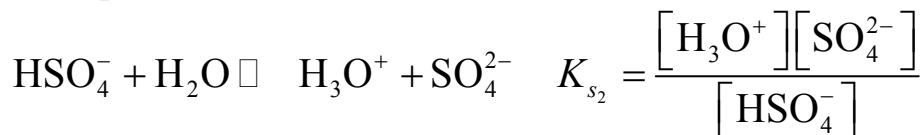


Feladatok haladóknak

Alkotó szerkesztő: Magyarfalvi Gábor

Megoldások

H11. $\text{pH} = 0,2 \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 0,631 \text{ M}$



$$\frac{[\text{HSO}_4^-]}{[\text{SO}_4^{2-}]} = \frac{10^{-\text{pH}}}{K_{s_2}} = 33,2$$

Az összes szulfát $1 / 34,2 \cdot 100\% = \underline{97 \%}$ -a protonált.

$$[\text{Cl}^-] = 30 \text{ g dm}^{-3} / 35,5 \text{ g mol}^{-1} = 0,845 \text{ M}$$

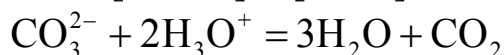
$$[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{HSO}_4^-] = 42 \text{ g dm}^{-3} / 96 \text{ g mol}^{-1} = 0,438 \text{ M}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 0,0128 \text{ M} \quad [\text{HSO}_4^-] = 0,424 \text{ M}$$

A hiányzó kationkoncentráció az oldat töltésegyensúlyából adódik:

$$[\text{Cl}^-] + 2 \cdot [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{HSO}_4^-] - [\text{H}_3\text{O}^+] = \underline{0,66 \text{ M}}$$

A karbonátokból nem csak a szabad, hanem a hidrogénszulfátban kötött sav is CO_2 -t fejleszt. $\Sigma \text{H}^+ = [\text{HSO}_4^-] + [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,05 \text{ M}$



A fejlődő gázt vegyük 40°C -osnak (a feladatban nem szerepelt, más értelmes feltételezés is elfogadható). A gáz moláris térfogata:

$$V_m = \frac{RT}{p} = 0,026 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Összesen fejlődne $V_{\text{víz}} \cdot \Sigma \text{H}^+ \cdot V_m = 0,46 \text{ km}^3$ gáz.

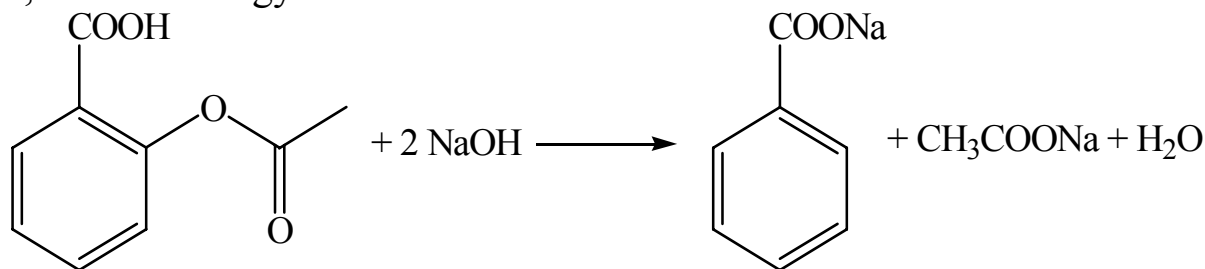
H12. A szabad sav koncentrációja a vérben és a gyomorban is megegyezik, bár a két oldalon eltérő mértékben deprotonálódik.

$$K_s = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \rightarrow [\text{A}^-] = [\text{HA}] \frac{K_s}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

A kért arány:

$$\frac{[\text{HA}] + [\text{A}^-]_{\text{vér}}}{[\text{HA}] + [\text{A}^-]_{\text{gyomor}}} = \frac{[\text{HA}] + 10^{-3-(-7,6)} [\text{HA}]}{[\text{HA}] + 10^{-3-(-2,0)} [\text{HA}]} = \frac{1 + 10^{4,4}}{1 + 10^{-2}} \cong 2,5 \cdot 10^4$$

Az aszpirintartalom mérésekor az átlagfogyás $5,38 \text{ cm}^3$ -ében $2,69 \text{ mmol}$ HCl volt. A kiindulási minta a bemért NaOH -ból tehát $22,5 - 5 \cdot 2,69 = 9,04 \text{ mmol}$ -t fogyasztott. A reakció a következő:

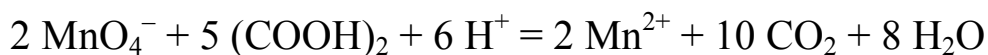


A keletkező szalicilát és acetát ionok a mérést nem zavarják, hisz a fenolftalein átcsapásakor még nem lépnek reakcióba.

Az aszpirin pontos moláris tömege $180,17 \text{ g/mol}$, azaz a bemért porminta

aszpirintartalma: $\frac{9,04 \text{ mmol} \cdot 180,17 \text{ g/mol}}{2 \cdot 1240 \text{ mg}} 100\% = 65,7\%$

H13. A minta kalciumtartalma az oxaláttal $\text{Ca}(\text{COO})_2$ összetételű csapadékot ad. Az oxálsav feleslege reagál a permanganát ionokkal:



A fogyott $0,613 \text{ mmol}$ permanganát $1,53 \text{ mmol}$ oxaláttal reagált. A bemérésből fennmaradó $25 \cdot 0,173 - 1,53 = 2,79 \text{ mmol}$ oxalát ugyanannyi kalciumot kötött meg.

A Ca-tartalom tehát $\frac{2,79 \text{ mmol} \cdot 40,17 \text{ g/mol}}{1135 \text{ mg}} 100\% = 9,86\%$.

Ha a mintában olyan szennyezők vannak, amelyek akadályozzák a kalcium-oxalát képződését, de a permanganátos reakciót nem zavarják, akkor a valódinál kisebb kalciumtartalomra következtethetünk. A kalciumionokkal pl. bizonyos komplexképző anyagok (EDTA) reagálhatnak így. Az oxalátnál oldhatatlanabb kalcium-csapadékot képző anyagok is így hatnának, de ilyen nem lehetett a mintában, mert maradék nélkül feloldódott.

A csapadékképző reakciót erősen savas kémhatást okozó szennyezők is gátolhatják.

Szintén kisebb kalciumtartalmat észlelnénk, ha a szennyező a permanganátot fogyasztaná. Ilyen lehetne pl. a NaNO_2 .

Akkor tűnne a kalcium-tartalom nagyobbnak, ha a szennyező az oxalátionok feleslegével reagálna. Erős oxidálószer, pl. maga a permanganát így hatnának. Az oxaláttal csapadékot képző ionok, pl. egy bárium-só is ilyen szennyező lenne.

H14. Az **A** gáz moláris tömege

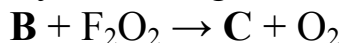
$$M = \frac{mRT}{pV} = \frac{1,31 \text{ g} \cdot 8,314 \text{ J}(\text{molK})^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{100 \text{ kPa} \cdot 0,250 \text{ dm}^3} = 130 \text{ g/mol}$$

Az első reakcióban reagáló 0,651 g **A** gáz 5 mmol, a reakciópartner 0,380 g, azaz 10 mmol F_2 . A reakció:

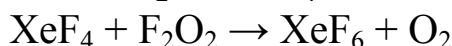
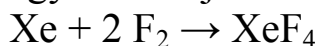


B moláris tömege $130 + 76 = 206 \text{ g/mol}$ lesz.

A második reakcióban 5 mmol **B** reagál és standard állapotúnak tekintve $124/24,5 = 5 \text{ mmol}$ oxigén fejlődik. **B** és **C** tömegkülönbsége megfelel ugyanennyi F_2 tömegének, ezért a reakció:

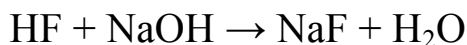
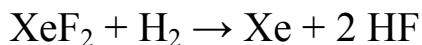
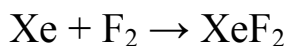


Jó közelítéssel (131 g/mol) a moláris tömegek és a reakciósor a xenonra és fluoridvegyületeire jellemző.



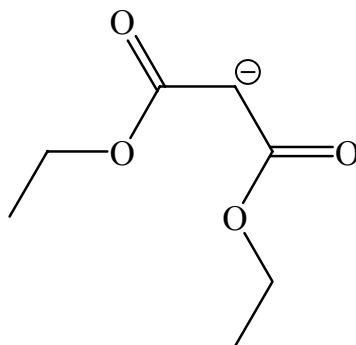
A xenon-fluoridok hidrogénnel reagálva xenont és hidrogén-fluoridot adnak. $\text{XeF}_{2x} + x \text{H}_2 \rightarrow \text{Xe} + 2x \text{HF}$.

Ha a **D** xenon-fluorid reakciójában 2 ekvivalens HF keletkezik, akkor az csak a xenon-difluorid lehet.



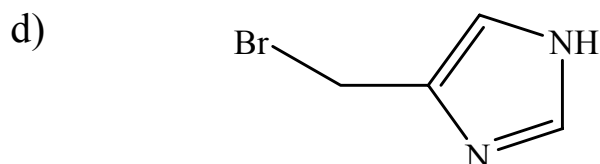
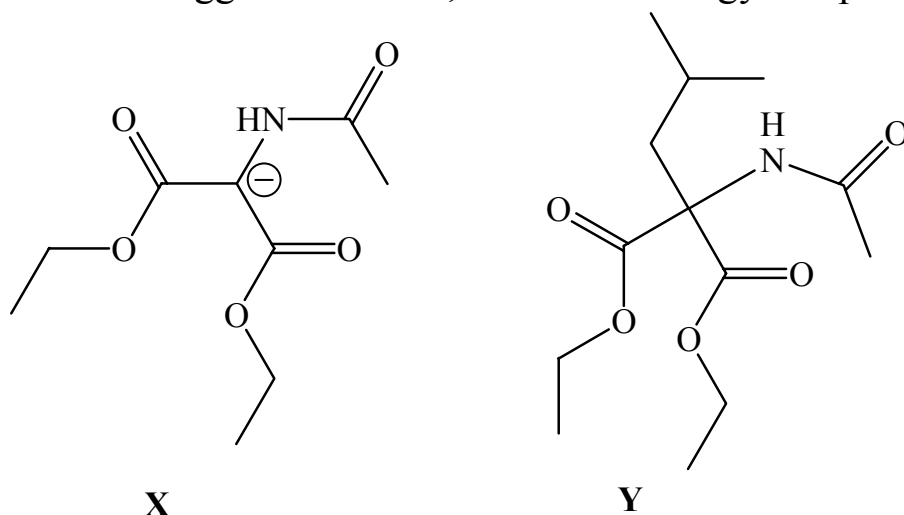
A XeF_4 síknégyzetes alakú molekula.

H15. a) Az **A** vegyület a következő anion nátriumsója (ionos jellegű, nincs benne Na-C kötés):

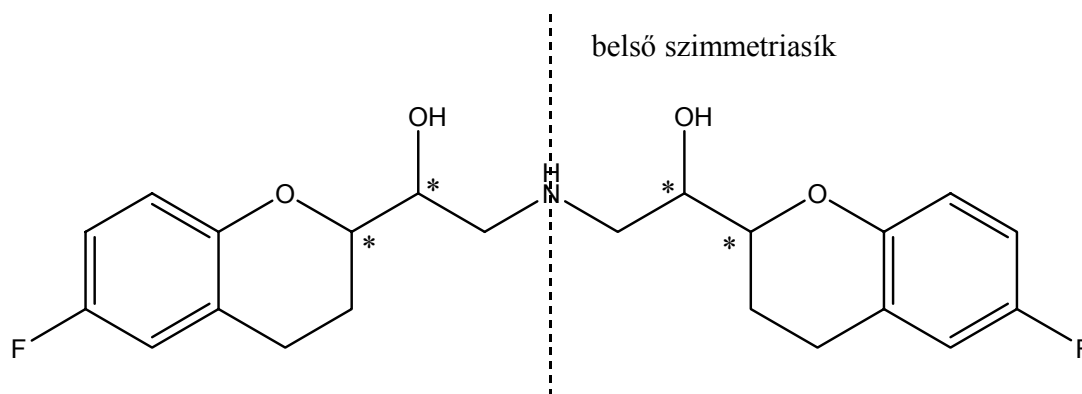


b) Propánsav akkor keletkezik, ha metil-bromidot használunk 3-fenil-butánsav előállításához (1-bróm-etil)-benzol, $C_6H_5-CHBr-CH_3$ szükséges. 2 metil-propánsav úgy szintetizálható, hogy egymás után a malonészter mindkét hidrogénatomját lecseréljük, ami úgy tehető meg, hogy kétszeres mennyiségű nátrium-etoxidot és metil-bromidot használunk.

c) A **Z** vegyület az amid csoportból keletkező ecetsav. A kapott leucin királis vegyület, de ebben a reakcióban a két enantiomer egyforma valószínűséggel keletkezik, ezért racém elegyet kapunk.



HO1. A *nevigolol*ban 4 aszimmetria centrumot találunk. Egy négy aszimmetria centrumos vegyületnél 16 (2^4) sztereoizomer van. Jelen esetünkben egy belső szimmetriasík található a molekulában, ennek következtében az összes sztereoizomerek száma **10**.



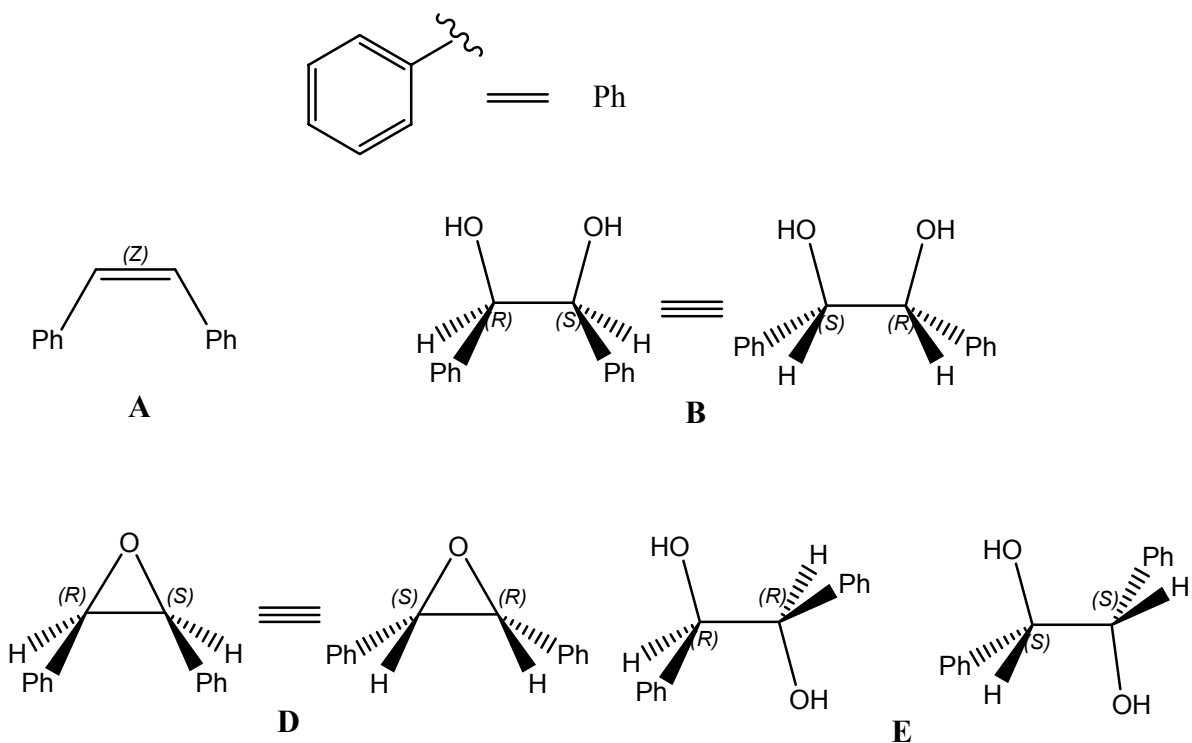
Az egyes sztereocentrumok abszolút konfigurációja a különböző sztereoizomereknél (az = jelenti a belső szimmetria miatti egyezést): $SSSS$, $RRRR$, $SSSR = RSSS$, $RRRS = SRRR$, $SSRS = SRSS$, $RRSR = RSRR$, $SSRR = RRSS$, $SRRS$, $RSSR$, $SRSR = RSRS$.

összesen: 4 pont

Hibátlan megoldást küldött be: Bauswetter Diána, Király Márton, Parázsó János, Sávolgy Zoltán, Sólyom Zsófia, Szigeti László és Takáts László.

Varga Szilárd

H02. Az elemanalízisből kiszámolható, hogy $C : H = 7 : 6$. A feladat feltételeiből kikövetkeztethető, hogy kettős kötést tartalmaz a vegyület, így a legegyszerűbb összegképlet $C_{14}H_{12}$. Ez a vegyület az 1,2-difenil-étén. Az egyes betűk a következő vegyületeket jelölik:



összesen 8,0 pont

Hibátlan megoldást küldött be: Babsó Gábor, Halász Gábor, Szabó Máté Zoltán és Széchenyi Zoltán.

Megj.: A geometriai izomériánál a hivatalos jelölés Z (cisz) és E (transz). Segít megállapítani, hogy melyik izomer, ha CIP szerint besorszámozom a kettős kötés egy oldalán lévő ligandumokat. Ha közel van egymáshoz a két nagyobb sorszámú, akkor Z, ha távol akkor E.

Varga Szilárd

Feladatok

A formai követelményeknek megfelelő dolgozatokat a nevezési lappal együtt a következő címen várjuk 2005. február 15-ig:

KÖKÉL Feladatok haladóknak

ELTE Általános és Szervetlen Kémiai Tanszék

Budapest 112

Pf. 32

1518

H21. 80,0 g kálium-szulfátból 60°C-on telített oldatot készítünk és bárium-nitrátot szórunk bele. A kapott elegyet 60 °C-on hosszasan keverjük, majd még melegen leszűrjük.

Milyen esetben (hány g beleszórása) nem fogjuk számottevő mennyiségű szilárd anyag kiválását tapasztalni a leszűrt oldatot 20°C-ra hűtve? Mi és mekkora tömegben marad a szűrőn ilyenkor? Amikor mégis válik ki szilárd anyag a hűtés során, mi lesz az?

Adatok:

	M (g/mol)	A telített oldat összetétele (m/m %) 20°C-on	A telített oldat összetétele (m/m %) 60°C-on
Ba(NO ₃) ₂	261,3	8,0	17,0
K ₂ SO ₄	174,2	10,0	15,2
KNO ₃	101,1	24,0	52,6

Tekintsük az egyes sók vízben való oldódását durva közelítéssel egymástól függetlennek.

H22. Vegyi üzemekben kősó oldatot elektrolizálnak grafit elektródok között, majd a katódtérben keletkező oldatot az anódtérben keletkező gázzal reagáltatják. *Mit állítanak így elő? Válaszát egészítse ki a reakció és az elektródfolyamatok egyenleteivel!*

Az eljárást követni lehet az oldat pH-ját követve. *Ha a reakció előtt az oldat pH-ja 13,3 volt, mekkora pH elérésekor lesz a reakció teljes?*

A valóságban már magasabb pH-n abbahagyják a gáz adagolását. *Vajon miért?*

A hipoklórossav disszociáció-állandója $3,02 \cdot 10^{-8}$.

H23. 60,0 cm³ 20,0 tömegszázalékos, 1,22 g/cm³ sűrűségű NaOH oldatot mértek be egy jól záró égetőbombába. Egy ismeretlen, egyenes szénláncú klórozott szénhidrogén 3,24 grammját oxigénfeleslegben elégették a bombában. Az égéstermékek mind elnyelődtek az oldatban, amelynek tömeggyarapodása 7,73 gramm lett.

A kapott oldatot 250 cm³-re hígították és 20 cm³-es részleteit 1,015 M sósavoldattal titrálták metilnarancs indikátor mellett. A végső fogyás (forralás után) 24,83 cm³ volt.

- a.) *Adja meg a lejátszódó reakciók egyenleteit!*
 b.) *Milyen pH-nál jelez az indikátor? Miért volt szükséges a forralás?*
 c.) *Mi volt az elégetett vegyület összegképlete?*
 d.) *Adja meg az összes lehetséges konstitúciós izomer szerkezetét!*

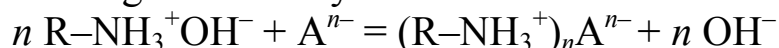
német feladat

H24. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -mérőoldatot faktorozunk $10,00 \text{ cm}^3$ $8,333 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ -os káliumbijodát oldatra. $10,00 \text{ cm}^3$ helyett a fogyás $9,88 \text{ cm}^3$. Ugyanennek a tioszulfát oldatnak $10,00 \text{ cm}^3$ -re $3,98 \text{ cm}^3$ I_2 -oldat fogy.

Egy oxidálódott Na_2S $134,0 \text{ mg}$ -os részletéből $100,0 \text{ cm}^3$ -es törzsoldatot készítünk. A I_2 -mérőoldat fogyása semleges oldatban $10,04 \text{ cm}^3$ a $10,00 \text{ cm}^3$ törzsoldatra.

- a) *A nátrium-tioszulfát hány százaléka diszproporcionálódott a széndioxid hatására?*
 b) *A nátrium-szulfid hány százaléka oxidálódott nátrium-tioszulfáttá a levegő oxigénjének hatására?*
 c) *A nátrium-szulfid törzsoldat $50,00 \text{ cm}^3$ -es részletét anioncserélő gyantán vezetjük át. Az így előkészített oldat $25,00 \text{ cm}^3$ -es mintáját $0,1 \text{ M}$ $f = 1,151$ HCl -oldattal titrálva mennyi a fogyás?*

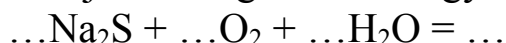
Az anion cserélőn végbemenő folyamat:



A nátrium-tioszulfát diszproporcionálódásának kiegészítendő egyenlete:



A nátrium-szulfid oxidációjának kiegészítendő egyenlete:



Varga Szilárd

H25. A következőkben egy klinikai minta analízisét követhetjük végig. A minta egy vízoldhatatlan kristályos anyag. A korábbi vizsgálatok kimutatták, hogy a minta Ca , C , H , O tartalmú vegyület. A további vizsgálatok során feltételezzük, hogy a minta egységes.

- Karl-Fischer-szerint mérjük a kristályaink víztartalmát. $10,00 \text{ cm}^3$ módosított Karl-Fischer-oldatba (kéndioxid, piridin és jodidionok metanolos oldata) teszünk 95 mg mintát és elektrokémiai úton generálunk ekvivalens mennyiségű jódot. A használt töltésmennyiség $125,56 \text{ C}$. Az ismeretlen helyett 25 mg kristályos timsót feloldva az ekvivalenciapont eléréséhez $122,0 \text{ C}$ töltés szükséges.

- 110 mg mintát $20,00 \text{ cm}^3$ $0,05 \text{ M}$ $f = 1,023$ EDTE-mérőoldatban, $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ -os közegben oldunk fel. Az EDTE felesleget $0,05 \text{ M}$ $f = 0,985$ Zn^{2+} -mérőoldattal mérjük vissza. A fogyás: $5,47 \text{ cm}^3$.
- 72 mg-os részletét a mintánknak kénsavas közegben titráljuk melegen $0,02 \text{ M}$ $f = 0,979$ KMnO_4 -mérőoldattal. A fogyás: $10,07 \text{ cm}^3$.

- Mi a minta pontos képlete?*
- Írja fel a lejátszódó folyamatok egyenletét!*
- Honnan származhat ez a kristályos anyag?*
- Rajzolja fel azt a grafikont, amit a minta hevítése során nyerünk, ha a hőmérséklet függvényében ábrázoljuk a tömegváltozást! Megj: (I) a változások ugrásszerűek, (II) a hevítés végén égetett mészhez jutunk, (III) a független változót jelöld T_1 , T_2 , stb.-vel, (IV) a méréshez analitikai mérleget használunk, tehát csak a szilárd anyag tömegét ismerjük.*

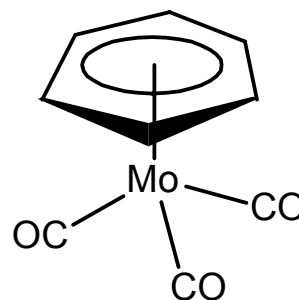
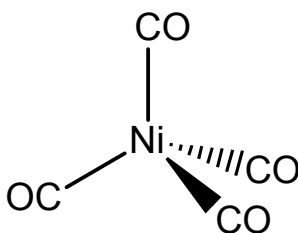
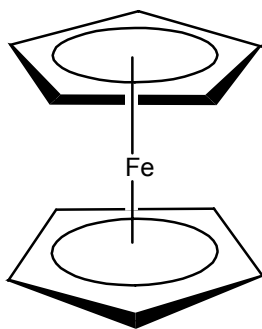
Varga Szilárd

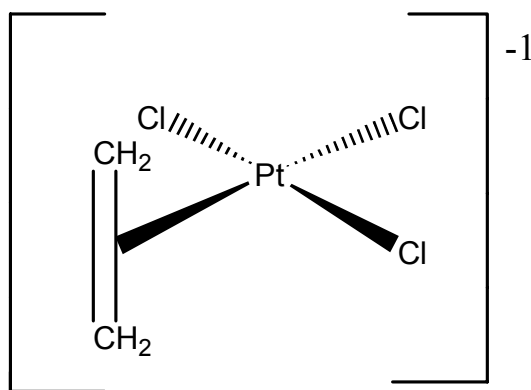
HO6. 100 ml $0,1 \text{ M}$ NH_3 oldathoz szilárd MgCl_2 -t adagolunk apránként. Mennyit kell adagolni ahhoz, hogy az oldat pH-ja két egységet csökkenjen? Szilárd NH_4Cl -ot az elegyhez adva a csapadék feloldható. Hány grammra van ehhez szükség? Mi lesz a végső pH?

Adatok: $\text{pK}_b(\text{NH}_3) = 4,73$, $L(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 1,8 \cdot 10^{-11}$.

Az oldat térfogatváltozásától tekintsünk el.

HO7 A fém-szén kötéseket tartalmazó fémorganikus vegyületek közül sok mutat a klasszikus kémia szempontjából szokatlan szerkezeteket.





Bizonyos ligandumok a központi fématomhoz egyszerre több atomjukkal is kapcsolódhatnak. A fenti molibdénvegyületben a benzol mind a hat szénatomja azonos távolságban kötődik a Mo atomhoz. Azaz a benzol ligandum ún. haptocitása 6. A vegyület képletében ezt az η^6 jelölés jelzi: $\text{Mo}-(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{CO})_3$.

A ferrocénben, $\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ a ligandum a ciklopentadienilgyök (C_5H_5 , rövidítése Cp), ennek 5 CH csoportja egy síkalkatú szabályos ötszöget alkot, ami némileg a benzolra emlékeztet. Magában a C_5H_5 nem stabil, de komplexei igen stabilak lehetnek.

A fenti platina-komplexben az etilén dihapto (η^2) ligandumként viselkedik. Mindkét szénatom kötési távolságon belül van a platinától, a kettejük közti π kötés elektronpárja vesz részt a koordinációban.

Számos stabil fémorganikus vegyület szerkezetének megértésében segítségünkre lehet a központi atom vegyértékhéján levő elektronok száma. Az elektronok megszámlálása során a fématomokat és a ligandumokat általában semlegesnek tekintjük, így a fématom vegyértékhéján alapállapotban található elektronok számához hozzáadjuk a ligandumok által donált elektronokat. Ha a komplexnek töltése van, akkor annak értékét az elektronok számához hozzáadjuk, vagy levonjuk abból. Hány elektront adnak a különféle ligandumok?

- egyszeres kötéssel kapcsolódó csoportok, mint például egy alkil-csoport, vagy a fenti platina komplex kloro csoportja 1 elektrondonornak tekinthető, hasonlóan a hagyományos kovalens kötésekhez.

- egy ligandum nemkötő elektronpárjával kapcsolódva szintén 2 elektront tud donálni. Nagyon stabil komplexeket képes így alkotni a szén-monoxid.
- ha egy alkén kettős kötésének π -elektronpárjával kapcsolódik a központi fémhez, azt 2 elektronos hozzájárulásnak tekintjük.
- a nitrogén-monoxid szintén könnyen képez komplexeket, de nitrogénatomján egy párosítatlan elektron is van a nemkötő elektronpáron kívül, így bizonyos esetekben a képződő nitrozilvegyületekben 3 elektront képes donálni.
- egy benzolmolekula η^6 kapcsolódása során teljes π -elektronfelhőjével, 6 elektronnal számolhatunk.
- a ciklopentadienilgyök η^5 kapcsolódását 5 π -elektronos hozzájárulásnak tekinthetjük.

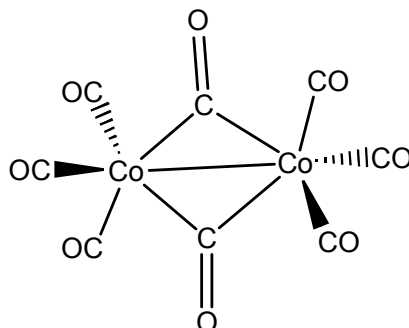
A tapasztalatok azt mutatják, hogy a legtöbb stabil fémorganikus komplex esetén 18 elektront tudunk így összeszámolni. Ez a központi atom *s*, *p* és *d* pályáinak teljes betöltöttségének felel meg, és analóg az oktett szabállyal.

Nézzük a fenti vegyületeket: a ferrocén vasatomjának 8 elektronja a két ciklopentadienil csoport 5-5 elektronjával, a nikkeltetrakarbonil nikkelatommjának 10 elektronja a 4 karbonil 4x2 elektronjával, a molibdén 6 elektronja a benzol 6 és a karbonilok 3x2 elektronjával kiadja a 18 elektront.

A 18-elektronos szabály alól vannak szép számmal kivételek. A fenti platinasó is ilyen: a fém 10 elektronjához az etilén 2, a klorocsoportok 3x1 elektronját és a negatív töltést okozó 1 elektront hozzászámítva csak 16 elektront kapunk. A platinafémek körében az ilyen 16 elektronos kivételek gyakoriak, de előállítottak számos más, a szabálynak meg nem felelő vegyületet.

Mindazonáltal a szabály teljesülése erősen utal a vegyület stabilitására. Például finom eloszlású nikkelt szén-monoxid atmoszférában hevítve az illékony $\text{Ni}(\text{CO})_4$ keletkezik. Hasonló vegyület vasból is előállítható, de összetétele a 18-elektronos szabálynak megfelelően $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Páratlan elektronszámú fémek esetén a 18 elektron összejöhet, ha pl. kialakul egy fém-fém kötés. A kobalt legegyszerűbb karbonil vegyületének képlete $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, a szerkezetét az ábra mutatja. A fém-fém kötésen kívül híd helyzetbe kerülő karbonil csoportok is vannak a molekulában. Az egyes fématomok vegyértékhéján levő elektronok megszámlálása során a fém-

fém kötés és a híd helyzetű karbonil is egy-egy elektront hoz. A kobalt 9 elektronjához a 3 karbonil 3×2 , a 2 híd karbonil 2×1 , a Co-Co kötés 1 elektronja jön, a 18 elektron ismét megvan.



Mangánsókat CO jelenlétében redukálva egy karbonil vegyület keletkezik, amiben nem lehet karbonil-hidat észlelni. *Mi a vegyület szerkezete?*

A vegyületet apoláris oldószerekben fel lehet oldani. Két ekvivalens nátriummal reagálva egy sószerű vegyület keletkezik. *Mi ez?*

A vas-pentakarbonil oldatát fénnel besugározva egy másik karbonilvegyület keletkezése volt tapasztalható, amiben kétféle karbonilcsoport jelenlétét tudták kimutatni 2:1 arányban. A reakcióban egy mol kiindulási anyagból fél molnyi CO szabadult fel. *Milyen szerkezetű komplex keletkezett?*

A dikobalt-oktakarbonil könnyen, két lépcsőben reagál nitrogén-monoxiddal. *Milyen vegyületek képződnek?*

Mutassa meg a kérdésekben előforduló összes fémorganikus komplexre, hogy teljesül-e rá a 18 elektronos szabály!