

## Feladatok haladóknak

Alkotó szerkesztő: Magyarfalvi Gábor

### Megoldások

**H51.** Az égés után visszamaradó gázelegy biztosan tartalmaz:

- nitrogént, mivel az az égés során nem reagált
- és oxigént, mivel az az égés során feleslegben volt

Mivel a gázelegy kétkomponensű, ezért több összetevőt nem tartalmaz.

#### I. gondolatmenet:

Tegyük fel, hogy eredetileg 100 mol levegő volt. Ez tartalmazott 21 mol oxigént és 79 mol nitrogént.

Így tömege  $21 \text{ mol} \cdot 32 \text{ g/mol} + 79 \text{ mol} \cdot 28 \text{ g/mol} = 2884 \text{ g}$ , átlagos moláris tömege  $28,84 \text{ g/mol}$ .

Az ismeretlen vegyület tömege tehát  $2884/5 = 576,8 \text{ g}$ .

A kiindulási- és végállapot megegyezik, ezért a két gázelegy sűrűségaránya egyenlő átlagos moláris tömegeik arányával. Ezért a visszamaradó gázelegy átlagos moláris tömege  $28,84 \text{ g/mol} \cdot 0,975 = 28,119 \text{ g/mol}$ . Ha az oxigén móltörtje  $x$  és a nitrogéné  $(1-x)$ , akkor:

$$x \cdot 32 + (1-x) \cdot 28 = 28,119$$

Innen  $x = 0,02975$ .

A feladat szövege szerint ennek a gázelegynek az anyagmennyisége szintén 100 mol, benne  $2,975 \text{ mol}$  oxigén és  $97,025 \text{ mol}$  nitrogén található. Tehát  $97,025 - 79 = 18,025 \text{ mol}$  nitrogén keletkezett az égés során. Ennek tömege  $18,025 \text{ mol} \cdot 28 \text{ g/mol} = 504,7 \text{ g}$ .

Az égés során elhasznált oxigén anyagmennyisége  $21 - 2,975 = 18,025 \text{ mol}$ . Ez négyszer ennyi hidrogén égéséhez elegendő, tehát  $72,1 \text{ mol}$  hidrogént tartalmazott a kiindulási vegyület, aminek tömege  $72,1 \text{ g}$ .

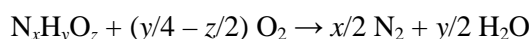
A nitrogén és hidrogén össztömege  $504,7 \text{ g} + 72,1 \text{ g} = 576,8 \text{ g}$ . A vegyület tehát csak nitrogént és hidrogént tartalmazott, méghozzá 1:2 mólarányban.

A vegyület összegképlete  $(\text{NH}_2)_n$ .

#### II. gondolatmenet:

A vegyület nitrogént, hidrogént és oxigént tartalmazhat, mivel az égés során víz és nitrogén keletkezett.

Legyen összegképlete  $\text{N}_x\text{H}_y\text{O}_z$ , égésének egyenlete pedig:



Induljunk ki 1 mol vegyületből, ennek tömege  $14x + y + 16z$  gramm, a levegő tömege tehát  $70x + 5y + 80z$  gramm.

A nitrogén és oxigén össz-anyagmennyisége  $(y/4 - z/2)$  móllal nőtt, és  $x/2$  móllal csökkent. Mivel a levegő és a nitrogén-oxigén elegy térfogata megegyezik, ezért:

$$x/2 = y/4 - z/2 \rightarrow y = 2 \cdot (x + z)$$

Mivel a végtérfogatok megegyeznek, a sűrűségek aránya egyenlő a tömegek arányával. Ez azt jelenti, hogy a nitrogén-oxigén elegy tömegének változása megegyezik az eredeti levegő tömegének 2,5%-ával, azaz:

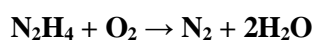
$$[-32 \cdot (y/4 - z/2) + 28x/2] / (70x + 5y + 14z) = -2,5/100$$

Innen, az előző egyenlet fölhasználásával:

$$-2x / (80x + 24z) = -1/40.$$

Innen  $z = 0$ . A vegyület nem tartalmaz oxigént és  $y = 2x$ , vagyis összegképlete  $(\text{NH}_2)_n$ .

Mivel a nitrogén hidrogénvegyületeiben három vegyértékű, ezért a szóbanforgó vegyület a **hidrazin** ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ). Égésének egyenlete:



Megjegyzés: A legtöbben eljutottak a helyes végeredményhez, a problémák a megoldás módjával voltak. Nagyon sokan ugyanis úgy számoltak, mint azoknál a feladatoknál, amelyekben szerves vegyületek összegképletét kell meghatározni égetési adatok segítségével. Ez akkor volt probléma, ha nem vették figyelembe, hogy a vegyület oxigént is tartalmazhat, és az  $\text{N}_a\text{H}_b$  összegképlettel számoltak. Ehhez viszont túl sok volt a megadott információ.

Ha a gondolatmenet során nem vált nyilvánvalóvá, hogy oxigén nincs az anyagban (ld. I. gondolatmenet), akkor az ilyen megoldásokat nem tekintetem teljes értékűnek.

Komáromy Dávid

**H52.** A 20°C-on telített ammónium-jodid oldat 63,37 %-os, míg 50°C-on 66,62 %-os NH<sub>4</sub>I-ra nézve. Vegyünk  $m$  gramm ammónium-jodidot, ebből készítsünk 50°C-os telített oldatot. Ennek tömege:  $m/0,6662 \text{ g} = 1,501 \cdot m$  gramm. Ezt az oldatot 20°C-ra hűtve  $x$  gramm NH<sub>4</sub>I válik ki:

$$m = x + (1,501 \cdot m - x) \cdot 0,6337$$

Az egyenlet megoldása:  $x = 0,1332 \cdot m$  gramm, tehát a kiindulási ammónium-jodid mennyiség 13,32 %-a kristályosodott ki és 86,68 %-a oldatban maradt. Tehát minden lépésben az oldatban lévő ammónium-jodid 86,68 %-a továbbra is oldatban marad, így az  $N$ -dik lépésben oldatban maradt NH<sub>4</sub>I mennyiség:  $100 \cdot 0,8668^N$ , mivel 100,0 g sóból indultunk ki. A cél, hogy 20 grammnál kevesebb ammónium-jodid maradjon az oldatban, azaz  $100 \cdot 0,8668^N < 20,0$ . Ennek megoldása:  $N > 11,25$ , azaz legalább 12 átkristályosítás szükséges.

További kérdés volt az  $N$ -dik frakció tömege. Az  $(N-1)$ -dik lépésnél az oldatban  $100 \cdot 0,8668^{N-1}$  gramm NH<sub>4</sub>I van, a következő lépésben ennek 13,32 %-a fog kikristályosodni:  $0,1332 \cdot 100 \cdot 0,8668^{N-1}$ , azaz  $13,32 \cdot 0,8668^{N-1}$  gramm az  $N$ -dik frakció tömege, mely  $N=12$  esetén 2,76 gramm.

A beérkezett feladatmegoldások közt szép számban voltak átgondolt, precíz megoldások. Sokan azonban azt a módszert választották, hogy  $N=1$ -től minden lépésben kiszámították a keletkező frakció tömegét, mivel nem vettek észre, hogyan lehetne egy egyszerű kifejezéssel felírni a kiváló, illetve az oldatban maradó anyag tömegét. Sajnos több beküldő elfelejtette a feladat második kérdését megválaszolni.

Benkő Zoltán

### H53.

a) A töltésegyenleg:

$$2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{OH}^-] = 2[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Na}^+] + 2[\text{Mg}^{2+}] + [\text{H}^+] = 10^{-3} \cdot (2 \cdot 63/40 + 21/23 + 2 \cdot 26/24) = 6,23 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Első közelítésben elhanyagoljuk a hidrogén- és hidroxidion koncentrációt.

A karbonátióra felírva az anyagmennyiség egyenlegét ( $M_{\text{hidr.karb.}} = 61 \text{ g/mol}$ )

$$[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3] = 0,4/61 = 6,56 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{Azaz } 6,56 \cdot 10^{-3} = [\text{CO}_3^{2-}] (1 + [\text{H}^+]/K_2 + [\text{H}^+]^2/(K_1 K_2)),$$

$$\text{tehát } [\text{CO}_3^{2-}] = (6,56 \cdot 10^{-3}) / (1 + [\text{H}^+]/K_2 + [\text{H}^+]^2/(K_1 K_2))$$

Hasonlóan:

$$2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] = [\text{CO}_3^{2-}] (2 + [\text{H}^+]/K_2) = 6,56 \cdot 10^{-3} (2 + [\text{H}^+]/K_2) / (1 + [\text{H}^+]/K_2 + [\text{H}^+]^2/(K_1 K_2))$$

$$\text{Azaz } 6,23 = 6,56 (2 + [\text{H}^+]/K_2) / (1 + [\text{H}^+]/K_2 + [\text{H}^+]^2/(K_1 K_2))$$

$$\text{Innen } [\text{H}^+] = 2,63 \cdot 10^{-8} \text{ M, azaz pH} = 7,6 \text{ (7,58).}$$

$$\text{a) pH} = 7,4 \text{ esetén } 1 + [\text{H}^+]/K_2 + [\text{H}^+]^2/(K_1 K_2) = 907,2.$$

$$\text{Ezért } [\text{CO}_3^{2-}] = (6,56 \cdot 10^{-3}) / (1 + [\text{H}^+]/K_2 + [\text{H}^+]^2/(K_1 K_2)) = 7,23 \cdot 10^{-6} \text{ M.}$$

$$\text{Innen } [\text{HCO}_3^-] = [\text{CO}_3^{2-}] [\text{H}^+]/K_2 = 6,00 \cdot 10^{-3}$$

A kationok össztöltése  $6,23 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ , az anionoké  $2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] = 6,01 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ . A maradék anionok töltése  $2,20 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ , tömegük

$$520 \cdot (63 + 21 + 26 + 400) = 10 \text{ mg.}$$

Az anionok töltésükkel szorzott moláris tömege pedig  $10 \text{ mg}/0,22 \text{ mmol} = 45,4 \text{ g/mol}$ , ami vészesen közel van a nitrition  $46 \text{ g/mol}$ -os moláris tömegéhez, annak ellenére, hogy a gyártó ez ellen hevesen tiltakozik.

Az ásványvizek persze inkább klorid-, és szulfátiót szoktak tartalmazni, pl. ha  $x \text{ mM}$  klorid-, és  $y \text{ mM}$  szulfátiót tartalmaz az ásványvíz, akkor:

$$35,5x + 96y = 10$$

$$x + 2y = 0,22$$

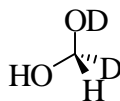
$$\text{Innen } y = 0,0876 \text{ mM és } x = 0,132 \text{ mM, azaz } 8,4 \text{ mg/l szulfátió és } 4,7 \text{ mg/l kloridion.}$$

Megjegyzések:

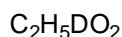
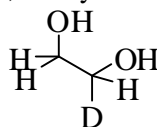
- A karbonátionok mennyisége az a) részben valóban elhanyagolható, ennek oka azonban nem csak az – ahogyan sokan írták –, hogy a szénsav második savállandója kicsi, hanem az oldat pH-ja is (elég magas pH-n ugyanis már a karbonátion is nagymértékben deprotonálódik.).
- Ezen kívül indokolták még az elhanyagolást azzal is, hogy a karbonátion nagyobb pH-ja esetén leválna a kalcium-karbonát csapadék. Egyébként, ha az a) rész alapján kiszámítjuk, a két ion koncentrációjának szorzata nagyobb az oldhatósági szorzatnál:  $[Ca^{2+}][CO_3^{2-}] = 1,58 \cdot 10^{-3} M \cdot 1,13 \cdot 10^{-5} M = 1,79 \cdot 10^{-8} M^2 > L = 8,9 \cdot 10^{-9} M^2$ .
- Ha viszont ezt az elhanyagolást megtesszük, akkor a számolás nagymértékben egyszerűsödik. A töltésegyenleg a  $[HCO_3^-] = 6,23 \cdot 10^{-3} M$ , az anyagmérleg a  $[HCO_3^-] + [H_2CO_3] = 6,56 \cdot 10^{-3} M$  egyenletre egyszerűsödik. Innen a hidrogénkarbonát- és a szénsavmolekulák koncentrációja, majd az első savállandó alapján a hidrogénionok koncentrációja is kiszámítható. Ezt az utat követte *Visnyai Krisztina* (Tóth Árpád Gimnázium, 10.o.), *Kovács Bertalan* (Németh László Gimnázium, 11.o.), *Klencsár Balázs* (Táncsics Mihály Gimnázium, 12.o.) és *Sarka János* (Tóth Árpád Gimnázium, 11.o.)
- Az a) rész végeredménye nagymértékben függ attól, hogy elhanyagoljuk-e a töltésegyenleg felírásakor az oxónium- és hidroxidionkoncentrációt, illetve a karbonátionok mennyiségét. Ezenkívül a megadott adatok is csak két értékes jegy pontossággal voltak felírva, ezért bármely, 7,55 és 7,64 közötti pH-értéket teljes értékű megoldásnak fogadtam el, ha a számolás menete helyes volt.
- A b) résznél csak *Lovas Attila* (ELTE Apáczai Csere János Gyak.Gimm., 12.o.) gondolatai közt merül fel a nitrition. Ő viszont ezt kategorikusan elutasította, és a megoldás további részében az ásványvíz minőségét meghatározó A 65/2004(IV.27) FVM-ESZCSM-GKM együttes rendelet előírásait használta fel... Ennél a résznél minden reális megoldást elfogadtam: a fontos az volt, hogy a megoldásként talált anion ne hidrolizáljon nagyon erősen (pl.  $PO_4^{3-}$  ion), hiszen a keletkező ion töltése eltér a hidrolizáló ionétól.

Komáromy Dávid

**H54.** a) A legkisebb moláris tömegű királis diol egy geminális diol lehet, ami a formaldehid hidrátjának egy deuterált formája, de ez a vegyület nem stabil.



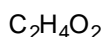
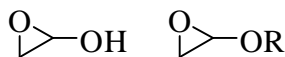
A vicinális diolok közül a legkisebb az etilénlikol, amelynek deuterált változata már királis és ez stabil is.



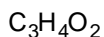
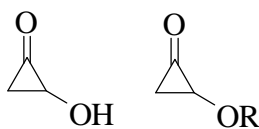
Összességében a feladatnak ez a része sikerült a legrosszabbul, ugyanis nem nagyon gondoltak a beküldők az izotópok okozta aszimmetriára. Ezt a feladatrészt csak *Hetényi Gergely*, *Kovács Hajnal* és *Lovas Attila* oldotta meg hibátlanul. A feladatrész 3 pontot ért.

b) Ez a feladat a fentitől abban tér el, hogy az előre megadott összegképlet nem teszi lehetővé a különböző izotópok használatát.

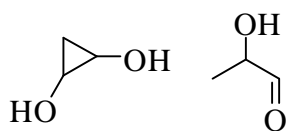
A legkisebb egy 2 szénatomos, gyűrűs félacetál lenne, de ennek csak azon változatai stabilak, amelyeknél a másik hidroxilcsoport is éteresítve van:



A következő királis molekula egy ciklopropán származék, amely oxocsoportot és hidroxilcsoportot is tartalmaz, de ez is csak éteresített -OH-val lenne stabil.

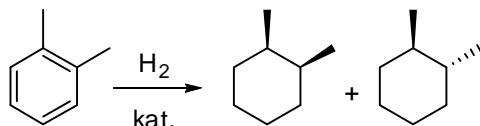


A megoldást azon három szénatomos vegyületek között találjuk, amelyek összegképlete  $C_3H_6O_2$ . Ezek közül a következők stabilak és királisak:



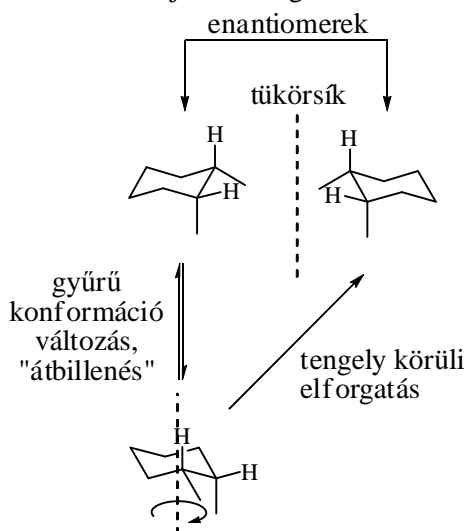
A feladatra hibátlan megoldás esetén 3 pont járt. Azon megoldásokért, amelyek elvileg helyesek, de a vegyületek nem stabilak, 2 pontot adtam. A feladatrésze nagyon sok helyes megoldás érkezett.

c) A következő reakció játszódik le.



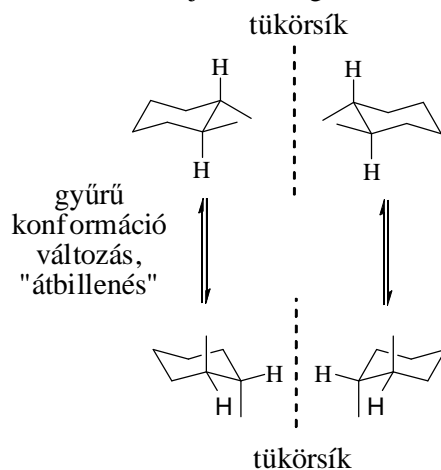
Termékként a *cis*-, és a *trans*-1,2-dimetil-ciklohexánt kapjuk.

A *cis*-vegyületek térszerkezetének és sztereokémiájának vizsgálata:



A legstabilabb konformer a vártan megfelelően a szék alakú lesz. Az ábráról is látszik, hogy két enantiomere van a vegyületnek, de ezek konformációs mozgással egymásba átalakulhatnak. Ezek a vegyületek ún. konformációs enantiomerek. Egymástól elkülöníteni őket csak alacsony hőmérsékleten lehet, amikor a konformációs mozgásokhoz szükséges aktiválási energiát nem fedezi a hőmozgásból származó energia.

A *trans*-vegyületek térszerkezetének és sztereokémiájának vizsgálata:



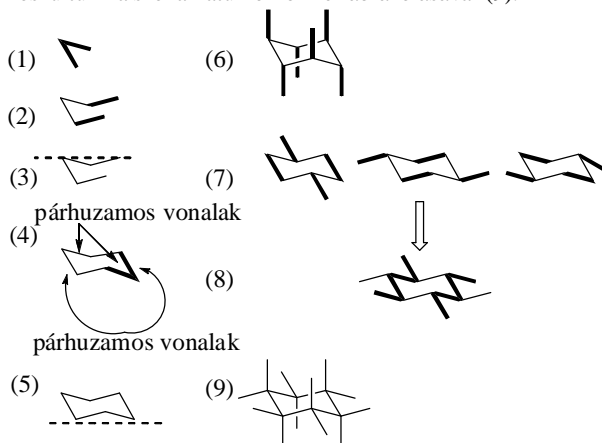
A *trans*-vegyületnek is két enantiomere van, amelyek nem alakulhatnak egymásba konformációs mozgással (kötésfelhasadás nélkül). Ezen konformációk közül azok a kisebb energiájúak, amelyekben a metilcsoportok térállása ekvatoriális.

A feladatrészt helyes megoldásáért 4 pont járt. Ezen feladatnál a legtöbb hiba a szék konformerek helyes ábrázolásában volt. Ezért pontlevonás nem járt, de fontos lenne a helyes ábrázolás elsajátítása, ehhez segítségül a következő módszert ajánlom.

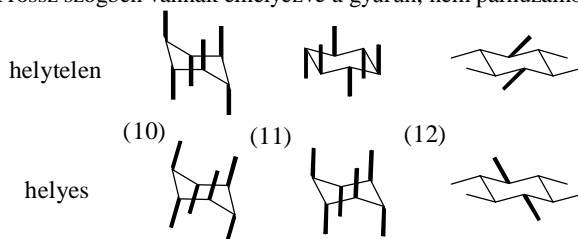
A legkönnyebben úgy járhatunk el, hogy a rajzolást a ciklohexán székkonformációjának egyik végénél kezdjük (1). Ehhez a részhez rajzolunk két párhuzamos, egyenlő hosszúságú vonalat (2). Ezeket a vonalakat úgy rajzoljuk, hogy az újonnan húzott vonal felső vége egy vonalban legyen a váz végén lévő csúcsponttal (3). Végül az utolsó két vonalat kell úgy elhelyeznünk, hogy ezek párhuzamosak legyenek az első vonalakkal (4), valamint az alsó pontok egy vonalban legyenek (5).

Ezzel elkészültünk az alapvázal, most a szubsztituenseket kell elhelyeznünk. Azt kell szem előtt tartanunk, hogy a szénatomok körül a ligandumok *tetraéderesen* helyezkednek el (megj.: ne használjuk a sztereokémiában megszokott vastagított és szaggatott vonalakat csak akkor, ha feltétlenül szükségesek)

Először helyezzük el az axiális térállású csoportokat. Mindegyik axiális csoport függőlegesen helyezkedik el a gyűrű síkja felett, illetve alatt (6). Az ekvatoriális szubsztituensek rajzolásánál arra kell ügyelnünk, hogy azok párhuzamosak az alapváz megfelelő C-C kötésével (7, az ábrán a minden vastagított vonal párhuzamos). Az ekvatoriális pozíciók szemléletesen **W** és **M** alakban helyezkednek el (8). Ha így elhelyeztük a szubsztituenseket, akkor elkészültünk a székalkatú konformer ábrázolásával (9).



A ciklohexánváz rajzolása közben előforduló típus hibák a következők (azaz, hogyan ne rajzoljuk ezeket a szerkezeteket). Ha az alapváz középső része vízszintes, azaz a váz alsó pontjai nem esnek egy vonalba, akkor az axiális csoportok sem függőlegesen (10). Az alapvázban a legalsó pontok egy vonalban helyezkednek el, az axiális csoportok függőlegesen helyezkednek el, de rossz pozícióban mutatnak felváltva fel és le (11). Az ekvatoriális csoportok rossz szögben vannak elhelyezve a gyűrűn, nem párhuzamosak, nem **M** és **W** alakban állnak (12).

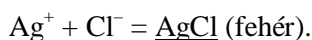


A fenti leírás Jonathan Clayden, Nick Greeves, Stuart Warren, Peter Wothers: *Organic Chemistry*, Oxford University Press, 2004. könyve alapján készült.

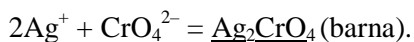
A feladat pontátlag 48,3%. Hibátlan megoldást küldött be Lovas Attila.

Varga Szilárd

**H55.** A titrálás során lejátszódó folyamat egyenlete:



Az indikátor jelzésének egyenlete:



a)  $10,00 \text{ cm}^3$  mintában  $0,1-0,996-7,98 = 0,7948$  mmol kloridion van. Az eredeti vízmintában  $0,7948 \cdot 50 = 39,74$  mmol volt, azaz  $2,3225$  g oldott NaCl volt  $11,76$  g vízben. Tehát a tó vizének kloridtartalma nátrium-kloridban kifejezve 19,75 % (m/m).

b) Az ekvivalenciapontban az oldat térfogata  $V = 57,98 \text{ cm}^3$ . Az ekvivalenciapontban az ezüstion koncentrációja megegyezik a kloridionéval, azaz  $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-]$ ;  $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = [\text{Ag}^+]^2 = L(\text{AgCl})$ . Tehát az ezüstion koncentrációja az oldatban az ezüst-klorid oldhatósági szorzatának négyzetgyöke.

A kromátion koncentrációja az ezüstion mennyiségének ismeretében számolható az ezüst-kromát oldhatósági szorzatából:

$$L(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}],$$

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = L(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)/L(\text{AgCl}) = 6,22 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3.$$

Azaz a kromát anyagmennyisége  $0,3608$  mmol, ami  $70,06$  mg  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ -al ekvivalens. Ennyi kromátot  $100/5000 \cdot 70,06 \text{ cm}^3 = \underline{1,40 \text{ cm}^3}$  5%-os  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ -oldattal tudunk bevinni a mintába.

c) Ezen a pH-n számolnunk kell a kromátion protonálódásával ( $K_2$ ) és a dikromátionok keletkezésével ( $K$ ). Az oldat savanyúsága csökkenti a kromátion koncentrációját, így pozitív hibánk lesz, azaz túltráljuk a mintát. Nagy valószínűséggel elhanyagolhatjuk az  $\text{AgCl}$  csapadék visszaoldódását.

Vizsgáljuk meg, hogy a kromátionok milyen specieszekben fordulnak elő:

$c(\text{Cr}) = [\text{CrO}_4^{2-}] + [\text{HCrO}_4^-] + 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$ , ez a krómra vonatkozó anyagmérték és  $c(\text{Cr})$  az összes krómtartalom  $\text{mol/dm}^3$ -ben kifejezve ( $7,98 \text{ cm}^3$  mérőoldat fogyásnál ez  $6,22 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ ).

A töltés mérleg felírásával nem érdemes próbálkozni, ugyanis az oldatunk puffereelt  $\text{pH} = 3,00$ -ra és a vízmintha teljes összetételét sem ismerjük, tehát nem tudnánk pontosan felírni ezt az egyenletet.

Helyettesítsük be az állandókat a töltésmérlegbe:

$$c(\text{Cr}) = [\text{CrO}_4^{2-}] + [\text{CrO}_4^{2-}][\text{H}^+]/K_2 + 2K([\text{CrO}_4^{2-}][\text{H}^+]/K_2)^2;$$

ebből a kromátion koncentrációját kifejezve (a másodfokú egyenlet csak egyik gyöke hordoz fizikai tartalmat,  $[\text{CrO}_4^{2-}] > 0$ ):

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{-\left(1 + [\text{H}^+]/K_2\right) + \left(\left(1 + [\text{H}^+]/K_2\right)^2 + 8 \cdot c(\text{Cr}) \cdot K \cdot [\text{H}^+]^2 / K_2^2\right)^{0,5}}{4 \cdot K \cdot [\text{H}^+]^2 / K_2^2}.$$

Az ezüstionok koncentrációja:

$$[\text{Ag}^+] = (L(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)/[\text{CrO}_4^{2-}])^{0,5}.$$

A mérőoldat fogyása a 100%-os titráltság után:

$$V = [\text{Ag}^+] \cdot (57,98 + V) / 0,0996.$$

Az összes krómtartalom ebben az oldatban:

$$c(\text{Cr}) = 6,22 \cdot 10^{-3} \cdot 57,98 / (57,98 + V).$$

A keresett eredményünk, a százalékos titráltság  $(100 + V/7,98 \cdot 100)\%$ .

A fenti négy egyenletről álló egyenletrendszer egyszerűen nem oldható meg.

Tegyük fel, hogy az ekvivalenciapont után nem sokkal jelez az indikátor. Tehát a hígulás elhanyagolható, így marad  $c(\text{Cr}) = 6,22 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$  az összes krómtartalom. A másodfokú egyenletet megoldva  $[\text{CrO}_4^{2-}] = 1,51 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$ . Ebből az  $[\text{Ag}^+] = 8,61 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ , az ekvivalenciapont után fogyott mérőoldat térfogata  $V = 0,51 \text{ cm}^3$ . Tehát  $\text{pH} = 3,00$  esetén az indikátor 106%-os titráltságnál jelez.

Ha nem akarunk közelítést alkalmazni, akkor numerikusan is megoldható a feladat az ún. iterációs eljárással. Ez a megoldási mód segítségünkre lehet sokad fokú egyenletek megoldásában, illetve analitikusan nem megoldható egyenletek, egyenletrendszerek gyökeinek meghatározásában is. Az iterációs eljárások közül a legegyszerűbben alkalmazható a szukcesszív approximáció (sorozatos közelítés).

Első lépésben hozzuk az egyenletet  $x = j(x)$  alakra. Valamilyen közelítésből, becslésből származó  $x_0$  érténel kiszámoljuk  $j(x)$  értékét, így megkapjuk az  $x_1 = j(x_0)$ . A következő lépésben  $x_1$  helyen határozzuk meg a függvény értékét és így tovább. Tehát az egyenlet gyökének meghatározásához az  $x_n$  sorozat tagjait határozzuk meg a következő egyenlet alapján:  $x_{n+1} = j(x_n)$ , ahol  $n = 0, 1, 2, \dots$

Nézzük a következő két példát:

a)  $x^2 = \sin x$ , amely egyenlet nem oldható analitikusan, az iterációs eljárás során a következő módon keressük a gyököket:

$$x_{n+1} = (\sin x_n)^{0,5}$$

Az egyik gyök a 0 lesz, másíkhöz a grafikus ábrázolás alapján induljunk az  $x_0 = 0,87$ -es közelítéssel. Az  $x_n$  sorozat tagjai a következők lesznek: 0,8700; 0,8743; 0,8758; 0,8764; 0,8766; 0,8767; 0,8767. Tehát látszik, hogy öt lépésben eljutottunk kellő pontossággal az egyenlet másik gyökéhez.

b)  $x^3 - x - 4 = 0$

Iterációs eljárásnál a következő sorozattal keressük a gyököket:

$$x_{n+1} = x_n^3 - 4$$

Az  $x_0$ -t becsljük 2-el. Ekkor a sorozat tagjai nem közelítenek semmilyen értékhez és sajnos más kezdő értéknél sem. Ekkor más alakban keressük a sorozat képzés módját. Esetünkben:

$$x_{n+1} = (x_n + 4)^{1/3}$$

Induljunk  $x_0 = 2$  kezdőértékkel. Ekkor a sorozat tagjai: 2,00; 1,82; 1,80; 1,80. Tehát 2 lépésben eljutottunk a keresett gyökhöz.

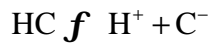
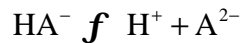
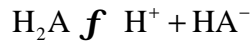
A leírás és a példák *Bronstejn, I. N.; Szemengyajev, K. A.; Musiol, G.; Mühlig, H.: Matematikai kézikönyv, Typotex Kiadó Budapest, 2004.; Gáspár Gy. (szerk.): Műszaki matematika, Tankönyvkiadó, Budapest, 1968.* könyvek alapján készültek.

A mi esetünkben  $V$ -re elvégezve az iterációt  $V_0 = 0,00$  kezdőértékkel a következő sorozatot kapjuk 0,00; 0,506; 0,512; 0,512. Tehát 2 lépéssel eljutottunk a pontos eredményhez, ami jól egyezik a fenti közelítéssel.

A feladat a)-része 3 pontot, b)-része 4 pontot, c)-része 3 pontot ért. A pontátlag 63,1% volt. Hibátlan megoldást Kovács Hajnal és Lovas Attila küldött be.

Varga Szilárd

**HO-18.** A savas disszociációk egyenletei:



A kétértékű sav koncentrációviszonyaira a következő egyenletek írhatók fel:

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]} \quad K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]}$$

A két egyenletből kapjuk:

$$[\text{HA}^-] = [\text{A}^{2-}] \frac{[\text{H}^+]}{K_2} \quad [\text{H}_2\text{A}] = [\text{HA}^-] \frac{[\text{H}^+]}{K_1} = [\text{A}^{2-}] \frac{[\text{H}^+]^2}{K_1 K_2}$$

Új változók bevezetésével egyszerűsítve a kifejezéseket:

$$p_1 = \frac{[\text{H}^+]}{K_1}; \quad p_2 = \frac{[\text{H}^+]}{K_2}; \quad [\text{HA}^-] = [\text{A}^{2-}] p_2; \quad [\text{H}_2\text{A}] = [\text{A}^{2-}] p_1 p_2$$

Az anyagmérleg és a töltésmérleg a következő:

$$C_A = [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}] = [\text{A}^{2-}] (p_1 p_2 + p_2 + 1) \quad (1)$$

$$[\text{H}^+] = [\text{HA}^-] + 2[\text{A}^{2-}] = [\text{A}^{2-}] (2 + p_2) \quad (2)$$

$$[\text{A}^{2-}] = \frac{[\text{H}^+]}{2 + p_2} \quad (3)$$

$[\text{A}^{2-}]$  kifejezését visszaírva az (1) egyenletbe:

$$C_A = [\text{H}^+] \frac{1 + p_2 + p_1 p_2}{2 + p_2} \quad (4)$$

Tehát megkaptuk  $C_A$ -t, mint a  $[\text{H}^+]$ ,  $K_1$  és  $K_2$  függvényét. A két egyértékű sav közös oldatában a koncentrációviszonyokra a következő egyenletek érvényesek:

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{B}^-]}{[\text{HB}]} \quad K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{C}^-]}{[\text{HC}]} \quad (5)$$

$$C_B = [\text{HB}] + [\text{B}^-] = [\text{B}^-] (1 + p_1) \Rightarrow [\text{B}^-] = \frac{C_B}{1 + p_1} \quad (6)$$

$$C_C = [\text{HC}] + [\text{C}^-] = [\text{C}^-] (1 + p_2) \Rightarrow [\text{C}^-] = \frac{C_C}{1 + p_2} \quad (7)$$

$$[\text{H}^+] = [\text{B}^-] + [\text{C}^-] = \frac{C_B}{1 + p_1} + \frac{C_C}{1 + p_2} \quad (8)$$

Még azt is tudjuk, hogy

$$2C_A = C_B + C_C \quad (9)$$

Ezután a (4), (8) és (9) egyenletekből megfelelő átalakításokkal kifejezzük a  $C_B/C_C$  arányt. A (8) egyenletből kapjuk:

$$\frac{1}{C_C} [\text{H}^+] = \frac{C_B}{C_C} \frac{1}{1 + p_1} + \frac{1}{1 + p_2} \quad (10)$$

A (9) egyenletből kapjuk:

$$\frac{1}{C_C} = \frac{\frac{C_B}{C_C} + 1}{2C_A} \quad (11)$$

Az egyszerűség kedvéért a továbbiakban a  $C_B/C_C$  arány helyett  $y$ -t írva, a (10) és (11) egyenletek jobb oldalának egyenlőségét felírva:

$$\frac{y+1}{2C_A}[\text{H}^+] = y \frac{1}{1+p_1} + \frac{1}{1+p_2} \quad (12)$$

Ezt átrendezve kapjuk:

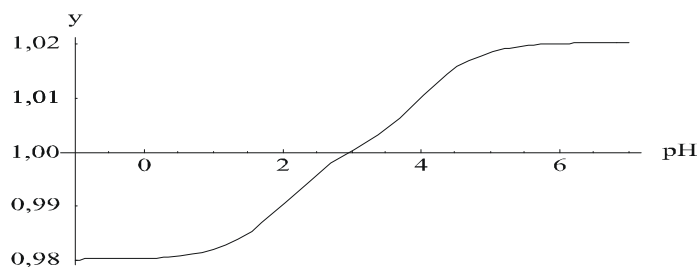
$$y = \frac{C_B}{C_C} = \frac{[\text{H}^+] - \frac{2C_A}{1+p_2}}{\frac{2C_A}{1+p_1} - [\text{H}^+]} \quad (13)$$

Behelyettesítve a  $C_A$  kifejezését a (4) egyenletből kapjuk:

$$y = \frac{C_B}{C_C} = \frac{(1+p_1)(p_2^2 + 2p_2 - 2p_1p_2)}{(1+p_2)(p_1p_2 - 2p_1 + p_2)} \quad (14)$$

$$y = \frac{([\text{H}^+] + K_1)([\text{H}^+]K_1 - 2[\text{H}^+]K_2 + K_1K_2)}{([\text{H}^+] + K_2)K_1([\text{H}^+] + K_1 - 2K_2)} \quad (15)$$

Például  $K_1 = 0,01 \text{ mol/dm}^3$ ,  $K_2 = 0,0001 \text{ mol/dm}^3$  esetén ez az arány a következőképpen alakul a pH függvényében:



Az ábrán is látszik, de általános esetben is igaz, hogy a két sav koncentrációaránya akkor lesz éppen 1, ha a  $[\text{H}^+]$  a két saverősségi állandó mértani közepe ( $[\text{H}^+]^2 = K_1 \cdot K_2$ ), ez a (15) egyenlet alapján is kiderül. Ekkor a kétértékű sav bemérési koncentrációja megegyezik a  $[\text{H}^+]$ -val (Ld. (4) egyenlet).

Az arány 1-től nem távolodik el nagyon. A (15) egyenletet megvizsgálva kiderül, hogy adott  $K$ -k mellett a nagy savkoncentráció vagy kis pH esetén a minimális érték  $1-2 K_2/K_1$ , kis savkoncentráció vagy semlegeshez közelítő pH esetén épp ennek a reciproka.

A legtöbb kétértékű sav esetén a két disszociációállandó legalább 3 nagyságrenddel eltér, ezért ilyenkor a keresett arány egész jó közelítéssel 1-nek vehető, azaz a második disszociáció nem befolyásolja érdemben a pH-t.

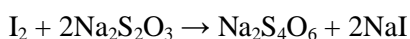
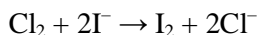
Stirling András

**HO-19.** a) A hallgató a mangán-dioxidra (barnakő) gondolt, amely vízben és híg savakban nem oldódik, csak tömény sósavban:



A visszamaradó oldatból pedig ammónium-szulfiddal le lehet választani a jellegzetes színű  $\text{MnS}$  csapadékot. Az anyag tehát mangánt tartalmazott, de nem mangán-dioxid.

b) A reakciók egyenletei:

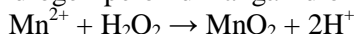




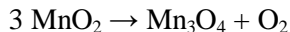
A 80 mg  $\text{MnO}_2$  anyagmennyisége  $80/86,9 = 0,9206$  mmol, ezt a mennyiséget – az egyenletekből látható módon – kétszer ennyi tioszulfáttal mérik. Azaz a fogyás:

$0,981 \cdot V \cdot 0,1 = 0,9206 \cdot 2$ , vagyis  $V = 18,77 \text{ cm}^3$  kellett volna, hogy legyen.

c) A hidrogén-peroxid mangán-dioxidot választ le az oldatból:



Ez pedig izzítás hatására  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ -dá alakul:



Az oxid mennyisége  $32,52/(3 \cdot 54,9 + 64) = 0,1422$  mmol, tehát  $3 \cdot 0,1422 = 0,4266$  mmol mangánt tartalmaz.

Másrészt a sósavas oldás során  $21,74 \cdot 0,1 \cdot 0,981 \cdot 1/2 = 1,066$  mmol klór keletkezett, ami kétszer ennyi elektron leadását jelenti.

Feltéve, hogy csak a mangán oxidálta a sósavat (ugyanis nincsenek olyan egyszerű kationok, amelyek a tömény sósavat oxidálni képesek), egy mol mangán  $2 \cdot 1,066/0,4266 \approx 5$  mol elektront vett fel, tehát az ismeretlenben a mangán oxidációs száma  $2+5 = +7$ , azaz valamilyen permanganát.

Legyen a képlete  $\text{Me}(\text{MnO}_4)_n$ . Az oxidcsapadék mennyisége alapján 80 mg permanganát tartalmaz  $0,4266$  mmol, azaz  $23,42$  mg mangánt. Tehát, a fém relatív atomtömegét  $M$ -mel jelölve:

$$n \cdot 54,9 / (M + n \cdot (54,9 + 64)) = 23,42 / 80$$

Innen  $Me = 68,6n$ . Végigpróbálgatva  $n$  értékeit 1-től 8-ig, csak  $n=2$ -re kapunk reális megoldást. Ekkor  $M=137,26$ , azaz a báriumról van szó. Az ismeretlen: **Ba(MnO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>**. Oldódása:



d) A bárium csapadékot ad szulfáttal, míg a mangán(II) nem.

Komáromy Dávid

**HO-20.** Mivel a savak egyértékűek ezért 1 mol észterrel 1 mol KOH reagál.  $0,7942$  g elegyet reagáltatunk  $9,05$  g  $6,20\% \rightarrow 0,5611$  g KOH-dal, ami  $0,010$  mol. Tehát az elegy átlagos moláris tömege  $79,42$  g/mol.

A forró kénsavas kezelés során az észterek elhidrolizálnak, és a keletkező hangyasav  $\text{CO}_2$ -dá dehidratálódik, míg a primer és szekunder alkoholok a megfelelő alkéné. A brómos reakció tanúsága szerint olefin is keletkezett, a sűrűséggyenlőség alapján pedig megállapítható, hogy a savas forralás után etén és szén-monoxidot kaptunk. A keletkező gázok aránya:  $1/3$  rész etén és  $2/3$  rész szén-monoxid. Ezt az eredményt szolgáltatja mind a brómozási, mind az égetési reakció.

Ebből a következőket tudjuk (**A** és **B** az észterek):

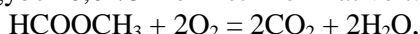
1. eset:  $1/3 \text{HCOOC}_2\text{H}_5$  és  $1/3 \text{HCOOR}^1$  alkotja az elegyet. Ez nem jó, mert a kiindulási keverékben két egyértékű sav észtere található, ebben az esetben pedig csak egy sav lenne az elegyben, a hangyasav.

2. eset:  $2/3 \text{HCOOR}^1$  és  $1/3 \text{R}^2\text{COOC}_2\text{H}_5$  elegy. Az egyik komponens moláris tömegének kisebbnek kell lennie az átlagos moláris tömegnél, míg a másiknak nagyobbak. A hangyasavnak metilészterét tartalmazza az elegy (etilészter esetén több etén keletkezne, míg a propilészter már nehezebb lesz az átlagos moláris tömegnél, ami nem lehetséges, mert az etilészter minden esetben nehezebb annál). A metil-formiát moláris tömege  $60,06$  g/mol.

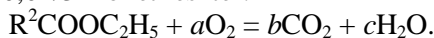
A másik észter tömege számítható az átlagos moláris tömegből:  $118,1$  g/mol. Az  $\text{R}^2$ -csoport moláris tömegére  $45,06$  g/mol-t kapunk.

Az észter keverék  $0,01$  molját elpárologtatjuk, sztöchiometrikus mennyiségű oxigénnel keverjük, és elégetjük.

Az elegyben  $0,02/3$  mol metil-formiát volt:



illetve  $0,01/3$  mol etilészter:



A metil-formiátból  $0,5868$  g  $\text{CO}_2$  és  $0,2401$  g  $\text{H}_2\text{O}$  keletkezett és az égetéshez  $0,04/3$  mol oxigénre volt szükség.

Az etilészter égetése során:

$$1,320 - 0,5868 = 0,7332 \text{ g } \text{CO}_2 \text{ keletkezett} \rightarrow b = 5$$

$$0,5406 - 0,2401 = 0,3005 \text{ g } \text{H}_2\text{O} \text{ keletkezett} \rightarrow c = 5.$$

