

Feladatok haladóknak

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

A formai követelményeknek megfelelő dolgozatokat a következő címen várjuk 2010. január 11-ig postára adva:

KÖKÉL Feladatok haladóknak

ELTE Kémiai Intézet

Budapest 112

Pf. 32

1518

H116.

20 °C-on 10,00 gramm kristályvíz-tartalmú bárium-kloridhoz 10,00 gramm desztillált vizet adunk, és megvárjuk, hogy beálljon az egyensúly az oldat és a szilárd anyag között. Ekkor eltávolítjuk a fel nem oldódott kristályokat, majd az oldathoz feleslegben híg kénsav-oldatot öntünk. A keletkező bárium-szulfát csapadék tömege szárítás után 4,261 gramm. A kísérletet megismételjük 10,00 gramm kihevített (kristályvizet már nem tartalmazó) bárium-kloriddal és 10,00 gramm vízzel szintén 20 °C hőmérsékleten. Ekkor feltételezhetjük, hogy a szilárd anyag teljes mennyiségében átalakul a kristályvizes formává, továbbá a só egy része feloldódik a vízben. A kristályok eltávolítása után az oldathoz – az előzőekhez hasonlóan – híg kénsav-oldatot adunk, s ekkor 3,525 gramm bárium-szulfát csapódik ki.

Hány mól kristályvizet tartalmazott a kristályvizes bárium-klorid mólonként?

A fenti kísérletet elvégeztük 80 °C-on is, 10,00 gramm kristályvíz-tartalmú bárium-kloriddal és 10,00 gramm vízzel. A sókristályoktól elválasztott oldatból 6,453 gramm bárium-szulfát csapadék keletkezik.

Bárium-kloridot szeretnénk átkristályosítani. Ehhez 80 °C-on telített oldatot készítünk, majd 20 °C-ra hűtjük.

Mekkora tömegű kristályvizes bárium-kloridból és mekkora tömegű desztillált vízből kell kiindulnunk, ha 100,0 gramm kristályvíz-tartalmú bárium-kloridot szeretnénk az átkristályosítás végén kapni.

(Benkő Zoltán)

H117.

Egy ásványvizes palackra a következő adatokat írták:

Ion	c / (mg/l)
kalcium	63
magnézium	26
nátrium	21
hidrogén-karbonát *	400

- Mekkora pH-n válik az oldat telítetté $Mg(OH)_2$ -ra nézve?*
- Add meg azt a pH küszöböt, ahol még éppen nincs csapadékleválás!*
- Mekkora pH-n válik az oldat telítetté $MgCO_3$ -ra nézve?*
- Add meg minden speciesz koncentrációját, ha $pH=8,00$!*

$$L_{(CaCO_3)} = 4,80 \cdot 10^{-9} \quad L_{(Ca(OH)_2)} = 5,50 \cdot 10^{-6}$$

$$L_{(MgCO_3)} = 1,00 \cdot 10^{-5} \quad L_{(Mg(OH)_2)} = 1,80 \cdot 10^{-11}$$

$$K_{1(H_2CO_3)} = 4,20 \cdot 10^{-7} \quad K_{2(H_2CO_3)} = 4,80 \cdot 10^{-11}$$

*: az összes karbonát-speciesz mennyisége HCO_3^- -ban kifejezve.

Klencsár Balázs

H118.

Egy radioimmunoassay kísérletben egy nátrium-azidot és citromsavat tartalmazó oldatot kell készíteni. A citromsav szerepe a pH beállítása, míg az erősen mérgező NaN_3 a nem kívánatos mikroorganizmusok elpusztítása céljából van jelen. Az oldat a következő paramétereknek kell, hogy megfeleljen:

1. Az oldat pH-ja 3,00 legyen.
2. A nátrium-azid tartalom 0,1 tömeg% legyen.
3. Az oldattal egyensúlyban lévő levegő HN_3 -tartalma ne haladja meg az 1 ppm-et.

- a) Számítással bizonyítsd, hogy a három feltételnek egyszerre megfelelő oldat nem készíthető!
- b) Készíthető-e olyan oldat, amely a három feltétel közül kettőt kielégít? Vizsgáld meg az összes lehetséges esetet! Minden esetben add meg az oldat pH-ját, az oldott anyagok koncentrációját, és az oldattal egyensúlyban lévő levegő HN_3 -tartalmát! Mi az egyes esetekben a probléma?

A $\text{HN}_3(\text{aq}) = \text{HN}_3(\text{g})$ folyamat egyensúlyi állandója (Henry-állandó)

$$K_H = 84 \text{ torr dm}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

A légköri nyomás 101,3 kPa.

A HN_3 savállandója: $K_a = 6,46 \cdot 10^{-8}$.

A citromsav savállandói: $K_1 = 8,70 \cdot 10^{-4}$; $K_2 = 1,80 \cdot 10^{-5}$; $K_3 = 4,00 \cdot 10^{-6}$.

Komáromy Dávid

H119.

Egy ismeretlen anyag 0,2332 g-ját 100,0 cm^3 0,2012 mol/dm^3 -es sósavban oldottuk. Az oldódás során fejlődő H_2 -gázt oxigénfeleslegben elégetve a felszabaduló hő segítségével 42,60 g vizet tudnánk 20,00°C-ról 32,00°C-ra melegíteni. Az oldat térfogatát – NaOH-val történő semlegesítés után – 200,0 cm^3 -re egészítettük ki. Ebből 10,00 cm^3 -es részletet kipipettázva ahhoz 5 cm^3 ammóniás puffert adva a pH-t 10 körülire állítottuk be, majd eriokrómfekete T indikátor hozzáadása után 0,02021 mol/dm^3 -es EDTA-oldattal titráltuk. A mért fogyások átlaga: 18,57 cm^3 .

- a) Mekkora volt a százalékos savfelesleg az oldás során?
- b) Mekkora térfogatú 0,1995 mol/dm^3 -es NaOH-oldat kellett a semlegesítéshez?
- c) Mi volt az anyag tapasztalati képlete, tömegszázalékos összetétele?
- d) Írjuk fel a feladatban szereplő összes reakció rendezett egyenletét!
- e) Milyen titrálási módszert javasolnál a pontosabb analízis érdekében?

Adatok:

A víz fajhője: 4,196 kJ/(kg°C); A víz képződéshője: -285,8 kJ/mol

Vörös Tamás

H120.

Egy szerves vegyület 10,00 g-ját tízszeres mennyiségű 80 (V/V)% nitrogént és 20 (V/V)% oxigént tartalmazó levegőben elégetjük. A keletkezett gázelegy átlagos moláris tömege 140 °C-on 29,24 g/mol. A keletkezett gázt 110 °C-ra hűtjük. Ha $\text{Ba}(\text{OH})_2/\text{H}_2\text{O}_2$ -os gázmosón vezetjük át 15,574 g, ha cc. H_2SO_4 -es gázmosón vezetjük át 5,843 g tömegcsökkenést tapasztalunk. A maradék gázelegy 12,20 % oxigént tartalmaz. Mi a kiindulási vegyület összegképlete? Írjuk fel a lehetséges szerkezeteket! Melyek azok a szerkezetek, amelyek oxidációs számok miatt elvi okból nem lehettek jelen?

Sarka János

Spektroszkópia

(Magyarfalvi Gábor, Varga Szilárd)

A spektroszkópia az elektromágneses sugárzás és az anyag kölcsönhatását tanulmányozza. Az anyag által elnyelt és kibocsátott sugárzás a kölcsönható atomok, molekulák energiaállapotában változást okoz. A sugárzás energiája alapján azonosíthatóak az anyag jellegzetes állapotai, és ennek alapján nem egyszer az anyag minősége is.

Az elektromágneses sugárzás viselkedése bizonyos szempontból azt mutatja, hogy az elektromos és mágneses tér hullámaival van dolgunk, amelyek vákuumban fénysebességgel terjednek (c kb. $3 \cdot 10^8$ m/s). A hullámokat jellemezhetjük frekvenciájukkal (ν), illetve hullámhosszukkal (λ) is. A két mennyiség között a következő összefüggés áll fenn:

$$c = \nu \lambda$$

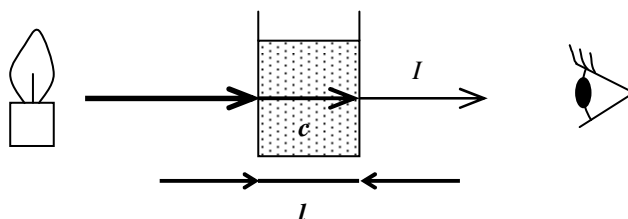
A frekvencia használata sokszor egyértelműbb, mert különböző közegekben megváltozhat a fény sebessége, és ennél fogva a sugárzás hullámhossza. Néha a hullámhossz reciprokát, az úgy nevezett hullámszámot is használják a mérések során.

Az elektromágneses sugárzás elnyelése (abszorpciója) és kibocsátása (emissziója) során nem folytonos hullámként, hanem elkülönülő energiaadagok, részecskék gyanánt viselkedik. Ezek a részecskék a fotonok, amelyeknek energiája a sugárzás frekvenciájától függ.

$$E = h\nu$$

Az arányossági tényező az ún. Planck-állandó ($6,62 \cdot 10^{-34}$ Js). Az elektromágneses spektrumon végigmenve a nanométeres kozmikus sugaraktól a kilométeres rádióhullámokig hatalmas mértékben változik a fotonok energiája, és így a sugárzás is más-más módon kerül kölcsönhatásba az anyagokkal. Bizonyos mérések (pl. az infravörös spektrum) alapján akár a molekulák szerkezetét is meg lehet állapítani.

Most a spektroszkópia kvantitatív oldalát vizsgáljuk meg. Ehhez célszerű mintánkat adott hullámhosszú (ún. monokromatikus) és állandó intenzitású (I_0) fény útjába helyezni és mérni a kilépő fény intenzitását (I). $I < I_0$, mert a mérőedényben (küvetában) lévő anyag a fény egy részét elnyeli (abszorbeálja), amit az I/I_0 hányados, az úgynevezett transzmittancia (T) jellemezhet.



A tapasztalatok szerint az intenzitás logaritmsa egyenesen arányosan csökken a sugárútba eső anyag koncentrációjával és a fényút hosszával.

$$\log I = \log I_0 - \epsilon c l$$

Ezt az összefüggést célszerű átrendezni a $\lg(I_0/I)$ mennyiséget (ún. abszorbanciát) kiemelve. Ez a Lambert-Beer törvény:

$$A = \sum_i \epsilon_i \cdot l \cdot c_i,$$

A : az abszorbancia,

ϵ_i : anyagi minőségtől, és hullámhossztól függő, a fényelnyelésre jellemző állandó (ún. moláris abszorpciós koefficiens), mértékegysége: $[\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$,

l : a küvetta hossza [cm],

c_i : az i -edik komponens koncentrációja $[\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}]$.

Az összegzést az oldatban előforduló specieszekre végezzük.

HO-52.

Ivóvízminta nitrácion-tartalmát határozzuk meg UV-látható spektrofotometriával a következő módon: Három főzőpohárba 10,00-10,00ml csapvízmintát mérünk ki pipettával. Mindegyikhez hozzámérünk 1-1ml 5g/l-es Na-szalicilát oldatot. Ezek után kb. 1 órára feltesszük a három oldatot vízfürdőre bepárolni. A bepárlás után az oldatokhoz 1 ml cc. kénsavat adunk és megvárjuk, míg a reakció teljesen lejátszódik, majd 25 ml desztillált vizet, 7 ml 10M-os nátrium-hidroxid oldatot adagolunk hozzájuk.

Ezek után jöhet a kalibráló oldatsorozat elkészítése. Az 1000 ppm-es koncentrációjú NaNO_3 oldatból [$c_m(\text{NO}_3^-) = 1000 \text{ mg/l}$] a következő hígítási sorozatot készítjük el: 5, 10, 15, 20, 30 és 40 ppm + vakminta. A kapott oldatsorozat minden tagjából 5-5 ml-t mérünk ki számozott főzőpoharakba. Minden főzőpohárba 1-1 ml Na-szalicilát oldatot mérünk be. Vízfürdőn szárazra pároljuk a kapott oldatokat. Minden főzőpohárba 1ml tömény kénsavat öntünk. 10 perc eltelte után 20 ml desztillált vízzel hígítjuk a főzőpoharak tartalmát, majd 7 ml 10 mol/l-es NaOH oldat adagolásával átlúgosítjuk őket. A főzőpoharak tartalmát kvantitatíve átmoszuk egy-egy 50 ml-es mérőlombikba, majd jelre töltjük és homogenizáljuk. Az oldatok lehűlése és a szín állandósulása után a kalibráló sorozat tagjai készen álltak a mérésre. A vakmintát ugyanígy készítjük, de ott a főzőpohárba 5 ml deszt. vizet mérünk. A kapott oldatok abszorbanciáját és transzmittanciáját egyutas spektrofotométerrel mértük. A kalibrációs mérés eredményei és a mintákra mért adatok:

$c(\text{NO}_3^-) / \text{ppm}$	$T\%$	A
0	100,000	0,000
5	91,500	0,035
10	79,500	0,100
15	71,000	0,150
20	64,000	0,195
30	50,500	0,295
40	41,500	0,380
M1	62,000	0,210
M2	62,500	0,205
M3	59,000	0,225

- Miért volt szükséges a Na-szalicilát oldat alkalmazása? Írd fel a lejátszódó kémiai reakció rendezett egyenletét szerkezeti képletekkel!
- Zavarta volna-e a meghatározást például nitritionok jelenléte? Javasolj érzékeny klasszikus kvalitatív analitikai módszert a nitritionok jelenlétének, illetve távollétének bizonyítására nitrácionok jelenléte mellett! Mindenütt tüntesd fel a lejátszódó reakció rendezett sztöchiometriai egyenletét!
- Határozd meg az M1, M2 és M3 oldatokban a nitrát-koncentrációt!
- Az ivóvíz nitrácion tartalma a jelenlegi előírások szerint nem haladhatja meg az 50mg/l-es értéket. A fenti ivóvízminta megfelel-e ennek az elvárásnak?

Lovas Attila

HO-53.

A vas(II)-ionok komplexet képeznek egy X-el, illetve egy Y-nal jelölt komplexképző anyaggal is. Mindkét esetben a képződő komplexek közül az egyik összetétel kiemelkedő stabilitású, továbbá ezen két komplex stabilitása összemérhető. A komplexek képletének megállapítása céljából a folytonos variáció módszerét alkalmazva spektrofotometriásan méréseket végeztek olyan hullámhosszon, amelyen mindkét komplexnek van elnyelése. A folytonos variáció azt jelenti, hogy folyamatosan változtatták a fémion és a ligandum egymáshoz viszonyított mennyiségét, és ennek értékét „móltörtben” adták meg. (Megjegyzés: ebben az esetben a bemért fémion és ligandum arányát fejezik ki, egy a móltörthöz hasonló mennyiséggel. „móltört” = $n(\text{fém})/[n(\text{fém})+n(\text{ligandum})]$ A nevező értéke nem változik a mérés során.)

Az X és Y komplexképző anyag esetén kapott mérési eredmények:

Vas(II) „móltörtje”	Abszorbancia (X)	Abszorbancia (Y)
0,05	0,145	0,159
0,10	0,289	0,317
0,15	0,434	0,476
0,20	0,579	0,634
0,25	0,723	0,594
0,30	0,676	0,555
0,40	0,578	0,475
0,50	0,483	0,396
0,60	0,386	0,316
0,70	0,290	0,237
0,80	0,193	0,158

a) Adja meg, hogy az egyes komplexek esetén hány ligandum tartozik egy fémionhoz!
Ezt követően vettek egy olyan oldatot, amelynek térfogata $0,500 \text{ dm}^3$, továbbá benne a kezdeti ligandumkoncentrációk: $c(X)_0 = c(Y)_0$. Ehhez adtak $0,500 \text{ dm}^3$ térfogatú, $c(\text{Fe(II)})_0$ koncentrációjú Fe^{2+} oldatot, majd megmérték az oldat fényelnyelését olyan hullámhosszon, ahol mindkét komplexnek (és csak ezeknek) van elnyelése. Ekkor $A = A_0$ -t mérték. Jelölje ε_1 az X ligandumot tartalmazó komplexhez tartozó ε_i értéket és jelölje ε_2 az Y ligandumot tartalmazó komplexhez tartozó ε_i értéket, l pedig jelölje a kivetta hosszát.

b) Tudjuk, hogy $c < c(X)_0$, valamint mindkét stabilitási állandó értéke nagyobb, mint 10^{10} . Adjunk egy általános formulát a két komplex stabilitási állandójának arányára (β_1/β_2)!

Ismert, hogy $c(\text{Fe(II)})_0 = 0,0500 \text{ mol/dm}^3$, $A_0 = 0,130$, $c(X)_0 = c(Y)_0 = 1,00 \text{ mol/dm}^3$, továbbá $\varepsilon_1 = 6,314 \text{ dm}^3/(\text{mol}\cdot\text{cm})$, $\varepsilon_2 = 3,467 \text{ dm}^3/(\text{mol}\cdot\text{cm})$, $l = 1,005 \text{ cm}$.

c) Ezek alapján határozzuk meg a két stabilitási állandó arányát!

d) Az előző kísérletet egyre nagyobb $c(\text{Fe(II)})_0$ -akkal elvégezve mennyi az a $c(\text{Fe(II)})_{0\text{max}}$ koncentrációérték, amelytől kezdve $c(\text{Fe(II)})_0$ értékét növelve már gyakorlatilag nem észlelünk változást a mért abszorbancia értékében? Mennyi lesz ekkor a mért A érték?

A fenti módszer alkalmas például olyan anyagok protonálódási állandójának meghatározására is, ahol mind a protonált, mind a deprotonált formának van elnyelése adott hullámhosszon. Egy HA-val jelölt, egyértékű, gyenge savnak tekinthető anyag két különböző koncentrációjú oldatának elnyelését vizsgáltuk (olyan hullámhosszon, ahol mind a protonált, mind a deprotonált formának van elnyelése). A mérési eredményeket az alábbi táblázat mutatja:

$c(\text{HA})$ (mol/dm^3)	Abszorbancia
0,100	2,41
0,010	0,251

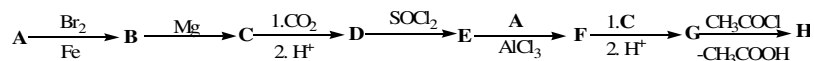
e) Határozzuk meg a HA-val jelölt anyag protonálódási állandóját, illetve az oldat pH-ját mindkét esetben!

$\varepsilon(\text{A}^-) = 34,59 \text{ dm}^3/(\text{mol}\cdot\text{cm})$, $\varepsilon(\text{HA}) = 23,41 \text{ dm}^3/(\text{mol}\cdot\text{cm})$, $l = 1,005 \text{ cm}$

Vörös Tamás

HO-54.

Az A közismert szerves vegyületből kiindulva az alábbi reakciósorozatot hajtjuk végre:



Ha **H** apoláris oldószerben készült oldatát levegőn finom eloszlású cinkporral főzzük, az **I** fehér csapadék válik ki, amely 88,00 % szenet és 5,83 % hidrogént tartalmaz. Ha ugyanezt a reakciót inert atmoszférában (argon) hajtjuk végre, sárga színű oldatot kapunk, amelyből a **J** vegyület kristályosítható ki. **J** 93,79% szenet és 6,21% hidrogént tartalmaz.

J oldatát levegőn összerázva a sárga szín eltűnik, de pár perc múlva visszatér. Ha a levegővel való összerázást többször megismételjük, a sárga szín minden egyes alkalommal egyre később tér vissza. Eközben az oldatot tartalmazó kémcső alján fehér csapadék (**I**) gyűlik össze.

NMR-spektroszkópia segítségével megállapítható, hogy **J**-ben az aromás és a nem aromás hidrogénatomok molaránya 5:1, míg **I** csak aromás hidrogénatomokat tartalmaz.

*Határozza meg az **A-J** vegyületek szerkezeti képletét!*

*Magyarázza meg, hogyan képződik **J** benzolos oldatából **I**!*

Komáromy Dávid