

GONDOLKODÓ



Feladatok

**Szerkesztő: Borbás Réka, Magyarfalvi Gábor, Varga Szilárd,
Zagyi Péter**

A formai követelményeknek megfelelő dolgozatokat 2018. április 3-ig lehet feltölteni a honlapon. A postán küldött megoldásokat is kérjük a honlapon regisztrálni. A levélcím:

KÖKÉL Feladatmegoldó pontverseny

ELTE Kémiai Intézet

Budapest 112

Pf. 32

1518

A kokel.mke.org.hu honlapon található az online rendszer. Beszkennelt kézírás esetén *figyeljete*k a minőségre és az olvashatóságra (tisztá fehér lapra jól látható tintával írjatok)!

K292. Mérgező tulajdonsága miatt a higanyt nem használják már lázmérőkben, hőmérőkben. Helyette esetenként a gallium különböző ötvözeit alkalmazzák. A gallium a harmadik legalacsonyabb olvadáspontú fém, olvadáspontja $29,76\text{ }^{\circ}\text{C}$, de különféle ötvözőanyagokkal még tovább is csökkenthető az olvadáspont. A gallium - ón ötvözet olvadáspontja $12,4\text{ m/m}\%$ galliumtartalom mellett minimális ($20,66\text{ }^{\circ}\text{C}$). Még alacsonyabb olvadáspont, $15,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, érhető el, ha indiummal ötvözzük. Ez az érték $75,0\text{ m/m}\%$ Ga - $25,0\text{ m/m}\%$ In összetételnél tapasztalható. A három fémet tartalmazza a kereskedelmi forgalomban Galinstan néven ismert anyag, melynek

összetétele nem ismert, de olvadáspontja $-19\text{ }^{\circ}\text{C}$. Nevét a három fém latin nevének (Gallium, Indium, Stannum) összeolvasásával nyerték. A legkisebb olvadáspontú (ún. eutektikus) Ga-In-Sn ötvözet $11\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on olvad, és az ehhez tartozó tömegszázalékos összetétel Ga 68,5 %, In 21,5 %, Sn 10,0 %.

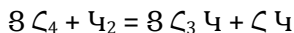
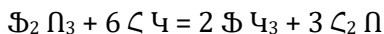
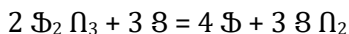
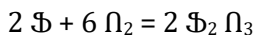
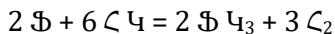
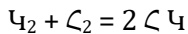
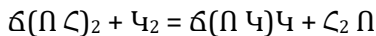
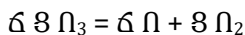
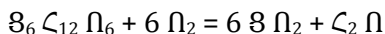
a) *Lehetséges-e olyan háromkomponensű ötvözetet előállítani a binér, legkisebb olvadáspontú Ga-Sn és Ga-In ötvözetekből, amelynek galliumtartalma legfeljebb 5%-kal tér el a minimális olvadáspontúétól? Ha igen, milyen arányban kell a két ötvözetet keverni? Ha nem, el lehetne-e érni a legkisebb olvadáspontot egyetlen további fém hozzáolvasztásával?*

A higanyt könnyebb egy kapillárisba préselni, mint a Galinstan ötvözetet. A nyomás megszűntével a higany a kapillárisból kifolyik, az ötvözet nem. Ennek az az oka, hogy az ötvözet nedvesíti az üveget, míg a higany nem. Így nagyobb erő is szükséges a Galinstannal töltött lázmérő lerázásához. A nedvesedés csökkentése érdekében bevonják a kapillárist a három fém egyikének oxidjával, amelynek oxigéntartalma $25,6\text{ m/m}\%$.

b) *Mi a fém-oxid képlete?*

(Borbás Réka)

K293. Egy alkímista feljegyzései között az alábbi reakcióegyenleteket találták:



a) *Melyik elemet mivel jelölte a sztöchiometriát mindenkinél korábban átlátó természetbúvár? Írd fel a reakcióegyenleteket!*

Sajnos a reakcióegyenletek közül az egyik nem felel meg mai tudásunknak.

b) *Melyik ez az egyenlet, és mi lehetett a hiba oka?*

(Forman Ferenc és Kiss Andrea)

K294. Egy elem klórral alkotott vegyülete 500 K-en bomlást szenved, így egy más összetételű kloridja és elemi klór keletkezik 1:1 arányban. Az egyensúlyi reakcióban résztvevő anyagok gáz-halmazállapotúak, és az egyensúly beálltaig a kiindulási klorid 6,81%-a bomlott el. A gázelegy átlagos moláris tömege 195,2 g/mol.

Melyik elemről van szó, és mi két kloridjának képlete?

(Borbás Réka)

K295. Diklór-monoxidot állítunk elő úgy, hogy higany-oxidra klórgázt vezetünk, és a keletkező diklór-monoxidot szén-tetrakloridban nyeletjük el. A szintézis (nem rendezett) egyenlete:

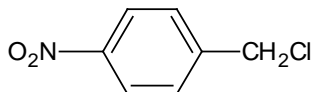


a) *Rendezd az egyenletet!*

A kapott terméket szén-tetrakloridban nyeletjük el. Az oldószert előtte gondosan megszáritottuk difoszfor-pentoxiddal.

b) *Milyen folyamat ment volna végbe, ha nem szárítjuk az oldószert?*

A diklór-monoxidos oldatot végül a szintézishez használtuk fel. Az 1-(klórmetil)-4-nitrobenzolt (szerkezete lent látható) klóroztuk megfelelő körülmények között, a $-\text{CH}_2\text{Cl}$ csoportban cseréltünk le egy vagy két hidrogént klóratomra. A szintézis végén a kétkomponensű termék átlagos moláris tömege 206,24 g/mol volt.



c) *Milyen molarányban keletkezett a diklór- és triklórszármazék?*

(Borbás Réka)

K296. A jódsav (HIO_3) közepesen erős sav, amely szobahőmérsékleten fehér, szilárd anyag. Laborban oxidálószerként használják. Előállítható anhidridjének (I_2O_5) vízben való oldásával, illetve ha szilárd jódot oldunk füstölgő, tömény salétromsavoldatban. Ez utóbbi esetben a jódsav mellett nitrogén-monoxid és víz keletkezik.

a) *Írd fel a két folyamat rendezett egyenletét!*

Egy szintézises probléma során egy gyakornok 3,00 gramm jódból indult ki, és feloldotta megfelelő mennyiségű tömény salétromsavoldatban, majd kikristályosította és megszáritotta a keletkezett jódsavat. Ekkor megállapította, hogy 2,71%-os veszteséggel dolgozott. Az anyagot félrerakta egy kristályosítócsészében, majd másnap reggel rémülten vette észre, hogy a kristályok elfolyósodtak. (A laborban végig $25\text{ }^\circ\text{C}$ volt.)

A jódsav $25\text{ }^\circ\text{C}$ -on legalább 85%-os relatív páratartalom mellett kezdi megkötni a levegő nedvességtartalmát, majd a kristályok nem láthatók tovább, ha a folyadékcseppek telített oldatot képeznek. Ezek után az így keletkezett oldat a nedvesség további megkötésével hígulhat.

b) *Legalább hány százalékkal csökkentette a levegő relatív páratartalmát a jódsav higroszkóposága révén a 30 m^2 alapterületű laborban, amelynek belmagassága 2,75 méter?*

A telített vízgőz koncentrációja $25\text{ }^\circ\text{C}$ -on $1,28\text{ mol/m}^3$. A jódsav oldhatósága ugyanezen a hőmérsékleten $277,4\text{ gramm}$ 100 gramm vízben.

(Borbás Réka)

K297.* Egy átmenetifém szenes redukcióval érceiből nem állítható elő, mivel szénnel karbidokat képez. Karbidját viszont nagy keménysége miatt alkalmazzák az iparban. Ennek a fémnek a karbidja (M_xC_y) oxigénnel és NaOH-dal $500\text{ }^\circ\text{C}$ körüli hőmérsékleten reagál. A reakció során a szénből nátrium-karbonát lesz, a fémből pedig a +6 oxidációs számú, oxigénnel képzett összetett ionjának nátriumsója. $10,0\text{ gramm}$ fém-karbidból NaOH-dal $10,51\text{ gramm}$ szilárd nátriumsó keletkezik, amelyből hidegen sósavval reagáltatva (így csak a karbonát lép reakcióba) $1,144\text{ dm}^3$ szintelen, szagtalan, égést nem tápláló gáz keletkezik ($0\text{ }^\circ\text{C}$, $101,3\text{ kPa}$).

a) *Mi a karbid képlete?*

b) *Mi a reakció rendezett egyenlete?*

Ha tovább reagáltatnánk az oldatot sósavval forralás közben, akkor a fém egy kristályvizes oxidját kapnánk, amelynek tömegszázalékos összetétele 0,800 m/m% hidrogén és 25,62 m/m% oxigén. Az oxid 300 °C fölött veszíti el kristályvíztartalmát.

c) *Mi a reakciók egyenlete és a kristályvizes fém-oxid képlete?*

(Borbás Réka)

K298.* A „Vasember” nevű képregényhős fémruhája a neve ellenére nem vasból van: anyaga titánból és egy másik fémből készült ötvözet. Ennek az összetétele a Ti_3X képlettel írható le. Az ötvözet négyszer nagyobb keménységű, mint a tiszta titán, míg maga az X kis keménységű fém. Az ötvözet maga biokompatibilis, azaz ideális csípő- és térdprotézisekhez is, illetve csonttöréseknél csavarként és implantátumként is használható.

Az ötvözet 1 móljában 145 mol proton található, és 1 mol protonra átlagosan 2,349 g tömeg esik.

a) *Mi a másik ötvöző elem a titán mellett?*

Az ötvözet egyik módosulata lapon középpontos kockarács, amelyben a lapközepponatokon helyezkednek el a titánatomok, a kocka csúcaiban pedig az X atomjai. A kocka élhossza 4,15 Å.

b) *Mutasd meg, hogy az ötvözet valóban a Ti_3X képlettel írható le!*

c) *Mekkora a vegyület sűrűsége?*

A titán-nitridből (TiN) készített vékony bevonat is keményebbé teheti a titánt. A titán-nitrid arany színű bevonat, amely jól mutathat a „Vasember” ruháján is, de vágószerszámok keményítésére is alkalmazzák. A titán-nitridet gőzkondenzációval állítják elő, a hordozót 320°C fok fölé melegítik titán(IV)-klorid és ammónia jelenlétében. A reakció során keletkezik a titán-nitrid mellett hidrogén-klorid és nitrogén is.

d) *Mi a titán(IV)-klorid és az ammónia között lejátszódó reakció egyenlete?*

e) Ha egy $25,0 \text{ cm}^2$ felületű kést szeretnénk $50,0 \mu\text{m}$ vastagságban bevonni titán-nitriddel, melynek sűrűsége $5,22 \text{ g/cm}^3$, akkor mekkora tömegű TiCl_4 -ot kell felhevítenünk és mekkora térfogatú $25 \text{ }^\circ\text{C}$ -os, standard légköri nyomású ammóniára van szükségünk, ha az ammóniát $10,0 \%$ -os feleslegben alkalmazzuk?

(Borbás Réka)

H286. Meghívta a gólyát a róka egyszer ebédre,
s egy lapos tányért tett, színig levessel,
elébe.

A gólya éhes volt, de hosszú csőre
miatt egy jóízű kortyot belőle
nem ehetett.

A róka nézte, falt és nevetett.



Aztán a gólya másnap visszahívta
a rókát.

Palackban gőzölgött a sokféle ritka
finomság.

A róka éhes volt, de csak szagolta
az ételt: nem fért a palackba az orra.

Éhen maradt,

s a gólyáé lett a sok finom falat.



A lakoma végén, mikor fölálltak:

„Remélem -
szólt a gólya -, éppoly jónak találtad
ebédem,
mint én tegnap a tiédet, barátom;
konyhádön tanult főzni a szakácsom.”
A róka csak
nézett, s korgó gyomorral elszaladt.

La Fontaine állatmeséjének (fordította Rónay György) utolsó 10 sora helyett az idei nemzetközi kémiai diákolimpia feladatkitűzői egy másik befejezést írtak (versbe ültette M.G.):

Vette a lapot,
és az ott fekvő kavicsokhoz kapott.

Ezeket hajigálta a palackba
sebesen.

„Nem gondolod, gólya, hogy feladtam a
levesem”?

Mondta, meglátván a barátja képét,
mikor lé érte el az edény szélét.

Részecskéket

láss itt, s már nő is versenyképzettséged!

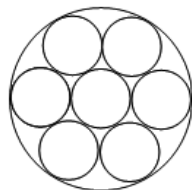
A róka trükkjének sikeréhez elengedhetetlen, hogy az edényben legyen egy meghatározott mennyiség a levesből. A szükséges mennyiség függ az edénybe bekerülő kavicsok térfogatától, amit meghatároz azok mérete és elrendeződése.

Vegyük az alábbi geometriai modellt:

- A palack 10,0 cm átmérőjű, 50,0 cm magas szabályos henger.
- A kavicsok szabályos, merev gömbök.
- A gömbök átmérője megegyezik.
- A gömbök a lehető legközelebb, egymást érintve helyezkednek el.
- A levest vízzel modellezzük.
- A kavicsok teljesen a palackban vannak, a perem fölé egyik sem nyúlik.

Legyenek a kövek 5 cm sugarúak!

a) Számítsd ki a hengerbe beférő gömbök maximális számát! Számítsd ki, hogy a henger térfogatának hány százalékát töltik ki, és hány cm^3 a vízzel kitölthető szabad térfogat!



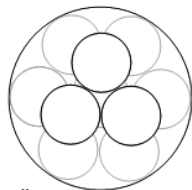
Vegyünk egy olyan elrendeződést, amiben 7 kavics pontosan beleillik a henger aljára.

b) Mi a kavicsok sugara?

Vegyük úgy, hogy pontosan ezen kavicsok fölé kerülnek az újabb kavicsok.

- c) Legfeljebb hány réteg kavics fér a hengerbe? Az összesen hány kavics? A henger térfogatának hány százalékát töltik ki, és hány cm^3 a vízzel kitölthető szabad térfogat?

Valószínűbb egy olyan elrendezés, amiben a páros rétegekben csak 3 gömb kerül, és csak a páratlan rétegekben ismétlődnek az eredeti pozíciók.



- d) Legfeljebb hány réteg kavics fér a hengerbe? Az összesen hány kavics? A henger térfogatának hány százalékát töltik ki, és hány cm^3 a vízzel kitölthető szabad térfogat?

Vegyünk a henger átmérőjénél sokkal kisebb gömböket, azaz homokot.

- e) A henger térfogatának hány százalékát töltik ki a gömböcskék, és hány cm^3 a vízzel kitölthető szabad térfogat?

(cseh feladat)

H287. Rakétahajtóművekben gyakran használnak egyszerű, nitrogéntartalmú vegyületeket üzemanyagként. A metil-hidrazin és az 1,1-dimetil-hidrazin is ilyen anyag, mellettük az oxidálószer nitrogén-dioxid vagy füstölő salétromsav. Bár a hidrazinszármazékok mérgezőek, sok tulajdonságuk nagyon alkalmassá teszi őket az űrben használt manőverezésre. Először is, bár jól eltarthatóak, az említett oxidálószerekkel hipergolikus (öngyulladó) keveréket képeznek, és így nem szükséges gyújtási rendszer a meghajtóba.

A hidrazinszármazékok termokémiai viselkedését vizsgálták kalorimetriás kísérletekben. Folyékony hidrazin, metil-hidrazin és 1,1-dimetil-hidrazin 1,00 grammos mintáit égették el állandó térfogatú bombakaloriméterben, sztöchiometrikus mennyiségű oxigént használva. A kezdeti 298,15 K hőmérséklet növekedése rendre 8,25 K, 12,55 K és 14,76 K volt a három vegyület esetén. A kaloriméter korábban meghatározott teljes hőkapacitása 2,04 kJ/K.

Tételezzük fel, hogy a reakciókban csak 298,15 K hőmérsékletű, és 101325 Pa nyomású nitrogén, vízgőz és szén-dioxid keletkezik. A gázok mind tekinthetőek ideális gáznak, valamint a folyadékok belső energiája és entalpiája közti különbség is elhanyagolhatónak vehető.

- a) Számítsd ki az egyes hajtóanyagok moláris égési entalpiáit!

Minthogy mindhárom vegyület folyadék, reakcióik 298,15 K-en és 101325 Pa nyomáson jól modellezik a folyékony hajtóanyagok és a dinitrogén-tetroxid rakétákban adott reakcióit. A vízgőz, szén-dioxid és dinitrogén-tetroxid standard képződési entalpiái $-241,83 \text{ kJ mol}^{-1}$, $-393,52 \text{ kJ mol}^{-1}$ és $9,08 \text{ kJ mol}^{-1}$.

b) Számítsd ki a reakciók standard reakcióentalpiáit!

A három vegyület 1:1:1 molarányú, folyékony keveréke 298,15 K-en sztöchiometrikus mennyiségű dinitrogén-tetroxiddal együtt lép be az égetőtérbe. A kapott lánghőmérséklet megbecsülhető az adiabatikus közelítéssel, azaz formálisan a reakciót a kiindulási hőmérsékleten játszhatjuk, majd feltételezzük, hogy a teljes felszabaduló hő az égési gázok (köztük van a vízgőz is) felhevítésére szolgál. A kérdéses vegyületek állandó nyomáson vett hőkapacitásai legyenek az alábbiak:

Vegyület	$C_p, \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
$\text{N}_2 \text{ (g)}$	35,26
$\text{CO}_2 \text{ (g)}$	59,83
$\text{H}_2\text{O} \text{ (g)}$	52,29

c) Számítsd ki a láng hőmérsékletét az adiabatikus közelítéssel!

d) Becsüld meg a lánghőmérsékletet tiszta, folyékony 1,1-dimetilhidrazin és oxigén reakciójára is!

Az 1,1-dimetilhidrazin olvadáspontja 216,0 K.

e) Milyen tényezők teszik ez utóbbi keveréket kevésbé praktikusá?

(cseh feladat)

H288. Az egyszerű pirotechnikai eszközök, tűzijátékok gyakran tartalmaznak fém vagy félfém porokat, perklorát, klorát vagy nitrát oxidálószerrel; gyakori adalékok a lángot elszínező alkálifém-, alkáliföldfém- vagy átmenetifémsók. A fémek ionjai közül a legtöbb többértékű meghatározható komplexometriás titrálásokkal. Ilyenkor a legelterjedtebb reagens az EDTA, egy gyenge sav, aminek savi exponensei: $\text{p}K_{\text{s}1} = 2,00$, $\text{p}K_{\text{s}2} = 2,67$, $\text{p}K_{\text{s}3} = 6,16$ és $\text{p}K_{\text{s}4} = 10,26$.

a) Az EDTA mely formái lesznek jelen $\text{pH}=10$ -nél legalább 0,5%-os gyakoriságban?

Egy tűzijáték papírcsővéből kiszedett pirotechnikai keverék kizárólag cinket, magnéziumot és ólmot tartalmazott többértékű kationként. A következő eljárás segítségével vizsgálták.

- Feloldottak 0,8472 g mintát, majd cianid feleslegét adták hozzá, hogy az oldott cinket maszkírozzák. A keveréket $0,01983 \text{ mol dm}^{-3}$ EDTA oldattal titrálva az ekvivalenciapont eléréséhez $35,90 \text{ cm}^3$ volt szükséges.
- A következő lépésben 2,3-bisz(szulfanil)-propán-1-olt (ditio-glicerint) adtak az oldathoz, és a felszabaduló EDTA-t titrálva $12,80 \text{ cm}^3$ $0,01087 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Mg}^{2+}$ törzsoldattal lehetett elérni az ekvivalenciapontot.
- Végül a cinkionokat formaldehid adagolásával felszabadították, és megtrálták a fenti EDTA mérőoldattal. A fogyás $12,80 \text{ cm}^3$ lett.

b) Írd fel a cink maszkolásának és felszabadításának rendezett ioneqenletét! Mi a ditioqlicerín szerepe?

c) Számítsd ki a három elem tömegszázalékát az eredeti mintában!

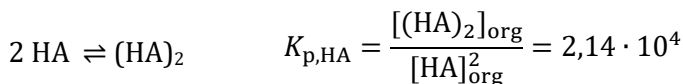
(cseh feladat)

H289. Az uránércek feldolgozása során az urán dúsítását szolgálta a Dapex-eljárás, aminek során vizes oldatból petróleumba extrahálták az uranilionokat. A folyamat fontos szereplője a bisz-(2-etilhexil)-hidrogénfoszfát, egy alkilcsoportokkal diszubsztituált foszforsavszármazék. A sav közönséges angol rövidítése DEHPA, itt egyszerűen HA képlet jelöli majd. A DEHPA

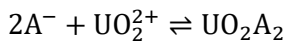
- egy gyenge sav, disszociációállandója $3,16 \cdot 10^{-4}$.
- petróleumba extrahálható. Megoszlási hányadosa:

$$K_{D,HA} = \frac{[HA]_{\text{org}}}{[HA]_{\text{aq}}} = 1,89 \cdot 10^2$$

- apoláris szerves oldószerekben dimert képez, aminek képződési állandója:



- vizes oldatban disszociálva az uranilionokkal semleges vegyületet ad 2:1 mólarányban. (A valóságban a semleges vegyület szerkezete nem ilyen egyértelmű.)

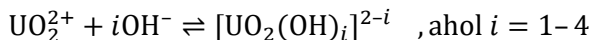


$$\beta_{2,\text{UO}_2A_2} = \frac{[\text{UO}_2A_2]_{\text{aq}}}{[A^-]_{\text{aq}}^2 [\text{UO}_2^{2+}]_{\text{aq}}} = 4,31 \cdot 10^{11}$$

- Az így kapott semleges vegyület átrázható a petróleumba. Megoszlási hányadosa

$$K_{D,\text{UO}_2A_2} = \frac{[\text{UO}_2A_2]_{\text{org}}}{[\text{UO}_2A_2]_{\text{aq}}} = 1,69 \cdot 10^2$$

- Az uranilionok hidroxokomplexeket is képeznek.



$$\beta_{i,[\text{UO}_2(\text{OH})_i]} = \frac{[\text{UO}_2(\text{OH})_i]_{\text{aq}}}{[\text{UO}_2^{2+}]_{\text{aq}} [\text{OH}^-]_{\text{aq}}^i}$$

- A hidroxokomplexek képződési állandóira: $\log \beta_1 = 10,5$, $\log \beta_2 = 21,2$, $\log \beta_3 = 28,1$, $\log \beta_4 = 31,5$.

Egy extrakciós lépés során a DEHPA kezdetben csak a szerves fázisban található, koncentrációja $0,500 \text{ mol dm}^{-3}$. A két fázis térfogataránya $V_{\text{org}}/V_{\text{aq}} = 1,00$. A dúsítandó urán koncentrációja kicsi, $c_{\text{UO}_2^{2+}} \ll c_{\text{HA}}$, ezért a semleges vegyület a HA mérlegében elhanyagolható mindkét fázisban.

- a) *Csak a felsorolt egyensúlyokat figyelembe véve számítsd ki, hogy az oldott uranilionok hány százaléka rázható ki így egy $0,0200 \text{ mol dm}^{-3}$ salétromsavas oldatból!*

Először érdemes a DEHPA egyensúlyi koncentrációját ($[\text{HA}]_{\text{org}}$) meghatározni a szerves fázisban a HA mérlege segítségével.

- b) *Ugyanezzel a módszerrel számítsd ki az extrakció hatékonyságát $2,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ nátrium-hidroxid-oldatból!*

(cseh feladat)

H290. Adott atom eltérő izotópjai ugyanolyan kémiai jellemzőket mutatnak, de az eltérő tömegek eltérő viselkedést okoznak dinamikus

jelenségek során. A reakciók vagy a molekulák rezgései is ilyenek lehetnek.

Kovalens kötések nyújtásával járó rezgések leírására a harmonikus oszcillátor modell jó közelítést adhat. Ahogy atomi méretekben szokásos, a rezgési energiák csak meghatározott értékeket vehetnek fel:

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2} \right) h\nu$$

Itt $v = 0, 1, 2, \dots$ a rezgési kvantumszám, ν pedig a rezgés frekvenciája, ami a k erőállandótól és a rezgő atomok μ redukált tömegétől függ.

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \mu(AB) = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$

Tekintsünk egy egyszerű kétatomos molekulát, a ${}^1\text{H-F}$ -et. Ennek erőállandója 968 kg s^{-2} .

a) Számítsd ki harmonikus rezgésének hullámszámát cm^{-1} mértékegységben és a két legalacsonyabb rezgési szintjének energiáját J-ban!

Atomok izotópjukkal mutatott cseréje nincs hatással az elektronszerkezetre, így az erőállandók sem változnak meg.

Milyen atom X, ha a ${}^1\text{H}^{\text{A}}\text{X}$ molekula és a ${}^2\text{D}^{\text{A}+2}\text{X}$ molekulák rezgési hullámszámai $2439,0 \text{ cm}^{-1}$ és $1734,8 \text{ cm}^{-1}$?

(cseh feladat)