

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 2011. március 28-ig postára adva:

KÖKÉL Feladatok haladóknak

ELTE Kémiai Intézet

Budapest 112

Pf. 32

1518

A tanév utolsó fordulójának feladatait szokás szerint az idei, törökországi diákolimpia gyakorló feladatai közül válogattuk. A KÖKÉL korábban már foglalkozott az NMR spektroszkópiával (2009/1 szám <http://olimpia.chem.elte.hu/evek/2009/aktual/nmr1.pdf>), ezért egy ilyen feladatot is be mertünk választani a HO feladatsorba.

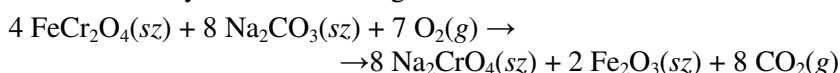
H146. A bór, bár magát az elemet közvetlenül nem hasznosítják, az ipar számára fontos elem. Vegyületeit az élelmiszeripar kivételével minden iparág felhasználja. A bór oxofil elem, ezért elsősorban oxidként (borátként) lelhető fel a természetben. Borát ásványokat csak néhány helyen lehet találni a természetben, de az egyik lelőhely épp Törökország nyugati részén van. Az egyik legfontosabb borát ásvány a colemanit, aminek a képlete $2\text{CaO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Bórsavat (H_3BO_3) colemanitból kénsavas reakcióval gyártanak általában. A reakciót $80\text{ }^\circ\text{C}$ feletti hőmérsékleten játszátják le. A reakcióelegyből kalcium-szulfát-dihidrát (gipsz, $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) kristályosodik ki, amit a forró oldatból kiszűrnek. Később, amikor az oldatot szobahőmérsékletre hűtik, a bórsav is kikristályosodik. A gipsz kristályainak kiszűrése kritikus lépés, mert a bórsav kiválását nagyban befolyásolják az oldat szennyeződései. A kénsav és a colemanit reakciója két lépésben játszódik le. Az első lépésben az ásvány feloldódik, miközben kalcium ionok és bórsav keletkezik. A második lépésben a kalcium és szulfát ionokból keletkező kalcium-szulfát kristályosodik ki.

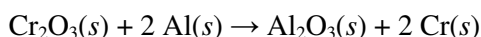
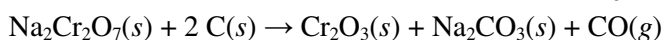
Egy kísérletben $184,6\text{ g}$ colemanitot ($37,71\text{ m/m}\%$ B_2O_3 és $20,79\text{ m/m}\%$ CaO tartalommal) feloldottak kénsavban. A kapott $80\text{ }^\circ\text{C}$ -os oldat bórsavra nézve $1,554\text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú volt. Ezen a hőmérsékleten a telített gipsz-oldatban a kalciumion koncentrációja $0,0310\text{ mol/dm}^3$.

- Írja fel a colemanit és a kénsav reakciójának rendezett egyenletét!
- Hány g gipsz vált ki az oldatból? Hány g kalcium maradt az oldatban?
- Elméletileg hány g bórsav lenne kapható a kísérlet végén? A szükséges adatokat kikeresve becsülje meg, hogy a gyakorlatban hány g bórsav kikristályosodására lehet számítani az első lehűtés és kristályosítás után!
- A kapott bórsavat még mindig szulfát szennyezheti. A kéntartalom például a hőálló boroszilikát üvegek gyártásakor zavaró. Vízben átkristályosítva csökkenthető-e a termék szennyezettsége? Hogyan és miért?

H147. A króm ásványa a kromit (FeCr_2O_4), amelynek fő lelőhelyei Dél-Afrika, Kazahsztán, India, Oroszország és Törökország. Az ásvány feldolgozása során a krómot és vasat el kell választani. Ezt levegőn pörköléssel, majd kioldással és savanyítással teszik meg.



A dikromátból króm(III)-oxidot szén redukcióval, majd ebből krómot alumínotermitikus redukcióval nyernek.



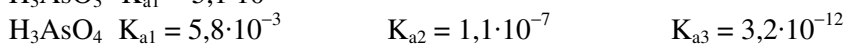
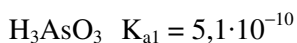
- Hány kg króm nyerhető elvileg ki $2,1\text{ tonna}$ olyan ércből, aminek a kromit-tartalma $72,0\%$? Milyen tömegben keletkeznek melléktermékek?

Egy 5,00 g-os acélminta Cr és Mn tartalmát kívánják meghatározni. A mintát megfelelő eljárással feloldották úgy, hogy a fémek MnO_4^- és $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ formájába kerültek 100,0 ml oldatban. Az oldatból kivett 50,0 ml-hez BaCl_2 -t adva és a pH-t beállítva a króm teljesen kicsapódott 5,82 g BaCrO_4 formájában. Az oldat másik 50,0 ml-ét savas közegben titrálva pontosan 43,5 ml 1,60 mol/dm³ Fe^{2+} oldat fogyott.

- b) *Mi volt az acél mangán és krómtartalma tömegszázalékban? Adja meg a titrálás rendezett reakcióegyenleteit is!*
- c) *Ráadás: Miért nem írják le pontosan a feladatban megadott egyenletek a dikromát előállításakor, illetve a dikromát redukciójakor történő folyamatokat?*

H148. Az arzént az ivóvizet mérgező szennyezésnek tartják, bár 2010 végén egy kutatócsoport állítólag olyan baktériumokat talált, amelyek az arzént a foszfor helyébe építették be biomakromolekuláikba. Mindenesetre az arzén különböző formáinak koncentrációját továbbra is fontos mérni és nyomon követni.

A természetes vizekben az arzén oxosavak formájában van jelen, azaz arzénessavként vagy arzénsavként, +3-as vagy +5-ös oxidációs állapotban. A vizekben fellelhető arzén általában geológiai eredetű. Az arzénessav és az arzénsav savi disszociációs állandói:

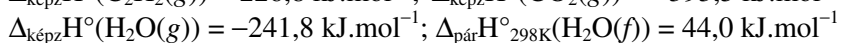
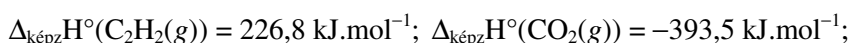


Vizes közegben az arzén oxidációs állapota a jelen levő oxidáló és redukáló anyagoktól függ; az oldott oxigén is egy fontos tényező. A WHO a maximálisan megengedhető teljes arzénkoncentrációt 10 µg/l-ben állapította meg. A két oxidációs állapot közül az arzén(III) jelentősen mérgezőbb hatású az emberi szervezetre.

Egy potenciális ivóvízforrásban a víz pH-ja 6,50 volt. Atomabszorpciós spektrometriával az arzén(III) és arzén(V) koncentrációját is megmérték. Eredményként 10,8 µg/l, illetve 4,3 µg/l adódott.

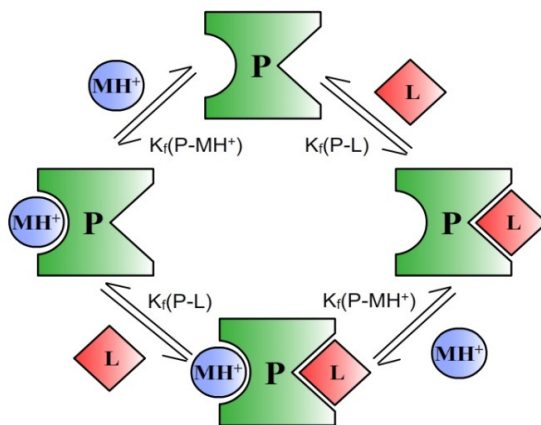
- a) *Mennyi az arzén(III) és arzén(V) szerves formáinak anyagszám-koncentrációja, ha feltételezzük, hogy szerves arzénvegyületek nincsenek jelen?*
- b) *Mi lesz az arzén(III) és az arzén(V) domináns formája az oldatban ezen a kémhatáson? Mennyi lesz ezeknek a formáknak az anyagszám-koncentrációja ezen a pH-n?*
- c) *Az arzén toxicitását illetően hasznos-e, ha az ivóvíz oxigénben gazdagabb? Miért?*

H149. Egy CaCO_3 , $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, CaCl_2 and $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ keverékét tartalmazó 5,000 g-os minta hevítésekor CO_2 , H_2O , és O_2 gázok fejlődnek. A fejlődött gázok nyomása egy előzőleg evakuált 1,000 l-es bombában 1,312 atm 400 K hőmérsékleten. Ha a hőmérséklet 300,0 K-re csökken, az edényben mérhető nyomás 0,897 atm-ra csökken. A telített vízgőz parciális nyomása ezen a hőmérsékleten 27,0 torr. Ha a bombában acetilént égetnek (az égés vehető tökéletesnek, bár acetilénfelesleg esetében a valóságban nem lenne az), akkor 7,796 kJ hő felszabadulása mérhető a kaloriméterben.



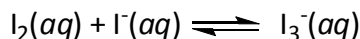
- a) *Írja fel a bomlási és égési reakciók rendezett egyenletét!*
- b) *Hány mol gáz keletkezett összesen a bomlás során, és mi volt a gázelegy térfogatszázalékos összetétele?*
- c) *Mi volt az eredeti keverék tömegszázalékos összetétele?*

H150. Biológiai rendszerekben a fehérjékhez, mondjuk pl. az enzimekhez vagy receptorokhoz több molekula (ún. ligandum vagy szubsztrát) is kötődhet egyszerre. Az első ligandum kötődése általában befolyásolja (pozitívan vagy negatívan) a második kötődését, de most vegyünk egy olyan esetet az egyszerűség kedvéért, ahol a két ligandum kötődése függetlennek tekinthető. Azaz a **P** fehérjéhez kapcsolódó **L** és **MH**⁺ ligandumok esetében az egyik megkötése nem befolyásolja a másikkal lejátszódó komplexképződés egyensúlyi állandóját, ahogy az ábra mutatja.



- a) Az **L** ligandum és a **P** fehérje 9,50 pH-ra pufferelt 100 μM -es oldataiból azonos térfogatokat keverünk össze. A **P-L** komplex keletkezésének egyensúlyi állandója $K_f(\text{P-L}) = 2,22 \cdot 10^4$. Számítsa ki az oldatban a szabad és komplexált részecskék koncentrációit! A **P** fehérje hány százaléka van komplexben?
- b) Az **M** ligandumban van egy szabad aminocsoport, de csak a protonált formája, azaz az MH^+ képes a **P** fehérjéhez kapcsolódni. A protonált forma savi disszociációs állandója $\text{p}K_a(\text{MH}^+) = 10,00$. Az **M** ligandum hány százaléka van protonált formában 9,50-ös pH-n? Számítsa ki az oldatban a szabad és komplexált részecskék koncentrációit, ha az **M** ligandum és a **P** fehérje 9,50 pH-ra pufferelt 100 μM -es oldataiból azonos térfogatokat keverünk össze! A **P** fehérje hány százaléka van komplexben? A **P-MH⁺** komplex keletkezésének egyensúlyi állandója $K_f(\text{P-MH}^+) = 5,26 \cdot 10^5$.
- c) Összekeverünk 100 μL 100 μM -os **P**, 50 μL 200 μM -os **L** és 50 μL 200 μM -os **M** oldatot (pH-juk 9,50-re pufferelt). A **P** fehérje hány százaléka van az egyes komplexekben? Számítsa ki az oldatban a szabad és komplexált részecskék koncentrációit!

HO-70. A jód használható az ivóvíz fertőtlenítésére. Vizes oldatban előforduló több szervesetlen vegyülete közül (pl. hipójódosav, HOI; jodát, IO_3^- ; jodid, I^- és trijodid I_3^-) az utolsók foglalkozunk most. A következő egyensúlyi reakció játszódik le:



Ha vizes jódoldathoz diklórmetánt adunk, akkor a jód megoszlik a két fázis között az alábbi egyensúlyi folyamatnak megfelelően. A folyamat egyensúlyi állandója 150.



A jód és trijodid koncentrációjának meghatározására jól használható módszer az ismert koncentrációjú tioszulfát-oldattal végzett titrálás.

A trijodid-képződés egyensúlyi állandójának meghatározására a következő kísérleteket végezték el 298 K-en. Ha 50 ml 0,010 M KI oldatot 25,0 ml diklórmetános jódoldattal összeráznak, két fázis keletkezik. Feltételezhető, hogy a keveredéssel térfogatváltozás nem járt. Az összerázás után kapott szerves fázis 5,00 ml-es részletét tiszta oldószerrel 100,0 ml-re hígították. A híg oldatnak a látható fény tartományában felvett spektruma 510,0 nm-nél mutatott elnyelési maximumot, mégpedig egy 1,00 cm úthosszúságú küvettában mérve 0,516-os abszorbanciaérték mellett. A jód moláris abszorpciós koefficiense ebben az oldószerben, ennél a hullámhossznál 858. A fényelnyelés és a koncentrációk kapcsolatáról a KÖKÉL 2009/5 száma írt (<http://olimpia.chem.elte.hu/evek/2009/2lev.pdf>).

A vizes oldatból 25,0 ml részletet vettek ki, KI felesleget adtak hozzá 10,0 ml 0,100 M KI-oldat formájában, majd az elegyet 0,0100 M nátrium-tioszulfát-oldattal megtitrálták. A végpont eléréséhez 3,10 ml titrálóoldat volt szükséges.

- a) Írja fel a jód és a trijodid titrálása során lejátszódó folyamatok egyenleteit! Mi az oxidáló- és redukálószer? Adja meg a kén oxidációs számát!
- b) Mi volt a I_2 egyensúlyi koncentrációja összerázás után a szerves és a vizes fázisban?
- c) Mi volt a jodid- és trijodidion egyensúlyi koncentrációja összerázás után a vizes fázisban? Mi a trijodid képződésének egyensúlyi állandója ezen a hőmérsékleten? Mi volt diklórmetános jódoldat eredeti koncentrációja?

HO-71. Kísérletileg jól megalapozott tény, hogy az atomok és molekulák belső energiája csak bizonyos értékeket vehet fel; ezek az ún. kvantált energiák. Egy molekula belső energiája a teljes energia kinetikus energia nélküli része. A kinetikus energia nincs kvantálva, és nem játszik szerepet a molekula fényelnyelésében. Az atomok belső

energiája az elektronok atommag körüli mozgásából származik. A molekulákban a molekula rezgése és forgása is hozzájárul a belső energiához.

A molekula „megengedett” belső energiáit, az ún. energiaszintjeit energia szerint növekvő sorrendben számozzák: E_1, E_2, E_3, \dots . A legalacsonyabb szint (E_1) az alapállapot. A többi állapotot gerjesztett állapotként ismerjük. Értelemszerűen csak egy alapállapot, és végtelen sok gerjesztett állapot van. Az energiaszintek halmaza jellemző az egyes atomokra és molekulákra.

Amikor egy molekulából felépülő mintára egy λ hullámhosszú monokromatikus fénysugarat bocsátanak, akkor a fény és a molekulák között energiacsere jöhet létre. A molekulákkal való kölcsönhatás szempontjából a monokromatikus fénysugár tulajdonképpen fénysebességgel haladó és azonos energiájú fotonok áramának tekinthető. Az egyes fotonok energiája: $E_{\text{foton}} = h\nu$, ahol h a Planck-állandó és ν a fény frekvenciája, ami a hullámhosszából kiszámítható: $\nu = c/\lambda$. Minthogy c , a fénysebesség állandó, akár a hullámhossz, akár a frekvencia jellemezheti a fény fotonjait.

A molekula energiát vehet fel a fénysugártól, miközben a belső energiája az egyik lehetséges állapotból egy másikba kerül. Vegyünk egy alapállapotú molekulát kiindulásként. A kapott állapot a gerjesztett állapotok egyike lehet csak. Ennek megfelelően a molekula által felvehető energia csak az alábbi értékeket veheti fel: $\Delta E = E_n - E_1$, ahol $n=2, 3, \dots$. Értelemszerűen a fénysugárnak pontosan ekkora energiát kell átadnia.

A fénysugár fotonjait a molekula elnyelheti tehát, de ez a fény frekvenciájától függ. Csak akkor veheti át a foton energiáját a molekula, ha az pontosan megegyezik az egyik megengedett ΔE értékkel. A fény abszorpciójának alapvető feltétele tehát így fejezhető ki: $h\nu = \Delta E$. Ez csak az egyik szükséges feltétel. Az atom vagy molekula és annak az energiaszintjeinek jellegétől függően további ún. kiválasztási szabályoknak is teljesülniük kell.

Egy hidrogénatomokat tartalmazó zárt mintacsövet monokromatikus fényvel sugároztak be. Hat kísérletet végeztek különböző hullámhosszakkal.

Kísérlet	1	2	3	4	5	6
λ (nm)	129,6	121,6	101,6	97,25	94,97	94,11

A hidrogénatom lehetséges energiaszintjeit a következő összefüggés adja meg:

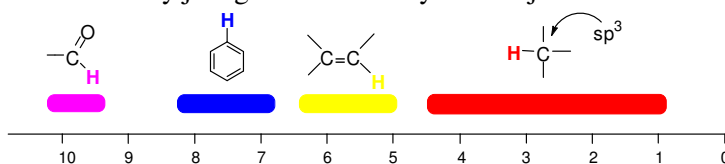
$$E_n = -\frac{R_H}{n^2}, \quad n=1, 2, 3, \dots$$

Itt $R_H = 2,1787 \cdot 10^{-18}$ J a Rydberg-állandó. A minta hidrogénatomjai kezdetben jó közelítéssel mind alapállapotban vannak. A hidrogénatom esetében nincsenek a fényelnyelésre vonatkozó további kiválasztási szabályok.

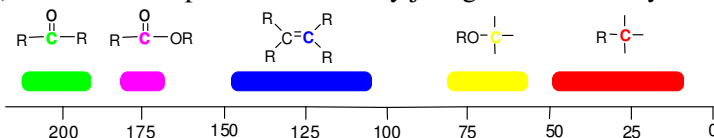
Melyik kísérletben várható fényelnyelés és milyen átmenetekre lehet ekkor számítani?

HO-72.

A szerves molekulák ^1H NMR spektrumában azonosítani lehet a molekula hidrogénatomjainak megfelelő jeleket. A spektrum jeleinek pozíciójából (kémiai eltolódás) és felhasadásából felismerhető a hidrogénatomok típusa és kapcsolatai. A kémiai eltolódás néhány jellegzetes tartományát mutatja az ábra.



A ^{13}C NMR spektrum sokban analóg a ^1H NMR spektrummal. Segítségével a szerves molekulák szénatomjait lehet azonosítani. A spektrumban annyi jelet (mégpedig felhasadás nélkül) lehet azonosítani, ahányféle különböző szénatom van a molekulában. Az alábbi spektrumokban a jelek intenzitását nem tüntették fel, csak a kémiai eltolódását (a mért spektrumokban a primer, szekunder, tercier és kvaterner szénatomokhoz tartozó relatív intenzitás általában eltér). A ^{13}C NMR spektrumok néhány jellegzetes tartományát mutatja az ábra.



Hat, betűvel jelölt konstitúciós izomer NMR spektrumai találhatóak alább. A jelek felett a jelet adó protonok számát tüntették fel. A rövidítések jelentése: s = szinglet, d = dublett, t = triplett, q = kvartett, qui = kvintett, h = hextett.

- A vegyületek összetétele $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$.
- Mindegyik egyenes szénláncú.

- A vegyületek infravörös spektrumában nem látszik OH csoport.
- Az egyik oxigén sp^2 , a másik sp^3 állapotú.

Rajzolja fel mind a hat izomer szerkezetét!

