

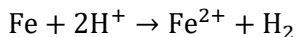
Megoldások

K307. A 16,03 g NaCl 0,274 mol. Ennek a fele származik a keresett vegyületből, másik fele a semlegesítés során keletkezett. A feladat triviális megoldásai olyan nátriumtartalmú vegyületek, amelyek anionjából sósav hatására, bepárlással maradéktalanul eltávolítható anyag keletkezik (H_2O , CO_2 , HCN , stb.) A fémnátrium nem jó megoldás, mivel az nem színtelen. Néhány példa a jó megoldásra [m/g]: Na_2CO_3 [7,26]; NaHCO_3 [11,51]; NaCN [6,71]; NaOH [5,48]; Na_2O [4,24]; Na_2O_2 [5,34].

A feladatnak még jó megoldása lehet a jég, ekkor a hozzáadott sósavval megegyező tömegű (100 g) jeget adunk a sósavhoz, hogy megkapjuk az 5%-os oldatot. Hasonlóan trükkös megoldás lehetne még a NaCl is. De ekkor is azonos tömegű NaCl-ot kéne feloldani sósavban, viszont ilyen töménységű oldatot nem lehet készíteni.

(Berta Máté)

K308. a) A vas standard elektródpotenciálja negatív érték ($\varepsilon^\circ_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}} = -0,44 \text{ V}$), tehát a savas oldatban lévő H^+ - ionok is képesek oxidálni a vasat. A savas oldat tehát roncsolja Vendel hálóját.



b) Nem érdemes a már kissé rozsdás fémhálót a feladatban leírt bevonatrendszerrel védeni. A felületi egyenletlenségek miatt ugyanis a bevonat könnyen lepattog a már kissé rozsdás részről, ahol nedvesség hatására helyi elem alakul ki. Itt a vasfelület úgy viselkedik, mint egy galvánelem, amelyiknek a két pólusa ráadásul érintkezik egymással. A negatív pólusnak (anód) megfelelő fémfelületen vasatomok oxidálódnak, hátramaradó elektronjaikat az oxidáció helyétől nem messze lévő területeken a fémfelületet (vas) borító vékony vízrétegben oldódó oxigén veszi fel. Ez képviseli ennek az úgynevezett helyi elemnek a pozitív pólusát (katódját). A háló tehát tovább korrodálódik.

c) A teljes bevonat nem készíthető el a c) pontban leírt módon. A felhasznált fémek standard elektródpotenciáljai csökkenő sorrendben (vagyis növekvő oxidációra való hajlam szerint):

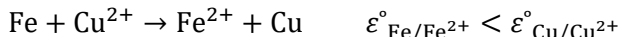
$$\varepsilon^\circ_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} = +0,34 \text{ V}$$

$$\varepsilon^{\circ}_{\text{Ni}/\text{Ni}^{2+}} = -0,26 \text{ V}$$

$$\varepsilon^{\circ}_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}} = -0,44 \text{ V}$$

$$\varepsilon^{\circ}_{\text{Cr}/\text{Cr}^{3+}} = -0,74 \text{ V}$$

Ezek alapján a különböző oldatokba mérítés során lejátszódó reakciók egyenletei:



Ha mégis sikerülne valahogy Ni-bevonatot készíteni, arra a Cr nem válna ki az oldatból:



Tehát csak az első réteget tudjuk ilyen módon felvinni a vashálóra.

d) A bevonatot képző fémeknek a bevonás sorrendjében csökken a standard elektródpotenciáljuk, vagyis nő az oxidációkészségük. Ezért a külsőbb fémek addig fogják védeni a belsőbb rétegeket, míg teljesen el nem oxidálódnak, ez pedig nagyban növeli Vendel vashálójának várható élettartamát.

$$\varepsilon^{\circ}_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} > \varepsilon^{\circ}_{\text{Ni}/\text{Ni}^{2+}} > \varepsilon^{\circ}_{\text{Cr}/\text{Cr}^{3+}}$$

A feladat nem bizonyult kimondottan könnyűnek, jó pár beküldő nem vette figyelembe a feladatban szereplő anyagok standard elektródpotenciálját/ fémek redukáló sorát a megoldás során. A készülő bevonat hatékonyságát firtató kérdés esetén különösen népszerű válasz volt egy galvanizáló cég internetes ismertetőjének tartalma, amelynek igazságtartalma bár helytálló, nem sok konkrétumot tartalmaz Vendel problémáját illetően.

(Boller Balázs)

K309. a) A fehér törpe tömege $1,05 \cdot M_{\text{Nap}} = 2,1 \cdot 10^{30}$ kg. Ez kb. $1 \cdot 10^{56}$ db szénatomnak felel meg.

Ismerve a gyémánt sűrűségét, térfogatára $6,2 \cdot 10^{26} \text{ m}^3$ adódik. Ez a Föld térfogatának ($1,1 \cdot 10^{21} \text{ m}^3$) kb. $5,6 \cdot 10^5$ -szerese.

b) A fent kiszámolt térfogat valóban ellentmondásban áll azzal, hogy a kérdéses fehér törpe mérete a Földdel összemérhető. Így a fehér törpét

alkotó anyag sűrűsége extrém nagy, esetünkben kb. $2 \cdot 10^6$ kg/dm³-nak adódik. Ez nyilvánvalóan nem lehet a gyémánt valamilyen nagy nyomású „változata”, hiszen ilyen mértékű összenyomódás a „hagyományos” kémiai kötések megléte mellett lehetetlenség. Képtelenség bármely más szénmódosulat (grafit, lonsdaleit stb.) jelenléte is.

Úgy képzelhető el jóval szorosabb elhelyezkedés, hogy az atomok megszűnnek létezni, az atommagot körülvevő elektronfelhő, amely eddig rendkívül sok „helyet foglalt” az atommagok között, többé nem akadályozza az atommagok közelebb kerülését. Az anyag ilyen állapotát plazmának hívják, és a fizikai leírása jóval bonyolultabb annál, mintsem hogy azt egyszerűen röpködő atommagok és elektronok sokaságának képzeljük. Viszont megfelelő körülmények között rendkívül kis térfogatra összezsugorodhat. Ilyen körülmény lehet egy csillag gravitációs összeomlása (kollapszusa) akkor, amikor a belső energiatermelése lényegesen lecsökken. Ugyanakkor elméleti számítások arra utalnak, hogy a lehűlőben lévő, gravitációs kollapszuson átesett fehér törpe anyaga a belsejében uralkodó extrém nagy nyomáson – bizonyos hőmérséklet alatt – kristályos szerkezetűvé válhat, vagyis az atommagok kristályráccszerűen rögzített pozícióba kerülnek.

c) A szénhez (gyémánthoz) hasonlóvá teszi a szénatommagok jelenléte és azok kristályráccszerű elhelyezkedése. Viszont egyértelmű különbség, hogy nem atomok alkotják, és szó sincs azok között kialakuló kovalens kötésekről. A kristályos plazma szerkezete alapvetően más, mint a megszokott gyémántrács. Gyémántnak nevezni tehát ezt a „hideg” fehér törpét, leginkább hatásvadász csúsztatás.

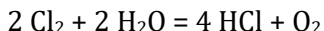
Vendel tehát a kérdésben szereplő szénatom kifejezést nehezményezheti.

A feladat első részét sokan helyesen oldották meg, de a magyarázatok – amelyeket nem vártunk ilyen mélységben – már keményebb diót jelentettek. Teljes válasz nem született. Jó gondolatokat fogalmazott meg Kósa Zoltán és Horváth Emese Dorka.

(Zagyai Péter)

K310. a) A klóros vízből nem képzelhető el sokféle gáz felszabadulása. A klór kiválása kevéssé valószínű csak fény hatására abból az oldatból,

amiben oldódott. Ugyanígy nem hihető egy oxidáló oldatból hidrogén felszabadulása, és a remekül oldódó hidrogén-klorid sem fog vizes oldatból eltávozni. Lehetséges alternatívaként az oxigén marad csupán, és ez a reakció fel is lelhető a szakkönyvekben. Analógja, a nátrium-hipoklorit bomlása oxigénné és nátrium-kloriddá, az oka a hypóoldat korlátozott eltarthatóságának. A klór valóban erősebb oxidálószer az oxigénnél.



b) Az ezen a módon elbomlott klór anyagmennyisége a fejlődött oxigén anyagmennyiségének kétszerese, 42,8 mmol, azaz 3,04 g. Ez az oldat tömegének 0,61 %-a volt.

A viszonylag egyszerű feladat a beküldők többségén kifogott, sokan klórgáznak gondolták a fejlődő gázt, de atomos oxigén is előfordult. Maximális pontszámot egyedül Karvaly Krisztián Márk kapott.

(Magyarfalvi Gábor)

K311. a) A 104°C x tömegszázalékos cukoroldat forráspontja. Az adatok alapján:

$$\frac{106,5 - 103}{70 - 60} = \frac{104 - 103}{x - 60}$$

ahonnan kapjuk, hogy $x = 62,86$, azaz a szirup 63 tömegszázalékos. Így az oldat tömege $0,50 \text{ kg} / 0,629 = 0,795 \text{ kg}$, tehát $0,20 \text{ kg}$ vizet párologtattunk el.

b) A kandírozás során a gyümölcsből a víz távozik, helyére cukor kerül. Ennek hajtóereje, hogy a cukorszirupban nagyobb az ozmózisnyomás, mint a gyümölcsben, ezért a víz kidiffundál, a cukor pedig be a gyümölcsbe, amely még az ozmózisnyomás-különbségének hatásra zsugorodik is.

c) Ha a gyümölcs cukortartalma elég magas (40-50% feletti), akkor olyan kicsi a víztartalma, és olyan nagy a gyümölcsben uralkodó ozmózisnyomás, hogy nem megfelelő táptalaj a lebontó baktériumoknak és penészgombáknak. Ezáltal lehet kandírozással tartósítani.

d) Az a) feladatban használt interpolációs képlet szerint a $108,3^\circ\text{C}$ forráspontú cukoroldat 73,3 tömegszázalékos, a $105,1^\circ\text{C}$ forráspontú

pedig 66 tömeg%-os. A gyömbér behelyezése előtt az oldat 0,50 kg cukrot tartalmazott, és tömege $0,50 \text{ kg} / 0,733 = 0,682 \text{ kg}$ volt, tehát 0,182 kg víz volt az oldatban. A gyömbérral való forralás után 820 gramm volt a gyümölcs és a szirup együtt, ez azt jelenti, hogy 512 g víz párolgott el. 440 g gyümölcs keletkezett, és 380 g szirup, amelyben $0,38 \text{ kg} \cdot 0,66 = 0,251 \text{ kg}$ cukor és 0,129 kg víz. Tehát elmondhatjuk, hogy a víztartalom abszolútértékben csökkent a kandírozás során, de a szirup maga hígabb lett.

e) A gyömbérben $0,50 \text{ kg} - 0,252 \text{ kg} = 0,249 \text{ kg}$ cukor van. Tehát a cukortartalma $0,249 / 0,5 = 57 \text{ m/m}\%$.

A feladatra több hibátlan megoldás is született. Az interpoláció helytelen használata, az indoklás hiánya, adatok hibás felhasználása, illetve hiányos megoldások miatt történtek pontlevonások. Nagyon szép megoldást adott be Ficsor István Dávid, Horváth Emese Dorka, Soós Anita Zolna, és további szép, de nem hibátlan megoldása volt Kósa Zoltánnak, Ármós Csabának és az EKB csapatának.

(Borbás Réka)

K312.* A feladat adatai 3 értékes jegy pontossággal vannak megadva, így a kért végeredményeket is ilyen pontossággal adjuk meg.

a) Mivel a tömegkoncentráció és az anyagmennyiség-koncentráció között egyenes arányosság van (az arányossági tényező a moláris tömeg), így akár a tömegkoncentráció, akár az anyagmennyiség-koncentráció értékeket behelyettesíthetjük a megoszlási hányados képletébe. Mivel a feladat tömegkoncentrációt adott meg, így az egyszerűség kedvéért itt ezzel számolok.

$50 \text{ cm}^3 = 0,05 \text{ dm}^3$ $0,100 \frac{\text{g}}{\text{dm}^3}$ tömegkoncentrációjú jóddoldat 0,005 g jódot tartalmaz. A megoszlás során kerüljön át ebből x g tömegű jód a szerves fázisba. Ekkor a vizes fázisban $(0,005 - x)$ g jód marad. Ezeket az adatokat a megoszlási hányados képletébe helyettesítve (ahhoz, hogy tömegkoncentrációt kapjunk, a megfelelő tömegeket el kell osztanunk az adott fázis térfogatával):

$$K_D = \frac{\frac{x}{0,01 \text{ dm}^3}}{\frac{0,005 - x}{0,05 \text{ dm}^3}} = \frac{5x}{0,005 - x}$$

Innen x -et kifejezve:

$$x = \frac{0,005K_D}{5 + K_D}$$

A szén-tetrakloridra, valamint a Volasilra vonatkozó megoszlási hányadost behelyettesítve adódik, hogy a szén-tetraklorid esetén 0,00474 g, míg a Volasil esetén 0,00454 g jód került át az apoláris fázisba. Előbbi a kezdetben a vizes fázisban lévő 0,005 g jódnak 94,7, utóbbi pedig a 90,7 %-a.

b) A szén-tetrakloridba átkerült 0,00474 g jód a Volasilba átkerült 0,00454 g jódnak a 104,40 %-a, ami azt jelenti, hogy 4,40 %-kal több jód került át a szén-tetrakloridos fázisba, mint a Volasilos fázisba. (Volt, aki az előző feladatrészen kapott két százalékos végeredmény különbségét adta meg itt válaszul, amit szintén elfogadtam.)

c) Az első megoszlásra az a) feladatrészhöz hasonló egyenlet írható fel, annyi különbséggel, hogy most a szerves fázis térfogata feleakkora, mint korábban. Legyen most y a szerves fázisba átkerülő jód tömege. Ekkor az a) részhez hasonló megfontolások alapján a következő egyenlet írható fel:

$$K_D = \frac{\frac{y}{0,005 \text{ dm}^3}}{\frac{0,005 - y}{0,05 \text{ dm}^3}} = \frac{10y}{0,005 - y}$$

Innen y -t kifejezve:

$$y = \frac{0,005K_D}{10 + K_D}$$

A szén-tetrakloridra, valamint a Volasilra vonatkozó megoszlási hányadost behelyettesítve adódik, hogy a szén-tetraklorid esetén 0,004499 g, míg a Volasil esetén 0,004153 g jód került át az apoláris fázisba az első megoszlás során. Ez azt jelenti, hogy rendre $5,01 \cdot 10^{-4}$ g, illetve $8,47 \cdot 10^{-4}$ g jód maradt a vizes fázisban. Ebből a mennyiségből a szén-tetraklorid esetén kerüljön át a g, míg a Volasil esetén kerüljön át b g jód a szerves fázisba a második átrázás során. Így a korábbiakhoz hasonló elvek mentén a következő két egyenlet írható fel (az első a szén-tetraklorid esetére, a második a Volasil esetére vonatkozik):

$$89,9 = \frac{\frac{a}{0,005 \text{ dm}^3}}{\frac{5,01 \cdot 10^{-4} - a}{0,05 \text{ dm}^3}} = \frac{10a}{5,01 \cdot 10^{-4} - a}$$

$$49,0 = \frac{\frac{b}{0,005 \text{ dm}^3}}{\frac{8,47 \cdot 10^{-4} - b}{0,05 \text{ dm}^3}} = \frac{10b}{8,47 \cdot 10^{-4} - b}$$

Az egyenleteket megoldva adódik, hogy szén-tetraklorid esetén a második megoszlás során $4,51 \cdot 10^{-4}$ g, míg Volasil esetén $7,03 \cdot 10^{-4}$ g jód kerül át a szerves fázisba. Így a két átrázás során összegezve az átkerült jód mennyiségét, szén-tetraklorid esetén 0,004950 g jód került át a szerves fázisba, míg Volasil esetén ez az érték 0,004856 g. Ez a kezdeti 0,005 g-os teljes jódmennyiségnek a 99,0, illetve a 97,1 %-a. A szén-tetrakloridos átrázás során átkerülő 0,004950 g-os jódmennyiség a Volasilos átrázás során átkerülő 0,004856 g-nak a 101,94 %-a, ami azt jelenti, hogy ezúttal a szén-tetrakloridos átrázás már csak 1,94 %-kal volt hatékonyabb.

Látható tehát, hogy a Volasil hatékonyan alkalmazható a szén-tetraklorid kiváltására, hiszen nem teljesít annál jelentősen rosszabbul a kísérletek során.

A feladat a versenyzők számára viszonylag könnyűnek bizonyult, a megoldások $\frac{3}{4}$ -e hibátlan vagy közel hibátlan volt. Az átlagpontszám ennek megfelelően 7,88 lett.

(Csorba Benjámin)

K313*. a) 5 g só oldása során 0,315 g oldhatatlan szennyező maradt vissza, ami a minta tömegének $(0,315/5) \cdot 100 = 6,3\%$ -a.

b) A technikai szóda 10,0 g-ja 0,63 g szennyeződést tartalmaz. 130 °C-on hevítve az 59,0%-nak megfelelő 5,9 g víz távolítható el, a minta többi részét (3,47 g) Na_2CO_3 alkotja. A Na_2CO_3 és a víz mólaránya:

$$n(\text{Na}_2\text{CO}_3):n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{3,47 \text{ g}}{106 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} : \frac{5,9 \text{ g}}{18 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 1:10$$

Tehát a dobozban található szóda $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ volt.

c) Ha a 227,3 g só tiszta $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ lenne, akkor a Na_2CO_3 tömege $227,3 \cdot 106/286 = 84,24$ g, melynek feloldásához 35°C -on összesen $84,24 \cdot 100/48,7 = 172,98$ g víz szükséges. Azonban ennek egy része ($227,3 - 84,24 = 143,06$ g) a kristályvízből származik, így az oldáshoz csak további 29,92 g ($29,92 \text{ cm}^3$) vizet kell használni.

d) A 227,3 g minta valójában 14,32 g szennyeződést, 78,87 g Na_2CO_3 -ot és 134,11 g vizet tartalmazott. Ehhez további 29,92 g vizet adtunk, így az összes víztartalom 164,03 g lett. 0°C -ra lehűtve kivált valamennyi kristályos szóda (mennyisége legyen x mol) és egy telített oldat maradt vissza. A kivált x mol kristályos szóda ($106 \cdot x$) g Na_2CO_3 -ot és $(180 \cdot x)$ g vizet tartalmaz. Mivel a kapott oldat telített, benne az oldhatóságnak megfelelően

$$\frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{m(\text{H}_2\text{O})} = \frac{7,0}{100} = \frac{78,87 - 106 \cdot x}{164,03 - 180 \cdot x}$$

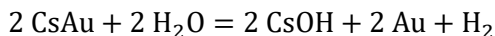
Az egyenlet megoldása $x = 0,7215$ mol, tehát a kinyerhető kristálysóda tömege $0,7215 \cdot 286 = 206,35$ g.

Az átlagpontszám 7,3 pont lett. Maximális pontszámot hárman kaptak: Al-Hag Johanna Iman, Ficsór István Dávid és Huszka Szabolcs.

(Balbisi Mirjam)

K314*. A titrálás esetén a sav névleges koncentrációjának és faktorának szorzataként megkapható a tényleges koncentráció, majd ennek a fogyással vett szorzatából a hidroxid-ionok anyagmennyisége a titrált részletben. A teljes mintára ennek tízszerese, $9,6924 \cdot 10^{-3}$ mol adódik. A fémion a jól oldódó erősen bázikus hidroxid alapján feltételezhetően alkálifémé, anyagmennyisége így megegyezik a hidroxidével. A hexakloro-cerát(IV)-oldattal való lecsapásban említett felesleg valószínűsíti, hogy nem Ce(IV)-hidroxid válik ki (ez nem is szolgáltatna új számadatot) és mivel az alkálifémek kloridjai vízben oldhatók, éljünk a feltételezéssel, hogy a fém magával a komplex ionnal válik le, $\text{M}_2[\text{CeCl}_6]$ formájában. Ekkor $4,8462 \cdot 10^{-4}$ mol só válik le, a só moláris tömege (a fémé legyen x) $(2x+352,82)$ g/mol, amelyek segítségével a tömegből megkapható, hogy $x=132,905$ g/mol, amely megfelel a céziuménak. Kiszámolható, hogy nagyobb töltésű fémekkel nem is kapható értelmes eredmény. (Beírva az internetes keresőbe angolul a „hexakloro-cerát csapadék” kifejezést, az első pár találatban

fellelhetjük a cézium említését, majd Wikipédián is megtalálhatjuk, hogy valóban, a cézium-hexakloro-cerát(IV) só egy csapadék.) Az eredeti mintában ismét csak kiszámolható, hogy egyedül CsM' összetétel esetén kapunk értelmes megoldást, ekkor M' moláris tömege 196,967 g/mol-nak adódik, amely megfelel az aranyénak. Az interneten megtalálható, hogy a cézium-aurid egy valóban létező só (valóban különleges összetétellel). Vízzel való reakciójának rendezett egyenlete:



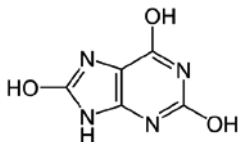
Sajnos most is volt még olyan, aki csak a végső egyenletet küldte be, pedig a pontok nagy része bizony a kidolgozásra jár! Ezen kívül ajánlom, hogy a megoldás feltételezéseit és azok jogosságát legalább megjegyzésben írjátok le (a fémek töltései és a sók összetételei). A feladatot ezzel együtt is mindenki megoldotta, gratulálunk a beküldőknek!

(Szobota András)

H296. a) A lejátszódó reakció egyenlete (C₅H₄N₄O₃ a húgysavat jelöli):



b) A húgysav savas kémhatását a laktim-laktám tautóméria alapján az alábbi szerkezet magyarázza (az oxigéneken lévő hidrogén a savas tulajdonságú, a javítás során más savas kémhatást magyarázó szerkezetet, a laktim-laktám tautóméria nem minden lehetséges helyen való felírását is elfogadtuk):



A feladat szövege alapján 1 liter vízben 64 mg húgysav oldódik. Ez olyan csekély mennyiség, hogy az oldódás következtében bekövetkező térfogatváltozást elhanyagolhatjuk, így a telített oldat tömegkoncentrációja 64 mg/l. A húgysav moláris tömege 168 g/mol, amivel a tömegkoncentrációt elosztva, adódik, hogy a telített oldat anyagmennyiség koncentrációja $3,81 \cdot 10^{-4}$ M.

Nyilvánvaló, hogy a húgysav savas kémhatása miatt 7-nél kisebb lesz a telített oldat pH-ja, azaz a pH a $pK_{a,2}$ értékétől (11,3) több mint 4-gyel kisebb. Ez alapján a második savi disszociáció elhanyagolható mértékben megy csak végbe (az előbbi két adat alapján a kétszeresen deprotonált forma egyensúlyi koncentrációja kevesebb, mint 10^{-4} része az egyszeresen deprotonált formáénak, ami hasonlóan igaz a második disszociációból származó oxóniumionok mennyiségére az első disszociációból származókhöz képest). Így a pH számítása szempontjából a húgysav kezelhető egyértékű gyenge savként.

A $3,81 \cdot 10^{-4}$ M kezdeti húgysavkoncentrációból disszociáljon x . Ekkor keletkezik x koncentrációban oxóniumion, valamint egyszeresen deprotonált húgysav. Ezeket az első savi disszociációs állandó képletébe behelyettesítve:

$$10^{-5,4} = \frac{x^2}{3,81 \cdot 10^{-4} \text{ M} - x}$$

Ennek a másodfokú egyenletnek az egyetlen pozitív valós (kémiailag értelmes) megoldása $x = 3,70 \cdot 10^{-5}$. Ehhez képest a víz autoprotolíziséből származó oxóniumion-mennyiség elhanyagolható. Így a telített oldatra $\text{pH} = -\lg(3,70 \cdot 10^{-5}) = 4,43$ teljesül.

c) Látható, hogy mindkét vizsgált pH és a $pK_{a,2}$ különbsége 4-5 körüli, így az előző feladatrészhez hasonló okokból a második savi disszociáció ismét elhanyagolható. Fontos ugyanakkor látni (ezt sok versenyző elrontotta), hogy a vér és a vizelet pH-ját nem csak a húgysav befolyásolja (más oldott anyagokat is tartalmaznak ezek a rendszerek), így az oxóniumionok nem csak a húgysavból származnak, vagyis az oxóniumionok és az egyszeresen deprotonált húgysav koncentrációja nem azonos.

Az előző feladatrészhez hasonló módon a tömegkoncentrációkból az anyagmennyiség-koncentrációk kiszámolhatóak. Így a vizelet esetén $2,38 \cdot 10^{-3}$ M, míg a vérplazma esetén $2,38 \cdot 10^{-4}$ M adódik a kezdeti húgysav-koncentrációra (jelöljük ezeket a koncentrációkat c -vel). Ennek egy része (legyen y) az egyensúlyban is disszociálatlan formában marad, míg a maradék, azaz $c - y$ egyszeresen deprotonálódik. A megadott első savi disszociációs állandó és a pH értékek alapján a következő egyenlet írható fel:

$$10^{-5,4} = \frac{10^{-\text{pH}} \cdot (c - y)}{y}$$

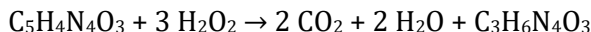
Innen y értékét kifejezve:

$$y = \frac{10^{-\text{pH}} \cdot c}{10^{-\text{pH}} + 10^{-5,4}}$$

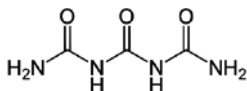
A kiszámolt c értékeket és a megadott pH-kat rendre behelyettesítve a vizelet esetén $5,71 \cdot 10^{-4}$ M, míg a vérplazma esetén $2,36 \cdot 10^{-6}$ M egyensúlyi disszociálatlan hűgysav-koncentráció adódik.

Természetesen az, aki elhanyagolások nélkül, de helyesen számolt, szintén megkaphatta az előző két részre járó maximális pontszámot.

d) A lejátszódó reakció egyenlete:



A triuret szerkezete:



A triuret a biurethez hasonlóan adja a biuretpróbát. A triuret és a biuret között szerkezeti hasonlóság van: a triuret a biurethez képest eggyel több amidcsoportot tartalmaz.

A feladat viszonylag könnyűnek bizonyult, az átlagpontszám 7,43 volt. Hibátlan, illetve közel hibátlan (minimum 9,5 pontos) megoldást adott be Benkő Dávid, Fajsi Bulcsú, Fraknói Ádám, Juhász Benedek, Kozák András, Mészáros Bence és Simon Vivien Klaudia.

(Csorba Benjámin)

H297. A szfalerit köbös elemi cellájában 4 db cinkatom van, mind a négy a cella belsejében. Kénatom nyolc van a csúcsokon és hat a lapokon. Egy csúcs nyolc elemi cella közös része, egy lap két elemi cellát választ el, így egy cellához összesen $8/8 + 6/2 = 4$ kénatom tartozik (ez a ZnS sztöchiometria miatt amúgy sem különbözhet a cinkatomok számától). A sűrűség egy elemi cella tömegének és térfogatának hányadosa:

$$\rho_{\text{ZnS}} = \frac{4M_{\text{ZnS}}}{N_A d^3}$$

Ezt a képletet célszerű következetesen SI alapegységekkel használni (tehát a ρ sűrűséget kg/m³-ben, a M moláris tömeget kg/mol-ban az N_A Avogadro-állandót pedig 1/mol egységben behelyettesíteni). Így a cellaállandó:

$$d = \sqrt[3]{\frac{4M_{\text{ZnS}}}{N_A \rho_{\text{ZnS}}}}$$

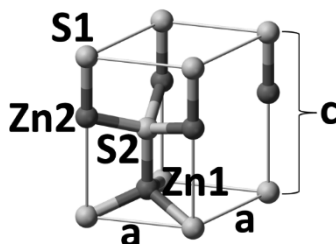
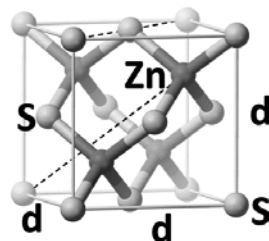
Az ábrán jól látható, hogy a Zn–S kötéstávolság éppen a térátló egynegyede, tehát:

$$d_{\text{ZnS}} = \frac{\sqrt[3]{3}}{4} d$$

A moláris tömeg 0,09744 kg/mol, a sűrűség 4090 kg/m³, ezeket behelyettesítve a képletbe $d = 5,41 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 541 \text{ pm}$ és $d_{\text{ZnS}} = 234 \text{ pm}$. Ebben a szerkezetben a két, egymáshoz legközelebb lévő kénatommag közötti távolság éppen a lapátló fele, így a kénatom kovalens sugara nem lehet több a lapátló negyedénél:

$$r_S \leq \frac{\sqrt[3]{2}}{4} d = 191 \text{ pm}$$

A wurtzit szerkezetében az a oldal éppen a két legközelebbi kénatom távolsága, vagyis a köbös szerkezetben a lapátló felével egyenlő, tehát $a = 383 \text{ pm}$. A c oldal ugyanannyi, mint a négy kénatomból álló tetraéder magasságának kétszerese, hiszen az S2 kénatom éppen az elemi cella középsíkjában van. Az alaplapon lévő kénatomtól a Zn1 felé húzott kötés által az alaplappal bezárt szög éppen a tetraédes szög és a derékszög különbsége, vagyis $19^\circ 28'$, így a Zn1-atom távolsága az alaplaptól $d_{\text{ZnS}} \cdot \sin 19^\circ 28' = 78 \text{ pm}$, vagyis a c oldal hossza $c = 2 \cdot 78 + 2 \cdot 234 = 624 \text{ pm}$. Így egy elemi cella térfogata $383 \cdot 383 \cdot \sin 60^\circ \cdot 624 = 7,93 \cdot 10^7 \text{ pm}^3$. Ez éppen a fele a szabályos elemi



cella térfogatának ($541^3 = 1,58 \cdot 10^8 \text{ pm}^3$). A hexagonális cella belsejében egy Zn-atom van, élein négy. Egy élen lévő atom négy cella közös része, így egy cellához összesen $1 + 4/4 = 2$ Zn-atom, így ugyanennyi kénatom is tartozik. Tehát az elemi cellában lévő tömeg is fele a szabályos cellában lévőének, vagyis a wurtzit és a szfalerit sűrűsége azonos ($4,090 \text{ g/cm}^3$).

Ha a wurtzit és a szfalerit sűrűsége azonos, akkor a gyémánt és a lonsdaleit sűrűségének is azonosnak kell lennie ($3,52 \text{ g/cm}^3$).

A szfaleritnél leírtak szerint a gyémánt és a szilícium sűrűségéből a C–C illetve Si–Si kötés távolsága a következő képlettel határozható meg:

$$d_{\text{C-C}} = \frac{\sqrt{3}}{4} \sqrt[3]{\frac{8M_{\text{C}}}{N_{\text{A}}\rho_{\text{C}}}} \quad d_{\text{Si-Si}} = \frac{\sqrt{3}}{4} \sqrt[3]{\frac{8M_{\text{Si}}}{N_{\text{A}}\rho_{\text{Si}}}}$$

Ha a kovalens sugarak átvihetők a kristályszerkezetek között, akkor a szilícium-karbidban a kötéstávolság a C–C és a Si–Si kötés távolságának számtani közepe lesz:

$$d_{\text{C-Si}} = \frac{d_{\text{C-C}} + d_{\text{Si-Si}}}{2}$$

A szilícium-karbid sűrűsége és kötéstávolsága közötti összefüggés:

$$d_{\text{C-Si}} = \frac{\sqrt{3}}{4} \sqrt[3]{\frac{4M_{\text{SiC}}}{N_{\text{A}}\rho_{\text{SiC}}}}$$

Az előző négy egyenlet összehasonlításából:

$$\sqrt[3]{\frac{4M_{\text{SiC}}}{\rho_{\text{SiC}}}} = \sqrt[3]{\frac{M_{\text{C}}}{\rho_{\text{C}}}} + \sqrt[3]{\frac{M_{\text{Si}}}{\rho_{\text{Si}}}}$$

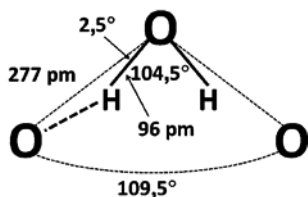
Átrendezve:

$$\rho_{\text{SiC}} = \frac{4M_{\text{SiC}}}{\left(\sqrt[3]{\frac{M_{\text{C}}}{\rho_{\text{C}}}} + \sqrt[3]{\frac{M_{\text{Si}}}{\rho_{\text{Si}}}}\right)^3}$$

Ebbe behelyettesítve $\rho_{\text{SiC}} = 2,93 \text{ g/cm}^3$. A jég esetében is ki lehet használni azt, hogy a wurtzit és szfalerit típusú rácsok sűrűsége

azonos. Így a jégben a rácspontok (vagyis az oxigénatomok) távolságát ki lehet számolni a szfalerit típusú rácsra levezett képlettel:

$$d_{O-O} = \frac{\sqrt{3}}{4} \sqrt[3]{\frac{8M_{H_2O}}{N_A \rho_{H_2O}}} = 2,77 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 277 \text{ pm}$$



Ebből a hidrogénkötés hossza a mellékelt ábra alapján a koszinusztétellel számolható:

$$d_{O...H} = \sqrt{277^2 + 96^2 - 2 \cdot 96 \cdot 277 \cdot \cos 2,5^\circ} = 181 \text{ pm}$$

Megjegyzések:

1. Az utolsó gondolatmenetnél a víz kötőszöge és a tetraédes szög közötti különbség annyira kicsi, hogy egyszerű kivonással is ugyanazt az eredményt kaptuk volna: $277 - 96 = 181 \text{ pm}$.
2. A tetraédes kötőszög értékét a legtöbb tankönyv $109,5^\circ$ -ként írja le, kicsit pontosabban $109^\circ 28'$. A feladat számolásai segítségével egészen precízek is lehetünk: a tetraédes szög az a szög, amelynek koszinusza $-1/3$.
3. A feladatot majdnem minden beküldő lényegesen hosszadalmasabb számolásokkal kísérelte megoldani az itt bemutatottnál, nem is volt olyan, akinek ez hibátlanul sikerült volna. A legtöbb gondot c számítása okozta. Mindössze két megoldónak jutott az eszébe, hogy egy szabályos tetraéder tulajdonságainak geometriakönyvben is utána lehet nézni. Sok különböző úton el lehet jutni a helyes megoldásig: a feladat szerzője például fejből emlékszik arra a tételre, hogy egy (nemcsak szabályos, hanem bármilyen) tetraéder súlyvonalai 3:1 arányban osztják egymást. Ebből azonnal következik, hogy a hexagonális szerkezetben a szabályos tetraéder magassága a Zn-S kötés $4/3$ -szorosa, vagyis így a c oldal a Zn-S kötés $8/3$ -szorosa.
4. Többeknek nem tűnt fel, hogy a wurtzit szerkezeténél a feladat írta, hogy az elemi cella hexagonális, így ők a cella térfogatát az a^2c képlettel számolták a helyes $a^2c \cdot \sin 60^\circ$ helyett. Így természetesen az jött ki, hogy a wurtzit sűrűsége kisebb, mint a szfalerité.

5. Minden megoldó megkísérelte számszerűen is meghatározni a C–C és Si–Si kötéstávolságot is. Ez persze része lehet a megoldás útjának, de ebben a feladatban nem volt kérdés.

6. Egy megoldó a szilícium-karbid sűrűségét egyszerűen a gyémánt és a szilícium sűrűségének átlagolásával becsülte meg. Noha ez numerikusan egészen jó eredményt adott, az itt bemutatott levezetés szerint ez pusztán véletlen egybeesés, tehát ez a megoldásrészlet elvi hibás volt. Mellesleg a szilícium-karbid kísérletileg meghatározott sűrűsége $3,21 \text{ g/cm}^3$, tehát valójában a kovalens atomsugarak nem vihetők át minden esetben egyik szerkezetről a másikra.

7. Kicsit meglepte a szerzőt, hogy senki nem próbálkozott a szükséges távolságok koordinátagometriai számolásával, noha ez kézenfekvő és viszonylag könnyű is lett volna, hiszen egy elemi cella éppen a kristályszerkezet természetes koordinátarendszere.

(Lente Gábor)

H298. a) A titrálás végpontjában:

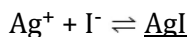
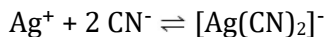
$$n(\text{CN}^-)_{\text{összes}} = c_0 V_0 = 5,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

A titrálás során $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ komplex keletkezik, amely a legnagyobb stabilitású komplex a teljes rendszerben. Így

$$n(\text{Ag}^+)_{\text{összes}} = n(\text{CN}^-)_{\text{összes}}/2 = 2,50 \cdot 10^{-3} \text{ mol},$$

$$\text{vagyis } V_f = n(\text{Ag}^+) / c_{\text{AgNO}_3} = \mathbf{25,0 \text{ cm}^3}.$$

b)



Az ammónia szerepe kettős: segéd-komplekképzőként megakadályozza az AgCN csapadék leválását, valamint a lúgos kémhatást is okoz, hogy ne keletkezhesen HCN a CN^- ionokból:



Megjegyzés: a $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ stabilitása sokkal gyengébb a $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ komplexnél, sőt az AgI csapadék is leválik NH_3 jelenlétében, ezért nem

számolunk a $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ komplex keletkezésével. Az AgCN csapadék pedig jobban oldódik az AgI csapadéknál, ezért szintén nem szükséges számolnunk AgCN csapadék keletkezésével, valamint az NH_3 segédkomplekképző hatása miatt sem keletkezik ez a csapadék.

c) A felhasznált állandók *(különböző források más adatokat használnak, így ebben az esetben mindig a felhasznált állandókkal számolt értékeket fogadtuk el természetesen)*: $\beta_2([\text{Ag}(\text{CN})_2]^-) = 5,3 \cdot 10^{18}$, $L_{\text{AgI}} = 8,0 \cdot 10^{-17}$,

a többi adat: $\beta_2([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) = 1,6 \cdot 10^7$, $L_{\text{AgCN}} = 1,6 \cdot 10^{-14}$

A végpontban tehát: $V = 100 + 5 + 2 + 25 = 132 \text{ cm}^3$. Így:

$[\text{I}^-] = (c_{\text{m0}}V_0/M_{\text{KI}}) / V = 9,13 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ *(mivel éppen egyensúlyban van az oldat, és ekkor indul el az AgI kiválása).*

$$[\text{Ag}^+] = L_{\text{AgI}} / [\text{I}^-] = 8,76 \cdot 10^{-15} \text{ mol/dm}^3,$$

$$[\text{NO}_3^-] = c_{\text{AgNO}_3} \cdot V_{\text{f}} / V = 0,0189 \text{ mol/dm}^3,$$

$$[\text{K}^+] = [\text{I}^-] + n(\text{CN}^-)_{\text{összes}} / V = 0,0470 \text{ mol/dm}^3$$

(mivel a KCN-ből és a KI-ből egyaránt származik K^+),

$$[[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-] = (n(\text{CN}^-)_{\text{összes}} / 2) / V = 0,0189 \text{ mol/dm}^3$$

(mivel gyakorlatilag az összes CN^- a komplexbe kerül),

$$[\text{CN}^-] = ([[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-] / (\beta_2 [\text{Ag}^+]))^{1/2} = 6,39 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$$

(az $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ stabilitási állandójának képletéből átrendezve; így tehát az összes CN^- ion 1,7%-a marad szabadon, ami az előző feltételezést megerősíti).

Megjegyzés: 1) Valóban nem válik le AgCN csapadék, hiszen az itt kiszámolt ionkoncentrációk alapján $[\text{Ag}^+][\text{CN}^-] = 5,68 \cdot 10^{-18} < L_{\text{AgCN}}$.

2) A H^+ és OH^- ionokat nem számoltuk ki, mert az ammóniát is elhanyagoltuk, ráadásul a HCN is gyenge sav, így bonyolult lenne még ezt is figyelembe venni.

d) A telített kalomel elektród elektródpotenciálja: $\varepsilon_{\text{kal}} = 0,242 \text{ V}$

Az ezüst standard elektródpotenciálja $\varepsilon^0 (\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,800 \text{ V}$

i.) $0,1V_f$ hozzáadása után $V_i = 100 + 5 + 2 + 2,5 = 109,5 \text{ cm}^3$.

Az összes Ag^+ mennyiség gyakorlatilag $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ formában lesz jelen az oldatban. Így:

$$[[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-] = 0,1V_f c_{\text{AgNO}_3} / V_i = 2,28 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3,$$

A CN^- ionok mennyiségét a teljes KCN mennyiségből kaphatjuk meg

$$[\text{CN}^-] = n(\text{CN}^-)_{\text{összes}} / V_i - 2[[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-] = 0,0411 \text{ mol/dm}^3,$$

Ezekből az $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ stabilitási állandója segítségével kapjuk az Ag^+ ionok koncentrációját:

$$[\text{Ag}^+] = [[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-] / (\beta_2[\text{CN}^-]^2) = 2,55 \cdot 10^{-19} \text{ mol/dm}^3.$$

Így a Nernst-egyenlet alapján: $\varepsilon_{\text{Ag}} = \varepsilon^0 + 0,059 \lg [\text{Ag}^+] = -0,297 \text{ V}$

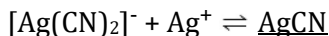
$$E_{\text{MF}} = \varepsilon_{\text{kal}} - \varepsilon_{\text{Ag}} = 0,539 \text{ V}$$

ii.) A c) feladatrész alapján $[\text{Ag}^+] = 8,76 \cdot 10^{-15} \text{ mol/dm}^3$, így

$$\varepsilon_{\text{Ag}} = \varepsilon^0 + 0,059 \lg [\text{Ag}^+] = -0,029 \text{ V és } E_{\text{MF}} = \varepsilon_{\text{kal}} - \varepsilon_{\text{Ag}} = 0,271 \text{ V}$$

iii.) $2V_f$ hozzáadása után $V_i = 100 + 5 + 2 + 50 = 157 \text{ cm}^3$.

Az Ag^+ felesleg hatására elkezd leválni az AgCN csapadék a következő egyenlet alapján:



(Az AgCN csapadék mellett AgI is leválik csapadék formájában.)

Így az $[\text{Ag}^+] = [\text{CN}^-] = \sqrt{L_{\text{AgCN}}} = 1,26 \cdot 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$.

A Nernst-egyenlet alapján: $\varepsilon_{\text{Ag}} = \varepsilon^0 + 0,059 \lg [\text{Ag}^+] = 0,393 \text{ V}$

$$E_{\text{MF}} = \varepsilon_{\text{Ag}} - \varepsilon_{\text{kal}} = 0,151 \text{ V}$$

e) A titrálás végpontjában a d) ii.) alapján $-0,029 \text{ V}$ a CN^- -os félcella elektródpotenciálja, tehát ilyen „referenciaceállak” lehetnek például:

i.) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} / [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ cella ($\varepsilon^0 = 0,36 \text{ V}$), amelyben a koncentrációarány a $\varepsilon = \varepsilon^0 + 0,059 \lg ([[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}] / [[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}])$ egyenlet alapján: $[[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}] / [[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}] = 0,031$

ii.) Ag^+/AgI elektród, amelyben KI koncentrációja $9,13 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ (a c) feladat alapján).

iii.) hidrogénelektrod, amelyben pH 0,49 értékű sav található, mivel $\varepsilon_{\text{H}} = \varepsilon^0 + 0,059 \lg [\text{H}^+] = 0 - 0,059 \text{ pH}$.

A feladat nem volt könnyű. Többen azt rontották el az a) feladatban, hogy AgCN csapadékkal számoltak (így kétszeres a fogyás), a c) feladatban pedig nem számolták ki az összes ion koncentrációját. A d) iii.) részében pedig az AgCN csapadék képződésére kevesen jöttek rá.

(Pálfy Gyula)

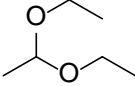



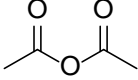
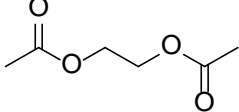
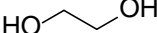


H299. A feladat megoldása során jó kiindulópontul szolgálhat az $\text{S} \rightarrow \text{T} \rightarrow \text{U}$ háromtagú oxidációs sor észrevétele, továbbá **R** és **W** vegyületek hidrolizálhatósága, amely folyamat mindkét esetben 2:1 mólarányú termékelegyet eredményez. Szisztematikusan sorra véve az oxigéntartalmú funkciós csoportokat, megmutatható, hogy ezen feltételeknek, illetve a szénatomok kapcsolódására vonatkozó kritériumoknak kizárólag a (primer) alkohol \rightarrow aldehid \rightarrow karbonsav oxidációs sor, illetőleg ennek megfelelően a hidrolizálható vegyületeknek egy karbonsavészter, valamint egy acetál felelhet meg.

Az alkohol oxidációjakor keletkező oxovegyület nem lehetséges keton, hiszen a karbonil szénatom ezekben a vegyületekben a kívánt egy helyett két másik C-hez is kapcsolódik. A hidrolizálható vegyületek sorát szintén szűkíti ez a korlátozás, mivel azok miatt sem karbonát, sem ortokarbonát észter nem elképzelhető. A hidrolizátumban a két szerves komponens 2:1 mólaránya és azok oxidációval/redukcióval történő egymásba alakíthatósága következtében az éter, ortoészter, hemiacetál és a karbonsavanhidrid is kizárható. Lévén, hogy **U**-t karbonsavként azonosítottuk, a fentebb említett hidrolizálható vegyületek közül **V** csak egy karbonsavanhidrid lehetséges.

Figyelembe véve, hogy minden egyes szénatom pontosan csak egy másik szénatomhoz kapcsolódik minden egyes vegyületben és ez a kötés csak egyszeres, egyikben sincsen C–C többszörös kötés, ebből adódóan az alkoholnak 2 szénatomosnak kell lennie (3 szénatom esetén már 2 C kapcsolódna, egy C-atom azonban még kevés lenne), azaz **S** jelöli az etanolt/etil-alkoholt. Ennek oxidációja etanalt/acet-aldehidet (**T**) ad termékül, ezen két vegyület pedig az acetaldehid

dietil-acetálijából/1,1-dietoxietánból (**R**) kapható meg hidrolízissel. Az acetaldehid oxidációjakor etánsav/ecetsav (**U**) képződik, amely egyúttal ecetsavanhidrid (**V**) hidrolízisekor keletkezik. Mivel **W** egy karbonsavészter, amelynek hidrolízisekor 2 ekvivalens karbonsav jön létre, ezért az észterben egy kétértékű alkoholt (diolt) kell észteresítenie az ecetsavnak. Ismételten a szénatomokhoz kapcsolódó követelmények miatt ezt az etán-1,2-diol/etilén-glikol teljesíti csak, ennél fogva ezt a vegyületet takarja az **X**. Mivel alkoholok éterekből állíthatók elő hidrolitikus úton, emiatt **Z** feltételezhetően egy 2 szénatomos étert jelöl, amelynek azonban szükségszerűen gyűrűsnek kell lennie, hogy a megfelelő terméket kaphassuk, vagyis **Z** vegyület esetén az etilén-oxidról/oxiránról van szó. Ennek dimerizációjakor egy diéter keletkezik, amelyet elhidrolizálva jutunk a 2 ekvivalens diolhoz. Tekintve, hogy az oxirán dimerizációja történik meg, **Y** az 1,4-dioxánt jelenti, amelynek hidrolízisekor képződő 2 ekvivalens mennyiségű etilén-glikol összhangban van a vártakkal.

Az alábbi táblázatban összefoglaltuk a fentiekben nevükön már megnevezett, **R-Z** betűkkel jelölt szerves vegyületek szerkezetét.

 <p style="text-align: center;">R</p>	 <p style="text-align: center;">S</p>	 <p style="text-align: center;">T</p>
 <p style="text-align: center;">U</p>	 <p style="text-align: center;">V</p>	 <p style="text-align: center;">W</p>
 <p style="text-align: center;">X</p>	 <p style="text-align: center;">Y</p>	 <p style="text-align: center;">Z</p>

Sok, a fentiek teljesen megfelelő helyes megoldás érkezett, az átlagos eredmény 73,4% volt. Ugyanakkor voltak jó páran, akik az egyszerű megoldás helyett hosszabb láncokat, éterkötéseket tartalmazó vegyületeket tételtek fel. Bár ezek közül többnek a reakcióit nem lenne könnyű kivitelezni, ha a sémának meg tudtuk őket feleltetni, elfogadtuk megoldásnak ezeket is.

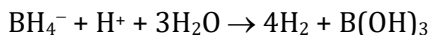
(Baglyas Márton)

H300 A NiCl_2 -oldat színét a Ni^{2+} -ion okozza (kloridionokat szintén tartalmazó sósav például szintelen). A $0,1200 \text{ mol dm}^{-3}$ koncentrációjú NiCl_2 -oldat abszorbanciája $0,674$, így a Ni^{2+} -ion moláris abszorbanciája 395 nm -en:

$$\varepsilon = 0,674 / (0,1200 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 1,000 \text{ cm}) = 5,62 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}.$$

Az első reakcióban $12,0 \text{ mmol Ni}^{2+}$ -ion keverünk $10,0 \text{ mmol BH}_4^-$ -ionnal. Ekkor az oldatban Ni^{2+} -ion marad feleslegben, erre utal a csapadék megjelenése NaOH -hozzáadás hatására, illetve a 395 nm -en mért abszorbanca is. Az utóbbiból az oldat Ni^{2+} -koncentrációja $[\text{Ni}^{2+}] = 0,157 / (5,62 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1} \cdot 1,000 \text{ cm}) = 0,0279 \text{ mol dm}^{-3}$. Az oldat teljes térfogata 250 cm^3 , így az elreagálatlanul maradt Ni^{2+} -ion anyagmennyisége $6,98 \text{ mmol}$, vagyis $5,02 \text{ mmol}$ elfogyott. A reakció végén BH_4^- -ion nem maradhatott az oldatban, mert sósavval nem tapasztaltunk reakciót. Így a reakcióban $5,02 \text{ mmol Ni}^{2+}$ reagált $10,0 \text{ mmol BH}_4^-$ -ionnal, vagyis a sztöchiometriai arány $1:2$.

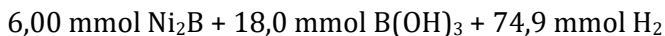
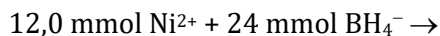
A második reakcióban $12,0 \text{ mmol Ni}^{2+}$ -ion keverünk $30,0 \text{ mmol BH}_4^-$ -ionnal. Ekkor az oldatban a Ni^{2+} -ion elfogy, mert a hátramaradt oldat nem változik NaOH hozzáadására, és a 395 nm -en mért abszorbanca is nulla. A nikkal nincs az oldatban, tehát mind a $12,0 \text{ mmol}$ -nak a $769,1 \text{ mg}$ tömegű csapadékban kell lennie. A folyamat során 1835 cm^3 gáz keletkezett, ennek anyagmennyisége $1835 \text{ cm}^3 / 24,5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} = 74,9 \text{ mmol}$. A hátramaradt oldat felének kémhatását $6,00 \text{ cm}^3 \cdot 0,500 \text{ mol dm}^{-3} = 3,00 \text{ mmol HCl}$ -val alakítottuk közel semlegesre, miközben $294 \text{ cm}^3 / 24,5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} = 12,0 \text{ mmol}$ gáz keletkezett. Ekkor lényegében a feleslegben lévő BH_4^- -ion alakítottuk át bórsavvá hidrogéngáz keletkezése közben:



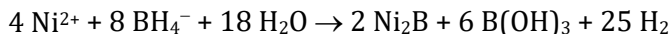
Így a reakció után hátramaradt oldat felében 3,00 mmol BH_4^- -ion volt, vagyis a teljesben 6,00 mmol, így $30,0 - 6,00 = 24,0$ mmol fogyott el a reakcióban, ez is megerősíti az 1:2 sztöchiometriát. Tudjuk, hogy ebben a folyamatban ugyanaz a gáz keletkezett, mint a Ni^{2+} -ion és a BH_4^- -ion közötti reakcióban, vagyis az ott mért 74,9 mmol gáz is hidrogén.

Mannit hozzáadására az egyébként rendkívül gyenge sav bórsavból bórsavészter kialakulása révén középerős, egyértékű sav keletkezik. Ennek a semlegesítéshez $8,00 \text{ cm}^3 \cdot 1,500 \text{ mol dm}^{-3} = 12,00$ mmol NaOH szükséges. Ez jelentősen több, mint amennyi a feleslegben lévő BH_4^- -ion savas kezelése során keletkező 3,00 mmol bórsavhoz szükséges lenne, tehát az oldatnak 9,00 mol bórsavat eleve tartalmaznia kellett, ez a Ni^{2+} -ion és a BH_4^- -ion közötti reakcióban keletkezett. Mivel az oldat felét titráltunk, a folyamatban keletkező teljes bórsav mennyisége 18,00 mmol.

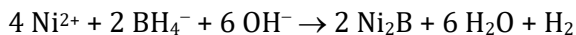
Követező lépésként a bór elemre készítettünk anyagmérleget: eredetileg 30,0 mmol-t adtunk a rendszerbe BH_4^- -ion formájában. Ebből a reakcióban keletkezett 18,00 mmol bórsav és feleslegben maradt 6,00 mmol BH_4^- -ion, tehát 6,00 mmol bórral olyasmi történt, amivel eddig nem számoltunk el. A keletkezett gázban nincsen bór, az pedig kevésbé valószínű, hogy az oldat tartalmazna még valamilyen további bórtartalmú vegyületet: a legegyszerűbb azt feltételezni, hogy a bór is a csapadékba épült be. Így a szilárd anyagban 12,0 mmol nikkelt és 6,00 mmol bór van. Kettejük össztömege $12,0 \text{ mmol} \cdot 58,7 \text{ mg/mmol} + 6,00 \text{ mmol} \cdot 10,8 \text{ mg/mmol} = 769,2 \text{ mg}$, ami majdnem egészen pontosan megegyezik a csapadék mért tömegével (769,1 mg). Így a csapadékban más nincs, csak ez a két elem, tehát a szilárd anyag tapasztalati képlete Ni_2B . Összesítve a második reakcióról eddig megtudottakat:



Így a folyamat termékoldalán szerepel vegyületben kötött oxigén, a reaktánsoldalon nem. A reakciót vízben hajtottuk végre, így ennek a reaktánsoldalra beírásával már rendezetté lehet kiegészíteni az egyenletet:



A b) kérdésre való válaszolásnál azt kell megfontolni, hogy a NaBH_4 bórtartalmának csupán egynegyed része épül be a termékbe, háromnegyed része a keletkező savval képez hidrogéngázt. Így a sav megkötésével, tehát lúgos közegről (például a NaBH_4 -oldathoz NaOH -ot adva) gondoskodva jelentősen csökkenthető a NaBH_4 -szükséglet:



Megjegyzés:

1. Kevés megoldónak jutott eszébe, hogy a bórra anyagmérleget készítsen. A Ni_2B összegképletet a tömeg és a nikkelléptéke alapján egy kis próbálkozással így is meg lehetett állapítani, természetesen ezek is helyes megoldások voltak. A sztöchiometriai feladatokban általában is célszerű közvetlenül használni a mérlegegyenleteket, mert ezek révén általában lényegesen egyszerűbb módon juthatunk el ugyanahhoz a megoldáshoz.

2. A feladat b) része megmozgatta a megoldók fantáziáját. Többen a keletkező bórsav NaBH_4 -dé visszaalakítását javasolták MgH_2 segítségével, amiben az alapvető baj az, hogy a MgH_2 is elég drága vegyszer. Néhányan nemvizes közegű reakciót javasoltak: ők helyesen észlelték (gyakran le is írták), hogy a túlzott reagensfogyást a keletkező sav és a víz okozza. Az ilyen megoldások többnyire megkapták erre a részkérdésre a maximális pontot, noha a létező legolcsóbb oldószert (a vizet) cserélték másra. Viszonylag kevesen jöttek rá arra, hogy savmegkötő használata vizes közegben is segít. Kozák András ötlete volt a legeredetibb: ő bórsav használatát javasolta savmegkötőként. Ennek az ára versenyképes a NaOH -éval, ami azt is mutatja, hogy a NaBH_4 nem a bórtartalom miatt drága.

(Lente Gábor)