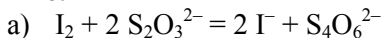


Feladatok haladóknak

*Alkotó szerkesztő: Varga Szilárd
(szilard.varga@bolyai.elte.hu)*

Megoldások

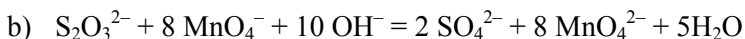
H76.



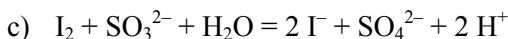
Az **A** oldat fogyása a titrálás végpontjáig:

$$V(\mathbf{A}) = V(I_2, \mathbf{A}) \cdot c(I_2, \mathbf{A}) / c(\mathbf{A}) = 10,00 \text{ cm}^3.$$

(2 pont)



(1 pont)



(1 pont)



Legyen $c(S_2O_3^{2-}, \mathbf{B})$ és $c(SO_3^{2-}, \mathbf{B})$ a **B** oldatban a tioszulfát és a szulfít koncentrációja. A jódos titrálás alapján (a feladat c) része) felírhatjuk a következő egyenletet:

$$0,5 V(\mathbf{B}) \cdot c(S_2O_3^{2-}, \mathbf{B}) + V(\mathbf{B}) \cdot c(SO_3^{2-}, \mathbf{B}) = V(I_2, \mathbf{B}) \cdot c(I_2, \mathbf{B})$$

A permanganátos titrálás alapján (a feladat d) része) felírhatjuk a következő egyenletet:

$$8V(\mathbf{B}) \cdot c(S_2O_3^{2-}, \mathbf{B}) + 2V(\mathbf{B}) \cdot c(SO_3^{2-}, \mathbf{B}) = V(MnO_4^-, \mathbf{B}) \cdot c(MnO_4^-, \mathbf{B})$$

Az egyenletrendszer megoldva a következő kifejezéseket kapjuk:

$$c(S_2O_3^{2-}, \mathbf{B}) = \frac{V(MnO_4^-, \mathbf{B}) \cdot c(MnO_4^-, \mathbf{B}) - 2V(I_2, \mathbf{B}) \cdot c(I_2, \mathbf{B})}{7V(\mathbf{B})};$$

$$c(SO_3^{2-}, \mathbf{B}) = \frac{16V(I_2, \mathbf{B}) \cdot c(I_2, \mathbf{B}) - V(MnO_4^-, \mathbf{B}) \cdot c(MnO_4^-, \mathbf{B})}{14V(\mathbf{B})}.$$

A fenti két kifejezésbe behelyettesítve kapjuk a végeredményt:

$$c(S_2O_3^{2-}, \mathbf{B}) = 0,0129 \text{ mol/dm}^3; c(SO_3^{2-}, \mathbf{B}) = 0,0336 \text{ mol/dm}^3.$$

(6 pont)

A feladatra 20 megoldás érkezett, ebből 10 volt hibátlan. A pontátlag 89,8 %.

(Varga Szilárd)

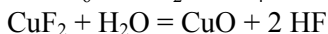
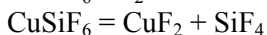
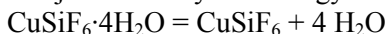
H77.

Sajnálatos módon a feladat kiírásába hiba került. A feladat eredeti, hibás szövege szerint $7,044 \text{ dm}^3$ gáz keletkezett. A helyes térfogat $0,7044 \text{ dm}^3$ lett volna.

A hevítések és a vízgőzös kezelés során keletkező fémoxidot jelöljük M_2O_x -nek. A fém-oxid 20,11% oxigént tartalmaz. Tehát a fém moláris tömege $M(\text{fém}) = 31,78x \text{ g/mol}$. Kémiaailag értelmezhető eredményt $x = 2$ esetén kapunk, ekkor $M(\text{fém}) = 63,56 \text{ g/mol}$. A keresett fém a **réz**. A réz(II)-oxid anyagmennyisége $n(\text{oxid}) = 0,0200 \text{ mol}$. A túlhevített vízgőzzel való kezelés előtt visszamaradt szilárd anyag moláris tömege $M = 2,0310 \text{ g}/0,02 \text{ mol} = 101,6 \text{ g/mol}$, ebből az értékből arra következtetünk, hogy a réz(II) ellenionjainak moláris tömege 38 g/mol . Ez csak úgy lehetséges, ha a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ -os hevítés szilárd maradéka a **CuF₂**. A hevítés során keletkezett gáz anyagmennyisége az ideális gáz állapotegyenletéből számolható, $0,02$ mólnak adódik. A gáz moláris tömege ekkor $M(\text{gáz}) = 104,1 \text{ g/mol}$. A moláris tömege alapján ez a gáz a **SiF₄**. A vízvesztés után keletkező só valószínűleg a **CuSiF₆** volt. A $100 \text{ }^\circ\text{C}$ -on elvesztett víz mennyisége $0,08 \text{ mol}$. Tehát a vegyület mólonként 4 mol kristályvizet tartalmaz. Tehát a kristályvizes só képlete **CuSiF₆·4H₂O**.

(7 pont)

A lejátszódó folyamatok egyenletei:



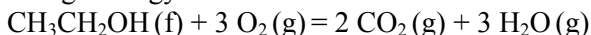
(3 pont)

A feladatra 18 megoldás érkezett, ebből 9 hibátlan. A feladat megoldásánál a legnagyobb nehézséget a keletkező gáz összetételének megtalálása okozta. A pontátlag $76,4 \%$.

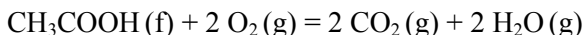
(Varga Szilárd)

H78.

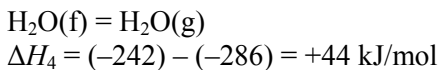
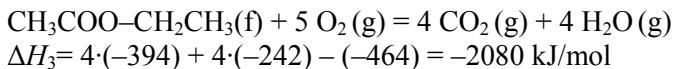
Az égések egyenletei és a reakcióhők:



$$\Delta H_1 = 2 \cdot (-394) + 3 \cdot (-242) - (-278) = -1236 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H_2 = 2 \cdot (-394) + 2 \cdot (-242) - (-487) = -785 \text{ kJ/mol}$$



Megjegyzés: A feladat elméletileg nagyon egyszerű volt, a végeredmény számértéke viszont rendkívül érzékeny arra, hogy milyen pontosságú adatokat mérünk és használunk fel. A számolás során nagy értékek kis különbségei (pl. a termékek és kiindulási anyagok égéshői között) határozzák meg az eredményt. Ezért a köztes kerekítések, a kiindulási adatok apró eltérései is változtathatnak a végeredményen. A megoldásban szereplő értékeket a lehető legpontosabb kiindulási adatokkal, köztes kerekítés nélkül adjuk meg, de az eredmény így sem megbízható. Például a moláris tömegeket egész számra kerekítve kapott egyensúlyi állandó 4,3 közelében lesz.

A megoldás tanulsága nyilván az, hogy ezzel a módszerrel nem lehet egyensúlyi állandókat meghatározni. A beküldött dolgozatokban csak elvi hibával lehetett pontot veszíteni.

Az etanol anyagmennyisége:

$$\frac{100 \text{ cm}^3 \cdot 0,818 \text{ g/cm}^3 \cdot 0,9}{46,069 \text{ g/mol}} = 1,5980 \text{ mol}.$$

Az ecetsav anyagmennyisége

$$\frac{100 \text{ cm}^3 \cdot 1,067 \text{ g/cm}^3 \cdot 0,9}{60,052 \text{ g/mol}} = 1,5991 \text{ mol}.$$

A víz anyagmennyisége

$$\frac{100 \text{ cm}^3 \cdot 0,1 \cdot (1,067 \text{ g/cm}^3 + 0,818 \text{ g/cm}^3)}{18,015 \text{ g/mol}} = 1,04635 \text{ mol}.$$

Ha az etanolból x mol fogy, az ecetsavból is ugyanennyi reagál, és x mol etil-acetát, valamint ugyanennyi víz keletkezik.

Tehát lesz $1,5980-x$ mol etanol, $1,5991-x$ mol ecetsav, x mol etil-acetát és $1,0463+x$ mol víz. Az elegy égetésekor lejátszódó részfolyamatok reakcióhőit figyelembe véve a teljes hőmennyiség:

$$-1236 (1,5980-x) + -785(1,5991-x) + -2080x + 44(1,0463+x)$$

$$= (-3184,440 - 15x) \text{ kJ.}$$

Mivel az elegy tömege

$$100 \text{ cm}^3 \cdot 0,818 \text{ g/cm}^3 + 100 \text{ cm}^3 \cdot 1,067 \text{ g/cm}^3 = 188,5 \text{ g, ezért:}$$

$$\frac{-3184,440 - 15x}{188,5} = -16,99$$

Innen $x = 1,212 \text{ mol}$.

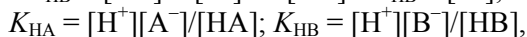
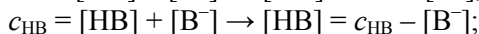
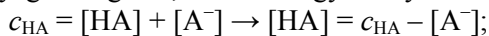
Mivel a reakcióegyenlet két oldalán a sztöchiometriai együtthatók összege egyenlő, ezért az egyensúlyi állandó kiszámítása során anyagmennyiségekkel is számolhatunk. (Erről sokan megfeledkeztek a megoldásban.) Tehát:

$$K = \frac{x \cdot (1,0464 + x)}{(1,5980 - x)(1,5991 - x)} = 18,2$$

(Komáromy Dávid)

H79.

a) A feladat megoldása során a hangyasavat HA-val, míg a propionsavat HB-vel fogjuk jelölni. A kevert oldatban a két sav koncentrációja megegyezik: $c = c_{\text{HA}} = c_{\text{HB}} = 0,2 \text{ mol/dm}^3$. Mivel viszonylag tömény oldataink vannak, ezért számításaink során a víz öndisszociációjának hozzájárulását a $[\text{H}^+]$ -hoz elhanyagolhatónak tekintjük. Mindkét savra felírhatjuk az anyagmérlegeket, illetve az egyensúlyi állandókat:



valamint felírhatjuk még az egész oldatra a töltésmérleget:

$$[\text{H}^+] = [\text{A}^-] + [\text{B}^-].$$

Az anyagmérlegek és az egyensúlyi állandók ismeretében kifejezhetők a savmaradékionok koncentrációi a bemérési koncentrációk és $[\text{H}^+]$ függvényében:

$$[\text{A}^-] = c_{\text{HA}}K_{\text{HA}}/(K_{\text{HA}} + [\text{H}^+]); [\text{B}^-] = c_{\text{HB}}K_{\text{HB}}/(K_{\text{HB}} + [\text{H}^+]).$$

Ezeket a kifejezéseket behelyettesítjük a töltésmérlegbe, figyelembe vesszük, hogy a bemérési koncentrációk azonosak, akkor a következő harmadfokú egyenletet kapjuk:

$$[\text{H}^+]^3 + (K_{\text{HA}} + K_{\text{HB}})[\text{H}^+]^2 - (cK_{\text{HA}} + cK_{\text{HB}} - K_{\text{HA}}K_{\text{HB}})[\text{H}^+] - 2K_{\text{HA}}K_{\text{HB}}c = 0.$$

A másodfokú tag együtthatójában az egyensúlyi állandók szorzata

elhanyagolható, valamint az egyenlet konstans rész is, ekkor a következő másodfokú egyenletre egyszerűsödik a feladat:

$$[\text{H}^+]^2 + (K_{\text{HA}} + K_{\text{HB}})[\text{H}^+] - (cK_{\text{HA}} + cK_{\text{HB}}) = 0.$$

Ez az egyenlet már megoldható, de további közelítések is tehetők, ugyanis az elsőfokú tag kb. 4 nagyságrenddel kisebb lesz a másik kettőnél, így elhanyagolható. (Az elhanyagolások pontos feltételeit lásd KÖKÉL 2007/2. szám H58. feladat megoldásában.)

Az összes közelítéssel azt kapjuk, hogy $[\text{H}^+] = 6,17 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$. (A másodfokú egyenletből számítva $6,08 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$). Tehát a **pH = 2,21**.

(3 pont)

b) A töményebb gyenge savak pH-ját a következő egyenlettel számíthatjuk:

$$[\text{H}^+] = (Kc)^{1/2}.$$

Ebből kifejezve az analitikai koncentrációt a következő képlethez jutunk:

$$c = [\text{H}^+]^2 / K.$$

A savak kiindulási oldataiban a koncentrációk:

$$c_{\text{HA}} = \mathbf{0,215 \text{ mol/dm}^3}; c_{\text{HB}} = \mathbf{2,841 \text{ mol/dm}^3}. \quad (2 \text{ pont})$$

c) A keverési arányt a következőképpen számolhatjuk:

$$n = c_{\text{HA}} V_{\text{HA}} = c_{\text{HB}} V_{\text{HB}} \\ V_{\text{HA}} / V_{\text{HB}} = c_{\text{HB}} / c_{\text{HA}} = \mathbf{13,21}.$$

(1 pont)

d) A kiindulási oldatnál a következőképpen számítjuk a disszociációfokot:

$$\alpha(\text{HA}) = [\text{A}^-] / c_{\text{HA}}.$$

Ilyen tömény gyengesav-oldatoknál élhetünk a $c_{\text{HA}} \approx [\text{HA}]$ közelítéssel:

$$\alpha(\text{HA}) = [\text{A}^-] / c_{\text{HA}} = [\text{A}^-] / [\text{HA}] = K_{\text{HA}} / [\text{H}^+] = \mathbf{0,0287};$$

$$\alpha(\text{HB}) = [\text{B}^-] / c_{\text{HB}} = [\text{B}^-] / [\text{HB}] = K_{\text{BA}} / [\text{H}^+] = \mathbf{0,0022}.$$

A fenti képletekből is látszik, hogy a **disszociációfok csak a pH-tól és a savi állandóktól függ**. Ezért a kevert oldatban is ugyanez a disszociációfoka az egyes savaknak.

(2 pont)

e) A hangyasav disszociációfokának 0,0574-nek kell lenni. Az ilyen oldatnak a pH-ját számíthatjuk a d) feladatrész segítségével: $[\text{H}^+] = 3,08 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$. Az a) feladatrész alapján számolhatjuk az analitikai koncentrációt, ami $c = 0,050 \text{ mol/dm}^3$ -nek adódik. Ekkor az oldattérfogat $V = n/c = 6,0 \text{ dm}^3$, tehát **4,5 dm³ vizet** kell az eredeti oldathoz adni.

(2 pont)

A feladatra 18 megoldás érkezett. Hibátlan megoldást küldött be Gál Bálint, Kiss-Tóth Annamária, Lukáts András, Májusi Gábor és Sarka János. A feladat megoldásánál a legtöbb problémát a disszociációfok számítása és állandóságának indoklása okozott. A pontátlag 64,4 %.

(Varga Szilárd)

H80.

Legyen x_A és $1-x_A$ a kezdeti móltörtek. A reakciósebesség arányos az $x_A(1-x_A)$ szorzattal. Ennek kell megtalálni a maximumát. Elemi matematikából (másodfokú függvény hogyan viselkedik) kapjuk, hogy a maximum az $x_A = 0,5$ esetén van, tehát a sztöchiometrikus összetételhez tartozik a legnagyobb indulási reakciósebesség.

Pontversenyen kívül: az $xA_{(g)}+yB_{(g)} \rightarrow C_{(s)}$ folyamat esetére bizonyítsuk be, hogy mindig a sztöchiometrikus összetétel vezet a legnagyobb kezdeti reakciósebességhez! (A megoldást nem kell beküldeni.)

b) Az egyensúly nem toódik el. Az Ar nem vesz részt a folyamatban.

(Stirling András)

HO-29.

A feladatban szereplő terfenilekben adott konstitúció mellett – amit az egyes alpontok definiálnak – különböző izomerek, létezhetnek. Az izomerek csupán abban különböznek egymástól, hogy az egyes gyűrűk eltérő térállásban helyezkednek el egymáshoz képest. A gátolt rotáció miatt minden kötés körül kétféle elrendezés lehetséges. Mivel 2 ilyen kötésünk van 2×2 azaz 4 izomert várhatunk. A kérdés csupán az, hogy az egyes izomerek rendelkeznek-e belső szimmetriával és ez által forgatással, fedésbe hozhatóak-e az addig külön tárgyalt molekulák. Ez a probléma analóg a centrális kiralitásnál és az általában a borkősav példáján szemléltetett akirális, mezo izomernél tanultakkal. A különbség azonban az, hogy míg a középiskolai anyagban többnyire belső tükörsíkkal találkozunk, addig a feladatban, a megoldóknak más szimmetriát is észre kell venniük.

Az i) és ii) pontokban szereplő molekulák esetén négy izomert találhatunk. Az ii) pont semmilyen újdonsággal nem szolgál az előzőhöz képest csak azzal a tanulással, hogy míg a centrális-kiralitásnál két szubsztituens azonossága akirális centrumot eredményez, addig ez az axiális-kiralitásnál nem feltétlenül igaz, hiszen ez utóbbi esetben a kötés már kitüntet egy irányt, ezáltal csökkenti a szimmetriát.

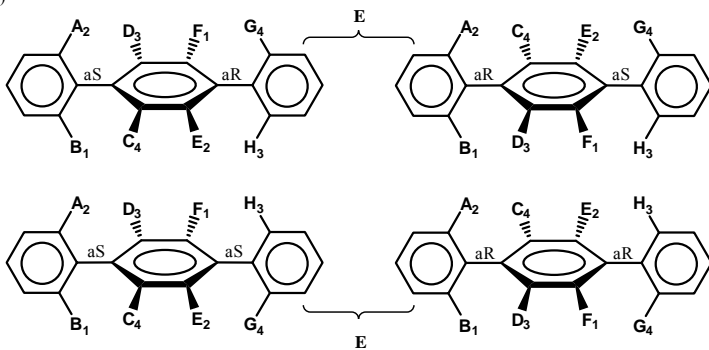
A iii) és a iv) pontokban jelzett vegyületeknek létezik egy-egy mezo izomere. Ezen izomereknél a két szélső gyűrű helybenhagyása és a középső 180° -os forgatása esetén kapott molekula (tükörkép) fedésbe hozható az eredeti molekulával. A iii) esetben tükörsík, a iv) pontbeli molekulánál inverziós centrum fedezhető fel a molekulában. Az ábrákon jelöltem a tengelyeket, melyek körül elforgatva a tükörképi molekulákat, visszakapjuk az eredetiket.

A legtöbb versenyzőnek ez a két alpont okozta a nehézségeket. Nagyon sokat segíthet az átlátható ábra és jelölés használata, valamint a térbeli ábrázolás. Sokszor első ránézésre az alpontok nagyon hasonlóan egymásra, és vonzó lehetőség a rajzok megspórolása, de ez vezethet hibás megoldásokhoz.

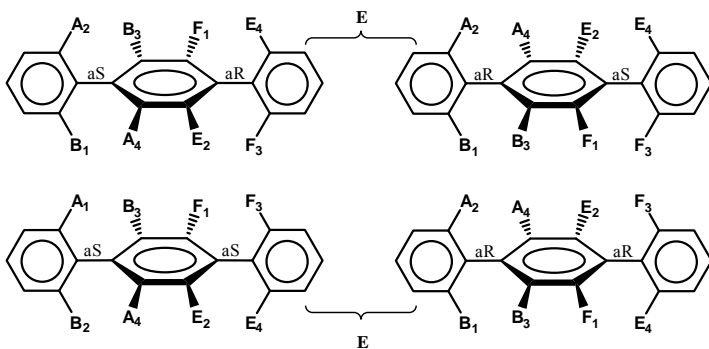
Az v) pontban szereplő konstitúcióhoz két geometriai izomer rendelhető. Teljesen analóg probléma egy kettőskötést tartalmazó molekula lehetséges izomériájával. Elvi különbség a kötés körül való forgás gátoltságának mértékében és okában található. Sokan nevezték a molekulákat egymás diasztereomerének. Ez hibás elnevezés, mivel a molekulák nem tartalmaznak királis részletet. Erről könnyen meggyőződhetünk, ha megpróbáljuk a CIP konvenciót alkalmazni.

Az ábrákon E-vel az enantiomerpárokat jelöltem, \equiv jellel pedig azokat az a tükörképi párokat, amelyek fedésbe hozhatóak. Az ilyen molekulák mezo izomerek. Azon molekulapárok melyeket nem jelöltem a fenti módokon, diasztereomerek. Az egyes szubsztituenseket a betűk jelölik, az indexek a CIP konvenció szerinti sorszámok, ha a molekulára az ábrázolás szerinti baloldaltól nézünk.

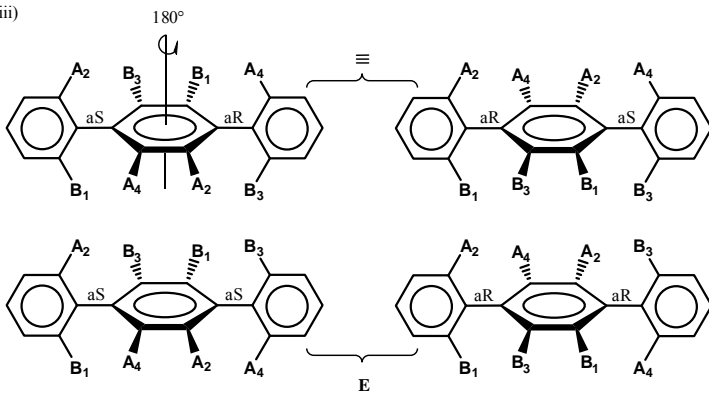
i)



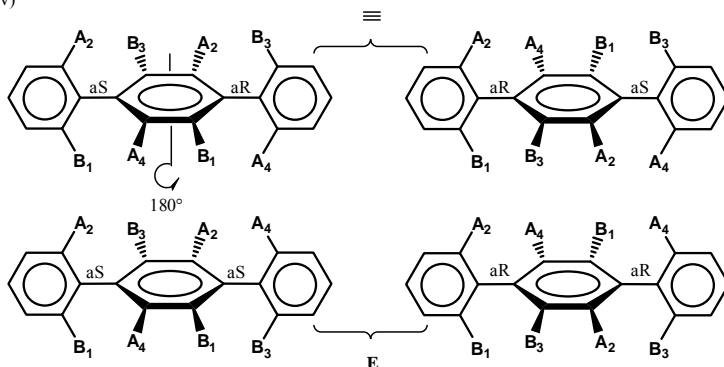
ii)



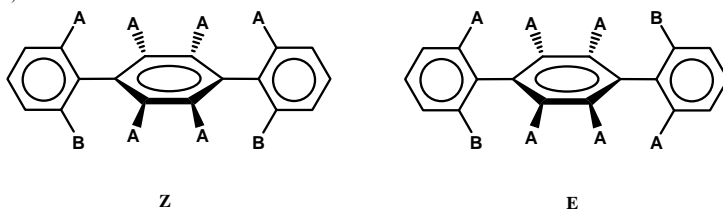
iii)



iv)



v)



(Daru János)

HO-30.

A FeS oldhatósági szorzata definíció szerint a következő:

$$L = [\text{Fe}^{2+}][\text{S}^{2-}].$$

A szulfidion koncentrációját a következőképpen számíthatjuk:

$$[\text{S}^{2-}] = L/[\text{Fe}^{2+}] = L/c(\text{Fe}^{2+}) = 5 \cdot 10^{-16} \text{ mol/dm}^3.$$

A kén-tartalmú specieszekre felírhatjuk az anyagmérleget:

$$c(\text{S}) = [\text{S}^{2-}] + [\text{HS}^-] + [\text{H}_2\text{S}],$$

a szulfidion koncentrációval osszuk el az egyenlet mindkét oldalát:

$$c(\text{S})/[\text{S}^{2-}] = 1 + [\text{HS}^-]/[\text{S}^{2-}] + [\text{H}_2\text{S}]/[\text{S}^{2-}];$$

majd behelyesítjük az egyensúlyi állandókat:

$$c(\text{S})/[\text{S}^{2-}] = 1 + [\text{H}^+]/K_2 + [\text{H}^+]^2/(K_2K_1).$$

Ebből az egyenletből számíthatjuk a $[\text{H}^+]$ -t.

$[\text{H}^+] = 4,47 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$. Tehát a csapadék **pH = 3,35**-nél kezd leválni.

A teljes leválásnál a vas(II) koncentrációja 0,01%-ra csökken, tehát $1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$ lesz. Figyelembe kell venni, hogy a leváló csapadék csökkenti a kén-tartalmú specieszek koncentrációját is, tehát $c(\text{S}) = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$ lesz. A fenti módon számíthatjuk a pH-t. Az eredmények alapján, azt mondhatjuk, hogy a csapadék teljesen leválik **pH = 7,77**-ig.

A feladatra 12 megoldás érkezett. Hibátlan megoldást küldött be Gál Bálint, Májusi Gábor, Mestyán Márton, Molnár Dávid és Sveiczzer Attila. A feladat megoldásánál a legtöbb problémát a feladat második részében, a kén-tartalmú specieszek koncentrációjának csökkenésének észrevétele okozta. A pontátlag 86,7 %.

(Varga Szilárd)

HO-31.

a) Először gondoljuk végig, hogy milyen folyamatok játszódnak le!

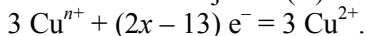
- a réz(III) réz(II)-vé redukálódik
- az O^{2-} egy része O_2 -é oxidálódik
- a perklórsav csak savanyítás céljából van az oldatban, benne a klór maximális oxidációs állapotban van, tovább nem tud oxidálódni, az O^{2-} nem tudja redukálni

Legyen a réz átlagos oxidációs száma n . Mivel az $YBa_2Cu_3O_x$ vegyület semleges, ezért felírhatjuk rá az elektroneutralitás elvét (Y^{3+} ; Ba^{2+} és O^{2-} ionokként kezeljük az egyes alkotókat):

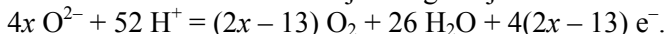
$$(+3) + 2 \cdot (+2) + 3 \cdot (n) + x \cdot (-2) = 0;$$

$$n = (2x - 7)/3.$$

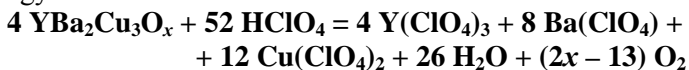
Írjuk fel a $+n$ töltésű réz ionok redukcióját réz(II)-é:



Az elektronokat az O^{2-} ionok oxidációja szolgáltatja:



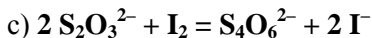
A két redox félreakciót egy egyenletbe foglalva kapjuk a savas oldás egyenletét:



(1 pont)



(0,5 pont)



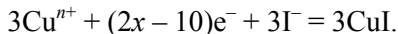
(0,5 pont)

d) Vizsgáljuk meg, milyen folyamatok játszódnak le a savas KI-os oldás során!

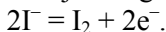
- a réz(III) és réz(II) ionok réz(I) ionná redukálódnak
- a jodidionok jóddá oxidálódnak
- a perklórsav csak savanyítás céljából van az oldatban

Írjuk fel a $+n = (2x - 7)/3$ töltésű réz ionok redukcióját réz(I)-é

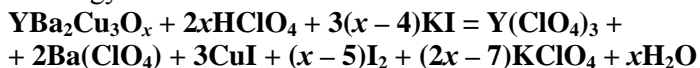
jodidionok jelenlétében (ugyanis a folyamatot a csapadékképződés segíti lejátszódni):



Az elektronokat a I^- ionok oxidációja szolgáltatja:



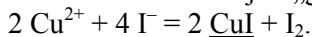
A két redox félreakciót egy egyenletbe foglalva kapjuk a savas, KI-os oldás egyenletét:



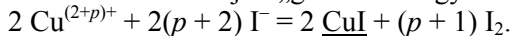
(1 pont)

e) Az **A** módszer során minden rezet réz(II) formájában mérünk, míg a **B** módszernél mindet az eredeti oxidációs állapotában.

Az **A** módszerben a jód „generálás” egyenlete:



A **B** módszerben a jód „generálás” egyenlete:



Az **A** esetben az HTS réz-tartalma a tömegből és a titrálásból is számítható:

$$n(\text{Cu}) = 3m_A/M(\text{HTS}) = c_T V_A.$$

A **B** esetben az HTS réz-tartalma a tömegből és a titrálásból is számítható:

$$n(\text{Cu}) = 3m_B/M(\text{HTS}) = c_T V_B/(p + 1).$$

A két egyenletből kifejezhető p :

$$p = (V_B m_A - V_A m_B)/(V_A m_B)$$

(4 pont)

f) Írjuk fel az elektroneutralitást!

$$(+3) + 2 \cdot (+2) + 3 \cdot (+2 + p) + x \cdot (-2) = 0,$$

ebből x kifejezhető:

$$x = 6,5 + 1,5p$$

(2 pont)

g) Az e) és f) feladatrészt eredményeiből számíthatók a kérdéses paraméterek: $p = 0,2$, illetve $x = 6,8$.

Tehát a HTS képlete: **YBa₂Cu₃O_{6,8}**.

(1 pont)

A feladatra 9 megoldás érkezett. Hibátlan megoldást küldött be Kis-Tóth Annamária. A feladat megoldásánál a legtöbb problémát a reakcióegyenletek helyes rendezése, illetve a perklórsav szerepének felismerése okozta. A pontátlag 43,3 %.

(Varga Szilárd)