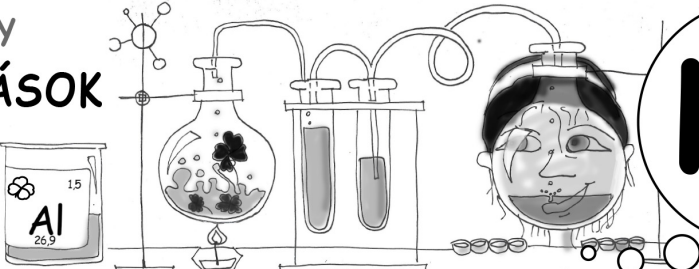


DÜRER VERSENY
KÉMIA MEGOLDÁSOK
9-12. OSZTÁLYOSOK

HELYI FORDULÓ:
2019. NOVEMBER 8.



K

+

kategoría

1. feladat

Bob egyik reggel felkelve a szokásos kávéját iszogatta, mikor véletlenül rácsöppent egy kávécsepp a periódusos rendszerére. Segítsenek neki rekonstruálni! A kávécsepp alatti három elem az alábbi módon helyezkedik el:

| | | |
|----|--|----|
| | | 1. |
| 3. | | 2. |

a) Az alábbi információk alapján írjátok be az elemeket a megfelelő helyre!

1. Ez az elem az alkálifémek közül csak a lítiummal alkot olyan stabil vegyületet (*), melyben ez az elem nem összetett ionként van jelen. A vegyület szilárd halmazállapotban bíbor színű, szuperionos vezető. A vegyületből vízzel reakcióba lépve lítium-hidroxid és ammónia keletkezik.
 - b) Írjátok fel a reakció egyenletét!
 - c) Bob $0,100 \text{ dm}^3$ vízbe $0,12 \text{ g}$ lítium-vegyületet szórt (a *-gal megjelölről van szó). Milyen lesz az oldat pH-ja, ha feltételezzük, hogy a termékek teljesen feloldódnak a vízben?

Megjegyzések: 25°C -on ammónia $pK_b = 4,75$ és lítium-hidroxid $pK_b = -0,36$, ahol $pK = -\lg K$, három nagyságrend különbség esetén pedig a kisebb érték elhanyagolható.

2. Ez az elem hidrogénnel olyan vegyületet képez, aminek molekuláiban apolárisak a kötések, mégis dipólusos a molekula. Ez a vegyület okozza a mocsarakban a „lidércfény” jelenséget, ami a szerves anyagok lebomlásakor és oxidációjakor keletkezik.
 - d) Melyik ez a vegyület? Írjátok le a nevét és képletét!
3. Az előzőkből már rájöhettetek, mi lehet a harmadik elem:
 - e) Melyik lehet az elem nyelvújításkori neve az alábbiak közül? Húzzátok alá vagy írjátok fel a többi feladatrész megoldása mellé a helyesnek vélt megoldást!

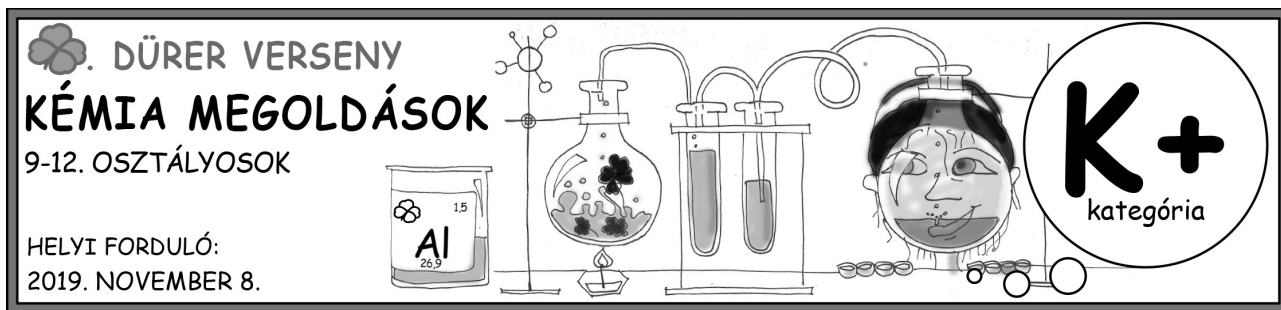
| | |
|----------|-----------|
| – Éljeny | – Szikeny |
| – Búzeny | – Gyulany |
| – Kovany | |

Az elemnek számos ismert izotópja létezik, ezek tömegszáma a 22–44 tartományba esik. A 28-as tömegszámúnak 92,33 %-os az előfordulási gyakorisága, a 29-esé 4,57 %, és a 30-asé 3,10 %. Ezek a stabil izotópok.

f) Határozzátok meg az elem moláris tömegét! (Írjátok le a számolás menetét!)

A 32-es tömegszámú izotóp radioaktív, felezési ideje 170 év.

- g) Milyen atom lesz belőle, ha béta-bomlással bomlik?
- h) 20 kg 32-es tömegszámú izotópból kiindulva hány darab 32-es tömegszámú izotóppal lesz kevesebb 1000 év elteltével? (A választ 3 értékes jegyre adjátok meg!)

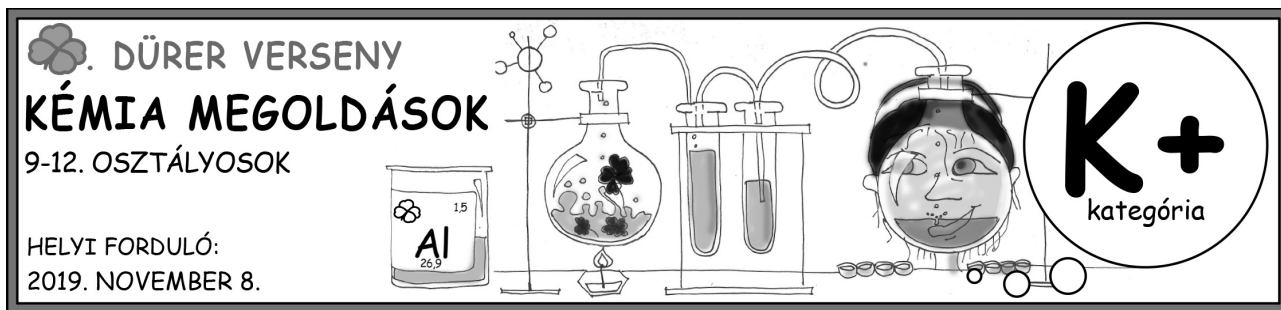


1. feladat megoldás

- a) A megadott információk alapján az 1-essel jelölt elem a nitrogén, a 2-essel jelölt a foszfor, míg a harmadik elem a szilícium.
- b) $\text{Li}_3\text{N} + 3 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 3 \text{LiOH} + \text{NH}_3$
- c) A lítium-hidroxid esetén $\text{p}K_b = -0,36$, tehát $K_b = 10^{0,36} = 2,291 \text{ mol/dm}^3$
 Az ammónia esetén $\text{p}K_b = 4,75$, tehát $K_b = 10^{-4,75} = 1,77 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$
 Ez alapján látszik, hogy az ammónia bázisállandója 5 nagyságrenddel kisebb, tehát a pH számolás esetén elhanyagolható. A 0,12 g lítium-nitrid (mivel $M = 35 \text{ g/mol}$) 3,43 mmol-nak felel meg, ezért belőle 10,29 mmol lítium-hidroxid keletkezik. Ez pedig azt jelenti, hogy a koncentrációja $0,103 \text{ mol/dm}^3$ lesz. Mivel a lítium-hidroxid bázisállandója kellően nagy ahhoz, hogy teljes disszociációt feltételezzünk, ezért a hidroxidionok koncentrációja is $0,103 \text{ mol/dm}^3$ lesz, ami 13,01-es pH-t eredményez. Ha viszont az egyensúlyi állandó segítségével határozzuk meg a hidroxidion koncentrációt, akkor $0,0986 \text{ mol/dm}^3$ adódik, amiből $\text{pH} = 12,99$ következik, tehát a teljes disszociáció feltételezése helyes volt.
- d) Foszfin, PH_3
- e) Kovany
- f) A számolás során egy előfordulási gyakorisággal súlyozott számtani közepet kell számolnunk. Így az elem moláris tömegére $28,11 \text{ g/mol}$ adódik.
- g) Ha pozitív béta-bomlással alakul át, akkor 32-es tömegszámú bórízotóp lesz belőle, mert a folyamat során egy protonból neutron keletkezik pozitron kilépése mellett. Ha negatív béta-bomlással alakul át, akkor pedig 32-es tömegszámú foszforízotóp lesz belőle, ugyanis ekkor egy neutronból lesz proton és elektron. (Ez a foszfor izotóp valószínűbb, hogy negatív béta-bomlással fog bomlani, hiszen inkább mondható neutronban dúsnak, mint protonban dúsnak.)
- h) A radioaktív bomlás esetén a következő képlet írja le az atomok számának időbeli alakulását:

$$m = m_0 \cdot 2^{-\frac{t}{T}},$$

ahol m az adott t idő eltelte után megmaradt atomok tömegét, a m_0 a kezdetben meglévő atomok tömegét, míg T a felezési időt jelöli. Behelyettesítés után azt kapjuk, hogy $0,339 \text{ kg}$ 32-es tömegszámú izotóp marad 100 év elteltével, tehát $19,661 \text{ kg}$ bomlott el. Ebből könnyen kiszámítható, hogy 1000 év alatt $3,69 \cdot 10^{26}$ darab atommal lett kevesebb.



2. feladat

Metálhed Agricola a királyi alkímista azt a feladatot kapta nemes uralkodójától, hogy a birodalom jóléte érdekében minél több aranyat állítson elő más – lehetőleg olcsó – fémekből. Metálhed barátunk be is vetette magát a királyi sufni rejtelseibe, majd elkezdett kísérletezni néhány fémdarabbal.

Az igen fejlett vegyi ismeretekkel és felszereléssel rendelkező alkímista először valamennyi számára ismeretlen fémet feloldott sósavban, majd a keletkezett oldatot két egyenlő részre osztotta, hogy maradjon belőle későbbi kísérletekre is. Az oldat első felét NaOH-dal semlegesítette, majd a keletkezett csapadékot leszűrte, lemérte, és egy zárt üvegben félretette. A tömeg pontosan egy unciának, vagyis 28,35 grammnak adódott.

Mivel egy kísérlet nem kísérlet, másnap ismét elvégezte ugyanezt a műveletsort, ám meglepve tapasztalta, hogy más színű és nagyobb tömegű (1,189 uncia) csapadék keletkezett. Ezt a csapadékot ki is hevítette, majd a tömegét ismét lemérte, ez 0,8886 uncia tömegű lett.

- a) Milyen színű volt a második napon keletkezett csapadék? Számítással igazoljátok választotokat!

Másnap az uralkodót nem sikerült lenyűgöznie Metálhednek a csapadékkal, lévén annak színe legcsekélyebb mértékben sem hasonlított az arany selymes csillogására. Ezek után a kincstárban talált patinás réztárgyakkal kezdett kísérletezni.

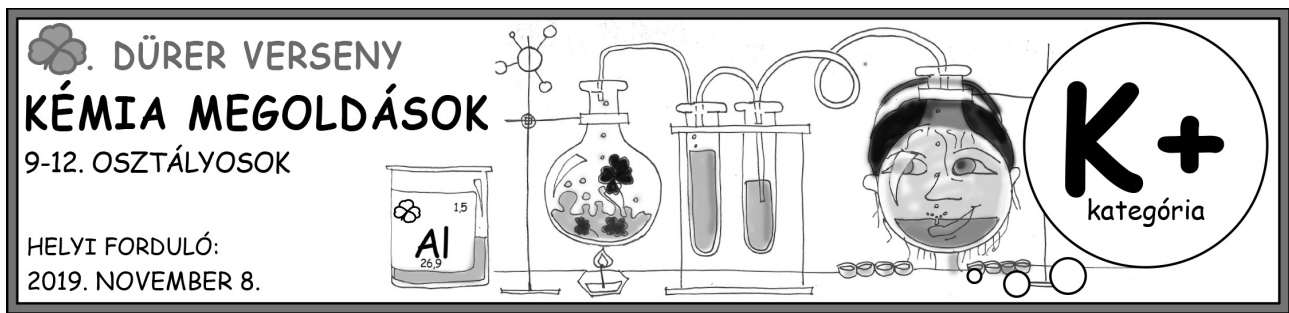
- b) Tekintsük a patinát (bázisos réz-karbonát) állandó összetételű elegykristálynak, melyben a hidroxid és karbonát ionok anyagmennyiség aránya 2:1. Írjátok fel a patina képződésének rendezett reakcióegyenletét!

Agricola nekilátott, hogy a patinát rézzé alakítsa, bízva benne, hogy ezzel is elnyerheti az uralkodó tetszését. Több sikertelen próbálkozása közül egy eredményre vezetett, amikor is egy patinás rézkupát elektrolitoldatba mártott úgy, hogy egy alumínium darabbal érintkezzék. Ekkor pezsgést tapasztalt, miközben az elektrolit opálössá vált, illetve a patina helyén vörös színű fém képződött.

- c) Írjátok fel a patinával és az alumíniummal lejátszódó folyamatok reakcióegyenleteit!

A reakció során keletkezett gázt 10000 cm^3 pH = 12-es nátrium-hidroxid oldatba vezette. Tételezzük fel, hogy az összes gáz feloldódott és oldatban is maradt. Így az oldat pH = 7-es lett. Az oldat térfogatváltozásától eltekinthetünk.

- d) Hány uncia réz keletkezett a reakció során?
($pK_{s,1} = 6,36$; $pK_{s,2} = 10,25$)



2. feladat folytatás

Mivel a királyt ez a megoldás sem nyugozta le, az alkimista végső kétségbeesésében elhatározta, hogy csalni fog. Aranyat vásárolt, amit ezüsttel ötvözött, hogy így növelje meg annak tömegét és térfogatát, ám mivel a király sem volt teljesen ostoba, hamar átlátott a szitán, és egy jól hőszigetelt edényben lévő választóvízbe dobta a fémdarabot, majd egy hőmérővel mérte a hőmérséklet változását.

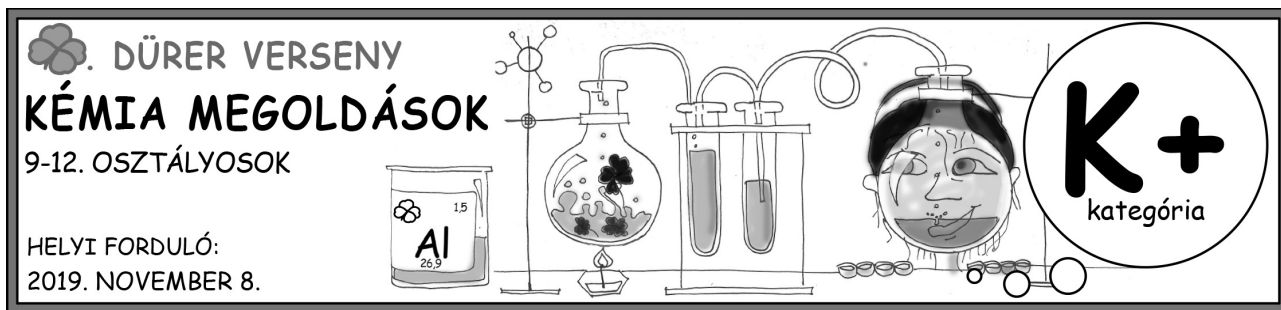
A király ezek után megfenyegette, hogy ha másnapra nem talál ki egy megoldást, az igen kellemtelen következményekkel bírhat Agricola egészségére nézve. Metálhed a megfelelő motivációt megkapva meglátogatta a megkeseredett bányát, Biri nénit és tőle kért segítséget. Ő egy csodaszert adott neki, azzal az utasítással, hogy csak dobjon bele egy darab ólmot, és az lassan arannyá változik.

Agricola egy nagy darab ólmot tett a 250 ml sárgás színű oldatba, majd az oldat elszíntelenedése, és a reakció teljes lezajlása után 0,10555 uncia fehér csapadék leválását tapasztalta, valamint az ólomdarab felületén arany bevonat keletkezett. Tudjuk, hogy a fémdarab tömege 0,039398 unciával csökkent, illetve a szilárd anyag oldhatósági szorzata $L = 1,6 \cdot 10^{-5}$.

e) Milyen anyag volt a kezdeti oldatban? Számítással igazoljátok választókat!

A király délután a kincseit szemlélve mégis rájött, hogy az így elkészült arannyal valami nem stimmel. Türelmét végleg elvesztve boszorkánysággal vádolta szegény Metálhed Agricolát, aki így másnapra fejvesztett állapotba került.

f) Miről jöhetett rá a király, hogy nem igazi aranyat tart a kezében?



2. feladat megoldás

a) Elsőként érdemes átváltani az unciában megadott mennyiségeket grammra:

$$m_{cs1} = 28,35 \text{ g}, m_{cs2} = 33,72 \text{ g} \text{ és } m_{kihevített} = 25,19 \text{ g}$$

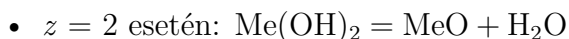
Belátható, hogy a semlegesítés során hidroxid-csapadékok képződtek. Ezen csapadékok hevítésekor vízvesztés következik be. A távozó víz tömege kiszámítható:

$$m_{v\acute{z}} = m_{cs2} - m_{kihevített} = 8,524 \text{ g}, \text{ mely anyagmennyisége: } n_{v\acute{z}} = 0,4736 \text{ mol}$$

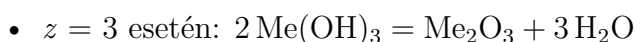
Ha az ismeretlen fém Me^{z+} -ként van jelen a sósavban oldás után, a töltésszám szerint felírhatók a következő esetek:



Egyszerű sztöchiometria alapján kiszámítható, hogy $n_{MeOH} = 0,9471$ mol, az ehhez tartozó moláris tömeg (35,60 g/mol) alapján pedig $Me =$ nátrium lehetne, ez viszont nem bizonyul jó megoldásnak a vízoldható sói miatt.

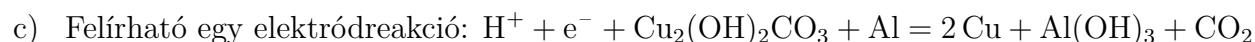
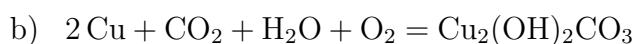


Egyszerű sztöchiometria alapján kiszámítható, hogy $n_{MeOH} = 0,4736$ mol, az ehhez tartozó moláris tömeg (71,18 g/mol) alapján $M(Me) = 37,18$ lehetne, mely szintén nem bizonyul jó megoldásnak.

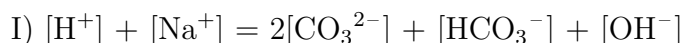


Egyszerű sztöchiometria alapján kiszámítható, hogy $n_{MeOH} = 0,3157$ mol, az ehhez tartozó moláris tömeg (106,8 g/mol) alapján $M(Me) = 55,8$ g/mol, azaz a vas lehetne, és ez jó megoldásnak bizonyul, hiszen a vas(II)-klorid levegőn állva vas(III)-kloriddá oxidálódik, így magyarázható a különböző csapadéktömeg és a szín is.

A második csapadék tehát a vas(III)-hidroxid, melynek színe barna.



d) Mivel a pH éppen semleges, az oldódott szén-dioxidnak feleslegben kell lennie a nátrium-hidroxidra nézve, hiszen a nátrium-karbonát lúgosan hidrolizál. Ilyenkor az oldatban jelen van a szénsav, a hidrogénkarbonát-, és a karbonát-ion is. Az ionok koncentrációival felírható egy töltésmérleg:



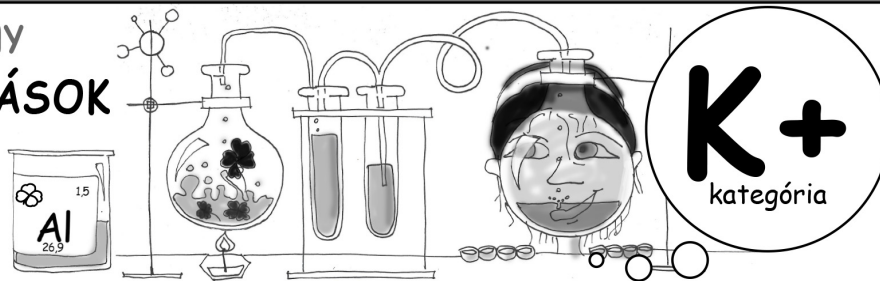
Az összes szén-dioxid koncentrációjára pedig igaz:



 **DÜRER VERSENY**
KÉMIA MEGOLDÁSOK

9-12. OSZTÁLYOSOK

HELYI FORDULÓ:
2019. NOVEMBER 8.



A hidroxidion-koncentráció, valamint a hidrogénion-koncentráció a pH alapján adott, 10^{-7} mol/dm³. A nátriumionok mennyisége pedig az eredeti pH-ból kifejezhető:
 $pOH = 2$, azaz $[OH^-] = [Na^+] = 0,01$ mol/dm³.

Tekintsük a második proton leszakadását, így a $[CO_3^{2-}]$ -t elhanyagolhatónak. Az I) egyenletbe behelyettesítve, egyszerűsítve megkapható, hogy $[HCO_3^-] = 10^{-2}$ mol/dm³. A $K_{s,1}$ felhasználásával megkaphatjuk, hogy $[H_2CO_3] = 2,29 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³. A II) egyenletbe behelyettesítve $[HCO_3^-]$ és $[H_2CO_3]$ értékét kiszámítható, hogy $c_{CO_2} = 0,01229$ mol/dm³. Az összes szén-dioxid anyagmennyisége ebből: $n_{CO_2} = 0,1229$ mol (a térfogat ugyanis 10 dm³).

A c) feladatban megadott egyenlet alapján ez megegyezik a leváló réz anyagmennyiségének a felével, tehát $n_{Cu} = 0,2458$ mol, melynek tömege: $m_{Cu} = 15,61$ g.
Ez unciában megadva: 0,5506 OZ.

- e) A tömegek rendre: $m_{cs} = 2,991$ g és $m_{változás} = -1,1167$ g
Belátható, hogy az oldatban valószínűleg valamilyen aranyvegyület található és ez elektrokémiai reakcióba lép az ólommal. Az arany oxidációfoka +1 és +3 lehet. A hozzá kapcsolódó ligandum töltése azonban bármit felvehet, így több esetet kell vizsgálnunk.

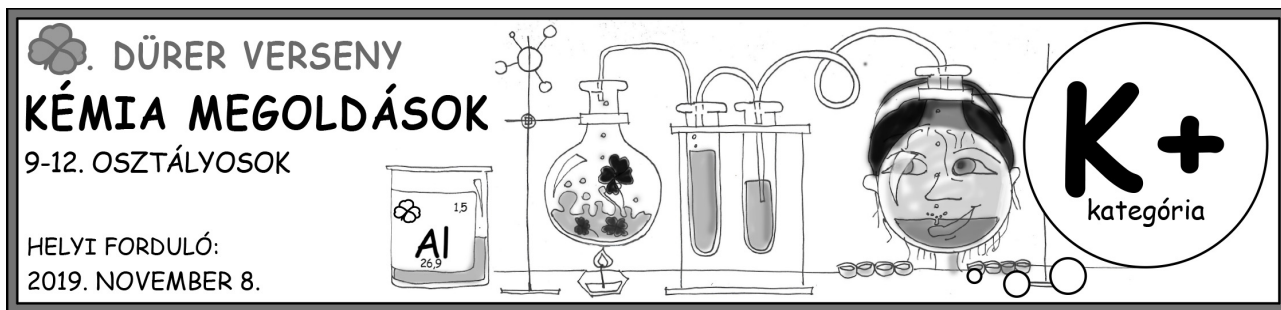
Vizsgáljuk elsőként, hogy mi jön ki egyszeres negatív töltés esetén! Ilyenkor az ólomcsapadék képlete: PbX_2 . Ha az arany +1-es: $2 AuX + Pb = 2 Au + PbX_2$
Ilyenkor a tömegváltozásra felírható a képlet: $-1,1167 = 2x \cdot 197 - 207,2x$, ahol $2x$ a kiváló arany anyagmennyisége, és x az oldatba jutó ólom anyagmennyisége. Ebből x értéke negatív szám, így látható, hogy ez az eset nem helytálló.

Ha az arany +3-as: $2 AuX_3 + 3 Pb = 2 Au + 3 PbX_2$
Ilyenkor analóg módon felírható a képlet: $-1,1167 = 2x \cdot 197 - 3x \cdot 207,2$, ahol $2x$ az arany, $3x$ az ólom anyagmennyisége. Ebből $x = 4,906 \cdot 10^{-3}$ mol. Az ólom anyagmennyisége ennek 3-szorosa: $n_{Pb} = 0,01472$ mol, ennek y mol mennyisége oldatban, többi része a csapadékban található.

$PbX_2 = Pb^{2+} + 2 X^-$ tehát az oldatban $[Pb^{2+}] = \frac{y}{0,25} = 4y$ illetve $[X^-] = \frac{2y}{0,25} = 8y$.
Az oldhatósági szorzatra felírható az egyenlet: $L = 4y \cdot 8y^2 = 1,6 \cdot 10^{-5} = [Pb^{2+}] \cdot [X^-]^2$.
Ebből $y = 3,9685 \cdot 10^{-3}$ mol, tehát a csapadék anyagmennyisége adott:
 $n_{cs} = 0,01472 - y = 0,01075$ mol, mellyel a csapadék tömegét osztva megkapjuk a csapadék moláris tömegét: $M_{cs} = 279$ g/mol.

Kivonva ebből az ólmot, megkapjuk, hogy $M_X = 35,5$ g/mol, mely megegyezik a klór moláris tömegével. Teljesül rá a feltétel, mely megköti, hogy egyszeresen negatív ligandum legyen, így a klórt elfogadhatjuk megoldásként.
Tehát az eredeti oldat az $AuCl_3$ oldata volt.

- f) A legkézenfekvőbb megoldás a sűrűségekben rejlik: az arannyal bevont ólomtömb sűrűsége jóval kisebb, mint a színaranyé, így adott térfogatú arany tömege is érzékelhetően nagyobb.



3. feladat

A laboráns ismeretlen A_1B_1 képletű sót szeretne azonosítani. A moláris tömegét híg oldatának tiszta víztől történő fagyáspontkülönbségével szeretné megállapítani ($\Delta T = T_M \cdot c_R \cdot i$, ahol T_M az oldószerre jellemző krioszkópos állandó, c_R az oldat Raoult-koncentrációja (megadja, hogy hány mol oldott anyag található 1 kg oldószerben), i pedig a disszociáció esetén létrejövő ionok számának összege – pl. a NaCl-nál 2, de a Na_2SO_4 -nál már 3). Viszont elfelejtette a víz krioszkópos állandóját, így azt 4,00 $m/m\%$ -os etilén-glikol-oldat felhasználásával szeretné a fenti módszerrel kideríteni. A fagyáspont-változás 1,25 K-nek adódott.

- a) Mennyi a víz krioszkópos állandójának számértéke?

Ezután 10 g só 250 g vízben való oldása után mérést végzett, a fagyáspont-változás ekkor 0,979 K-nek adódott (a só $AB \rightarrow A^+ + B^-$ formában teljesen disszociál).

- b) Határozzátok meg a só moláris tömegét?
c) Mi lehet a só képlete, ha $M_A : M_B = 1 : 1,714$?

15,2 g sóból 100 cm^3 oldatot készített, ennek 10-10-10 cm^3 -ét ismeretlen koncentrációjú $KMnO_4$ -oldattal titrálta kénsavas savanyítás után. (Ekkor K_2B , $Mn(II)B$, és A_2B_3 keletkezik víz mellett a reakció során.)

- d) Írjátok fel a reakció egyenletét?

A titrálást színváltozásig végezve a fogyások átlaga 4,82 cm^3 volt.

- e) Mennyi a $KMnO_4$ -oldat anyagmennyiség koncentrációja?

A titrálás után visszatette a sót a szekrénybe, viszont a tároló tetejét nem tette vissza rá. Mikor legközelebb kivette a sót, érdekes dologra lett figyelmes.

- f) Milyen szemmel látható dolgot vehetett észre, és mi ennek a magyarázata?

A változás miatt szeretné megnézni a vegyület tisztaságát. 10,00 cm^3 $KMnO_4$ -oldatot (az előzőekben titrálásra használt oldatból származót) szeretné megtitrálni a só 10 g-jából készített 50 cm^3 -es oldat adagolásával.

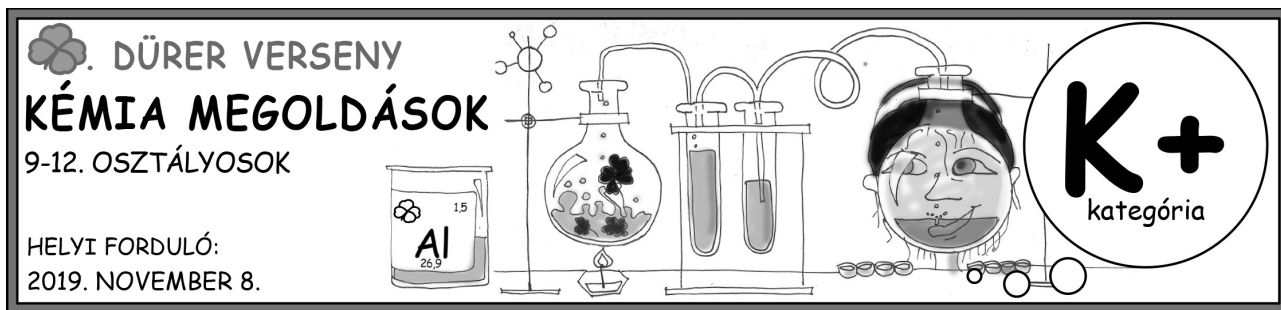
- g) Hány tömegszázalék szennyeződést tartalmaz a só, ha 19,2 cm^3 volt a fogyás?

4. DÜRER VERSENY
KÉMIA MEGOLDÁSOK
 9-12. OSZTÁLYOSOK

HELYI FORDULÓ:
 2019. NOVEMBER 8.

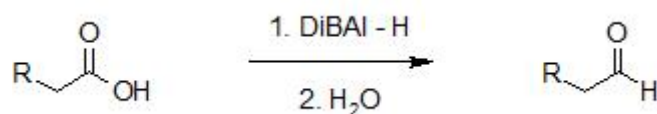
3. feladat megoldás

- a) Ha veszünk 1000 g vizet, akkor 41,67 g etilénlikolt kell hozzáadnunk, hogy 4,00 $m/m\%$ -os oldatot kapjunk. Ennyi glikol anyagmennyisége 0,672 mol, tehát az elegy Raoult-koncentrációja 0,672 mol/kg. Ezt és a mért 1,25 K fagyáspont-változást behelyettesítve (mivel a glikol nem disszociál, ezért $i = 1$ mellett) T_M -re $1,86 \frac{\text{kg}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$ adódik.
- b) 1000 g vízben 40 g oldott anyag lenne, aminek a Raoult koncentrációja $\frac{40}{M}$. Ezt, illetve a mért 0,979 K fagyáspont-változást behelyettesítve az egyenletbe $M = 152$ g/mol adódik ($i = 2$ mellett).
- c) Ha 1 mol sóban x g A van, akkor $1,714x$ g B van mellette. Tehát $152 = (1 + 1,714)x$, amiből x -re 56 adódik. Ez azt jelenti, hogy a kation a vas(II)-ion, míg az anion a szulfátió, tehát a só képlete FeSO_4 .
- d) $10 \text{FeSO}_4 + 2 \text{KMnO}_4 + 8 \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + 2 \text{MnSO}_4 + 5 \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$
- e) 15,2 g FeSO_4 0,1 mol és 10 cm^3 -ben 0,01 mol van belőle, ami az egyenlet alapján 0,002 mol KMnO_4 -tal reagál. Tehát 0,002 mol kálium-permanganát van $4,82 \text{ cm}^3$ oldatban, azaz a koncentrációja $0,415 \text{ mol/dm}^3$.
- f) A zöld színű só egyes részein sárgásbarna szennyeződés jelent meg, ugyanis levegőn állva a Fe^{2+} Fe^{3+} -vá alakult.
- g) 10 cm^3 KMnO_4 oldatban $4,15 \cdot 10^{-3}$ mol permanganátió található, ami 0,02075 mol FeSO_4 -tal reagál. Ha ennyi FeSO_4 volt $19,2 \text{ cm}^3$ oldatban, akkor $50,0 \text{ cm}^3$ -ben 0,0540 mol volt, aminek a tömege 8,21 g. Tehát a maradék 1,79 gramm már $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, azaz 17,9 $m/m\%$ szennyeződést tartalmaz a só.



4. feladat

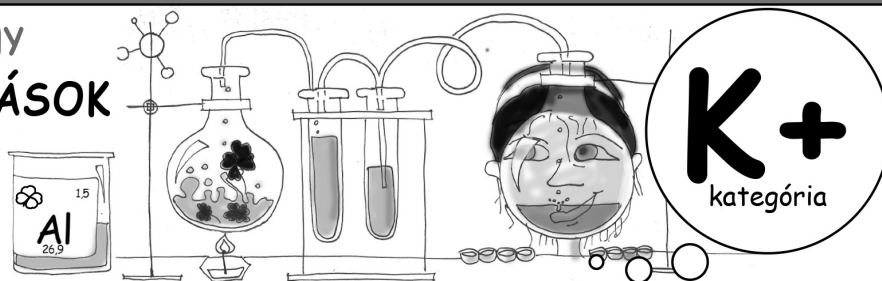
4-metilpentánsavat szeretnénk előállítani, hogy utána kipróbálhassunk egy redukciós reakciót, melynek végén egy aldehidet kapunk. A második, redukciós lépés általános reakcióegyenletét itt láthatjátok:



A 4-metilpentánsavat aldehiddé redukáljuk a kipróbálni kívánt DiBAL-H reagens segítségével (diizopropil-alumínium-hidrid). Ez a hidrid azért érdekes redukálószer, mert megfelelő arányú adagolásával a redukció leállítható az aldehid állapotnál. Ez a megállíthatóság általában nem következik be, mert a redukálószer a karbonsav redukciója után a könnyebben redukálható aldehid termékkel is reakcióba lépnek, azzal alkoholt képezve, és így nem reagált karbonsavat, sok alkoholt, és minimális mennyiségű aldehidet kapnánk az eljárás végén. A DiBAL-H-val is vigyázni kell ám, például kétszeres sztöchiometriai arány esetén már hezitáció nélkül leredukál karbonsavakat a megfelelő alkoholig. A reakcióban 2. pontként hozzáadott víz a reakció lejátódása után szükséges az elegy „feldolgozásához”, de maga a redukciós reakció teljesen víz- és oxigénmentes közegben kell, hogy játszódjon. Az első pár kérdés erre a redukciós reakcióra vonatkozik.

- Írjátok fel a 4-metilpentánsav vonalképletét, vagy félkonstitúciós képletét, és nevezzétek el IUPAC-nevezéktanak megfelelően a redukcióval keletkezett aldehidet!
- Melyik reakciópartnert alkalmaznátok feleslegben annak érdekében, hogy a reakció nagymértékben csak az aldehid keletkezéséig jusson el?
- A reakció lejátódása után a keletkezett aldehidet a feleslegben maradt reakciópartnertől desztillációval el lehet-e hatékonyan választani? Válaszotokat indokoljátok!
- A DiBAL-H egy érzékeny reagens, vízzel és/vagy levegővel érintkezés esetén a nem kedvező mellékfolyamatok dominanciája anyagi és személyi károkat okozhat, de még ennél is sajnálatosabban nem kapjuk meg a kívánt végterméket. Hogyan biztosítanád a reakciót megelőző tisztítási lépések során a karbonsav vízmentességét? (A 4-metilpentánsav forráspontja 199 °C standard nyomáson.)

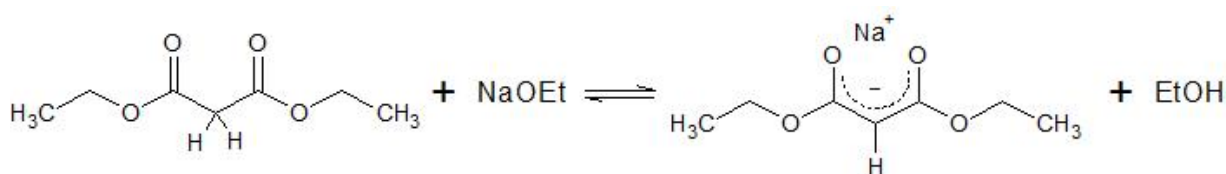
Most, hogy megnéztük, mi is ez a kipróbálni kívánt redukció, nézzük meg azt is, hogy honnan is lett 4-metilpentánsavunk. A laborban maradt egy másik projektből 1-jód-2-metilpropán (izobutil-jodid), ezt fogjuk felhasználni. Ezért a 4-metilpentánsavat malonészter-szintézissel, egy nagyon praktikus szerves kémiai eljárással fogjuk elkészíteni. A malonészter (malonsav dietilésztere, a malonsav pedig szép nevén propándisav, az oxálsavval kezdődő homológ sor oxálsav utáni tagja) a másik reagensünk az előállítás során.



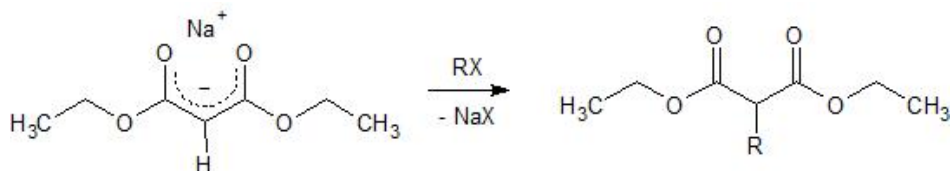
4. feladat folytatás

- e) Ha ismert, hogy a malonészter-szintézis során az izobutil-jodidból ugyanakkora anyagmennyiségű 4-metilpentánsav képződik, akkor a malonészter-szintézis és az utána következő reduktív lépés során a kiindulási 31,05 g izobutil-jodid hány százaléka alakult át aldehiddé, ha 10,46 g aldehidet sikerült izolálni az eljárás végén?

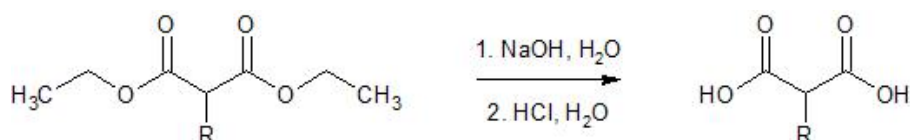
Azért vessünk egy közelebbi pillantást erre a malonészter-szintézisre, hogy mi is történik, és hogyan kiviteleztek. A malonészter középső szénatomján lévő egyik hidrogén más C–H kötésekhez képest nagyságrendekkel savasabb ($pK_s = 14,0$), így egy megfelelően erős bázissal (pl. nátrium-etoxid) viszonylag könnyen eltávolítható. Az ezután visszamaradó szerves anionban nagyfokú delokalizáció alakul ki, aminek az a következménye, hogy az anion sokkal stabilabb, mint amit valaki elvárhatna egy negatív töltést hordozó szénatomtól. Ezért is ennyire savas az egyik hidrogén. Ezt a folyamatot az alábbi reakció mutatja:




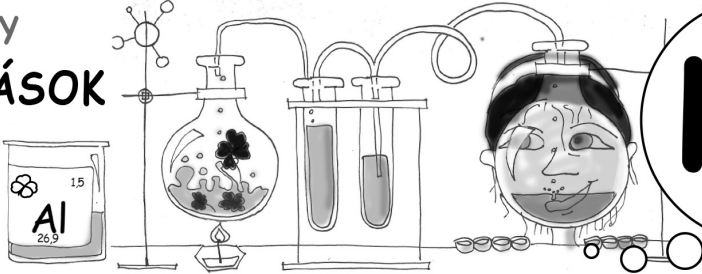
A kapott só anionján ez a delokalizálódott elektrópár ezek után nagyon izgalmas dolgokra képes, például alkil-halogenid (a mi esetünkben 1-jód-2-metilpropán, vagy izobutil-jodid) halogénatomját képes szubsztitúcióval helyettesíteni. Mivel az alkil-halogenid szén-halogén kötése erősen polarizált, könnyen belátható, hogy a kisebb elektronegativitású szénatom részlegesen pozitív töltésű. A malonát anion delokalizált elektrópárja pedig ehhez a részleges pozitív töltéshez tud vonzódni. Ennek a vonzalomnak az eredményeként a malonészter középső szénatomja és az alkil-halogenid halogénatom melletti szénatomja között egyszeres kovalens kötés alakul ki, miközben a halogénatom az eredeti szén-halogén kötésben résztvevő elektrópárral együtt halogenidionként távozik.



A szubsztituált malonészter-származék ezután lúgos hidrolízissel átalakítható a megfelelő dikarbonsav-sóvá. Ezt második lépésként valamilyen erős savval protonálva kinyerhetünk egy α -dikarbonsavat, ami a malonsav megfelelő származéka.



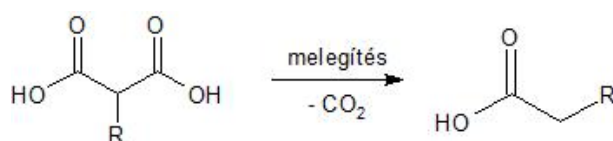

DÜRER VERSENY
KÉMIA MEGOLDÁSOK
 9-12. OSZTÁLYOSOK
 HELYI FORDULÓ:
 2019. NOVEMBER 8.



K+
 kategória

4. feladat folytatás

A kapott α -dikarbonsav egyik karboxilcsoportja – szerkezeti okokból kifolyólag – egyszerű melegítéssel eltávolítható, és így megkaphatjuk a kívánt főtermék 4-metilpentánsavat. Ekkor az eltávolított karboxilcsoport szén-dioxid gázként távozik, a szén-karboxilcsoport kötés helyén pedig szén-hidrogén kötés marad. Ez a reakció a malonsavval is végbemegy, ekkor az szén-dioxidra és ecetsavra bomlik.

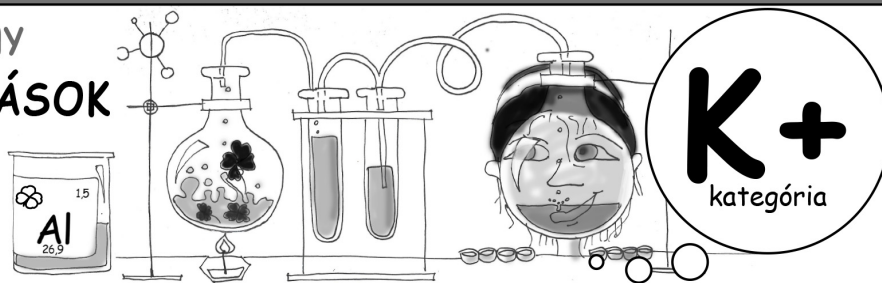


A melegítés során használt készülék úgy volt összeállítva, hogy a reakció során felszabaduló gázok szárítás céljából tömény kénsavon, majd 20,0 grammnyi kálium-hidroxid pasztillán lettek keresztülvezetve. A pasztilla tömege 41,0 %-kal nőtt.

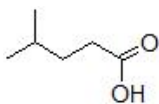
- f) Hány g ecetsav keletkezett a reakció egyik melléktermékeként a nem reagált malonsav termikus bomlása során, ha tudjuk, hogy 17,33 g tiszta 4-metilpentánsavat izoláltunk a szintézis végén, a redukció előtt, az elválasztási és tisztítási lépések 10 % veszteséget okoztak, és ha feltételezzük, hogy a gázmosás során nem jutott át kénsav, sem víz a kálium-hidroxid pasztillás részbe, és a kálium-hidroxid az összes szén-dioxidot megkötötte?

A malonészter-szintézishez bemérünk 30,00 g folyékony malonésztert, amihez hozzáadunk megfelelő térfogatú nátrium-etoxid tetrahydrofurános oldatát, hogy végrehajtjuk a reakciót ($w_{\text{NaOEt}} = 21,0 \%$, $\rho = 0,968 \text{ g/cm}^3$).

- g) A nátrium-etoxid egy erősebb bázis, mint a malonészter-származék hidrolíziséhez használt nátrium-hidroxid, mégsem változik a malonészter szerkezete. Mi lehet ennek az oka?
- h) Mekkora a szükséges tetrahydrofurános nátrium-etoxid oldat térfogata, ha azt szeretnénk elérni, hogy a malonészter 90 %-a a második egyenlet szerint deprotonálódjon? Az etanol savi állandója: $pK_s = 15,5$, a malonészter savas hidrogénjének savi állandója: $pK_s = 14,0$. (A számítás elvégzéséhez vegyük figyelembe, hogy a reakció teljesen vízmentes közegben zajlik.)



4. feladat megoldás

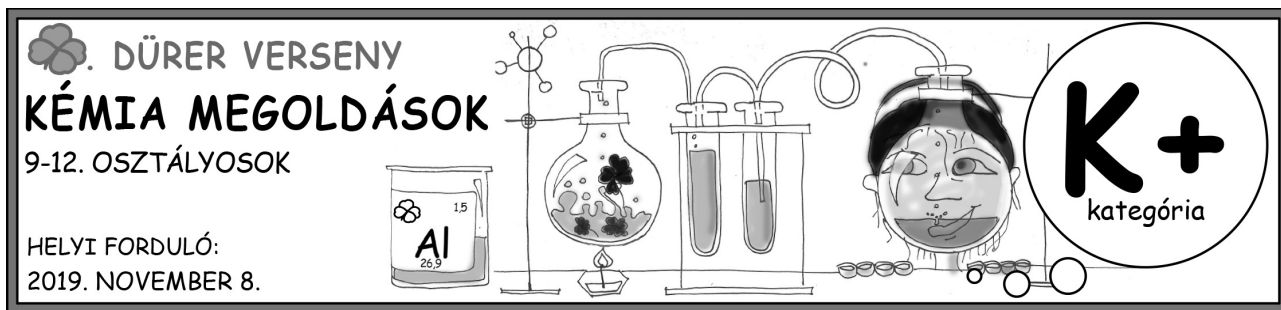


a redukcióval keletkező aldehid pedig a 4-metilpentanal

- b) A karbonsavat kellene feleslegben alkalmazni.
- c) El lehet, mert a feleslegben hagyott karbonsav forráspontja valószínűleg jóval nagyobb, mint az aldehidé, mert sokkal erősebbek a hidrogénkötések, vagyis asszociátumok képzésére hajlamosabb.
- d) Valamilyen kristályvíz képzésre hajlamos sót (MgSO_4 , Na_2SO_4 , CaCl_2 ...) kell kristályvízmentes formában az oldószerben feloldott karbonsavhoz adni, majd szűréssel el lehet távolítani a szervesetlen sót.
- e) A moláris tömegekkel való osztás után megkapott anyagmennyiségekből kiszámolható, hogy a kiindulási izobutil-jodid 62,0 %-a alakult át aldehiddé.
- f) A tömegnövekedés 8,20 g-nak felel meg, így $n_{\text{CO}_2} = 0,1864$ mol. A főtermék anyagmennyisége a tisztítás veszteségéből és a tiszta anyag tömegéből kiszámolható, hogy 0,1660 mol. Ezek különbsége adja azt a CO_2 anyagmennyiséget, ami a malonsav bomlása során keletkezett, ami 0,204 mol, amivel megegyezik a képződött ecetsav anyagmennyisége is, a tömege pedig 1,224 g-nak adódik.
- g) A NaOEt ugyanarra a csoportra cserélné az etoxicsoportokat, illetve vízmentes közegben nem menne végbe a hidrolízis.
- h) Feltéve, hogy más egyensúly nem szól bele a reakcióba, valamint hogy a két megadott savi állandó aránya megegyezik a malonészter és a NaOEt között. reakció egyensúlyi állandójával (azaz $K = \frac{K_{s, \text{malonészter}}}{K_{s, \text{etanol}}}$, 90 %-os konverzió elvárása mellett:

$$K = \frac{0,9^2 \cdot \frac{x^2}{V^2}}{V^{-2} \cdot 0,1x \cdot (y - 0,1x)}$$


ahol x a malonészter anyagmennyisége (30 g / 160 g/mol), y a keresett NaOEt anyagmennyisége, V pedig az össztérfogat, ami kiesik. A x értékét ki tudjuk számolni (0,1875 mol) és így y értéke meghatározható az egyensúlyi állandók ismeretében (0,2168 mol). Ezek alapján 14,74 g NaOEt-ra van szükség, ami a tömegszázalékos összetétel adata alapján 70,20 g oldatban található. A megadott sűrűség értéket felhasználva adódik a szükséges térfogat $V = 72,52 \text{ cm}^3$.

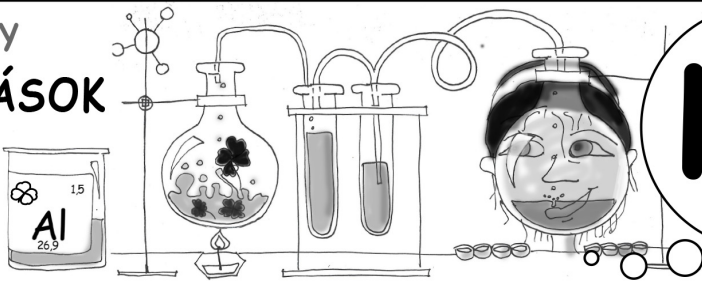


5. feladat

A mellékelt cikk a karácsonyi illatokat mutatja be. Olvassátok el és válaszoljatok a következő kérdésekre a cikk alapján!

- I) Fogalmazzátok meg saját szavaitokkal, hogy mit jelenthet az “antiszeptikum” szó!
- II) Írjátok fel az izoprén és a geraniol szabályos kémiai nevét!
- III) Rajzoljatok fel egy 3 illetve egy 4 izoprén egységből álló terpenoidot! Az izoprén egységeket karikázással jelöljétek be!
- IV) Melyek a terpenoidok közös tulajdonságai?
- V) Az eukaliptusz olaj sűrűsége 0,914 kg/l. Hány tömegszázalékban tartalmazza az eukaliptusz levele az illóolajat, ha tudjuk, hogy 1 liter olaj előállításához 746 kg eukaliptusz levélre van szükség?
- VI) Hogyan tudják a vegyészek megmondani egy illóolajról, hogy eredeti növényből készült anyag vagy hamisítvány?
- VII) Milyen hátránya lehet az olcsón beszerezhető, szintetikus illóolaj használatának?
- VIII) A cikkben említett 3 méter belmagasságú, 20 négyzetméteres szobában elpárologtatunk 8,48 liter 0,914 kg/l sűrűségű eukaliptusz olajat. Mennyi lesz a koncentrációja a légtérben?
- IX) Miért veszélyesek az élő szervezetre a szabadgyökök? Hogyan lehet védekezni ellenük?
- X) Miért előnyös az élelmiszeripar számára, ha van antioxidáns tulajdonságú vegyület a termékben?
- XI) Mennyivel drágítaná meg a darált hús kilónkénti árát, ha kakukkfű illóolajával kezelnék? A kakukkfű illóolajának 1 litere 11 600 euróba kerül (1 euró 327 Ft-ot ér), sűrűsége 0,934 kg/l és 72 m/m% timolt tartalmaz. Az illóolajat úgy adják a darált húshoz, hogy 5 µg/g legyen a koncentrációja.

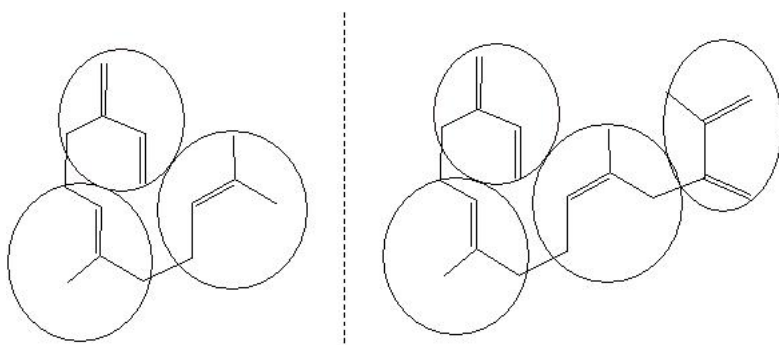

DÜRER VERSENY
KÉMIA MEGOLDÁSOK
 9-12. OSZTÁLYOSOK
 HELYI FORDULÓ:
 2019. NOVEMBER 8.



K+
 kategória

5. feladat megoldás

- I) Baktériumok számára mérgező hatású anyag vagy vegyület.
 II) Az izoprén szabályos neve: 2-metilbuta-1,2-dién, míg a geraniolé 3,7-dimetil-2,6-dién-1-ol.



- III)
- IV) Izoprén egységekből felépülő molekulák, melyek több kettős kötést tartalmaznak. Vízgőzzel lepárolhatók, vízben nem vagy csak nagyon rosszul oldódnak. Szintelenek és az eredeti növényre jellemző illatuk van.
- V) Mivel 746 kg levélben van 914 g illóolaj, tehát a levél 0,123 $m/m\%$ -ban tartalmazza.
- VI) A hamisítvány jóval kevesebb komponenst tartalmaz, mind az eredeti illóolaj. Így olyan módszerekkel lehet megállapítani a hamisítást, ami képes a vegyületek elválasztására (például gázkromatográfia).
- VII) A bennük szennyeződésként lévő kőolajszármazékok hőre káros hatású anyagokká bomolhatnak, amelyek légúti panaszokat, vagy allergiát válthatnak ki.
- VIII) A szoba térfogata 60 m^3 , míg a benne elpárolgott illóolaj tömege 7,75 kg, így a koncentrációja $0,129 \text{ kg/m}^3$ azaz $0,129 \text{ g/dm}^3$.
- IX) Ezek a reaktív molekulák stabil molekulákat tudnak oxidálni, azaz tőlük elektront elvonni. Az elektron elvonásával instabillá válnak a sejtek létfontosságú alkotói, így sejtszintű, majd szövetszintű károsodás keletkezik. Védekezni az antioxidánsokkal lehet ellenük, melyeket könnyebben tudnak oxidálni a szabad gyökök, így a sejtek alkotóelemei stabil formában maradnak.
- X) Ezek a vegyületek növelik a termék eltarthatóságát, ugyanis a szabadgyökök kiküszöbölésével könnyebben megőrizhető a szín, az illat és a termék állaga, azaz a vonzó megjelenése.
- XI) 1 liter illóolaj 934 g és benne 672,5 g timol található. Ennek az ára 11 600 euro, azaz 3 793 200 Ft. 1 kg húshoz $1000 \cdot 5 \mu\text{g}$, azaz 5 mg timol szükséges, aminek az ára 28,2 Ft. Tehát az illóolaj használata 28 Ft-tal növeli meg a húsok kilónkénti árát.

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