

Feladatok haladóknak

Szerkesztő: Magyarfalvi Gábor és Varga Szilárd
(gmagyarf@chem.elte.hu, szilard.varga@bolyai.elte.hu)

Feladatok

A formai követelményeknek megfelelő dolgozatokat a nevezési lappal együtt a következő címen várjuk 2009. március 30-ig postára adva:

KÖKÉL Feladatok haladóknak

ELTE Kémiai Intézet

Budapest 112

Pf. 32

1518

A tanév utolsó fordulójának feladatait szokás szerint az idei diákolimpia (Cambridge/Oxford) gyakorló feladatai közül válogattuk.

H106. A hidrogén-cianid gyenge sav; disszociációállandója $4,93 \cdot 10^{-10}$

a) Mi egy $1,00 \text{ mol/dm}^3$ HCN-oldat pH-ja?

b) 10 dm^3 tiszta vizet NaCN szennyezett el, pH-ja így 7,40 lett. Mi az oldatban a Na^+ , H^+ , OH^- , CN^- , HCN koncentrációja és mennyi NaCN került a vízbe?

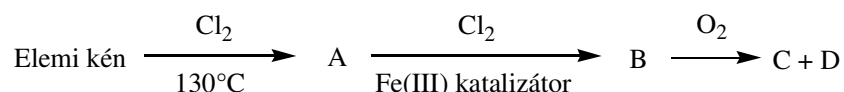
H107. Az A vegyület egy sárga folyadék, klórtartalma 52,5%, kéntartalma 47,5%.

A B vegyület egy nedvességérzékeny, vörös folyadék.

A C vegyület egy színtelen folyadék. Összetétele: 59,6% Cl, 26,95% S és 13,45% O.

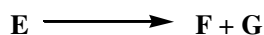
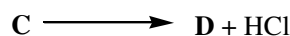
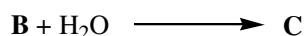
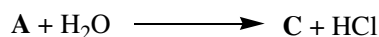
A D vegyület előállítható C és az O_2 közvetlen reakciójával is; relatív moláris tömege $134,96 \text{ g mol}^{-1}$.

A reakcióvázlat segítségével azonosítsd a vegyületeket és rajzold fel térszerkezetüket!



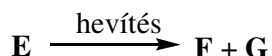
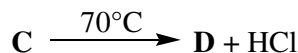
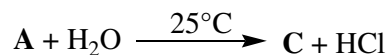
H108.

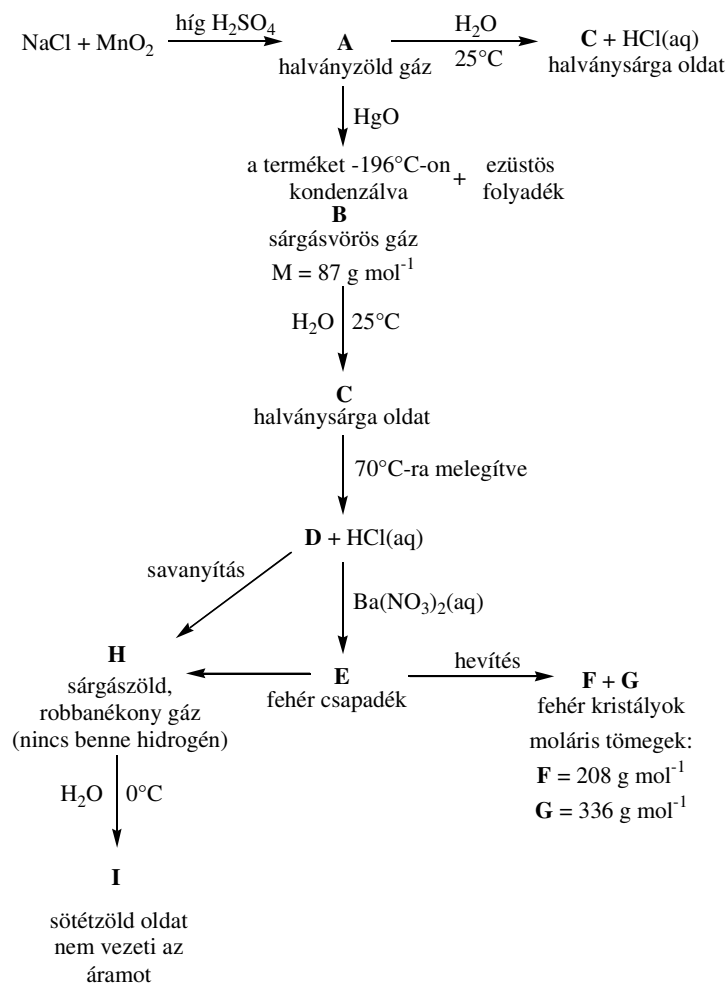
a.) Azonosítsd a vegyületeket és a következő folyamatokra írd fel rendezett reakcióegyenleteket!



b.) Milyen lesz a B, D, F és H szerkezete? Mi az érdekes H szerkezetében?

c.) Miért ilyen körülményeket használnak a következő lépésekben?





H109. A toluol pirolízise (hőbomlása) során az első lépés a $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{-H}$ kötés felszakadása. A reakciólépés aktiválási entalpiája, ami tulajdonképpen megegyezik a kötődisszociáció entalpiájával $378,4 \text{ kJ mol}^{-1}$.

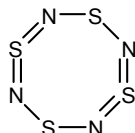
További standard entalpiaértékeket ad meg a táblázat az IUPAC által ajánlott jelölésekkel (f = képződés (formation), c = égés (combustion), vap = párolgás (vaporization), at = atomizáció)

$\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2, \text{g}, 298\text{K})$	$-393,5 \text{ kJ mol}^{-1}$
$\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}, 298\text{K})$	$-285,8 \text{ kJ mol}^{-1}$
$\Delta_f H^\circ(\text{C}_7\text{H}_8, \text{l}, 298\text{K})$	$-3910,2 \text{ kJ mol}^{-1}$
$\Delta_{\text{vap}} H^\circ(\text{C}_7\text{H}_8, \text{l}, 298\text{K})$	$+38,0 \text{ kJ mol}^{-1}$
$\Delta_{\text{at}} H^\circ(\text{H}_2, \text{g}, 298\text{K})$	$+436,0 \text{ kJ mol}^{-1}$

a) Írd fel a toluol tökéletes égésének reakcióegyenletét! Számítsd ki a $\Delta_f H^\circ(\text{C}_7\text{H}_8, \text{l}, 298\text{K})$ értékét! Becsüld meg a $\Delta_f H^\circ$ értékét a benzilgyökre ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$, g, 298 K)!

b) A dibenzil (1,2-difenil-etán) standard képződési entalpiája $143,9 \text{ kJ mol}^{-1}$. Számítsd ki a dibenzil ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$) központi C–C kötésének kötődisszociációs entalpiáját!

H110. Ammóniagázt SCl_2 oldaton átbuborékolatva egy vörös, robbanékony szilárd anyag, S_4N_4 keletkezik. A szerkezetét több módon is fel lehet vázolni, az egyik lehetőség:



- a) Írd fel az S_4N_4 keletkezésének rendezett egyenletét!
 b) A megadott adatok és egy termokémiai ciklus segítségével határozd meg az S_4N_4 képződési entalpiáját!
 c) Az eredmény és a többi adat segítségével határozd meg az NH_3 és a SCl_2 reakciójának entalpiaváltozását (állandó nyomáson mért reakcióhőjét)

$E(S-S) = 226 \text{ kJ mol}^{-1}$	$E(N\equiv N) = 946 \text{ kJ mol}^{-1}$
$E(S-N) = 273 \text{ kJ mol}^{-1}$	$E(S=N) = 328 \text{ kJ mol}^{-1}$
$\Delta H_{\text{vap}}(S_8) = 77 \text{ kJ mol}^{-1}$	$\Delta H_{\text{vap}}(S_4N_4) = 88 \text{ kJ mol}^{-1}$
$\Delta_f H(NH_3) = -45.9 \text{ kJ mol}^{-1}$	$\Delta_f H(SCl_2) = -50,0 \text{ kJ mol}^{-1}$
$\Delta_f H(HCl) = -92.3 \text{ kJ mol}^{-1}$	

Az S_4N_4 sokféle reakcióra képes, oxidációra és redukcióra egyaránt. Ha S_4N_4 -et kén-dioxidos oldatban AsF_5 feleslegével reagáltatják, akkor az $[S_4N_4][AsF_6]_2$ összetételű só keletkezik. Metanolos oldatban $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ feleslegével reagáltatva a kapott termék $S_4N_4H_4$

- d) Írj fel rendezett reakcióegyenleteket a két folyamatra!

HO-46. Egy ideális gázban a részecskék egységnyi felülettel való ütközési frekvenciája (ütközésszám másodpercenként):

$$Z = \frac{p}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$$

ahol p a nyomás, T a gáz hőmérséklete, m a gázcsepp tömege, és k_B a Boltzmann-állandó ($k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$).

A tengerszinten a légköri nyomás 101,3 kPa körül mozog és egy szokásos nyári napon Angliában 15°C a hőmérséklet.

- a) A levegő összetételét 79% nitrogén - 21% oxigénnek tekintve mennyi egy levegőmolekula átlagos tömege?
 b) Az emberi tüdő átlagos felülete kb. 75 m^2 , egy átlagos lélegzetvétel 5 másodpercig tart. Becsüld meg, hogy hány gázmolekula ütközik a tüdő felületének lélegzetvételenként egy tipikus brit nyári napon. A légzés során elhanyagolhatóan, 1 %-nál kevesebbet változik a tüdőben a nyomás.

A tüdő legfeljebb a légnyomás egy huszadának megfelelő nyomáskülönbséget tud leküzdeni.

- c) Határozd meg ennek alapján, hogy milyen mélyre tud merülni egy pipát használó könnyűbúvár!

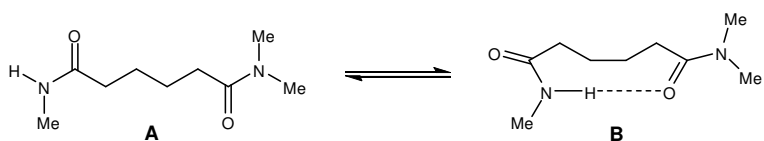
HO-47.

A klórvegyületek táblázatban megadott elektródreakcióinak standard potenciáljait felhasználva számítsd ki az alábbi mennyiségeket!

- i) a víziónszorzat, K_w ;
 ii) a klór diszproporciójának (+1 és -1 oxidációs állapotba) egyensúlyi állandója savas és bázisos közegben;
 iii) a $HOCl$ pK_a -ja;
 iv) a $HOCl$ és ClO^- koncentrációja egy 7,5 pH-jú oldatban, ha a hipoklorit (klorát (I)) összkoncentrációja $0,20 \text{ mmol dm}^{-3}$;
 v) a klórrá történő redukció elektródpotenciálja az utóbbi rendszerben, ha klór aktivitása egységnyi.

Bázisos közeg	E° / V	Savas közeg	E° / V
$ClO_4^- + H_2O / ClO_3^- + 2OH^-$	0,37	$ClO_4^- + 2H^+ / ClO_3^- + H_2O$	1,20
$ClO_3^- + H_2O / ClO_2^- + 2OH^-$	0,30	$ClO_3^- + 3H^+ / HClO_2 + H_2O$	1,19
$ClO_2^- + H_2O / ClO^- + 2OH^-$	0,68	$HClO_2 + 2H^+ / HOCl + H_2O$	1,67
$ClO^- + H_2O / \frac{1}{2}Cl_2 + 2OH^-$	0,42	$HOCl + H^+ / \frac{1}{2}Cl_2 + H_2O$	1,63
$\frac{1}{2}Cl_2 / Cl^-$	1,36	$\frac{1}{2}Cl_2 / Cl^-$	1,36

HO-48.



A **B**-ben található intramolekuláris hidrogénkötés erősségét az amid proton NMR kémiai eltolódásának (δ_{obs}) hőmérsékletfüggése alapján határozható meg. A mért kémiai eltolódás a teljesen hidrogénkötésben levő N–H proton kémiai eltolódásának, δ_{h} -nak és a teljesen szabad proton kémiai eltolódásának, δ_{f} -nek koncentrációkkal súlyozott átlaga.

T / K	$\delta_{\text{obs}} / \text{ppm}$
220	6,67
240	6,50
260	6,37
280	6,27
300	6,19

- Fejezd ki az $A \rightleftharpoons B$ reakció egyensúlyi állandóját δ_{obs} , δ_{h} , és δ_{f} segítségével!
- Számítsd ki a gyűrűzárási reakció egyensúlyi állandóját a vizsgált hőmérsékleteken, ha $\delta_{\text{h}} = 8.4 \text{ ppm}$ és $\delta_{\text{f}} = 5.7 \text{ ppm}$!
- Egy megfelelő diagram és az alábbi összefüggés segítségével határozd meg és értelmezd az $A \rightarrow B$ reakció standard entalpiaváltozását és standard entrópiaváltozását 300 K-en!

Az egyensúlyi állandó hőmérsékletfüggését adja meg az

$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \text{ összefüggés, ha a } \Delta H^\circ \text{ és } \Delta S^\circ$$

hőmérsékletfüggésétől eltekintünk.