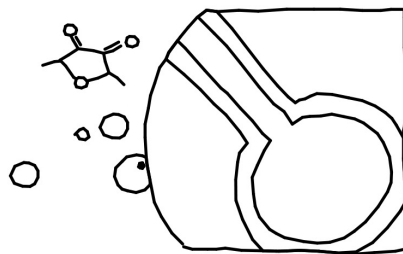


kategória

Első forduló: 2018. november 9.

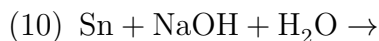
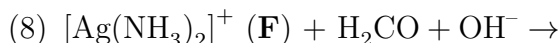
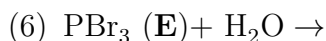
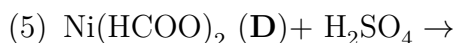
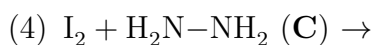
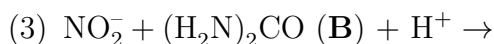
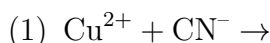
Kémia megoldókulcs

XII. Dürer Verseny



1. feladat

A kémiai folyamatok megértéséhez, ezáltal azok irányításához kulcsfontosságú a lezajló reakció egyenletének helyes leírása. A következő feladatrészben reakcióegyenletek befejezése lesz a feladatokat!



a) Egészítsétek ki és rendezzétek az egyenleteket!

b) Jelöljétek a gáznemű komponenseket!

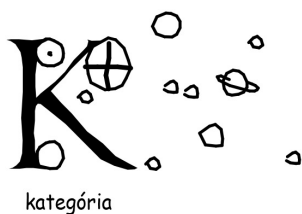
c) Nevezzétek el **A-G**-ig a vegyületeket és a 7. egyenlet termékeit!

- A fenti, kiegészítetlen reakcióegyenletekben közös pont, hogy legalább az egyik termék standard körülmények között gáz.
- Az (1)-es egyenletben képződő gáz egy dimer molekula.
- A (3)-as reakciót 100 °C felett végezve minden termék gáz halmazállapotú lesz.
- A (4)-es egyenlet szerint egy elem és egy vegyület reakciójából egy elem és egy vegyület lesz.
- A (6)-os reakció nem redoxi reakció.
- A (7)-es egyenlet a fehér foszfor diszproporcióját írja le, melynek során az oxidálódó atomok oxidációs száma mindössze eggyel nő.

A továbbiakban a feladat egy ismeretlen ásvány összetételének meghatározása, melyről annyit tudunk, hogy két fém-oxid keverékeként is felfogható, mint például a perovszkit (CaTiO_3) vagy a magnetit (Fe_3O_4). Két mintánk egyikén a minőségi, a másikon a mennyiségi analízist végezzük el.

Az ásvány vízben oldhatatlan, 20 $m/m\%$ -os sósavban viszont maradéktalanul oldódik, a kapott oldat pedig (alig láthatóan) halványzöld színű. Az oldathoz 2 mol/dm^3 koncentrációjú NaOH-oldatot öntve halványzöld csapadék jelenik meg, amely a bázis feleslegének hatására sötétzöld lesz és a csapadék mennyisége szemmel láthatóan csökken. A visszamaradó szilárd anyagot, amely gyorsan vöröszödik, leszűrjük. A szűrletet sósavval cseppenként savanyítjuk, mikor is kocsonyás csapadék válik ki, mely több sav hatására feloldódik. Az így kapott savas fémion-oldat a halogenidionok egyikével sem képez csapadékot és színváltozás sem tapasztalható. 1 mol/dm^3 koncentrációjú NH_3 -oldat hatására ismét kocsonyás, fehér csapadék válik ki, amely ammóniafeleslegben oldhatatlannak bizonyul, de KF oldata könnyen oldja. A kiszűrt csapadékot közben sósavban újra feloldjuk. KSCN-hatására vörösvörös komplex képződik, melyet KF oldata elszíntelenít; KI hatására pedig barna csapadék jelenik meg, amely CH_2Cl_2 -ban lila színnel oldódik. A mennyiségi meghatározás céljából N_2 -atmoszféra alatt 1,0185 g ásványt feloldunk 80,00 cm^3 térfogatú 20,00 $m/m\%$ -os HCl-oldatban, majd 100,00 cm^3 térfogatra egészítjük ki. Az oldat 20,00 cm^3 térfogatú részleteit titráljuk 0,02069 mol/dm^3 koncentrációjú $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -oldattal. A titrálás során egy redoxi reakció megy végbe, melynek eredményeképpen Cr^{3+} -ionok keletkeznek. Az átlagfogyás 9,44 cm^3 .

- d) A minőségi meghatározás alapján milyen oxidok alkotják a kristályt? A megoldáshoz vezető utat, valamint a tapasztalatokat is magyarázzátok meg!
- e) Írjátok fel a mennyiségi meghatározás során lejátszódó reakciók egyenleteit! Az ásványt tekintsétek a két fém-oxid keverékének!
- f) Határozzátok meg az ásvány összegképletét!

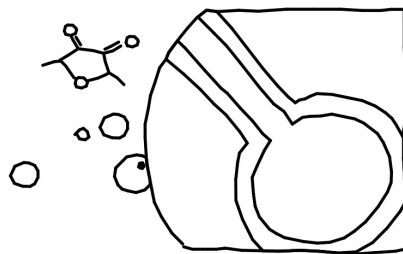


kategória

Első forduló: 2018. november 9.

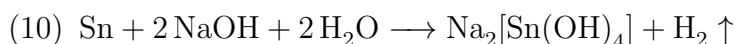
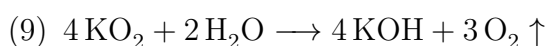
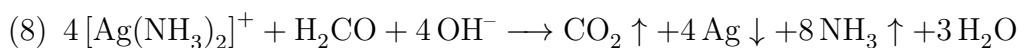
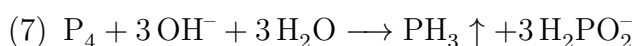
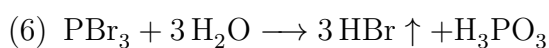
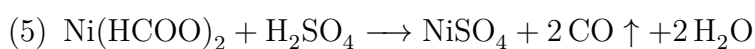
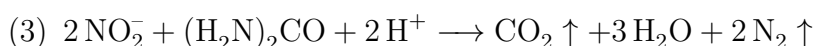
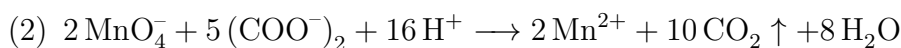
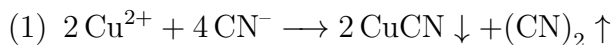
Kémia megoldókulcs

XII. Dürer Verseny



Megoldás:

a)



b) A gáznemű komponenseket felfelé mutató nyíllal jelöltük.

c) A kérdéses vegyületek elnevezése a következő:

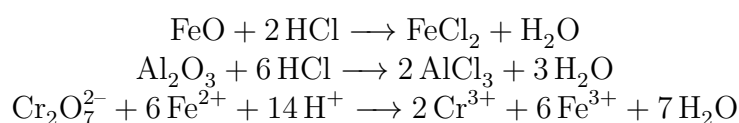
A: oxalát-ion **B:** karbamid **C:** hidrazin **D:** nikkelformiát

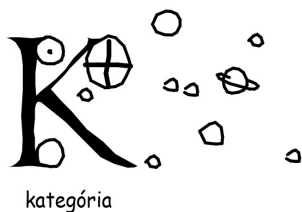
E: foszfortribromid **F:** ezüst-diamin komplex **G:** kálium-szuperoxid

7-es egyenlet: foszfin (PH_3) és hipofoszfition (H_2PO_2^-)

d) A minőségi analízis szerint a keverék: Fe(II)-oxid és Al-oxid keveréke. A Fe^{2+} olyan kation, mely hidroxid-csapadék zöld és levegőn bebarnul. Azonosításában segít még, hogy a leírás végén szereplő feloldott csapadékkal a KSCN vérvörös csapadékot képez, ez az oxidálódott Fe^{2+} ionoktól van ($\text{Fe}(\text{SCN})_3$). Ezt igazolja a KI hatására keletkező barna csapadék: a jód, mely diklórmetánban lila színnel oldódik (oxigén mentes oldószer lévén). Az Al^{3+} pedig olyan kation, mely hidroxid-csapadék zöld vagy fehér és OH^- feleslegben feloldódik, de aminokomplexe nincs és kloridionnal nem képez csapadékot.

e) Egyenletek:



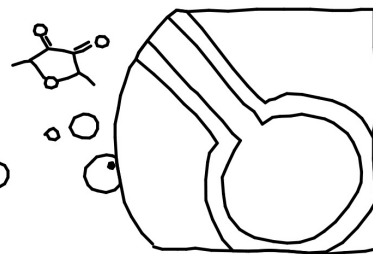


kategória

Első forduló: 2018. november 9.

Kémia megoldókulcs

XII. Dürer Verseny



f) $n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = V(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) \cdot c = 9,44 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 \cdot 0,02069 \text{ mol/dm}^3 = 1,953 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$
 $n(\text{Fe}^{2+}) = n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) \cdot 6 = 1,172 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

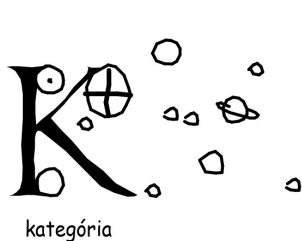
Ennyi Fe^{2+} 20 cm^3 részletben van, tehát a törzsoldat teljes mennyiségében ennek 5-szöröse, azaz $5,859 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ található. Ebből következik, hogy a vas-oxid tömege: $m(\text{FeO}) = 0,4207 \text{ g}$. Így az alumínium oxidra a következő tömeg és anyagmennyiség adódik:

$$m(\text{Al}_2\text{O}_3) = 1,0185 - 0,4207 = 0,5978 \text{ g}$$

$$n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 5,86 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{Tehát: } n(\text{FeO}) : n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 1 : 1$$

Az ásvány összegképlete ezek alapján: Al_2FeO_4 .

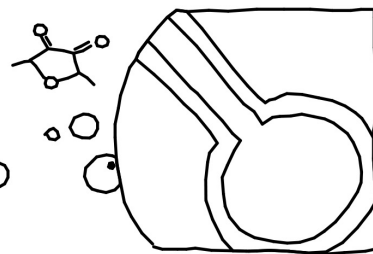


kategória

Első forduló: 2018. november 9.

Kémia megoldókulcs

XII. Dürer Verseny



2. feladat

A klóralkáli elektrolízis a nagyüzemi termelés egyik legjelentősebb technológiája, hiszen az eljárás során két esszenciális vegyipari alapanyaghoz is hozzájuthatunk, melyek a klórgáz, valamint a nátrium-hidroxid. Az elektrolízis az egyik legnagyobb mértékű elektromos energia fogyasztással járó technológia, nem véletlen, hogy az egyes országok vegyiparának fejlettségét gyakran annak klórtermelésével szokták jellemezni. Az első széles körben elterjedt eljárás Castner és Kellner nevéhez fűződik, akik a kősó oldatot grafit anód és higany katód segítségével elektrolizták. A Castner-Kellner technológiát más néven higanykatódos eljárásnak is szokás nevezni.

- Írjátok fel a higanykatódos elektrolízis során lejátszódó elektródreakciókat (anód és katód)!
- A technológia segítségével óránként hány köbméter standard állapotú klórgáz állítható elő 150 kA áramerősség alkalmazása mellett?

Az első világháború kirobbanásával a klórgáz szintézise első sorban a hadiipart szolgálta. A klórt mind elemi formában, mind pedig vegyületeiben gyakran alkalmazták harci gázként a világégés során. Az egyik legismertebb harci gáz a foszgén, mely már 0,1 ppm-es koncentrációban is halálos, 85 ezer ember halálát okozta 1914 és 1918 között. A foszgén elemi klór és szén-monoxid 1:1 arányban történő egyesülésével állítható elő.

- Rajzoljátok fel a foszgén szerkezetét!

A szintézis gyökös mechanizmusú, melynek láncindító lépése a klórmolekula klórgyökökre történő hasadása. Láncvivő lépéseknek nevezzük az olyan elemi reakciókat, mely során gyök és molekula reakciója során szintén gyök keletkezik, míg a lánczáró lépések során gyökök rekombinálódnak egymással.

- Írjátok fel a láncindító (1 db), láncvivő (2 db) és lánczáró (3 db) lépések egyenleteit! Milyen melléktermék képződésével kell számolnunk a folyamat során?

A higanykatódos eljárással párhuzamosan fejlődött ki a diafragmás technológia, mely szintén kősó-oldat elektrolízisén alapszik, azonban ez esetben mindkét elektród anyaga grafit. Az elektroliázáló cella két felét egy diafragma választja el, melyen a nátrium-ionok képesek keresztülhaladni. Az anódtérbe áramlik be az elektroliázandó kősó-oldat, mely folyamatosan hígul az elektroliázis során, a cella másik felében pedig eredetileg desztillált víz van, melyből a folyamat során a nátrium-hidroxid oldat keletkezik.

- Írjátok fel, hogyan alakulnak az elektródreakciók a diafragmás eljárás esetében!

Az anódtérbe 800 liter $1,075 \text{ g/cm}^3$ sűrűségű 25 $m/m\%$ -os NaCl-oldatot vezetünk be, mely az eljárás során 18 $m/m\%$ -osra hígul, miközben 12 $m/m\%$ -os nátrium-hidroxid oldat keletkezik.

- 120 kA áramerősség alkalmazása mellett mennyi ideig tart az elektroliázis?
- Mekkora térfogatú desztillált víz volt a folyamat kezdetekor a katódtérben? A tiszta víz sűrűsége 1 g/cm^3 .

h) Miért van szükség a technológia során a diafragma alkalmazására?

Az eljárás termékeként nyert 12 $m/m\%$ -os NaOH-oldatot elvezetik, és nagyüzemi bepárlóban töményítik 42 $m/m\%$ -osra az oldószer elpárologtatásával.

- i) Az elektrolízis időigényének, és az így keletkezett híg NaOH-oldat tömegének ismeretében határozzátok meg, hogy óránként hány kg tömény oldat nyerhető!
- j) Óránként hány kg oldószert párologtatunk el?

Szeretnénk meghatározni, hogy a technológia kivitelezésének érdekében mekkora fűtőteljesítményre lesz szükségünk (a teljesítmény az egységnyi idő alatt befektetett energia – $1 \text{ W} = 1 \text{ J/s}$). A fűtőenergia-igény a kiindulási híg oldat, a nyert tömény oldat, valamint a keletkezett gőz fajlagos energiataralmának ismeretében határozható meg oly módon, hogy a végállapot összenergiájából (fajlagos energia és a rendszer tömegének szorzata) kivonjuk a kiindulási állapot összenergiáját.

($E_{\text{híg}} = -65 \text{ kJ/kg}$; $E_{\text{tömény}} = -36 \text{ kJ/kg}$; $E_{\text{göz}} = 2609,2 \text{ kJ/kg}$)

k) Határozzátok meg a fűtőteljesítményt!

A rendszer fűtését vízgőzzel valósítjuk meg, az összes befektetett energia a vízgőz kondenzációjából származik. A víz kondenzációja során felszabaduló hő: $-2243,4 \text{ kJ/kg}$.

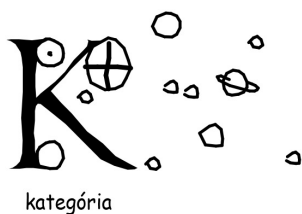
l) Mekkora adódik így az óránként beadagolt fűtőgőz tömege?

Az elektrolízis során keletkezett klórgázt kevert tartályreaktor gázbevezetőjébe viszik be, és toluol fény jelenlétében történő klórozását hajtják vele végre. A reakció során három különböző összegképletű termék keletkezik, a toluol mono-, di-, és triklórszármazéka. A termékelegy átlagos moláris tömege $155,8 \text{ g/mol}$, a mono-, és triklórszármazék anyagmennyiségének aránya 1,6.

m) Adjátok meg a három vegyület molarányát!

Sajnos az alkalmazott reaktor tisztítása nem volt megfelelő, az előző reakció során alkalmazott katalizátor nyomokban a készülékben maradt. Ennek hatására a toluol nem csak a metilcsoporton, hanem kis mértékben az aromás gyűrűn is klórozódott, így a monoklórszármazék valójában nem egyetlen vegyület, hanem két konstitúciós izomer keveréke.

- n) Rajzoljátok fel a két kérdéses vegyületet!
- o) Adjátok javaslatot a két vegyület elválasztására!

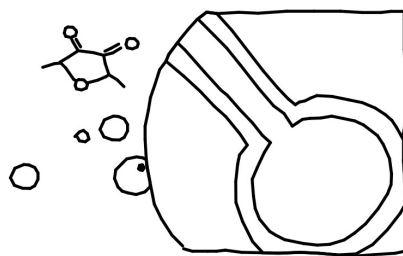


kategória

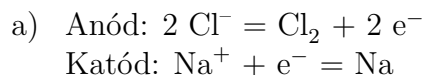
Első forduló: 2018. november 9.

Kémia megoldókulcs

XII. Dürer Verseny



Megoldás:



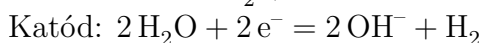
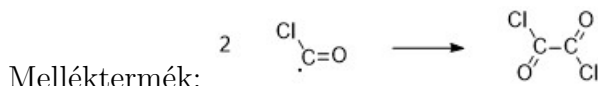
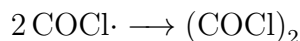
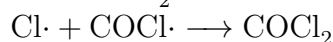
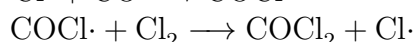
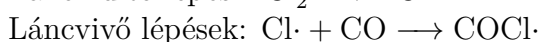
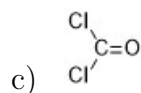
b) $t = 1 \text{ h} = 3600 \text{ s}$ és $I = 150 \text{ kA} = 150\,000 \text{ A}$

$$Q = I \cdot t = 5,4 \cdot 10^8 \text{ C} = n(\text{e}^-) \cdot F$$

$$n(\text{e}^-) = \frac{5,4 \cdot 10^8 \text{ C}}{96485 \text{ C/mol}} = 5597 \text{ mol}$$

$$n(\text{Cl}_2) = \frac{n(\text{e}^-)}{2} = 2798 \text{ mol és mivel } V_m = 24,5 \text{ dm}^3/\text{mol ezért:}$$

$$V(\text{Cl}_2) = n(\text{Cl}_2) \cdot V_m = 68560 \text{ dm}^3 = 68,56 \text{ m}^3$$



f) Mivel $V_{\text{be}} = 800 \text{ l}$ és $\rho = 1,075 \text{ g/cm}^3$ ezért

$$m_{\text{be}}(\text{oldat}) = 860 \text{ kg és } m_{\text{be}}(\text{NaCl}) = 860 \text{ kg} \cdot 0,25 = 215 \text{ kg}$$

Tételezzük fel, hogy az elektrolízis során x mol elektron halad át a cellán! Ekkor a belépő oldat tömege x mol NaCl tömegével csökken:

$$\frac{215 - 58,5x}{860 - 58,5x} = 0,18$$

az egyenletet megoldva $x = 1,255 \text{ kmol}$ adódik

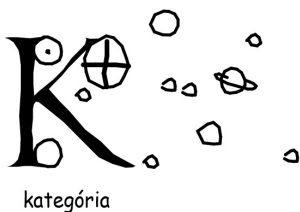
$$Q = I \cdot t = n(\text{e}^-) \cdot F \text{ és } I = 120 \text{ kA} = 120\,000 \text{ A}$$

$$t = \frac{n(\text{e}^-) \cdot F}{I} = \frac{1255 \cdot 96485}{120000} = 1009 \text{ s} = 16 \text{ perc } 49 \text{ s}$$

g) $n(\text{Na}^+)_{\text{áthalad}} = 1,255 \text{ kmol} = n(\text{NaOH})$, azaz $m(\text{NaOH}) = 50,2 \text{ kg}$

$$m(\text{oldat}) = \frac{50,2}{0,12} = 418,3 \text{ kg}$$

A katódtérben lévő víz tömege a diafragmán áthaladt nátrium-ionok tömegével nőtt, míg

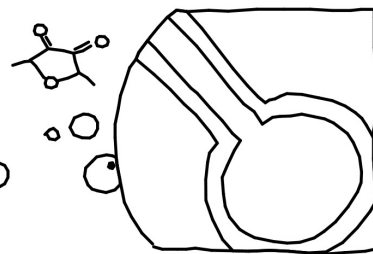


kategória

Első forduló: 2018. november 9.

Kémia megoldókulcs

XII. Dürer Verseny



a vízbontásból fejlődött hidrogén-gáz tömegével csökkent:

$$\Delta m = 23 \cdot 1,255 - 2 \cdot 1,255 / 2 = 27,6 \text{ kg}$$

$m(\text{kiindulási}) = m(\text{oldat}) - \Delta m = 418,3 - 27,6 = 390,7 \text{ kg}$ és mivel $\rho = 1 \text{ g/cm}^3$
ezért $V(\text{kiindulási}) = 390,7 \text{ liter}$

h) A diafragma szerepe:

- a keletkező NaOH-oldat szeparálása a sóoldattól
- a fejlődő gázok keveredésének meggátlása
- a klórgáz, valamint a lúgos oldat érintkezésének elkerülése (hipoklorit keletkezne)

i) $m(\text{belépő oldat}) = 418,3 \text{ kg}$ és $t = 1009 \text{ s} = 0,280 \text{ h}$

$$m(\text{híg}) = \frac{418,3 \text{ kg}}{0,280 \text{ h}} = 1492,4 \text{ kg/h}$$

Tudjuk, hogy $w(\text{híg}) = 0,12$ és $w(\text{tömény}) = 0,42$, és mivel az oldott anyag, azaz a nátrium-hidroxid mennyisége állandó felírható a következő egyenlet:

$$m(\text{híg}) \cdot w(\text{híg}) = m(\text{tömény}) \cdot w(\text{tömény})$$

$m(\text{tömény}) = 426,4 \text{ kg/h}$, azaz óránként 426,4 kg tömény oldat nyerhető.

j) A keletkező gőz mennyisége: $m(\text{gőz}) = m(\text{híg}) - m(\text{tömény}) = 1492,4 \text{ kg/h} - 426,4 \text{ kg/h} = 1066 \text{ kg/h}$. Tehát óránként 1066 kg oldószert kell elpárologtatnunk.

k) A megadott energiaértékek segítségével kiszámolható, hogy mekkora hőmennyiséget kell a fűtőgőznek biztosítani:

$$Q(\text{fűtőgőz}) = Q(\text{tömény}) + Q(\text{gőz}) - Q(\text{híg})$$

$$Q(\text{fűtőgőz}) = m(\text{tömény}) \cdot E(\text{tömény}) + m(\text{gőz}) \cdot E(\text{gőz}) - m(\text{híg}) \cdot E(\text{híg})$$

Ebből pedig $Q(\text{fűtőgőz}) = 795 \text{ kW}$ fűtőteljesítmény adódik.

l) A kondenzációval nyerhető energia a megadott adatok alapján 2243,3 kJ kg-onként.

$$Q(\text{fűtőgőz}) = m(\text{fűtőgőz}) \cdot E_{\text{párolgás}}$$

Ebből pedig $m(\text{fűtőgőz}) = 1275,8 \text{ kg/h}$ adódik, tehát óránként 1275,8 kg fűtőközeget kell beadagolni.

m) Legyen a monoklór:diklór:triklór származékarány $x:y:z$! A következő egyenletek írhatóak fel:

$$\begin{aligned} x + y + z &= 1 \\ 126,5x + 161y + 195,5z &= 155,8 \\ \frac{x}{z} &= 1,6 \end{aligned}$$

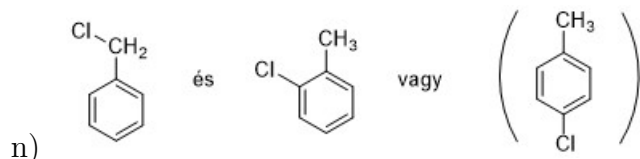
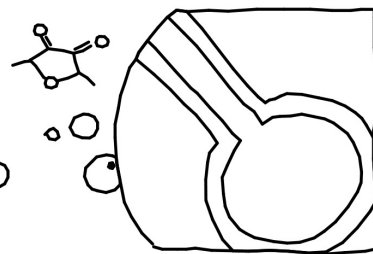
Megoldva az egyenletrendszert a következő adódik: $x=0,40$; $y=0,35$ és $z=0,25$.



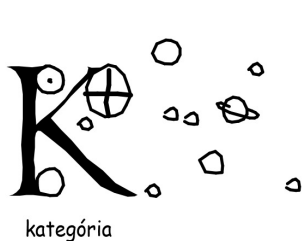
kategória

Kémia megoldókulcs

XII. Dürer Verseny



- o) A két vegyület elválasztásának a kulcsa az, hogy találjunk olyan tulajdonságot, amelyben relatíve nagy különbség van közöttük. Egyik ilyen tulajdonság lehet a forráspont, ugyanis a különböző forráspontot kihasználva desztillációval elválasztható a két vegyület. Másik ilyen tulajdonság lehet például a polaritás, melynek különbsége alapján kromatográfias elválasztás tervezhető.

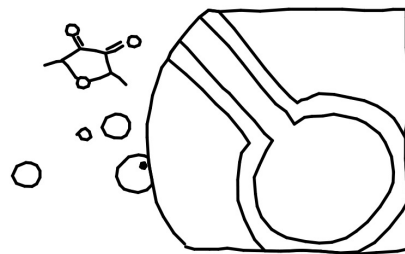


kategória

Első forduló: 2018. november 9.

Kémia megoldókulcs

XII. Dürer Verseny



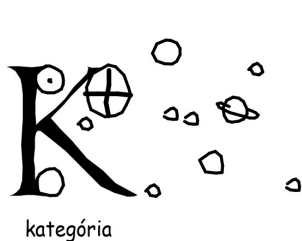
3. feladat

Egy rendkívül illékony folyadékelegyről tömegspektrometriás vizsgálat során kiderült, hogy három, azonos molekulatömegű vegyület alkotja. Az elegy 1,326 g-ját 18,41 dm³ standard állapotú levegőben (21 V/V% O₂ és 79 V/V% N₂) elégetve az égéstermékot tömény kénsavon átvezetve 1,987 g-mal nő a kénsavat tartalmazó edény tömege, majd ezután Ba(OH)₂ oldaton átvezetve, az oldat tömege 4,044 g-mal nőtt. Az ezen is átbuborékoló gázelegy 1,787 V/V%-a oxigén, a többi nitrogén.

- a) Mi a vegyületek összegképlete és mennyi a moláris tömegük?

Tudjuk, hogy 3 féle vegyület alkotja az elegyet: **A**-nak csak egyféle mono-klór származéka lehetséges, **B**-nek viszont 3, míg **C**-nek 4 különböző monoklór-származéka ismert. Különbözőnek nevezünk két származékot, ha molekulaszervezetükben és fizikai tulajdonságaikban eltérnek, kémiaiilag megkülönböztethetők.

- b) Rajzoljátok fel, és nevezzétek el **A-C** vegyületeket!
- c) Melyik megoldás klórszámazéka esetén léphet fel optikai izoméria?
- d) Az optikai izomereket is megkülönböztetve maximum hányféle anyag lehet a folyadék-elegyben?

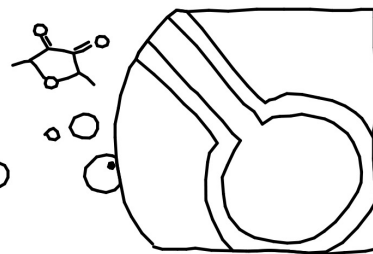


kategória

Első forduló: 2018. november 9.

Kémia megoldókulcs

XII. Dürer Verseny

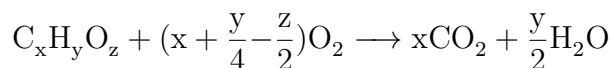


Megoldás:

- a) A $18,41 \text{ dm}^3$ standard állapotú levegőben $593,6 \text{ mmol}$ nitrogén és $157,8 \text{ mmol}$ oxigén volt. Tételezzük fel, hogy a nitrogén változatlanul megmaradt (nem volt nitrogén a molekulában), ekkor kiszámolható, hogy az égés befejeztével $604,4 \text{ mmol}$ gáz maradt, amiből $10,80 \text{ mmol}$ az oxigén. Tehát az égés során $147,0 \text{ mmol}$ oxigén fogyott el. A tömény kénsav a vizet köti meg, ennek anyagmennyisége $110,3 \text{ mmol}$. A $\text{Ba}(\text{OH})_2$ pedig a CO_2 -ot köti meg, aminek anyagmennyisége $91,9 \text{ mmol}$. Ez alapján felírhatók a következő anyagmennyiség-arányok:

$$n(\text{CO}_2) : n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{O}_2) = 5 : 6 : 8.$$

Az égés általános egyenlete pedig a következő:

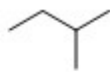


Ezek alapján 5 darab szénatom van egy molekulában ($x=5$) és 12 hidrogén atom (mivel $y/2=6$). Az oxigén esetében z -re 0 adódik, tehát nincs oxigén sem a molekulában. A molekula tömegét ellenőrizve kiderül, hogy más atom nem található a molekulában, a keresett vegyületcsoport az 5 szénatomot tartalmazó, nyílt láncú telített alkánok.

- b) **C:** pentán; **B:** metil-bután és **A:** 2,2-dimetilpropán



C
pentán



B
metil-bután



A
dimetil-propán

- c) A **B**-változat esetén léphet fel optikai izoméria.
d) Mivel az eredeti folyadékelegyen csak szénhidrogének vannak, így itt nem lép fel a kiralitás, tehát 3 féle molekula található az elegyenben.

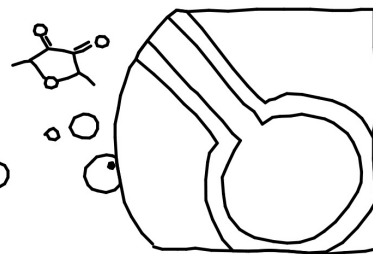


kategória

Első forduló: 2018. november 9.

Kémia megoldókulcs

XII. Dürer Verseny



4. feladat

Albrecht kedvenc α -aminosavával, a glicinnel (Gly) foglalkozunk az alábbi feladatban, mely a többi aminosavval ellentétben egy bizonyos, szerkezeti izomériából eredő tulajdonsággal nem rendelkezik.

- Mi ez a tulajdonság?
- Az emberi szervezetben mely aminosav izomerek fordulnak elő?

A glicint klórecetsav és ammónia reakciójával állíthatjuk elő.

- Hasonlítsátok össze a klórecetsav és az ecetsav sáverősségét! Mi az oka a különbségnek?
- Írjátok fel a reakcióegyenletet! Milyen típusú/mechanizmusú ez a reakció?

A reakcióban (melyben a glicinnel ekvivalens mennyiségű ammóniát használtak) keletkező mellékterméket a glicintől elválasztjuk, vízben oldjuk, majd 250,00 cm³-re hígított oldatának 12,00 cm³-es mintáit 8,00 vegyes%-os (8,00 g oldott anyag van 100 ml oldatban) NaOH-dal megtitráljuk, a fogyások átlaga 17,94 cm³ lesz. A keletkező glicint izoláljuk és készítünk belőle egy 250,00 cm³-es törzsoldatot. A törzsoldat 10,0 cm³-es mintáit 4,00 vegyes%-os NaOH oldattal, illetve 0,80 mol/dm³-es HCl oldattal is megtitráljuk malachitzöld indikátor mellett.

- Milyen formákban van jelen a glicin erősen savas közegben, közel semleges pH-n és lúgos közegben? Írjátok fel egyensúlyi egyenlettel!

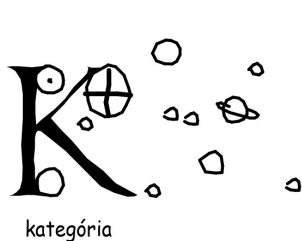
A Henderson-Hasselbalch egyenlet alapján az egyes formák koncentrációja azonos:

- Ha a $\text{pH} = \text{p}K_{s,1} = 2,34$
 - Ha a $\text{pH} = \text{p}K_{s,2} = 9,60$
- Ábrázoljátok a relatív koncentrációkat (tehát az előfordulási valószínűségeket) a pH függvényében! Jelöljétek rajta a fent említett pKs értékeket!
 - Vegyétek fel a glicin titrálási görbét (x tengelyen a mérőoldat fogyása, y tengelyen a pH szerepeljen) a NaOH-os és a HCl-os titrálás esetén! Jelöljétek rajta a pKs értékeket is!

Az izoelektromos pontban a glicin kizárólag az ikerionos szerkezetben van jelen, ami a fiziológiás körülményekre is a leginkább jellemző. Itt a molekula nettó töltése 0.

- Hányas pH-nál található az izoelektromos pont? Jelöljétek az ábrákon!
- Hány cm³ volt a fogyás a titrálások során?
- Mekkora a hibája az egyes titrálásoknak?

Megjegyzés: A malachitzöld indikátornak két átcsapási tartománya van: 0,0 - 2,0 és 11,6 - 14,0. Tegyük fel, hogy az átcsapást pontosan a tartomány közepén észleli szemünk. A relatív koncentrációk ábrázolása esetén vegyétek figyelembe, hogy két szélső állapotot jellemző forma egyszerre nem fordulhat elő, tehát egyszerre maximum két forma van jelen egy adott pH-értéken.

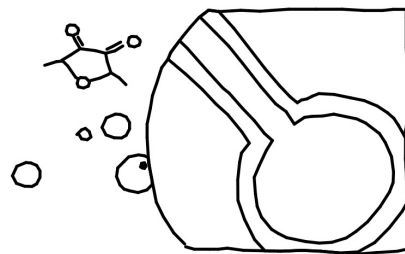


kategória

Első forduló: 2018. november 9.

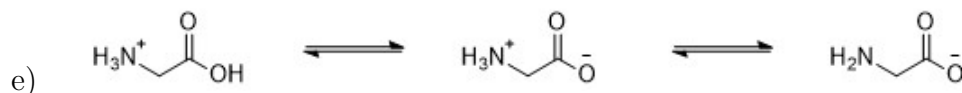
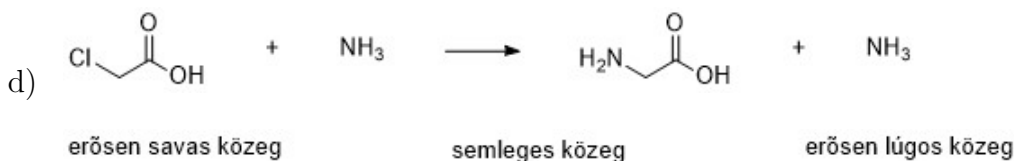
Kémia megoldókulcs

XII. Dürer Verseny



Megoldás:

- a) Ez a tulajdonság a kiralitás, vagy optikai aktivitás.
- b) Az L-aminosavak fordulnak elő az emberi szervezetben.
- c) A klórecetsav erősebb sav, mint az ecetsav. Ennek az az oka, hogy a klóratom elektronszívó hatása miatt segít stabilizálni a proton leszakadása után keletkező aniont, a savmaradékiont.



- f) Jelöljük a protonált glicin koncentrációját $[\text{H}_2\text{G}^+]$ -ként, az ikerionos glicin koncentrációját $[\text{HG}]$ -ként, míg a deprotonált glicin koncentrációját $[\text{G}^-]$ -ként. Induljunk el savas pH értékről! Tudjuk, hogy itt csak a protonált glicin, illetve az ikerionos szerkezet lesz jelen. Ha felírjuk a $K_{s,1}$ kifejezését könnyen észrevehető, hogy a pH ismeretében megkapjuk a két glicinforma arányát:

$$K_{s,1} = \frac{[\text{HG}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{G}^+]} \text{ azaz } \frac{K_{s,1}}{[\text{H}^+]} = \frac{[\text{HG}]}{[\text{H}_2\text{G}^+]}$$

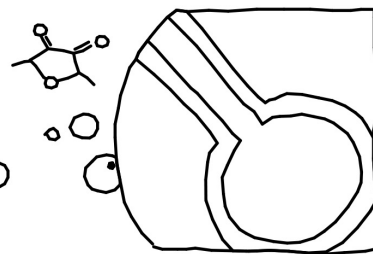
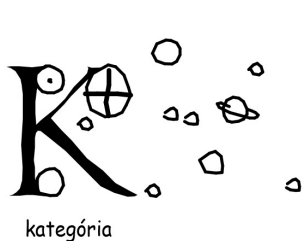
Tehát tetszőleges pH értéken egyszerű számolás után megkaphatjuk, hogy glicinnek hány %-a protonált és mennyi ikerionos szerkezetű. Például pH=0 értéken 1 mol ikerionos szerkezetre 218,8 mol protonált glicin jut, tehát 99,5 %-a a glicinnek protonált formában van jelen. Így haladva lépésenként felépíthető a relatív koncentrációk pH függésének első szakasza. A protonált glicin aránya elkezd csökkenni, az ikerionos szerkezet aránya ellenben nőni fog. Könnyen kiszámolható, hogy mely pH érték esetén lesznek a formák egyenlő mennyiségben jelen:

$$\text{ha } [\text{HG}] = [\text{H}_2\text{G}^+] \text{ akkor } \frac{K_{s,1}}{[\text{H}^+]} = \frac{[\text{HG}]}{[\text{H}_2\text{G}^+]} = 1 \text{ azaz } [\text{H}^+] = K_{s,1} \text{ vagyis } \text{pH} = \text{p}K_{s,1}$$

Hasonlóképpen elindulhatunk a lúgos tartományból is. Itt az ikerionos szerkezet mellett a deprotonált forma lesz jelen, ezért a $K_{s,2}$ kifejezését kell felírunk:

$$K_{s,2} = \frac{[\text{G}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{HG}]} \text{ azaz } \frac{K_{s,2}}{[\text{H}^+]} = \frac{[\text{G}^-]}{[\text{HG}]}$$

Ebben az esetben pH=14 esetén 1 mol ikerionos szerkezetre 25119 mol deprotonált forma jut, tehát csak 0,004 %-a lesz ikerionos szerkezetben a glicinnek. Az egyenlő mennyiség ebben az esetben a következőt jelenti:



ha $[HG]=[G^-]$ akkor $\frac{K_{s,2}}{[H^+]} = \frac{[G^-]}{[HG]} = 1$ azaz $[H^+] = K_{s,2}$ vagyis $pH = pK_{s,2}$

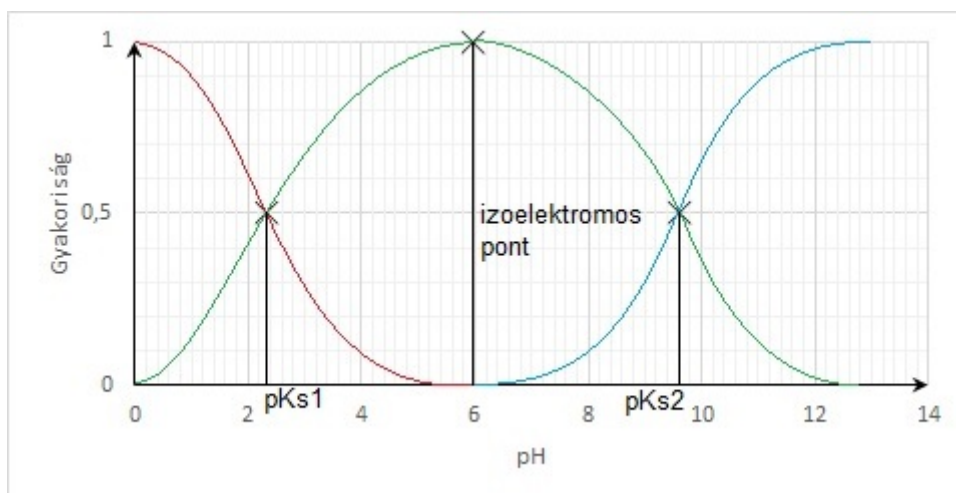
Az ábra befejezéséhez azt a pontot kell megtalálni, ahol elfogy a protonált forma és a deprotonált elkezd megjelenni. Ekkor az ikerionos formának maximuma van, itt tekinthető a molekula nettó töltése 0-nak, azaz ez az izoelektromos pont. Ennek megállapításához fejezzük ki az ikerionos szerkezet koncentrációját mindkét savállandó esetén:

$$[HG] = \frac{K_{s,1} \cdot [H_2G^+]}{[H^+]} = \frac{[G^-]}{K_{s,2} \cdot [G^-]} \text{ azaz } [H^+]^2 = K_{s,1} \cdot K_{s,2} \frac{[H_2G^+]}{[G^-]}$$

Mivel az izoelektromos pontban vagyunk, ezért tudjuk, hogy a két töltéssel rendelkező forma egyenlő mennyiségben van jelen, azaz hányadosuk értéke 1 lesz. Így a $[H^+]$ értéke kiszámolható a két savállandó szorzatának négyzetgyökeként. A matematikában megtanult logaritmus szabályok szerint pedig a pH érték a két pK_s számtani közepe lesz.

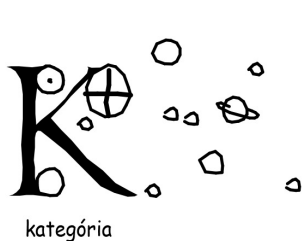
$$pH_{\text{izoelektromos}} = \frac{K_{s,1} + K_{s,2}}{2} = \frac{2,34 + 9,60}{2} = 5,97$$

Tehát a relatív koncentrációk a pH függvényében a következőképpen festenek:



- g) A kiindulási pont mindkét titrálás esetén az izoelektromos pont ($pH=5,97$) lesz, hiszen a tiszta vízben feloldott glicin egyensúlyi viszonyait semmilyen hatás nem tolja el protonált vagy deprotonált irányba. Amikor NaOH-dal titrálunk, akkor a titrálás végpontja az a pont, amikor a glicin teljes mennyisége deprotonált formában lesz jelen, míg a sósavval történő titrálás esetén az a pont, mikor a glicin teljes mennyisége protonált formába kerül. Ezek pontos megállapításához ki kell számolnunk a kiindulási koncentrációkat.

A glicin előállításánál vele ekvivalens mennyiségű sósav keletkezett. Ennek megállapításához hígított részletét titráltuk 8,00 vegyes%-os NaOH-dal. A fogyás $17,94 \text{ cm}^3$ volt, tehát a 12 cm^3 -es részletben $\frac{17,94 \cdot 8,00}{100} = 1,435 \text{ g}$ NaOH-nak megfelelő sósav volt. 250 cm^3 -ben pedig ezek alapján $29,9 \text{ g}$ NaOH-nak megfelelő sósav volt, ami anyagmennyiségben $0,7475 \text{ mol}$ sósavat jelent. Ez pedig azt jelenti, hogy pontosan ennyi glicin

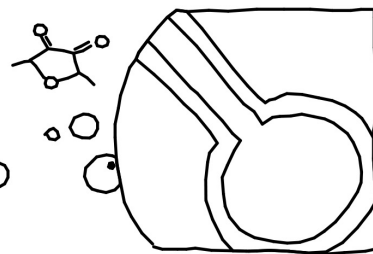


kategória

Első forduló: 2018. november 9.

Kémia megoldókulcs

XII. Dürer Verseny



keletkezett, így ha 250 cm^3 -ben oldottuk, majd $10\text{-}10 \text{ cm}^3$ -es részleteket titráltunk, akkor egy részletben $0,0299 \text{ mol}$, azaz $29,9 \text{ mmol}$ glicin jutott.

A NaOH-dal történő titrálás görbéjének megszerkesztése során ki kell jelölni néhány pontot, ahol meghatározzuk a pH-t és a fogyást. Az így megkapott pontokat összekötve megkapható a titrálási görbe. Például vegyük azt a pontot, mikor 10 mmol NaOH jutott az oldatba (ekkora mennyiség 10 cm^3 4 vegyes%-os NaOH mérőoldatban található). Ekkor $19,9 \text{ mmol}$ glicin marad ikerionos állapotban és 10 mmol glicin lesz deprotonálva, tehát a pH a következőképpen számolható ki:

$$[H^+] = \frac{K_{s,2} \cdot [HG]}{[G^-]} = K_{s,2} \cdot \frac{19,9}{10} = 5,00 \cdot 10^{-10}$$

Tehát a pH értéke $9,30$ lesz ebben a pontban.

Tehát a titrálási görbén a 0 cm^3 -es értékhez bejelölt $5,97$ -es pH után a 10 cm^3 -es érték esetén a $9,30$ -as pH magasságába lehet a pontot bejelölni. Hasonlóképpen ki lehet számolni a többi térfogathoz tartozó pH-értékét is. A titrálás elméleti végpontja pedig az a pont lesz, mikor a deprotonált glicin Na-sója lesz kizárólag az oldatban. Ehhez $29,9 \text{ mmol}$ NaOH-ra van szükség, ami $29,9 \text{ cm}^3$ mérőoldatban lesz. A keletkező só koncentrációja így a következő lesz: $c_{s\acute{o}} = \frac{29,9}{10,0 + 29,9} = 0,7494 \text{ mol/dm}^3$. Ekkor a pH a következőképpen számolható:

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_v}{K_{s,2}} \cdot c_{s\acute{o}}} = 5,462 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$$

Azaz pH = $11,74$ lesz az elméleti végpont.

A sósavval történő titrálás görbéjének megszerkesztése az előzőhöz nagyon hasonlóan történhet. Amikor 10 mmol HCl jutott az oldatba (ekkora mennyiség $12,5 \text{ cm}^3$ $0,80 \text{ mol/dm}^3$ -es mérőoldatban található), akkor $19,9 \text{ mmol}$ glicin marad ikerionos állapotban és 10 mmol kerül protonált állapotba, tehát a pH a következőképpen számolható ki:

$$[H^+] = \frac{K_{s,1} \cdot [H_2G^+]}{[HG]} = K_{s,1} \cdot \frac{10}{19,9} = 2,30 \cdot 10^{-3}$$

Tehát a pH értéke $2,64$ lesz ebben a pontban.

Tehát a titrálási görbén a 0 cm^3 -es értékhez bejelölt $5,97$ -es pH után a $12,5 \text{ cm}^3$ -es érték esetén a $2,64$ -es pH magasságába lehet a pontot bejelölni. Hasonlóképpen ki lehet számolni a többi térfogathoz tartozó pH-értékét is. A titrálás elméleti végpontja pedig az a pont lesz, mikor a protonált glicin Cl-sója lesz kizárólag az oldatban. Ehhez $29,9 \text{ mmol}$ HCl-re van szükség, ami $37,4 \text{ cm}^3$ mérőoldatban lesz. A keletkező só koncentrációja így a következő lesz: $c_{s\acute{o}} = \frac{29,9}{37,4 + 10,0} = 0,6311 \text{ mol/dm}^3$. Ekkor a pH a következőképpen számolható:

$$[OH^-] = \sqrt{K_{s,2} \cdot c_{s\acute{o}}} = 5,371 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$$

Azaz pH = $1,27$ lesz az elméleti végpont.

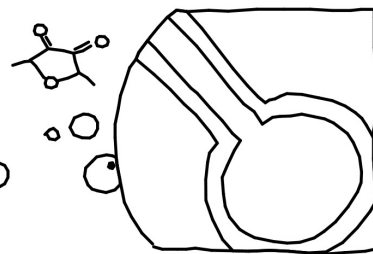


kategória

Első forduló: 2018. november 9.

Kémia megoldókulcs

XII. Dürer Verseny



- h) Az izoelektromos pont értéke 5,97.
- i) A NaOH-os titrálás esetén a 11,6 és a 14,0 átlaga 12,8-as pH, tehát itt észleljük az átcsapást, azaz a végpontot. Ez túl van az elméleti végponton, tehát a felesleg NaOH miatt lesz ekkora a pH. A 12,8-as pH-ból a 0,0631 mol/dm³-es NaOH koncentráció adódik. Ha feleslegben hozzáment még x cm³ mérőoldat, akkor a következő egyenlet írható fel:

$$0,0631 = \frac{x}{39,9 + x} \text{ amit megoldva } x = 2,69 \text{ cm}^3 \text{ adódik}$$

Tehát a titrálás végpontját $29,9 + 2,7 = 32,6$ cm³ mérőoldat hozzáadása után észleljük.

A sósavas titrálás esetén a 0,0 és a 2,0 átlaga 1,0-ás pH, tehát itt észleljük az átcsapást, azaz a végpontot. Ez "túl" van az elméleti végponton, tehát a felesleg HCl miatt lesz ekkora a pH. Az 1,0-as pH-ból a 0,100 mol/dm³-es HCl koncentráció adódik. Ha feleslegben hozzáment még y cm³ mérőoldat, akkor a következő egyenlet írható fel:

$$0,100 = \frac{0,8 \cdot y}{47,4 + y} \text{ amit megoldva } y = 6,77 \text{ cm}^3 \text{ adódik}$$

Tehát a titrálás végpontját $37,4 + 6,8 = 44,2$ cm³ mérőoldat hozzáadása után észleljük.

- j) A NaOH-os titrálás esetében a hiba kiszámolható a következő szerint:

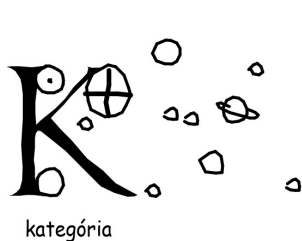
$$\frac{V_{\text{észlelt}}}{V_{\text{elméleti}}} = \frac{32,6}{29,9} = 1,0903$$

Tehát a mérés hibája 9,03 %-os.

A sósavas titrálás esetében a hiba kiszámolható a következő szerint:

$$\frac{V_{\text{észlelt}}}{V_{\text{elméleti}}} = \frac{44,2}{37,4} = 1,182$$

Tehát a mérés hibája 18,2 %-os.

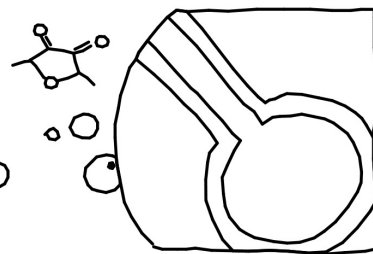


kategória

Első forduló: 2018. november 9.

Kémia megoldókulcs

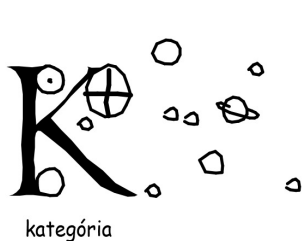
XII. Dürer Verseny



5. feladat

A mellékelt cikk bemutatja a cink-oxidokból előállított vékonyrétegek szenzorikus alkalmazását. Olvassátok el és válaszoljatok a következő kérdésekre a cikk alapján!

1. Írjátok fel a cink-acetát-dihidrát lúgos közegben történő hidrolízisének rendezett egyenletét, melynek során nanoméretű cink-oxid részecskéket állítunk elő. Mi a szerepe az előállítás során az alkoholnak? Milyen tulajdonságban fog különbözni két termék, ha a hidrolízist alkoholban, illetve dietilén-glikolban végezzük?
2. Egy másik módszer szerint, először cink-peroxid részecskéket állítanak elő. Ezen módszer során azonban ügyelni kell arra, hogy a pH ne csökkenjen 4 alá, ellenkező esetben a részecskék feloldódnak. Milyen egyensúlyi folyamatok vannak jelen egy ilyen rendszerben? Ez alapján indokoljátok meg, hogy miért oldódnak fel a részecskék a pH csökkenésével.
3. Mi történik a cink-peroxid pormintával a termogravimetriás kezelés során? Írjátok le a folyamat rendezett egyenletét!
4. A fenti két különböző módszerrel előállított részecskéket szilárd hordozóra vitték fel. A 2. ábra segítségével próbáljátok meg a saját szavaitokkal megfogalmazni, hogy hogyan működik a Langmuir–Blodgett technika, aminek segítségével szilárd hordozón alakítottak ki ZnO filmet a szerzők!
5. Mindkét esetben mikor a szilárd hordozón ZnO réteget alakítanak ki, nem kedvező az, ha túl vastag lesz a kialakított réteg. Miért?
6. A szerzők a létrehozott, hordozóra felvitt ZnO réteg vastagságát, és optikai tulajdonságait különböző modellekkel közelítették. Egy rendezett ZnO részecskés film esetében úgy találták, hogy a vékonyréteg vastagsága 500 nm, a réteget alkotó részecskék átmérője 234 nm, és a filmben két szomszédos részecske középpontjának távolsága 375 nm. Mekkora a kialakított vékonyréteg rétegszáma?
7. A felületek jellemzése utána a szerzők az általuk elkészített készülék segítségével vizsgálták a felületek adszorpciós tulajdonságait. Milyen módszerrel határozták meg a cikk szerzői a felületen adszorbeálódott anyag mennyiségét? Próbáljátok meg megfogalmazni a mérés lényegét a saját szavaitokkal!
8. Az adszorpciós tulajdonság vizsgálata során a szerzők az előállított rétegek felületét kémiailag módosították. Mi volt a módosítás célja? Mivel magyarázható az a jelenség, hogy az oktántiollal módosított cink-oxid felületen növekszik a hexán megkötődése, míg a víz megkötődése alig változik, a módosítatlan cink-oxid felülettel összehasonlítva? Mit gondoltok, az etanol megkötődése hogy változott volna ezen az oktántiollal módosított felületen?

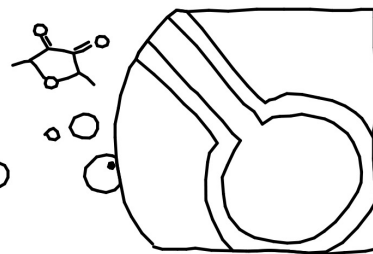


kategória

Első forduló: 2018. november 9.

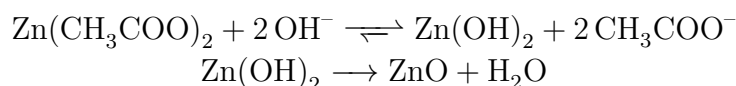
Kémia megoldókulcs

XII. Dürer Verseny



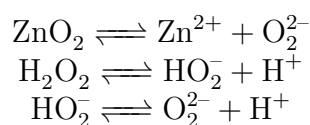
Megoldás:

1. A hidrolízist leíró egyenletek:



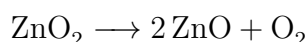
Az etanolt vízelvonó hatása miatt használják. A két módszer szerint előállított részecskék az alak és részecskeméret- eloszlásukban térnek el, a dietilén glikolban előállított ZnO részecskék monodiszperzek lesznek.

2. Egyensúlyi folyamatok:



A pH csökkenése során a H^+ ionok koncentrációja növekszik, ezáltal a sav-bázis egyensúlyok a peroxid-ion koncentráció csökkenésének irányába tolódnak el. Ez a Zn^{2+} ionok koncentrációjának növekedéséhez vezet, ami a részecskék feloldódásával jár.

3. Cink-oxidá alakul:



4. Először létrehoztak folyadék felületen egy egy részecske vastagságú filmet, amibe a szilárd hordozót belemerítve, és a filmet összenyomva a film átvándorol a szilárd hordozóra.
5. Azért, mert a sok réteg, vagy a nagyobb részecskeméret esetén a film átlátszósága és rendezettsége csökken, és a részecskék fényelnyelése és fényszórása jelentősebb hibát okoz.
6. A cikkben lévő (2)-es egyenletbe behelyettesítve a megfelelő értékeket az alábbi egyenlet adódik:

$$500 = 234 + (k-1) \cdot \sqrt{234^2 - \frac{375^2}{3}}$$

ahol k a rétegszám. Az egyenletet megoldva $k = 4$ -et kapunk eredményül.

7. A felületen adszorbeálódott anyag hatására a felület effektív törésmutatója megváltozik, ezért a róla visszaverődő fény spektruma is megváltozik, konkrétan a nagyobb hullámhossz felé tolódik el. Az eltolódás mértékéből kalibrációval meghatározható az adszorbeált mennyiség.
8. A módosítás célja az volt, hogy a felület érzékenysége és szelektivitása növekedjen. A módosított felület apolárisabb az oktántiol hosszú szénlánc miatt, amely kedvez a hexán megkötődésének, és gátolja a víz adszorpcióját. Az etanol jobban hasonlít a vízre, mint a hexánra, ezért valószínűleg csökkent volna a megkötődése az oktántiollal módosított felületen, de kisebb mértékben mint a vízé, hiszen kevésbé poláris.

A feladatok során 4 értékes jeggyel számoljatok! A szükséges adatok a függvénytáblázatban megtalálhatóak! Mindegyik feladat részletesen indokolt megoldása 20 pontot ér. A feladatok megoldásához függvénytáblázat, számológép és íróeszközök használhatóak. Sikeres versenyzést kívánunk!

a szervezők