció sebessége megegyezik, azaz hogy az aktív specieszek ugyanolyan sebességgel termelődnek, mint ahogyan fogynak.
- (d) A fenti adatok felhasználásával számítsa ki a spontán bomlás tényleges (k_1) elsőrendű sebességi állandóját!
- (e) Jelölje meg az alábbiak közül azokat a vegyületeket, amelyek hozzáadásával k_1 egyetlen kinetikai kísérletből meghatározható.

- i. I_2
- ii. CCl_4
- iii. $n-C_6H_{14}$
- iv. $2,4,6-(t-Bu)_3C_6H_2OH$
- v. Ph_2NH
- vi. $C_2Cl_2F_4$
- vii. $C_3Cl_3F_5$

- (f) Feltételezve, hogy a szabad gyökök rekombinációja diffúziókontrollált folyamat ($k_4 = 1,0 \cdot 10^{10} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) számítsa ki a következőket:

- i. a difenilhidril gyökök stacionárius koncentrációját, ha a benzoilperoxid kezdeti koncentrációja $0,1 \text{ mol/l}$, és
- ii. a benzoilperoxid indukált bomlásához tartozó k_3 sebességi állandót!

24. *Témakör:* Fizikai kémia; reakciókinetika, fotokémia; *Olimpia:* 1996, XXVIII. Moszkva; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* ???; *Forrás:* 46. feladat magyar fordítás

A hatvanas években az amerikai M.L. Poutsma felfedezte az olefinek spontán gyökös láncreakcióval végbemenő halogénaddícióját, amely nem igényel az iniciáláshoz sem oxigént, sem peroxidokat, sem pedig besugárzást. Később ezeket a reakciókat a Moszkvai Állami Egyetem Kémiai Intézete Kémiai Kinetikai Tanszékén részletesen tanulmányozták. Kimutatták, hogy a halogén-olefin molekulakomplexek bomlásakor szabad gyökök keletkeznek. Az egyik ilyen kutatást ciklohexén brómozásával kapcsolatban végezték brómmal, apoláros oldószerben, szigorúan oxigénmentes körülmények között, olefinfelesleggel dol-

gozva. Az olefinre nézve másodrendű, a brómra nézve pedig elsőrendű sebességi egyenletet találtak érvényesnek. Egyebek között 0,5% 3-brómciklohexént is kimutattak, mint reakcióterméket. A reakció kinetikáját spektrofotometriánál követték, a bróm abszorbanációját (A) mérve az elnyelés maximumánál, 420 nm-nél. (A moláris abszorbanancia $\lambda_{\max}$ -nál $\varepsilon = 200 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.) Az egyik kísérletben egy kvarc küvettába ($l = 1,00 \text{ cm}$) 3,00 mL oldatot töltöttek, amely $4,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ brómot és 0,15 mol/L ciklohexént tartalmazott. Az első perc elteltével A 0,0370-tel csökkent.

- (a) Számítsa ki az 1,0 perchez tartozó konverziót!
- (b) Azt állítjuk, hogy a 10. és a 11. perc között A csökkenése ugyancsak 0,0370 lenne. Döntse el, hogy ez:
 - i. Igaz
 - ii. Hamis
 - iii. A megadott adatok birtokában nem dönthető el.
- (c) Számítsa ki a pseudoelsőrendű sebességi állandót, a harmadrendű sebességi állandót, és a bróm felezési idejét!
- (d) Számítsa ki A változását a 15. és a 20. perc között!
 A lánchossz meghatározásához egy gyök-inhibitor adtak a reakcióelegyhez. $4,00 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$ kezdeti inhibitor-koncentráció esetén a reakció 8,00 perc elteltével indult be, ha a reagenseket egyébként ugyanolyan sebességgel keverték össze, mint az inhibitor nélküli esetben.
- (e) Becsülje meg a bróm-ciklohexén reakció átlagos lánchosszát, feltételezve, hogy az inhibitor fogyási sebessége állandó, és egy inhibitor csak egy brómatommal reagál!
- (f) Amikor a reakció sebességét a spektrofotométer elsötétített cellájában mérik, a reakcióelegy nyilvánvalóan ki van téve a spektrofotométer saját fényforrásától eredő besugárzásnak. Becsüljük meg, hogy az ebből származó fotokémiai stimuláció elhanyagolható-e a reakció szempontjából, azaz, hogy a fényforrás fotonjainak az energiája elegendő-e a brómmolekula homolíziséhez! A Br-Br kötés energiája 192,9 kJ/mol.
- (g) (Az előző kérdésre adott választól függően.) Becsülje meg a spektrofotométer fényforrásának maximálisan megengedett intenzitását (fényquantum/s), amely még nem befolyásolja a sötétben mért reakciósebességet! Ehhez tételezzük fel, hogy a fotokémiai reakció akkor hanyagolható el,

ha annak kezdeti sebessége nem nagyobb, mint a sötétben mért kezdeti sebesség 0,01-ad része.

- (h) Írja fel a fotokémiai reakció mechanizmusát, és magyarázza meg a 3-brómciklohexén keletkezését!
- (i) A ciklohexén brómozása erősen sztereospecifikus, azaz a két lehetséges izomer közül csak az egyik keletkezik. Melyik izomer keletkezik?
- cisz
 - transz
 - más típusú izomer:

Magyarázza meg, hogy miért éppen ez az izomer keletkezik, és lehet-e ez optikailag aktív? Ha CCl_4 helyett 2,2,4,4-tetrametilpentán oldószert alkalmaztak, akkor az oldószer kismértékű brómozódását tapasztalták két monobrómozott termék $1,5 \cdot 10^{-4}\%$ -os és $3,0 \cdot 10^{-2}\%$ -os hozamával.

- (j) Rajzolja fel a két izomer szerkezetét, és jelezze, hogy melyik hozam melyik termékhez tartozik! Becsülje meg a másodrendű hidrogénatom elsőrendű hidrogénatomra vonatkozó relatív reaktivitását!

25. *Témakör:* Fizikai kémia; termodinamika; *Olimpia:* 1996, XXVIII. Moszkva; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* ???; *Forrás:* 47. feladat magyar fordítás

A bróm igen mérgező és különösen veszélyes magas illékonysága miatt. Normál atmoszferikus nyomáson a bróm forráspontja alacsony, $59,2^\circ\text{C}$, és még $9,3^\circ\text{C}$ -on is eléri a telített gőz nyomása a 100 torr-t.

- (a) Ezeket az adatokat felhasználva becsülje meg az elemi bróm párolgási entalpiáját, $\Delta_{\text{vap}}H^\ominus$ -t ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ egységekben)!

A bróm sokféle vegyülettel szemben is igen reaktív. Az elemi bróm sok reakciója szabadgyökös mechanizmus szerint játszódik le, bennük brómatomok szerepelnek. Ezt a viselkedést a bróm molekula viszonylag alacsony disszociációs energiája segíti elő, amelynek értéke $192,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, több mint kétszer alacsonyabb, mint a hidrogénmolekula disszociációs energiája. Ugyanakkor a szabad gyököknek már nagyon alacsony koncentrációja is elegendő általában egy láncreakció elindításához.

- (b) Hány brómatomot tartalmaz a telített brómgőz a forrásponton és normál nyomáson egy 1,00 literes edényben. A brómgőz hány százaléka atomos?
- (c) Becsülje meg azt a hőmérsékletet, amelyen az atomos bróm koncentrációja a telített brómgőzben a molekuláris bróm koncentrációjának 10-6%-a!

Mekkora a teljes nyomás és a brómatomok száma ilyen körülmények között?

A $\text{Br}_2 \rightarrow 2\text{Br}$ reakcióban a standard entrópiaváltozás, $\Delta_{\text{dissz}} S^\ominus = 104,5 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

A bróm kritikus hőmérséklete 311°C .

Minden a feladatban használt nyomáson és hőmérsékleten a brómgőz ideális gáznak tekinthető.

Az entalpiák és entrópiák hőmérsékletfüggése elhanyagolható.

A gázállandó $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} = 0,0821 \text{ L}\cdot\text{atm}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

26. *Témakör:* Fizikai kémia; fotokémia, spektroszkópia; *Olimpia:* 1996, XXVIII. Moszkva; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* ???; *Forrás:* 48. feladat magyar fordítás

Egy perdeuterionaftalin-oldatot tartalmazó zárt kvarc ampullában UV besugárzása hatására a folyékony N_2 hőmérsékletén (77K) triplett állapotú gerjesztett molekulák keletkeznek. A triplett állapot két párosítatlan elektron keletkezését jelenti azonos irányultságú spinnel. A triplett állapot létrejötte még vizuálisan is észlelhető, ugyanis az UV fényforrást kikapcsolva az ampulla kékeszöld derengését észlelhetjük a sötétben. Ez a jelenség a foszforeszcencia, amely esetünkben úgy jön létre, hogy a kezdetben szingulett állapotba gerjesztett molekulák egy még lejjebb fekvő köztes triplett állapoton keresztül spontán jutnak vissza az alapállapotba. A foszforeszcens fény energiája mindig kisebb (néha lényegesen kisebb), mint a besugárzó fényé. Ebben az esetben a perdeuterionaftalin foszforeszcens triplettje a látható tartományba esik kb. 470 nm-nél.

- (a) Számítsa ki a foszforeszcens fénykvantum energiáját J/mol egységben!

A triplett állapot bomlása elsőrendű kinetika szerint zajlik, $t_{1/2} = 22 \text{ s}$ felezési idővel. Egy tipikus kísérletben a triplett állapotú molekulák stationárius darabszámát $1 \cdot 10^{17}$ -nek találták.

- (b) Számítsa ki a besugárzó UV fényből abszorbeálódott fotonok intenzitását (fénykvantum/s egységben) e kísérletben! A triplettképződés kvantumhozama (a keletkező triplett állapotok és az abszorbeálódott fotonok számának az aránya) $T = 0,7$.

- (c) Milyen hosszú ideig észlelhető a foszforeszcens fény az UV besugárzás kikapcsolása után? A sötétséghez hozzászokott emberi szem érzékenysége $5 \cdot 10^{-17} \text{ J/s}$. tegyük fel, hogy az összes emittált fénykvantumnak csak a

0,1%-a jut be a szembe. A foszforeszcencia kvantumhozama (az emittált és az abszorbeált fénykvantumok számának az aránya) $P = 0,05$.

- (d) A triplett állapotok tanulmányozásának van egy alternatív és nagyon érzékeny módszere, köszönhetően a párosítatlan elektronok spinjéből eredő mágneses momentumnak. Az ilyen specieszek készségesen azonosíthatók az elektronspin-rezonancia (ESR) módszerével. Egy ESR-spektrométer érzékenysége olyan nagy is lehet, hogy már 1012 db triplettállapotot is megbízhatóan érzékel.
- (e) Mennyi ideig lehet ESR módszerrel követni a triplett állapot bomlásának a kinetikáját?
- (f) ESR vagy vizuális módszerrel lehet-e hosszabb ideig követni a kinetikát, ha a tripletek kezdeti mennyisége 1018?

A fény sebessége, $c = 3,00 \cdot 10^8$ m/s

A Planck-állandó, $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ Js

27. *Témakör:* Fizikai kémia; Magkémia; *Olimpia:* 1996, XXVIII. Moszkva; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* ???; *Forrás:* 49. feladat magyar fordítás

A C-14-es kormeghatározás változatlanul a legfontosabb ilyen módszer az archeológiában. Ez a technika rendkívül nagy érzékenységet követel a hosszú felezési idő (5730 év) és a C-14 igen alacsony izotópgyakorisága miatt. Ha gázalakú mintáról van szó, akkor azt egyszerűen bevezetik a GM-csőbe az érzékenység növelése céljából. Egy ilyen kísérlet során 0,010 mol metánt áramoltattak be egy számlálócsőbe.

- (a) Írja fel a C-14 β -bomlását!
30,0 perc elteltével bekapcsolták a számlálót és 5 perc alatt 2000 bomlást regisztráltak.
- (b) Számítsa ki, hogy hány bomlás történt a bekapcsolás előtti 30 percben!
- (c) Hány darab C-14 atomot tartalmazott a minta, és ez hány mol% $^{14}\text{CH}_4$ -et jelent a teljes metántartalomra nézve?

28. *Témakör:* Fizikai kémia; termodinamika; *Olimpia:* 1996, XXVIII. Moszkva; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* ???; *Forrás:* 50. feladat magyar fordítás

A N_2O_4 disszociációs entalpiája gázfázisban 293,16 K-en 13,690 kcal/mol. A N_2O_4 disszociációját híg CCl_4 oldatban 18,840 kcal/mol abszorpciója kíséri. A folyékony N_2O_4 felett a telített gőz parciális nyomása 760 torr 293 K-en és 389 torr 281 K-en.

Számítsa ki a NO_2 párolgáshőjét 20°C -on!

Tételezze fel, hogy a CCl_4 oldatok ideálisak és hogy minden termodinamikai függvény független a hőmérséklettől $281\text{--}293\text{ K}$ között.

Az általános gázállandó $R = 1,987\text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

29. *Témakör:* Fizikai kémia; elektrokémia; *Olimpia:* 1996, XXVIII. Moszkva; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* ???; *Forrás:* 51. feladat magyar fordítás

A következő reverzibilis elemet vizsgálva néhány esetben meghatározták az elektromotoros erőket és az elektrolittal egyensúlyban levő gázfázis komponenseinek parciális nyomását

$\text{Pt}|\text{H}_2(\text{g})|\text{HCl}(\text{vizes oldat})|\text{Cl}_2(\text{g})|\text{Pt}$

Az eredmények ($T = 303,1\text{K}$)

$p_{\text{HCl}} / \text{ torr}$	$p_{\text{H}_2} = p_{\text{Cl}_2} / \text{ torr}$	$E / \text{ V}$
0,24	750	1,190
?	?	1,000
337	415	0,974

Pótolja a hiányzó adatokat! Mi lesz a gázkeverék egyensúlyi összetétele 760 torr nyomáson, ha áram nem folyik át a cellán?

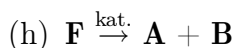
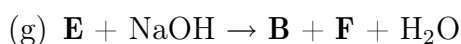
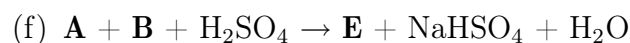
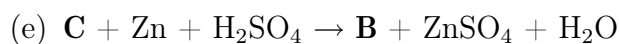
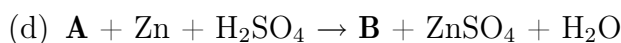
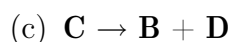
A Faraday állandó $F = 9,6487 \cdot 10^4\text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Az általános gázállandó $R=8,3143\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

1.4. Szervetlen kémia

1. *Témakör:* Szervetlen kémia, reakciók; *Olimpia:* 1987, XIX. Veszprém; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* Emri József; *Forrás:* hivatalos füzet

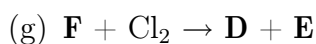
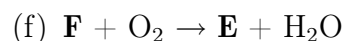
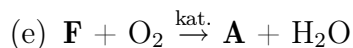
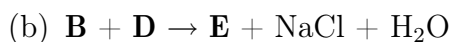
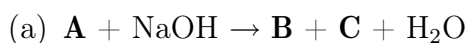
Határozza meg az alábbi 8 reakcióegyenletben szereplő **A–F** anyagok képletét és írja fel együtthatókkal együtt a reakcióegyenleteket.



(kat. katalizátort jelent) **D** és **E** szobahőmérsékleten gáz. Az **A**-anyag Na-tartalom 21,60%, a **C**-anyagé 18,78%.

2. *Témakör:* Szervetlen kémia, reakciók; *Olimpia:* 1987, XIX. Veszprém; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* Emri József; *Forrás:* hivatalos füzet

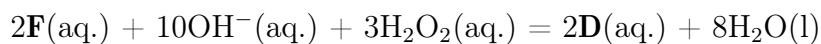
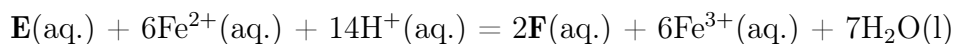
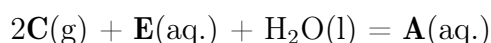
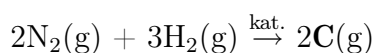
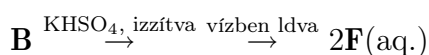
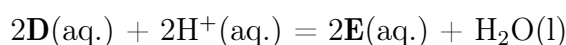
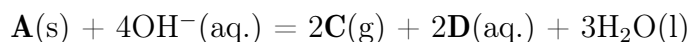
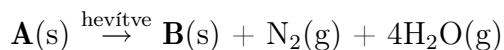
Határozza meg az alábbi 8 reakcióegyenletben szereplő **A–F** anyagok képletét és írja fel együtthatókkal együtt a reakcióegyenleteket.



A (b), (d), (e) és (g) egyenletete két-két reakcióegyenlet összevonásával kaptuk. A (d) egyenlet szerinti reakció csak igen magas hőmérsékleten játszódik le. Az **F**-anyag hidrogéntartalma: 17,76%.

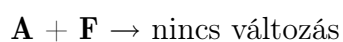
3. *Témakör:* Szervetlen kémia, reakciók; *Olimpia:* 1987, XIX. Veszprém; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* Szepes László; *Forrás:* hivatalos füzet

Határozza meg az alábbi reakcióegyenletekben betűvel jelzett anyagok képletét és színét.



4. *Témakör:* Szervetlen kémia, reakciók; *Olimpia:* 1987, XIX. Veszprém; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* Dombi András; *Forrás:* hivatalos füzet

Hat kémcső (**A**, **B**, **C**, **D**, **E**, **F**) az alábbi vizes oldatokat tartalmazza: ZnCl_2 , $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, AlCl_3 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, NaOH , NH_4OH (nem ilyen sorrendben). Az alábbi reakciók alapján adja meg melyik kémcsőben milyen anyag van.



$C + D \rightarrow$ fehér csapadék + C oldódik

$C + E \rightarrow$ fehér csapadék + C oldódik

$C + F \rightarrow$ fekete csapadék

$D + E \rightarrow$ nincs változás

$D + F \rightarrow$ fehér csapadék

$E + F \rightarrow$ fehér csapadék

5. *Témakör:* Szervetlen kémia; *Olimpia:* 1996, XXVIII. Moszkva; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* ???; *Forrás:* 1. feladat magyar fordítás

A szén különféle módosulatainak a tulajdonságai a legutóbbi időben ismét fokozott érdeklődést keltettek fel a kutatókban (nyilvánvalóan főleg a fullerének, de természetesen a grafit esetében is). Ez annak köszönhető, hogy ezek a módosulatok fémkomplexekben makroligandumokként viselkedhetnek, és így különleges elektromos viselkedésű anyagokat képeznek. Például ha grafit alkálifémek gőzével lép nagy nyomáson kölcsönhatásba, akkor MC_8 összegképletnek megfelelő vegyületek keletkeznek. A vegyületek szerkezete réteges, bennük a grafit szénatom-síkjai úgy helyezkednek el, hogy a szénatomok pontosan egymás fölé kerüljenek. A fématomok a rétegek közé kerülnek, a hexagonális prizmák középpontjaiba. (koordinációs számuk 12) A rétegek közti távolság K esetén 5,4 Å, Rb esetén 5,6 Å, Cs esetén 5,9 Å. Néhány alkálifém atom- és ionsugara a táblázatban található:

A tiszta grafitban a rétegek közti távolság 3,34 Å, a rétegeken belül a szén-

Alkálifém	Atomsugár (Å)	Ionsugár (Å)
Kálium	2,35	1,33
Rubídium	2,48	1,48
Cézium	2,68	1,69

atomok közti távolság jóval rövidebb, 1,41 Å.

- (a) Milyen jellegű a fématom ezekben a vegyületekben, kation vagy semleges atom?
- (b) Várhatóan mekkora lesz a távolság a rétegek között a bárium hasonló vegyületében, ha a Ba atomsugara 2,21Å, és a Ba^{2+} kationé 1,35 Å.
- (c) Az összes hexagonális prizma hányadrészét töltik be a bárium atomok?
- (d) Milyen jellegű vezetés – fémes, félvezető vagy szigetelő – lesz jellemző ezekre a vegyületekre?

6. *Témakör:* Szervetlen kémia; *Olimpia:* 1996, XXVIII. Moszkva; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* ???; *Forrás:* 2. feladat magyar fordítás

Ebben a században az emberiség egyik legnagyobb kihívása a rák elleni küzdelem. E halálos betegség elleni gyógyszerek kutatásában rendkívül fontos hatóanyagaik hatásmechanizmusának megértése. A jelenleg használt gyógyszerekre jellemző példaként egy jól ismert Peyronnais-sót, a *cisz*-(NH₃)₂PtCl₂-ot említhetünk. E vegyület hatásmechanizmusának egyik lépése a Pt-Cl kötések hidrolízise a komplex sejtmembránon keresztüli transzportja közben. Ezt követi a két hidroxidcsoport cseréje a replikálódó DNS lánc szomszédos aminocsoportjaira. Ez a folyamat elsősorban a leggyorsabban növekvő és osztódó rákos sejteket érinti, így akadályozza azok terjedését. Egy francia kutatócsoport 1978-ban egy olyan új vegyület szintézisét kísérelte meg, mely alkalmas lehet e célra.

A kutatók egy két literes bombacsövet 200 g PCl₅-dal és 50 g NH₄Cl-dal töltötték meg, majd a keveréket 8 órára 400°C-on hevítették. Szobahőmérsékletre (25°C) hűtve a nyomás 45,72 bar volt az edényben. A reakcióban felszabaduló gáz vízben készségesen elnyelődik, oldata erősen savas kémhatású. Miután a keletkezett színtelen kristályos szilárd anyagból a visszamaradt PCl₅-ot vízzel eltávolították, szárítás után 108,42 g materiát kaptak. Erről az anyagról rendkívül érdekes dolgok derültek ki: gyors melegítés hatására 114°C-on olvadt, forráspontja 256°C-volt, míg lassan melegítve olvadást csak 250°C-körül észleltek. A lassan felmelegített anyag hűtés hatására gyumiszerű gyantává szilárdult. Ezt 256°C-on desztillálva 114°C-on megszilárduló folyadékot nyertek. A kristályok éterben oldódnak; molekulatömegére krioszkópos vizsgálattal 340±15 g/mol adódott.

- (a) Határozd meg az eredetileg keletkezett vegyület összegképletét!
- (b) Rajzold le a molekula szerkezetét!
- (c) Magyarázd meg, hogy ez miért ilyen stabilis hidrolízissel szemben, és hogy mi történik vele melegítés hatására.
- (d) Várható-e, hogy kedvenc vegyületünk jeleskedni fog a rák elleni küzdelemben? A releváns kötéstávolságok a molekulában: P-N: 1,60 Å, P-Cl: 1,98 Å. (Összehasonlításképpen az (NH₃)₂PtCl₂ molekulában a távolságok a következők: Pt-N: 2,00 Å, Pt-Cl: 2,30 Å.)

7. *Témakör:* Szervetlen kémia; *Olimpia:* 1996, XXVIII. Moszkva; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* ???; *Forrás:* 3. feladat magyar fordítás

A fémvanádium hidrogén-bromid telített ecetsavas oldatában sötétzöld oldat keletkezése közben oldódik. Az oldat lassú bepárlásával kapott lila kristályok az elemanalízis tanúsága szerint 25,25% szenet, 4,25% hidrogént és 8,92% vanádiumot tartalmaznak. Az előállított vegyület mágneses momentuma $3,90 \mu_B$ 90 K-en és $3,85 \mu_B$ 295 K-en. A diffúz reflexiós spektrum (!) három sávot tartalmaz 12100, 18100 és 27400 cm^{-1} -nél. Az IR spektrumban 3170, 1655, 1340, 1220, 1045, 1020, 550, 467 és 310 cm^{-1} -nél van abszorpciós maximum. A fenti adatok alapján légy kedves meghatározni a vegyület következő tulajdonságait:

- A vanádium oxidációs száma.
- A vegyület összegképlete.
- A vanádiumatomok koordinációs száma, a ligandumok koordinációja (azaz a ligandummal kialakított kötések száma, a kötésekben résztvevő atomok típusa).
- A d-pályák felhasadási paramétere ($10Dq$) a központi atomban.
- E vanádium-komplex ligandumainak elhelyezkedése a spektrokémiai sorozatban. (A vanádium-ion ezen oxidációs állapotánál Cl, H_2O , NH_3 , etiléndiamin és CN ligandumok esetében rendre 7200, 12350, 14800, 15500 és 22300 cm^{-1} a felhasadási paraméter.)

8. *Témakör:* Szervetlen kémia; *Olimpia:* 1996, XXVIII. Moszkva; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* ???; *Forrás:* 4. feladat magyar fordítás

Az infravörös (IR) spektroszkópia az egyszerű, általában kétatomos ligandummal rendelkező koordinációs vegyületek esetében különösen gazdag információt szolgáltat. Ezek közül a nitrozo ligandumos komplexeket tanulmányozták a leginkább. Ezek közé tartoznak a könnyen előállítható nitroprusszid-komplexek az $M_n^*[M(\text{CN})_5(\text{NO})]$ sorozatból, ahol M^* egyértékű kation, M pedig a 3d elemek (pl. V, Cr, Mn, Fe, Co stb.) közül való. A következő táblázatban néhány jellemző vegyület N-O vegyértékrezgéséhez tartozó IR frekvenciája, N-O kötéstávolsága és mágneses momentuma szerepel a NO megfelelő adataival összehasonlítva.

	$\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]$	$\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_5(\text{NO})]$	NO(g)
rezgési frekvencia (cm^{-1})	1940	1125	1840-1880
kötéstávolság (Å)	1,13	1,16	1,15
mágneses momentum (μ_B)	0	0	+0,16

- Milyen típusú NO ligandum (semleges molekula, NO^+ kation, vagy NO^- anion) koordinálódik a felsorolt komplexekben, valamint a

$K_3[Cr(CN)_5(NO)]$ vegyület esetében? Ez utóbbi világoszöld kristályos anyag $2,89\mu_B$ mágneses momentummal, 5-nél alacsonyabb pH-nál oxidációnak ellenáll, nagyobb pH-nál könnyen oxidálható.

- (b) A fenti adatok alapján meg lehet-e becsülni a N-O kötéstávolságot a krómkomplexben, ha a N-O vegyértékrezgés frekvenciája 1645 cm^{-1} ?

9. *Témakör:* Szervetlen kémia; *Olimpia:* 1996, XXVIII. Moszkva; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* ???; *Forrás:* 5. feladat magyar fordítás

A nitrogén vegyületeit sokféleképpen használja az ipar, így például a műtrágyák és a robbanószerkezetek gyártásánál is. Ha az **A** színtelen kristályos anyagot, amely 6,71 tömeg% hidrogént tartalmaz, levegőtől elzárva hevítjük, az anyag felrobban. Ilyenkor két termék keletkezik: **B** és **C**, amelyek a nitrogéntartalmú műtrágyák szintézisének legfontosabb alapanyagai, normális körülmények között mindkettő gáz. Ha a **D** fémet, amelyet a laboratóriumi gyakorlatban különféle gázok oxigénzennyeződésének eltávolítására szokás használni, **A** tömény sósavas oldatába merítjük, a fém könnyedén oldódik **B** fejlődése közben. Az így keletkezett oldatot forró vízmentes etanol fölöslegéhez öntve az **E** vörös tűs kristályos anyag (Cl-tartalma 47,28 tömeg%) lassú leválását figyelhetjük meg. E szabad levegőn tárolva lassan az **F** zöldeskék kristályos porrá alakul át, ez 41,59 tömeg% klórt és 37,27 tömeg% **B**-t tartalmaz.

- Azonosítsd az **A–F** anyagokat és írd fel az említett reakciók egyenleteit!
- Rajzold fel **E** és **F** szerkezetét! Mennyi a **D** fém koordinációs száma ezekben a vegyületekben?
- Tervezd meg **A** szintézisét NH_3 és HNO_3 tömény oldataiból kiindulva, a lehető legkevesebb további reagens felhasználásával!
- Írd fel **F** hidrolízisének egyenletét! Számítsd ki, mennyi **F**-et kell 1,00 l vízben feloldani, hogy a kapott oldat pH-ja 3 legyen! A hidrolízis egyensúlyi állandója 0,127.
- F**-et vákuumban lassan hevítve a **G** só és a **H** folyadék gőzei keletkeznek. Igen híg CCl_4 -os oldatban **H** infravörös spektrumában két erős sáv található 3600 és 1680 cm^{-1} -nél. Tekinthesz-e a **G–H** rendszert kétkomponensűnek? Elképzelhető-e a rendszerben **F**-en kívül további vegyületek létezése, és ha igen, milyen ezek termikus stabilitása **F**-hez képest?

10. *Témakör:* Szervetlen kémia; *Olimpia:* 1996, XXVIII. Moszkva; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* ???; *Forrás:* 6. feladat magyar fordítás

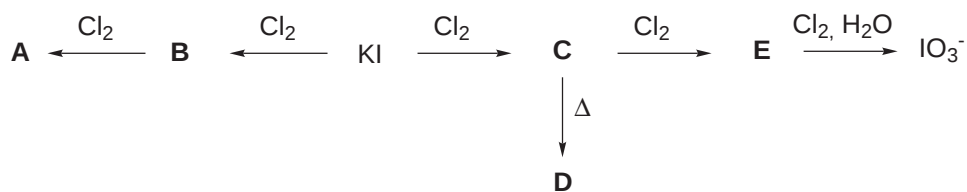
A és **B** szintelen kristályos anyag; vízben mindkettő rendkívül jól oldódik. Vizes oldatukkal igen érdekes kísérletet hajthatunk végre: ha 211,1 g **A** 100,0 ml vízzel készült oldatát 162,9 g **B** 100,0 ml vízzel készült oldatához öntjük, 265,9 g csapadék válik le, a szűrlet pedig gyakorlatilag tiszta víz! A csapadék tömege izzítás hatására 139,0 g-ra csökken. A izzítása változó összetételű termékelegyhez vezet, **B**-t platina tégelyben izzítva viszont a jól meghatározott összetételű **C** anyaghoz juthatunk.

Azonosítsd az **A**, **B**, **C** anyagokat és írd fel a csapadékképződéskor és az anyagok izzítása során lejátszódó reakciók egyenletét!

11. *Témakör:* Szervetlen kémia; *Olimpia:* 1996, XXVIII. Moszkva; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* ???; *Forrás:* 7. feladat magyar fordítás

Kálium-jodid sósavval savanyított telített vizes oldatába klóráramot vezetünk. Egy idő után az **A** fekete csapadék kiválása figyelhető meg. A csapadékról leszűrte erősen elszíneződött oldatból a sötét színű **B** vegyület nyerhető ki, amely 90,7% jódot tartalmaz. Szárítás után az **A** csapadék maradék nélkül szublimál, szép ibolyaszínű gőzei fémes fényű sötét kristályokká kondenzálnak. Ha tovább folytatjuk a klór bevezetését az eredeti oldatba, annak színe sötétvörösre változik. Ebből az oldatból jeges hűtés hatására a **C** anyag kristályai válnak ki. 160°C-on **C** tömegének 68,5%-át elveszíti és a vízben jól oldódó fehér **D** anyaggá alakul, amely a gyakorlatban műtrágyaként használatos. A **C** hőbomlása során felszabaduló gőzök tömegspektrumában – többek között – egy 3:1 intenzitásarányú csúcspár található 162 és 164 m/e értékeknél. – Ha **B** oldatába továbbra is klórt vezetünk, előbb-utóbb élénksárga kristályok kiválását észlelhetjük. Ezeket leszűrve és igen óvatosan megszáritva, tiszta állapotban kaphatjuk az **E** anyagot, amely ugyanazokat az elemeket tartalmazza, mint **C**. 1 mmol **E**-t vizes kálium-jodid oldat fölöslegéhez adva sötét vörös színű oldat keletkezik, amelyben jelen van a **B** anyag és teljes elszíntelenedésig tartó titrálására 4 mol nátrium-tioszulfát fogy. E hígabb vizes oldata további klórbevezetés hatására végül elszíntelenedik, a reakció végterméke a jodát-ion.

- Azonosítsd a betűvel jelölt anyagokat!
- Milyen molekulaionokhoz rendelhető a két említett tömegspektrometriás csúcs? Milyen egyéb vegyületek esetében várhatjuk, hogy tömegspektrumukban a molekulaion ugyanilyen tömegkülönbségű és intenzitásarányú csúcspárként jelentkezik?
- Írd fel az alábbi reakciók egyenleteit:



- (d) Mutasd meg egyenletekkel, hogyan lehet **A**-ból **B**-t, **C**-ből **B**-t, illetve **D**-ből **C**-t előállítani!

Tételezze fel, hogy minden reakció kvantitatíve végbemegy!

12. *Témakör:* Szervetlen kémia; *Olimpia:* 1996, XXVIII. Moszkva; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* ???; *Forrás:* 8. feladat magyar fordítás

Az **X** vegyületet feloldottuk vízben, majd az oldatot inert elektródok között elektrolizáltuk. Az elektrolízis közben gázfejlődést nem észleltünk. A folyamatok teljes lejátszódása után mindkét elektród tömege megnőtt, még hozzá a katód tömege 1,79-szer olyan mértékben, mint az anódé; a két elektród együttes tömegnövekedése pedig megegyezett az **X** vegyület kiindulási tömegével. Az anódon levált **Y** anyagot híg kénsavban kvantitatíve feloldottuk és az így kapott oldatot újra elektrolízisnek vetettük alá. Az anódon most már oxigén fejlődött, míg a katódon ismét ugyanaz az anyag vált le, mint az első elektrolízisnél, de csak feleakkora mennyiségben.

Azonosítsd a feladatban szereplő mindhárom anyagot és írd fel az összes említett folyamat egyenletét!

13. *Témakör:* Szervetlen kémia; *Olimpia:* 1996, XXVIII. Moszkva; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* ???; *Forrás:* 9. feladat magyar fordítás

Egy szilárd minta 8,44 g-ját 235 cm³ desztillált vízzel reagáltattuk. Az anyag gázfejlődés közben teljesen feloldódott és a keletkezett oldat (amelyben csak egy fém kationjai találhatók meg, közelítőleg 10 tömeg%-os, sűrűsége pedig 1,107 g/cm³) 1,00 cm³-ének a titrálására 50,0 cm³ 0,04595 M kénsav fogyott. A gázzal annyit sikerült megállapítani, hogy nem radioaktív, hidrogénre vonatkoztatott sűrűsége pedig 1,25. Mindezek a mérési eredmények jól reprodukálhatók voltak.

Ugyanennek a mintának egy újabb részletét megolvasztottuk. Az olvadék elektrolízise közben gáz keletkezik (amely ugyancsak nem radioaktív); az elektrolízis kezdeti szakaszában vett gázminta vizsgálata alapján moláris tömege 2,95-nek adódott.

- (a) Állapítsd meg a szilárd minta minőségi és mennyiségi összetételét! Írd fel a lejátszódott reakciók egyenletét!
- (b) Az elektrolízisből származó gázminta milyen anyagokat tartalmaz és milyen térfogati arányban?
14. *Témakör:* Szervetlen kémia; *Olimpia:* 1996, XXVIII. Moszkva; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* ???; *Forrás:* 10. feladat magyar fordítás

Egyes háromvegyértékű fémek (mint pl. Al, Fe, Cr, Mn, V, Ga stb.) szulfátjai valamilyen egyvegyértékű kation (pl. Na, K, NH₄, Rb stb.) szulfátjával $M^I M^{III}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ általános képletű timsókat alkotnak, amelyek szép oktaéderes kristályaikról híresek. A csoport nevét adó, gyakran ma is csak timsóként emlegetett vegyület a kálium-alumínium-szulfát. Ezt az ipar is sokféleképpen használja, többek között textíliák festésénél, tűzállóvá tételükénél, a papírgyártásban, valamint bőrök cserzéséhez. 93°C-on a timsó megolvad, elveszti kristályvizét és ún. égetett timsóvá alakul. Az alábbiakban a $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{H}_2\text{O}$ rendszer oldhatósági viszonyait tüntettük fel 25°C-on:

A telített oldat koncentrációja, tömeg%		Szilárd
K_2SO_4	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	fázis
0	27,7	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$
1,9	30,3	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O} + \text{timsó}$
1,5	16,0	timsó
1,5	10,2	timsó
2,1	4,7	timsó
3,6	3,0	timsó
5,7	2,0	timsó
10,6	1,5	timsó
11,5	1,4	timsó + K_2SO_4
10,8	0	K_2SO_4

- (a) Milyen ionok vannak jelen a timsó oldatában és hogyan változik egymáshoz képest a koncentrációjuk az oldat össztöménységének növekedésével?
- (b) Hogyan lehetséges, hogy a timsó oldatában a kálium-szulfát, illetve az alumínium-szulfát koncentrációja meghaladhatja a tiszta só telített oldatának koncentrációját?
- (c) Azonos anyagmennyiségű kálium-szulfát és alumínium-szulfát 25°C-on telített oldatait elegyítjük. Milyen tömegű timsó kristályosodik ki az így készített oldat 100 g-jából?
- (d) Hogyan lehetne további timsó mennyiséget előállítani az előző lépésben visszamaradó anyalúg felhasználásával?

- (e) Az analízis szerint a felhasznált szulfátok vas(II)-, vas(III)-, magnézium-, cink- és nátriumszennyeződést tartalmaztak. Várhatóan mely ionok lesznek az előállított timsó fő szennyezői? Megszabadulhatunk-e ezektől, ha a timsót átkristályosítjuk?

15. *Témakör:* Szervetlen kémia; *Olimpia:* 1996, XXVIII. Moszkva; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* ???; *Forrás:* 11. feladat magyar fordítás

(avagy: Űzzünk gúnyt a kvantummechanikából!)

A Bulletin of Incredible Discoveries legújabb számában szenzációs cikk jelent meg egy földönkívüli civilizáció néhány millió évvel ezelőtti földi látogatásáról. A kutatók néhány, az idegenek által hagyott feljegyzés nyomára bukkantak és a szöveg egyes részleteit sikerült is megfejteni. Az eredmény hatalmas felzúdulást váltott ki a tudományos közvéleményben, hiszen úgy tűnik, az idegenek univerzumában az anyag viselkedését leíró törvények jelentősen eltérnek a miéinktől. Az atomok elektronszerkezete például ott is négy kvantumszámmal írható le, de van egy különbség:

$$\begin{aligned}n &= 1, 2, 3, \dots \\l &= 0, 1, 2, \dots, (n - 1) \\m_l &= -2l, -2l + 1, \dots, -1, 0, 1, \dots, 2l - 1, 2l \\m_s &= \pm \frac{1}{2}\end{aligned}$$

A kutatócsoport tovább tanulmányozza a földönkívüliek feljegyzéseit, amint sikerül megszereznie a munka folytatásához szükséges anyagi eszközöket - de már az eddig megismert részletek is lehetővé teszik, hogy valamelyest eligazodjunk az idegenek kémiájában.

- (a) Írd fel az „idegen” periódusos rendszer első két periódusát! Az egyszerűség kedvéért használd a földi elemek vegyjeleit az azonos elektronszámú „idegen” atomok jelölésére!
- (b) Milyen vegyületet használhatnak a földönkívüliek ivásra, mosakodásra stb.? Írd fel az „idegen” víz képletét a fenti jelölésmód alkalmazásával! Döntésedet persze indokold is meg.
- (c) Az emberiség energiaigényének jelentős részét úgy fedezi, hogy metánt éget el oxigénben. Hogyan fest ez a folyamat az idegenek univerzumában? Milyen reakció játszódik le, ha az égés termékeit a lítium-hidroxid

ottani megfelelőjével nyeletik el? Az egyenletek mellé magyarázd is el, hogy miért a bennük szereplő anyagokra esett a választásod!

16. *Témakör:* Szervetlen kémia; *Olimpia:* 1987, XIX. Veszprém; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* Maleczkiné Szeness Márta; *Forrás:* hivatalos füzet

Töltse ki az alábbi totószelvényt!

	1	X	2
1. elektronegativitása a legnagyobb	O	B	Cl
2. mérete legkisebb	Ar	Cl ⁻	K ⁺
3. a legnehezebb gáz	neon	acetilén	etilén
4. legnagyobb ionizálási energia	He	Ne	Li
5. SO ₃ molekula	sík	térbeli	vonal
6. π -kötést tartalmaz	H ₂ O ₂	C ₃ H ₈	O ₂
7. nemlokalizálható π -kötést tartalmaz	N ₂ H ₄	NO ₂	N ₂
8. elektronpár-donor	C ₂ H ₄	B ₂ H ₆	N ₂ H ₄
9. elektronpár-akceptor	NH ₃	Cl ⁻	BF ₃
10. szabályos tetraéder	XeF ₄	SiF ₄	SF ₄
11. szabályos háromszög	XeO ₃	BF ₃	PH ₃
12. apoláris molekula	PCl ₃	PCl ₅	IF ₅
13. legalacsonyabb olvadáspont	NaCl	CaCl ₂	ClF
14. legmagasabb fagyáspontú oldat (azonos molalitás)	BaCl ₂	KCl	alkohol
15. legkisebb pH (azonos molaritás)	NH ₃	NaOH	NH ₄ Cl
16. legkönnyebben redukálható	N ₂	NO ₂	NH ₃
17. legerősebb oxidálószer	HClO	HClO ₄	HClO ₃
18. legerősebb sav	HCl	HF	HI
19. legnagyobb standardpotenciálú	Ag/Ag ⁺	Sn/Sn ²⁺	Fe/Fe ²⁺
20. legtöbb jodidot oxidál 1 mol	Fe ³⁺	IO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻
21. legtöbb jódot redukál 1 mol	SO ₂	S ₂ O ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻
22. legkisebb a normáltérfogat	1 g O ₂	1 g H ₂	1 g CO ₂
23. paramágneses	Ni(CN) ₄ ²⁻	Fe(CN) ₆ ³⁻	Co(CN) ₆ ³⁻
24. ClF ₅ -ben a Cl hibridje	sp ³	sp ³ d ²	sp ³ d
25. XeF ₂ -ban a Xe hibridje	sp ³ d	sp	sp ³

1.5. Szerves kémia

1. *Témakör:* Szerves kémia, izoméria, nevezéktan; *Olimpia:* 1987, XIX. Veszprém; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* Nyitrai József; *Forrás:* hivatalos füzet
Írja el a hat szénatomos, egy kettőskötést tartalmazó szénhidrogén összes lehetséges izomerjét! Nevezze el a vegyületeket!
2. *Témakör:* Szerves kémia, szintézis; *Olimpia:* 1987, XIX. Veszprém; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* Nyitrai József; *Forrás:* hivatalos füzet
Hogyan alakítaná át a but-1-ént but-2-énné?
3. *Témakör:* Szerves kémia, kémiai analízis; *Olimpia:* 1987, XIX. Veszprém; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* Nyitrai József; *Forrás:* hivatalos füzet
Egy vegyület összegképlete C_6H_{12} . Brómmal reagáltatva $C_6H_{12}Br_2$ képződik belőle, míg hidrogénezve 2-metilpentán. Oxidációval ecetsav és 2-metilpropánsav elegyét szolgáltatja. Mi a vegyület?
4. *Témakör:* Szerves kémia, kémiai analízis; *Olimpia:* 1987, XIX. Veszprém; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* Nyitrai József; *Forrás:* hivatalos füzet
Hogyan különböztetné meg kémiai úton az 1-hexint s a 2-hexint?
5. *Témakör:* Szerves kémia, kémiai analízis; *Olimpia:* 1987, XIX. Veszprém; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* Nyitrai József; *Forrás:* hivatalos füzet
Ha 1,37 g monobrómmalkánt (**B**) absz. éterben fém Mg-mal reagáltatunk, majd az elegyhez vizet adunk 0,580 g gáz állapotú szénhidrogén (**B**) képződik. **A** brómozásakor három izomer dibróm származék keletkezik. Mi lehet **A** és **B**?
6. *Témakör:* Szerves kémia, reakciók; *Olimpia:* 1987, XIX. Veszprém; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* Nyitrai József; *Forrás:* hivatalos füzet
Hogyan reagál a 2-propanol
 - (a) PCl_3 -dal
 - (b) fém nátriummal
 - (c) tionilkloriddal
 - (d) metil-magnézium-bromiddal.
7. *Témakör:* Szerves kémia, reakciók; *Olimpia:* 1987, XIX. Veszprém; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* Nyitrai József; *Forrás:* hivatalos füzet
Hogyan reagál az alábbi reagensekkel az acetaldehid

- (a) ammóniával
- (b) hidroxil-ammóniával
- (c) hidrogén-cianiddal
- (d) híg vizes nátrium-hidroxiddal
- (e) szelén-dioxiddal

és a benzaldehyd

- (a) ammóniával
- (b) hidroxil-ammóniával
- (c) hidrogén-cianiddal
- (d) tömény vizes kálium-hidroxiddal
- (e) katalitikus KCN-dal alkoholban forralva

8. *Témakör:* Szerves kémia, anyag ismeret; *Olimpia:* 1987, XIX. Veszprém; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* Nyitrai József; *Forrás:* hivatalos füzet

Rakja báziserősség szerint növekvő sorrendbe az alábbi vegyületeket: ammónia, anilin, metilamin, *o*-nitroanilin, dimetilamin, acetamid.

9. *Témakör:* Szerves kémia, anyag ismeret; *Olimpia:* 1987, XIX. Veszprém; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* Nyitrai József; *Forrás:* hivatalos füzet

Rakja savasság szerint növekvő sorrendbe az alábbi vegyületeket: szénsav, fenol, *p*-nitrofenol, ecetsav, etanol, 2,4,6-trinitrofenol.

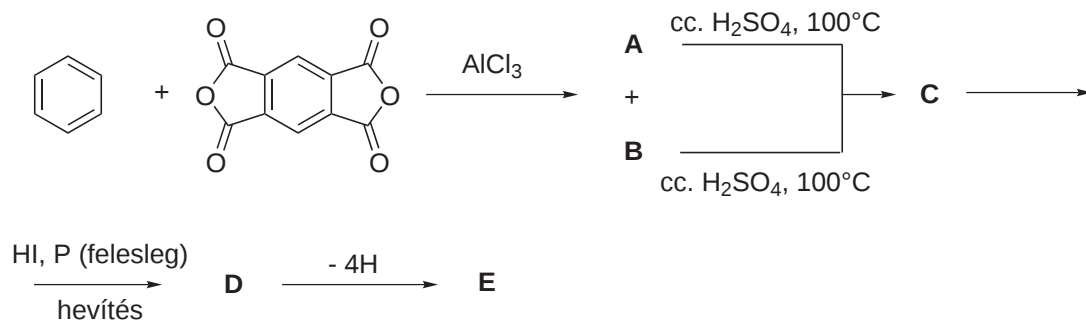
10. *Témakör:* Szerves kémia, reakciók, sztereo-kémia; *Olimpia:* 1987, XIX. Veszprém; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* Nyitrai József; *Forrás:* hivatalos füzet

Mi keletkezik 2-klórpropionsavból vizes nátrium-hidroxiddal melegítve, majd a reakcióelegyet megsavanyítva? Milyen sztereoizomerekre választható szét a termék és hogyan. Hogyan ábrázoljuk a sztereoizomereket?

11. *Témakör:* Szerves kémia, szintézis; *Olimpia:* 1987, XIX. Veszprém; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* Jalsovszky István; *Forrás:* hivatalos füzet

Az **E** lineáris, többgyűrűs szénhidrogén az aromás sajátosságok vizsgálatában játszott fontos szerepet. Szintéziséhez a következő reakciókat használták fel:

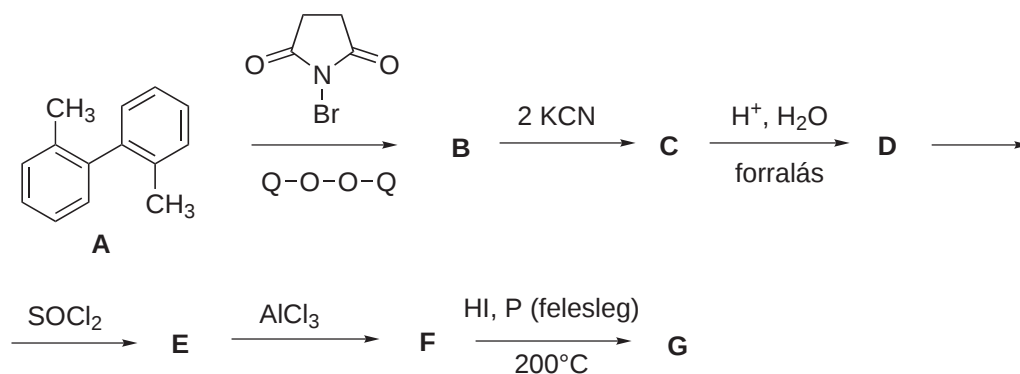
- (a) Írja fel az **A**, **B**, **C**, **D** és **E** vegyületek szerkezeti képletét!



- (b) Milyen módszerek alkalmazhatók az $\text{R}-\text{CO}-\text{Ar}$ típusú vegyületeke $\text{R}-\text{CH}_2-\text{Ar}$ típusú vegyületekké való redukálására?
- (c) A $\text{D} \rightarrow \text{E}$ átalakításban mit használhatunk dehidrogénezőszerként?
- (d) Hasonlítsa össze az E vegyület és a benzol aromás jellegét!

12. *Témakör:* Szerves kémia, szintézis; *Olimpia:* 1987, XIX. Veszprém; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* Jalsovszky István; *Forrás:* hivatalos füzet

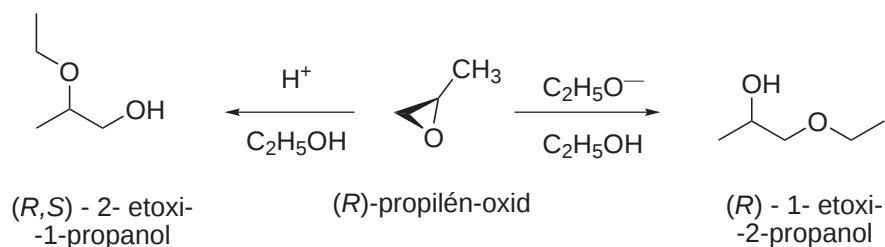
A pirént (G vegyület) a kőszénkátrányból izolálták, szerkezetét szintézissel igazolták. A szintézis a következő úton halad:



- (a) Írja fel az B , C , D , E , F és G vegyületek szerkezeti képletét!
- (b) A $\text{D} \rightarrow \text{E}$ átalakításban milyen reagensek használhatók az SOCl_2 helyett?
- (c) Az $\text{A} \rightarrow \text{B}$ átalakításnál a brómozás milyen mechanizmus szerint játszódik le?
- (d) Az F vegyület két tautomer formában létezik. Melyik forma stabilabb és miért?

13. *Témakör:* Szerves kémia, mechanizmus, szeterokémia; *Olimpia:* 1987, XIX. Veszprém; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* Jalsovszky István; *Forrás:* hivatalos füzet

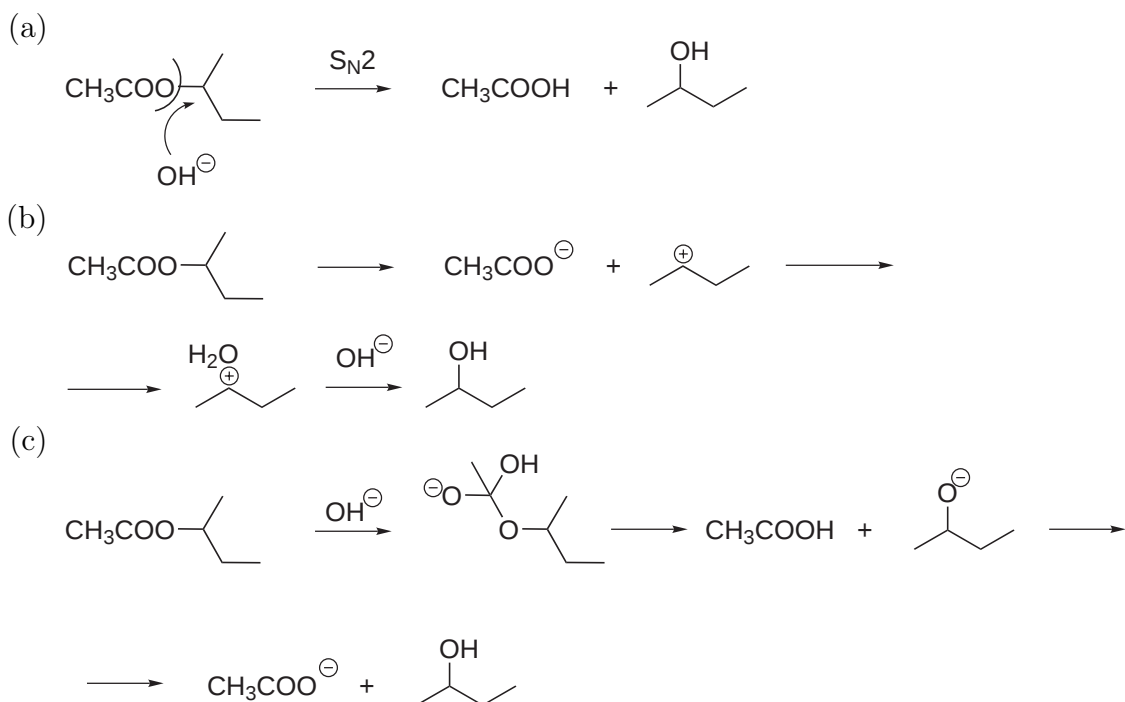
A háromtagú gyűrűt tartalmazó vegyületekben nagy a szögfeszültség, mert a 60° -os vegyértékszög nagymértékben eltér az optimális tetraéderestől. Más éterekkel ellentétben a háromtagú gyűrűs etilén-oxid nagyon reakcióképes, gyűrűje számos reagenssel kinyitható, mert a felnyílás során megszűnik a szögfeszültség. Az (*R*)-propilén-oxid gyűrűfelnyitási reakciója két izomer terméket eredményez, a reagens támadási helyétől függően, ahogy ezt az ábra mutatja:



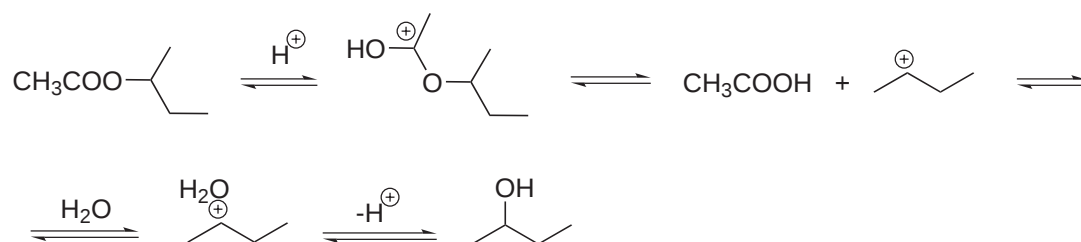
- (a) Javasoljon részletes mechanizmust, ami összeegyeztethető a megfigyelésekkel!
- (b) Rajzolja fel az (*R*)-1-etoxi-2-propanol perspektivikus képletét!

14. *Témakör:* Szerves kémia, mechanizmus; *Olimpia:* 1987, XIX. Veszprém; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* Jalsovszky István; *Forrás:* hivatalos füzet

Az (*R*)-2-butil-acetát bázis által katalizált hidrolízisének H_2^{18}O jelenlétében $\text{CH}_3\text{CO}^{18}\text{O}^-$ és (*R*)-2-butanol képződik. Az alábbi reakciómechanizmusok közül melyik egyeztethető össze az említett két termék képződésével?



(d)



15. *Témakör:* Szerves kémia; *Olimpia:* 1996, XXVIII. Moszkva; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* ???; *Forrás:* 28. feladat magyarfordítás

Két egybázisú karbonsav észteréből álló keverék tömege 0,74 g. Az észter keverék teljes hidrolíziséhez 7,0 g 8,0%-os vizes kálium-hidroxid oldat szükséges. Az észter elegyet 80%-os kénsavval hevítve gáz fejlődött, amelyet összegyűjtöttünk, lehűtöttük, és tömegét megmértük. Ezután a gázt feleslegben vett brómos vízen lassú ütemben keresztülbuborékolattuk. Eközben a távozó gáz tömege a kiindulási kétharmadára csökkent, míg a gáz sűrűsége gyakorlatilag nem változott.

- (a) Számolja ki az észter keverék látszólagos moláris tömegét!
- (b) Határozza meg a lehűtött gázelegy összetételét, és számolja ki a tömegét!
- (c) Határozza meg a kiindulási észter keverék összetételét. Számolja ki mindkét észter mennyiségét a keverékben!
- (d) Írja fel az egyik észter ammóniás ezüst-oxiddal történő reakciójának egyenletét!
16. *Témakör:* Szerves kémia; természetes szénvegyületek kémiája, szintézis; *Olimpia:* 1996, XXVIII. Moszkva; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* ???; *Forrás:* 29. feladat magyarfordítás

A glükóz és az allóz olyan epimer monoszacharidok, amelyek a 3. szénatom konfigurációjában különböznek egymástól.

Javasoljon szintetikus sémát a glükóz allózzá történő epimerizálására!

17. *Témakör:* Szerves kémia; természetes szénvegyületek kémiája, szintézis; *Olimpia:* 1996, XXVIII. Moszkva; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* ???; *Forrás:* 30. feladat magyarfordítás

A foszfatidil-kolin (másnéven dipalmitoil-lecitin) élő sejtekben széles körben elterjedt foszfolipid, amely építőközegységként vesz részt biomembránok felépítésében, valamint metabolikus funkciókat is ellát. Az előállítására a mai napig két alapvető szintetikus módszert fejlesztettek ki, mindkettő glicerinnél indul ki.

- (a) Az egyik egy ötlépés szintézisút amely készen kapható foszforilező szert és kolin nevű amino-alkoholt használ fel.
- (b) A másik egy néglépéses reakcióút, amely elkerüli a kolin alkalmazását.

Javasoljon mindkettőre szintézissémát!

18. *Témakör:* Szerves kémia; *Olimpia:* 1996, XXVIII. Moszkva; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* ???; *Forrás:* 31. feladat magyarfordítás

Egy a laboratóriumi gyakorlatban gyakran alkalmazott **A** fehér szilárd anyag a következő tulajdonságokat mutatja:

- Lúgos közegben $\text{Cu}(\text{OH})_2$ -dal hevítve vörös csapadékot ad.
- Pozitív ezüstitükör-próbát ad.
- Feleslegben vett metanollal HCl jelenlétében reagál, és kizárólag egy optikailag inaktív (nem racemát!) illékony **B** vegyület keletkezik.
- Amikor 60 mg **A**-t elégettünk oxigén feleslegben, 44,8 ml **C** gázt (0°C -on és 760 Torr nyomáson mérve; moláris tömege 44 g/mol) és 0,036 ml **D** folyadékot kaptunk. A **D** folyadék reagáltatható volt **B**-vel, minek során **E** gáz keletkezett. **E** jól oldódik vízben, és vizes oldata kiterjedten használatos háztartási vegyszerként, gyógyászatban, biológiában stb. mint olcsó de hatékony tartósítószer. Továbbá ismeretes, hogy 0,036 g **D** és 60 mg **A** egyforma mennyiségű oxigént tartalmaz.

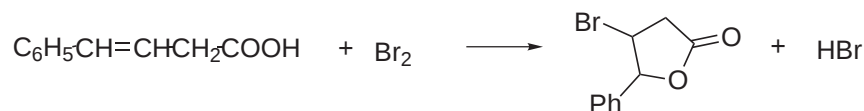
- (a) Írja fel az **A**, **C** és **D** vegyületek bruttó képletét!
- (b) Írja fel **A** réz-hidroxiddal történő reakciója során keletkezett vörös csapadék képletét!
- (c) Rajzolja fel az **A**, **B** és **E** vegyületek szerkezetét!
- (d) Írja fel az említett reakciók egyenleteit, beleértve az **E** átalakulását **A**-vá!
- (e) Tekinthető-e **A** és **B** a szerves vegyületek ugyanazon osztályába tartozónak?

19. *Témakör:* Szerves kémia; *Olimpia:* 1996, XXVIII. Moszkva; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* ???; *Forrás:* 32. feladat magyarfordítás

Egy viszkózus **C** folyadék amely vízzel korlátlanul elegyed, 39,13 tömeg% szenet tartalmaz. **C** vizes oldata lúgos közegben a réz(II)-hidroxidot oldja és **B** kék oldata keletkezik. Ha **B** oldatát óvatosan savanyítjuk, a réz(II)-hidroxid

- Következtethetünk-e **B** lúgos oldatával végzett kísérleti eredményeinkből arra, hogy a réz(II)-hidroxid amfoter jellegű?
- Rajzolja fel a **C**, **D**, **E**, **F**, **G** és **H** vegyületek szerkezetét!
- Írja fel az **E F**-fé, és **G C**-vé alakulásának, valamint **G** piridinben acetilkloriddal végbemenő reakciójának egyenleteit!
- Egy 2%-os NaOH-dal nedvesített papírcsíkra egy csepp **B** oldatot helyezünk, és a papírcsíkot egy elem két pólusa közé kötjük. Melyik pólus felé vándorol a kék folt, a pozitív vagy a negatív felé?
- Az oldat mely összetevője játszik szerepet a fenti jelenség létrejöttében?
- Rajzolja fel a **D** vegyületet alkotó *R*- és *S*-enantiomereket Fischer projekcióval!

Magános elektronpárral rendelkező csoportot tartalmazó telítetlen vegyületek elektrofil addícióiban a magános elektronpárral rendelkező csoport intramolekuláris nukleofilként szolgálhat, és az átmeneti termékként képződő karbokati-ont támadva ciklizációs termék keletkezhet. Telítetlen karbonsavak brómozása néha nem a szabályos dibrom-szubsztituált termékhez vezet, hanem ciklikus észtert (más néven laktont) eredményez, mint azt az alábbi reakció is mutatja.



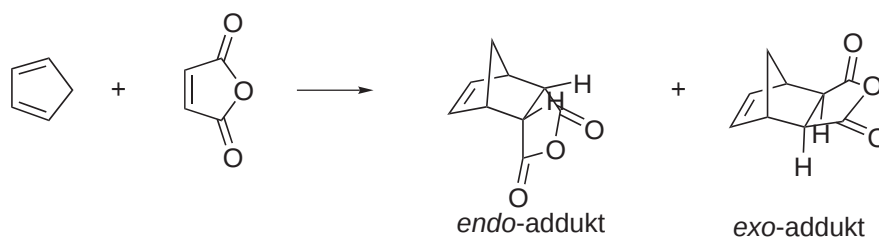
- 62

(b) Mi lesz a főtermék és a kiindulási telítetlen sav közötti moláris tömeg különbség az alábbi vegyületek bromozási reakciója során?

i. 3-fenil-propénsav (fahéjsav)

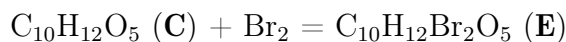
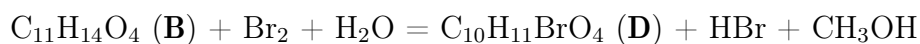
ii. 2-vinil-benzoésav

Másrészt, a Diels-Alder cikloaddíció a reagáló molekulák egymáshoz viszonyított térbeli irányítottságától függően különböző geometriai izomerekhez vezethet. Ily módon a ciklopentadién maleinsav-anhidriddel a reakció körülmányektől függően endo- vagy exo-adduktumot szolgáltat.



Felhasználva a fenti adatokat, próbálja megmagyarázni a következő kísérleti tapasztalatokat: Amikor ciklopentadién és maleinsav-anhidrid ekvimoláris mennyiségét 100°C-on hevítettük, egyetlen A termék keletkezett, melynek összegképlete $C_9H_8O_3$. Az A vegyületet feleslegben vett metanollal refluxáltattuk erős sav jelenlétében és ekkor B vegyületet ($C_{11}H_{14}O_4$) kaptuk.

Mikor ugyanezt a folyamatsort ciklopentadién helyett furánnal ismételtük meg C-t kaptunk, melynek bruttó képlete: $C_{10}H_{12}O_5$. B és C egyaránt reagál brómos vízzel az alábbiak szerint:



(c) Rajzolja fel az A és B vegyületek szerkezetét, és írja fel az A vegyület B-vé alakulásának reakcióegyenletét!

(d) Rajzolja fel a C, D és E vegyületek szerkezetét!

21. *Témakör:* Szerves kémia; elegy összetétele; *Olimpia:* 1996, XXVIII. Moszkva; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* ???; *Forrás:* 34. feladat magyarfordítás

A vegyiparban máig fontos feladat, hogy a folyékony robbanómotor hajtóanyagok minőségét javítsuk anélkül, hogy nagyon toxikus ólom-tetraetil adalékot használnánk. A krakkolással kapott alacsony oktánszámú nyers hajtóanyag oktánszámát gyakran alkilezés és reformálás módszerével javítják. (Reformálásnak nevezzük azt a folyamatot amelynek során a nyílt szénláncú szénhidrogén-

neket katalitikus gyűrűzárással és dehidrogénezéssel aromás szénhidrogénekké alakítják.)

Egy alacsony oktánszámú **A** gázolajkomponenst izobutánnal alkilezünk és **B** szénhidrogént kapjuk, amely 1,00%-kal több hidrogént tartalmaz mint **A**. A reformálás körülményei között viszont **A** **C** szénhidrogénné alakul. **C**-ről tudjuk hogy nitrálóeleggyel egyetlen mononitroszármazék képződése közben reagál, brómos vízzel szemben iners és savas kálium-permanganát oldattal refluxálva a **D** savat szolgáltatja. **D** ekvimoláris mennyiségű 1,6-diaminohexánnal való kondenzációs reakcióját egy kereskedelmi forgalomban levő polimer előállítására használják fel. Ha **D**-t lúggal hevítjük, egy **E** vegyületet kapunk, amelyet teljes hidrogénezéssel **F** vegyületté lehet telíteni. Az **A** és **F** szénhidrogének, valamint a **C** teljes hidrogénezésével kapott termék elemi összetétele azonos. Az **A** szénhidrogénnek nincs geometriai izomerje, és ozonolízisével egy olyan keton keletkezik, amely pozitív haloform próbát ad.

- (a) Rajzolja fel a **D** sav és az **E**, **F** szénhidrogének szerkezetét!
- (b) Írja fel az **A**, **B**, **C**, és a **C** teljes hidrogénezésével kapott termék összegképletét!
- (c) Írjon példát olyan vegyületre, amely katalizálja az **A** vegyület **B**-vé alakulását!
- (d) Melyik telített szénhidrogén alakul **E**-vé a reformálás körülményei között?
- (e) A **D** sav melyik izomerje képes ciklusos anhidriddé alakulni?
- (f) Az **A** melyik izomerje felel meg a feladatban vázolt követelményeknek?

22. *Témakör:* Szerves kémia; szintézis; *Olimpia:* 1996, XXVIII. Moszkva; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* ???; *Forrás:* 35. feladat magyarfordítás

Az **A** szénhidrogén különös sajátága, hogy az olvadáspontja ($^{\circ}\text{C}$) és móltömege egyaránt 254. **A** vegyület előállítható 9-(9,10-dihidro-10-fenil-antril)karbinolból (**1**) foszforsavval, mint dehidratáló reagenssel való hevítéssel, vagy pedig az igen rövid élettartamú és instabil dehidrobenzol (**2**) antracénnel való befogásával.

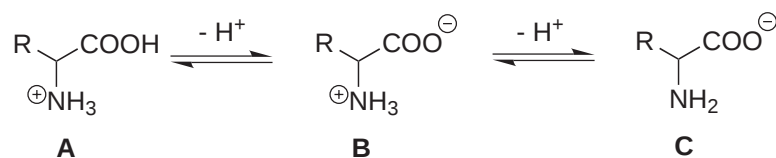
- (a) Rajzolja fel az **A** vegyület szerkezetét!
- (b) Hány izomerje létezhet az **A** monosubsztituált származékánál?
 - i. ha a subsztituens a nem aromás szénatomon van;
 - ii. ha a subsztituens aromás szénatomon van.



23. *Témakör:* Szerves kémia; Analitikai kémia, Természetes szénvegyületek; *Olimpia:* 1996, XXVIII. Moszkva; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* ???; *Forrás:* 36. feladat magyarfordítás

65

ily módon a folt mozdulatlanak látszik. Ismeretes, hogy az α -aminosavak az izoelektromos pontjukon elsősorban ikerionos szerkezetet (**C**) vesznek fel, bár nyilvánvalóan mindhárom alább jelölt (**A**, **B**, **C**) lehetséges ion fajta előfordulhat akármilyen pH-n:



- (a) Mennyi **A** és **B** aránya az izoelektromos ponton?
 - (b) Melyik pólus felé vándorol az alanin
 - i. pH < 5 esetben;
 - ii. pH > 8 esetén?
 - (c) Számítsa ki a **C** ikerionos szerkezetű alanin relatív mennyiségét az izoelektromos pontban. $pK_1 = 2,35$ az $\text{A} = \text{C} + \text{H}^+$ egyensúlyra; $pK_2 = 9,69$ a $\text{C} = \text{B} + \text{H}^+$ egyensúlyra;
 - (d) Számítsa ki azt a pH-t ahol az ikerionos forma koncentrációja a legnagyobb.
 - (e) El lehet-e választani elektroforézissel **X** és **Y** aminosavakat egymástól, ha a savi disszociációs állandójukra igaz, hogy:
 - i. $pK_{Y1} = pK_{X1} + 1$ és $pK_{Y2} = pK_{X2} + 1$;
 - ii. $pK_{Y1} = pK_{X1} + 1$ és $pK_{Y2} = pK_{X2} - 1$;
24. *Témakör:* Szerves kémia; egyensúlyi számítás; *Olimpia:* 1996, XXVIII. Moszkva; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* ???; *Forrás:* 37. feladat magyarfordítás

Egy 200°C-os, 10 dm³ atmoszférikus nyomású etilént és hidratáló katalizátort tartalmazó nyomásbiztos tartályba (autoklávba) 1 cm³ vizet töltöttünk be. Mikor a nyomás már nem változott tovább, az edény tartalmából kiengedtünk egy keveset mindaddig, amíg a belső nyomás egyenlővé vált a külsővel, majd 25°C-on cseppfolyósítottuk a tartály tartalmát. Az etilén hidratálásának egyensúlyi állandója 200°C-on 38 dm³/mol. Tekintse az összes gázt ideálisnak, és hanyagolja el a dietil-éter képződést és az egyéb mellékreakciókat.

- (a) Írja fel a reakciókat amelyek a tartályban lejátszódtak!

- (b) Beállt-e az egyensúly, mielőtt a tartály tartalmának egy részét kiengedtük?
- (c) Határozza meg a reakció termékének tömegszázalékos mennyiségét a kondenzátumban!
25. *Témakör:* Szerves kémia; elválasztástechnika, sztereokémia, fizikai-kémia; *Olimpia:* 1996, XXVIII. Moszkva; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* ???; *Forrás:* 38. feladat magyarfordítás

Propénből és izomer buténekből álló gázelegyet vizsgáltunk a laboratóriumban az alábbi kísérletben.

Az elegy egy mintáját hidrogéneztek. Ennek eredményeként a hidrogéntartalom 3,19%-kal nőtt. Egy másik minta kloroform oldószerben végzett ozonolízise és oxidatív feldolgozása után két karbonsav elegyét kaptuk. A karbonsavelegy látszólagos moláris tömege 62,8-nek bizonyult.

Egy másik gázelegy mintát kálium-permanganát vizes semleges oldatával kezeltük. Az oxidáció után 1,2-diolok elegyét nyertük, amelyet piridinben reagáltattunk 3,5-dinitro-benzoil-kloriddal. A képződő elegyet nagyhatékonyságú folyadékkromatográfiával (HPLC) vizsgáltuk. (A HPLC a jól ismert klasszikus oszlopkromatográfia módszerén alapszik, amelyben egy álló szilárd szorbensen - szilikagélen, vagy alumínium-oxidon - engedünk keresztül egy folyadékot. A HPLC-ben egy rendkívül finom szemcséjű, speciális módon előkezelt szorbentst alkalmaznak, amelyen az eluent nagy és egyenletes áramlási sebességgel igen magas nyomáson (3-20 MPa) préselik át precíziós pumpák. Ily módon nagy mértékben megnövekszik a kromatográfiás elválasztás hatékonysága, felbontóképessége. Szelektív szorbensek alkalmazása lehetővé tesz specifikus elválasztásokat is, így például királis szorbenseket használnak racém elegyek tiszta enantiomerekre való rezolválására.) A fenti termékelegy szilikagél HPLC-oszlopon történt elválasztása során három különálló csúcs jelent meg. Mikor az analízishez királis HPLC-oszlopot használtunk, mindhárom csúcs felbontható volt két egyenlő területű csúcsra.

A gázelegy hidrogénezését kaloriméterben hajtottuk végre, és megmértük a reakcióhőt. A kiindulási eleggyel végzett mérés 28,625 kcal/mol reakcióhőt eredményezett. Ezután a kiindulási gázkeverék egy részét 500 K hőmérsékleten cisz/transz izomerizációt indukáló katalizátor jelenlétében állni hagytuk, és ezután vittük át a kapott keveréket kaloriméterbe hidrogénezní. Ebben az esetben a hidrogénezési reakcióhő 28,81 kcal/mol-nak adódott. Ez utóbbi kísérletet

600 K-en megismételtük. Ebben az esetben a hidrogénezési hő 28,83 kcal/mol volt.

(a) Mi volt az eredeti gázelegy összetétele?

(b) Melyik lineáris szénláncú butén

i. a legstabilabb;

ii. a legkevésbé stabil?

Válaszát kvantitatív adatokkal támassza alá (a megfelelő izomerek közötti képződési entalpia különbség).

A következő adatok felhasználása hasznos lehet a számításokhoz. Hidrogénezési hő: etén: 32,6 kcal/mol; 1-decén: 30,1 kcal/mol; transz-4-decén: 27,6 kcal/mol. Az összes hidrogénezési hő állandó nyomásra és standard körülményekre vonatkozik. Tételzeze fel, hogy minden termodinamikai függvény melyet a feladat megoldásához használni kell nem hőmérsékletfüggő az adott hőmérséklet-tartományban.

26. *Témakör:* Szerves kémia; Természetes szénvegyületek, szetereokémia; *Olimpia:* 1996, XXVIII. Moszkva; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* ???; *Forrás:* 39. feladat magyarfordítás;

Egy optikailag aktív szénhidrogén vizsgálata a következő eredményre vezetett.

- 0,364 g **A** teljesen elszíntelenít 5,00 cm³ 0,500 mol/dm³ kloroformos brómdatot.
- A ozonolízise egyetlen termékhez vezet, amelyet ha alkalikus közegben jóddal reagáltatunk, átalakul egy **B** szerves savvá és egy erős szagú, levegőn gyorsan megsötétülő sárga kristályos anyaggá, melynek CH-mikroanalízise: C - 3,1%, H - 0,3%. A **B** sav azonosnak bizonyult azzal a savval amelyet korábban úgy állítottunk elő, hogy fenolt propilénnel reagáltattuk kénsav jelenlétében, a terméket katalitikusan hidrogénez-tük, majd az így kapott vegyületet oxidáltuk magas hőmérsékleten savas kálium-permanganáttal.
- A HBr addíció az optikai aktivitás teljes elvesztéséhez vezet.
- A hidrogénezése egy **AS** telített szénhidrogént szolgáltat amelyet más úton meg lehet kapni az izoprén Diels–Alder dimerizációs reakciója során keletkező egyik főtermék hidrogénezésével. (Ez az izoprén dimer triviális néven limonén).

Ezek az adatok elegendőek voltak ahhoz hogy egyértelműen megállapítsuk mind **A** mind pedig a limonén szerkezetét. Az utóbbi vegyület kémiai átalakulásainak tanulmányozása további még érdekesebb megállapításokhoz vezetett. Nyilvánvaló, hogy a limonén összegképelete $C_{10}H_{16}$ kell legyen. Az ilyen összetételű szénhidrogének és azok származékai különösen széles körben elterjedtek a természetben, a legtöbb növényben előforduló „aromás” (abban az értelemben, ahogy az ember érzékszerveivel érzékeli) illóolajok százai formájában (hogy csak néhányat említsünk: terpentinolaj, citrom olaj, bergamot olaj, menta olaj, rózsaszín olaj stb.). Az ilyen típusú szénhidrogéneket hagyományosan terpéneknek nevezzük. A különböző terpének különleges aliciklusos, monociklusos, és biciklusos szerkezettel rendelkeznek, bár majdnem mindegyikük szénváza - a limonén molekulához hasonlóan - két izoprén molekula összekapcsolódásából származtatható. A citromhéj illata például a citronellén nevű alifás terpén számos származékától ered. A citronellén szénlánc két kettőskötést tartalmaz 1-es és 6-os helyzetben (a szénatomok számozása a megfelelő telített - teljesen hidrogénezett - szénhidrogén számozásán alapul).

A biciklusos terpének még érdekesebbek. A limonént néhány fontosabb biciklusos terpén kiindulási vegyületének tekinthetjük. A limonén savkatalizált hidratálása - melynek első lépésében egy proton támad az exociklusos kettőskötésre, majd az intermediér karbokation intramolekulárisan az endociklusos kettőskötésre támad és a kialakuló második karbokation egy víz molekulával reagál - két különböző szénvázalattal rendelkező, fontos biciklusos alkohol képződéséhez vezet. Az egyik alkohol az igen erős illatú híres borneol, melynek oxidációja során a megfelelő keton a kámfor képződik. A másik alkohol oxidációval szemben ellenálló és szénváza azonos egy másik híres szénhidrogén, a pinén (a terpentín olaj alapösszetevője) szénvázával.

- (a) Rajzolja fel az **A** szerkezetét!
- (b) Írja fel azokat a reakciókat amelyeket az **A** szénhidrogén szerkezetének meghatározásához használtunk fel!
- (c) Rajzolja fel a limonén, borneol, citronellén és a pinén szerkezetét!
- (d) Rajzolja fel a természetes (+)-kámfor szerkezetét amiről tudjuk, hogy *R*-konfigurációval rendelkezik. Hány aszimmetriacentrum van a kámfor molekulában? Melyik aszimmetriacentrum konfigurációjának megadásával határozhatjuk meg egyértelműen a kámfor molekula konfigurációját?

27. *Témakör:* Szerves kémia; Természetes szénvegyületek; *Olimpia:* 1996, XXVIII. Moszkva; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* ???; *Forrás:* 40. feladat magyarfordítás

- (a) Határozza meg egy peptid aminosavsorrendjét (szekvenciáját) a következő adatokból.

A peptid teljes hidrolízise öt aminosav elegyét adja: Gly, Ala, Arg, Leu, Tyr. Egy glicint lehet lehasítani a peptidláncról fenil-izotiocianáttal való reakció és ezt követő feldolgozás után. Karboxipeptidáz alanint képes lehasítani. Tripszin katalizálta hidrolízis két tripeptidet, míg kimotripszin katalizálta hidrolízis dipeptideket szolgáltat.

- (b) Írja fel a glicin reakcióját fenil-izotiocianáttal!

28. *Témakör:* Szerves kémia; Természetes szénvegyületek; *Olimpia:* 1987, XIX. Veszprém; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* Farád László; *Forrás:* hivatalos füzet

Számítsa ki

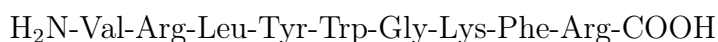
- (a) a D-glükóz egyensúlyi $[\alpha]_D^{20}$ értékét, ha 4,93% (g/100cm³) koncentrációnál 3 dm-es küvettában +7,8° forgatást észlelt?
- (b) Hány % α -, illetve β -anomer található az egyensúlyi elegyben? ($[\alpha]_D^{20} = +112,2^\circ$, illetve $[\alpha]_D^{20} = +18,7^\circ$)
- (c) Mennyi az $\alpha \rightleftharpoons \beta$ átalakulás egyensúlyi állandója a fenti esetben?
29. *Témakör:* Szerves kémia, Természetes szénvegyületek kémiája; *Olimpia:* 1987, XIX. Veszprém; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* Farád László; *Forrás:* hivatalos füzet

A glicerinaldehid-3-foszfát dehidrogenáz enzim négy alegységből áll, s alegységenként 4 ciszteinil-oldalláncot tartalmaz. a négy ciszteinil-lánc közül egy kémiaiilag aktívabb a többinél, ennek kémiai módosítása meggátolja az enzim működését. Az enzim molekula tömege 145000 dalton.

- (a) Milyen mennyiségű enzim gátolható 5 mg jód-acetáttal ($M_R = 186$),
- (b) milyen mennyiségű jód-acetát szükséges 10 mg enzim összes merkaptocsoportjának módosításához?

30. *Témakör:* Szerves kémia, Természetes szénvegyületek kémiája; *Olimpia:* 1987, XIX. Veszprém; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* Farády László; *Forrás:* hivatalos füzet

Milyen peptidek keletkeznek rövid ideig tartó enzimatis bontás következtében a



peptidból, ha a hidrolízis

- (a) tripszin,
- (b) kimotripszin,
- (c) leucin aminopeptidáz

hatására játszódik le?

31. *Témakör:* Szerves kémia, Természetes szénvegyületek kémiája; *Olimpia:* 1987, XIX. Veszprém; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* Csanádi György; *Forrás:* hivatalos füzet

Bruckner Győző emlékére

Az anthrax-poli peptider a lépfenebacilusból izolálták. A poli peptid hidrolízisekor csak D-glutaminsavat kaptak.

- (a) Írja fel a poli peptid lehetséges el nem ágazó szerkezeti képleteit!

A peptid szerkezetének felderítésére elkészítették a megfelelő poliamidot és polihidrazidot, majd ezeket Hoffman-, illetve Curtius-lebontásnak vetették alá.

- (b) Hogyan készítené el az anthrax-poli peptidból a megfelelő poliamidot, illetve polihidrazidot?
- (c) Írja fel a lebontási reakciók egyenleteit!

A lebontási reakciók után elhidrolizálták a poli peptidet. A reakcióelegyből csak β -formil-propionsavat lehetett kimutatni, az α , γ -diaminovajsav még nyomokban sem volt jelen.

- (d) Írja fel a hidrolízis egyenletét!
- (e) Melyik a) pont alatt felírt szerkezet felel meg az anthrax-poli peptidnek?

A szerkezetfelderítéssel párhuzamosan elkezdődött a szintézis is. Az α -poliglutaminsav szintézisének a H-Glu(OMe)OH-ból indultak ki, melyet foszfénnel reagáltattak. A képződött Leuchs-anhidridet polimerizálták, majd a metilésztereket lúggal hidrolizálták. A hidrolízis során transzpeptidáció volt megfigyelhető.

- (f) Írja fel a szintézis egyenletét és javasoljon olyan reakciót a metilészter átalakítására, amelyenél a transzpeptidáció elkerülhető.

A γ -poliglutaminsav szintézisének a γ -glutamil-glutaminsav α, α' -dimetilészteréből indulnak ki, melyet például ClCOOtBu és TEA segítségével polimerizálnak. Az α, α' -metilészterek szterikus és elektronikus okokból mellékreakció veszélye nélkül hidrolizálhatók.

- (g) Írja fel a γ -poliglutaminsav fenti szintézisének egyenletét!

32. *Témakör:* Szerves kémia, Természetes szénvegyületek kémiája; *Olimpia:* 1987, XIX. Veszprém; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* Csanádi György; *Forrás:* hivatalos füzet

Az aszpartil-szerinamid szintézisének Z-Asp(OBzI)OH-ból és H-SerOMe-ből indulnak ki, melyet DCC segítségével kondenzálnak. A védett dipeptidet (**A**) metanolos ammóniával reagáltatják, melynek során két terméket kapnak **B**-t és **C**-t. Ezek katalitikus hidrogénezése **D**-t és **E**-t eredményez. A szabad dipeptiddekt Hoffman-lebontásnak vetették alá, majd hidrolizálták. A **D** hidrolizátumából többek között α, β -diaminopropionsavat, míg az **E**-ből fomilecetsavat kaptak.

- (a) Írja fel a védett dipeptidhez vezető reakciót!
- (b) Írja fel a Hoffman-lebontás egyenletét és ezek figyelembevételével **D** és **E** szerkezeti képleteit!
- (c) Írja fel az $\mathbf{A} + \text{NH}_3 = \mathbf{B} + \mathbf{C}$ reakciót és javasoljon mechanizmust!
- (d) Javasoljon jobb szintézist a H-Asn-Ser-NH₂ előállítására!

33. *Témakör:* Szerves kémia, Természetes szénvegyületek kémiája, Analitikai kémia; *Olimpia:* 1987, XIX. Veszprém; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* Csanádi György; *Forrás:* hivatalos füzet

Az izoelektromos pont az aminosavak, peptidek fontos fizikai-kémiai jellemzője. Az izoelektromos pontnak megfelelő pH-n a vegyületek eredő töltése

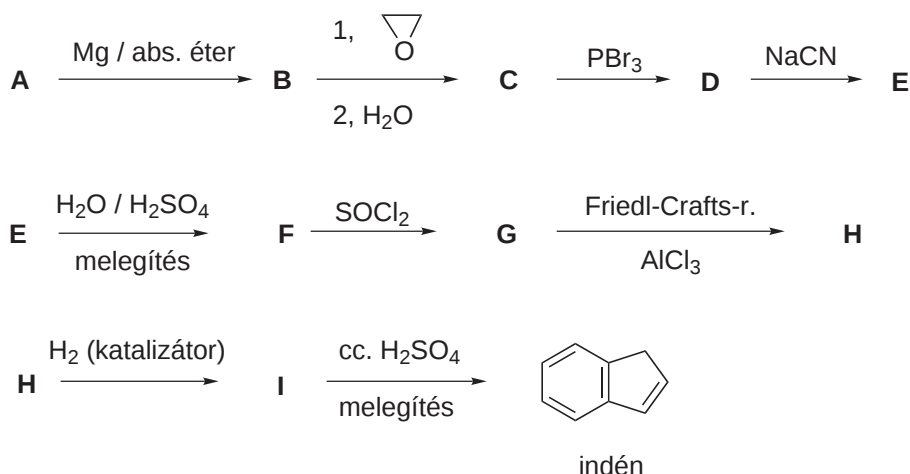
nulla. Az izoelektromos pont ismeretében a peptid- és fehérjekeverék elválasztása optimalizálható. Az aminosavak pK -értékeit táblázatban foglaltuk össze.

Aminosav	pK (α -COOH)	pK (α -NH ₃ ⁺)	pK (R-csoport)
Gly G	2,4	9,8	
Ala A	2,4	9,9	
Val V	2,3	9,7	
Leu L	2,3	9,7	
Ile I	2,4	9,8	
Ser S	2,2	9,2	
Thr T	2,1	9,1	
Cys C	1,7	10,8	8,3
Met M	2,1	9,3	
Phe F	2,2	9,2	
Tyr Y	2,2	9,1	10,0
Trp W	2,4	9,4	
Pro P	2,0	10,6	
Asn N	2,1	8,8	
Gln Q	2,2	9,1	
Asp D	2,1	9,8	3,9
Glu E	2,2	9,7	4,3
Lys K	2,2	9,0	10,5
Arg K	2,2	9,0	12,5
His H	1,8	9,2	6,0

- (a) Írjon rövid BASIC, vagy PASCAL programot, mely a beadott szekvencia alapján kiszámolja a peptid izoelektromos pontját!
- (b) Elektroforézis segítségével kell aza alábbi három peptidet (DAELE, HFLPGER, PKEKR) elválasztani. Mely pH-n végezné el az elektroforézist?

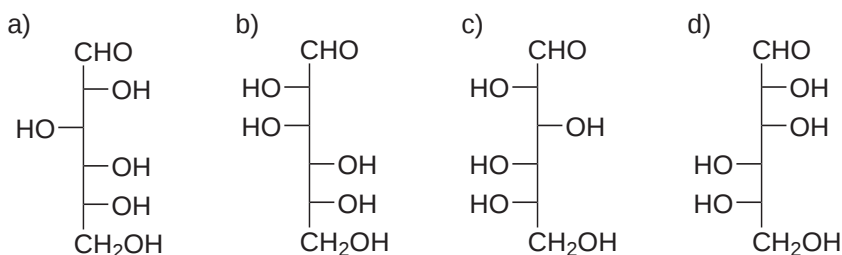
34. *Témakör:* Szerves kémia, szintézis; *Olimpia:* 1987, XIX. Veszprém; *Feladat:* olimpiai verseny feladat (14.); *Szerző:* Vastag Sándor; *Forrás:* hivatalos füzet; *Pont:* 13 pont (1/2/1/1/2/1/2/2/1)

Az **A** vegyületből kiindulva írjuk fel a megadott részreakciók termékeinek szerkezeti képleteit (**A–I**)!



35. *Témakör:* Szerves kémia, Biokémia; *Olimpia:* 1987, XIX. Veszprém; *Feladat:* olimpiai verseny feladat (15.); *Szerző:* Farády László és Sisak András; *Forrás:* hivatalos füzet; *Pont:* 14 pont (1/3/3/2/2/2/1)

- A) Mi a statisztikus primer:szekunder:tercier termékarány, ha 2-metil-butánt magas hőmérsékleten klórozunk? A különböző rendű szénatomokon levő H-atomok szubsztitúciójának reakciósebességét azonosnak tekintjük.
- B) Az 1-pentanol, 2-pentanol, 2-metil-2-butanol alkoholok közül melyik reagál a felsorolt reagensekkel?
a) hideg, tömény H_2SO_4 ; b) $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$; c) ZnCl_2/HCl ; d) I_2/NaOH
- C) Állapítsa meg, hogy az ábrázolt aldohexóz szerkezetek közül melyek vannak egymással
I. enantiomer pár, II. diasztereomer pár viszonyban?

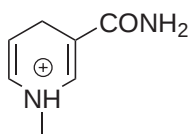


- D) Két, egyeránát C_4H_8 összegképletű szénhidrogén platina katalizátor jelenlétében könnyen vesz fel hidrogént. Ozonolízis során mindkét esetben csak acetaldehid képződik. Mindkét vegyület, az ^1H -NMR spektrumuk alapján egyaránt kétféle protont tartalmaz 3:1 arányban.

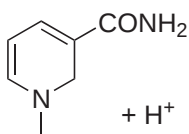
Mi a két vegyület szerkezete?

- E) Válassza ki a felsoroltakból azokat a komponenseket, amelyek a lecitin (foszfolipid) teljes hidrolízise során keletkeznek: szerin, foszforsav, szfin-gozin, kolin, glicerin, mioinozit, foszfatisav, zsírsavak.

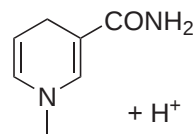
- F) Mely karbonsavak fordulnak elő a felsoroltak közül a trikarbonsav-ciklusban (citrátciklus, Krebs-ciklus)? Maleinsav (cisz-2-butén-1,4-disav), mandulasav (α -hidroxi-fenilecetsav), almasav (2-hidroxi-bután-1,4-disav), trikarballilsav (1,2,3-trikarboxil-propán), oxálecetsav (2-oxo-bután-1,4-disav), α -ketoglutársav (2-oxo-pentán-1,5-disav), fumársav (transz-2-butén-1,4-disav), acetecetsav (3-oxo-butánsav).
- G) Milyen szerkezetűvé alakul át a NAD^+ nikotinamid része hidrogén felvételkor?



a)



b)



c)

1.6. Biokémia

1. *Témakör:* Biokémia, koenzimek; *Olimpia:* 1987, XIX. Veszprém; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* Farády László; *Forrás:* hivatalos füzet

Milyen irányban játszódnak le a következő reakciók, ha a kiindulási anyagok ekvimoláris mennyiségben vannak jelen?

- (a) $\text{ATP} + \text{kreatin} \rightleftharpoons \text{kreatin-foszfát} + \text{ADP}$
- (b) $\text{ATP} + \text{glicerín} \rightleftharpoons \text{glicerín-1-foszfát} + \text{ADP}$
- (c) $\text{ATP} + \text{piruvát} \rightleftharpoons \text{foszfor-enolpiruvát} + \text{ADP}$
- (d) $\text{ATP} + \text{glükóz} \rightleftharpoons \text{glükóz-6-foszfát} + \text{ADP}$

A reakcióban szereplő foszfátok hidrolízisének standard szabadentalpia-változása sorban: 43,13; 9,21; 62,0; illetve 13,92 kJ/mol.

2. *Témakör:* Biokémia, anyagcsere; *Olimpia:* 1987, XIX. Veszprém; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* Farády László; *Forrás:* hivatalos füzet

Hol található meg a keletkező piruvátban a ^{14}C , ha C^1 -helyzetben jelölt glükózt inkubálunk komplett glikolitikus rendszerben?

3. *Témakör:* Biokémia, koenzimek, egyensúlyi számítás; *Olimpia:* 1987, XIX. Veszprém; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* Farády László; *Forrás:* hivatalos füzet

Számítsuk ki a



reakció egyensúlyi állandóját az alábbi két részreakció állandóinak ismeretében:

- (a) $\text{Glükóz} + \text{P}_i \rightleftharpoons \text{Glükóz-6-foszfát} + \text{H}_2\text{O}$; $K_e = 7,7 \cdot 10^{-3}$
 - (b) $\text{ATP} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{ADP} + \text{P}_i$; $K_e = 4,3 \cdot 10^5$
4. *Témakör:* Biokémia, koenzimek, egyensúlyi számítás; *Olimpia:* 1987, XIX. Veszprém; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* Farády László; *Forrás:* hivatalos füzet

Az $\text{Uracil} + \text{D-ribóz-1-foszfát} \rightleftharpoons \text{Uridin} + \text{P}_i$ reakció egyensúlyi állandója 11,0. Ha a reakció 1,5 mmol uridinból és 2,5 mmol (szervetlen) foszfátból indul ki, mi lesz az egyensúlyi elegy összetétele?

5. *Témakör:* Biokémia, nukleinsavkémia; *Olimpia:* 1987, XIX. Veszprém; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* Farád László; *Forrás:* hivatalos füzet

Milyen sebességgel működik a DNS polimeráz enzim *Escherichia coli* sejtben, ha a sejtek 30 perc alatt kettőződnek és feltételezzük, hogy sejtenként egyidejűleg két enzim molekula működik. Az *E. coli* DNS-e $4 \cdot 10^6$ nukleotidpárt tartalmaz.

6. *Témakör:* Biokémia, anyagcsere; *Olimpia:* 1987, XIX. Veszprém; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* Farád László; *Forrás:* hivatalos füzet

Biomolekulák építésének 2 alapvető típusa van:

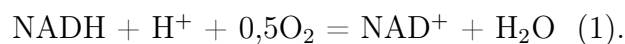
- I. Az aktiváló csoport a növekvő láncról szakad le;
- II. Az aktiváló csoport az újonnan beépülő csoportról hasad le.

Jelöljék meg, hogy az alább felsorolt molekulák bioszintézise melyik mechanizmus szerint megy végbe?

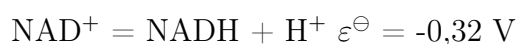
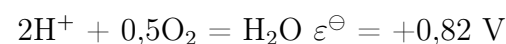
- (a) glikogén
- (b) zsírsavak
- (c) DNS
- (d) RNS
- (e) fehérjék

7. *Témakör:* Biokémia, anyagcsere, koenzimek; *Olimpia:* 1987, XIX. Veszprém; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* Csanád György; *Forrás:* hivatalos füzet

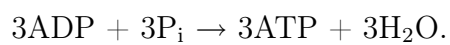
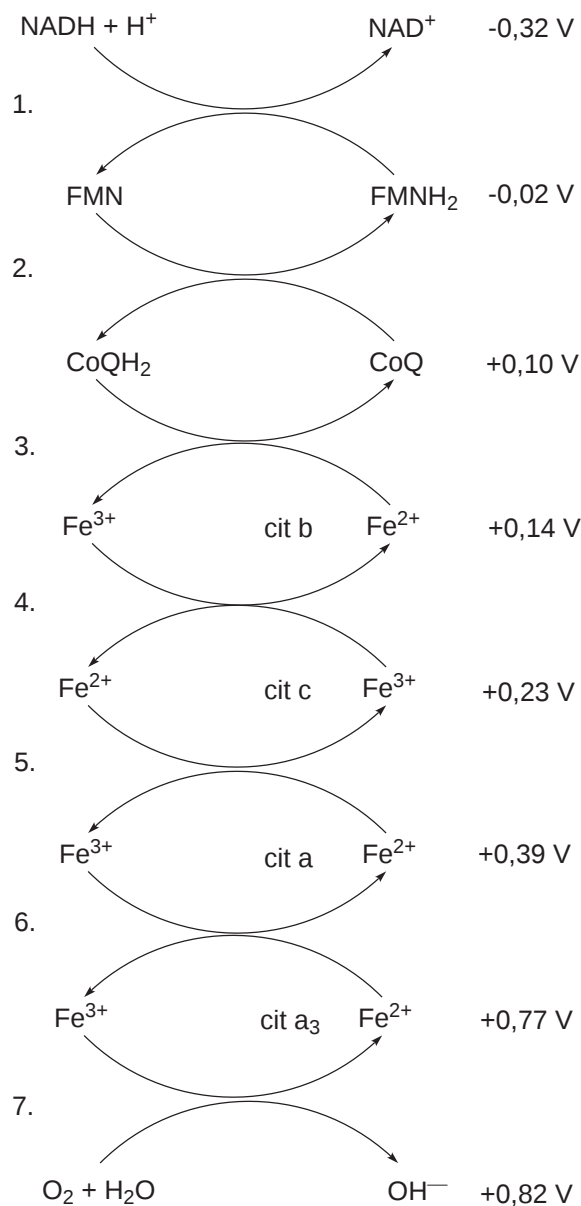
A terminális oxidáció során a redukált NADH, illetve FADH₂ oxidálódik vissza. A folyamat bruttó egyenlete a NADH-ra a következő:



- (a) A standard redoxpotenciálok ismeretében számolja ki a folyamat standard szabadentalpia-változását!



A mitokondriumokban ez a folyamat több lépcsőben megy végbe, melyet az alábbi ábrán tüntettünk fel. Az (1) reakció során felszabaduló energia egy része ATP szintézisére fordítódik, ez az ún. oxidatív foszforiláció.



- (b) Mely elektronátmeneteknél várható ATP szintézise, ha az ATP hidrolízisének standard szabadentalpia változása $-30,6 \text{ kJ/mol}$.

Valójában egy mol NADH oxidációjakor csak három mol ATP szintetizálódik.

- (c) Írja fel a folyamat bruttó egyenletét és számítsa ki a NADH-ra vonatkozó hatásfokot!
- (d) Rajzolja be az ábrára az elektron áramlás irányát!
- (e) Mely fontosabb biokémiai reakciók során képződik NADH?

8. *Témakör:* Biokémia, anyagcsere, koenzimek; *Olimpia:* 1987, XIX. Veszprém; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* Csanády György; *Forrás:* hivatalos füzet

Az élőlények egyik legfontosabb energiaforrása a szénhidrátok. A glükóz lebontás első szakasza minden élőlényben anaerob módon zajlik, ez az ún. glikolízis. A reakciósor fontosabb lépései:

- (1) $\text{glükóz} + \text{ATP} \rightarrow \text{glükóz-6-P} + \text{ADP} -16,7 \text{ kJ/mol}$
 - (2) $\text{glükóz-6-P} \rightarrow \text{fruktóz-6-P} +1,7 \text{ kJ/mol}$
 - (3) $\text{fruktóz-6-P} + \text{ATP} \rightarrow \text{fruktóz-1,6-diP} + \text{ADP} -14,2 \text{ kJ/mol}$
 - (4) $\text{fruktóz-1,6-diP} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{dihidroxiaceton-P} + \text{glicerinaldehid-3-P} +24,0 \text{ kJ/mol}$
 - (5) $\text{dihidroxiaceton-P} \rightarrow \text{glicerinaldehid-3-P} +7,7 \text{ kJ/mol}$
 - (6) $\text{glicerinaldehid-3-P} + \text{P}_i + \text{NAD}^+ \rightarrow \text{glicerinsav-1,3-diP} + \text{H}^+ + \text{NADH} +6,3 \text{ kJ/mol}$
 - (7) $\text{glicerinsav-1,3-diP} + \text{ADP} + \text{H}^+ \rightarrow \text{glicerinsav-3-P} + \text{ATP} -18,8 \text{ kJ/mol}$
 - (8) $\text{glicerinsav-3-P} \rightarrow \text{glicerinsav-2-P} +4,4 \text{ kJ/mol}$
 - (9) $\text{glicerinsav-2-P} \rightarrow \text{foszfo-enolpiruvát} +1,8 \text{ kJ/mol}$
 - (10) $\text{foszfo-enolpiruvát} + \text{ADP} + \text{H}^+ \rightarrow \text{piruvát} + \text{ATP} -31,4 \text{ kJ/mol}$
 - (11) $\text{piruvát} + \text{NADH} + \text{H}^+ \rightarrow \text{laktát} + \text{NAD}^+ -25,1 \text{ kJ/mol}$
- (a) Írja fel a glükóz $\rightarrow$ piruvát átalakulás bruttó egyenletét és számítsa ki a reakció standard szabadentalpia-változását!
- (b) Számítsa ki a (3) reakció egyensúlyi állandóját ($t = 25^\circ\text{C}$)!
- (c) Az ATP hidrolízisének szabadentalpia-változása $-30,6 \text{ kJ/mol}$. Mennyi a $\text{glükóz} + \text{P}_i = \text{glükóz-6-P} + \text{H}_2\text{O}$ reakció egyensúlyi állandója?
- (d) Számítsa ki a piruvát/laktát rendszer standard redox-potenciálját, ha a NADH/NAD^+ rendszeré $-0,32 \text{ V}$.

Aerob körülmények között a képződött piroszőlősav CoA és NAD^+ jelenlétében AcCoA-vá oxidálódik.

- (e) Mi történik az AcCoA-val?

2. Praktikum

1. *Témakör:* Titrimetria, oldatkészítés; *Olimpia:* 1987, XIX. Veszprém; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* Hartmann Hildegard; *Forrás:* hivatalos füzet

- (a) Egy ecetsavoldat és egy nátrium-hidroxid-oldat koncentrációjának meghatározása.
- (b) Megadott pH-jú oldat készítése az ecetsavoldatból nátrium-hidroxid-oldat hozzáadásával.

Rendelkezésre áll:

A titráláshoz szükséges eszközök.

Metilvörös indikátor (színátcsapás 4,2-6,3 pH-közben van, 20 cm³ titrálendő oldathoz 2 csepp szükséges).

Fenoltalein indikátor (színátcsapás 8,3-10,0 pH-közben van, 20 cm³ titrálendő oldathoz 4-5 csepp szükséges).

100 cm³ közelítőleg 0,15 mol/dm³-es ecetsavoldat.

300 cm³ közelítőleg 0,1 mol/dm³-es nátrium-hidroxid-oldat.

100 cm³ pontosan 0,1000 mol/dm³-es sósavoldat.

Ajánlott munkamenet:

1. A bürettát töltsd meg NaOH-oldattal és titrálja meg a HCl-oldatot, majd az ecetsavoldatot. Gondolja meg melyik titráláshoz melyik indikátort fogja használni, az indoklást írja le a jegyzőkönyvébe.
2. A mérési adatokból számítsa ki a nátrium-hidroxid-oldat és az ecetsavoldat mol/dm³-ben kifejezett koncentrációját. Ezután számítsa ki, hány cm³ titráláshoz használt NaOH-oldat kell 10,00 cm³ ecetsavoldathoz adni, hogy az oldatpH-ja 4,0 /vagy 4,3 vagy 4,6/ legyen. Az oldatot dugóval ellátott és megjelölt kémcsőben készítse el.
3. A munka végeztével az oldatot tartalmazó kémcsövet valamint a mérési eredményeket, a számításokat és az indikátorral kapcsolatos megjegyzéseit tartalmazó jegyzőkönyvet adja át a felügyelő tanárnak.

A gyakorlati munka értékelése:

A tanár a kémcsőben lévő oldat pH-ját ott a helyszínen a diák előtt ellenőrizheti bróm-krezol-zöld indikátorral megfestett ecetsav-acetát pufferoldat sorozattal. A bróm-krezol-zöld indikátor sárgából zöldön át kék színűvé válik, ha az oldat pH-ja 3,8-tól 5,2-ig változik.

2. *Témakör:* Titrimetria; *Olimpia:* 1987, XIX. Veszprém; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* Hartmann Hildegard; *Forrás:* hivatalos füzet

A CaCrO_4 oldhatósági szorzatának meghatározása két egymástól független mérésből.

Rendelkezésre áll:

A titráláshoz szükséges eszközök.

300 cm³ közelítőleg 0,2 mol/dm³-es FeSO_4 -oldat.

60 cm³ pontosan 0,1000 mol/dm³-es $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -oldat.

60 cm³ telített CaCrO_4 -oldat (a szilárd kalcium-kromáttal egyensúlyban levő oldat 18°C-on szűrtük le a CaCrO_4 -csapadékról.

60 cm³ CaCrO_4 -tal telített 0,2500 mol/dm³-es K_2CrO_4 -oldat. (Az oldatot így készítettük: 0,2500 mol/dm³-es K_2CrO_4 -oldathoz szilárd CaCrO_4 -ot adtunk, majd sokáig kevertük a csapadékos folyadékot. A telítési egyensúly beállása után a 18°C-os oldatot a fel nem oldott CaCrO_4 -ról leszűrtük.)

Ferroin indikátor. A ferroin egy redoxi indikátor, oxidáló közegben kék, redukáló közegben piros, színátmenet erősen kénsavas közegben látható jól. Ha savas dikromátiont tartalmazó oldatot vas(II)-szulfát-oldattal titrálunk ferroin indikátor jelenlétében, a színváltozás a következő: narancssárgából lassan zöld, majd hirtelen szürkés, végül barnás-vörös lesz az oldat. A titrálás végpontját akkor találtuk el helyesen, ha a zöldből 1/2 cseppre szürke (áteső fényben lila), majd egy további 1/2 cseppre barnás-vörös (áteső fényben vörös) lesz a titrált oldat és a barnás-vörös szín 1 perc alatt nem tűnik el.

400 cm³ 20%-os H_2SO_4 -oldat.

Ajánlott munkamenet:

Töltse meg a bürettát FeSO_4 -oldattal és titrálja meg

- (a) a 0,1000 mol/dm³-es $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -oldat 5,00 cm³-ét, amihez 30 cm³ 20%-os H_2SO_4 -oldatot és 2 csepp ferroin indikátort adott (3 párhuzamos mérés);
- (b) a telített CaCrO_4 -oldat 5,00 cm³-ét, amihez 30 cm³ 20%-os H_2SO_4 -oldatot és 2 csepp ferroin indikátort adott (3 párhuzamos mérés);
- (c) a CaCrO_4 -tal telített 0,2500 mol/dm³-es K_2CrO_4 -oldat 5,00 cm³-ét, amihez 45 cm³ 20%-os H_2SO_4 -oldatot és 3 csepp ferroin indikátort adott (3 párhuzamos mérés).

A mérések befejezésekor írja fel a titrálás alapjául szolgáló reakciók egyenletét és a titrálási eredményekből számítsa ki a CaCrO_4 oldhatósági szorzatát.

Megjegyzés a diák számára:

A asavanyításra használt kénsav hatására esetleg leválhat alig észrevehető, csekély mennyiségű - CaSO_4 a titrálást nem zavarja.

Megjegyzés az oktató számára:

A 18°C -on telített CaCrO_4 -oldatban a CrO_4^{2-} -ion koncentrációja $0,1517 \text{ mol/dm}^3$. A CaCrO_4 -tal telített $0,2500 \text{ mol/dm}^3$ -es K_2CrO_4 -oldatban pedig $0,3215 \text{ mol/dm}^3$.

A kísérlet modell-kísérletként is elvégezhető. Az oktató nem készít előzőleg telített CaCrO_4 -oldatot, hanem $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ és NaOH bemérésével olyan oldatot készít, melyben a CrO_4^{2-} -ion koncentrációja és a pH akkora, mint a telített CaCrO_4 -oldatban.

3. *Témakör:* Szervetlen kvalitatív analitika; *Olimpia:* 1987, XIX. Veszprém; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* Szepes László; *Forrás:* hivatalos füzet

Hogyan különböztetné meg, illetve azonosítaná a következő külön-külön számozott kémcsövekben lévő szilárd anyagot?

Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, NaHCO_3 , K_2CO_3 , NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, KHCO_3

$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Na_2SO_3

CuO , CuSO_4 , $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, CuCO_3 , $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

FeSO_4 , $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

CaO , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 , BaO , BaCO_3 , $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

ZnO , ZnCO_3 , $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

AlCl_3 , $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

A vegyületeke tiszták, nem tartalmaznak nátrium szennyezést, és az oxidok sem tartalmaznak karbonát szennyezést.

A vizsgálat során a következő műveleteket végezheti: izzítási próba porcelán lemezen, lángfestés, oldhazósági vizsgálat, vizes oldat, illetve szuszpenzió kémhatásának meghatározása univerzál indikátorpapírral. Ezen kívül az alábbi reagenseket is használhatja, melegítheti az oldatokat és szagolhatja (óvatosan!!) a távozó gázokat. (A kiadott vegyületek oldatát egymással nem elegyítheti!) A reagens oldatok ($c = 2 \text{ mol/dm}^3$): HCl -oldat, H_2SO_4 -oldat, NaOH -oldat, NH_3 -oldat.

4. *Témakör:* Szervetlen kvalitatív analitika; *Olimpia:* 1987, XIX. Veszprém; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* Maleczkiné Szeness Márta; *Forrás:* hivatalos füzet

Milyen reakciókkal állapítaná meg hat jelöletlen kémcső tartalmát, ha azokban a felsorolt hat sárga, szilárd anyagot tették:

PbO, S, AgI, K₂CrO₄, FeCl₃, CdS

5. *Témakör:* Szerves preparatív; *Olimpia:* 1987, XIX. Veszprém; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* Nyitrai József; *Forrás:* hivatalos füzet

Terc-butil-klorid előállítása

205 cm³-es választótölcsérbe 37 g (47,5 cm³, 0,5 mol) *terc*-butil-alkoholt és 145 g (123 cm³, 1,5 mol) koncentrált sósavat öntünk. A reakcióelegyet tíz percig rázogatom, majd hagyjuk a fázisokat szétválni.

Figyelem! Használjunk védőszemüveget vagy álarcot a kirázásoknál!

Kb. 15-20 perc múlva a termék elválik. Az alsó savas fázist elengedjük, a felső szerves fázist 10%-os nátrium-karbonát oldattal, majd vízzel mossuk. A semlegesre mosott szerves fázist vízmentes kalcium-kloriddal szárítjuk. A szárítószer kiszűrése után a terméket desztillációval tisztítjuk. Termelés 36 g (76%).

Fp.: 52°C, $n_D^{20} = 1,3875$.

- (a) Milyen mechanizmus szerint képződik a *terc*-butil-klorid?
 - (b) Butil-kloridot lehet-e ugyanilyen módon előállítani?
 - (c) Milyen szinkép alapján tudná könnyen eldönteni, hogy a termék tiszta, nem tartalmaz kiindulási anyagot?
 - (d) Miért szárítottuk a terméket kalcium-klorid fölött?
 - (e) Miért leheta terméket a reagálatlan kiinduló anyagtól desztillációval elválasztani?
6. *Témakör:* Szerves preparatív; *Olimpia:* 1987, XIX. Veszprém; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* Nyitrai József; *Forrás:* hivatalos füzet

p-Bróm-acetanilid előállítása

50 cm³-es Erlenmeyer lombikban 6,8 g (50 mmol) finoman elporított acetanilidet 25 cm³ jégecetben feloldunk. Vizes hűtés és rázogatom közben 2,57 cm³ (8,0 g, 50 mmol) bróm 15 cm³ jégecetben készült oldatát csepegtetjük hozzá.

Figyelem! Használjon védőszemüveget és kesztyűt, s dolgozzon jól huzó fülke alatt!

A reakcióelegyet 30 percig állni hagyjuk, majd 200 cm³, 1 g nátrium-hidrogén-szulfidot tartalmazó vízbe öntjük. Fél óra elteltével a terméket leszűrjük, vízzel mossuk, majd infralámpa alatt szárítjuk. Termelés: 9,5 g (89%). Op.: 156-161°C. Teljesen tiszta terméket vizes metanolból történő átkristályosítással nyerhetünk. Op.: 166-167°C.

- (a) Írja fel a reakció mechanizmusát!
 - (b) Indokolja meg a csaknem kizárólagos *para*-szubsztitúciót!
 - (c) Mi a szerepe a reakcióelegy vízreöntésénél a nátrium-hidrogén-szulfitnak?
7. *Témakör:* Műszeres analitika; *Olimpia:* 1987, XIX. Veszprém; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* Csanády József; *Forrás:* hivatalos füzet

Tonik kinin-tartalmának meghatározása fluorimetrián.

Készítsen kalibráló sorozatot kinin-szulfátból 10^{-8} , 10^{-7} , 10^{-6} , 10^{-5} , 10^{-4} , 10^{-3} g/dm³ koncentrációban. Az oldatok pH-ját állítsa 1-re.

Mérje meg az oldatok fluoreszcens intenzitását $\lambda = 450$ nm-nél, a gerjesztő fény hullámhossza 350 nm.

Mérje meg a tonik-oldatot!

Kalibrációs egyenes segítségével számolja ki a koncentrációjét!

8. *Témakör:* Kromatográfia, titrimetria; *Olimpia:* 1987, XIX. Veszprém; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* Horváth Ottó; *Forrás:* hivatalos füzet

Na⁺ és Ca²⁺ meghatározása ioncserélő gyanta, sav-bázis és komplexometriás titrálás alaklamazásával.

7-10 mmol CaCl₂-t és 15-20 mmol NaCl-t tartalmazó oldatban kell meghatározni a Na⁺ és a Ca²⁺ mennyiségét.

Eljárás:

Az ismeretlen koncentrációjú oldatot hígítsuk deszt. vízzel 100 cm³-re, adjunk hozzá 5 ml 1 N NaOH-t és egy kevés murexidet, melyet 1:100 arányban kevertünk NaCl-dal. Majd rögtön titráljuk az oldatot standard 0,1 mol/dm³ EDTA-val – átcsapás: pirosból lilába. Ezzel meghatároztuk a kalciumot.

A 100 cm³-es lombikból vegyün egy másik, 20 cm³-es mintát, melyben a kalcium kétszeresének és a nátriumnak az összegét ($2 \times \text{Ca}^{2+} + \text{Na}^{+}$) határozzuk meg.

Mossuk át ezt a mintát mennyiségileg egy H⁺ formára hozott, semlegesre öblített, erősen savas ($-\text{SO}_3^{-}\text{H}^{+}$ aktív csoporttal) kationcserélő oszlopon, mely eleendően nagy kapacitású (≈ 2 mekv/cm³, magasság 200 mm, átmérő 10 mm). Az eluens CO₂-mentesített deszt. víz, a kifolyó oldat pH-ját univerzál indikátortorapapírral ellenőrizzük.

Az így kapott oldat tized részét standard 0,1 N NaOH-dal titráljuk. Így megkapjuk $2 \times \text{Ca}^{2+} + \text{Na}^{+}$ összmennyiséget.

9. *Témakör:* Szerves kvalitatív analízis; *Olimpia:* 1996, XXVIII. Moszkva; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* ???; *Forrás:* 52. feladat magyarfordítás

A kilenc számozott kémcső az alábbi vegyületek 0,1 M vizes oldatait tartalmazza: kálium-hidrogén-ftalát, *o*-C₆H₄(COOH)COOK; Ba(OH)₂; NaCl; NaOH; Na₂SO₄; Na₂CO₃ (0,5 M); NH₄Cl; H₂SO₄ (0,5 M); CH₂O (3%-os oldat).

Az ismeretleneken kívül még metilnarancs és fenolftalein oldat, illetve szűrőpapír áll rendelkezésre.

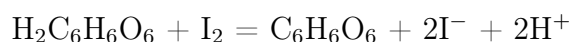
Állapítsd meg, melyik sorszámmal melyik anyag tartozik! Magyarázd el az azonosítás gondolatmenetét és írd fel az észlelt reakciók rendezett egyenletét is! Minden következtetés látható jelenségeken kell hogy alapuljon!

10. *Témakör:* Titrimetria; *Olimpia:* 1996, XXVIII. Moszkva; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* ???; *Forrás:* 54. feladat magyarfordítás

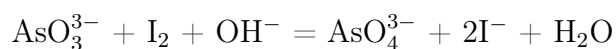
Az aszkorbinsav jodometriás mérése

A mérés alapelve:

Az aszkorbinsav, H₂C₆H₆O₆, vizes oldatban meghatározható jodometriás titrálással, mivel a jód dehidroaszkorbinsavvá, C₆H₆O₆, oxidálja.



A reakció savas közegben (pH≈2) elegendően gyors ahhoz, hogy analitikai célra alkalmazzuk. Jód mérőoldatot és keményítő indikátort használunk a titráláshoz. Először a jód mérőoldat pontos koncentrációját határozzuk meg arzenittel, redox titrálással.



Analitikai eljárás

Anyagok

I₂, kb. 0,05 M koncentrációjú oldat

Na₃AsO₃, 0,07500 M mérőoldat

H₂SO₄, 0,5 M oldat

keményítő, 1%-os oldat

NaHCO₃

A jód mérőoldat koncentrációjának meghatározása.

Titrálólombikba 10,00 ml 0,07500 M Na₃AsO₃-oldatot pipetázunk, 40 ml ionmentes vizet és körülbelül 1 g NaHCO₃-t adunk hozzá. Az elegyet kevergetjük,

amíg a hidrogén-karbonát tökéletesen feloldódik, aztán 8-10 csepp keményítő-oldatot adunk hozzá. Az így nyert oldatot a kék szín maradandó megjelenéséig titráljuk jód-oldattal.

A titrálást háromszor vagy addig ismételjük, hogy megfelelő pontosságú átlagot kapjunk a további méréshez.

A mintában levő aszkorbinsav meghatározása.

Az analizálandó oldatot átmoszuk 200 ml-es mérőlombikba, jelretöltjük és alaposan összekeverjük. 10,00 ml-es részletét pipettával titrálólombikba mérjük, meghígítjuk 30 ml ionmentes vízzel. 0,5 ml 0,5 M H_2SO_4 és 8-10 csepp keményítő hozzáadása után az elegyet jód-oldattal titráljuk maradandó kék színig. A végpont közelében különösen erősen keverjük az oldatot, és nagyon lassan adagoljuk a titrálószer, elég nagy szüneteket tartva az egymást követő cseppek között (kb. 15 sec).

A titrálást legalább hatszor megismétljük.

Az eredmények alapján megadjuk a minta oldatban az aszkorbinsav mennyiségét (mg). Moláris tömegek: aszkorbinsav - 176,1; Na_3AsO_3 - 191,2; I_2 - 253,8.

11. *Témakör:* Titrimetria; *Olimpia:* 1996, XXVIII. Moszkva; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* ???; *Forrás:* 55. feladat magyarfordítás

Az oxálsav oldhatóságának meghatározása vízben.

Analitikai eljárás

Anyagok

KOH, 0,1 M mérőoldat, faktorozott

KMnO_4 , 0,05 M 1/5 mérőoldat, faktorozott

H_2SO_4 , 0,5 M oldat

fenolftalein, 1%-os alkoholos oldat

I. Módszer

A (20°C-on) telített vizes oxálsav - $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - oldat tisztáját óvatosan leöntjük, 10,00 ml-es részletét 200 ml-es mérőlombikba pipetázzuk, jelretöltjük és alaposan összekeverjük. A törzsoldat 10,00 ml-es részletét titrálólombikba pipetázzuk, 20 ml vizet és két csepp fenolftalein indikátor-oldatot adunk hozzá. Az oldatot KOH mérőoldattal titráljuk gondos keverés közben, amíg a rózsaszín szín 30 s-ig megmarad.

II. Módszer

Az előbbi törzsoldat 10,00 ml-es részletét titrálólombikba pipetázzuk, 20 ml 0,5 M kénsavat adunk hozzá. Az elegyet 60-70°C-ra felmelegítjük, és KMnO_4 mérőoldattal titráljuk, amíg a halvány rózsaszín szín megjelenik. Ajánlatos a

titrálás kezdetén a mérőoldat kis részletét adni az oldathoz, és megvárni a szín teljes eltűnését.

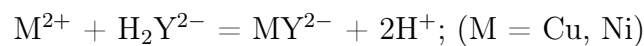
Mindkét titrálást célszerű elvégezni legalább háromszor, s ezek középértékéből kapjuk az oldhatóságot, g/l. A két módszerrel nyert eredményt ne átlagoljuk. Az $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ moláris tömege 126,1.

12. *Témakör:* Titrimetria; *Olimpia:* 1996, XXVIII. Moszkva; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* ???; *Forrás:* 56. feladat magyarfordítás

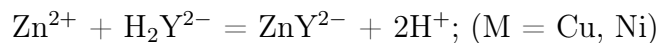
Réz és nikkeltartalom meghatározása szulfát tartalmú technológiai szennyvizekben

A mérés alapelve:

A Cu^{2+} és Ni^{2+} ionok pH 5-9-es oldatban kelátkomplexet képeznek az etiléndiammin-tetraecetsav dinátrium-sójával (EDTE, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$)



A réz és nikkeltartalom meghatározása az EDTE feleslegének visszatitrálásával történik Zn^{2+} mérőoldattal xylenolorange indikátor mellett.



A nikkeltartalom ugyancsak a fenti módon határozható meg, de az EDTE hozzáadása előtt a Cu(II) ionokat maszkírozni kell tiokarbamiddal, ami a Cu^{2+} ionokkal Cu(I) - tiokarbamát komplexet képez.

A réztartalom az előző két mérés különbségéből számítható.

Analitikai eljárás

Anyagok

$\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ (EDTE) mérőoldat, 0,025 M koncentrációjú, faktorozott

ZnSO_4 mérőoldat, közel 0,02 M koncentrációjú

tiokarbamid, 1 M oldat

xylenolorange indikátoroldat

hexametiléntetrammin (HMT, urotropin)

ZnSO_4 mérőoldat pontos koncentrációjának meghatározása

A bürettát feltöltjük cink mérőoldattal. Három 200-250 ml-es Erlenmeyer-lombikba 20,00 ml EDTE mérőoldatot pipetázunk. Az oldatot 80 ml ionmentes vízzel kiegészítjük, kevés ($\approx 0,5$ g) HMT-t és 2 csepp xylenolorange indikátort teszünk bele. Az elegyet cink mérőoldattal titráljuk, amíg a sárga

szín bíborra kezd változni. Három mérés középértékéből számítjuk a cink mérőoldat pontos koncentrációját, mol/l.

Cu+Ni meghatározása

Az analizálandó mintát 200 ml-es mérőlombikba mossuk át, jelretöltjük, alaposan összekeverjük. Három 200-250 ml-es Erlenmeyer-lombikba 10,00 ml törzsoldatot, majd 20,00 ml EDTE mérőoldatot pipettázunk. Az elegyet 50 ml ionmentes vízzel kiegészítjük, kevés ($\approx 0,5$ g) HMT-t és 2 csepp xylenolorange indikátort teszünk bele. Az elegyet cink mérőoldattal titráljuk, amíg a sárga szín kék vagy lila árnyalatot kap. A titrálási eredmény a réz és nikkel koncentrációjának összegét (mol/l) adja az oldatban.

Nikkel meghatározása

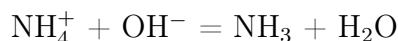
Három 200-250 ml-es Erlenmeyer-lombikba 10,00 ml törzsoldatot pipettázunk, 10 ml tiokarbamid-oldatot adunk hozzá. Alaposan összekeverjük, és 5 percig állni hagyjuk. Ezután 20,00 ml EDTE mérőoldatot pipettázunk az oldatokhoz. Az elegyet 50 ml ionmentes vízzel kiegészítjük, kevés ($\approx 0,5$ g) HMT-t és 2 csepp xylenolorange indikátort teszünk bele. Az elegyet cink mérőoldattal titráljuk, amíg a sárga szín lila árnyalatot kap. A titrálási eredmény a nikkel koncentrációját (mol/l) adja az oldatban.

13. *Témakör:* Titrimetria; *Olimpia:* 1996, XXVIII. Moszkva; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* ???; *Forrás:* 57. feladat magyarfordítás

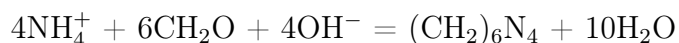
Ammóniumion tartalom meghatározása műtrágya mintában

A mérés alapelve:

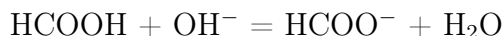
Az közvetlen térfogatoss mérése alkalimetriás titrálással:



nem lehetséges, mert az ammóniumion túl gyenge sav ($\text{p}K_s = 9,25$) és a fenti egyensúly szinte teljesen a bal oldal irányába van eltolódva. Azonban formaldehid jelenlétében, ami irreverzibilisen megköti az ammóniát hexametiléntetraminként, így az egyensúly a jobboldal irányába tolódik el, a titrálás lehetővé válik:



Minthogy a formaldehid-oldat lassan oxidálódik a levegőtől hangyasavvá, ami szintén titrálódik a lúggal, és túlfogyást eredményez:



ezért fontos számításba venni a formaldehid-oldat savtartalmát, megtitrálva külön, közvetlenül az ammóniumion titrálása előtt.

Analitikai eljárás

Anyagok

Bemérőedény az analizálandó mintával

NaOH mérőoldat kb. 0,1 M koncentrációjú

CH₂O, 20%-os oldat bürettában

HCl, standard oldat leforrasztott ampullában 1,000 l 0,1000 M mérőoldat elkészítéséhez (ilyenünk sajnos nincs, így faktorozott 0,1 M HCl mérőoldatot kapnak, $f = 1,025$)

fenolftalein indikátoroldat

NaOH mérőoldat pontos koncentrációjának meghatározása.

(A sósavat tartalmazó ampulla tartalmát gondosan és kvantitatívan 1 l-es mérőlombikba mossuk át, deszt. vízzel jelretöltjük és gondosan összerázzuk.) A bürettát feltöltjük NaOH-dal (és tetejére friss NaOH pasztillákkal töltött abszorbens csövet illesztünk a CO₂ kizárására). Három titrálólombikba bemérünk 10,00 ml HCl mérőoldatot, és 2 csepp fenolftaleinoldatot adunk hozzá. Addig titráljuk NaOH-dal, amíg a rózsaszín szín megjelenik és 30 sec-ig megmarad. A mérések átlagából megadjuk a NaOH pontos koncentrációját.

A formaldehidoldat savtartalmának mérése.

10 ml formaldehidoldatot mérünk be két titrálólombikba. 2 csepp fenolftalein hozzáadása után titráljuk NaOH-dal, amíg a rózsaszín szín megjelenik és 30 másodpercig megmarad. A mért V_0 NaOH fogyást a meghatározásnál korrekcióként vesszük figyelembe.

Ammóniumion tartalom mérése.

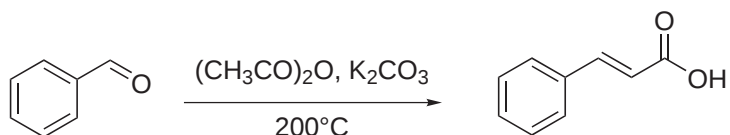
A bemérőedényben levő analizálandó mintát megmérjük analitikai mérlegen 0,0001 g pontossággal. Az edény tartalmát 100 ml-es mérőlombikba visszük át analitikai pontossággal, deszt. vízzel jelretöltjük és alaposan összerázzuk. A gondosan szárazra törölt bemérőedény tömegét kb. 5 perc várakozás után visszamérjük. A törzsoldat 10,00 ml-es részleteit titráló-lombikba pipettázzuk. 5 ml formaldehidoldatot adunk hozzá, és az elegyet 2-3 percig állni hagyjuk. 2 csepp fenolftalein mellett titráljuk az előbbieik szerint.

A mérés alapján adja meg:

- (a) A titrálásnál fogyott NaOH mérőoldat térfogatát, kivonva belőle a formaldehid savtartalmára fogyott $V_0/2$ ml-t.
- (b) Számítsa ki a mintában az ammóniumion tömegét, és adja meg a minta %-os ammóniumion tartalmát. Az ammóniumion moláris tömege 18,04.
- (c) Számítsa ki az átlagos ammóniumtartalom konfidencia intervallumát (0,95-ös konfidencia szint mellett)!
14. *Témakör:* Szerves szintézis; *Olimpia:* 1996, XXVIII. Moszkva; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* ???; *Forrás:* 58. feladat magyarfordítás

Fahéjsav előállítása

A reakció:



Reagensek:

benzaldehyd	15 ml
ecetsavanhydrid	15 ml
kálium-karbonát	7 g
2 M nátrium-hidroxid	140 ml
aktív szén	1 g
tömény sósav	30 ml

Üvegeszközök, felszerelések:

200 ml-es gömblombik

visszafolyós hűtő

csepegtető tölcser

homokfürdő

vízgőzdesztillációs készülék

szívópalack (nuccspalack)

Büchner-tölcser

olvadáspontmérő kapilláris (Op.-cső)

szűrőpapír

hőmérő

elektromos fűtőtest (rezsó)

olvadáspont mérő készülék

Eljárás:

Egy visszafolyós hűtővel felszerelt gömblombikba 10,6 g (15 ml) benzaldehydet, 16,3 g (15 ml) ecetsavanhidridet és 7 g vízmentes kálium-karbonátot adunk. A reakcióelegyet 2 órán át 180°C-on hevítjük homokfürdőn. Ezután 100°C-ra hűtve óvatosan 140 ml 2 M nátrium-hidroxidot adunk hozzá. Az elegyről az elreagálatlan benzaldehydet vízgőzdesztillációval desztilláljuk le. A maradékot 1 g aktív szénnel 10-15 percig forraljuk. Az aktív szénét kiszűrjük, a szűrletet 30 ml tömény sósavval lesavanyítjuk. A csapadékot vákuumszűrővel izoláljuk (nuccsoljuk), mossuk desztillált vízzel, levegőn megszárazítjuk, és tömegét megmérjük. A termelés 46%. A termék kristályaiból keveset mozsárban elporítunk, kapillárisba töltjük, és az olvadáspontot megmérjük. Két mérés átlagát fogadjuk el olvadáspontnak.

Számolja ki a kapott termelést, és töltsse ki az alábbi táblázatot!

Termék súlya, g

Termelés (az elméleti termelés %-a), %

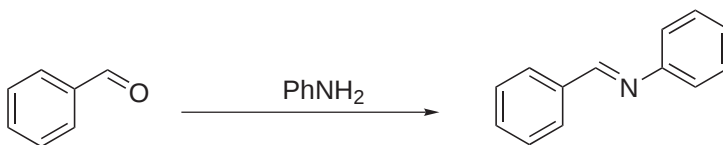
Termelés (az eljárásban leírt termelés %-a), %

Olvadáspont, °C

15. *Témakör:* Szerves szintézis; *Olimpia:* 1996, XXVIII. Moszkva; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* ???; *Forrás:* 59. feladat magyarfordítás

Benzál-anilin előállítása

A reakció:



Reagensek:

frissen desztillált benzaldehyd	10 ml
frissen desztillált anilin	9 ml
95%-os etanol	50 ml

Üvegeszközök, felszerelések:

2 db 100 ml-es főzőpohár

2 db 100 ml-es főzőpohár

mechanikus keverő

üvegbot
csepegtetőtölcsér
500 ml-es vízfürdő
vastag falú szívópalack
Büchner-tölcsér
mérleg
olvadáspontmérő kapilláris (Op.-cső)
olvadáspont mérő készülék
szűrőpapír
elektromos fűtőtest (rezsó)

Eljárás:

Mechanikus keverővel ellátott 100 ml-es főzőpohárba 10 ml frissen desztillált benzaldehidet teszünk. Keverés közben 9 ml frissen desztillált anilint csepegtetünk hozzá. Azonnal exoterm folyamat játszódik le. Mikor a hőfejlődés abbamarad, az elegyet 15 percig szobahőmérsékleten állni hagyjuk. Ezután a keveréket üvegbottal való folyamatos kevergetés közben egy másik, 25 ml 95%-os etanolt tartalmazó főzőpohárba öntjük és 10 percig szobahőmérsékleten állni hagyjuk, ezt követően a főzőpoharat 30 percre jeges vízbe állítjuk. A nyers terméket szívatással szűrjük, és levegőn szárítjuk.

A nyers benzál-anilin átkristályosítása:

A nyers terméket minimális mennyiségű forró 85%-os etanolban oldjuk úgy, hogy az oldandó anyaghoz az oldószert kis adagokban adjuk addig, amíg az összes szilárd anyag feloldódik. (Amennyiben marad a főzőpohár alján kevés szilárd anyag, amelynek mennyisége további etanol adagolásra sem csökken, hagyjuk abba az oldószer további adagolását, és folytassuk a munkát a következő lépéssel.) A forró oldatot redős szűrőn gyorsan szűrjük úgy, hogy a redős szűrőt tartalmazó tölcséren keresztül a szűrlet egy olyan főzőpohárba folyjon amelyben kis mennyiségű forró etanol van. (Erre azért van szükség, hogy a forró etanolgőz melegen tartsa a redős szűrőben levő forrón telített oldatot, megakadályozva ezáltal hogy a szűrés során a termék belekristályosodjon a redős szűrőbe.) A szűrletet hagyjuk lassan lehűlni szobahőmérsékletre, és hagyjuk állni 20 percig. A kivált kristályokat vákuumban szűrjük (nuccsoljuk), a szűrőn levegő átszívatásával szárítjuk és mérjük a tömegét. A termék kristályaiból keveset mozsárban elporítunk, két kapillárist megtöltünk, és az olvadáspontot megmérjük.

Töltse ki az alábbi táblázatot!

Termék súlya, g

Termelés (az elméleti termelés %-a), %

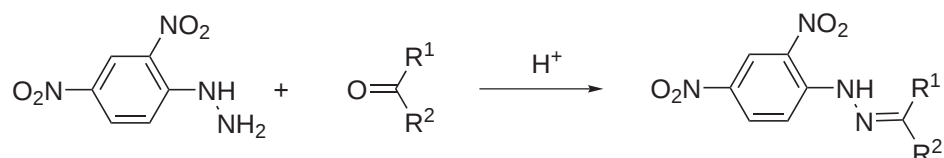
Olvadáspont, °C

16. *Témakör:* Kromatográfia, szerves analitika; *Olimpia:* 1996, XXVIII. Moszkva; *Feladat:* hivatalos előkészítő; *Szerző:* ???; *Forrás:* 60. feladat magyarfordítás

2,4-dinitro-fenil-hidrazon elegyek összetételének meghatározása vékonyréteg-kromatográfiával

Alapelvek:

Az oxovegyületek (aldehidek és ketonok) azonosításának egyik legelterjedtebb kémiai módszere a 2,4-dinitro-fenil-hidrazinnal képzett származékuk előállításán alapul.



Ezek a származékok igen poláros, és erősen színes vegyületek. Az oxovegyületek elegyből előállított 2,4-dinitro-fenil-hidrazon származékok elválasztása egyszerűen kivitelezhető kromatográfiával, és így a módszer mennyiségi és minőségi meghatározásra is használható. A legegyszerűbb és legkönnyebben elérhető módszer a vékonyréteg kromatográfia. Ennek során a mintát egy alkalmas szorbensréteggel (általában szilikagél) bevont kis lapra (üveg, alumínium fólia stb.) viszik fel. A mennyiségi meghatározáshoz a vékonyréteglapot megfelelő oldószerkeletbe (eluens) állítják, és a mintát eluálják. Az eluenst kísérletileg úgy választják meg, hogy az elegy egyes komponensei határozottan különálló foltokra váljanak el, amelyek nem fednek át egymással. Ezt követően a komponenseket izolálják oly módon, hogy a vékonyréteglapról az egyes vegyületeket tartalmazó szorbensréteget - „foltot” - eltávolítják, (lekaparják, vagy a vékonyréteglapot feldarabolják), a vizsgálandó anyagot kvantitatíve lemossák a hordozóról, és mennyiségét optikai abszorbancia méréssel határozzák meg.

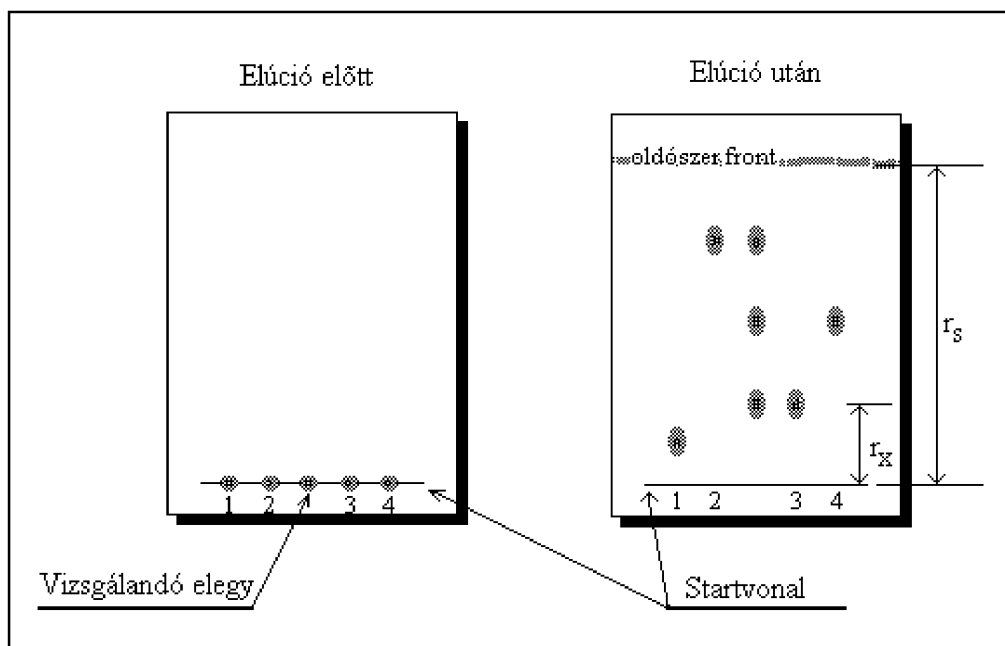
Anyagok és eszközök:

Néhány keton 2,4-dinitro-fenil-hidrazonja()	
Három keton 2,4-dinitro-fenil-hidrazonjának elegye	
10 ml-es mérőlombik	6
10 ml-es Erlenmeyer lombik	6
50 ml-es mérőhenger	3
szilikagél vékonyréteglapok alumíniumfólián (10×10 cm)	4
üvegapilláris	10
1 ml-es pipetta	4
pipetta gumilabdacs	1
előhívókamra	1
95%-os etanol	100 ml
kloroform	100 ml
petroléter	100 ml
etilacetát	10 ml
UV/Vis spektrofotométer, egy készülék	
amelyet az összes diák a tanár felügyelete alatt használ.	
Kvarc küvetta, 1 cm-es	2
Analitikai mérleg, melyet a diákok megosztva használnak	

Eljárás:

Minőségi azonosítás

A referencia minták és a vizsgálandó anyag egy-egy kis adagját (egy spatulahegynyit) 2-3 ml etanolban oldjuk. Egy tiszta vékonyréteglapot veszünk, és 1-1,5 cm-re az alsó szélétől grafitceruzával bejelöljük a startvonalat (ld. az ábrát). A referencia minták és a vizsgálandó anyag oldatából egy-egy kis „foltot” egymástól 1-1,5 cm-re külön üvegapilláris segítségével a startvonalra csepentünk, és hagyjuk megszáradni. A foltok lehetőleg minél kisebbek legyenek 3-4 mm-nél ne legyenek nagyobbak.



Az eluenst egy úgy készítjük el, hogy egy nagyobb mennyiségű gyenge eluálóképességű (gyenge oldószer; petroléter, vagy kloroform), és egy kisebb arányú, de erősebb eluálóképességű (erős oldószer; etilacetát, vagy metanol) oldószert elegyítünk mérőhengerben. Annyi eluenst öntünk a futtatókamrába, hogy a folyadékréteg az üveg alján kb. 0,5 cm vastagságú legyen. Az első elúciót petroléter - etilacetát 9:1 elegyben végezzük. A réteglapot belemerítjük az eluensbe úgy, hogy a lap függőleges (ill. kevésbé dőlt) helyzetben álljon a futtatókamrában. Ellenőrizzük, hogy a startpontra helyezett foltok az oldószer felszíne felett legyenek! Miután az oldószer front majdnem elérte a réteglap tetejét, (ne hagyjuk hogy „felfusson” a lap tetejéig!) kivesszük a réteglapot a kamrából és ceruzával azonnal bejelöljük az oldószer front helyzetét. Határozzuk meg a foltok helyzetét és a felbontást (az elválás hatékonyságát). Ha a foltok csak igen kissé mozdultak ki a startponttól és a felbontás rossz, (a foltok közel futnak, esetleg át is fednek) ismételjük meg a futtatást úgy, hogy megnöveljük az erős oldószer komponens arányát az eluensben. Ha viszont a foltok túlságosan magasra futnak, majdnem érintik az oldószerfrontot, csökkentsük az erős oldószerkomponens arányát az eluensben az ismételt futtatás során. Sikeres elválás esetén számoljuk ki minden referencia vegyület retenciós faktorát (R_f):

$$R_f = \frac{r_x}{r_s}$$

ahol r_s az oldószerfront távolsága a startvonalától (mm), r_x az adott komponens foltjának középpontja és a startvonal közötti távolság (mm). Azonosítsuk az elegy komponenseit a foltok retenciós faktorainak összehasonlítása alapján!

Mennyiségi elemzés

Egy üvegapilláris segítségével helyezzünk egy új, tiszta vékonyréteglapra a vizsgálandó elegy oldatából egy folytonos csíkot, vagy átfedő cseppekből álló vonalat a startvonalra. A folytonos csíkot úgy készíthetjük, hogy a megtöltött kapillárist gyorsan és folyamatosan végighúzzuk a startvonalon. A kromatogramot azzal az eluenssel fejlesztjük ki, amelyik a legjobb elválasztást adta az előbbi minőségi elemzés során. A réteglapot megszáritjuk, az egyes csíkokat kivágjuk, és külön-külön lombikokba helyezzük, majd alaposan lemoszuk etanollal. Az oldatokat mérőlombikba töltjük, és térfogatukat 10 ml-re kiegészítjük.

10^{-3} M etanolos referencia oldatokat készítünk 10 ml-es mérőlombikban azokból a 2,4-dinitro-fenil-hidrazon származékokból, amelyeket a vizsgálandó keverék tartalmazott. Adjuk át a referenciaoldatot és a keverékből izolált komponensek oldatát a gyakorlat vezető tanárnak, aki megméri az oldatok UV/Vis abszorbanciáját.

A spektrális adatok felhasználásával számolja ki a referencia 2,4-dinitro-fenil-hidrazon származékok moláris adszorpciós koefficiensét 350 nm hullámhosszon (több másik hullámhosszon is mérhetünk, hogy a mérés pontosságát növeljük). A Lambert–Beer-törvény:

$$A = \varepsilon cl$$

ahol A a mért abszorbancia, ε a moláris abszorpciós koefficiens (v. moláris abszorbancia), c az anyagmennyiség koncentráció (mol/dm^3), és l az optikai úthossz (küvetta szélessége, cm).

Számolja ki az elegyben az egyes komponensek móltörtjét (x_i) felhasználva az elválasztott komponensek mért abszorbanciáját A_i -t és az előzőekben kiszámított moláris abszorpciós koefficiens ε_i -t.

$$x_1 : x_2 : x_3 = A_1/\varepsilon_1 : A_2/\varepsilon_2 : A_3/\varepsilon_3; x_1 + x_2 + x_3 = 1$$

Fejezze ki a végeredményt mólszázalékban és tömegszázalékban is!

17. *Témakör:* Szervetlen kvalitatív analízis; *Olimpia:* 1987, XIX. Veszprém; *Feladat:* olimpiai verseny feladat (21.); *Szerző:* Horváth A.; *Forrás:* hivatalos füzet; *Pont:* 12 pont

Hét kémcsőben hét ismeretlen összetételű szervetlen vegyület van. A kémcsövek számozása 1-től 9-ig terjed. Két számozott kémcső hiányzik. Minden kémcsőben csak egyetlen vegyület vizes oldata van. Néhány ion kivételével

meghatározhatók az oldatokban lévő vegyületek. A vizsgálathoz üres kémcsövek, pH-papír és az ismeretlenek oldatai használhatók.

Tapasztalatait az alábbi táblázatban rögzítheti a következő jelölésekkel:

↓ - csapadék; [] - csapadék, amely a reagens feleslegében oldódik

↑ - gázfejlődés

Színek: w - színtelen, fehér; b - kék, g - zöld, y - sárga, p - rózsaszín, r - piros, br - barna.

pH: a - savas, b - lúgos, n - semleges.

Csak az azonosításhoz feltétlenül szükséges reakciókat kell elvégeznie! A fel nem használt eredeti oldatokat a kémcsőben kell hagyni!

Sorszám	1	2	3	4	5	6	7	8	9
2		-	-	-	-	-	-	-	-
3			-	-	-	-	-	-	-
4				-	-	-	-	-	-
5					-	-	-	-	-
6						-	-	-	-
7							-	-	-
8								-	-
9									-
Az eredeti oldat színe									
Az eredeti oldat kémhatása									
a jelenlévő ionok									

A feladat eszközei (ez már nem volt része a feladat kiírásának): Az egész eszköztárat egy házilag készített állvány tartalmazta, ebben 9 hely volt az ismeretlen oldatokat tartalmazó kémcsövek, 30 az üres Wassermann-csővek, s egy - az univerzálindikátorpapírt tartalmazó - kis főzőpohár számára. Minden oldatba cseppentőt helyeztünk, így a munka során akár ki sem kellett emelni a kémcsöveket az állványból. Eredetileg 9 ismeretlen oldatot készítettünk ki:

CoCl_2 , $\text{Fe}(\text{SCN})_3$, NH_4OH , KI , AgNO_3 , Na_2HAsO_4 , HgCl_2 , NiCl_2 , CuCl_2 .

A zsűri tanácskozása során derült ki, hogy a résztvevő országok egy részének oktatási törvénye szerint higany- és arzénvegyületekkel nem dolgozhatnak középiskolai tanulók. Ezért a két kifogásolt vegyületet kiemeltük a sorból, így az eredetileg 15 azonosítható ionból 12 maradt (az alkáli- és nitrát-ionok itt nem azonosíthatók), s a pontszám is ennek értelmében 12-re csökkent.

18. *Témakör:* Fizikai-kémia, termodinamika, anyagszerkezet; *Olimpia:* 1987, XIX. Veszprém; *Feladat:* olimpiai verseny feladat (22.); *Szerző:* Salamon T.; *Forrás:* hivatalos füzet; *Pont:* 12 pont

Készítsen ekvimoláris elegyeket az alábbi felsorolt öt vegyületből. Határozza meg az elegyítési hőt (entalpiát) és magyarázza meg az észlelt hőmérsékletváltozásokat.

Eljárás

- (a) Kloroform és aceton elegye.

Mérjen be 0,5 mol kloroformot az A₁ jelű mérőhengerbe és mérje meg a hőmérsékletét. Ezután szűrőpapíral törölje szárazra a hőmérőt.

Mérjen be 0,5 mol acetont az B₁ jelű mérőhengerbe és mérje meg ennek is a hőmérsékletét. Amennyiben a két hőmérséklet eltér egymástól, átlagolja őket: az így számított érték lesz a közös kiindulási t_1 hőmérséklet. (0,1°C-os pontossággal)

Hagyj a hőmérőt a főzőpohárban és öntse bele a kimért kloroformot. Keverje össze az elegyet a hőmérővel és várja meg, míg elér egy maximális vagy minimális hőmérsékletet (t_2).

Ezután öntse az elegyet a „waste solution” feliratú gyűjtőbe, majd törölje szárazra a hőmérőt és a főzőpoharat.

- (b) Metanol és aceton elegye.

Mérjen be 0,5 mol acetont a B₁ jelű mérőhengerbe és mérjen le 0,5 mol metanolt az A₂ jelű mérőhenger segítségével. Végezze el az (a) pontban leírt mérést ezzel a két vegyülettel is.

- (c) Metanol és *n*-hexán elegye.

Mérjen be 0,5 mol metanolt az A₂ jelű mérőhengerbe és mérjen le 0,5 mol *n*-hexánt a B₂ jelű mérőhenger segítségével. Végezze el az (a) pontban leírt mérést ezzel a két vegyülettel is.

- (d) Metanol és víz elegye. Ű Mérjen be 0,5 mol metanolt az A₂ jelű mérőhengerbe, mérje meg a hőmérsékletét és öntse a tiszta főzőpohárba. Mossa jól át a mérőhengert desztillált vízzel, majd mérjen le ebben 0,5 mol vizet. Végezze el az (a) pontban leírt mérést ezzel a két vegyülettel is.

A fel nem használt folyadékokat a mérés befejezése után hagyja az üvegekben. A mért hőmérsékletváltozások alapján számolja ki az elegyítési hőeffektusokat (az elegyítési entalpiákat). Számításai során elhanyagolhatja a környezettel való hőcserét és az edény, illetve a hőmérő hőkapacitását. A tiszta folyadékok-

ban és az elegyekben lévő intermolekuláris kölcsönhatások alapján (vázlatos rajzot is készíthet) értelmezze ezeket az eredményeket.

Adatok:

Anyag	Relatív moltömeg (g·mol ⁻¹)	Sűrűség (g·cm ⁻³)	Moláris hőkapacitás (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)
metanol	32,04	0,79	80,61
kloroform	119,38	1,49	114,94
aceton	58,08	0,79	124,96
<i>n</i> -hexán	86,18	0,66	190,10
víz	18,02	1,00	75,35

JEGYZŐKÖNYV ...

19. *Témakör:* Titrimetria; *Olimpia:* 1987, XIX. Veszprém; *Feladat:* olimpiai verseny feladat (23.); *Szerző:* de-Jonge Jánosné; *Forrás:* hivatalos füzet; *Pont:* 16 pont

Sósav és káliumjodát meghatározása egymás mellett jodometriás módszerrel

A munka menete:

A káliumjodátot és sósavat tartalmazó oldatot a mérőlombikba mértük be. Töltse jelig desztillált vízzel és alaposan rázza össze! Töltse a nátrium-tioszulfát oldatot egy főzőpohár segítségével a bürettába. (az oldat pontos molaritása az üvegen fel van tüntetve.)

1. titrálás:

Pipetázzon a mérőlombikból 10,00 cm³-t egy csiszolt dugós Erlenmeyer lombikba, hígítsa fel kb. 10 cm³ desztillált vízzel és adjon hozzá kb. 1 g (egy kiskanálnyi) szilárd kálium-jodidot. Savanyítsa meg 10 cm³ 10%-os kénsav oldattal és azonnal titrálja meg a kivált jódot az ismert molaritású nátrium-tioszulfát oldattal. A végpont előtt (ezt a világos sárga szín jelzi) adjon az oldathoz 1 cm³ keményítő oldatot a „starch” feliratú üvegből osztott pipetta segítségével, és fejezze be a titrálást. Végezzen három parallel mérést és az eredményeket írja be a jegyzőkönyvbe.

2. titrálás:

Pipetázzon ismét 10,00 cm³-t a mérőlombikból egy csiszolt dugós Erlenmeyer lombikba, hígítsa fel kb. 10 cm³ desztillált vízzel és adjon hozzá kb. 1 g (egy kiskanálnyi) szilárd kálium-jodidot. Hagyja az elegyet 10 percig állni, majd titrálja meg a kivált jódot a nátrium-tioszulfát oldattal. Végezzen ebből a mérésből is három parallel titrálást és írja be az eredményeket a jegyzőkönyvbe.

Számolja ki a mérőlombikban lévő kálium-jodát és sósav koncentrációját. A maradék oldatot hagyja a mérőlombikba!

Jegyzőkönyv:

I. Reakcióegyenlet a titrálás előtt:

Reakcióegyenlet a titrálás során:

II. Az első titrálás büretta fogyásai:

Végső meniszkusz állás:	...	cm ³	...	cm ³	...	cm ³
Kezdeti meniszkusz állás:	...	cm ³	...	cm ³	...	cm ³
Fogyás:	...	cm ³	...	cm ³	...	cm ³
Átlagos fogyás:	...cm ³					

III. A második titrálás büretta fogyásai:

Végső meniszkusz állás:	...	cm ³	...	cm ³	...	cm ³
Kezdeti meniszkusz állás:	...	cm ³	...	cm ³	...	cm ³
Fogyás:	...	cm ³	...	cm ³	...	cm ³
Átlagos fogyás:	...cm ³					

IV. A sósav koncentrációja a jelig töltött mérőlombikban: ... mol/dm³

V. A kálium-jodát koncentrációja a jelig töltött mérőlombikban: ... mol/dm³