Feladatok haladóknak

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

Megoldások

H116.

A megoldás során szükségünk lesz a víz, a bárium-klorid és a bárium-szulfát moláris tömegére: $M(H_2O)$=18 g/mol, $M(BaCl_2)$=208,3 g/mol, $M(BaSO_4)$=233,3 g/mol. A kristályvizes bárium-klorid képlete legyen $BaCl_2 \cdot n\ H_2O$.

A feladat értelmezésében egy fontos gondolat, hogy a kísérletekben a kristályvizes só mindig telített oldatokkal van egyensúlyban. Az első kísérletben a kiindulási vízmennyiség a feloldódott kristályvizes só víztartalmával növekszik, míg a második esetben a kiindulási vízmennyiség egy része átmegy a szilárd fázisba kristályvíz formájában.

Az <u>*első kísérlet*</u>ben 10,00 gramm kristályvizes bárium-kloridot alkalmaztunk. Az oldatban maradó $BaCl_2$-ból azonos anyagmennyiségű $BaSO_4$ keletkezik híg kénsav hatására, így az oldatba került $BaCl_2$ anyagmennyisége: 4,261/233,3=0,01826 mol, melynek tömege 0,01826·208,3 g=3,8044 g. Az oldódáskor a $BaCl_2$ mellett a kristályvízből „beoldódó" vízmennyiség is a folyadék fázis tömegét fogja növelni. A $BaCl_2$-dal együtt 0,01826·n mólnyi víz került az oldatba, melynek tömege: 0,01826·18·n g=0,2388·n g. Az oldat tömege az eredeti vízmennyiség (10,00 g) és a beoldódott kristályvizes bárium-klorid ($BaCl_2$ + kristályvíz) tömegének összege: 10,00 g + 3,8044 g + 0,3288·n g, melyből felírható a telített oldat tömegszázalékos $BaCl_2$-tartalma (a mennyiségek grammban értendőek):

$$w = \frac{3{,}8044}{13{,}8044 + 0{,}3288 \cdot n}$$

A <u>*második kísérlet*</u>ben hasonló elgondolásokkal 3,525/233,3 mol= =0,01511 mol $BaCl_2$ volt az oldatban (ez megfelel 0,01511·208,3 g= = 3,1473 g oldott anyagnak), míg a $BaCl_2$ összmennyisége 10/208,3 mol= =0,0480 mol. Így a kettő közötti különbség, 0,0480 mol−0,01511 mol= =0,0329 mol a szilárd fázisban maradt, természetesen kristályvizes formában. Ennek tömege így 0,0329·(208,3+18·n) g, az oldat tömege pedig adódik a kiindulási össztömeg (20 g) és a kristályvizes bárium-klorid tömegének a különbségeként: 20 g−0,0329·(208,3+18·n) g= =13,1473 g−0,5922·n g. Így ismét felírható a tömegszázalékos összetétel:

$$w = \frac{3{,}1473}{13{,}1473 - 0{,}5922 \cdot n}$$

Mindkét kísérletben természetesen ugyanaz a telített oldat tömegszázalékos összetétele, így felírható a következő egyenlet:

$$\frac{3{,}8044}{13{,}8044 + 0{,}3288 \cdot n} = \frac{3{,}1473}{13{,}1473 - 0{,}5922 \cdot n}$$

Az egyenletet megoldva: $n = 1{,}999 \approx 2$, tehát a kristályvizes bárium-klorid képlettel: $BaCl_2 \cdot 2\ H_2O$. Az egyenletből adódik, hogy a 20 °C-on telített oldat 26,3 tömeg% $BaCl_2$-ot tartalmaz.

A harmadik kísérletből megállapítható a 80 °C-on telített $BaCl_2$-oldat tömeg%-os összetétele. A $BaSO_4$ csapadék tömegéből az oldat $BaCl_2$-tartalma: 6,453/233,3 mol=0,02766 mol, mely 0,02766·208,3 g=5,7616 g. Hasonlóan a kiindulási $BaCl_2$ mennyiség: 10/(208,3+18·2) mol= 0,04093 mol. Így szilárd fázisban maradt 0,04093 mol−0,02766 mol=0,01327 mol, melynek tömege 0,01327·(208,3+18·2) g= 3,2427 g. A sóval egyensúlyban lévő oldat tömege: 20 g–3,2427 g=16,7573 gramm, így a 80 °C-os oldatban a $BaCl_2$ tömegszázaléka: 5,7616/16,7573= 0,344=34,4 %.

A feladat második részét legkönnyebben úgy oldhatjuk meg, ha egy ismeretlen mennyiségű (x gramm tömegű) 80 °C-on telített oldatból indulunk ki. A célként szereplő 100,0 g kristályos bárium-kloridban 100/(208,3+18·2)·208,3 g=85,26 g $BaCl_2$ és 14,73 g víz van. Az x g tömegű 80 °C-on telített oldatot 20 °C-ra hűtünk, ekkor kiválik 100,0 g kristályvíz tartalmú bárium-klorid (ebben 85,26 g a $BaCl_2$ tömege) és marad (x−100) g 20 °C-on telített oldat. Így a megfelelő összetételekkel a következő egyenletet lehet felírni a bárium-klorid tartalomra:

$$0,344 \cdot x = 0,263 \cdot (x - 100) + 85,26$$

Az egyenlet megoldása: $x = 730,5$ g 80 °C-on telített oldat. Ebben van 0,344·730,5 g=251,2 g $BaCl_2$, melynek tömege a kristályvizes formára átszámítva: 251,2/208,3·(208,3+18·2)=294,6 g. Az oldat és a kristályvizes só tömegének különbségeként adódik az oldat készítéséhez használt víz tömege: 730,5 g–294,6 g=435,9 g. Tehát 294,6 g $BaCl_2 \cdot 2\ H_2O$-ból és 435,9 g vízből kell 80 °C-on telített oldatot készíteni, hogy azt lehűtve 100,0 g kristályvizes bárium-kloridot tudjunk előállítani.

A beérkezett feladatok között sok a szép, gondos munka. Voltak, akik viszonylag hosszadalmasan oldották meg a feladatot, ám érkeztek igen frappáns megoldások is. Annak ellenére, hogy a feladat megoldása során igen sok számítást kell elvégezni, az eredmények általában igen pontosak.

Benkő Zoltán

H117.

Az ionok koncentrációi: $\left[Ca^{2+}\right] = 1,58 \cdot 10^{-3}\,\text{mol/dm}^3$, $\left[Mg^{2+}\right] = 1,07 \cdot 10^{-3}\,\text{mol/dm}^3$, $c_{HCO_3^-} = 6,56 \cdot 10^{-3}\,\text{mol/dm}^3$

a) El kell dönteni, hogy az először $MgCO_3$-ra vagy $Mg(OH)_2$-ra válik-e telítetté:
Ha $Mg(OH)_2$-ra telítődik először az oldat:

$$\left[OH^-\right] = \sqrt{\frac{L_{Mg(OH)_2}}{\left[Mg^{2+}\right]}} \Rightarrow pH = 10,11$$

$$\alpha_{H_{(H_2CO_3)}} = 1 + \frac{\left[H^+\right]}{K_2} + \frac{\left[H^+\right]}{K_2 K_1} = 2,607$$

Feltétel ellenőrzése:

$$\left[Mg^{2+}\right] c_{HCO_3^-} = 7,015 \cdot 10^{-6} < L_{MgCO_3} \alpha_H = 2,606 \cdot 10^{-5},$$

tehát a feltétel igaz, az oldat pH=10,11-nél válik telítetté $Mg(OH)_2$-ra.
(2 pont)

b) Az előzőekből látható, hogy a Mg-csapadékok közül először a hidroxid válik le. Az oldhatósági szorzatokból látható, hogy a $Mg(OH)_2$ biztosan előbb válik le, mint a $Ca(OH)_2$, és a $CaCO_3$ biztosan előbb válik le, mint a $MgCO_3$. Tehát el kell dönteni, hogy $Mg(OH)_2$-ra vagy $CaCO_3$-ra válik telítetté először az oldat. Ha a $CaCO_3$ válik le először, akkor a küszöb pH: A pont telített oldatban:

$$\left[Ca^{2+}\right] c_{HCO_3^-} = 1,033 \cdot 10^{-5} = L_{CaCO_3} \alpha_H \Rightarrow \alpha_H = 2151,52\ \ 2151,52 = 1 + \frac{\left[H^+\right]}{K_2} + \frac{\left[H^+\right]^2}{K_2 K_1} \Rightarrow pH = 7,07$$

Tehát a küszöbérték pH=7,07, mivel itt még a $Mg(OH)_2$ nem válik le, a $Ca(OH)_2$ pedig nyilván nem válhat le a fent említett ok miatt. (4 pont)

c) $\left[Mg^{2+}\right] c_{HCO_3^-} = 7,015 \cdot 10^{-6} < L_{MgCO_3}$, **tehát az oldat soha nem válik telítetté $MgCO_3$-ra.**

(1 pont)

d) Az előző számításokból kiderül, hogy ezen a pH-n csak $CaCO_3$ válik le. Ha x mol/dm^3-nek megfelelő csapadék válik ki:

$$\left[Ca^{2+}\right] = \left(1,58 \cdot 10^{-3} - x\right)\text{mol/dm}^3$$

$$c'_{HCO_3^-} = \left(6,56 \cdot 10^{-3} - x\right)\text{mol/dm}^3$$

$$L_{CaCO_3} \alpha_H = 1,028 \cdot 10^{-6} = \left(1,58 \cdot 10^{-3} - x\right)\left(6,56 \cdot 10^{-3} - x\right)$$

$$\Rightarrow x = 1,38 \cdot 10^{-3}\,\text{mol/dm}^3$$

$$\left[Ca^{2+}\right] = 1,99 \cdot 10^{-4}\,\text{mol/dm}^3$$

$$\left[CO_3^{2-}\right] = 2,42 \cdot 10^{-5}\,\text{mol/dm}^3$$

$$\left[HCO_3^-\right] = 5,04 \cdot 10^{-3}\,\text{mol/dm}^3$$

$$\left[H_2CO_3\right] = 1,20 \cdot 10^{-4}\,\text{mol/dm}^3$$

Az egyéb ionok koncentrációi az eredeti oldatéval azonosak. **(3 pont)**

Klencsár Balázs

H118.

Megmutatjuk, hogy egyértelmű függvénykapcsolat áll fenn az oldat tömegszázalékos NaN_3-tartalma (w), az oldattal egyensúlyban lévő légtér HN_3-tartalma (φ) és az oldat hidrogénion-koncentrációja ($[H^+]$) között. A számolás során kihasználjuk, hogy az oldat viszonylag híg, ezért sűrűsége a vízével megegyezik.

$$w = \frac{100 m_{NaN_3}}{m_{oldat}} = \frac{100 M_{NaN_3} n_{NaN_3}}{m_{oldat}} = \frac{100 M_{NaN_3} n_{NaN_3}}{V_{oldat}\rho_{oldat}} =$$

$$= \frac{100 M_{NaN_3} c_{NaN_3} V_{oldat}}{V_{oldat}\rho_{oldat}} = \frac{100 M_{NaN_3} c_{NaN_3}}{\rho_{oldat}}$$

$$c_{NaN_3} = [N_3^-] + [HN_3] = [HN_3]\left(1 + \frac{[N_3^-]}{[HN_3]}\right) = [HN_3]\left(1 + \frac{K_a}{[H^+]}\right)$$

$$K_H = \frac{p_{HN_3}}{[HN_3]} = \frac{10^{-6} p_0 \varphi}{[HN_3]}$$

Innen:

$$\varphi = \frac{10^6 K_H [HN_3]}{p_0} = \frac{10^6 K_H c_{NaN_3}}{p_0\left(1 + \frac{K_a}{[H^+]}\right)} = \frac{10^4 K_H \rho_{oldat} w}{p_0 M_{NaN_3}\left(1 + \frac{K_a}{[H^+]}\right)}$$

Behelyettesítve a

$K_H = 133{,}322 \cdot 84$ Pa dm^{3}mol^{-1} $= 1{,}12 \cdot 10^{-4}$ Pa dm^{3}mol^{-1},

$\rho_{oldat} = 1000$g/dm^3, $p_0 = 101{,}3$kPa, $M_{NaN_3} = 65{,}0$g/mol,

$K_a = 6{,}46 \cdot 10^{-8}$ értékeket:

$$\varphi = \frac{17008 w}{1 + \frac{6{,}46 \cdot 10^{-8}}{[H^+]}}$$

a) Már első ránézésre feltűnik, hogy a HN_3 gyenge sav, ezért pH = 3 esetén túlnyomórészt protonált formában van jelen az oldatban. Ez a HN_3 folyadék- és gázfázis közti megoszlását erősen a jobb oldal felé tolja el. Behelyettesítve w = 0,1 *m/m*%-ot, φ = 1700 ppm-et kapunk, ami nagyobb, mint a kritériumként megadott 1 ppm. Látható, hogy a feladat teljesíthetetlensége csakis a viszonylag alacsony pH-n múlik.

b) Tekintsük azt az esetet, amikor az 1-2. feltételek teljesülnek! A fenti számítás alapján

$$c_{NaN_3} = [N_3^-] + [HN_3] = [N_3^-]\left(1 + \frac{[HN_3]}{[N_3^-]}\right) = [N_3^-]\left(1 + \frac{[H^+]}{K_a}\right)$$

és $w = \frac{100 M_{NaN_3} c_{NaN_3}}{\rho_{oldat}}$, ahonnan $c_{NaN_3} = 0{,}0154$mol/dm^3 és $[N_3^-] = \frac{0{,}01 \rho_{oldat} w}{M_{NaN_3}\left(1 + \frac{[H^+]}{K_a}\right)} = 9{,}94 \cdot 10^{-7}$ mol/dm^3.

A citromsav-tartalmat a töltésmérlegből számítjuk ki, amihez ismernünk kell a citrát-specieszek eloszlását:

$$[H_3A]:[H_2A^-]:[HA^{2-}]:[A^{3-}] = \frac{[H^+]^3}{K_1K_2K_3} : \frac{[H^+]^2}{K_2K_3} : \frac{[H^+]}{K_3} : 1 =$$

$$= 15964 : 13889 : 250 : 1.$$

$$\alpha_H = 15964 + 13889 + 250 + 1 = 30104$$

Innen a töltésmérleg, majd a citrát, végül a citromsav-koncentráció:

$[H^+]+[Na^+]=[H_2A^-]+2[HA^{2-}]+3[A^{3-}]+[N_3^-]+[OH^-]$

$10^{-3}+1{,}54\cdot10^{-2}=(13889+500+3)[A^{3-}]+9{,}93\cdot10^{-7}+10^{-11}$

$[A^{3-}]=1{,}14\cdot10^{-6}\,M$.

Tekintsük most azt az esetet, amikor a $c_{\text{citromsav}}=[H_3A]+[H_2A^-]+[HA^{2-}]+[A^{3-}]=\alpha_H[A^{3-}]=3{,}43\cdot10^{-2}\,\text{mol/dm}^3$.

2-3. feltétel teljesül: w = =0,1 *m/m%*-ot, φ= 1 ppm . A kapott egyenletbe helyettesítve innen $[H^+]=3{,}80\cdot10^{-11}\,\text{mol/dm}^3$, azaz pH = 10,42 adódik. Ez gyakorlatilag azt jelenti, hogy az összes azid-, illetve citrát-speciesz deprotonált formában van jelen: $[N_3^-]\approx c_{NaN_3}=1{,}54\cdot10^{-2}\,\text{mol/dm}^3$, $c_{\text{citromsav}}=[A^{3-}]$, $\alpha_H=1$. A töltésmérleg:

$[H^+]+[Na^+]=[H_2A^-]+2[HA^{2-}]+3[A^{3-}]+[N_3^-]+[OH^-]$

$3{,}80\cdot10^{-11}+1{,}54\cdot10^{-2}=3[A^{3-}]+1{,}54\cdot10^{-2}+2{,}63\cdot10^{-4}$

Itt a citrátionok koncentrációja negatívnak adódik, ez az eset tehát nem lehetséges.

Foglalkozzunk végül azzal az esettel, amely során az 1. és a 3. feltétel teljesül: $[H^+]=10^{-3}\,\text{mol/dm}^3, \varphi=1\text{ppm}$.

A kapott egyenlet alapján $w=5{,}88\cdot10^{-5}\,m/m\%$. Innen $c_{NaN_3}=9{,}05\cdot10^{-6}\,\text{mol/dm}^3$ és

$c_{NaN_3}=[N_3^-]\left(1+\dfrac{[H^+]}{K_a}\right)$ alapján $[N_3^-]=5{,}85\cdot10^{-10}\,\text{mol/dm}^3$

A specieszeloszlás ismeretében:

$[H^+]+[Na^+]=[H_2A^-]+2[HA^{2-}]+3[A^{3-}]+[N_3^-]+[OH^-]$

$10^{-3}+9{,}05\cdot10^{-6}=(13889+500+3)[A^{3-}]+5{,}84\cdot10^{-10}+10^{-11}$

$[A^{3-}]=7{,}01\cdot10^{-8}\,\text{mol/dm}^3$.

$c_{\text{citromsav}}=[H_3A]+[H_2A^-]+[HA^{2-}]+[A^{3-}]=\alpha_H[A^{3-}]=2{,}13\cdot10^{-3}\,\text{mol/dm}^3$.

Feltételek	w_{NaN_3}	$c_{\text{citromsav}}$ / mol·dm^{-3}	pH	c_{HN_3} / ppm	Probléma
1.,2.	0,10	$3{,}43\cdot10^{-2}$	3,00	$1{,}70\cdot10^{3}$	A levegő HN_3-szintje túl magas.
2.,3.	(0,10)	-	(10,42)	(1,00)	Nem megvalósítható.
3.,1.	$5{,}88\cdot10^{-5}$	$2{,}13\cdot10^{-3}$	3,00	1,00	Túl híg az oldat NaN_3-ra nézve

A feladat a vártnál nehezebbnek bizonyult. A pontátlag 6,1 pont volt. Hibátlanul oldotta meg a feladatot Babinszki Bence (Petőfi Sándor Gimnázium), Najbauer Eszter Éva (Pécs, Ciszterci Rend Nagy Lajos Gimnáziuma) és Sveiczer Attila (Budapest, Eötvös József Gimnázium).

A feladat a) része 2 pontot ért, a b) rész azon alrésze, amely ugyanazzal az esettel foglalkozik, mint az a) rész, szintén 2 pontot ért, a másik két alrész 3-3 pontot. Ezen belül a citromsavkoncentrációk számításáért 1,5 pontot, a levegő HN_3-tartalmának, illetve az oldat NaN_3-tartalmának számításáért 1 pontot, az indoklásokért 0,5 pontot lehetett kapni. Számolási hibákért fél-fél pontot vontam le, ha a gondolatmenet nem tartalmazott elvi hibát. Az értékes jegyek helytelen használatáért (mindenhol három értékes jegyre vártam a megoldást) maximum fél pontot vontam le. Tipikus hiba volt a töltésmérlegekben a [Na$^+$] elhagyása, illetve a $c_{NaN_3}=[N_3^-]$ egyenlőség feltételezése (az összkoncentráció és a specieszkoncentráció egybemosása). Sokan vesztettek pontot azért, mert egyáltalán nem indokolták meg, miért nem létezhet bázikus oldat a b) rész 2. esetében ebben az esetben. A legtöbb versenyző nem írta le egyértelműen, hogy mi nem stimmel a b) rész egyes eseteiben, sokan pedig egyszerűen megfeledkeztek arról, hogy minden egyes esetben ki kell számolni a citromsav és a nátrium-azid összkoncentrációját.

Komáromy Dávid

H119.

Az oldódás során fejlődő H_2 anyagmennyiségének számítása:

m(víz) = $4{,}26\cdot10^{-2}$ kg; ΔT = 12 °C; c(víz) = 4,196 kJ/(kg °C)

$Q = c \cdot m \cdot \Delta T$ = 2,145 kJ
Ez 2,145/(285,8) mol = $7{,}505 \cdot 10^{-3}$ mol vizet jelent, tehát $7{,}505 \cdot 10^{-3}$ mol H_2 fejlődött.
EDTA-s titrálás:
A 0,2332 g anyagra (200/10·18,57·10^{-3}·0,02021) mol = $7{,}506 \cdot 10^{-3}$ mol EDTA fogyna, amely éppen megegyezik a fejlődött H_2 mennyiségével. Ezek alapján feltételezhető, hogy az anyag olyan fémek ötvözete, melyekből sósavas oldódás során a fémmel megegyező mennyiségű hidrogéngáz fejlődik. (Tehát két vegyértékű fémek ötvözete.) Az anyag átlagos moláris tömege: M(átl.) = 0,2332 g/$7{,}505 \cdot 10^{-3}$ mol = 31,07 g/ mol. A kapott érték, illetve a titrálási körülmények alapján sejthető, hogy az ötvözet tartalmaz magnéziumot (hiszen kell egy 31,07 g/mol-nál kisebb moláris tömegű, a fenti feltételeknek megfelelő fém), valamint kalciumot.
Az ötvözetben a két fém anyagmennyiségének aránya:
x·24,31 g/mol + y·40,08 g/ mol = 31,07 g /mol
Ebből x/y-ra 4/3-ot kapunk.
A fentiek alapján:
a) A sósavas oldás során 2·$7{,}505 \cdot 10^{-3}$ mol = $1{,}501 \cdot 10^{-2}$ mol sav fogyott, a felesleg: $2{,}012 \cdot 10^{-2}$ – $1{,}501 \cdot 10^{-2}$ mol = $5{,}11 \cdot 10^{-3}$ mol.
($5{,}11 \cdot 10^{-3}$ mol)/($1{,}501 \cdot 10^{-2}$ mol)·100% = 34,0 %.
b) V(NaOH) = $5{,}11 \cdot 10^{-3}$ mol / (0,1995 mol/dm^3) = $2{,}56 \cdot 10^{-2}$ dm^3 =
= 25,6 cm^3.
c) Az anyag tapasztalati képlete: Ca_3Mg_4. Tömegszázalékos összetétele:
55,3 *m/m%* Ca és 44,7 *m/m%* Mg.
d) A feladatban szereplő reakciók egyenletei:
$Mg + 2HCl = MgCl_2 + H_2$
$Ca + 2HCl = CaCl_2 + H_2$
$NaOH + HCl = NaCl + H_2O$
$2\ H_2 + O_2 = 2\ H_2O$
$Ca^{2+} + EDTA^{2-} = CaEDTA$
$Mg^{2+} + EDTA^{2-} = MgEDTA$
e) Pontosabb titrálás érdekében mérhetjük 12-es pH-n murexid indikátor mellett a Ca^{2+}-ionok mennyiségét, illetve 10-es pH-n eriokrómfeketeT mellett a két ion együttes mennyiségét. Így nem csak a két ion anyagmennyiségének összegére kapunk információt, hanem külön az egyes ionok mennyiségére is.

A feladatra összesen 19 megoldás érkezett. A pontszámok átlaga: 7,5. Hibátlan megoldást küldött be: Babinszki Bence, Najbauer Eszter Éva, Pós Eszter Sarolta és Sebő Anna.

Vörös Tamás

H120.
A levegő átlagos moláris tömege 28,82 g/mol, tehát 100 g levegő 3,47 mol anyagot tartalmaz, amiből 2,776 mol N_2 (77,78 g) és 0,694 mol O_2 (22,21 g). A kiindulási anyagok tömege 110,00 g, ha ebből levonjuk a gázmosókon megkötődött tömeget, akkor a gázelegy tömegének 88,58 g-ot kapunk. Tegyük fel, hogy az égés során nem keletkezett N_2. Ekkor a gázelegy 77,78 g N_2-t és 10,80 g másik anyagot tartalmaz. Ez a 10,8 g a gázelegy tömegének a 12,2 %-a, tehát az égés során nem keletkezett N_2 és a keletkezett gázelegy 10,8 g (0,3374 mol) O_2-t tartalmaz.

Az égés során keletkezett gázelegy n = 110 g /29,24 g/mol = 3,762 mol gázt tartalmaz.
A tömény kénsavas gázmosó a vizet, a $Ba(OH)_2/H_2O_2$-os gázmosó a CO_2-ot és az esetlegesen keletkező SO_2-ot kötheti meg. A keletkezett víz 0,3243 mol, vagyis 0,6486 mol H van a vegyületben. A $Ba(OH)_2/H_2O_2$-os gázmosón elnyelt gáz(ok) anyagmennyisége n = 3,762 - 2,766 - 0,3243 - 0,3374 = 0,3243 mol. Ez(ek) tömege 15,574 g, az átlagos moláris tömeg $M_á$ = 48,02 g/mol, tehát az égés során a CO_2 mellett SO_2 is keletkezett. Jelöljük a keletkezett CO_2 anyagmennyiségét x-szel, a SO_2-ét y-nal. Ekkor:
$44{,}01 \cdot x + 64{,}06 \cdot y = 15{,}574$
$x + y = 0{,}3243$
Ebből x = 0,2594 mol CO_2 (a vegyületben lévő C), y = 0,0649 mol SO_2 (a vegyületben lévő S).
Az anyagunkat alkotó atomok tömege:
$m = 0{,}2594 \cdot 12{,}01 + 0{,}6486 + 0{,}0649 \cdot 32{,}06 = 5{,}844$ g, tehát a vegyület O-t is tartalmazott.
A vegyületben levő O:
$m = 10 - 0{,}2594 \cdot 12{,}01 - 0{,}6486 - 0{,}0649 \cdot 32{,}06 = 4{,}156$ g
n = 4,156 g /16 g/mol = 0,2597 mol
Tehát a vegyületben lévő alkotóelemek aránya:

C:H:S:O = 0,2594 : 0,6486 : 0,0649 : 0,2597 = 4 : 10 : 1 : 4. A vegyület $C_4H_{10}SO_4$.
A vegyületben lévő kén oxidációs száma nem lehet 4-nél nagyobb, mivel a keletkezett égéstermék SO_2-ot tartalmaz (S +4). Oxidatív közegben pedig nem csökkenhet a kén oxidációs száma.
Sokféle szerkezeti képletet írhatunk fel; a vegyület lehet szulfoxid, szulfon, szulfinsav, szulfonsav, szulfonsavészter, tiol stb. Arra kell ügyelni, hogy nem lehet kénsavészter-származék.
Lehetséges szerkezetek az ismeretlen vegyületre: CH_3-SO-O-CH_2-O-CH_2-O-CH_3, CH_3-O-$(CH_2)_3$-SO_3H, CH_2(OH)-CH(OH)-O-CH(SH)-CH_2-OH

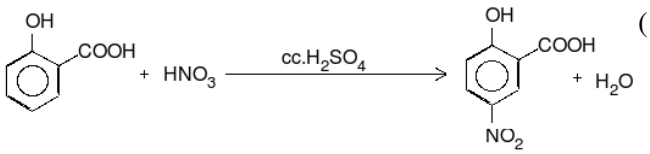
A feladatra 11 megoldás érkezett, a pontátlag 5,14. Közel hibátlan megoldást küldött be Najbauer Eszter Éva, Pós Eszter Sarolta és Szigetvári Áron.

Sarka János

HO-52.

a.) Nátrium-szalicilát oldat alkalmazása azért volt szükséges, mert a nitrátion spektrofotometriásan közvetlenül nem határozható meg, ezért UV-látható tartományban elnyelő vegyületet kell belőle készíteni.
Az ivóvíz nitrát tartalma bepárlás során a főzőpohár alján marad só formájában a nátrium-szaliciláttal együtt. Tömény kénsav hatására a nátrium-szalicilát szalicilsavvá alakul, amely a tömény kénsavas-nitrátos (s így salétromsavas) közegben nitrálódik, mononitro-származékká alakul. Ennek a nitrált szalicilsavnak 410nm-en van elnyelése, ezt mérjük. (az oldat szép sárga, tehát kék fényt nyel el) (1p.)

<u>Reakcióegyenlet:</u>



(1p.)

b.) Igen, zavarta volna a meghatározást nitritionok jelenléte, mert a nitráttal a tömény kénsavas közegben nitrogéndioxidot képez, ami elillan.

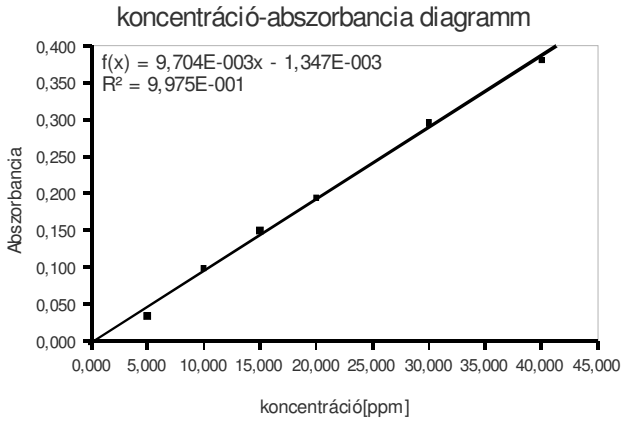
$$NO_2^- + NO_3^- + 2H^+ \rightarrow 2NO_2 + H_2O$$

„Salétromsavgyártás fordítottja.” (1p.)

Érzékeny módszer nitrit jelenlétének illetve távollétének bizonyítására az a reakció, mely során a nitrit jodát ionokkal savas közegben jódot képez, ami keményítőoldattal kitűnően indikálható.

$$5NO_2^- + 2IO_3^- + 2H^+ \rightarrow I_2 + 5NO_3^- + H_2O \text{ (1p.)}$$

c.) A kalibrációs függvényeket a ténylegesen készített kalibrációs oldatkoncentrációk alapján készítettem el, ezt megtehettem, bár a küvettában levő koncentráció csak tizede a kalibráló oldatának, de az nem baj, mivel mindegyik esetben ugyanannyi-szoros a hígítás. Egy eset azonban kivételes, ez pedig az „éles” mérés, mivel itt a csapvíz 10 ml-ével játszottuk el ugyanazt, mint amit a kalibráló sorozatbeli oldatok 5-5ml-eivel, ezért **amikor a minta nitrát-ion koncentrációját számítjuk a kalibrációs egyenes szerint adódó érték felét kell vennünk (hiszen kétszeres volt a bemérés).**



A diagramról leolvasható a koncentráció és abszorbancia közötti összefüggés.

$$A = 9{,}704 \cdot 10^{-3} \cdot c - 1{,}347 \cdot 10^{-3} \rightarrow c = \frac{A + 1{,}347 \cdot 10^{-3}}{9{,}704 \cdot 10^{-3}}$$

Ezen összefüggéssel a z M1, M2 és M3 minták nitrát koncentrációja 21,78ppm, 21,26ppm és 23,33ppm lenne, de ezen értékeket még átlagolni és **felezni kell**, így kapunk **11,06ppm**-et eredményül. (4p.)
11,16ppm<50ppm → A fenti ivóvízminta megfelel az előírásoknak (2p.)

A pontátlag 5,87, maximálisan elérhető 10 pontból legtöbbet (9 pontot) 3 tanuló ért el. Volt még 3db 6 pontos dolgozat, a legrosszabb 2 db 2 pontos megoldás volt. A feladat egy valós mérés eredményeit dolgozza fel. Többen jelezték a hibát a ppm mennyiséggel kapcsolatban. Ez egy szabványosított mérés, így a leiratban foglaltak szerint fogalmaztam, a ppm itt mg/l-t jelentett.
A b.) pontra több alternatív, de jó megoldást is elfogadtam. A legtöbben a Griess-Ilosvay reagenst alkalmazták, valamint a „barna gyűrű próba" nitrites változatát. Ezeket elfogadtam, ha helyes volt a hozzá tartozó reakcióegyenlet. Megjegyzendő azonban, hogy a Griess-Ilosvay próbát néhány más ion is adja. Elfogadtam azt a reakciót is, mely során a nitrittel permanganát oldatot színtelenítünk el. Ez teljesen alkalmatlan meghatározás (nagyon kis koncentrációjú permanganátnak nem látszik a színe, a sok permanganát meg könnyen feleslegbe kerül, ezáltal a halványodása nem látszik).
A c.) pontot a jobbak ott szúrták el, hogy a végén nem felezték meg a kapott koncentrációt. Mások az abszorbanciákat átlagolták és átlagolt koncentrációval osztottak, ez helytelen. Azt is elfogadtam, ha valaki minden esetre kiszámolta a moláris abszorpciós koefficienst és azt átlagolva számolt tovább.

Lovas Attila

HO-53.

a) Látható, hogy az abszorbancia az X ligandum esetén akkor a legnagyobb, amikor a vas „móltörtje" 0,25. Ekkor van a Fe^{2+} és az X ligandum éppen a komplexüknek megfelelő arányban, vagyis az X komplexképző esetében egy fémionhoz 3 ligandum tartozik.
Ehhez hasonlóan az abszorbancia az Y ligandum esetén akkor a legnagyobb, amikor a vas „móltörtje" 0,20. Ekkor van a Fe^{2+} és az Y ligandum éppen a komplexüknek megfelelő arányban, vagyis az Y komplexképző esetében egy fémionhoz 4 ligandum tartozik.
b) Az alábbi egyenletek írhatók fel:
$0{,}5 \cdot c(\mathrm{Fe(II)})_0 = [\mathrm{FeX_3}] + [\mathrm{FeY_4}]$
$[\mathrm{X}] = 0{,}5 \cdot c(\mathrm{X})_0 - 3 \cdot [\mathrm{FeX_3}]$
$[\mathrm{Y}] = 0{,}5 \cdot c(\mathrm{Y})_0 - 4 \cdot [\mathrm{FeY_4}]$
$A_0 = E_1 \cdot l \cdot [\mathrm{FeX_3}] + E_2 \cdot l \cdot [\mathrm{FeY_4}]$
$\beta_1/\beta_2 = ([\mathrm{FeX_3}] \cdot [\mathrm{Y}]^4) / ([\mathrm{FeY_3}] \cdot [\mathrm{X}]^3)$

A teljesen általános formulában a számláló:
$((A_o/l - 0{,}5 \cdot c(\mathrm{Fe(II)})_0 \cdot E_2)/E_1 - E_2)(0{,}5 \cdot c(\mathrm{Y})_0 - 4 \cdot (0{,}5 \cdot c(\mathrm{Fe(II)})_0 -$
$-(A_o/l - 0{,}5 \cdot c(\mathrm{Fe(II)})_0 \cdot E_2)/E_1 - E_2))^4$
A teljesen általános formulában a nevező:
$(0{,}5 \cdot c(\mathrm{Fe(II)})_0 - (A_o/l - 0{,}5 \cdot c(\mathrm{Fe(II)})_0 \cdot E_2)/E_1 - E_2) \cdot (0{,}5 \cdot c(\mathrm{X})_0 -$
$-3 \cdot (0{,}5 \cdot c(\mathrm{Fe(II)})_0 - A_o/l - 0{,}5 \cdot c(\mathrm{Fe(II)})_0 \cdot E_2)/E_1 - E_2))^3$

c) Az előző képletbe behelyettesítve a konkrét adatokat:
$\beta_1/\beta_2 = 0{,}712$

d) A kívánt $c(\mathrm{Fe(II)})_{0max}$ koncentrációértéket akkor érjük el, amikor gyakorlatilag az oldatban lévő összes X és Y ligandum is komplexbe került. Ezt követően a fémion koncentrációt növelve az abszorbancia értéke már nem nő.
$c(\mathrm{Fe(II)})_{0max} = c(\mathrm{X})_0/3 + c(\mathrm{Y})_0/4 = 0{,}583\ \mathrm{mol/dm^3}$

e) 1. eset:

$[\mathrm{A^-}] := x$, $[\mathrm{HA}] = 0{,}1 - x$, $[\mathrm{H^+}] = x$

Ekkor felírható: $2{,}41 = (0{,}1 - x) \cdot 23{,}41 \cdot 1{,}005 + x \cdot 34{,}59 \cdot 1{,}005$

Ebből $x = 5{,}10 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{mol/dm^3}$. $\mathrm{pH_1} = 2{,}29$ $K_1 = 2{,}74 \cdot 10^{-4}$

2. eset:

$[A^-] := y$, $[HA] = 0{,}1-y$, $[H^+] = y$

Ekkor felírható: $0{,}251 = (0{,}01-y) \cdot 23{,}41 \cdot 1{,}005 + y \cdot 34{,}59 \cdot 1{,}005$

Ebből $y = 1{,}40 \cdot 10^{-3}$ mol/dm^3. $pH_2=2{,}85$ $K_2 = 2{,}28 \cdot 10^{-4}$

A tényleges K érték K_1 és K_2 átlaga: $K = 2{,}51 \cdot 10^{-4}$

A protonálódási állandó értéke: $\beta = 1/K = 3984$.

A feladatra összesen 13 megoldás érkezett. A pontszámok átlaga: 7,4. Hibátlan megoldást küldött be: Benedek Zsolt.

Vörös Tamás

HO-54.

Milyen atomokat tartalmazhat **A**? A reakciósorból látszik, hogy mindenféle atomokat „beviszünk" az **A** molekulába, majd eljutunk **G**-hez. A **G→H** reakcióban kizárólag egy hidroxilcsoportot cseréltünk Cl-atomra (ez a sémából kiolvasható), majd innen inert atmoszférában, Zn-porral való főzés hatására kaptuk **J**-t, amely csak szén- és hidrogénatomokat tartalmaz. A cink kizárólag a halogénatomokkal reagál, a magasabb oxidációs állapotú atomokat tartalmazó funkciós csoportok (pl. keto-, észter-, nitrocsoport) redukciójához erőteljesebb körülmények szükségesek. Márpedig **A** feltételezett heteroatomjainak és a mindenféle „bevitt" heteroatomnak nyoma sincs – ami csak úgy magyarázható, hogy már **A**-ban sem volt. Ezért **A** is kizárólag szén- és hidrogénatomokat tartalmazott.

Legyen **A** összegképlete C_xH_y. Tegyük fel, hogy az első lépésben csak egy brómatomot vittünk be. (Az első lépés láthatóan elektrofil szubsztitúció.). **A** egyik hidrogénatomját tehát Br-ra cseréltük, majd a **C** Grignard-reagenssé alakítottuk át, amelynek összegképlete ezért $C_xH_{y-1}MgBr$ Ezt követően **C** –MgBr csoportját karboxilcsoportra (**D**) cseréltük, amit pedig $SOCl_2$ segítségével COCl-csoporttá alakítottunk; ezért **E** összegképlete C_xH_{y-1}-COCl, azaz $C_{x+1}H_{y-1}OCl$. Ezután Friedel-Crafts acilezést hajtottunk végre, ahol **E** volt az acilezőszer, **A** pedig az acilezett vegyület; a reakció során HCl lépett ki és egy keton keletkezett Ezért **F** összegképlete $C_{2x+1}H_{2y-2}O$. A **C** Grignard-vegyület segítségével az acilezés révén keletkezett keto-csoportot redukáltuk hidroxilcsoporttá, miközben újabb „egység" **A**-t kapcsoltunk a molekulához, ezért **G** összegképlete $C_{3x+1}H_{3y-2}O$. **H**-ban lecseréltünk egy OH-csoportot egy –Cl csoportra, ezért összegképlete $C_{3x+1}H_{3y-3}Cl$. A Zn-poros főzés hatására **H** vélhetőleg dimerizálódott (ld. Wurtz-reakció). Ezért **J** összegképlete $C_{6x+2}H_{6y-6}$. A hidrogéntartalomra felírt egyenlet:

$$\frac{1{,}008 \cdot (6y-6)}{12{,}01 \cdot (6x+2) + 1{,}008 \cdot (6y-6)} = 0{,}0621.$$

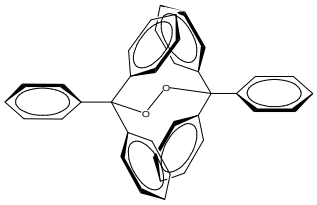
Innen x = y. Mivel **A** aromás (ez az első reakcióból kitűnik), ezért **A** nem más, mint a benzol. Az ebből kapható vegyületek:

A: C_6H_6
B: C_6H_5Br
C: C_6H_5Mg
D: C_6H_5COOH
E: C_6H_5COCl
F: $C_6H_5CO-C_6H_5$
G: $(C_6H_5)_3C-OH$
H: $(C_6H_5)_3C-Cl$

A **J** vegyületben a szén- és hidrogénatomok mólaránya $\frac{93{,}79}{12{,}01} : \frac{6{,}21}{1{,}008} \approx 1{,}267 \approx \frac{3{,}8}{5} = \frac{19}{15}$, míg **I**-ben $\frac{88{,}00}{12{,}01} : \frac{5{,}83}{1{,}01} \approx 1{,}267$, ugyanannyi, mint **H**-ban és **J**-ben. Mivel egy szénhidrogénben csak páratlan számú hidrogénatom lehet, ezért **J** valóban dimer, összegképlete $C_{38}H_{30}$.

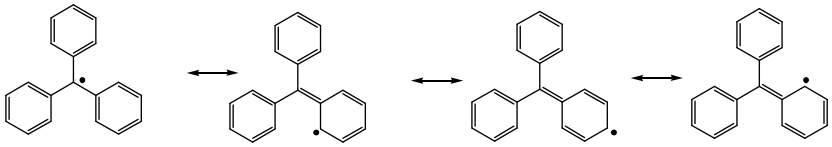
Mivel a levegőn való főzés során az egyetlen reaktív anyag az oxigén, innen megállapítható, hogy **I**-ben a maradék 6,17 tömeg% anyag oxigén. Ez $\frac{88{,}00}{12{,}01} : \frac{6{,}17}{16{,}00} = 19:1$ szén-oxigén mólaránynak felel meg, vagyis – a fenti megjegyzés értelmében – **I** összegképlete $C_{38}H_{30}O_2$. Mivel **I** csak egyféle hidrogénatomot tartalmaz, ezért a

két oxigénatom az aromás gyűrűre sem épülhetett be (ez amúgy is valószínűtlen lett volna), hanem meg kellett őriznie a $(C_6H_5)_3C\text{-}C(C_6H_5)_3$ dimer szimmetriáját. Ez a legegyszerűbben úgy történhet, hogy a beépülő oxigénmolekula két atomja kötésben marad egymással, és *peroxivegyületet* ad:

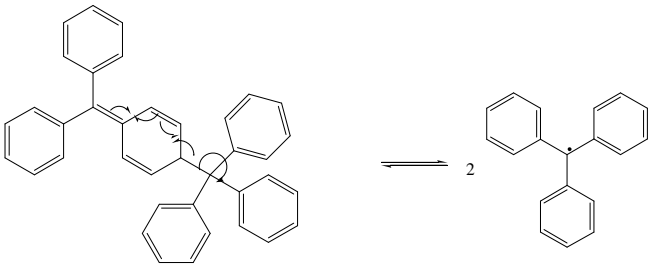


I

Látható, hogy a két trifenil-metil- (más néven tritil-) csoport térben igen közel esik egymáshoz; itt csak azért marad meg mégis a dimer szerkezet, mert a peroxicsoport révén a két tritilcsoport elegendően messze kerül egymástól. Az egyszerű tritil-dimer viszont éppen ezen oknál fogva nem jöhet létre. Ezt a spektroszkópiai adatok is alátámasztják: Ha a **J** vegyület **H** dimerje volna, akkor benne csak aromás hidrogének volnának. Mivel **H** 15 hidrogénatomot tartalmaz, **I** pedig 30-at, ezért benne 25 aromás és 5 nem aromás hidrogén van. Ez azt jelenti, hogy öt fenilgyűrű „megmaradt" ($5 \cdot 5 = 25$ aromás hidrogén), a hatodik viszont nem aromás gyűrűként van jelen.
A tritilgyök ugyan normál körülmények között azonnal elreagál a levegő oxigénjével, oldatban viszont létezhet. (természetesen az oxigén és a víz szigorú kizárásával), annál is inkább, mivel a gyök párosítatlan elektronja a három fenilgyűrűn delokalizálódni tud, amint ezt az alábbi határszerkezetek is jellemzik (valójában összesen háromszor ennyi határszerkezet írható fel, mert az elektron a többi két fenilgyűrűn is tud delokalizálódni)



Látható, hogy ezen határszerkezetekben megjelentek a nem-aromás hidrogének. **J** képződését úgy képzelhetjük el, hogy két ilyen gyök kovalens kötést alkot, a két párosítatlan elektron közös pályára kerül. Az összekapcsolódásnak kicsi a valószínűsége a 2. és a 4. határszerkezetek esetén (a párosítatlan elektront hordozó szénatom sztérikusan árnyékolt), ezért csak az 1. és a 3. határszerkezet jöhet figyelembe. Mind az 1. és a 3., mind két darab 3. gyök képezhet egymással molekulát; a valóságban az első eset következik be, ezért a **J** dimer szerkezete (és disszociációja) az alábbi módon fest:



J

Mivel **J** disszociációja tritilgyökökre egyensúlyi folyamat, ezért az egyensúly könnyen eltolható, a levegő oxigénjének bejuttatásával (rázogatás). A peroxivegyület képződése irreverzibilis. A levegő kizárásával újra megindul a dimer képződése, de –mivel a dimerizáció a tritilgyökökre nézve másodrendű folyamat – a reakció sebessége a gyökök koncentrációjának négyzetével arányos. Innen érthető, hogy **J** a gyökök fogyásával egyre lassabban képződik újra

A feladatra 18 megoldás érkezett, a pontátlag 7,6 pont. Hibátlanul oldotta meg a feladatot Batki Bálint (Budapest, ELTE Apáczai Csere János Gyakorló Gimnázium) és Kovács Benjámin (Pécs, Leöwey Klára Gimnázium), ezenkívül 7 versenyző oldotta meg majdnem hibátlanul a feladatot.

Komáromy Dávid