

**H106.**

a) Jelöljük a  $[H^+]$ -t  $x$ -szel. Ekkor felírva a savi disszociációs állandót  $K_s = [H^+]\cdot[CN^-]/[HCN]$ , azaz  $4,93\cdot 10^{-10} = x^2/(1-x)$ , ezt megoldva  $x=2,22\cdot 10^{-5}$  mol/dm<sup>3</sup>, ebből  $pH=4,65$ . Látható, hogy a víz autoprotolíziséből származó  $H^+$ -ionok mennyisége elhanyagolható.

b) A megadott pH-ból könnyen kiszámítható, a  $H^+$ -ionok és a  $OH^-$ -ionok koncentrációja, ezekre  $[H^+]=3,98\cdot 10^{-8}$  mol/dm<sup>3</sup> és  $[OH^-]=2,51\cdot 10^{-7}$  mol/dm<sup>3</sup> adódik.

Írjuk fel az anyagmérleget ( $[Na^+]=[CN^-]+[HCN]$ ) és a töltésmérleget ( $[H^+]+[Na^+]=[CN^-]+[OH^-]$ )! Kivonva a két egyenletet egymásból megkapjuk, hogy  $[HCN]=2,11\cdot 10^{-7}$  mol/dm<sup>3</sup>. A kapott értéket behelyettesítve a savi állandó képletébe ( $K_s=[H^+]\cdot[CN^-]/[HCN]$ ) kapjuk, hogy  $[CN^-]=2,62\cdot 10^{-9}$  mol/dm<sup>3</sup>, ezt az anyagmérlegbe helyettesítve  $[Na^+]=2,14\cdot 10^{-7}$  mol/dm<sup>3</sup> adódik. Ebből következik, hogy 10 dm<sup>3</sup> víz  $2,14\cdot 10^{-6}$  mol, azaz 0,105 mg NaCN-t tartalmaz.

*Sok helyes megoldás érkezett. A leggyakoribb hiba az volt, hogy nem vagy nem megfelelően vették figyelembe a víz autoprotolízisét. A pontátlag: 9,0 pont.*

*(Kramarics Áron)*

**H107.**

Az elemi összetételből megállapítható, hogy az **A** vegyületben a kén és a klóratomok aránya 1:1. Ennek reálisan a  $S_2Cl_2$  képlet felel meg. A **B** vegyület a  $SCl_2$ . A **C** esetén az elemi összetételből megállítható, hogy a vegyületben a S:O:Cl atomok aránya: 1:1:2. Tekintve, hogy a **D** vegyület moláris tömege  $134,96$  g·mol<sup>-1</sup>, a **C** és a **D** vegyületeknek a  $SOCl_2$  és a  $SO_2Cl_2$  felel meg.

*Sok helyes megoldás érkezett, a pontátlag 9,3 pont.*

*(Kramarics Áron)*

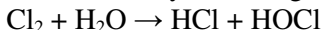
### H108.

Ahogy legtöbb megoldó helyesen kitalálta, klór és származékainak előállításáról szólt a feladat. A kezdő lépéseket a kloridion  $\text{MnO}_2$ -os oxidációja (ami híg kénsavas közegben nem történik meg, bármit is higgyenek a feladat szerzői) és a keletkező klór  $\text{HgO}$ -os diszproporciójának terméke, a  $\text{Cl}_2\text{O}$  és annak moláris tömege ( $87 \text{ g mol}^{-1}$ ) konkretizálja.

a) A reakciókban szereplő vegyületek:

**A:**  $\text{Cl}_2$             **B:**  $\text{Cl}_2\text{O}$             **C:**  $\text{HOCl}$   
**D:**  $\text{HClO}_3$         **E:**  $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$     **F:**  $\text{BaCl}_2$   
**G:**  $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$    **H:**  $\text{ClO}_2$             **I:**  $\text{ClO}_2(\text{aq})$

Az **A** termék a halványzöld klórgáz, mely vízben oldva a



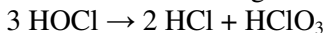
reakció szerint adja a kapott halványsárga sósavas hipoklórossav (**C**) oldatot.

A klórt  $\text{HgO}$ -dal reagáltatva a sárgászörös  $\text{Cl}_2\text{O}$  (**B**) gáz adódik (Ami már sós-jeges hűtés mellett is kondenzál, nem kell a britek által megadott alacsony hőmérséklet. Sőt a reakció másik terméke sem a reakcióvázlat által sugalmazott fém higany, hanem higany-oxi-klorid. Különös is lenne az oxidálószer hatására redukálódó higany-oxid.).

A diklór-oxidot vízben oldva szintén hipoklórossav keletkezik:



A  $\text{HOCl}$  vizes oldatban melegítésre diszproporcionálódik:



A kapott klórsav,  $\text{HClO}_3$  (**D**)  $\text{Ba}^{2+}$  ionokkal csapadékot ad (a feladat brit szerzői szerint, de a valóságban vízben egész jól oldódik, bár bepárolható) (**E**:  $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$ ). (Többeknél hiba volt, hogy a diszproporciót csak  $\text{HClO}_2$ -ig vitték.)

A  $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$  hevítésre további diszproporcióval bomlik, a keletkező termékek, **F** és **G** a következők:



A másik ágon, további savanyításra a  $\text{HClO}_3$  a  $\text{HCl}$ -t oxidálva  $\text{ClO}_2$ -dá (**H**) redukálódik. A gáz vízben sötétzölden oldódik (**I**) (Az oldat fizikai oldat, nem külön vegyület, hiába adtak neki jelet. A klór-dioxid gáz egyébként inkább narancsos sárga, semmiképp nem zöldes árnyalatú. A klórsav redukciója elég erősen savas oldatban játszódik csak le és a terméket mindig szennyezi klórgáz is, ha  $\text{HCl}$  a redukálószer).

b)

A  $\text{Cl}_2\text{O}$  V-alakú:



A  $\text{HClO}_3$  a központi klór atom körül trigonális piramis szerkezetű:



A  $\text{BaCl}_2$  ionrácsos vegyület, több módosulata is ismert.

A  $\text{ClO}_2$  szintén V-alakú, érdekessége, hogy párosítatlan elektront tartalmaz, gyök formában sem formál dimereket.



c)

A klór oldódása vízben a hőmérséklet növelésével csökken, a  $\text{HOCl}$  stabilitásának csökkenésével párhuzamosan, ezért érdemes alacsony hőmérsékleten végezni az oldást.

A másik két folyamat diszproporció. A  $\text{HOCl}$  normál körülmények közt oxigénvesztéssel  $\text{HCl}$ -ra bomlik, magasabb hőmérséklet kell a diszproporciós reakció sebességének növeléséhez.

A  $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$  szobahőmérsékleten stabil vegyület, bontásához és a diszproporciós reakció aktiválási energiájának meghaladásához melegíteni kell.

Többen gondoltak a reakciók termokémiai tulajdonságaira, endoterm reakciót feltételezve. Ebben az esetben azonban

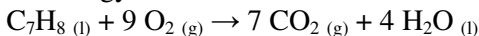
bolmlékony anyagokról van szó, a folyamatok nem egyensúlyiak. Az hogy a reakció elindítható-e a megfelelő reakcióúton nem a reakcióhőkön, hanem a reakciók sebességén múlik.

*A feladatra 23 megoldás érkezett, az átlagos pontszám 7,3 lett. Kiváló megoldást adott Zsótér Soma, Sebő Anna, Somlyai Máté, Sveiczter Attila, Május Gábor, Gál Bálint, Batki Júlia és Bacsó András. Pontatlanságokat a szerkezetek felírásában és a reakciókörülmények hiányos magyarázatánál találtunk. A feladatban magában is elég sok pontatlanság volt, amire kevesen mutattak rá – nem csoda, hisz a fordító (M. G.) sem számított hibákra egy ilyen jeles forrásból származó, egyszerűnek tűnő feladatnál. Szerencsére a megoldás így is egyértelmű volt.*

(Nagy Péter)

### H109.

a) A rendezett egyenlet:



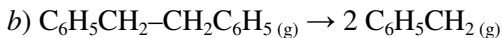
Ez alapján a toluol standard képződéshője:

$$7\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) + 4\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \Delta_c H^\circ(\text{C}_7\text{H}_8, \text{l}) = \Delta_f H^\circ(\text{C}_7\text{H}_8, \text{l}) = 12,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

A továbbiakban a Bz = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub> egyszerűsített jelölést használjuk. Tekintsük a benzilgyök képződési entalpiájának meghatározásához a C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub> (g) → C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub> (g) + H (g) egyenletet, aminek reakcióentalpiája a kötődisszociáció entalpiája.

$$\Delta_f H^\circ(\text{Bz}, \text{g}) = \Delta_f H^\circ(\text{C}_7\text{H}_8, \text{l}) + \Delta_{\text{vap}} H^\circ(\text{C}_7\text{H}_8, \text{l}) + \Delta_{\text{bond}} H^\circ(\text{Bz}-\text{H}) - 1/2 \Delta_{\text{at}} H^\circ(\text{H}_2, \text{g}).$$

Ebből  $\Delta_f H^\circ(\text{Bz}, \text{g}) = 210,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  adódik.



$$\Delta_{\text{bond}} H^\circ(\text{Bz}-\text{Bz}) = 2 \Delta_f H^\circ(\text{Bz}, \text{g}) - \Delta_f H^\circ(\text{Bz}-\text{Bz}, \text{g}) = 277,3 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

A leggyakoribb hiba a toluol párolgásának figyelmen kívül hagyása volt az a résznél. Teljesen jogos volt valamennyi észrevétel a b) rész kissé ködös megfogalmazása miatt. A dibenzil egyébként szobahőmérsékleten, standard nyomáson szilárd halmazállapotú (olvadáspont: 52 °C, forráspont: 284 °C), remélhetőleg/valószínűleg a feladat brit készítői a dibenzil képződéshőjének megadásánál ezt figyelembe vették, és a gáz-állapotra adták meg a képződési entalpiát. A pontátlag 9,1 pont.

(Kramarics Áron)

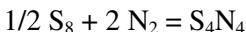
### H110.



A keletkező HCl is ammóniát köt meg, ami belefoglalható az egyenletbe:

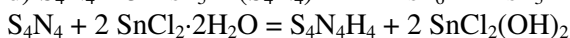


b) Egy molekula  $\text{S}_4\text{N}_4$  elemeiből történő keletkezése során 4 S-S és két  $\text{N}\equiv\text{N}$  kötés hasad fel, miközben 4 S=N és 4 S-N kötés keletkezik.



Tehát a kötésenergiák alapján a folyamat entalpiaváltozása +392 kJ mol<sup>-1</sup> lenne, ha gáz halmazállapotú terméket és kiindulási anyagokat tételeznénk fel, mint a feladat szerzői. A standard képződési entalpiában viszont nem gázok, hanem a szobahőmérsékleten stabil szilárd kén és a szilárd tetrakéntetranitrid a referencia, ezért a párolgáshőkkel is számolva 342,5 kJ mol<sup>-1</sup> lesz a standard képződéshő.

c) A közölt adatok alapján a HCl keletkezésével járó reakció entalpiaváltozása határozható meg. Minden kiindulási anyag és termék képződési entalpiája ismert, így a reakcióentalpia egyszerűen számítható: -281,5 kJ mol<sup>-1</sup>.



(Magyarfalvi Gábor)

### HO-46.

a) Egy, a levegőt alkotó molekula átlagos tömege:

$$m = (0,79 \cdot M(\text{N}_2) + 0,21 \cdot M(\text{O}_2)) / N_A = \underline{4,8 \cdot 10^{-26} \text{ kg}}$$

b)  $A_{\text{tüdő}} = 75 \text{ m}^2 \quad t = 5 \text{ s}$

(A nyomásváltozást teljesen elhanyagoljuk.)

A megadott formula alapján, a feladat adatait és jelöléseit használva a tüdő felületével ütköző molekulák száma egy lélegzetvétel alatt:

$$n = Z \cdot A \cdot t = \frac{P}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \cdot A \cdot t = \underline{1,1 \cdot 10^{30}}$$

c) A víz okozta túlnyomás a légkörihez képest a külső nyomás huszada, azaz  $p_{\text{atm}}/20 = 5065 \text{ Pa}$  lehet.

Arkhimédész törvényét alkalmazva a keresett magasság a

$$\Delta p = \rho \cdot d \cdot g$$

egyenletből kapható, ahol  $\rho$  a tengervíz sűrűsége és  $g$  a nehézségi gyorsulás.

Behelyettesítve a maximális magasság:  $d_{\text{max}} = \underline{0,52 \text{ m}}$

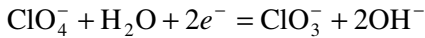
*A feladatra 16 megoldás érkezett, ezek pont átlaga 6,4. A legtöbb gond a mértékegységek átváltásával, az értékes jegyek megfontolásával és a konkrét számítás számszerű elvégzéséből adódott. Kiváló megoldást adott Zsótér Soma, Vörös Tamás, Batki Júlia, Batki Bálint és Bacsó András.*

*(Nagy Péter)*

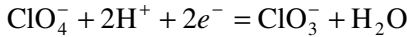
### HO-47.

Több megközelítéssel is megkaphatóak a keresett eredmények. Az egyik egyszerű eljárás, ha ugyanannak a rendszernek az redoxipotenciálját több módon felírjuk és összevetjük a kapott Nernst-egyenleteket.

i) A perklorát redukcióját tekintve a bázisos és savas közegre megadott standard potenciálokkal is ugyanazt az értéket várhatjuk:



$$E = 0,37\text{V} + \frac{0,059\text{V}}{2} \log \frac{[\text{ClO}_4^-]}{[\text{ClO}_3^-][\text{OH}^-]^2}$$



$$E = 1,20\text{V} + \frac{0,059\text{V}}{2} \log \frac{[\text{ClO}_4^-][\text{H}^+]^2}{[\text{ClO}_3^-]}$$

$$0,37\text{V} - 1,20\text{V} = \frac{0,059\text{V}}{2} \log([\text{H}^+]^2[\text{OH}^-]^2)$$

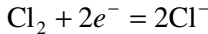
$$\log(K_w) = -\frac{0,83}{0,059} = -14,07$$

ii) Bázisos közegben a kérdéses diszproporciós folyamat és egyensúlya:

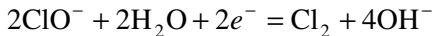


$$K_1 = \frac{[\text{ClO}^-][\text{Cl}^-]}{p(\text{Cl}_2)[\text{OH}^-]^2}$$

Egyensúlyban levő, klórgázt, klorid és hipoklorit ionokat is tartalmazó oldatban a klór/klorid és a hipoklorit/klór rendszer redoxipotenciálja is meg kell egyezzen. Az utóbbira bázisos közegben írjuk fel a Nernst-összefüggést:



$$E = 1,36\text{V} + \frac{0,059\text{V}}{2} \log \frac{p(\text{Cl}_2)}{[\text{Cl}^-]^2}$$



$$E = 0,42\text{V} + \frac{0,059\text{V}}{2} \log \frac{[\text{ClO}^-]^2}{p(\text{Cl}_2)[\text{OH}^-]^4}$$

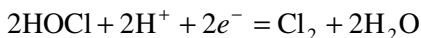
$$1,36\text{V}-0,42\text{V} = \frac{0,059\text{V}}{2} \log \frac{[\text{ClO}^-]^2[\text{Cl}^-]^2}{p(\text{Cl}_2)^2[\text{OH}^-]^4}$$

$$\log K_1 = \frac{0,94}{0,059} = 15,93$$

Savas közegben a kérdéses diszproporciós folyamat és egyensúlyi állandója a következő. A hipoklorit/klór rendszer redoxpotenciálját savas közegben felírva hasonló megfontolásokkal lehet eljárni.



$$K_2 = \frac{[\text{HOCl}][\text{Cl}^-][\text{H}^+]}{p(\text{Cl}_2)}$$



$$E = 1,63\text{V} + \frac{0,059\text{V}}{2} \log \frac{[\text{HOCl}]^2[\text{H}^+]^2}{p(\text{Cl}_2)}$$

$$1,36\text{V}-1,63\text{V} = \frac{0,059\text{V}}{2} \log \frac{[\text{ClO}^-]^2[\text{H}^+]^2[\text{Cl}^-]^2}{p(\text{Cl}_2)^2}$$

$$\log K_2 = \frac{-0,27}{0,059} = -4,58$$

iii) A hipoklórossav savi disszociációs állandója:

$$K_a = \frac{[\text{OCI}^-][\text{H}^+]}{[\text{HOCl}]}$$

A diszproporció kétféle állandója, a vízionszorzat, és a savi állandó között felírható egy összefüggés, ahova a korábban már meghatározott állandók behelyettesíthetők:

$$K_a = \frac{K_1 K_w^2}{K_2}$$

$$pK_a = pK_1 + 2pK_w - pK_2 = -7,63$$



iv) 7,5-ös pH-n az  $[\text{OCl}^-]/[\text{HOCl}]$  arány a  $K_a$ -ba való egyszerű behelyettesítéssel adódik: 1,34, így a HOCl koncentrációja  $0,11 \text{ mmol dm}^{-3}$ .

v) A koncentrációkat a Nernst-összefüggésbe behelyettesítve adódik az 1,13 V-os potenciál.

(Magyarfalvi Gábor)

### HO-48.

a) A keresett egyensúlyi állandó a hidrogénkötéses és szabad forma koncentrációinak aránya, ami tulajdonképpen a megfelelő móltörtök aránya lesz. A két forma móltörtjeinek összege értelemszerűen 1.

$$K = \frac{c_B}{c_A} = \frac{1 - x_A}{x_A}$$

A mért kémiai eltolódás a két forma eltolódásainak koncentrációkkal súlyozott átlaga:

$$\delta_{obs} = x_A \delta_A + x_B \delta_B = x_A \delta_A + (1 - x_A) \delta_B$$

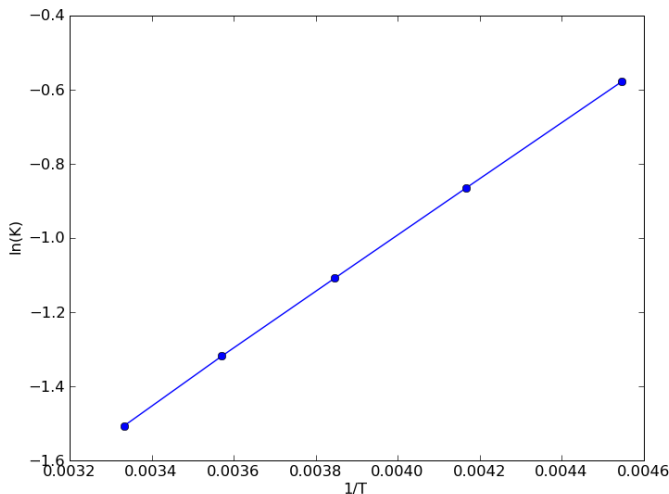
Az árnyékolások alapján kifejezhető a móltört is:

$$x_A = \frac{\delta_{obs} - \delta_B}{\delta_A - \delta_B}$$

Az egyensúlyi állandó az árnyékolásokkal tehát:

$$K = \frac{\delta_{obs} - \delta_A}{\delta_B - \delta_{obs}}$$

b-c) A megadott adatokat behelyettesítve könnyen megkapható az adatsor, aminek értékeit az  $\ln(K) - 1/T$  diagramon lineárisan változó görbét kellene adnia. A görbére illeszthető egyenes meredeksége  $-\Delta H^\circ/R$ , tengelymetszete  $\Delta S^\circ/R$ .



Az ábráról leolvasható vagy egyenesillesztésből megkapható értékek (meredekség 764 K, tengelymetszet  $-4,05$ ) segítségével kapott standard reakcióentalpia  $-6,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , a standard reakcióentrópia  $-34 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ .

Az exoterm reakció nem meglepő, hisz új kötés keletkezik, persze a reakcióentalpia értéke kicsi, hisz gyengébb, másodlagos kötés alakul ki. Az entrópiacsökkenés hátterében a merevebb gyűrűs szerkezet áll, így csökken a lehetséges konformációk száma.

*(Magyarfalvi Gábor)*