

Feladatok haladóknak

Alkotó szerkesztő: Magyarfalvi Gábor

Megoldások

H61. A pufferoldatban a sav (ecetsav, röviden: HA) bemérési koncentrációja: c_{sav} , a sóé (nátrium-acetát, röviden: NaA) pedig $c_{\text{só}}$ (mindkettő ismert a feladat szövege alapján). Mivel az oldatban eleve vannak hidrogén illetve hidroxid ionok, a disszociációs folyamatokban ezek is szerepet játszanak. A ecetsav disszociációjának egyenlete illetve egyensúlyi állandója:



Felírhatjuk az ún. töltésmérleget (a kationok illetve az anionok mennyisége azonos):

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-]$$

Mivel nátrium iont csak a sóval vihetünk be, $[\text{Na}^+] = c_{\text{só}}$. Így könnyen ki tudjuk fejezni az anion-koncentrációt:

$$[\text{A}^-] = [\text{Na}^+] + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] = c_{\text{só}} + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]$$

Továbbá azt is figyelembe kell venni, hogy a sav- illetve anion-koncentráció összege megegyezik az eredetileg bemért sav- illetve só-koncentráció összegével:

$$[\text{HA}] + [\text{A}^-] = c_{\text{só}} + c_{\text{sav}}$$

Ebből az egyenletből megkaphatjuk az egyensúlyi savkoncentrációt:

$$[\text{HA}] = c_{\text{só}} + c_{\text{sav}} - (c_{\text{só}} + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]) = c_{\text{sav}} - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-]$$

Ezeket behelyettesítve a savállandó kifejezésébe a következő egyenletet kapjuk:

$$K_s = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{[\text{H}^+] \cdot (c_{\text{só}} + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-])}{c_{\text{sav}} - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-]} \quad (1)$$

Az egyenletben az egyik változó a $[\text{H}^+]$, azonban emellett még a $[\text{OH}^-]$ koncentráció is változóként szerepel, közöttük a vízionszorzat teremt kapcsolatot. Ennek felhasználásával a $[\text{H}^+]$, az (1) egyenlet egyetlen változója – nehézségek árán ugyan – de számítható.

A feladat első felében egy nem túl híg puffer oldatról van szó, mely esetén nyilvánvaló, hogy $[\text{OH}^-]$, $[\text{H}^+] \ll c_{\text{só}}, c_{\text{sav}}$. Tehát a $c_{\text{só}}$ illetve c_{sav} mellett a vízből származó ionokat elhanyagolhatjuk, ekkor a fenti (1) egyenlet az alábbi formára egyszerűsödik:

$$K_s = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{[\text{H}^+] \cdot c_{\text{só}}}{c_{\text{sav}}}$$

Így a kiindulási oldat H^+ koncentrációja:

$$[\text{H}^+] = K_s \frac{c_{\text{sav}}}{c_{\text{só}}} = 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,10}{0,05} = 3,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol / dm}^3$$

Ebből a $\text{pH} = 4,44$. (Ez az elhanyagolások nélkül – viszonylag nehezen – számított eredménytől csupán 0,01%-kal tér el!)

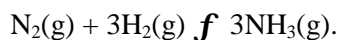
Mint tudjuk, egy puffernek az a legfontosabb jellemzője, hogy viszonylag stabilan tartja az oldat pH-ját savakkal, lúgokkal illetve hígítással szemben. A feladat második része annak megbecslését tűzte ki célul, hogy mekkora hígítással tudjuk jelentősen megváltoztatni a puffer pH-ját. Felírhatjuk, hogy a hígulás miatt a bemérési koncentrációk az alábbi módon változnak:

$$c_{\text{sav}} = \frac{n_{\text{sav}}^0}{V} = \frac{0,10}{V} \text{ mol / dm}^3 \quad c_{\text{só}} = \frac{n_{\text{só}}^0}{V} = \frac{0,05}{V} \text{ mol / dm}^3$$

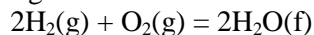
A $[\text{H}^+] = 10^{-5,1} = 7,943 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$, $[\text{OH}^-] = 10^{-14} / (7,943 \cdot 10^{-6}) = 1,259 \cdot 10^{-9} \text{ mol/dm}^3$ a pH alapján. Ezeket az értékeket, illetve a c_{sav} és $c_{\text{só}}$ koncentrációkra fent kapott kifejezéseket behelyettesítve az (1) egyenletbe, már csak az oldat térfogata az egyetlen ismeretlen. Ennek megoldása: $V = 6808,5 \text{ dm}^3$, azaz $6807,5 \text{ dm}^3$ desztillált vízre van szükség. Mint láthatjuk, igen nagy mennyiségű desztillált vízzel sikerülne csak megváltoztatni a puffer pH-ját 0,66 egységgel.

Benkő Zoltán

H62. Az adott reakciókörülmények között a következő, egyensúlyra vezető reakció játszódik le:



Az egyensúlyi elegyben lévő hidrogén mennyisége könnyen számítható az égetés során keletkező víz mennyiségéből.



$$n_e(\text{H}_2) = 1,883/18,02 \text{ mol} = 0,1045 \text{ mol}.$$

Az égetés utáni gázelegy térfogata $7,280 \text{ dm}^3$, azaz $7,280 \cdot 101,325 / (8,314 \cdot 298,15) \text{ mol} = 0,2976 \text{ mol}$. A hidrogén elégetéséhez használt oxigén mennyisége: $0,1045/2 \cdot 1,4 \text{ mol} = 0,07315 \text{ mol}$ oxigén, azaz $0,07315/0,21 \text{ mol} = 0,3483 \text{ mol}$ levegő, azaz $0,3483 \cdot 0,79 \text{ mol} = 0,2752 \text{ mol}$ nitrogén. Az égetés után tehát a következő az elegy összetétele:

$$0,07315 - 0,1045/2 = 0,02090 \text{ mol oxigén},$$

$$0,2752 \text{ mol nitrogén a levegőből},$$

$n_e(\text{N}_2)$ mol nitrogén az ammónia szintézis gázelegyéből.

$$n_e(\text{N}_2) = (0,2976 - 0,2752 - 0,02090) \text{ mol} = 0,0015 \text{ mol}.$$

$$c(\text{NH}_3) = [\text{OH}^-]^2/K_b = 10^{(-2,72 \cdot 2)} / 1,83 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3 = 0,1984 \text{ mol/dm}^3$$

$$n_e(\text{NH}_3) = 1,984 \text{ mol}.$$

$$n_e(\text{össz}) = 2,090 \text{ mol}$$

$$\text{A szintézis során használt tartály térfogata: } V = 2,09 \cdot 8,314 \cdot 673,15 / 500 \text{ dm}^3 = 23,43 \text{ dm}^3.$$

Az elegy összetételét a következő táblázat foglalja össze:

	n_i / mol	x_i	p_i / Pa	$c_i / (\text{mol/dm}^3)$
N ₂	0,0015	$7,177 \cdot 10^{-4}$	358,9	$6,402 \cdot 10^{-5}$
H ₂	0,1045	$5,000 \cdot 10^{-2}$	$2,500 \cdot 10^4$	$4,460 \cdot 10^{-3}$
NH ₃	1,984	0,9493	$4,747 \cdot 10^5$	$8,468 \cdot 10^{-2}$
Összesen	2,090	1,000	$5,000 \cdot 10^5$	$8,519 \cdot 10^{-2}$

A fenti adatokból számítva az egyensúlyi állandók:

$$K_x = x(\text{NH}_3)^2 / (x(\text{H}_2)^3 \cdot x(\text{N}_2)) = 1,005 \cdot 10^7$$

$$K_p = p(\text{NH}_3)^2 / (p(\text{H}_2)^3 \cdot p(\text{N}_2)) = 4,018 \cdot 10^{-5} \text{ 1/Pa}^2$$

$$K_c = c(\text{NH}_3)^2 / (c(\text{H}_2)^3 \cdot c(\text{N}_2)) = 1,263 \cdot 10^9 \text{ 1/M}^2$$

Gázreakciók esetében a parciális nyomásokkal kifejezett egyensúlyi állandó nem függ a nyomástól. Fejezzük ki K_x -et és K_c -t K_p segítségével!

$$\underline{K_x} \equiv x(\text{NH}_3)^2 / (x(\text{H}_2)^3 \cdot x(\text{N}_2)) = p_0^2 \cdot x(\text{NH}_3)^2 / (p_0^3 \cdot x(\text{H}_2)^3 \cdot p_0 \cdot x(\text{N}_2)) \cdot p_0^2 = p(\text{NH}_3)^2 / (p(\text{H}_2)^3 \cdot p(\text{N}_2)) \cdot p_0^2 \equiv \underline{K_p} \cdot p_0^2$$

$$\text{Általánosan } K_x = K_p \cdot p_0^{\Delta v},$$

ahol p_0 az össznyomás, míg Δv a reakció során a sztöchiometriaiszám-változás.

$$\underline{K_c} \equiv c(\text{NH}_3)^2 / (c(\text{H}_2)^3 \cdot c(\text{N}_2)) = n(\text{NH}_3)^2 / V_0^2 / (n(\text{H}_2)^3 / V_0^3 \cdot n(\text{N}_2) / V_0) = n(\text{NH}_3)^2 / (n_0^2 \cdot V_0^2) / (n(\text{H}_2)^3 / (n_0^3 \cdot V_0^3) \cdot n(\text{N}_2) / (n_0 \cdot V_0)) \cdot n_0^2 = K_x \cdot n_0^2 / V_0^2 = K_x \cdot (p_0 / R \cdot T)^2 = K_p / p_0^2 \cdot (p_0 / R \cdot T)^2 \equiv \underline{K_p} / (R \cdot T)^2$$

$$\text{Általánosan } K_c = K_p / (R \cdot T)^{\Delta v},$$

ahol R az egyetemes gázállandó, T a rendszer abszolút hőmérséklete, míg Δv a reakció során a sztöchiometriaiszám-változás.

Tehát a nyomástól csak a móltörtökkel kifejezett egyensúlyi állandó függ.

A feladatra érkezett megoldások átlaga 7,95 pont.

Varga Szilárd

H63. Az égetés után maradt víz 0,530 mol.

A keletkezett gázkeverék 0,470 mol, amiből 0,094 mol volt CO és 0,376 mol ismeretlen gáz (vagy CO₂ vagy O₂).

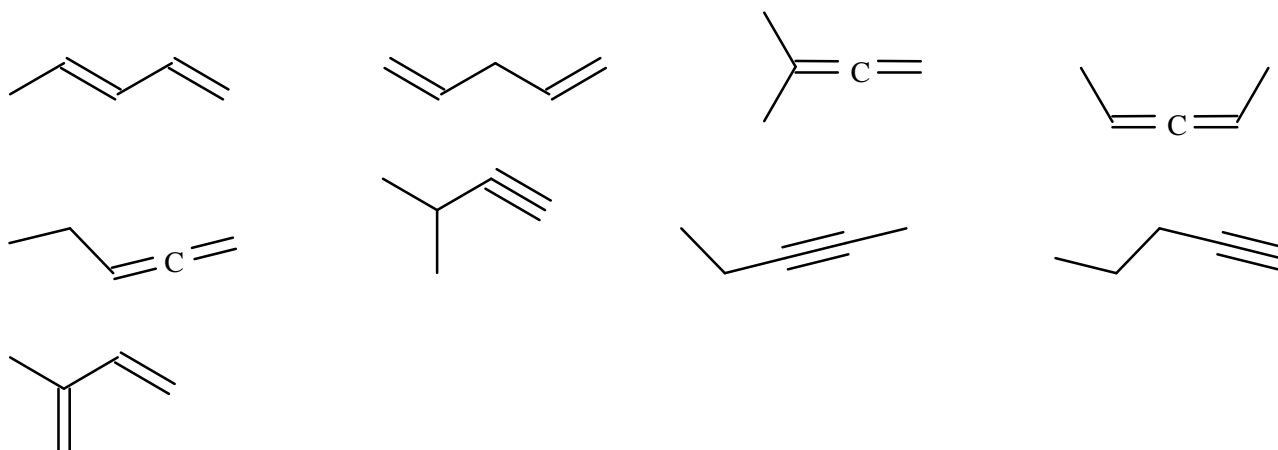
A hexános oldat 0,68 g ismeretlent és 6,02 g (0,07 mol) hexánt tartalmazott. Minthogy ennyi hexán égése során 0,420 mol CO vagy CO₂ keletkezne, a gázkeverékben oxigén nem maradhatott, a másik gáz CO₂ volt.

Az oldott anyag széntartalma tehát 0,050 mol, 0,60 g.

A keletkezett 0,530 mol vízből 0,490 mol származott a hexánból, tehát az anyag 0,080 mol (0,08 g) hidrogént tartalmazott. Ennek megfelelően az ismeretlen nem tartalmazott más elemet szénen és hidrogénon kívül.

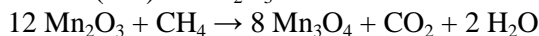
Az anyag összegképlete tehát C₅H₈.

A feladatban nincs semmilyen információ a molekulatömegről, ezért az összes C₅H₈n izomer szerkezetét kellene megadni, ami gyakorlatilag lehetetlen. A C₅H₈-nek 9 db nem ciklikus konstitúciós izomere van. Az első izomernek két sztereoizomere is stabil.



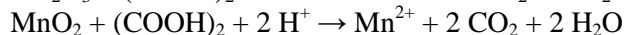
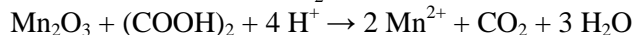
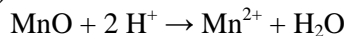
Az égés során felhasznált oxigén mennyisége: $0,376 + 0,53/2 + 0,047 = 0,688$ mol, aminek nyomása az adott körülmények között 343,2 kPa.

H64. a) $2 \text{ MnO(OH)} \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3$

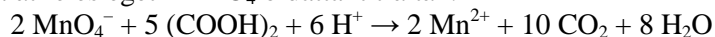


Elfogadtuk a CO keletkezésével felírt egyenleteket is, bár az a folyamat inkább magasabb hőmérsékleten valószínű.

Az első titrálás a Mn(II)-t mérte; ebből volt a_1b_1 mmol a mintában. A kénsavas oxalátos oldás során az Mn(III) és Mn(IV) redukálódik.



Az oxalát feleslegét KMnO_4 oldattal titrálták:



A felhasznált a_2b_2 mmol oxalátból 2,5 a_3b_3 mmol fogyott a permanganátra, tehát a maradék kellett a redukcióhoz.

A harmadik titrálás a minta összes mangántartalmát adta meg, ez a_1b_4 mmol volt. A felállítható egyenletek alapján:

$$n_{\text{Mn(III)}} = 2 (a_1(b_4 - b_1) - (a_2b_2 - 2,5 a_3b_3))$$

$$n_{\text{Mn(IV)}} = 2 (a_2b_2 - 2,5 a_3b_3) - a_1(b_4 - b_1)$$

H65. Az E szilárd anyag, amely jellegzetes szagú gázokból képződik, csak az ammónium-klorid lehet:

E: NH_4Cl

A, B, C és D közül valamelyik az ammónia, másik a hidrogén-klorid. A csak magas hőmérsékleten, katalizátor jelenlétében szintetizálható, ez az ammónia. Ezzel szemben D szobahőmérsékleten szintetizálható elemeiből, robbanás kíséretében, ez a sósavgáz:

A: NH_3 , D: HCl

A és D közös alkotóeleme a hidrogén. Az ammónia hidrogénből és nitrogénből képződik: A gáz F-ből és az inert C gázból állítható elő. A sósavgáz hidrogén és klór reakciójával állítható elő: D gáz az F és B gázokból szintetizálható. Egyértelmű tehát, hogy F a hidrogén, míg az inert C gáz a nitrogén, és B a klór:

F: H_2 , C: N_2 , B: Cl_2

Ha klórt vízzel reagáltatunk, sósav és hipoklórossav képződik. Ezt összevetve azzal, hogy B vízzel reagálva D-t és H-t ad, egyértelmű, hogy H a hipoklórossav:

H: HOCl

Ha viszont klórt nátrium-hidroxid oldattal reagáltatunk, nátrium-klorid és nátrium-hipoklorit képződik. Mivel a továbbiakban a hipoklorit reagál, (a nátrium-klorid meglehetősen inert), ezért J a nátrium-hipoklorit, és I a klorid:

J: NaOCl , I: NaCl

Az ammónia moláris tömege 17 g/mol, G moláris tömege így $17/0,1411 \approx 120,5$ g/mol. G vízzel ammónia és hipoklórossav képződése közben reagál, tehát biztosan tartalmaz nitrogént és klórt. Tartalmazzon mólónként előbbiből x, utóbbiból y mólt. Ekkor:

$$14x + 35,5y = 120,5$$

Innen $y < 4$. Csak $y = 3$ -ra kapunk reális megoldást, ekkor $x = 1$. G tehát a nitrogén-triklorid, amely valóban rendkívül robbanékony folyadék:

G: NCl_3

Ha ammónia hipoklórossavval reagál, **L** keletkezik, amelynek moláris tömege $17/0,3301 = 51,5$ g/mol. Ez biztosan tartalmaz nitrogént és klórt, a maradék tömege pedig $51,5 - 35,5 - 14 = 2$ g/mol, ami csak a hidrogén lehet. Tehát

L: NH_2Cl

Ha az NH_2Cl és az NH_3 1:1 molarányban reagálnak, $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$ keletkezik, amely nem más, mint a hidrazínium-klorid. **K** tehát a hidrazin:

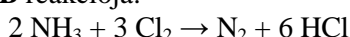
K: N_2H_4

Ellenőrzésképp: 1 g ammónia anyagmennyisége $1/17$ mol, belőle 1,5-szer ennyi, $1/17 \cdot 3/2 = 3/34$ mol víz keletkezik. 1 g hidrazin anyagmennyisége $1/32$ mol, belőle 2-szer ennyi, $1/32 \cdot 4/2 = 1/16$ mol víz keletkezik. $(3/34)/(1/16) = 48/34 = 1,412$, valóban.

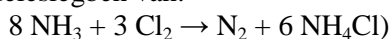
Végül **M** az ammónia, amin-klorid, nitrogén-triklorid molekulákkal hasonló alakú, és hasonló körülmények között képződik, mint az amin-klorid.. Ez csak a NHCl_2 lehet:

M: NHCl_2

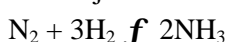
b) **A** és **B** reakciója:



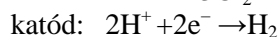
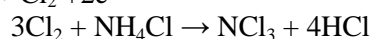
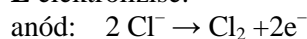
(Ha **A** feleslegben van:



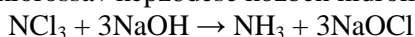
C és **F** reakciója:



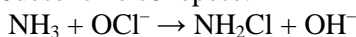
E elektrolízise:



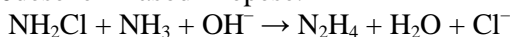
G hipoklórossav képződése közben hidrolizál, ami reagál a nátrium-hidroxid oldattal



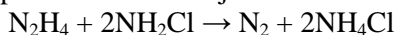
K képződésének első lépése:



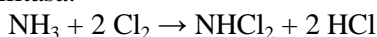
K képződésének második lépése:



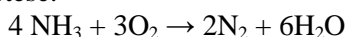
A **K** képződése során lezajló mellékreakció:



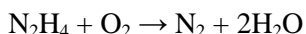
M előállítása:



A elégetése:



K elégetése:

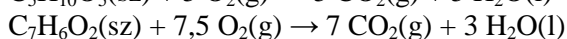
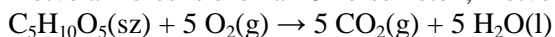


Megjegyzések:

- A feladatra összesen 10 megoldás érkezett, de a megoldások pont átlaga magas: 8,6 pont.
- Bár a feladat szövegében nem szerepelt, illetl volna indoklást írni a megoldásokhoz.
- Az ammónia képződését egyensúlyi folyamatként írjuk föl.
- Az NHCl_2 savas közegben keletkezik, ezért a reakciót is savas közegben kell felírni.
- *Lovas Attila (ELTE Apáczai Csere János Gyak. Gimn., 12.o.) elvégezte a kísérletet. Erről így számolt be: „Enyhén savas, HCl-dal a metilnarancs felső átcsapásáig savanyított (pontosabban savanyított és visszalúgosított) NH_3 -oldatot Cl_2 -ral telítettem, majd a kapott oldatból kb. $0,1 \text{ cm}^3$ -t kémcsőben (pajzsban) melengtettem. Először víz távozott a rendszerből, majd egy semmihez sem hasonlítható jellegzetes szagú anyag (ez biztos NHCl_2 volt), majd, miután a víz elforrt, egy olajszerű anyagra (NCl_3) és fehér szilárd anyagra (NH_4Cl) vált szét a minta. Az olajos anyag felforrás után a pozitív durranógázpróbaéhoz hasonló fűtyülő hanggal, sárga lánggal elkezdett égni (inkább többször robbanni).”*
- Néhány megoldót megtévesztett, hogy **M**-re semmiféle adat nem volt megadva, ezért azt tippelték, hogy **M** az NH_2OH (hidroxil-amin).

Komáromy Dávid

HO-24. Ugyan a feladat szövegében nem szerepelt, fel kell tételeznünk, hogy 298 K-re vonatkoznak a megadott adatok, illetve a mérés is ezen a hőmérsékleten, illetve környékén zajlott. A két égés egyenlete:



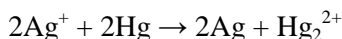
A benzooesav és a ribóz is szilárd anyag, térfogatuk elhanyagolható a keletkező gáz égéstermékek és az oxigén térfogata mellett. A ribóz égése során a keletkező, illetve a kiindulási gázok anyagmennyisége megegyezik, a benzooesav esetén csökkenés várható. A ribóz esetén ezért az állandó nyomáson és állandó térfogaton mért égéshő megegyezik. Ez nem áll pontosan a benzooesavra; állandó nyomáson a térfogatváltozással járó térfogati munka is számításba veendő.

$$W = p\Delta V = \Delta nRT = -1,24 \text{ kJ/mol}$$

Az állandó térfogaton vett égéshő tehát csak $-3249,8 \text{ kJ/mol}$. A benzooesav égetésekor tehát $21,95 \text{ kJ}$ felszabadulása okozza a hőmérséklet-emelkedést. Ez alapján a ribóz égetésekor tapasztalható melegedést $10,30 \text{ kJ}$ felszabadulása okozta.

A ribóz égéshője tehát -2127 kJ/mol mind állandó térfogaton, mind állandó nyomáson. Az égéstermékek képződéshője alapján egyszerűen adódik a ribóz képződéshője is: 1270 kJ/mol .

HO-25. a) A következő reakció játszódik le:



Ugyan a két fém standardpotenciálja megegyezik, de az aktuális potenciálok a kiinduláskor jelentősen eltérnek egymástól és a standardpotenciáloktól is, hisz a koncentrációk nem egyeznek meg és eltérnek az egységnytől. Addig fog ezüst kiválni és higany oldódni, amíg a két fém potenciálja meg nem egyezik. A potenciálok a Nernst-egyenlet alapján:

$$\varepsilon(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}) = \varepsilon^\circ(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}) + 0,0591/2 \cdot \log [\text{Hg}_2^{2+}]$$

$$\varepsilon(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = \varepsilon^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,0591 \cdot \log [\text{Ag}^+]$$

Egyensúlyban:

$$\varepsilon(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}) = \varepsilon(\text{Ag}^+/\text{Ag})$$

$$\varepsilon^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - \varepsilon^\circ(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}) = 0,0591 \log ([\text{Hg}_2^{2+}]^2/[\text{Ag}^+])$$

$$\Rightarrow K = [\text{Hg}_2^{2+}]^2/[\text{Ag}^+] = 1$$

b) Az ezüstionok kezdeti koncentrációja $c = 0,1 \text{ M}$.

Ha $x \text{ M}$ ezüst reagál, akkor $[\text{Ag}^+] = c-x \text{ M}$, $[\text{Hg}_2^{2+}] = x/2 \text{ M}$. Tehát:

$$(x/2)/(0,1-x)^2 = 1.$$

Innen $x^2 - 0,7x + 0,01 = 0$, ahonnan $x = 1,46 \cdot 10^{-2} \text{ M}$.

Innen $[\text{Hg}_2^{2+}] = 7,29 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ és $[\text{Ag}^+] = 8,54 \cdot 10^{-2} \text{ M}$.

A szilárd fázisból beoldódott $0,01 \text{ dm}^3 \cdot 2 \cdot 7,29 \cdot 10^{-3} \text{ M} = 1,46 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ higany, ami $29,3 \text{ mg}$. A maradék tömege $0,03 \cdot 13,6 \cdot 1000 - 29,3 = 378 \text{ mg}$. Kivált $1,46 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ ezüst, ami $15,7 \text{ mg}$. Az ezüst tömegszázaléka $15,7/(15,7+378) \approx 4,00 \text{ m/m} \%$ Ag és $96,0 \text{ m/m} \%$ Hg.

c) $25,42 \text{ mg}$ ezüst $0,2356 \text{ mmol}$, az oldat ezüst-koncentrációja tehát $2,356 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ -mel csökkent. Ez azt jelenti, hogy beoldódott feleenyi, azaz $1,178 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ Hg_2^{2+} , és az oldatban $0,1 - 2,356 \cdot 10^{-2} \text{ M} = 7,644 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ Ag^+ maradt. Tehát $K = (1,178 \cdot 10^{-2})/(7,644 \cdot 10^{-2})^2 = 2,016$. Innen $\varepsilon^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - \varepsilon^\circ(\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}) = 0,009$, azaz $\varepsilon^\circ(\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}) = 0,790 \text{ V}$.

d) A $\text{Hg}_2^{2+} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + \text{Hg}$ reakció egyensúlya esetén a Hg^{2+}/Hg és a $\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}$ folyamatok potenciáljának kell megegyeznie. A Nernst-egyenleteket a fentiekkel analóg módon felírva:

$$\varepsilon^\circ(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}) - \varepsilon^\circ(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}) = 0,0591/2 \log ([\text{Hg}_2^{2+}]/[\text{Hg}^{2+}])$$

$$\Rightarrow K = [\text{Hg}^{2+}]/[\text{Hg}_2^{2+}] = 0,0093$$

e) A kérdéses elektródfolyamatra felírva a Nernst-egyenlet:

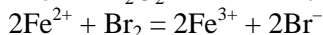
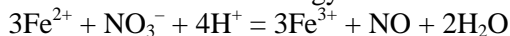
$$\varepsilon(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}) = \varepsilon^\circ(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}) + 0,0591/2 \cdot \log ([\text{Hg}^{2+}]^2/[\text{Hg}_2^{2+}])$$

Az ionok koncentrációit az Hg^{2+}/Hg és $\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}$ rendszerekre felírható Nernst-egyenletekből kifejezhetjük és behelyettesíthetjük:

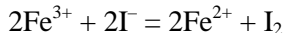
$$\varepsilon^\circ(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}) = 2\varepsilon^\circ(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}) - \varepsilon^\circ(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}) = 0,910 \text{ V}$$

H66. a) Akkor játszódik le spontán az oxidáció, ha az oxidáló rendszer redoxpotenciál-értéke nagyobb, mint a vas(II)–vas(III) rendszeré. Tehát a vas(II) oxidálható salétromsavval, savas közegben hidrogén-peroxiddal és brómmal, míg jodidionok segítségével a vas(III) redukálható vas(II)-vé.

Az oxidációs reakciók rendezett egyenletei:



A redukciós reakció rendezett egyenlete:



b) Egyértékű gyenge savként kezelhetjük a rendszert, így az oldat pH-ját a $[\text{H}^+]^2 + K[\text{H}^+] - Kc = 0$ másodfokú egyenlet megoldásával számíthatjuk ki. $\text{pH} = 2,3$.

c) Első közelítésben: $K_{\text{sp}} = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3$, $[\text{OH}^-] = (K_{\text{sp}}/[\text{Fe}^{3+}])^{1/3} = (6,3 \cdot 10^{-38}/0,010)^{1/3} = 1,847 \cdot 10^{-12} \text{ mol/dm}^3$, azaz $\text{pH} = 2,3$.

A hivatalos megoldásban nem hanyagolták el a vas(III)-akva komplexének disszociációját. Ebben az esetben a következő a megoldás menete:

$$K_{\text{sp}} = [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}][\text{OH}^-]^3$$

$$c(\text{Fe}) = [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}] + [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}]$$

$$K = \frac{[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}][\text{H}^+]}{[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}]} \hat{=} a$$

$$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}] = [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}]K / [\text{H}^+] = [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}][\text{OH}^-]b,$$

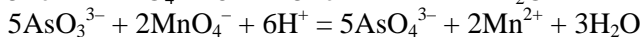
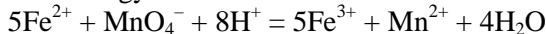
ahol $b = K / K_v$, K_v a vízionszorzat. Ha $x := [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}]$ és $y := [\text{OH}^-]$, akkor a következő egyenlethez jutunk $x = c / (1 + by)$, amit iterációval (lásd H55 feladat megoldása) oldhatunk meg. Három iterációs lépésben kapjuk az eredményt, ami $\text{pH} = 2,4$.

d) $(0,2/56)/100 = 3,57 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ a megengedett legmagasabb vas(III)-koncentráció. Első közelítésben:

$$[\text{OH}^-] = (K_{\text{sp}}/[\text{Fe}^{3+}])^{1/3} = (6,3 \cdot 10^{-38}/3,57 \cdot 10^{-5})^{1/3} = 1,21 \cdot 10^{-11} \text{ mol/dm}^3, \text{ azaz a } \text{pH} = 3,1.$$

Pontosabb megoldás, ha nem hanyagoljuk el a vas(III)-akva komplexének disszociációját. A hivatalos megoldásban a maximális vas(III)-koncentrációt $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$ -nek vették. Az egyenleteket felírva és iterációval megoldva, négy lépés után kapták az eredményt. $\text{pH} = 4,3$

e) A titrálás egyenletei:



$n(\text{As}_2\text{O}_3) = 1,255 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$, amivel $1,255 \cdot 10^{-4}/5 \cdot 2 \cdot 2 = 1,004 \cdot 10^{-4} \text{ mol KMnO}_4$ ekvivalens. Tehát a mérőoldat koncentrációja $c = 7,850 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$.

A vas(II) mennyisége a mintában $11,80 \cdot 7,850 \cdot 10^{-3} \cdot 5 \cdot 55,85 = 25,87 \text{ mg vas(II)}$. Tehát a minta 1,033%-a van vas(II)-ion formájában.

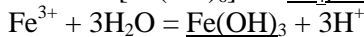
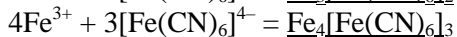
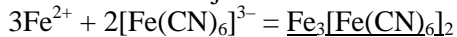
f) $E_{\text{MF}} = +0,132 \text{ V} = E_{\text{Fe}} - E_{\text{kalomel}}$.

$$E_{\text{Fe}} = E_{\text{Fe}}^0 + 0,0591 \cdot \lg([\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]/[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}])$$

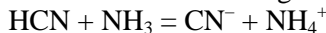
$$(+0,132 + 0,241 - 0,364)/0,0591 = 0,1523 = \lg([\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]/[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}])$$

$$[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]/[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}] = 1,42; \text{ amiből } \underline{41,3\%} \text{ a vas(II)-aránya.}$$

A borkősav komplexálja a vas(II)- és vas(III)-ionokat, megakadályozza a hidroxidcsapadékok leválását. A komplexált ionok nem adják a Turnbull- és berlinikék- reakciókat. A mellékreakciók:

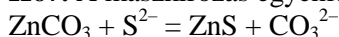


A savas oldatot ammóniával lúgosítjuk, hogy elkerüljük a HCN gáz keletkezését.

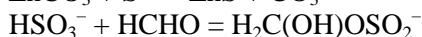


A feladatra érkezett megoldások átlaga **a-e** 94,6%, **f** 76,2%. Hibátlan megoldást küldött be *Kovács Hajnal, Lovas Attila, Sipeki Sándor* és *Visnyai Krisztina*.

H67. A maszkírozás egyenletei:

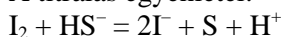


a) feladatrész

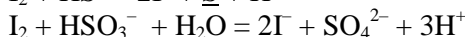


a) feladatrész

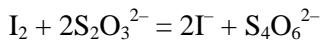
A titrálás egyenletei:



c) feladatrész



b) feladatrész

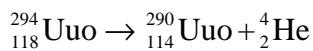
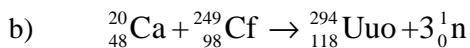


a) feladatrész

- a) Az első analízis során maszkíroztuk a szulfid- és szulfitionokat, így csak a tioszulfátionok mennyiségét határoztuk meg. $5,20 \cdot 0,01000 \cdot 2 / 20 \cdot 50 \text{ mmol} = 0,2600 \text{ mmol}$ tioszulfátion van 20,00 mL mintában. 29,15 mg tioszulfátion van 20000 mg oldatban. Tehát 1458 ppm volt a tioszulfátionok koncentrációja az eredeti mintában.
- b) A második analízis során a szulfidionokat maszkírozzuk, és a szulfitionokat együtt mérjük a tioszulfátionokkal.
A jód mérőoldatból $0,01000 \cdot 20,00 - 6,43 \cdot 0,01000 / 2 \text{ mmol} = 0,16785 \text{ mmol}$ reagál az eredeti oldat szulfid- és tioszulfátionjával.
A tioszulfátionok $0,2600 / 50 \cdot 15 / 2 \text{ mmol} = 0,03900 \text{ mmol}$ jóddal reagálnak.
A szulfitionok mennyisége $0,1289 / 15 \cdot 50 \text{ mmol} = 0,4296 \text{ mmol}$ a mintában.
34,40 mg szulfition van 20000 mg oldatban. Tehát 1720 ppm volt a szulfitionok koncentrációja az eredeti mintában.
- c) A harmadik analízis során mind a három komponenst együtt mérjük.
A jód mérőoldatból $0,05000 \cdot 10,00 - 4,12 \cdot 0,05000 / 2 \text{ mmol} = 0,3970 \text{ mmol}$ reagál az eredeti oldat kéntartalmú vegyületeivel.
A tioszulfátionok $0,2600 / 2 / 2 \text{ mmol} = 0,06500 \text{ mmol}$ jóddal reagálnak.
A szulfitionok $0,4296 / 2 \text{ mmol} = 0,2148 \text{ mmol}$ jóddal reagálnak.
A szulfidionok mennyisége $0,1172 \text{ mmol}$ a mintában.
3,758 mg szulfidion van 10000 mg oldatban. Tehát 375,8 ppm volt a szulfidionok koncentrációja az eredeti mintában.

A feladatra érkezett megoldások átlaga **a-b** 84,2%, **c** 88,4%. Hibátlan megoldást küldött be *Lovas Attila*.

H68. a) Az ekaalumínium a gallium, az ekabór a szkandium, az ekaszilícium a germánium.

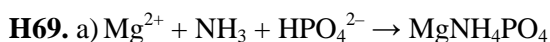


c) Az ununoktium nemesgáz. Elektronszerkezete $[\text{Rn}]5f^{14}6d^{10}7s^27p^6$.

d) Az elem legmagasabb oxidációs száma a xenonhoz hasonlóan +8 lehet. A többi tulajdonságot a nehezebb nemesgázok tulajdonságait az atomszám függvényében ábrázolva lehet megbecsülni.

	T_{olv}/K	T_{forr}/K	r_{kov}/pm	IE/eV
Ar	84	87	97	15,8
Kr	116	120	110	14,0
Xe	161	165	130	12,1
Rn	202	211	145	10,7

A forráspontra -10°C adódik a pontokra egyenest illesztve. Az olvadáspontok általában 4 fokkal vannak az olvadáspont felett, tehát ez várhatóan -6°C . A kovalens atomsugár esetében a lineáris extrapoláció 171 pm-t ad. Az ionizációs energia nem lineárisan változik az atomszámmal. Az atomszám logaritmusára szerinti ábrázolva az energiákat, a 118-as atomszámú elemre 9,7 elektronvolt várható.

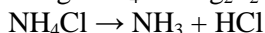


b) A MgO tartalom:

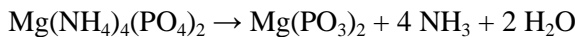
$$\% = \frac{2 \cdot M(\text{MgO})}{M(\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7)} \cdot \frac{m(\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7)}{m(\text{minta})} = 3,08\%$$

A nyomtatott lapból kimaradt a minta tömege (0,1532 g), de nem vesztett pontot, aki itt nem tudott eredményt megadni.

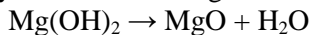
c) Az eredményre nem lenne hatással a következő két szennyező, amelyeknek a bomlása magas hőmérsékleten:



Ha kapott anyag tömegszázalékos magnézium-tartalma alacsonyabb a vártnál, akkor pozitív a hiba:



Ha nagyobb a termék magnézium-tartalma, akkor a kapott eredmény a helyesnél kisebb.



Az $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ hevítésre nem változik.

d) A magnézium-koncentráció $2,1 \cdot 10^{-2}$ M. A csapadékleváláshoz legalább:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{L}{[\text{Mg}^{2+}]}} = 1,7 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

Tehát a pH 10,2 alatt kell, hogy legyen.

e) Az összes foszfát-koncentráció, a foszforsav disszociáció-állandói és a pH ismeretében:

$$[\text{PO}_4^{3-}] = c(\text{foszfát}) \frac{K_1 K_2 K_3}{K_1 K_2 K_3 + K_1 K_2 [\text{H}^+] + K_1 [\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+]^3} = 2,4 \cdot 10^{-9} \text{ M}$$
 Az ammónia ezen a pH-n

gyakorlatilag teljesen protonált.

$$L = [\text{Mg}^{2+}][\text{NH}_4^+][\text{PO}_4^{3-}] = 2,4 \cdot 10^{-13}$$

H70. a) A kitöltési hányados a két esetben a kör és a köré írható ismétlődő síkidomok (négyzet, illetve szabályos hatszög) felületének aránya. Az értékek: $\pi/4 = 0,7854$ és $p / 2\sqrt{3} = 0,9069$.

b) A térkitöltés a gömbök és az őket befoglaló, ismétlődő testek (elemi cellák) térfogatának aránya.

1. Ez az egyszerű köbös szerkezet, aminél a befoglaló test egy $2R$ oldalhosszúságú kocka. A térkitöltés $\pi/6 = 0,5236$

2. Itt szintén kocka az elemi cella, aminek éle $4R/\sqrt{3}$, testátlója mentén érintkeznek a gömbök. Egy kockára két gömb jut. A térkitöltés $p\sqrt{3}/8 = 0,6802$.

3. Egy rombusz alapú prizma a befoglaló test. A rombusz élei és a prizma magassága is $2R$. A térkitöltés $p/3\sqrt{3} = 0,6046$

4a. Ismét rombusz alapú prizma az elemi cella alakja. A rombusz éle $2R$, de a prizma magassága a gömbökből összeálló tetraéder magasságának kétszerese, $4R\sqrt{6}/3$. Egy prizmára két gömb jut, ezért a térkitöltés $p/3\sqrt{2} = 0,7405$. Ez a leggazdaságosabb elrendezés tehát.

c) Ha a rétegeket elcsúsztatjuk, nem változtatunk a térkitöltésen. Ha a rétegek elrendeződése keveredik, vagy éppen a lapcentrált köbösnek felel meg, megegyezik a 4a-ra fent számítottal. Ez gyors számolással ellenőrizhető, ugyanis a lapcentrált köbös elemi cella is egy kocka, aminek lapátlói mentén érintkeznek a gömbök. A kocka élhossza így $2R\sqrt{2}$, egy kockában pedig négy gömb van.

d) Az üregek sugarát kell az egyes elrendezésekben kiszámítani.

i) Az üreg egy $2R$ élhosszú kocka közepén van. A testátló mentén nézve látszik, hogy legfeljebb $R(\sqrt{3}-1)$ sugarú gömbök férnek itt el. A keresett hányados $0,7321$.

ii) A tércentrált rácsban az üregek a $4R/\sqrt{3}$ élhosszúságú kocka lapjainak közepén találhatóak. Hat gömbszomszédjuk közül nem mind egyforma távolságra van. Kettő található a kockák közepén, négy a csúcsokon. A csúcsokon levő gömbök között az átlós távolság $4R\sqrt{6}/3$, ennél kisebb a két középponti távolsága, $4R/\sqrt{3}$. Ebbe az üregbe tehát csak $2R/\sqrt{3}-1$ sugarú gömb férne el. A hányados ezért $0,1547$ csupán.

iii) Lapcentráltságban a kérdéses üregek a $2R\sqrt{2}$ élhosszú kockák közepén és az élközepeken helyezkednek el. Legközelebbi szomszédai a lapközepeken levő gömbök, amelyek közé $R(\sqrt{2}-1)$ sugarú gömbök férnek. A sugarak hányadosa 0,4142.

e) Az i) esetben egy cellára egy gömb és egy üreg jut. Teljesen kitöltött üregek esetén a térkitöltés legfeljebb 0,721.

A ii) esetben egy tércentráltság elemi cellában két gömb és hat üreg van. A maximális térkitöltés itt 0,6878 lehet.

A iii) esetben a lapcentráltság cellákra 4 gömb és 4 üreg jut. A maximális kitöltés 0,7931.

f) A lapcentráltságban egy üregnek (a kocka közepén) hat üregszomszédja van (az élközepeken). Ha csak a cella közepén tölthető be az üreg, szomszédai nem, akkor 4:1 lesz a gömbök és betölthető üregek aránya.

Tércentráltságban a lapközepeken levő üregeknek kétféle közeli üregszomszédja van, 8 db közelebb és 6 db távolabb. Ha egyik helyre sem kerül semmi, akkor eredeti cellánként fél üreg tölthető be. Ez is tehát 4:1 arálynak felel meg.

A négy gömb által körbezárt helyek a lapcentráltság elrendezés esetén az élek felezésével kapható nyolcadkockák közepén vannak. Egy cellára (4 gömb) tehát 8 jut, azaz gömbönként kettő.