

XVIII. Dürer Verseny

Helyi forduló (2024. 11. 22.)

Feladatsor



L kategória

1. feladat

Detektív Dürer gyakran kísérletezett polimerekkel, a célja egy szuperkönnyű polimer előállítása volt. Egy napon viszont annyira sietett haza, hogy figyelmetlenségében a laborjának ajtaját nyitva hagyta. A legnagyobb riválisa, Csenő Csanád gyakran szaglászott Dürer laborja körül, gyorsan ki is használta az alkalmat és ellopta a polimer vizes oldatának mintáját. Az üvegcsére egy cetli volt ragasztva, amin ez állt:

SZK PoLiMeR oldat

120 g polimer

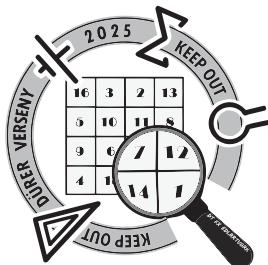
Oldat sűrűsége: 1,099 kg/dm³

Csanád megállapította, hogy az oldat ozmózisnyomása 90900 Pa, és a fagyáspontcsökkenését megvizsgálva az 0,0756 °C-nak adódott. A kísérletek elvégzése alatt a laborban 25 °C volt és a víz krioszópikus állandója 1,86 K·kg/mol volt. Segítsetek Csenő Csanádnak! (A polimer oldatot tekintsük egyforma lánchosszúságú polimerekből álló oldatnak!)

- Mennyi volt a polimer vizes oldatának térfogata?
- Mekkora a polimer számátlag molekulatömege? A polimerek esetén a számátlag molekulatömeget a polimer tömege és a polimer anyagmennyiségének hányadosaként kaphatjuk meg.
- Hogyan változtatja meg a polimer mennyisége a vizes oldat sűrűségét? Körülbelül mekkora lehet a tiszta polimer sűrűsége, ha az oldatot teljesen bepárolva a kapott polimer térfogata 100 cm³?

Csenő Csanád kíváncsi volt, hogy más körülmények között hogyan viselkedik a polimeroldat. Így 35 °C-on is elvégezte a kísérleteket, majd nem tudott megelégedni az eredményeivel, lepárolt egy adag oldószert és 25 °C-on újból megvizsgálta az oldatot.

- Hogyan változna az oldat ozmózisnyomása, ha a laboratórium hőmérséklete 35 °C lenne (és az oldatból nem párologott el oldószert a mérés alatt)? Számítással igazoljátok a választokat!
- Hogyan változna az oldat ozmózisnyomása és moláris fagyáspontcsökkenése, ha a polimeroldat kétszer töményebb lenne? Számítással igazoljátok a választokat!



XVIII. Dürer Verseny

Helyi forduló (2024. 11. 22.)

Feladatsor



kategória

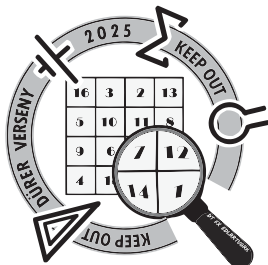
2. feladat

Az idős Hercule Poirot nyomozó egy gyilkossági ügyben nyomoz. A tett elkövetésének feltételezett helyszínén azonban meglepően nagy tisztaságot találnak. Segítségül hívja fiatal barátját - egy kémiában jártas igazságügyi szakértőt - aki azt javasolja neki, hogy használjon egy nagyon látványos módszert, mégpedig a luminol-próbát.

Az eljárásban a luminolt egyenletesen szétterítik (spray-vel) a helyszínen. A nyomokban hozzáadott aktiváló oxidáns (jellemzően hidrogén-peroxid) még igen kis mennyiségű, akár tisztítás után ottmaradt vér jelenlétében is kiváltja a kemolumineszcenciát, mely kb. fél percig látható a lesötétített helyszínen. A luminol nem fordul elő minden gyógyszertár polcain, ezért Poirot vegyész barátja a következőképpen állítja elő az anyagot:

- A legegyszerűbb policiklusos aromás szénhidrogént ($C_{10}H_8$, **A** vegyület), vanádium-pentoxid katalizátor jelenlétében, $360\text{ }^\circ\text{C}$ -on oxidálunk.
- Az oxidáció egyetlen szilárd végterméke a $C_8H_4O_3$ összegképletű **B** vegyület. **B**-ről azt tudjuk, hogy egy hattagú és egy öttagú gyűrű alkotja és szimmetriatengellyel rendelkezik.
- **B**-t salétromsav és kénsav megfelelő töménységű elegyével reagáltatva a $C_8H_5O_6N$ összegképletű **C** vegyület keletkezik, melyről tudjuk, hogy csak egy darab hattagú gyűrűt tartalmaz, viszont karboxil-csoportból kettőt. A nitrogéntartalmú funkciós csoport a karboxil-csoportokhoz a lehető legközelebb helyezkedik el.
- **C** vegyületet hidrazinnal (csak nitrogént és hidrogént tartalmazó molekula, nitrogéntartalma: $87,42\text{ m/m}\%$) reagáltatva a keletkező **D** vegyület ($C_8H_5O_4N_3$) ismét policiklusos lesz, mivel két darab hattagú gyűrű alkotja. Az egyik gyűrű tartalmaz két szomszédos nitrogén atomot, melyek amid funkciós csoport részeiként is tekinthetők.
- Utolsó lépésként enyhe redukálószer (nátrium-ditionit) alkalmazva kapjuk a luminolt ($C_8H_7O_2N_3$, **E** vegyület). A reakció során egy bázikus tulajdonságú funkciós csoport keletkezik.

- a) Rajzoljátok fel az **A-E**-vel jelölt vegyületek szerkezeti képletét!
- b) Mik lehetnek az oxidáció melléktermékei, ha $10,00\text{ g}$ **A** vegyület oxidációja során a keletkező gázokat tömény kénsavon, majd NaOH-oldaton átvezetve előbbi tömege $6,864\text{ g}$ -mal, utóbbi pedig $2,808\text{ g}$ -mal nő?
- c) Milyen funkciós csoportokat tartalmaz **B** molekula?
- d) **C** vegyület keletkezése során kis mennyiségben keletkezik egy melléktermék. Rajzoljátok fel a szerkezetét!
- e) A luminol oxidációja vér jelenlétében sokkal nagyobb fényességet eredményez, ugyanis a vérben található hemoglobin katalizátorként funkcionál. A hemoglobin melyik része lehet ezért a hatásért felelős?



XVIII. Dürer Verseny

Helyi forduló (2024. 11. 22.)

Feladatsor

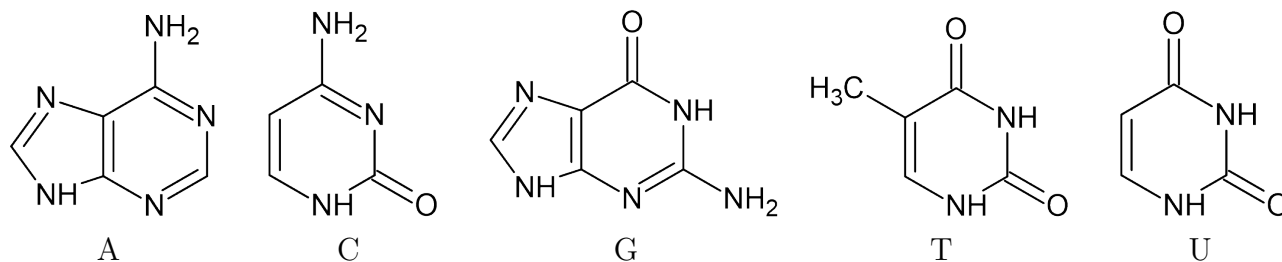


kategória

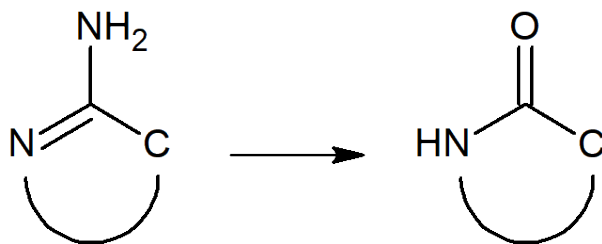
3. feladat

Detektív Dürer szeretné eladományozni a hosszú haját parókának, mert nem tud tőle dolgozni a laborban, mindenbe belelóg, viszont aggódik, hogy ha a parókáját viselve valaki egy bűntényt követ el, az őt is gyanúba vonhatná, hiszen az ő haját hagyná a tett helyszínén. A DNS-szekvenálás megértéséhez Detektív Dürernek először a DNS-t kell megértenie, hiszen kémiából igen ügyes, de a biológiához nem ért. Talált is egy cikket, ami leírta neki a DNS kémiáját és szerkezetét:

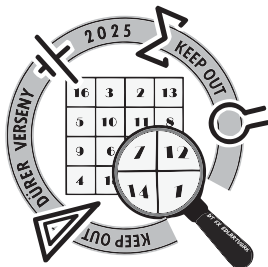
A dezoxiribonukleinsav az élőlények elsődleges örökítőanyaga, egyfajta aperiodikus polimer, aminek a gerincét váltakozva foszfátcsoportok és dezoxiribóznak nevezett cukrok alkotják, így mindig egy cukor és egy foszfát között észterkötés alakul ki. Fontos biokémiai folyamat hogy ez a kötés hogyan jön létre és hogyan hasad el. A dezoxiribózon négy ún. *DNS-bázis* szerepelhet, az adenin, a citozin, a guanin és a timin (a szerkezetüket lásd lentebb), ezek egymással hidrogénhid-kötéseket létesítenek, és így egymással két szemközti nukleinsavszálat össze tudnak tartani. Az adenin mindig timinnel, a guanin mindig citozinnal áll párba, mivel ezek a párok tudnak azonos számú hidrogénhid-kötést kialakítani: A-T esetben kettőt, G-C esetben hármat. Ez akkor fontos amikor a DNS-szál megkettőződik, ekkor az egyetlen szál a maga komplementerét segít beilleszteni maga mellé, pont hogy minden bázis a magának megfelelővel álljon szembe. Ezt a megkettőződési folyamatot jellemzően fehérjeenzimek működtetik. A DNS-szálról lehetséges egy másik nukleinsavat is szintetizálni, ez jóval instabilabb, a neve ribonukleinsav. A vázát alkotó cukorban eggyel több oxigén található (erről nevezték el a DNS-t), illetve a bázisai közt nem szerepel a timin, helyette uracil áll mindenhol, ami pont ugyanúgy tud hidrogénhidakat kialakítani.



A DNS, ugyan feladata a genetikai információ örökítése és megtartása, alapvetően instabil és bomlik, főleg oxidatív dezamináció során, amit a következő ábra ír le:



A reakciósebességi állandó $k = 4,000 \cdot 10^{-13} \text{ s}^{-1}$. A reakció elsőrendű reakciókinetikával jellemezhető (azaz a reakció sebessége a reakciósebességi együtthatón kívül csak a pillanatnyi bázismennyiségtől függ), épp ezért a pillanatnyi (dezaminálatlan) bázismennyiség az $n = n_0 \cdot e^{-kt}$ függvénnyel írható le, ahol n_0 a kiindulási anyagmennyiséget jelöli.



XVIII. Dürer Verseny

Helyi forduló (2024. 11. 22.)

Feladatsor



kategória

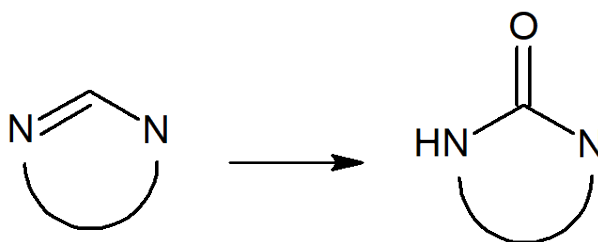
- Milyen vegyületekké dezaminálódnak a DNS-bázisok? Írjátok fel a 4 molekulaképletet!
- Mennyi idő szükséges ahhoz, hogy a bázisok 10 %-a dezaminálódjon?

Detektív Dürer sajnos nem türelmes, tehát szeretné felgyorsítani a folyamatot. Ehhez rendelkezésére áll néhány igen drága mesterséges kémiai környezet, melyek a dezaminálási folyamatot - egyre drágábban - egyre jobban gyorsítja.

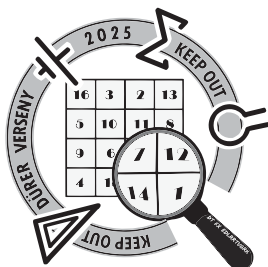
- Melyiket gyorsítást válassza az alábbiak közül Detektív Dürer, ha a türelme csupán pár órán át tart ki, de szeretné a pénztárcáját is minél jobban megkímélni?
 - 1 000-szeres
 - 10 000-szeres
 - 100 000-szeres
 - 1 000 000-szoros
 - 10 000 000-szoros
 - 100 000 000-szoros

Ezek ellenére Detektív Dürer még nem elégedett meg az eredményével, mivel a dezaminált bázisok még mind egymástól megkülönböztethető vegyületek, nem tudja, hogy a DNS efféle degradálódása egyáltalán ellehetetlenítené-e a DNS-szekvencia megfejtését. Szerencsére van egy enzimmészlete (minden szükséges segédanyaggal és -enzimmel), amivel másként is módosítani tudja a hajban megtalálható DNS-t. A készlet az alábbi enzimeket tartalmazza:

- minden bázishoz egy-egy enzim, ami képes visszafordítani a dezaminálódását;
- univerzális DNS-transzkriptáz, ami átírja a DNS-t vagy RNS-t DNS-re (az egyszerűség kedvéért tegyük fel hogy az eredeti szál a sok másolat közt eltűnik);
- körligáz: egy enzim ami képes a DNS-t körré összekapcsolni;
- egy oxidáló enzim, ami képes a következő reakciót lejátszatni egy aromás gyűrűn:



- és restriktációs endonukleázok, amik képesek a DNS-t néhány általuk felismert szekvenciáknál elvágni.



XVIII. Dürer Verseny

Helyi forduló (2024. 11. 22.)

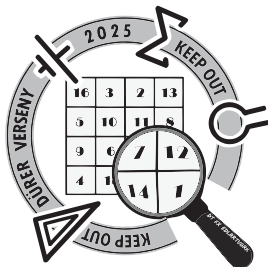
Feladatsor



kategória

- d) Detektív Dürer azt szeretné, hogy a DNS-szálon legfeljebb három különböző bázis (vagy bázisszármazék) maradjon, hogy a DNS-szekvencia megfejtése ellehetetlenüljön, a korábbi dezamináció után. A készletében található vegyületeket felhasználva hogyan tudja ezt elérni? Írjatok legalább két módszert!
- e) A fenti folyamatokból melyik képes csak tényleges DNS-bázisokból álló szekvenciát adni végtermékként?
- f) Hogyan lehet egy DNS-mintát sokkal egyszerűbben felismerhetetlenné tenni úgy, hogy az egyes bázisokat érintetlenül hagyjuk?

Megjegyzés: Az ábrákon a félkörív azt jelenti, hogy az enzim minden környezetben felismeri a jelölt atomcsoportot, amennyiben az egy aromás gyűrű része. (Hasonlóan az -R jelöléshez, csak jelen esetben további kitétel, hogy aromás szerkezetű legyen a molekula vagy tautomer izomere.)



XVIII. Dürer Verseny

Helyi forduló (2024. 11. 22.)

Feladatsor



4. feladat

Az „olajszőkítés” a rendszerváltás utáni Magyarország egyik vezető feketepiaci üzletága lett. A hetvenes években az olajválság következtében „olajárrobbanás” következett be, így a személygépjárművekben használatos, dízel-, és gázolajárak az egekbe lóttak. A lakosság javarésze háztartási tüzelőolajjal (HTO) fűtött, melyekre így állami támogatások jártak, sokkal olcsóbban voltak elérhetőek. (Mégis csak ne legyen télen hideg!) A teljesen hasonló összetétel miatt azonban ezekkel a fűtőanyagokkal a közlekedés is potenciálisan megoldottá vált.

Az ország vezetősége határozott lépéseket, előírásokat, szankciókat tett az ilyen megoldások kiküszöbölésére. Egy 1990-es kormányrendelettel előírták a HTO festését egy jellegzetes színű anyaggal. Ezen adalékanyag hozzáadásával már a gépjárművek nem jártak el, ugyanis az üzemanyag oktánszáma megváltozott, üzemi tulajdonságai erősen torzultak.

- Írjátok fel az összes oktán izomer szerkezeti képletét! Melyik az a két szerves vegyületet, melyet az oktánszám számítás (kompressziótűrés) alapjául vesznek (név, szerkezet)?
- Határozzátok meg az adalékanyag képletét, ha összetétele 5,418 m/m% hidrogén, 64,563 m/m% szén, és ezen kívül csak a d-mező egy fémes elemét tartalmazza!

Az adalékanyagnak igazán különleges szerkezete van, nem véletlenül hívják „testvéreivel” együtt szendvicsmolekuláknak. Molekulája két aromás ligandumot és egy kétszeres töltésű kationt tartalmaz.

- Rajzoljátok le a vegyület szerkezetét! Mi az adalékanyag triviális neve?

A vegyületek látható színei azok kvantummechanikai tulajdonságaiból következnek. Merüljünk el egy kicsit az adalék narancsos színének kvantummechanikai hátterében!

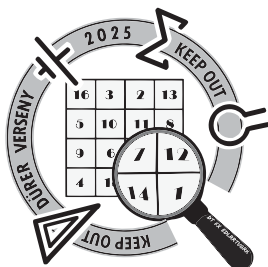
Tegyük fel, hogy a narancssárga színt az adja, hogy egy alacsony energiájú elektron a ráeső fényből olyan fotont nyel el, mely energiája éppen elég az elektron egy magasabb energiájú állapotba való gerjesztéséhez. Tehát a foton energiája az alacsony és a magas energiájú állapot energiájának különbsége, azaz:

$$\Delta E = E_{k+i} - E_k = \frac{hc}{\lambda} = E_{foton}$$

Ahol $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Js a planck-állandó, $c = 2,998 \cdot 10^8$ m/s a fény sebessége vákuumban, λ a fotont jellemző optikai hullámhossz, k és i pozitív egészek.

A vegyület narancsos színét annak köszönheti, hogy képes elnyelni a ráeső fény kék komponensét. Az egyes elektronátmenetekhez tartozó elnyelt foton hullámhossza fotospektroszkópiai módszerekkel kísérletileg is meghatározható. Az adalékanyagot vizsgálva azt tapasztaltuk, hogy valóban van az előzőekben meghatározott kék hullámhossz, 470 nm környékén elnyelése. Emellett azonban azt is tapasztaltuk, hogy az adalékanyag jelentős mértékben nyeli el a 240 nm-es hullámhosszú fotonokat is, melyek már az UV-tartományba esnek, azonban ez a típusú elektromágneses sugárzás emberi szemmel nem látható.

- Kisebb, vagy nagyobb energia szükséges az UV-fénnyel gerjeszthető elektronátmenethez, mint a narancssárga színt kölcsönző átmenethez? Mekkora az energiakülönbség az előbbi, illetve az utóbbi átmenet esetében?



XVIII. Dürer Verseny

Helyi forduló (2024. 11. 22.)

Feladatsor



Az adalékanyag molekuláját az egyszerűség kedvéért modellezzük egy egydimenziós dobozként (avagy egy húrként)! Kvantummechanikai törvényszerűségek alapján levezethető, hogy egy a hosszúságú dobozba zárt elektron energiája több állapotot vehet fel. Ezeket az energiaállapotokat az n kvantumszám határozza meg, az egyes állapotokhoz tartozó energia pedig kiszámítható:

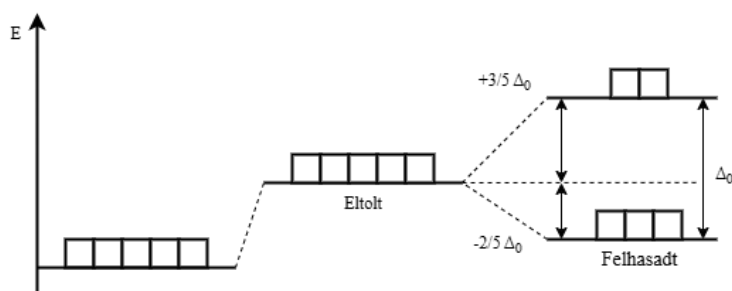
$$E_n = n^2 \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_e \cdot a^2}$$

Az egyenletben \hbar a redukált plankállandó ($\hbar = h/2\pi$), $m_e = 9,109 \cdot 10^{-31}$ kg az elektron tömege, π a kör területének és átmérőjének hányadosa, n pozitív, egész szám.

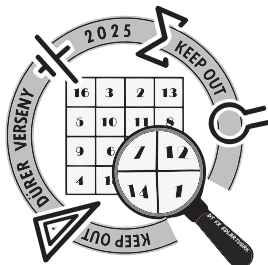
Ez a számítás igazából egy nagyon durva közelítést ad csupán, így nem baj, ha teszünk még egy elvetemült feltételezést: legyen a húrként modellezett adalékanyag molekula hossza 1 nm!¹ A vegyület narancsos színét továbbra is annak köszönheti, hogy képes elnyelni a ráeső fény kék komponensét, amely nagyjából 470 nm hullámhosszú.

- Határozzátok meg, hogy a fent bemutatott modell alapján az adalékanyag mely (legkisebb) n, k kvantumszámokhoz tartozó energiaállapotai között történik az átmenet egy kék színnek megfelelő - durván 470 nm környéki hullámhosszú foton elnyelése során! Hány nm lenne ekkor pontosan az elnyelt fény hullámhossza?
- Vizsgáljuk meg jobban a molekulát felépítés szempontjából! Hány elektron helyezkedik el a fémionban d-pályákon? Hány elektronpár helyezkedik el a ligandumokban összesen delokalizáltan p-pályákon? Tegyük fel, hogy a fémion az összes delokalizált p-elektronpárral kölcsönhat. Milyen térbeli elrendeződés (térszerkezet) valósul meg ekkor?

A fémion d pályáinak eredetileg azonos energiaszintjei a ligandumok elektromos terében eltolódnak (magasabbra) és felszakadnak. Felhasadás alatt azt értjük, hogy az új pályák két különböző energiaszintre kerülnek, melyek között az eltérést jelölje Δ_0 . Két pálya az eredeti energiához képest $+\frac{3}{5}\Delta_0$ -al magasabb energiaszintre kerül, három pálya pedig $-\frac{2}{5}\Delta_0$ -al alacsonyabbra. (Így gyakorlatilag a pályák összenergiája az eltolódott és a felhasadt esetekben ugyanannyi!)



¹Megjegyzés: Valójában a molekulában a fém atom és az aromás ligandumok síkjai 1,66 Å (ångström; 1 Å = 10⁻¹⁰ m) távolságban helyezkednek el, míg a C-C kötéshosszak 2,04 Å, a C-H 1,41 Å köré tehetőek. Így eléggé nehéz lenne a molekulát egy húrnek tekinteni.



XVIII. Dürer Verseny

Helyi forduló (2024. 11. 22.)

Feladatsor



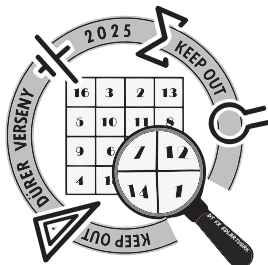
- g) Fejazzék ki paraméteresen, mekkora lesz az eltolódott és a felszakadt állapotok energiakülönbsége, amikor elektronokkal töltjük fel a pályákat! A két lényegesen különböző esetben a különbség a feltöltődés módjából jön. Az **A** eset, amikor az elektronok követik a Hund-szabályt: felszakadt állapotban párosítatlanul kezdik feltölteni az 5 pályát. A **B** esetben pont ellenkezőleg – először párosítva kerülnek az elektronpályákra! A párosítási energia értéke legyen E_p ² Rajzoljátok le a feltöltött felhasadt elektronpályákat energia diagrammon, ahogy az ábrán is látható! Mely esetben kedvező az egyik, mely esetben a másik feltöltődési mód?
- h) Eláruljuk, hogy az elektronok ebben az esetben párosodva (**B** eset) szeretnének bekerülni a pályákra. Számoljuk ki, mekkora lesz a komplex stabilizációs energiája kJ/mol egységben, ha azt feltételezzük, hogy $\Delta_0 = \Delta E_{k+i} - E_k$ a 240 nm-es elnyelt foton energiájával egyenlő, valamint elhanyagoljuk az E_p -t. A stabilizációs energia az energiakülönbség az eltolódott és a felhasadt állapotba került elektronok összenergiája között.

A vegyületünk meglepően stabilis, azonban a rafinált importőrök savazással ki tudták vonni a narancs színű adalékot a kőolajból - akár a fodrász a hajból a színyanyagot, a folyamatot szőkítésnek nevezték. Az így megtisztult, eredetileg fűtésre szánt olajat ismét el tudták adni üzemanyagként - jóval drágábban, melyen igazán sokat tudtak feketén keresni.

Az adalék kénsavval reagálva egy fémsót és egy diolefint eredményez.

- i) Írjátok fel a reakció egyenletet! Számoljátok ki, mekkora térfogatú 20 m/m%-os (sűrűsége 1,1 g/cm³) kénsav szükséges 50 liter HTO szőkítéséhez, ha literenként tized gramm adalékanyagot tartalmaz.

²A párosítási energia az egy elektronpár energiájának és két párosítatlan elektron energiájának különbsége ugyanazon atompályán. Megmutatja, mennyi energia kell egy elektron egy már egyszeresen betöltött atompályára való beépítéséhez



XVIII. Dürer Verseny

Helyi forduló (2024. 11. 22.)

Feladatsor



kategória

5. feladat

Válaszolókatok meg az alábbi kérdéseket korábbi ismereteitek, és a mellékelt, az *Élet és Tudomány* c. folyóiratban megjelent cikk alapján!

- Mit jelent a fotolumineszcencia? Írjatok a jelenségre legalább két hétköznapi példát!
- A vizsgált nanorészecske 980 nm hullámhosszú fényt nyel el. Mennyi az energiája ennek a sugárzásnak?
- Mennyi az energiája a kibocsátott 480 nm hullámhosszú kék fotonnak? Hány infravörös foton elnyelése során keletkezhet, ha tudjuk, hogy veszteségek felléphetnek?
- Vázoljátok fel a felkonvertáló nanorészecskék emissziós spektrumát (intenzitás a hullámhossz függvényében)! Legyenek tengelyfeliratok és megfelelő számú csúcsot tartalmazzon az ábrátok! Segítséget nyújt az első oldalon található sematikus ábra, illetve a fluoreszcencia spektroszkópiát leíró szövegrész.
- Soroljátok fel a felkonvertáló nanorészecskék legalább három potenciális felhasználását!
- Milyen tulajdonságuk miatt különlegesen általánosságban a nanoméretű anyagok?
- Mekkora a felülete egy darab 1 cm^3 térfogatú kockának? Mekkora az összfelülete 1 cm^3 ösztérfogatú, egyenként 10 nm élhosszúságú, kocka alakú nanorészecskének? Mi a két számított felület aránya?
- A kutatásban NaYF_4 : 20 % Yb^{3+} , 0,5 % Tm^{3+} nanorészecskéket vizsgáltak. A százalékos érték azt jelenti, hogy az itriumtartalom hány mólszázalékát helyettesítik az egyes adalékionok. Hány g $\text{YbCl}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ és $\text{TmCl}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ szükséges ahhoz, hogy 1 mol felkonvertáló nanorészecskét előállítsunk?
- Írjatok legalább három hétköznapi példát kolloid rendszerre!
- Miért kell hőkezelné a szol-gél eljárással készített bevonatokat? Legalább 2 okot írjatok!
- Minek köszönhető, hogy a Rodamin 6G színezék közeli infravörös gerjesztés hatására is fluoreszkál?
- A bevonatok mátrixanyagául szolgáló kitozánt kitinből állítják elő. Milyen biomolekula ez alapján a kitozán: fehérje, lipid, szénhidrát vagy nukleinsav? Hol találkozunk kitinrel a természetben?