

## Feladatok

*A dolgozatokat a következő címen várjuk 2008. február 25-ig postára adva. A később postázott leveleket nem tudjuk figyelembe venni a pontversenyben! Kérjük a formai követelmények figyelembe vételét!*

### **KÖKÉL Feladatok haladóknak**

ELTE Kémiai Intézet

Budapest 112

Pf. 32

1518

**H81.** Milyen arányban kell összeönteni 0,1 M-os HCl oldatot és 0,1 M-os  $\text{H}_2\text{A}$  oldatot, hogy az oldatban a  $\text{HA}^-$  és a  $\text{H}_2\text{A}$  speciesek koncentrációja megegyezzen?

A  $\text{H}_2\text{A}$  savállandói:  $K_{s1}=9,60\cdot 10^{-2}$ ;  $K_{s2}=2,90\cdot 10^{-3}$

A borkősav savállandói  $K_{s1}=9,60\cdot 10^{-4}$ ;  $K_{s2}=2,90\cdot 10^{-5}$ . Végezd el a fenti számítást ezekkel az értékekkel is! Mit tapasztalsz az előzőhöz képest? Vajon mi lehet az oka?

(Klencsár Balázs)

**H82.** Egy ipari folyamat során képződött anyalúg  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SCN}^-$  és  $\text{CN}^-$  tartalmát titrimetriásan határoztuk meg. 10,00  $\text{cm}^3$ -es mintát vettünk, amit 100,0  $\text{cm}^3$ -re hígítottunk. E törzsoldat 10,00  $\text{cm}^3$ -ét Liebig szerint (a végpontot a leváló  $\text{AgCN}$  csapadék jelzi) gyenge zavarosság eléréséig titráltuk cianidra, ekkor 25,00  $\text{cm}^3$  0,01  $\text{mol/dm}^3$ -es ( $f=0,880$ )  $\text{AgNO}_3$  oldat fogy. Ezután még 100,0  $\text{cm}^3$ -t mértünk be a fenti  $\text{AgNO}_3$  oldatból a titrálólombikba (feleslegben vettük), majd szűrtük az oldatot. A szűrlet fölös  $\text{Ag}^+$ -tartalmára 30,40  $\text{cm}^3$  0,01  $\text{mol/dm}^3$ -es ( $f=0,8330$ )  $\text{KSCN}$ -oldat fogyott. A csapadékot szűrés után salétromsavval forraltuk, majd szűrtük. (Segítség: A salétromsavas forralás elbontja az ezüst-rodanidot és az ezüst-cianidot, de az ezüst-kloridot változatlanul hagyja.) A szűrletet 250  $\text{cm}^3$ -es mérőlombikba mostuk, majd jelre töltöttük, ebből 20,00  $\text{cm}^3$ -t titráltunk, melynek  $\text{Ag}^+$ -tartalmára 5,20  $\text{cm}^3$  fogy a fenti  $\text{KSCN}$ -oldatból.

- Írd fel az analízis során lejátszódó kémiai reakciók rendezett ionegyenleteit!
- Add meg az anyalúg  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SCN}^-$  és  $\text{CN}^-$  tartalmát  $\text{mol/dm}^3$ -ben!

(Lovas Attila)

**H83.** Az **A** vegyület összetételét a következő képlettel adhatjuk meg:  $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Mind az **A** vegyület, mind az oldata rózsaszínű. 1 mol **A** vegyület vizes oldatát  $\text{AgNO}_3$ -tal reagáltatva azonnal 3 mol  $\text{AgCl}$  csapadékot ad. 1 mol **A** hevítése során 18 gramm víz távozik **B** vegyület képződése mellett. 1 mol **B** vegyület vizes oldatát  $\text{AgNO}_3$ -tal reagáltatva azonnal 2 mol  $\text{AgCl}$  csapadékot ad. Ha a szuszpenziót jelentősen meghígítjuk, további 1 mol  $\text{AgCl}$  csapadék válik le az  $\text{AgNO}_3$  hatására (bár nagyon lassan). Az **A** és **B** vegyület komplexionja oktaéderes szerkezetű és a ligandumok a lehető legszimmetrikusabban helyezkednek el.

- Mi az **A** és **B** vegyület, nevezd el őket!*
- Írd fel az  $\text{AgNO}_3$ -tal lejátszódó reakciókat!*
- Milyen komplexion képződik **B**-ből, amivel az  $\text{Ag}^+$  csak lassan reagál? Nevezd el!*
- Rajzold fel **A** és **B** komplexionjainak a szerkezetét! (Használj vas-tagított és szaggatott ékeket a térszerkezet érzékeltetéséhez!)*

(észt feladat)

**H84.** Egy vastárgyra elektrolízissel kadmiumréteget ( $1,00 \cdot 10^{-2}$  mm) választunk le. A töltésmennyiség méréséhez az elektrolizálócellával sorba kötött KI-coulométert használunk (ezen coulométerben KI-t oxidálunk jóddá elektromos árammal). A coulométerben lévő oldatot  $250 \text{ cm}^3$ -re hígítjuk, majd e törzsoldat  $20,0 \text{ cm}^3$ -es részletét  $0,01 \text{ mol/dm}^3$ -es  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  oldattal titráljuk. A fogyás  $23,2 \text{ cm}^3$  volt.  $\rho(\text{Cd}) = 8,70 \text{ g/cm}^3$ .

- Írd fel a lejátszódó anód- és katód folyamatokat az elektrolizálócellában, illetve a coulométerben!*
- Számítsd ki a felhasznált elektromos töltés mennyiségét!*
- Számítsd ki a vastárgy felszínét!*

(észt feladat)

**H85.** Egy ismeretlen, élénksárga színű, szilárd szerves vegyület  $1,98 \text{ g}$ -ját  $12,25 \text{ dm}^3$  standard állapotú levegőben maradéktalanul elégetjük. Az égéstermékot szobahőmérsékletre hűtve  $0,54 \text{ cm}^3$  víz kondenzál. A maradék háromkomponensű gázelegyet  $1 \text{ dm}^3$ ,  $0,1 \text{ M}$ -os  $\text{NaOH}$  oldatban elnyelve a kapott oldat pH-ja  $10,194$ . Az ezután megmaradó  $1 \text{ bar}$  nyo-

mású gázelegyenben az oxigén parciális nyomása pontosan  $\frac{4}{45} \cdot 10^5$  Pa . A

vegyületről tudjuk továbbá, hogy vízben kevésbé oldódik, oldata nagyon enyhén savas kémhatású. Enyhe redukciójával egy sav-bázis amfoter vegyülethez jutunk, mely vizes oldatban bázikus jellegű. Erős redukció hatására egy bázist kapunk. A vegyület ezen kívül Fe(III) ionokkal színreakciót ad. Az ismeretlen közönséges körülmények között brómmal egyáltalán nem reagál, viszont UV fény és  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  feletti hőmérséklet hatására intenzív, háromlépéses reakciót tapasztalunk. Vaskatalizátor segítségével, igaz nagyon nehezen, de szintén reakcióra bírható brómmal.

a) *Add meg a vegyület összegképletét!*

b) *Add meg az összes lehetséges izomer képletét és nevét, amelyekre a feladatban megadott vizsgálatok mindegyike teljesül!*

c) *Írd fel a feladatban említett összes reakció egyenletét!*

$$K_{s1(\text{H}_2\text{CO}_3)} = 4,2 \cdot 10^{-7}; K_{s2(\text{H}_2\text{CO}_3)} = 4,8 \cdot 10^{-11}$$

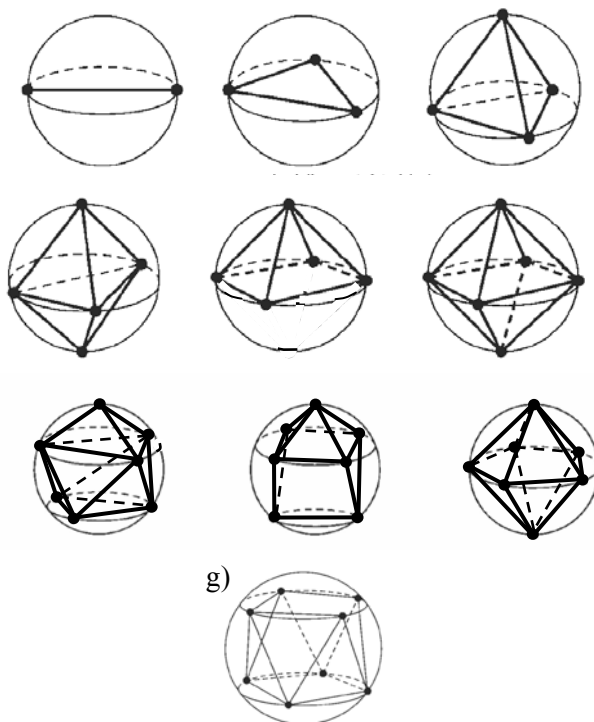
(Klencsár Balázs)

## Vegyértékelektronpár-taszítási elmélet

A VSEPR (**V**alence **S**hell **E**lectron **P**air **R**epulsion) elmélet azon alapszik, hogy a molekula vegyértékhéján elhelyezkedő (kötő és nemkötő) elektronpárok taszítják egymást, egymástól a lehető legtávolabb igyekeznek elhelyezkedni. Ezen felismerés alapján a következőképpen becsülhetjük a molekulák alakját. A molekula központi atomját helyezzük el egy képzeletbeli gömb középpontjában, a ligandumokat és nemkötő elektronpárokat pedig a gömb felszínén, oly módon, hogy egymástól a lehető legtávolabb helyezkedjenek el (ez az ún. gömbfelületi modell). A gömbfelületi modell alapján az elektronpárok száma szerint a következő geometriák az optimálisak:

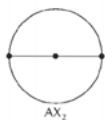
	elektronpárok száma	alakzat
(a)	2	lineáris
(b)	3	trigonális
(c)	4	tetraéder

(d1)	5	trigonális bipiramis
(d2)		négyzetes piramis
(e)	6	oktaéder
(f1)	7	egyik lapján „befedett” oktaéder
(f2)		egyik lapján „befedett” trigonális prizma
(f3)		pentagonális bipiramis
(g)	8	négyzetes antiprizma

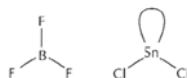
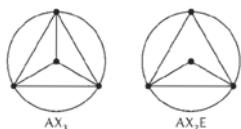


Ezek az alakzatok adják meg a molekulák alakját, azaz az elektrópárok elrendeződését. A következőkben a főbb szerkezeti típusokat tekintjük át, példákkal, de a teljesség igénye nélkül.

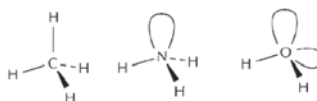
Vegyületek, ahol két elektrópár veszi körül a központi atomot ( $AX_2$ ); lineáris szerkezetűek:



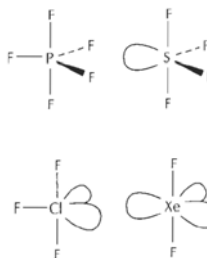
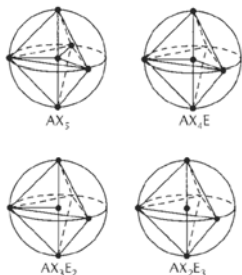
Vegyületek, ahol három elektronpár veszi körül a központi atomot ( $AX_3$ ;  $AX_2E$ ); trigonálisak, vagy V-alakúak:



Vegyületek, ahol négy elektronpár veszi körül a központi atomot ( $AX_4$ ;  $AX_3E$ ;  $AX_2E_2$ ); tetraéderek, trigonális piramisok vagy V-alakúak:



Vegyületek, ahol öt elektronpár veszi körül a központi atomot ( $AX_5$ ;  $AX_4E$ ;  $AX_3E_2$ ;  $AX_2E_3$ ); trigonális bipiramisok, torzult tetraéderek, T-alakúak vagy lineárisak:



Vegyületek, ahol hat elektronpár veszi körül a központi atomot ( $AX_6$ ;  $AX_5E$ ;  $AX_4E_2$ ); oktaéderek, tetragonális piramisok vagy síknégyszetesk:



A kötésszögek pontosabb becsléséhez a következő hatásokat is figyelembe kell venni:

- A nemkötő elektronpárok térigénye nagyobb, mint a kötő pároké.
- A kötés térigénye csökken a ligandum elektonegativitásának növekedésével (illetve a központi atom elektronegativitásának csökkenésével).
- A kettős és hármas kötés kettő, illetve három elektronpárt tartalmaz, ezért térigénye nagyobb, mint az egyes kötésnek.

### HO-32.

- a) Milyen a térszerkezete a következő molekuláknak (ionoknak)? Becsüld meg a VSEPR elmélet alapján a térszerkezetet, illetve a kötésszögek nagyságát! Rajzold fel a szerkezeteket! (Használd vastagított és szaggatott ékeket a térszerkezet érzékeltetéséhez és jelöld a nemkötő elektronpárokat is!)

$\text{IOF}_5$ ;  $\text{IO}_3^-$ ;  $\text{XeO}_2\text{F}_2$ ;  $\text{SOF}_4$ ;  $\text{XeOF}_4$ ;  $\text{XeO}_3\text{F}_2$ ;  $\text{IBr}_2^-$ ;  $\text{XeF}_3^+$ ;  $\text{SOF}_2$ ;  $\text{SbF}_4^-$

A Lewis-bázisok elektronpár-donorok, míg a Lewis-savak elektronpár-akceptorok; egy Lewis-sav és egy Lewis-bázis egymással datív kovalens kötésű komplexet tud képezni. A savakról és bázisokról fontos információkat nyerhetünk komplexeik szerkezetének szisztematikus vizsgálatával.

- b) Mi a térszerkezete a  $\text{BF}_3$ , az  $\text{NH}_3$  és a  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$  molekuláknak?  
 c) Mi a térszerkezete  $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_3$ ,  $\text{BF}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$  és a  $\text{BF}_3 \cdot \text{CO}$  komplexeknek?

Az ammóniás komplexben az FBF kötésszög  $111^\circ$ , a trimetilaminosban ugyanez a kötésszög  $107^\circ$ , míg a szén-monoxidosban  $120^\circ$ .

- d) Milyen következtetést vonhatunk le ezekből az adatokból a Lewis-bázisok donáló képességéről? Válaszod indokold!


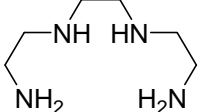
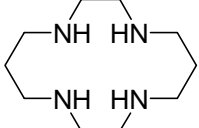
e) *Becsüld meg a  $XBX$  kötősszöget a  $BCl_3$ ,  $BCl_3 \cdot NH_3$  és a  $BCl_3 \cdot CO$  molekulákban! Rajzold fel térszerkezeteiket!*

Megjegyzés: A  $CH_3$ -csoport térszerkezetével ne foglalkozunk külön; kezeljük úgy, mintha egy atomból álló ligandum lenne!

(Varga Szilárd)

**HO-33.** Az 1987-es kémiai Nobel-díjat Donald J. Cram, Jean-Marie Lehn és Charles J. Pedersen kapták a szupramolekuláris kémia területén elért eredményeikért. A szupramolekuláris kémiát 1978-ban Lehn a molekuláris szerveződések és az intermolekuláris kötések kémiájaként definiálta. A következő kérdések és a rájuk adott válaszok ehhez a témakörhöz juttatják közelebb az érdeklődőket.

a) A  $Cu^{2+}(aq) + \text{ligandum}(aq) \rightarrow [Cu(\text{ligandum})]^{2+}(aq)$  reakciót vizsgálták  $25^\circ C$ -on különböző a ligandumokkal. A következő adatokat kapták:

Ligandum	$\Delta_r H^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta_r S^\circ$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
	-105	23,8
	-90,4	81,5
	-76,6	215

- *Számold ki az egyes komplexek stabilitási állandóit! Magyarázd a tapasztalt tendenciákat!*

Megj:  $\lg K_{st}([Cu(NH_3)]^{2+}) = 4,27$ ;  $\lg K_{st}([Cu(NH_3)_2]^{2+}) = 3,59$ ;

$\lg K_{st}([Cu(NH_3)_3]^{2+}) = 3,00$ ;  $\lg K_{st}([Cu(NH_3)_4]^{2+}) = 2,19$

Az egyensúlyi állandó számításához a standard szabadentalpiaváltozás és az egyensúlyi állandó közötti összefüggést használhatjuk:

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$$

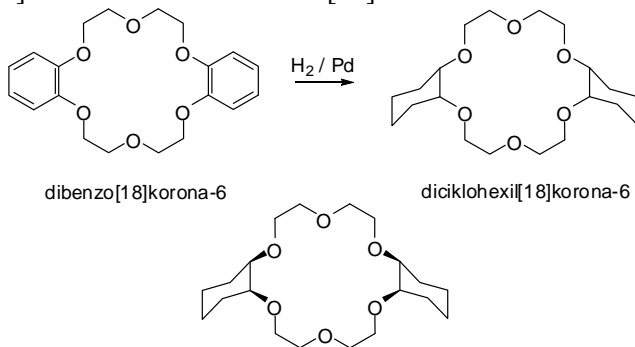
ahol  $\Delta_r G^\circ$  a reakció standard szabadentalpiaváltozása [ $\text{J mol}^{-1}$ ];  $R$  az egyetemes gázállandó [ $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ];  $T$  a hőmérséklet [ $\text{K}$ ];  $K$  az egyensúlyi állandó.

A szabadentalpiaváltozás az entrópiaváltozásból és az entalpiaváltozásból számítható:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

ahol  $\Delta G^\circ$  a szabadentalpiaváltozás [ $\text{J mol}^{-1}$ ];  $\Delta H^\circ$  az entalpiaváltozás [ $\text{J mol}^{-1}$ ];  $\Delta S^\circ$  az entrópiaváltozás [ $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ];  $T$  a hőmérséklet [ $\text{K}$ ].

b) A kation- és anionmegkötő tulajdonságú koronaéterek felfedezése Charles Pedersen nevéhez köthető. A következő eljárással állított elő dibenzo[18]korona-6-ból diciklohexil[18]korona-6-ot:



**A**

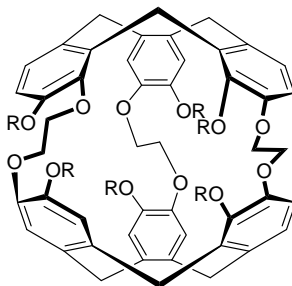
Az enantiomereket is beleértve öt izomer keletkezett a redukció során. Ezek közül a *cisz-szin-cisz*-diciklohexil[18]korona-6-ot (**A** izomer) mutatja a mellékelt ábra. A további izomereket *cisz-anti-cisz*, *transz-szin-transz*, *transz-anti-transz*, illetve *cisz-transz* jelzővel illelhetjük.

- *Rajzold fel a keletkezett izomereket! A fenti izomerelnevezéseket rendeld hozzá a szerkezetekhez!*
- *Konformációs mozgásokkal (kötések körüli elforgatásokkal) egymásba alakíthatók ezek az izomerek?*
- *Mely izomerek királisak?*

c) A mesterséges érzékelők fejlesztésének egyik érdekes és izgalmas területe a semleges molekulákat megkötő vegyületek előállítását és vizsgálata. Az egyik ilyen vegyületcsalád a kriptofánok családja, melyet Donald



Cram eredményei alapján fejlesztettek ki. Ezen vegyületcsalád első képviselője a kriptofán-A:



Kriptofán-A R=CH<sub>3</sub>

A kriptofán-A metánmegkötési képességét vizsgálták különböző oldószer-ekben, standard körülmények között. A mérések során a következő adatokat kapták:

Oldószer	$\rho$ (oldószer) [g cm <sup>-3</sup> ]	$K_{st}(\text{metán})$ [M <sup>-1</sup> ]	$K_{st}(\text{oldószer})$ [M <sup>-1</sup> ]
(CHCl <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	1,60	130	0,00
CHCl <sub>3</sub>	1,48	?	10,0

A táblázatban  $K_{st}(\text{metán})$  a metán kötődési állandója (komplexstabilitási állandó) a feltüntetett közegben, míg  $K_{st}(\text{oldószer})$  a tiszta oldószer kriptofán-A-val képzett komplexének a stabilitási állandója.

- *Mennyi a metán kötődési állandója kloroformos közegben? (Feltételezzük, hogy minden körülmény megegyezik a két mérés során, csak az oldószer anyagi minősége különbözik.)*

(Varga Szilárd)