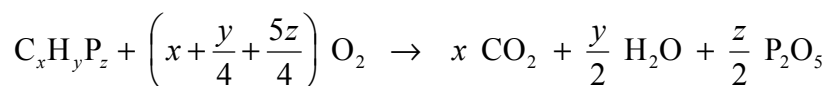


## Feladatok haladóknak

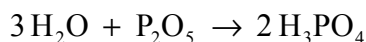
Szerkesztő: Magyarfalvi Gábor és Varga Szilárd  
([gmagyarfalvi@chem.elte.hu](mailto:gmagyarfalvi@chem.elte.hu), [szilard.varga@bolyai.elte.hu](mailto:szilard.varga@bolyai.elte.hu))

### Megoldások

**H91.** A vegyület foszfor-tartalma foszfor(V)-oxiddá ( $P_2O_5$ , megjegyzendő, hogy valóságban azonban  $P_4O_{10}$  molekula keletkezik) ég el, mely a jelenlévő vízzel foszforsavat ( $H_3PO_4$ ) képez. Az egyszerűség kedvéért természetesen számolhatunk  $P_2O_5$ -dal is:



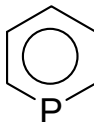
A foszfor-pentoxid teljes mennyiségéből  $H_3PO_4$  keletkezik, és mellette még víz is marad:



Mivel az égés során  $z/2$  mólnyi  $P_2O_5$  keletkezett, ebből  $z$  mólnyi  $H_3PO_4$  jön létre, melyhez  $3z/2$  mólnyi vízre van szükség, tehát a foszforsav-oldat víztartalma  $(y/2 - 3z/2)$  mólnyi. A foszforsav ( $M=98$  g/mol) és a víz ( $M=18$  g/mol) mennyiségéből meghatározhatjuk az  $y : z$  arányt. A 84,48 tömeg%-os foszforsav-oldatban a  $H_3PO_4 : H_2O$  arány:  $(84,48 / 98) / (15,52 / 18) = 1 : 1$ , azaz  $y/2 - 3z/2 = z$ , melyből azt kapjuk, hogy  $y = 5z$ . A  $CO_2$  – maradék  $O_2$  arányból pedig megkaphatjuk  $x$  értékét:

$$\begin{aligned} 10 - \left(x + \frac{y}{4} + \frac{5z}{4}\right) &= \frac{x}{2} \\ 10 - x - \frac{5z}{4} - \frac{5z}{4} &= \frac{x}{2} \\ x &= \frac{20 - 5z}{3} \end{aligned}$$

Most már csak annyi a dolgunk, hogy megkeressük a reális megoldást:  $z = 1$  esetén  $x = 5$ , minden más esetben kémiai szempontból irreleváns az eredmény. Tehát a vegyület összegképlete:  $C_5H_5P$ , egy lehetséges szerkezet az ún. foszfabenzol (más néven foszfinin vagy foszforin), a piridin foszfor-analógja:



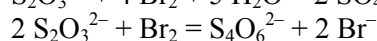
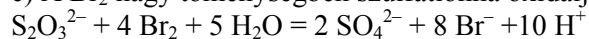
(Benkő Zoltán)

### H92.

a) A víz deutériumtartalma nagyobb egy fa leveleiben, mint a gyökereiben, mivel a  $D_2O$  és  $HDO$  nehezebben párolog, mint a  $H_2O$ , így feldúsulnak a levélben található vízben. Ekkora hatású izotópeffektus nincs a növény gyökerében. (2 pont)

b) Ahogy többen kísérleteik alapján meg is állapíthatták, a tiszta vízben olvad el hamarabb a jégkocka. Akár sós, akár tiszta vízben tartjuk a jégkockát, ha nem túl kevés a folyadék, akkor az egy idő múlva beálló egyensúlyi állapot mindkét esetben egy homogén hőmérsékletű sóoldat lesz (tiszta víz esetén 0 koncentrációjú). Azonban az egyensúly nem ugyanolyan gyorsan áll be, vagyis az oldódás kinetikája a hasonló végállapot ellenére különböző lesz. Az olvadás során a hőátadást kell vizsgálnunk, és ez a két esetben nem ugyanolyan: egyrészt a hővezetés a sós vízben kissé lassabb, másrészt az olvadó jégből keletkező víz elegyedése a sós és ezért sűrűbb vízzel lassabb, mint a különböző hőmérsékletű tiszta vizek elegyedése. (2 pont)

c) A  $Br_2$  nagy töménységben szulfátiónná oxidálja a tioszulfátot, míg hígabb oldatban csak ditionáttá.



A reakcióegyenletekből következik a nyolcszoros fogyás a tömény oldatok esetén. (2 pont)

Ez az oxidáló erő már további kétszeres hígításra már nem változik jelentősen, így a fogyás változatlan. (2 pont)

d) A két fémlemez összehegedése nem más, minthogy a két fémkristály-rácsból egy egységes, új rács jön létre. Mikroszkopikus megfogalmazásban ez a folyamat entalpiában kedvező, hiszen az egyes fémek elektronrendszere ezáltal mindkét fémre kiterjed, ami jelentős energianyereség. Makroszkopikus megfogalmazásban: csökkennek a szabad felületek, ami a felületek létrehozásához szükséges energia felszabadulásával jár. (1 pont)  
 Entrópiában a folyamat kissé kedvezőtlen, hiszen két testből egy lett, ami a szabadsági fokok csökkenését jelenti. (1 pont)

Összefoglalva: mind az összentalpia, mind pedig az összentrópia csökken.

*A pontozás úgy történt, hogy a helyes válaszok a helyes indoklással kapták a fentiekben megadott pontokat. Helyes válasz hibás indoklással, vagy hibás válasz bármilyen indoklással nem kapott pontot. Az átlagpontoszám 2,7, a legjobb eredmény 8 pont lett (Kondacs László). A b) részfeladat esetén sokan olyan törvényszerűségeket próbáltak alkalmazni (Raoult- törvények, kisózási elv, stb.), amelyek egyensúlyok leírására alkalmasak, de nem mondanak semmit az egyensúlyhoz vezető útról. Ebben a kérdésben pedig éppen arról kellett elgondolkodni.*

(Stirling András)

### H93.

a) Ha az egy elvégzett titrással sikerül két koncentrációt azonosítani, a harmadik magától értetődően adódik, ezért nem szükséges a titráshoz mindhárom ismeretlent felhasználni. Ez a könnyebbség leszűkíti azon keverési arányok számát, amelyek nem használhatók fel az azonosításra. A felhasználásra alkalmatlan térfogatarányok az 1:1 és az 1:2.

Az arány kiválasztása után, a rendelkezésre álló térfogatmérő eszközök, a lehetséges hat féle mérendő fogyás és a mérőoldat koncentráció ismeretében a titrást megtervezhetjük. Nem célja a feladatnak a pontos kvantitatív analízis, de ügyelni kell arra, hogy a lehetséges hibaforrások az elkülönítést ne akadályozzák. Ilyen hiba lehet a levegő CO<sub>2</sub> tartalma, a térfogatmérő eszközök pontossága, emberi hiba, stb. A legsúlyosabb esetünkben az indikátorhiba lesz, ennek nagyságrendjére teszünk becslést. Mint ahogy a probléma kitűzése sem utalt a hibalehetőségek kezelésére, látni fogjuk, hogy csak szélsőséges esetekben lehet számottevő jelentőségük.

Praktikus okokból például az 1:3 arány és 5 cm<sup>3</sup>-es pipetta választás lehetséges. Ekkor a mérés menete:

Két választott oldatból 5 cm<sup>3</sup>-t (1. oldat) és 15 cm<sup>3</sup>-t (2. oldat) pipettázunk egybe, esetlegesen kiforralt desztillált vízzel kétszeresére hígítjuk és 1-2 csepp metilnarancs indikátort adunk hozzá. A titrást 0,1 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú HCl oldattal sárgából hagymahéj színig való átmenetig végezzük.

A várható fogyások ideális körülmények közt NaOH + HCl = NaCl + H<sub>2</sub>O egyenlet alapján:

| $c_{\text{NaOH}}$ (mol/dm <sup>3</sup> )<br>1. oldat | $c_{\text{NaOH}}$ (mol/dm <sup>3</sup> )<br>2. oldat | $n_{\text{NaOH}}$ (mmol)<br>össz. | $V_{\text{HCl}}$ (cm <sup>3</sup> )<br>fogyás |
|------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------------------|
| 0,1                                                  | 0,2                                                  | 3,5                               | 35                                            |
| 0,1                                                  | 0,3                                                  | 5,0                               | 50                                            |
| 0,2                                                  | 0,1                                                  | 2,5                               | 25                                            |
| 0,2                                                  | 0,3                                                  | 5,5                               | 55                                            |
| 0,3                                                  | 0,1                                                  | 3,0                               | 30                                            |
| 0,3                                                  | 0,2                                                  | 4,5                               | 45                                            |

A fogyás ismeretével mindhárom oldat azonosítható. Több megoldó is a gyakorlatban feleslegesen nagy, dm<sup>3</sup> nagyságrendbe eső részleteket mért ki, így a fogyásai is ilyen hatalmasak lettek.

A második probléma az indikátorhiba miatti pontatlanság és a nem ideális arányok megválasztásakor lép fel:

Metilnarancs (gyenge sav HA jelöléssel) esetén:  $pK_A=3,76$  ezért a jelzett végpont savas, az oldatot túltitáljuk. Sav-bázis titrálás során a végpontot akkor állapítjuk meg, ha a kétszínű indikátor protonált és deprotonált formája egyenlő koncentrációban van jelen. A színátmenet érzékelése akkor kezdődik, ha az egyik forma aránya eléri a 10 %-ot. 90 % felett a szín állandósul. A titrálás végpontjában  $[HA]=[A^-]$ :

$$K_A = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

$K_A = [H^+]$  a végpont pH-ja 3,76 .

Ha a NaOH oldat  $V$  térfogatú és  $c$  koncentrációjú volt eredetileg a 0,1 mol/dm<sup>3</sup>-es HCl oldatból a fogyás  $x$ . Ekkor a végpontban:

$$[H^+]_{\text{HCl}} \cdot x - [OH^-]_{\text{NaOH}} \cdot V = [H^+]_{\text{végső}} \cdot (V + x)$$

Behelyettesítve:

$$0,1 \cdot x - V \cdot c = (V + x) \cdot 10^{-\text{pH}}$$

A konkrét szám példa adataival a fogyás  $V=20 \text{ cm}^3$  és  $c=0,125 \text{ mol/dm}^3$  felhasználásával  $25,08 \text{ cm}^3$  a várt  $25 \text{ cm}^3$  helyett és esetleges hígítással tovább nő. Ezért nem helyes 1:100 arány közelében keverni az oldatokat, mert az indikátorhiba már ebben az esetben is 0,3 %. Hígabb oldatokra, a végpont  $[\text{H}^+]$  közelében pedig 1 % fölötti.

b) Az oldhatóság nyomásfüggéséhez érdemes az oldódás során bekövetkezett térfogatváltozást megvizsgálni. Szilárd NaCl és desztillált víz keveréséből állítjuk elő a telített oldatot a többség választotta konkrét példán bemutatva:

100 g oldat a sűrűség alapján  $V_{\text{oldat}} = 83,5 \text{ cm}^3$ .

100 g oldat 21,8 g NaCl és 78,2 g  $\text{H}_2\text{O}$ . A víz sűrűségét  $1 \text{ g/cm}^3$ -nek véve a két részlet térfogata:  $V_{\text{NaCl}}=10,1 \text{ cm}^3$  és  $V_{\text{víz}}=78,2 \text{ cm}^3$ .

Az oldódás során  $\Delta V = -4,8 \text{ cm}^3 < 0 \text{ cm}^3$ .

A Le Chatelier-elv alapján a nyomás növelését az oldat térfogatának csökkenése kompenzálja, ez pedig arra mutat, hogy a növekvő nyomással oldódás jár együtt.

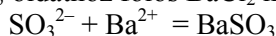
*A feladatra 31 megoldás érkezett, a pontátlag 5,97. A b) részre kevesebben adtak megoldást. Az a) résznél több helyen hiányzott a megfelelő arányok kiválasztásának indoklása, illetve a titrálás gyakorlati megvalósításának minimális megfontolása. Májusi Gábor mindkét feladatrészre adott megoldása kiemelkedő.*

(Nagy Péter)

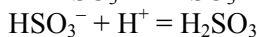
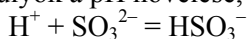
#### H94.

##### I. tanuló:

$\text{Na}_2\text{SO}_3$  oldathoz fölös  $\text{BaCl}_2$  hozzáadására:

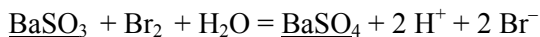


A  $\text{BaCl}_2$  savasan hidrolizál, a  $\text{Br}_2$ -os víz hozzáadása után tovább csökkenti az oldat pH-ját, emiatt a következő egyensúlyok a pH növelése, vagyis a  $\text{SO}_{2(\text{g})}$  kibuborékolása irányába tolódnak el:



Itt követi el a tanuló a hibát, ugyanis a  $\text{SO}_{2(\text{g})}$  távozásakor a maximálisan leválhasztható szulfit és emiatt a szulfát koncentráció is csökken.

Az oxidáció során:

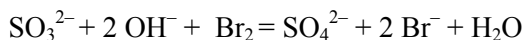


Többen próbálták az első tanuló hibáját azzal magyarázni, hogy a heterogén reakcióban az oxidáció nem teljes. Azonban az oldatban lévő szulfit oxidációjakor a  $\text{BaSO}_3$  visszaoldódik, mert az oldatban lecsökken a szulfit koncentráció.

A hevítés során nem változik egyik esetben sem az összetétel, a végeredmény  $\text{BaSO}_4$ .

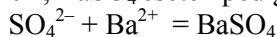
##### II. tanuló

A második tanuló elkerülte az első hibáját, még azelőtt meglúgosította az oldatot, hogy a szulfit elbomolhatott volna.



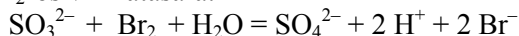
Többen követték el azt a félreértést, hogy a  $\text{Br}_2$ -os víz és a lúgos oldat összekeverésekor helyesen felírták a  $\text{Br}_2$  diszproporcióját, de azt állították, hogy a hipobromit ionok már nem oxidálják a szulfitot.

A másik gyakori félremagyarázás abból származott, hogy a  $\text{BaSO}_4$  csapadék jelenlétében a  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  leválása miatt feltételezték a megoldók tömegcsökkenést az elvárható maximálishoz képest. Az oldhatósági szorzat  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  esetén  $10^{-2}$ ,  $\text{BaSO}_4$  esetén pedig  $10^{-10}$  nagyságrendbe esik.

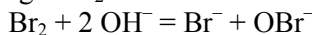


##### III. tanuló

Fölös  $\text{Br}_2$ -os víz hatására:



A felesleges  $\text{Br}_2$  elszíntelenedése:



A  $\text{BaSO}_4$  csapadék a II. tanuló 2) egyenlete szerint itt is leválik.

Mivel a III. tanuló is későn lúgosított, I. tanulóhoz hasonlóan savas közegben bontott el kénessavat, amivel elrontotta a meghatározását.

A II. tanuló mérése alapján:

$$n(\text{Na}_2\text{SO}_3, \text{össz}) = n(\text{BaSO}_4) = 233 \text{ mg} / 233 \text{ g/mol} = 1 \text{ mmol}$$

A 252 mg kezdeti kristályból tehát 126 mg  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  és a maradék 126 mg kristályvíz.

Ez a mennyiség tömegszázalékban 50 %, összetételében  $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

*A feladatra 23 megoldás érkezett, ezek pontátlagos 6,22. A legtöbb megoldó a felsorolt félreértések miatt helytelenül indokolt, a helyes összetételt ennek ellenére a többség meg tudta állapítani. Hiánytalan Sebő Anna, Somlyay Máté, Bacsó András, Dúzs Brigitta, Pócs Eszter Sarolta, Bali Krisztina és Vörös Tamás megoldása.*

(Nagy Péter)

### H95.

a) A háztartási gázórán leolvasott gázfogyasztás úgynevezett gáztechnikai normálállapotra vonatkozik (1 atm nyomás és 15 °C hőmérséklet). Kérdés, hogy mennyi hő szabadul fel 1 m<sup>3</sup> térfogatú, gáztechnikai normálállapotú metán égésekor, ha a keletkező víz légnemű és mennyi, ha a keletkező víz folyékony? Tételezzük fel, hogy az égés előtt a reaktánsok és az égés után a termékek is 25 °C hőmérsékletűek és 1 bar nyomásúak!

#### Megoldás:

A reakcióegyenlet:  $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

A standard moláris reakcióentalpia 25 °C hőmérsékleten, ha vízgőz keletkezik:

$$\Delta_r H^\theta = -1 \cdot \Delta_f H^\theta(\text{CH}_4) - 2 \cdot \Delta_f H^\theta(\text{O}_2) + 1 \cdot \Delta_f H^\theta(\text{CO}_2) + 2 \cdot \Delta_f H^\theta(\text{H}_2\text{O}(\text{g}))$$

$$\Delta_r H^\theta = (-1 \cdot (-74,81) - 2 \cdot 0 + 1 \cdot (-393,51) + 2 \cdot (-241,82)) \text{ kJ mol}^{-1} = -802,34 \text{ kJ mol}^{-1}$$

A standard moláris reakcióentalpia 25 °C hőmérsékleten, ha folyékony víz keletkezik:

$$\Delta_r H^\theta = -1 \cdot \Delta_f H^\theta(\text{CH}_4) - 2 \cdot \Delta_f H^\theta(\text{O}_2) + 1 \cdot \Delta_f H^\theta(\text{CO}_2) + 2 \cdot \Delta_f H^\theta(\text{H}_2\text{O}(\text{l}))$$

$$\Delta_r H^\theta = (-1 \cdot (-74,81) - 2 \cdot 0 + 1 \cdot (-393,51) + 2 \cdot (-285,83)) \text{ kJ mol}^{-1} = -890,36 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$pV = nRT$$

$$n = pV/RT = (101325 \text{ Pa} \cdot 1 \text{ m}^3) / (8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 288,15 \text{ K}) =$$

$$= 42,295 \text{ mol}$$

Ha a metánt tökéletes gáznak tekintjük, a fenti körülmények között 1 m<sup>3</sup> tehát 42,295 mol metánt tartalmaz.

Ha  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  keletkezik, akkor 1 m<sup>3</sup> metán elégeésekor

$$q = 42,295 \text{ mol} \cdot (-802,34) \text{ kJ mol}^{-1} = -33935 \text{ kJ} = -33,935 \text{ MJ a hőváltozás. (A gázművek 34 MJ/m<sup>3</sup> fűtőértékkel számol.)}$$

Ha  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  keletkezik, akkor 1 m<sup>3</sup> metán elégeésekor

$$q = 42,295 \text{ mol} \cdot (-890,36) \text{ kJ mol}^{-1} = -37658 \text{ kJ} = -37,658 \text{ MJ a hőváltozás.}$$

Ez utóbbi 10,97%-al több, tehát ennyivel lenne nagyobb egy kondenzációs kazán hatásfoka, ha minden vízgőz kondenzál és a reakciótermékek 25 °C hőmérsékletűek.

b.) A példában szereplő hagyományos cirkónál 150 °C hőmérsékletű füstgáz, míg a kondenzációs cirkónál 50 °C hőmérsékletű füstgáz hagyja el a házat. Mennyi hő fűti a házat 1 m<sup>3</sup> térfogatú, gáztechnikai normálállapotú földgáz elégeésekor a kétféle cirkó esetén?

#### Megoldás:

**Hagyományos cirkó:** A levegőben 0,21 mol  $\text{O}_2$ -re 0,79 mol  $\text{N}_2$  jut, tehát 1 mol  $\text{O}_2$ -re 0,79/0,21=3,7619 mol  $\text{N}_2$ , illetve 2 mol  $\text{O}_2$ -re 2·3,7619=7,5238 mol  $\text{N}_2$  jut. Az égés egyenlete  $\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ , tehát sztöchiometrikus égés esetén 1 mol  $\text{CH}_4$  elégeésekor a hagyományos cirkó füstgáza 1,0000 mol  $\text{CO}_2$ -t, 2,0000 mol  $\text{H}_2\text{O}$ -t és 7,5238 mol  $\text{N}_2$ -t tartalmaz (összesen 10,5238 mol).

A füstgáz összetétele tehát

$$x(\text{CO}_2) = 1/10,5238 \times 100 = 9,502\%,$$

$$x(\text{H}_2\text{O}) = 2/10,5238 \times 100 = 19,005\%,$$

$$x(\text{N}_2) = 7,5238/10,5238 \times 100 = 71,493\%$$

A füstgázelegy moláris hőkapacitása:

$$C_p = x(\text{CO}_2) \cdot C_{p,m}(\text{CO}_2) + x(\text{H}_2\text{O}) \cdot C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}) + x(\text{N}_2) \cdot C_{p,m}(\text{N}_2) = \\ = (0,09502 \cdot 37,11 + 0,19005 \cdot 33,58 + 0,71493 \cdot 29,125) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 30,7304 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

1 mol ilyen gázelegy felmelegítéséhez szükséges hő 25 °C-ról 150 °C-ra:

$$\Delta H = 1 \text{ mol} \cdot (+30,7304) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 125 \text{ K} = +3841,30 \text{ J}$$

1 mol CH<sub>4</sub> elégetésekor 10,5238 mol füstgáz keletkezik, ekkor 10,5238·3841,30 J = +40425 J = +40,425 kJ kell a füstgáz felmelegítésére, tehát 1 mol földgáz elégetésekor hasznosul -802,34 kJ + 40,41 kJ mol<sup>-1</sup> = -761,93 kJ hő. A tökéletes gázok törvénye alapján 1 m<sup>3</sup> térfogatú, 1 atm nyomású és 15 °C hőmérsékletű metán 42,295 mol, tehát 1 m<sup>3</sup> földgáz égéséből 42,295 mol·(-761,93) kJ = -32226 kJ = -32,226 MJ hő hasznosítható. A hatásfok a gáz fűtőértékéhez képest -761,93/-802,34 = 95,0 %.

**Kondenzációs cirkó** esetén az alacsony füstgáz-hőmérséklet miatt a keletkező víz egy része lecsapódik és a füstgáz telített lesz vízgőzzel. A víz egyensúlyi gőznyomása ezen a hőmérsékleten 12332 Pa, tehát a víz aránya a füstgázban

$$x(\text{H}_2\text{O}) = 12332 \text{ Pa} / 100000 \text{ Pa} = 12,332 \text{ mol\%}.$$

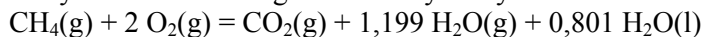
A maradék (100,000 - 12,332) mol% = 87,668 mol% a CO<sub>2</sub> és az N<sub>2</sub> között 1 : 7,5238 arányban oszlik meg, tehát

$$x(\text{CO}_2) = 1/8,5238 \cdot 87,668 \text{ mol\%} = 10,285 \text{ mol\%},$$

$$x(\text{N}_2) = 7,5238/8,5238 \cdot 87,668 \text{ mol\%} = 77,383 \text{ mol\%}.$$

Ez azt is jelenti, hogy minden 1 mol keletkező CO<sub>2</sub> mellett 12,332/10,285 = 1,199 mol víz lesz légnemű és 2,000 - 1,199 = 0,801 mol vízből lesz folyadék. Elhanyagoltuk, hogy a CO<sub>2</sub> egy része a lecsapódó vízben feloldódik. A CO<sub>2</sub> oldódása nem változtatja meg a lecsapódó víz arányát, de csökkenti a füstgázban a CO<sub>2</sub> koncentrációját.

A kondenzációs cirkó esetén az adott körülményeknél a termokémiai egyenlet, figyelembe véve, hogy a fenti arányban keletkezik légnemű és folyékony víz:



A megfelelő moláris entalpiaváltozás:

$$\Delta_r H^\theta = -1 \cdot \Delta H_f^\theta(\text{CH}_4) - 2 \cdot \Delta H_f^\theta(\text{O}_2) + 1 \cdot \Delta H_f^\theta(\text{CO}_2) + 1,199 \cdot \Delta H_f^\theta(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) + 0,801 \cdot \Delta H_f^\theta(\text{H}_2\text{O}(\text{l}))$$

$$\Delta_r H^\theta = -1 \cdot (-74,81) - 2 \cdot 0 + 1 \cdot (-393,51) + 1,199 \cdot (-241,82) + 0,801 \cdot (-285,83) = -837,5920 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Ilyenkor a füstgáz-elegy moláris hőkapacitása:

$$C_p = (37,11 \cdot 0,10285 + 33,58 \cdot 0,12332 + 29,125 \cdot 0,77383) \text{ J mol}^{-1} = 30,496 \text{ J mol}^{-1}$$

1 mol CH<sub>4</sub> elégetésekor (1,0000 + 7,5238 + 1,199) mol = 9,7228 mol füstgáz keletkezik, és ennek a 25 °C-ról 50 °C-ra felmelegítéséhez szükséges entalpia:

$$\Delta H = 9,7228 \text{ mol} \cdot (+30,49) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 25 \text{ K} = +7411,2 \text{ J} = +7,4112 \text{ kJ}$$

A folyékony víz moláris hőkapacitása 75,291 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>, tehát a keletkező 0,801 mol folyékony víz felmelegítéséhez szükséges hőmennyiség:

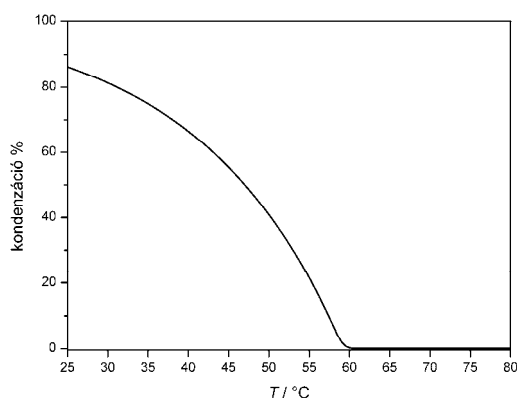
$$\Delta H = 0,801 \text{ mol} \cdot (+75,291) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 25 \text{ K} = +1507,7 \text{ J} = +1,5077 \text{ kJ}.$$

Egy mol földgáz elégetésekor hasznosul -837,5920 kJ + 7,4112 kJ + 1,5077 kJ = -828,6731 kJ. A tökéletes gázok törvénye alapján 1 m<sup>3</sup> térfogatú, 1 atm nyomású és 15 °C hőmérsékletű metán 42,295 mol, tehát 1 m<sup>3</sup> földgáz égéséből 42,295 mol·(-828,6731) kJ = -35049 kJ =

-35,049 MJ hasznosítható. A hatásfok a gáz fűtőértékéhez képest -828,67/-802,34 = 103,3 %.

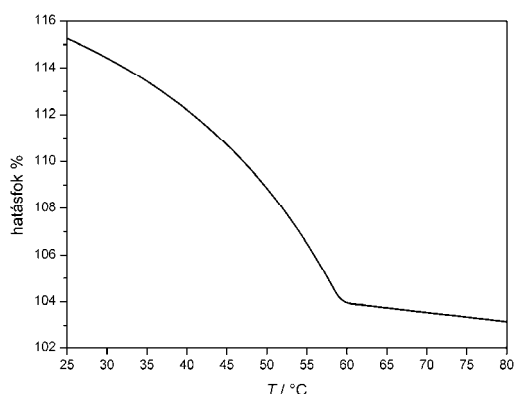
Egy m<sup>3</sup> földgáz égésekor tehát 32,226 MJ hőt hasznosítunk a hagyományos és 35,049 MJ hőt a kondenzációs cirkóban. A kondenzációs cirkó tehát a példában megadott körülmények között 8,8 %-al jobban hasznosítja a földgáz égéséből származó hőt.

A kondenzációs cirkó kazánokban a füstgáz alacsony hőmérsékletre lehűthető és ezt a hőmérsékletet a kazánba visszatérő meleg víz hőmérséklete szabja meg. Végezzük el a fenti számítást minden egész hőmérsékletértékre 25 °C és 80 °C között! Ezek a hőmérséklet-határok a padlófűtésnek, illetve a nagyon forró radiátoros fűtésnek felelnek meg. A számításokhoz ismernünk kell a víz egyensúlyi gőznyomásának hőmérsékletfüggését, aminek táblázatát könyvtárban (Handbook of Chemistry and Physics: 73<sup>rd</sup> Edition (1992-93)) vagy az Internetről (<http://dbhs.wvusd.k12.ca.us/webdocs/GasLaw/Vapor-Pressure-Data.html>) szerezhethetjük be. A számításokat táblázatkezelővel (pl. Excel) elvégezve azt láthatjuk, hogy az égés során keletkező víznek közel 80%-a kondenzál 30 °C-on. Ha a hőcserélő 50 °C-os, akkor a víznek csak közel 40%-a kondenzál, míg 60 °C felett egyáltalán nincs kondenzáció. A fenti számításból látszik, hogy a kondenzáció mértéke a légnyomástól is függ! Egy radiátoros fűtésnél 40 °C lehet a visszatérő víz hőfoka, míg padló- vagy falfűtésnél 25 °C is elérhető. Mindkét esetben a kondenzációs kazán sokkal energiatakarékosabb, mint a hagyományos cirkó.



A kondenzáció mértéke (%) a kazánba visszatérő víz hőmérsékletének függvényében.

A hagyományos cirkóval szemben elsősorban azért magasabb egy kondenzációs kazán hatásfoka, mert hasznosítja a víz kondenzációs hőjét, illetve mert a füstgáz alacsonyabb hőfokon távozik. Ennek megfelelően a hőcserélő hőmérsékletét növelve a kondenzáció arányának csökkenésével erősen romlik a hatásfok, majd a kondenzáció megszűnte után a hatásfok kissé tovább csökken, mert a kiáramló füstgáz hőmérséklete növekszik.



Kondenzációs cirkó hatásfoka (%) egy hagyományos cirkóhoz képest (100%) a kazánba visszatérő víz hőmérsékletének függvényében.

Lakásfűtéssel kapcsolatos gáztakarékosságról a következő Web oldalon lehet még olvasni: <http://garfield.chem.elte.hu/Turanyi/energia.html>.

*A megoldásokról: 28 tanuló küldött be megoldást, közülük 16 eredménye legalább 8 pontos. Majdnem mindenki jól számította ki a gázelegyek összetételét. Sokan úgy számoltak, mintha a megadott reakcióentalpia 1 atm nyomásra és 15 °C hőmérsékletre vonatkozott volna. A példa bonyolultságára tekintettel ezért nem vontam le pontot, bár a megadott képződési entalpiák 1 bar nyomásra és 25 °C hőmérsékletre vonatkoztak.*

(Turányi Tamás)

**HO-37.** A rendezett reakcióegyenletek:

- (1)  $\text{IO}_3^- + 5 \text{I}^- + 6 \text{H}^+ \rightarrow 3 \text{I}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$
- (2)  $\text{I}_2 + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow 2 \text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$
- (3)  $\text{Br}^- + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{BrCl} + \text{Cl}^-$
- (4)  $\text{I}^- + 3 \text{Cl}_2 + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{IO}_3^- + 6 \text{Cl}^- + 6 \text{H}^+$
- (5)  $\text{BrCl} + \text{CN}^- \rightarrow \text{BrCN} + \text{Cl}^-$
- (6)  $\text{Cl}_2 + \text{CN}^- \rightarrow \text{ClCN} + \text{Cl}^-$
- (7)  $\text{BrCN} + 2 \text{I}^- \rightarrow \text{Br}^- + \text{CN}^- + \text{I}_2$

Az első kísérlet során megállapítjuk a **halogénid**-ionok (és így a kationok) mennyiségét: minden anion (klorid, bromid, jodid) helyett egy jodát-ion megy oldatba, az összmennyiség  $\frac{1}{10}$ -edét titráljuk meg. Egy anionra így 6 mólnyi tioszulfát-ion fogy, azaz az 500 mg-os mintában összesen 8,2583 mmol anion (és persze ugyanennyi kation) van.

A következő kísérletben ismét 500 mg-os mintát dolgoztunk fel, és az egyenletek alapján látható, hogy 1 mólnyi **jodid**-ionból 1 mólnyi jodát keletkezik, majd abból 3 mólnyi elemi jód, mely a titrálás során  $3 \cdot 2 =$

= 6 mólnyi tioszulfátot fogyaszt. Így a jodid ionok mennyisége:  $5,4 \cdot 0,1 / 6 = 0,0900$  mmol.

A **bromid**-ionokkal szintén egyszerű a dolgunk, 1 mól bromidból 1 mól BrCl lesz, majd abból 1 mól BrCN, mely 1 mól elemi I<sub>2</sub>-ot választ ki a KI-ből. Így 1 mól bromid ionra 2 mólnyi tioszulfát fogy. A Br<sup>-</sup> mennyisége így  $1,85 \cdot 0,1 / 2 = 0,0925$  mmol.

A **klorid**-ion mennyisége pedig rögtön adódik:

$8,2583 \text{ mmol} - 0,0900 \text{ mmol} - 0,0925 \text{ mmol} = 8,0758 \text{ mmol}$ . Az anionok tömege így a relatív atomtömegekből:

Cl<sup>-</sup>:  $8,0758 \cdot 35,5 = 286,69 \text{ mg}$

Br<sup>-</sup>:  $0,0925 \cdot 80,0 = 7,40 \text{ mg}$

I<sup>-</sup>:  $0,09 \cdot 127,0 = 11,43 \text{ mg}$

Azaz a kationok össztömege:  $(500 - 286,69 - 7,40 - 11,43) \text{ mg} = 194,48 \text{ mg}$ . Tudjuk továbbá, hogy a **nátrium**- és **kálium**-ionok anyagmennyiségének összege 8,2583 mmol, így felírható, hogy

$$194,48 \text{ (mg)} = 23 \cdot x \text{ (mg)} + 39 \cdot (8,2583 - x) \text{ (mg)}$$

melyből  $x = 7,975 \text{ mmol}$ , azaz a Na<sup>+</sup> ionok tömege:  $23 \cdot 7,975 \text{ mmol} = 183,42 \text{ mg}$ , a K<sup>+</sup> ionoké pedig  $194,48 \text{ mg} - 183,42 \text{ mg} = 11,06 \text{ mg}$ .

Így tehát a só minta tömegszázalékos összetétele:

|                 |         |
|-----------------|---------|
| Na <sup>+</sup> | 36,68 % |
| K <sup>+</sup>  | 2,21 %  |
| Cl <sup>-</sup> | 57,34 % |
| Br <sup>-</sup> | 1,48 %  |
| I <sup>-</sup>  | 2,29 %  |

(Benkő Zoltán)

### HO-38.

a) **A savkeverék pH-jának kiszámítása (5 pont)**

A tionil-fluorid oldat elnyeletésekor az  $\text{SOF}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_3 + 2\text{HF}$  reakció játszódik le. Az oldat tehát  $0,01 \text{ mol/dm}^3$  lesz kénessavra és  $0,02 \text{ mol/dm}^3$  hidrogén-fluoridra nézve.

Becsüljük meg először az oldat pH-ját! Ha csak nagyságrendi közelítést kívánunk végezni, elhanyagolhatjuk a HF deprotonálódását, és egyszerűen egy  $0,01 \text{ mol/dm}^3$  kénessavoldattal számolhatunk.

A  $\frac{[\text{H}^+]^2}{0,01 - [\text{H}^+]}$  egyenlet alapján  $[\text{H}^+] \approx 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ . Már ebből a durva becslésből is látszik, hogy

a HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> ionok disszociációja és az OH<sup>-</sup> ionok mennyisége elhanyagolható.

Ezért felírva a töltésmérleget és alkalmazva a fenti becslést:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{F}^-] + [\text{HSO}_3^-] + 2[\text{SO}_3^{2-}] \approx [\text{F}^-] + [\text{HSO}_3^-].$$

Kifejezve a savmaradékionok koncentrációját a H<sup>+</sup>-ionok koncentrációjával:

$$0,02 \text{ mol/dm}^3 = [\text{F}^-] + [\text{HF}] = [\text{F}^-] \left( 1 + \frac{[\text{HF}]}{[\text{F}^-]} \right) = [\text{F}^-] \left( 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K} \right).$$

$$0,01 \text{ mol/dm}^3 = [\text{H}_2\text{SO}_3] + [\text{HSO}_3^-] + [\text{SO}_3^{2-}] \approx [\text{H}_2\text{SO}_3] + [\text{HSO}_3^-] =$$

$$= [\text{HSO}_3^-] \left( \frac{[\text{H}_2\text{SO}_3]}{[\text{HSO}_3^-]} + 1 \right) = [\text{HSO}_3^-] \left( 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_1} \right).$$

Ezeket behelyettesítve a  $[\text{H}^+] = [\text{F}^-] + [\text{HSO}_3^-]$  egyenletbe:

$$[\text{H}^+] = \frac{0,02}{\left( 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K} \right)} + \frac{0,01}{\left( 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_1} \right)} = \frac{0,02 \cdot 6,4 \cdot 10^{-4}}{6,4 \cdot 10^{-4} + [\text{H}^+]} + \frac{0,01 \cdot 1,7 \cdot 10^{-2}}{1,7 \cdot 10^{-2} + [\text{H}^+]} =$$

$$= \frac{1,28 \cdot 10^{-4} [\text{H}^+] + 3,264 \cdot 10^{-7}}{[\text{H}^+]^2 + 1,764 \cdot 10^{-2} [\text{H}^+] + 1,088 \cdot 10^{-7}}.$$

$$[\text{H}^+]^3 + 1,764 \cdot 10^{-2} [\text{H}^+]^2 - 1,827 \cdot 10^{-4} [\text{H}^+] - 3,264 \cdot 10^{-7} = 0.$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt[3]{-1,764 \cdot 10^{-2} [\text{H}^+]^2 + 1,827 \cdot 10^{-4} [\text{H}^+] + 3,264 \cdot 10^{-7}}.$$

A fentebb kapott  $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  kezdőértéket alkalmazva 11 iterációs lépés után kapjuk a  $[\text{H}^+] = 8,47 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$  értéket. Azaz pH = 2,07. Látható, hogy a szulfít-ionok mennyisége valóban elhanyagolható.

**A NaOH-oldat mennyiségének kiszámítása (1,5 pont)**

Ha  $V \text{ cm}^3$  lúgot adunk az oldathoz, akkor:

$$c_{\text{HF}} = 0,02 \frac{100}{100+V} = \frac{2}{100+V} \text{ mol/dm}^3, \quad c_{\text{H}_2\text{SO}_3} = 0,01 \frac{100}{100+V} = \frac{1}{100+V} \text{ mol/dm}^3 \text{ és } [\text{Na}^+] = \frac{0,1V}{100+V} \text{ mol/dm}^3.$$

Ha az oldat pH-ja 4, akkor:

$$\frac{2}{100+V} = [\text{F}^-] + [\text{HF}] = [\text{F}^-] \left( 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K} \right) = 1,156[\text{F}^-].$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{100+V} &= [\text{H}_2\text{SO}_3] + [\text{HSO}_3^-] + [\text{SO}_3^{2-}] = [\text{SO}_3^{2-}] \left( \frac{[\text{H}_2\text{SO}_3]}{[\text{SO}_3^{2-}]} + \frac{[\text{HSO}_3^-]}{[\text{SO}_3^{2-}]} + 1 \right) = \\ &= [\text{SO}_3^{2-}] \left( \frac{[\text{H}^+]^2}{K_1 K_2} + \frac{[\text{H}^+]}{K_2} + 1 \right) = 21,118[\text{SO}_3^{2-}]. \end{aligned}$$

$$\text{Innen } [\text{F}^-] = \frac{1,7297}{100+V}, \text{ illetve } [\text{SO}_3^{2-}] = \frac{4,7354 \cdot 10^{-2}}{100+V} \text{ és } [\text{HSO}_3^-] = \frac{[\text{H}^+]}{K_2} [\text{SO}_3^{2-}] = \frac{0,94708}{100+V}.$$

Ezeket beírva a töltésmegmaradást kifejező egyenletbe:

$$[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{F}^-] + [\text{HSO}_3^-] + 2[\text{SO}_3^{2-}] \approx [\text{F}^-] + [\text{HSO}_3^-] + 2[\text{SO}_3^{2-}]$$

$$10^{-4} + \frac{0,1V}{100+V} = \frac{1,7297 + 0,94708 + 2 \cdot 4,7354 \cdot 10^{-2}}{100+V} = \frac{2,77148}{100+V}.$$

$$\text{Innen } V = 27,6 \text{ cm}^3.$$

**b) A savkeverék pH-jának kiszámítása (1 pont)**

A szulfuril-klorid a  $\text{SO}_2\text{Cl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{HCl}$  egyenlet alapján kénsavra  $0,01 \text{ mol/dm}^3$  és sósavra  $0,02 \text{ mol/dm}^3$  oldatot eredményez.

Felírva a töltésmérleget és elhanyagolva az  $\text{OH}^-$  ionok mennyiségét:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-] + [\text{HSO}_4^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}] \approx 0,02 + [\text{HSO}_4^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}].$$

$$\text{Mivel } 0,01 \text{ mol/dm}^3 = [\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{2-}], \text{ ezért innen } [\text{H}^+] = 0,03 + [\text{SO}_4^{2-}].$$

Kifejezve a savmaradékionok koncentrációját a  $\text{H}^+$ -ionok koncentrációjával:

$$\begin{aligned} 0,01 \text{ mol/dm}^3 &= [\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{2-}] = [\text{SO}_4^{2-}] \left( \frac{[\text{HSO}_4^-]}{[\text{SO}_4^{2-}]} + 1 \right) = \\ &= [\text{SO}_4^{2-}] \left( 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_2} \right). \end{aligned}$$

Ezt beírva a fenti egyenletbe:

$$[\text{H}^+] = 0,03 + \frac{0,01}{\left( 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_2} \right)} = 0,03 + \frac{0,01 \cdot 1,2 \cdot 10^{-2}}{1,2 \cdot 10^{-2} + [\text{H}^+]} = \frac{0,03[\text{H}^+] + 4,8 \cdot 10^{-4}}{[\text{H}^+] + 1,2 \cdot 10^{-2}}.$$

$$[\text{H}^+]^2 - 1,8 \cdot 10^{-2} [\text{H}^+] - 4,8 \cdot 10^{-4} = 0.$$

$$\text{Innen } [\text{H}^+] = 3,27 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3, \text{ azaz pH} = 1,49.$$

**A NaOH-oldat mennyiségének kiszámítása (1,5 pont)**

Ha  $V \text{ cm}^3$  lúgot adunk az oldathoz, akkor:

$$[\text{Cl}^-] = 0,02 \frac{100}{100+V} = \frac{2}{100+V}, \quad c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,01 \frac{100}{100+V} = \frac{1}{100+V} \text{ és } [\text{Na}^+] = \frac{0,1V}{100+V}.$$

Ha az oldat pH-ja 4, akkor:

$$\frac{1}{100+V} = [\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{2-}] = [\text{SO}_4^{2-}] \left( \frac{[\text{HSO}_4^-]}{[\text{SO}_4^{2-}]} + 1 \right) =$$

$$= [\text{SO}_4^{2-}] \left( \frac{[\text{H}^+]}{K_2} + 1 \right) = 1,0083 [\text{SO}_4^{2-}].$$

$$\text{Innen } [\text{SO}_4^{2-}] = \frac{0,99174}{100+V} \text{ és } [\text{HSO}_4^-] = \frac{[\text{H}^+]}{K_2} [\text{SO}_4^{2-}] = \frac{0,0082645}{100+V}.$$

Ezeket beírva a töltésmegmaradást kifejező egyenletbe:

$$[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-] + [\text{HSO}_4^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}] \approx$$

$$\approx [\text{Cl}^-] + [\text{HSO}_4^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}]$$

$$10^{-4} + \frac{0,1V}{100+V} = \frac{2 + 0,0082645 + 2 \cdot 0,99174}{100+V} = \frac{3,99174}{100+V}.$$

$$\text{Innen } V = 39,8 \text{ cm}^3.$$

Mindkét oldódási folyamat exoterm, ezért az elnyeletést hőálló edényben kell végezni. (Bár ilyen kis mennyiségek esetén a fejlődő hő sem akkora). Ezenkívül a HF megtámadja az üveget, ezért az elnyeletést nem szabad üvegedényben végezni. Megfelelő például a teflonevény. Voltak olyanok, akik nemesebb fémekből készült edényeket (pl. ólom, arany, ezüst) javasoltak. Az ólomedény jó tipp volt, a HF laboratóriumi előállítása során (NaF-ból kénsavval) is ólomból készült eszközöket használunk. (1 pont)

*A beküldött megoldások átlaga 5,9 pont. Hibátlan megoldást küldött be Batki Júlia és Vörös Tamás; majdnem hibátlan (9,5 pont) Zsótér Soma megoldása.*

*A feladatban minden adat három értékes jegyre volt megadva, így ennél pontosabban nem volt érdemes megadni az eredményt. Túl sok értékes jegy használatáért 0,5 pontot vontam le (személyenként).*

*A legteljesebb megoldás a kénsav és hidrogén-fluorid elegy pH-jának kiszámítására a két egyensúly szimultán figyelembevétele volt. Ha valaki először a  $\text{H}_2\text{SO}_3$  disszociációjával számolt, majd megvizsgálta, hogy az így keletkezett hidrogénionok mennyiben szorítják vissza a HF disszociációját, és ezt meg is indokolta, 4 pontot kapott az 5-ből. Indoklás nélkül ez a megoldás 2,5 pontot ért. Ha ellenben a HF disszociációját tételezte fel teljesnek, csak 1 pontot kapott. Az előbbi elhanyagolás ugyanis még mindig jogosabb, hiszen a  $\text{H}_2\text{SO}_3$  első savállandója két nagyságrenddel nagyobb a HF savállandójánál.*

*Sokan feltételezték, hogy  $\text{pH} = 4$ -nél a  $\text{SO}_3^{2-}$  ionok mennyisége elhanyagolható a többi speciesz mellett. Ez nem igaz,  $\text{pH} = 4$  esetén:  $[\text{H}_2\text{SO}_3] : [\text{HSO}_3^-] : [\text{SO}_3^{2-}] = \frac{[\text{H}^+]^2}{K_1 K_2} : \frac{[\text{H}^+]}{K_2} : 1 = 0,12 : 20 : 1$ .*

(Komáromy Dávid)

**HO-39.** A feladatban szereplő adatok alapján a következő koncentrációk számolhatók ki azokban az oldatokban, amelyek nem estek át hőkezelésen:

| pH    | $V$<br>( $\text{cm}^3$ ) | $[\text{H}^+]$<br>( $\text{mol/dm}^3$ ) | $[\text{OH}^-]$<br>( $\text{mol/dm}^3$ ) | $[\text{Cl}^-]$<br>( $\text{mol/dm}^3$ ) | $[\text{Na}^+]$<br>( $\text{mol/dm}^3$ ) |
|-------|--------------------------|-----------------------------------------|------------------------------------------|------------------------------------------|------------------------------------------|
| 5,73  | 27,00                    | $1,86 \cdot 10^{-6}$                    | $5,37 \cdot 10^{-9}$                     | 0                                        | 0                                        |
| 3,53  | 28,00                    | $2,95 \cdot 10^{-4}$                    | $3,39 \cdot 10^{-11}$                    | $7,157 \cdot 10^{-4}$                    | 0                                        |
| 2,57  | 33,00                    | $2,69 \cdot 10^{-3}$                    | $3,72 \cdot 10^{-12}$                    | $3,644 \cdot 10^{-3}$                    | 0                                        |
| 8,12  | 29,00                    | $7,59 \cdot 10^{-9}$                    | $1,32 \cdot 10^{-6}$                     | 0                                        | $6,574 \cdot 10^{-4}$                    |
| 11,03 | 35,00                    | $9,33 \cdot 10^{-12}$                   | $1,07 \cdot 10^{-3}$                     | 0                                        | $2,179 \cdot 10^{-3}$                    |
| 6,80  | 38,86                    | $1,58 \cdot 10^{-7}$                    | $6,31 \cdot 10^{-8}$                     | $1,987 \cdot 10^{-3}$                    | $1,963 \cdot 10^{-3}$                    |

Az ismeretlen anyag (A) lehet semleges, egyszeresen negatív anion és egyszeresen pozitív kation formájában ( $\text{HA}$ ,  $\text{A}^-$  és  $\text{H}_2\text{A}^+$ ), koncentrációjuk összegét jelölje  $T_A$ , a törzsoldatét pedig  $c$ . Feltételezhetjük, hogy savas közegben  $\text{A}^-$ , lúgos közegben pedig  $\text{H}_2\text{A}^+$  koncentrációja elhanyagolhatóan kicsi, így a töltésmérleg felhasználásával a következő adatokat kapjuk:

| pH    | $V$ (cm <sup>3</sup> ) | $T_A$<br>(mol/dm <sup>3</sup> ) | $[H_2A^+]$<br>(mol/dm <sup>3</sup> ) | $[A^-]$<br>(mol/dm <sup>3</sup> ) | $[HA]$<br>(mol/dm <sup>3</sup> )       |
|-------|------------------------|---------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------------|
| 5,73  | 27,00                  | $c$                             | ?                                    | ?                                 | ?                                      |
| 3,53  | 28,00                  | $0,9643 \cdot c$                | $4,21 \cdot 10^{-4}$                 | kicsi                             | $0,9643 \cdot c - 4,21 \cdot 10^{-4}$  |
| 2,57  | 33,00                  | $0,8182 \cdot c$                | $9,54 \cdot 10^{-4}$                 | kicsi                             | $0,8182 \cdot c - 9,54 \cdot 10^{-4}$  |
| 8,12  | 29,00                  | $0,9310 \cdot c$                | kicsi                                | $6,561 \cdot 10^{-4}$             | $0,9310 \cdot c - 6,561 \cdot 10^{-4}$ |
| 11,03 | 35,00                  | $0,7714 \cdot c$                | kicsi                                | $1,11 \cdot 10^{-3}$              | $0,7714 \cdot c - 1,11 \cdot 10^{-3}$  |

Az  $A^-$  és a  $H_2A^+$  forma is előfordul egyes oldatokban jelentős koncentrációban, tehát a vegyület egyértékű gyenge sav és egyértékű gyenge bázis is. A 3,53-as és 2,57-es pH-jú oldatban is ki tudjuk fejezni a savi disszociációs állandót ( $K_{A1}$ ), így egy két ismeretlenes egyenletrendszer kapunk:

$$K_{A1} = \frac{[HA][H^+]}{[H_2A^+]} = \frac{(0,9643 \cdot c - 4,21 \cdot 10^{-4}) \cdot 2,95 \cdot 10^{-4}}{4,21 \cdot 10^{-4}} =$$

$$= \frac{(0,8182 \cdot c - 9,54 \cdot 10^{-4}) \cdot 2,69 \cdot 10^{-3}}{9,54 \cdot 10^{-4}}$$

A megoldás:

$$K_{A1} = 7,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3 \quad c = 1,47 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$$

Ugyanezt a gondolatmenetet a két lúgos pontra használva a következőt kapjuk:

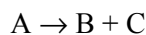
$$K_{A2} = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]} = 7,3 \cdot 10^{-9} \text{ mol/dm}^3 \quad c = 1,44 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$$

A  $c$ -re kapott két becslés gyakorlatilag egyetért, a csekély különbség oka a pH-mérés korlátozott pontossága. 100,00 cm<sup>3</sup> oldatban tehát  $1,44 \cdot 10^{-4}$  és  $1,47 \cdot 10^{-4}$  mol közötti anyagmennyiségű A anyag van, így a moláris tömeg 132 és 128 g/mol között lehet. Az atomok számára megadott korlátok figyelembe vételével a következő összegképletek lehetségesek:  $C_4H_7N_3O_2$ ,  $C_4H_9N_3O_2$ ,  $C_4H_4N_2O_3$ ,  $C_4H_6N_2O_3$ ,  $C_4H_8N_2O_3$ ,  $C_5H_8N_2O_2$

Egy savas mintát hosszabb ideig 250 °C-on tartottunk. A minta híg vizes oldat, ezért feltehetjük azt, hogy a lejátszódó kémiai reakciótól függetlenül a térfogat lehűlés után ugyanannyi lesz, mint melegítés előtt. Az itt elvégzett mérések oldataiban ismert koncentrációk a következők:

| pH    | $V$ (cm <sup>3</sup> ) | $[H^+]$<br>(mol/dm <sup>3</sup> ) | $[OH^-]$<br>(mol/dm <sup>3</sup> ) | $[Cl^-]$<br>(mol/dm <sup>3</sup> ) | $[Na^+]$<br>(mol/dm <sup>3</sup> ) | $T_A$<br>(mol/dm <sup>3</sup> ) |
|-------|------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|---------------------------------|
| 2,56  | 33,00                  | $2,75 \cdot 10^{-3}$              | $3,63 \cdot 10^{-12}$              | $3,644 \cdot 10^{-3}$              | 0                                  | $1,19 \cdot 10^{-3}$            |
| 3,37  | 43,00                  | $4,27 \cdot 10^{-4}$              | $2,34 \cdot 10^{-11}$              | $2,796 \cdot 10^{-3}$              | $2,217 \cdot 10^{-3}$              | $9,10 \cdot 10^{-4}$            |
| 9,38  | 49,00                  | $4,17 \cdot 10^{-10}$             | $2,40 \cdot 10^{-5}$               | $2,454 \cdot 10^{-3}$              | $3,113 \cdot 10^{-3}$              | $7,99 \cdot 10^{-4}$            |
| 10,55 | 55,00                  | $2,82 \cdot 10^{-11}$             | $3,55 \cdot 10^{-4}$               | $2,186 \cdot 10^{-3}$              | $3,814 \cdot 10^{-3}$              | $7,12 \cdot 10^{-4}$            |

Ha nem lett volna a hevítés közben kémiai reakció, akkor az anionkoncentráció semmiképpen sem lehetne  $(27,00/55,00) \cdot 1,47 \cdot 10^{-4} = 7,2 \cdot 10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup>-nél több a 10,55-ös pH-jú oldatban. Ebben azonban a töltésmegmaradás miatt  $1,27 \cdot 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup> egyszeresen negatív ionnak kell jelen lennie, tehát az A vegyület hevítéskor valószínűleg két másikra bomlott (B és C, koncentrációjukra  $T_B = T_C = T_A$ ).



Az adatokból látható, hogy B és C tartalmaz savas ( $K_{B1}$  és  $K_{C1}$ ) és lúgos ( $K_{B2}$  és  $K_{C2}$ ) csoportot is. Így a savas pH-n mért két pontból hatismeretlenes egyenletrendszer írható fel:

$$K_{B1} = \frac{[HB][H^+]}{[H_2B^+]} = \frac{(1,19 \cdot 10^{-3} - [H_2B^+]_{2,56}) \cdot 2,75 \cdot 10^{-3}}{[H_2B^+]_{2,56}} =$$

$$= \frac{(9,10 \cdot 10^{-4} - [H_2B^+]_{3,37}) \cdot 4,27 \cdot 10^{-4}}{[H_2B^+]_{3,37}}$$

$$K_{C1} = \frac{[HC][H^+]}{[H_2C^+]} = \frac{(1,19 \cdot 10^{-3} - [H_2C^+]_{2,56}) \cdot 2,75 \cdot 10^{-3}}{[H_2C^+]_{2,56}} =$$

$$= \frac{(9,10 \cdot 10^{-4} - [H_2C^+]_{3,37}) \cdot 4,27 \cdot 10^{-4}}{[H_2C^+]_{3,37}}$$

$$[\text{H}_2\text{B}^+]_{2,56} + [\text{H}_2\text{C}^+]_{2,56} = 3,644 \cdot 10^{-4} - 2,75 \cdot 10^{-4} = 8,9 \cdot 10^{-4}$$

(kivonásnál az eredmény tizedes jegyeinek száma nem lehet több, mint a tizedes jegyek száma a kevésbé pontosan ismert kiindulási adatban)

$$[\text{H}_2\text{B}^+]_{3,37} + [\text{H}_2\text{C}^+]_{3,37} = 1,52 \cdot 10^{-4}$$

Az egyenletrendszer megoldása:

$$[\text{H}_2\text{B}^+]_{3,37} = \frac{2,09 \cdot 10^{-7} \pm \sqrt{(2,09 \cdot 10^{-7})^2 - 4 \cdot 1,38 \cdot 10^{-3} \cdot 8 \cdot 10^{-12}}}{2 \cdot 1,38 \cdot 10^{-3}} =$$

$$= 7,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol / dm}^3 (= [\text{H}_2\text{C}^+]_{3,37})$$

$$[\text{H}_2\text{B}^+]_{2,56} = [\text{H}_2\text{C}^+]_{2,56} = 4,45 \cdot 10^{-4} \text{ mol / dm}^3$$

$$K_{\text{B1}} = K_{\text{C1}} = 4,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol / dm}^3$$

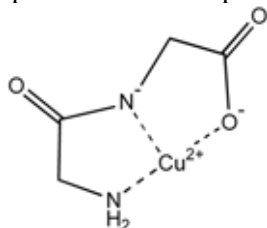
Ugyanilyen számolással megmutatható, hogy:

$$K_{\text{B2}} = K_{\text{C2}} = 2,6 \cdot 10^{-10}$$

- B és C kis molekulák, amelyeknek mindkét pK-ja megegyezik, így B és C azonos vegyület. Az A anyag bomlási reakciójában a H és O-atomok összes száma változhat, mert a víz lehet reaktáns vagy termék, a C és N-atomok száma viszont nem változhat. Ha B és C azonos vegyület, akkor azonos számú N-t és C-t tartalmaznak, tehát A-ban páros számú C-nek és N-nek kell lennie. Így a móltömeg alapján felírható hat lehetőség közül csak  $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_3$  és  $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3$  marad. B-ben így két szénatom és egy nitrogénatom van.

A pK-értékek alapján logikus a feltevés, hogy A-ban van egy karboxilcsoport ( $K_{\text{A1}}$ ) és egy amin jellegű csoport ( $K_{\text{A2}}$ ). Ugyanezért B (=C)-ben is van karboxilcsoport ( $K_{\text{B1}}$ ) és amin jellegű csoport is ( $K_{\text{B2}}$ ). Az aminjellegű nitrogén nem kapcsolódhat a karboxilcsoport szénatomjához, mert ebben az esetben az N–CO–OH részlet a hevítéskor hidrolízisreakcióban szén-dioxiddá alakulna. Tehát a nitrogén a másik szénatomhoz kapcsolódik, s a karboxilcsoport is csak ehhez kapcsolódhat. Így B a glicin, A pedig két glicinből álló peptid, a glicil-glicin lehet.

Réz(II)ion hozzáadásakor minden bizonnyal komplexképződés zajlik le, amely savat is termel. A reakció nem lehet a  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  képződése, mert ekkor csapadék válna le, így a hidrogénion csak a ligandum  $\text{A}^-$  formájából származhat (!). Az  $\text{A}^-$  anyagmennyisége a réz(II) hozzáadása előtt  $3,91 \cdot 10^{-5}$  mol volt, a hozzáadott réz(II)ioné  $3,86 \cdot 10^{-5}$  mol, a reakcióban keletkező  $\text{H}^+$ -é pedig  $0,03500 \cdot 1,07 \cdot 10^{-3} = 3,75 \cdot 10^{-5}$  mol, tehát egy  $\text{A}^-$  egy protont ad még le. A termék lila színe arra utal, hogy a réz(II)ionhoz legalább két nitrogén kapcsolódik a komplexben, így az egyetlen ésszerű lehetőség az, hogy az egyébként igen gyengén savas amidcsoport deprotonálódik, s a lilás színt okozó, összességében töltés nélküli réz(II)komplex szerkezeti képlete a következő:



A feladat a szerző várakozását messze felülmúlóan nehéznek bizonyult. Összesen 8 megoldás érkezett. A feladatot lényegében megoldotta (9 p) Zsótér Soma. Az ismeretlen vegyület helyes molekulatömegéig eljutott (6 p) Sebő Anna. Jelentős részeredményeket ért el (4 p) Batki Júlia és Vörös Tamás.

(Lente Gábor)