

## Megoldások

**K279.** Jelölje  $x$  a metil-acetát,  $y$  az etanol, valamint  $z$  az aceton anyagmennyiségét az 1,000 gramm keverékben! Ekkor az elegy tömegére az alkotók moláris tömegének ( $M_{\text{metil-acetát}} = 74,08$  g/mol,  $M_{\text{etanol}} = 46,07$  g/mol,  $M_{\text{aceton}} = 58,08$  g/mol) ismeretében az alábbi összefüggés írható fel:  $x \cdot 74,08 + y \cdot 46,07 + z \cdot 58,08 = 1,000$ .

Az elegy átlagos moláris tömege az oxigénre vonatkoztatott relatív sűrűség alapján  $2,232 \cdot 32,00$  g/mol = 71,42 g/mol. Az 1,000 g elegyben az alkotók anyagmennyisége összesen  $x + y + z$  mol, tehát felírható, hogy  $1 / (x + y + z) = 71,42$ .

A függvénytáblázat alapján az egyes alkotók égéshő értékei:  $\Delta_r H_{\text{metil-acetát}} = -1596$  kJ/mol,  $\Delta_r H_{\text{etanol}} = -1367$  kJ/mol,  $\Delta_r H_{\text{aceton}} = -1792$  kJ/mol. A feladatban megadott égéshő értéket felhasználva a következő egyenlethez jutunk:  $x \cdot (-1596) + y \cdot (-1367) + z \cdot (-1792) = -22,54$ .

A fentiekben kapott háromismeretlenes egyenletrendszer megoldása:  $x = 1,202 \cdot 10^{-2}$  mol,  $y = 4,596 \cdot 10^{-4}$  mol és  $z = 1,523 \cdot 10^{-3}$  mol. A kapott anyagmennyiségeket a megfelelő moláris tömegekkel megszorozva az elegy alkotóinak tömege:  $m_{\text{metil-acetát}} = 0,8904$  g,  $m_{\text{etanol}} = 2,117 \cdot 10^{-2}$  g és  $m_{\text{aceton}} = 8,846 \cdot 10^{-2}$  g. Mivel a keverék tömege 1,000 g, ezért az egyes alkotók tömegszázalékának számértéke egyenlő a kiszámított tömegek százszorosával. Az elegy összetétele tehát: 89,04 m/m% metil-acetát, 2,117 m/m% etanol és 8,846 m/m% aceton.

*A feladatra 7 hibátlan megoldás érkezett. A fenti megoldás közvetlenül felhasználja a függvénytáblázatban található égéshő értékeket, a beküldők többsége azonban a képződéshők segítségével határozta meg az egyes vegyületek égéshő értékeit. Ez is teljes értékű megoldás abban az esetben, ha nem a vízgőz, hanem a folyékony víz képződéshő értékével számolunk, hiszen a feladat szövege szerint a hőváltozást 25 °C-ra visszahűtve mérjük.*

(Vörös Tamás)

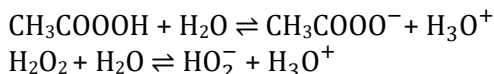
**K280.** a) A kereskedelmi perecetsav 100 g-ja 15 g perecetsavat és 3 g hidrogén-peroxidot tartalmaz. Mind a perecetsav, mind a hidrogén-peroxid bomlása során ekvimoláris mennyiségű „atomos”, aktív oxigén keletkezik.

100 g kereskedelmi perecetsav esetén  $15/76 + 3/34 = 0,2856$  mol. 1 mol aktív oxigén keletkezéséhez  $0,1/0,2856 = 0,350$  kg oldat szükséges, melynek ára  $4200 \cdot 0,350/5 = 294$  Ft.

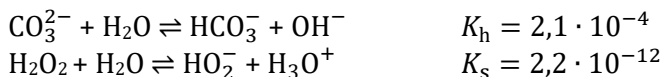
Ha a szilárd nátrium-perkarbonát 1 molja, azaz 157 g elbomlik, 1,5 mol aktív oxigén keletkezik. Így 1 molhoz  $157/1,5 = 105$  g nátrium-perkarbonát szükséges. Ennek ára  $0,105 \cdot 1650 = 173$  Ft.

A háztartási fehérítő-, folttisztító szer komponensei közül csak a nátrium-perkarbonát termel aktív oxigént. Az előbb megállapítottuk, hogy 1 mol aktív oxigén keletkezéséhez 105 g nátrium-perkarbonát szükséges, ami a keverék 65 m/m%-a. Tehát  $105/0,65 = 161$  g keverék kell, melynek ára  $990 \cdot 161/500 = 319$  Ft.

b) Mind a perecetsav, mind a hidrogén-peroxid gyenge sav a vízzel szemben, így a kereskedelmi perecetsav savas kémhatású.



A szilárd nátrium-perkarbonát esetén a karbonátion bázisként, a hidrogén-peroxid savként viselkedik. Figyelembe véve, hogy az előbbi reakció nagyobb mértékben játszódik le, mint az utóbbi, a vizes oldat kémhatása lúgos lesz.

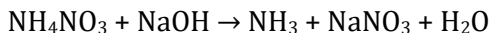


A háztartási fehérítő-, folttisztító szer esetében ugyanazok a reakciók játszódhatnak le, mint a nátrium-perkarbonátnál. Mivel itt még nagyobb a karbonátion-koncentráció, az oldat az előbbinél is lúgosabb lesz.

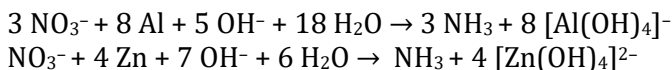
*A feladat nem bizonyult nehéznek, a pontátlag 8,04 pont lett. Hibátlan megoldást küldött be Kis Dávid, Takács Titanilla és Weber Márton.*

(Balbisi Mirjam)

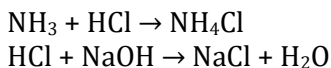
**K281.** A pétisó hatóanyaga az ammónium-nitrát, amihez dolomitlisztet  $[\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2]$  kevernek. A pétisóminta lúgban történő feloldása során lejátszódó reakció egyenlete:



A lúgos oldathoz Devarda-ötvozetet adva a nitrácionok ammóniává redukálódnak.



A keletkező ammóniát HCl oldatban fogják fel, a feleslegben maradt HCl-t NaOH oldattal titrálták vissza:



A sósav, amiben a keletkező  $\text{NH}_3$ -t felfogják  $n(\text{HCl}) = c \cdot V = 5,065 \text{ mmol}$  HCl-t tartalmaz. A titrálás során  $n(\text{NaOH}) = 0,0997 \cdot 8,96 = 0,893 \text{ mmol}$  NaOH reagál a maradék HCl-dal (20  $\text{cm}^3$ -es részletet tekintve). A kiindulási sósavban (100  $\text{cm}^3$ )  $5,065 - 0,893 \cdot 5 = 0,600 \text{ mmol}$  HCl reagált az keletkező ammóniával, vagyis 0,600 mmol  $\text{NH}_3$  fejlődött összesen. A fenti egyenletek alapján 1 mol  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -ból 2 mol  $\text{NH}_3$  keletkezik, így  $n(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 0,600/2 = 0,300 \text{ mmol}$ ,  $m(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 0,300 \cdot 80,04 = 24,0 \text{ mg}$ . A minta hatóanyagtartalma:  $0,0240/0,1 \cdot 100 = 24,0 \text{ m/m} \%$ .

(Rutkai Zsófia)

**K282.** a) Az ammónia disszociációjának egyensúlyi állandója  $-50^\circ\text{C}$ -on

$$K = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{NH}_2^-]}{[\text{NH}_3]^2} = 1,18 \cdot 10^{-33}$$

A sűrűség és a moláris tömeg felhasználásával kiszámítható az ammónia koncentrációja, figyelembe véve, hogy az ionok mennyisége elhanyagolható az ammóniához képest. Tehát az ammónia ionizációs szorzata:

$$K_{\text{NH}_3} = [\text{NH}_4^+][\text{NH}_2^-] = 1,90 \cdot 10^{-30}$$

b) Az ionizációs szorzatból gyököt vonva kiszámíthatjuk az ionok egyensúlyi koncentrációját

$$\sqrt{K_{\text{NH}_3}} = [\text{NH}_4^+] = [\text{NH}_2^-] = 1,37 \cdot 10^{-15} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

$$\frac{[\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_2^-]}{[\text{NH}_3]} \cdot 100 = 6,87 \cdot 10^{-15} \%$$

c) A vízre  $75^\circ\text{C}$ -on elvégezzük a fenti számítást, illetve az összevetést:

$$\sqrt{K_w} = [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 4,48 \cdot 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{NH}_2^-]} = \frac{1}{3,27 \cdot 10^8}$$

A feladat könnyűnek bizonyult, a beküldők többsége maximális pontot ért el. A b) kérdésnél többen a disszociációfokot számították ki.

(Berta Máté)

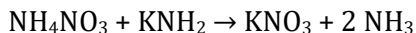
**K283.** A feladat megoldása során használt moláris tömegek:

$$M(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 80,05 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}; M(\text{NH}_3) = 17,03 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1};$$

$$M(\text{KNH}_2) = 55,13 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}; M(\text{KNO}_3) = 101,11 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

a) 100 g  $\text{NH}_3$   $100\text{g}/(17,03 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}) = 5,872 \text{ mol}$ ,  $389,6 \text{ g } \text{NH}_4\text{NO}_3$   $389,6 \text{ g}/(80,05 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}) = 4,867 \text{ mol}$ . 1 mol ammónium-nitrát 1 mol ammóniumionra és 1 mol nitrátionra disszociál ammóniában, így 389,6 grammja 9,734 mol ionra disszociál. Az anyagmennyiségek úgy aránylanak egymáshoz, mint a részecskeszámok, azaz 100 db oldószermolekulára  $9,734 \text{ mol}/(5,872 \text{ mol}) \cdot 100 = 165,8 \approx 166$  ion jut.

b) A titrálás során az alábbi sav-bázis reakció (azon belül is semlegesítési reakció) játszódik le:



c) A vezetőképesség akkor lesz minimális, amikor a legkevesebb ion van az oldatban. Ez éppen akkor következik be, amikor az ammónium-nitrát és a kálium-amid sztöchiometrikus mennyiségben vannak, azaz a titrálás végpontjában.

3,75 g 1,00 m/m%-os ammónium-nitrát-oldatban  $0,0375 \text{ g } \text{NH}_4\text{NO}_3$  van, ami  $0,0375 \text{ g}/(80,05 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}) = 4,685 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ . Ez a fenti reakcióegyenlet alapján  $4,685 \cdot 10^{-4} \text{ mol } \text{KNH}_2$ -dal reagál, melynek tömege  $4,685 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot 55,13 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 2,583 \cdot 10^{-2} \text{ g}$ , azaz a kálium-amid-oldat  $2,583 \cdot 10^{-2} \text{ g}/(10,0 \text{ g}) \cdot 100 = 0,258 \text{ m/m}\%$ -os.

d) A kiindulási 10,0 g kálium-amid-oldatban 0,0258 g  $\text{KNH}_2$  és 9,974 g  $\text{NH}_3$  van.  $x \text{ g}$  1,00 m/m%-os ammónium-nitrát-oldat ( $x$ -ről tudjuk, hogy  $0,00 < x \leq 3,75$ ) hozzáadásával  $0,01x \text{ g } \text{NH}_4\text{NO}_3$ -ot és  $0,99x \text{ g } \text{NH}_3$ -át juttatunk az oldatba.  $0,01x \text{ g } \text{NH}_4\text{NO}_3$  anyagmennyisége  $0,01x \text{ g}/(80,05 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}) = 1,249 \cdot 10^{-4}x \text{ mol}$ , amelyből  $1,249 \cdot 10^{-4}x \text{ mol}$

$\text{KNO}_3$  keletkezik, ami  $1,249 \cdot 10^{-4}x \text{ mol} \cdot 101,11 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,01263x \text{ g}$ .  $1,249 \cdot 10^{-4}x \text{ mol}$   $\text{KNO}_3$  mellett a fenti reakcióegyenlet alapján még képződik  $2,498 \cdot 10^{-4}x \text{ mol}$   $\text{NH}_3$  is, ami  $4,254 \cdot 10^{-3}x \text{ g}$ . Az ammónia mennyisége tehát  $(9,974 + 0,9943x) \text{ g}$  az oldatban. Mivel 100 g ammóniában 10,4 g  $\text{KNO}_3$  oldódik, ezért akkor fog csapadék kiválni az oldatból, ha fennáll az alábbi egyenlőtlenség:

$$0,01263x / (9,974 + 0,9943x) > 10,4 / 100$$

Átrendezve láthatjuk, hogy az egyenlőtlenség nem teljesülhet, hiszen  $x$  pozitív:

$$-0,09078x > 1,037$$

Azaz nem válik ki csapadék a titrálás során.

*A pontátlag 8,6, hibátlan megoldást küldött be Debreczeni Dorina, Kis Dávid, Simon Vivien Klaudia és Timár Paula. A feladat nem bizonyult nehéznek, a hibák legtöbbször figyelmetlenségből adódtak. A végeredmények megfelelő számú értékes jegyre való megadása sokaknak okozott problémát, de ezért nem járt pontlevonás. A d) feladatrész általános megoldásával azt is bizonyítani lehet, hogy a titrálás kezdetétől a végéig nem válik ki kálium-nitrát az oldatból. Általános megoldás erre a feladatrészre azonban nem érkezett, minden feladatmegoldó csak azt ellenőrizte, hogy a végpontban válik-e ki csapadék. Nagy hibát ezzel azonban senki nem követett el, hiszen a felírt egyenlőtlenségből is látszódik, hogy a kálium-nitrát koncentrációja a titrálás előrehaladtával folyamatosan nő, így ezekre a megoldásokra is teljes pontszámot adtam.*

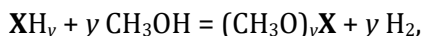
(Vörös-Palya Dóra)

**K284.\*** **A** vegyület esetén a megadott sajátságok alapján (gyakran alkalmazott reaktív, irreverzibilisen működő, szervesetlen biner bázis, deprotonálószer) egy biner hidridről lehet szó, amely a metanolt metanolátiónná alakítja, e folyamat során pedig hidrogéngáz fejlődik. Gyanúnkat megerősíti az a tény, hogy **A** és a kapott metanolát só között nagy a (moláris) tömegkülönbség, azaz a reakció végbemenetelekor kis moláris tömegű gáz távozik.

A keletkező hidrogéngáz anyagmennyisége az alábbiak szerint számítható ki (az ideális gázok állapotegyenletének megfelelő, átrendezett alakjából):

$$n_{\text{H}_2} = \frac{pV}{RT} = \frac{100 \cdot 0,516}{8,314 \cdot 298} = 0,02083 \text{ mol.}$$

Ekkora anyagmennyiségű  $\text{H}_2$  az 1,500 g tömegű tiszta, száraz NaH 1/3 részéből, azaz 0,5000 g-os részletéből, illetve a feleslegben adott metanoltól fejlődött. A következőképp írhatjuk fel általánosan a lejátszódó reakció egyenletét:



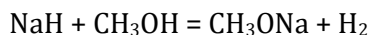
ahol  $y$  pozitív egész számot jelöl.

$y = 1$  esetén az  $\text{X}$  elem moláris tömegére az alábbi adódik az 1:1 mólarány következtében:

$$M(\text{X}) = \frac{0,5000}{0,02083} - 1,0 = 23,0 \text{ g mol}^{-1},$$

ami alapján  $\text{X}$ -re a nátriumot kapjuk megoldásul. Megvizsgálva a további lehetséges eseteket, nem jutunk egyéb kémiaileg releváns megoldáshoz. Tehát, kizárólag a nátrium-hidrid tesz eleget a feladatban megadott valamennyi feltételnek.

A NaH és metanol között végbemenő reakció a fentiek alapján:



Mivel 2,500 g tömegű ásványolaj szuszpenzióban 1,500 g NaH található, így a kereskedelmi forgalomban kapható változat hatóanyag-tartalma:

$$\frac{1,500}{2,500} \cdot 100\% = 60,00\% (m/m).$$

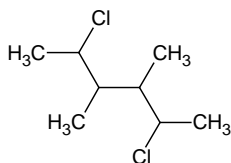
Megjegyzés: Valójában kapható ilyen készítmény a forgalomban.

A bázicitás a legtöbb esetben a reagens nukleofil tulajdonságával jár együtt, azonban ez bizonyos esetekben kedvezőtlen. Ilyenkor ún. nem-nukleofil bázisokat (a hidridek is ide tartoznak) kell alkalmaznunk, hogy elkerüljük a nemkívánatos mellékreakciók lezajlását.

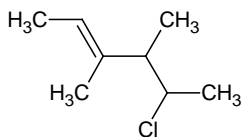
A feladat nem bizonyult nehéznek, a beküldők többsége azonban tévesen a  $p = 101,325 \text{ kPa}$  nyomásra vonatkozó  $V_m = 24,5 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$  moláris térfogattal számolt. Ezenkívül sokaknál a NaH-től eltérő további lehetséges megoldások diszkussziója hiányosságként fordult elő. Hibátlan, teljes értékű megoldást küldött be Al-Hag Johanna Iman és Kis Dávid. Átlagpontoszám: 7,09 pont.

(Baglyas Márton)

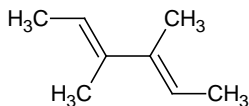
**K285.** Az azonosítást kezdjük az **A<sub>4</sub>** molekulával. Tudjuk róla, hogy összegképlete  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{Cl}_2$ , 4 kiralitáscentruma van, de sztereoizomereinek száma kevesebb, mint 16 (tehát szimmetrikus). Egyetlen molekula jöhet szóba:



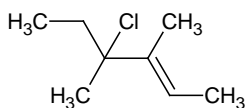
HCl eliminációja során **B<sub>3</sub>** molekula keletkezik:



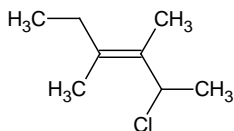
Újabb HCl elimináció után a **C** molekulát kapjuk:



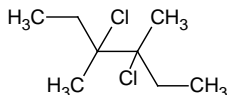
Látszik, hogy ez konjugált dién, ennek megfelelően HCl addíciója is kétféle lehet. Az egyik esetben a **B<sub>1</sub>** molekulát kapjuk:



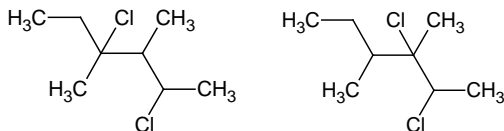
A másik esetben a **B<sub>2</sub>** molekulát:



**B<sub>1</sub>** újabb HCl addíciója után az **A<sub>1</sub>** molekulát kapjuk:



**B<sub>2</sub>**-ből pedig **A<sub>2</sub>** és **A<sub>3</sub>** keveréke lesz a fő termék (**A<sub>2</sub>** és **A<sub>3</sub>** felcserélhetőek). **A<sub>2</sub>** és **A<sub>3</sub>**:

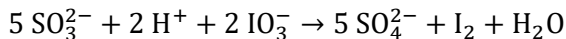


*A feladat könnyűnek bizonyult, nagyon sok tökéletes vagy majdnem tökéletes megoldás érkezett. Kiemelkedően szép munkát küldött be: Takács Titanilla, Timár Paula és Molnár Balázs.*

(Jantner Anna)

**H276.** a) A kék színreakciót a jód és a keményítő együttes jelenléte, míg a barna színt a jód keményítő nélküli jelenléte okozza. Ez utóbbi persze egyensúlyban van jodidionokkal és trijodidionokkal.

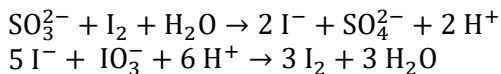
b) A reakcióban a kénessavból képződő szulfitionok (és hasonlóan a hidrogén-szulfit-ionok és a kénessavmolekulák) redukálják a jodátionokat, a reakció egyenlete:



Érdekes és a további feladatok megoldásának az alapja, hogy a módszer háttérét végiggondoljuk. A meghatározás gyakorlatilag egy titrálást jelent, melyet a kék szín megmaradásáig kell végeznünk. Ennek háttérében az áll, hogy mindaddig, míg a szulfitionok (és a hidrogén-szulfit-ionok és a kénessavmolekulák) vannak feleslegben, azok a fenti egyenlet szerint képződő jódot tovább redukálják jodidionokká, a keményítővel adott kék szín nem jelenik meg. Amikor a

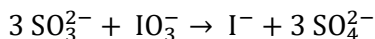


szulfionok feleslege megszűnik és az adagolás hatására a jodátionok kerülnek feleslegbe, azok a korábban képződött jodidionokkal savas közegben joddá színproporcionálódnak:



c) Látható, hogy a B oldat hozzáadása nélkül elmaradt a keményítő és a jód közti kék színreakció, így a B oldat a keményítőoldat volt. Az is látható, hogy az A oldat hozzáadásakor nem játszódott le a megfelelő reakció (nem volt színváltozás), míg a C anyag mennyisége alapján tudunk következtetni a borban lévő kénessav mennyiségére, tehát a C oldat tekinthető kémiai értelemben a titrálás mérőoldatának, ráadásul a minimális 2 ml-es és maximális 5 ml-es fogyásának aránya azonos a bor megfelelő minimális és maximális kénessavtartalmának arányával. Ez alapján a C oldat kálium-jodát oldata volt, az A oldat pedig a savanyítás érdekében hozzáadott kénsavoldat.

d) Az első és második felírt reakcióegyenlet alapján a bruttó folyamat:



A kék szín ezután jelenik meg, további egy-két csepp kálium-jodát adagolásának hatására.

A borban lévő minimális 20 mg/l-es kénessavtartalomhoz tartozik a kálium-jodát oldatának 2 ml-es fogyása. Ha 1 l bor 20 mg kénessavat tartalmaz, akkor a 10 ml=0,01 l-es minta ennek századát, azaz 0,2 mg-ot. A kénessav moláris tömege 82 g/mol, így ez 0,002439 mmol-nak felel meg. A fenti reakcióegyenlet szerint a jodátionok anyagmennyisége ennek harmada, azaz  $8,130 \cdot 10^{-4}$  mmol, ami 2 ml mérőoldatban van jelen. Ez alapján 100 ml oldatban ennek ötvenszerese, 0,04065 mmol van jelen, mely a kálium-jodát 214 g/mol-os moláris tömege alapján 8,69 mg-nak felel meg.

Ez alapján a megfelelő recept 8,69 mg szilárd, száraz kálium-jodát kimérése analitikai mérlegen, majd bemosása 100 ml-es mérőlombikba, melyet ezután jelre tölthetünk. Amennyiben 100 ml vízben oldjuk az előbbi mennyiséget, az oldás során térfogatváltozás lép fel, így ez kevésbé pontos eljárás. Számolással könnyen ellenőrizhető, hogy amennyiben a maximális fogyással és az ehhez

tartozó maximális kénessavtartalommal számolunk, ugyanehhez a végeredményhez jutunk.

*A versenyzők jelentős része sajnos nem számolt a jodidionok keletkezésével, hanem a jódképződés sztöchiometriájával számolta ki a megoldást. 2 versenyző adott be hibátlan megoldást: Czákó Áron és Kozák András.*

(Csorba Benjámín)

**H277.** a) Vegyük észre, hogy azonos  $(m, n)$  számpár esetén azonos sót vizsgálva a megfelelő  $L_{m,n}$  és  $\beta_{m,n}$  egyensúlyi állandók hányadosa éppen a keresett oldhatósági szorzatot adja, hiszen:

$$\frac{L_{m,n}}{\beta_{m,n}} = \frac{\frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_m \text{X}_n^{1-n}]}{[\text{X}^-]^{n-1} [\text{NH}_3]^m}}{\frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_m \text{X}_n^{1-n}]}{[\text{Ag}^+] [\text{X}^-]^n [\text{NH}_3]^m}} = [\text{Ag}^+] [\text{X}^-] = L_{\text{AgX}}$$

Az AgBr esetén mindhárom olyan esetben, ahol a feladatbeli táblázatban azonos  $(m, n)$  számpár esetén mindkét egyensúlyi állandó meg van adva, jó közelítéssel azonos értéket kapunk az oldhatósági szorzatra, ami így  $1,2 \cdot 10^{-12}$ -nek adódik. Ezzel szemben az AgCl esetén jelentősen eltérő értéket kapunk, ha a  $(2,0)$  és az  $(1,1)$  számpárokra vonatkozó megfelelő egyensúlyi állandók hányadosaként kiszámoljuk az oldhatósági szorzatot. Erre az előbbi esetben  $5,05 \cdot 10^{-10}$ , míg az utóbbi esetben  $2,0 \cdot 10^{-10}$  adódik.

Azonban az oldhatósági szorzat is egyfajta egyensúlyi állandónak tekinthető, tehát azonos értéket kellett volna kapnunk az előbbi két esetben. Az eltérő értékek mögött valószínűleg valamilyen mérési hiba állhat. Ennek felismerése nem volt elvárás a versenyzőktől, így mindkét egyensúlyi állandót és az azokkal végzett további számításokat elfogadtuk. Mi az egyszerűség kedvéért a  $2,0 \cdot 10^{-10}$  értékkel számolunk tovább.

b) Előbbi észrevételünk alapján a táblázat kérdezett adatait könnyedén kiszámíthatjuk, hiszen most már minden esetben ismert a megfelelő (adott sóhoz és adott  $(m, n)$  számpárhoz tartozó)  $L_{m,n}$  és  $\beta_{m,n}$  egyensúlyi állandók hányadosa, valamint ezek közül az egyik pontos értéke a táblázatból. Ezeket az egyenleteket minden esetre felírva, és azokból a kérdezett adatokat kifejezve azok kiszámolhatók, melyekre

végeredményben a következőket kapjuk:  $4,4 \cdot 10^7$  (\*),  $1,7 \cdot 10^8$  (\*\*),  $2,4 \cdot 10^{-3}$  (\*\*\*),  $7,6 \cdot 10^{-5}$  (\*\*\*\*).

c) Vegyük észre, hogy a kért egyensúlyi állandók a megfelelő  $L_{m,n}$  és  $\beta_{m,n}$  egyensúlyi állandók hányadosaként megkaphatók (mindegy, melyiket használjuk, hiszen a korábbiakban beláttuk, hogy azok csak egy konstans szorzótényezőben – a megfelelő oldhatósági szorzatban vagy annak reciprokában – térnek el, ami a hányadosképzéskor kiegyensúlyozódik), hiszen:

$$\frac{L_{m,n}}{L_{m',n'}} = \frac{\beta_{m,n} L_{AgX}}{\beta_{m',n'} L_{AgX}} = \frac{\beta_{m,n}}{\beta_{m',n'}}$$

$$\frac{L_{m,n}}{L_{m',n'}} = \frac{\frac{[Ag(NH_3)_m X_n^{1-n}]}{[X^-]^{n-1} [NH_3]^m}}{\frac{[Ag(NH_3)_{m'} X_{n'}^{1-n'}]}{[X^-]^{n'-1} [NH_3]^{m'}}}} = \frac{[Ag(NH_3)_m X_n^{1-n}]}{[Ag(NH_3)_{m'} X_{n'}^{1-n'}] [X^-]^{n-n'} [NH_3]^{m-m'}}$$

Itt  $(m, n)$  a termékoldalon lévő komplexben lévő ammónia- illetve halogenidion-ligandumok számát jelöli, míg  $(m', n')$  ugyanezeknek a ligandumoknak a számát jelöli a reagensoldalon lévő komplexben. Ezek megfelelő különbsége pedig éppen a reagensoldalon lévő megfelelő ligandumok számát jelöli, így látható, hogy előző levezetésünkben valóban a kért egyensúlyi állandók adódnak, ha az  $(m, n)$  és  $(m', n')$  paramétereket megfelelően választjuk meg.

A megfelelő választások és az ebből a fenti módon kiszámolt egyensúlyi állandók értékeit a következő táblázat foglalja össze. Az első két esetben a halogenid alatt klorid, a további esetekben bromid értendő. Ahol lehetett, a kétféle típusú állandó közül inkább azok hányadosait használtuk, ami a feladatban meg volt már adva (ennek oka az a részben írt anomália).

$(m, n)$	$(m', n')$	$K$
(2,1)	(2,0)	0,55
(2,1)	(1,1)	6,0
(2,1)	(1,1)	1,2
(1,2)	(1,1)	1,7
(1,3)	(1,2)	2,6
(2,2)	(2,1)	1,3
(2,2)	(1,2)	0,92

d) Az előbbi feladatrészen láthattuk, hogy az ott kiszámolt egyensúlyi állandók nem túlzottan nagyok, ami alapján nincs jelentősen eltolva az egyensúly a nagyobb koordinációjú komplexek képződésének irányába. Ha az adott szabad ligandum koncentrációját 1 M-nek vesszük, akkor az egyensúlyi állandó épp azt adja meg, hogy hányszorosa az egyenletben lévő nagyobb koordinációjú komplex koncentrációja a kisebb koordinációjúnak, és ezekre nem kapunk túlzottan nagy értékeket (extrém nagy szabad ligandumkoncentráció mellett persze nő a nagyobb koordinációjú komplex stabilitása a kisebbéhez képest). A feladatbeli táblázat esetén további komplexpárookra is kiszámíthatjuk az előzőhöz hasonlóan az egyensúlyi állandókat, és minden esetben arra az eredményre jutunk, hogy nem stabilabbak jelentősen a nagyobb koordinációjú komplexek még 1 M szabad ligandumkoncentráció esetén sem (extrém nagy ligandumkoncentráció nehezen érhető el, mert ennek az oldhatóságát szab).

e) Mivel mindkét esetben ammónia-ammónium-klorid pufferoldattal van dolgunk, így az előbbi két anyag egymás hidrolízisét kölcsönösen visszaszorítja, így egyensúlyi koncentrációknak tekinthetjük a feladatban megadott koncentrációkat (ezt a feladat amúgy is elárulja), a kloridion koncentrációja azonos az ammónium-klorid megadott koncentrációjával. A megfelelő  $\beta_{m,n}$  egyensúlyi állandók feladatban megadott képletében a halogenidionok (kloridionok) és az ammónia koncentrációjával a megfelelő (nevezőbeli) hatványon felsorozva megkapjuk a megfelelő komplex és az ezüstionok koncentrációjának arányát. A számításokat a két különböző ammóniakoncentráció esetén elvégezve az arányok ( $[\text{Ag}^+]: [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]: [\text{Ag}(\text{NH}_3)\text{Cl}]: [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}]$ ):

-  $[\text{NH}_3] = 0,25$  esetén:  $1: 1,4 \cdot 10^6: 2,5 \cdot 10^5: 3,8 \cdot 10^5$

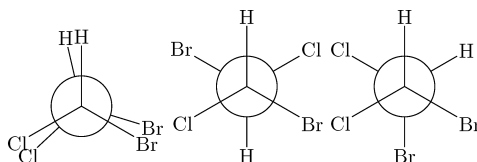
-  $[\text{NH}_3] = 2,0$  esetén:  $1: 8,8 \cdot 10^7: 2,0 \cdot 10^6: 2,4 \cdot 10^7$

*A feladatra sok szép megoldás érkezett, az átlagpontszám 8,15 volt. Teljesen hibátlan megoldást küldött Besenyi Tibor, Fajszki Bulcsú, Fraknói Ádám és Juhász Benedek.*

(Csorba Benjámin)

**H278.** a, b, c) A konformereket Newman-projekcióban ábrázoljuk.

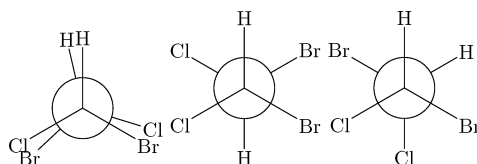
Az R,S-1,2-diklór-1,2-dibróm-etán konformerei (fedő, nyitott és ferde):



A fedő konformernek egy szimmetriasík, a nyitottnak egy szimmetriaközéppont az egyetlen szimmetriaelem. A ferde konformer teljesen aszimmetrikus, így nem hozható fedésbe a tükörképével, tehát királis. míg a másik két szimmetrikusabb konformer akirális.

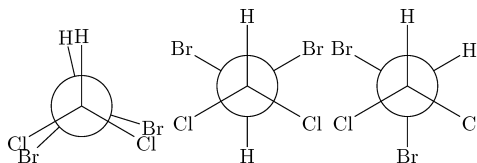
A kötéspólusok csak a nyitott konformerben kompenzálódnak teljesen, így ez a szerkezet apoláris, a másik kettő poláris.

Az R,R-1,2-diklór-1,2-dibróm-etán esetén a három szerkezet:



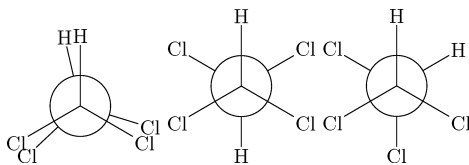
Mindhárom szerkezetben csak 1-1 kétfogású szimmetriatengely lehető fel, ami az azonos atomokat viszi át egymásba. Mindhárom konformer királis (hisz tükörképükkel nem egyeznek meg) és poláris is.

Az 1,1-diklór-2,2-dibróm-etán:



A fedő és nyitott szerkezetekben 1-1 tükörsík található, így ezek akirálisak. A ferde szerkezet ismét teljesen aszimmetrikus, ezért az királis. A kötéspólusok elrendeződése egyik szerkezetben sem csökkenti nullára a polaritást.

Az 1,1,2,2-tetraklór-etán már jóval szimmetrikusabb:



A fedő konformernek két egymásra merőleges tükörsíkja, és ezek metszévonalában egy kétszeres forgástengelye van. Így a tükörsíkok miatt akirális lesz, de a szerkezet maga poláris.

A nyitott szerkezetnek van szimmetriaközéppontja, szimmetriasíkja és egy kétfogású szimmetriatengelye is. Ez a konformer akirális és apoláris.

A ferde szerkezetben már csak a C-C kötésre merőleges szimmetriatengely marad meg, királis és poláris a szerkezet.

d) Amikor az egyes vegyületekről beszélünk, a négy közül csak az R,R-1,2-diklór-1,2-dibróm-etánt gondoljuk királis anyagnak, és csak ez forgatja el a polarizált fény síkját.

Nincs ellentmondás abban, hogy a többi vegyületnek is vannak királis konformer szerkezetei (a ferde állásúak), összességében mégsem királisak. Nem szabad megfeledkezni ugyanis arról, hogy az egymásba könnyen átalakuló konformerek sokasága van jelen a valódi mintákban. Viszont itt a királis konformerszerkezetek mellett enantiomer párjuk is mindig jelen van a keverékekben, ráadásul azonos energiájuk miatt azonos arányban, és kompenzálják egymás hatását.

Az R,R-1,2-diklór-1,2-dibróm-etán esetében ellenben minden egyes konformer eleve királis szerkezetű, és az enantiomer szerkezetek nem származtathatóak le a C-C kötés körüli forgatás útján, nincsenek jelen, csak az enantiomer vegyület konformerelegyében.

*Az a) kérdés szövege az ide egyáltalán nem illő Haworth-projekciót ajánlotta a rajzoláshoz, de ez szerencsére senkit nem zavart meg. A szimmetria és a kiralitás, polaritás kapcsolatát járta korábban körbe Stirling András HO-3. feladata (KÖKÉL 2004/4., megoldás 2005/3.)*

*A szerkezetek felrajzolásánál szinte senki nem vétett hibát, de a szimmetriaelemek, főleg a tengelyek megtalálása nem volt mindig könnyű.*

(Magyarfalvi Gábor)

**H279.** a) Vegyük észre, hogy minden egyes újabb gyűrű, illetve  $\pi$ -kötés létrejötte (ezek 1-1 DBE-nek felelnek meg) 2-2 H-atommal csökkenti az újonnan létrehozott szénhidrogén hidrogénatomjainak számát. A DBE definíciójából adódóan a nyílt láncú, telített szénhidrogének (alkánok) nem rendelkeznek telítetlenségi fokkal, ennél fogva jó kiindulási alapul szolgálnak egy vegyület telítetlenségi fokának meghatározásakor.

Legyen a tekintett molekula összegképlete  $C_nH_x$ , ekkor a vele azonos szénatomszámú alkán összegképlete  $C_nH_{2n+2}$ . Ez alapján  $2n+2-x$  hidrogénatommal tartalmaz többet a megfelelő szénatomszámú alkán molekulája, mint a vizsgálté. Mivel a fentiek alapján 2 H-atom különbség 1 DBE-nek feleltethető meg, így a kérdéses molekula telítetlenségi foka az alábbi formulával számítható ki:

$$\text{DBE} = \frac{1}{2} \cdot (2n + 2 - x).$$

Felhasználva, hogy a cikloalkének egyszeresen telítetlen, monociklusos szénhidrogének (1 gyűrűt és 1  $\pi$ -kötést tartalmaznak), a telítetlenségi fokuk 2. Ez természetesen összhangban van a  $C_nH_{2n-2}$  általános összegképletükből kiszámítható DBE értékkel:

$$\text{DBE} = \frac{1}{2} \cdot [2n + 2 - (2n - 2)] = 2.$$

A további esetekben az összegképletnek megfelelő  $n$  és  $x$  értékeket a fenti képletbe behelyettesítve megkaphatók a kérdezett telítetlenségi fokok.

Így  $C_5H_4$  esetén ez 4-nek ( $n = 5, x = 4$ ), adamantán esetén 3-nak ( $n = 10, x = 16$ ),  $C_{60}$  esetén pedig 61-nek ( $n = 60, x = 0$ ) adódik.

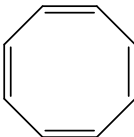
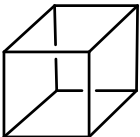
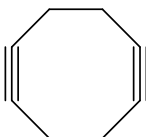
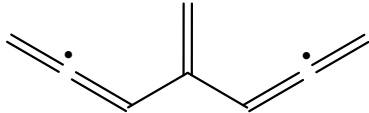
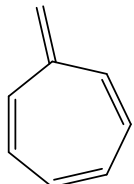
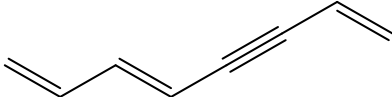
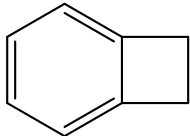
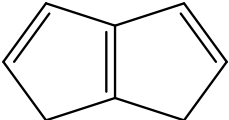
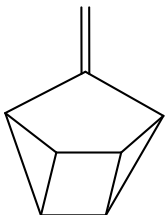
b) Ebben a feladatrészben olyan  $C_8H_8$  összegképletű izomereket keresünk, amelyekre teljesülnek a megadott  $^{13}\text{C}$ -NMR adatok. Ehhez egyrészt figyelembe vesszük az azonos kémiai környezetben lévő szénatomok számát, azok rendűségét, valamint a jelekhez tartozó kémiai eltolódásokat, amelyek segítségével megállapítható, hogy milyen kémiai környezetben található, milyen kötésekben vesznek részt az egyes szénatomok. Ezen információk rendszerezése céljából az alábbi táblázatot készíthetjük el:

Izomer	Az adott kötésekben részt vevő szénatomok száma (összesen 8)					A szerkezetre levonható következtetések		
	Hármas kötés (alkin)	Kettős kötés (alkén)	Négy egyszeres kötés	Két kettős kötés (allénben)	Egy kettős kötés (allénben)	Hármas kötések száma	Kettős kötések száma	Gyűrűk száma
<b>A</b>	0	8	0	0	0	0	4	1
<b>B</b>	0	0	8	0	0	0	0	5
<b>C</b>	4	0	4	2	0	2	0	1
<b>D</b>	0	2	0	0	4	0	5	0
<b>E</b>	0	8	0	0	0	0	4	1
<b>F</b>	2	6	0	0	0	1	3	0
<b>G</b>	0	6	2	0	0	0	3	2
<b>H</b>	0	6	2	0	0	0	3	2
<b>I</b>	0	2	6	0	0	0	1	4

Ellenőrzésként érdemes kiszámítani a  $C_8H_8$  összegképletnek megfelelő izomerek telítetlenségi fokát, amelyre a formula alapján 5-öt ( $n = 8$ ,  $x = 8$ ) kapunk eredményül. Ez azt jelenti, hogy a táblázat 3 jobb szélső oszlopában a DBE-k összegének szükségszerűen 5-nek kell lennie (a hármas kötés 2 DBE-nek felel meg), ami teljesül is.

Ezek után a fenti táblázat 3 releváns oszlopából már könnyedén megalkothatók az **A-I** izomerek, amelyek egy-egy lehetséges konstitúcióját az alábbi táblázat foglalja össze:



<p style="text-align: center;"><b>A</b></p> 	<p style="text-align: center;"><b>B</b></p> 
<p style="text-align: center;"><b>C</b></p> 	<p style="text-align: center;"><b>D</b></p> 
<p style="text-align: center;"><b>E</b></p> 	<p style="text-align: center;"><b>F</b></p> 
<p style="text-align: center;"><b>G</b></p> 	<p style="text-align: center;"><b>H</b></p> 
<p style="text-align: center;"><b>I</b></p> 	

Megjegyzés: Az előző táblázatban a  $^{13}\text{C}$ -NMR adatoknak csak pontosan megfelelő szerkezeteket tüntettünk fel. Azonban, minden olyan izomer elfogadható, amely összhangban van a kettős, ill. a hármas kötések,

valamint a gyűrűk számával – még akkor is, ha az esetleg instabil. Továbbá, nem volt elvárt a jelek hozzárendelése sem.

*A feladat meglehetősen könnyűnek bizonyult, a beküldők többsége csupán figyelmetlenségi hibák (pl.: nem  $C_8H_8$  összegképletű szerkezet megadása, számolási hiba a feladat a) részében, stb.) miatt vesztett pontot. Néhányaknak további gondot okozott az azonos kémiai környezetben lévő szénatomok felismerése. Három hibátlan, teljes értékű megoldás született Botlik Bence Béla, Kozák András és Takács Nóra munkájából. Ezekon kívül figyelemreméltó volt még Mészáros Bence megoldása is. Átlagpontszám: 8,00 pont.*

(Baglyas Márton)

**H280.** a) Ha  $\text{pH} = 5,3$ , akkor  $[\text{H}^+] = 10^{-5,3} \text{ mol/dm}^3 = 5,012 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$ . Standard állapotban  $T = 298 \text{ K}$ , továbbá  $R = 8,314 \text{ J/molK}$ , valamint  $F = 96500 \text{ C/mol}$

A Nernst-egyenlet alapján:

$$\varepsilon(\text{H}_3\text{AsO}_3/\text{H}_3\text{AsO}_4) = \varepsilon_{0,1} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{H}_3\text{AsO}_4][\text{H}^+]^2}{[\text{H}_3\text{AsO}_3]} = 0,18 \text{ V}$$

$$\varepsilon(2\text{I}^-/\text{I}_2) = \varepsilon_{0,2} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{I}_2]}{[\text{I}^-]^2} = 0,45 \text{ V}$$

b) Feltételezve, hogy az arzénessav-arzénsav mennyisége állandó marad (mivel nem történik redoxireakció a kénsav hozzáadásakor), azaz  $1,00 \text{ mol/dm}^3$  csak a pH változik. Ezek alapján kiszámolható, hogy a fenti egyenletben akkor lesz az  $\varepsilon(\text{H}_3\text{AsO}_3/\text{H}_3\text{AsO}_4) = 0,45 \text{ V}$ , hogy ha  $[\text{H}^+] = 0,2106 \text{ mol/dm}^3$ . Ez egy  $100 \text{ cm}^3$ -es térfogatú oldatban  $n = cV = 0,02106 \text{ mol}$   $\text{H}^+$ -iont jelent. Az eredeti  $5,3 \text{ pH}$ -jú oldatban volt  $5,012 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$ , tehát ez elhanyagolható az új értékhez képest, vagyis  $0,02106 \text{ mol}$   $\text{H}^+$ -iont kell kénsav formájában bejuttatni, ami  $0,02106 / 2 = 0,0105 \text{ mol}$  kénsavat jelent, ha a kénsavval mint kétértékű erős savval számolunk. Ez  $m = M \cdot n$  alapján  $1,03 \text{ g}$ .

c) Igen, eltolódik a redoxiegyensúly, mivel a hígítás hatására a koncentrációk mindenhol megváltoznak (azonos térfogatok összeöntésekor minden kétszeresére hígul, tehát felére változik a

koncentráció), ez viszont különbözőképpen változtatja meg a két redoxipotenciált:

$$\begin{aligned}\varepsilon(\text{H}_3\text{AsO}_3/\text{H}_3\text{AsO}_4)_{\text{új}} &= \varepsilon_{0,1} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{([\text{H}_3\text{AsO}_4]/2)([\text{H}^+]/2)^2}{([\text{H}_3\text{AsO}_3]/2)} \\ &= \varepsilon_{0,1} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{4} \frac{[\text{H}_3\text{AsO}_4][\text{H}^+]^2}{[\text{H}_3\text{AsO}_3]} \\ \varepsilon(2\text{I}^-/\text{I}_2)_{\text{új}} &= \varepsilon_{0,2} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{([\text{I}_2]/2)}{([\text{I}^-]/2)^2} = \varepsilon_{0,2} + \frac{RT}{2F} \ln 2 \frac{[\text{I}_2]}{[\text{I}^-]^2}\end{aligned}$$

d) Az új redoxipotenciálok:

$$\begin{aligned}\varepsilon(\text{H}_3\text{AsO}_3/\text{H}_3\text{AsO}_4)_{\text{új}} &= \varepsilon_{0,1} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{4} \frac{[\text{H}_3\text{AsO}_4][\text{H}^+]^2}{[\text{H}_3\text{AsO}_3]} = 0,43 \text{ V} \\ \varepsilon(2\text{I}^-/\text{I}_2)_{\text{új}} &= \varepsilon_{0,2} + \frac{RT}{2F} \ln 2 \frac{[\text{I}_2]}{[\text{I}^-]^2} = 0,46 \text{ V}\end{aligned}$$

Mivel a  $2\text{I}^-/\text{I}_2$  rendszer elektródpotenciálja független a pH-tól, ezért az változatlan marad a sav/lúg hozzáadása után, így ennek megfelelő redoxipotenciált szeretnénk elérni az arzénsav/arzénessav rendszer esetében is, hogy egyensúly alakuljon ki. Minthogy a  $[\text{H}_3\text{AsO}_4] = [\text{H}_3\text{AsO}_3]$  a hígítás után is, ezért csak a  $[\text{H}^+]$ -től függ az arzénsav/arzénessav rendszer redoxipotenciálja:

$$\begin{aligned}\varepsilon(\text{H}_3\text{AsO}_3/\text{H}_3\text{AsO}_4)_{\text{új},2} &= \varepsilon_{0,1} + \frac{RT}{2F} \ln [\text{H}^+]^2 \\ &= \varepsilon_{0,1} + \frac{RT}{F} \ln [\text{H}^+] = 0,46 \text{ V}\end{aligned}$$

Ebből könnyen kiszámolható, hogy  $[\text{H}^+] = 0,3108 \text{ mol/dm}^3$  lesz, ami azt jelenti, hogy  $n = cV = 0,0622 \text{ mol H}^+$  lesz az oldatban, ha már kialakult az egyensúly. Eredetileg volt  $0,02106 \text{ mol H}^+$ , így a különbség:  $0,0411 \text{ mol}$ , tehát ennyit kell hozzáadni még, ami  $0,0206 \text{ mol}$  kénsavat jelent (kétértékű erős savként számítva), ez pedig  $2,01 \text{ g}$ .

*Többen még pontosabban számoltak: a kénsav második disszociációs lépcsőjében középérs savként számították (ami jogos, hiszen  $K_s = 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$ ), ezzel számolva a b) feladatra  $1,97 \text{ g}$ , míg*

*a d) feladatra 3,89 g kénsavat fogunk kapni. Természetesen ez utóbbi megoldást is elfogadtuk, de nem volt elvárás ezzel számolni.*

*A végeredmények és részeredmények pontosságát sok beküldő nem tudta megfelelően kezelni (sokan túl pontosan adták meg a végeredményeket).*

*Volt olyan beküldő is, aki a d) feladat esetében feltételezte, hogy lejátshódik a redoxireakció a két rendszer között. A feladatnak csak úgy van értelme, hogy ez nem történik még meg (például a kénsavat egyszerre adagoljuk a rendszerhez az összeöntéskor vagy esetleg már előtte), különben a redoxireakció lejátshódása után már beállna az egyensúly a két rendszer között a sav hozzáadása nélkül is.*

(Pálfy Gyula)