

## 1. feladat

A hidrogén szinte minden elemmel vegyületet alkot, a vegyületeit összefoglaló néven hidrideknek nevezzük. A következő feladatban a vegyületsoport különböző típusaival ismerkedhettek meg. A hidrogénatom moláris tömegét vegyéték 1,00-nak!

Egy molekularácsos hidrid a hidrogénon kívül csak egy másik (p-mezőbeli) elemet tartalmaz. A vegyület 2,40  $m/m\%$ -a hidrogén.

- Mi a vegyület összegképlete?
- Vizsgáljátok meg a központi atom periódusos rendszerben elfoglalt helye alapján, hogy reális-e a kapott vegyérték, valamint hogy mi a legerősebb összetartó erő a molekulában és a molekulák között!

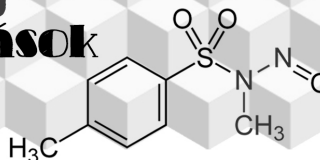
Kis elektronegativitású fémekkel a hidrogén ionrácsos vegyületet képez.

- Melyik az a legkisebb moláris tömegű elem, ami ilyen típusú vegyületet alkot?
- Ez az anyag vízzel szemben rendkívül reakcióképes. Adjátok meg a lejátszódó folyamat egyenletét!
- Mit tapasztalunk, ha a vegyület olvadékát elektrolizáljuk? Írjátok fel az elektródfolyamatok egyenletét, valamint a bruttó egyenletet!
- A fenti anyag olvadáspontja 692 °C. Ezen a hőmérsékleten, 10,0 mA áramerősség mellett az olvadékot 10,0 percig elektrolizáljuk. Mekkora térfogatú, 1,00 atm nyomású gáz fejlődik?

A d- és f-mezőben található fémek úgynevezett intersticiális (rácsközi) hidrideket alkotnak. Az elnevezés arra utal, hogy a hidrogénatomok a fématomok közt helyezkednek el. Ezeknek a vegyületeknek az összetétele jellemzően kis mértékben eltér a sztöchiometrikus aránytól.

- A palládium közismert hidrogénátvivő katalizátor. Adjátok magyarázatot arra, miért alkalmas katalizátornak a palládium!
- Egy laborban telítési reakcióhoz 3,22 dm<sup>3</sup>, standard hőmérsékletű és nyomású hidrogéngázra van szükség. Ehhez 0,750 gramm fémpalládiumot használnak katalizátornak. Feltéve, hogy a palládium az összes hidrogén 2,50  $V/V\%$ -át nyeli el egyszerre, mi a katalizátor azon átmeneti állapotának átlagos molekulaképlete, amikor a hidrogéntartalma maximális?

A komplex hidridek családjába olyan vegyületek tartoznak, amelyekben több, mint 2 elem megtalálható. Nagy jelentőségűek közülük a  $[\text{BH}_4]^-$  ionokat tartalmazó vegyületek, például a  $\text{NaBH}_4$ , amely közkedvelt redukálószer a szerves kémiában. Például gyakran használják ki, hogy az oxocsoportot szelektíven hidroxilcsoporttá redukálja.



Egy ismeretlen ketonról tudjuk, hogy szénen és hidrogéneken kívül egyetlen oxocsoportot tartalmaz és más többszörös kötés nincs a molekulában. A reakció 100 %-os lejátszódását feltételezve  $\text{NaBH}_4$ -es redukciója során a tömege 2,04 %-kal megnő. A kapott termék a műanyaggyártás egyik fontos alapanyaga.

- Mi lehetett az ismeretlen vegyület?
- Adjátok meg egy ezzel azonos összegképletű aldehid lehetséges szerkezetét is, valamint írjátok fel mindkét molekula redukciójának egyenletét!

**Megoldás:**

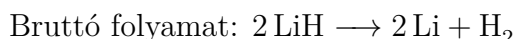
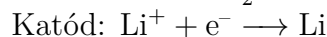
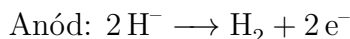
- a) Ha a vegyületet  $\text{XH}_z$  összegképlettel írjuk fel, akkor a vegyület tömegszázalékos hidrogéntartalma a következőképpen fejezhető ki:

$$\frac{z \cdot 1,00}{z \cdot 1,00 + M(X)} = 0,0240$$

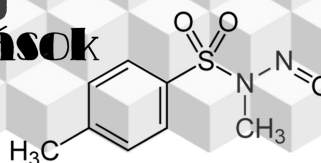
$$M(X) = 40,7 \cdot z$$

$z = 3$  esetében adódik a megoldás: az antimon (Sb), tehát a képlet:  $\text{SbH}_3$

- A kapott vegyérték reális, hiszen az antimon az ötödik főcsoportban található, tehát 3 párosítatlan vegyértékelektronja van. A molekulákban poláris Sb-H kovalens kötés található, a molekulák között pedig a H-kötéshez hasonló, csak jóval gyengébb poláris kölcsönhatás van.
- Lítium
- $\text{LiH} + \text{H}_2\text{O} = \text{LiOH} + \text{H}_2$
- Gázképződést tapasztalunk (hidrogén), illetve fém lítium is keletkezik, de az ezen a hőmérsékleten megolvad és elegyedik az elektrolizált olvadékkal. Elektrolízisfolyamatok:



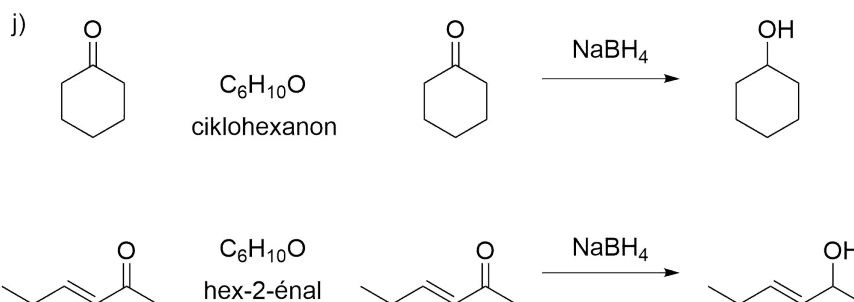
- 10 mA áramerősség mellett 10 perc alatt 6 C töltés áramlik át a rendszeren. Ennek segítségével  $6,22 \cdot 10^{-2}$  mmol elektront mozgathatunk meg, tehát  $6,22 \cdot 10^{-2}$  mmol LiH-t tudunk elektrolizálni. Ebből kifolyólag  $3,11 \cdot 10^{-2}$  mmol  $\text{H}_2$  fejlődik, ami a gáztörvény alapján  $2,46 \text{ cm}^3$ -nek felel meg a megadott körülmények között.
- Mert hidrogénnel részben intersticiális hidridet képez, ami azt jelenti, hogy a palládium felületén atomos hidrogén jelenik meg, ami sokkal reaktívabb, mint a molekuláris.
- A 0,750 g palládium 7,05 mmol. A hidrogéngáz 2,5 %-a 3,29 mmol, azaz 6,58 mmol H atom, így a képlet:  $\text{Pd}_x\text{H}$ , ahol  $x = 1,073$ .



- i) Nézzük meg először az az esetet, mikor nyílt láncú vegyülettel van dolgunk. Ekkor az oxocsoporton kívül egy telített alkiláncot tartalmaz a molekula, tehát összegképlete:  $C_nH_{2n}O$ . A redukció után összegképlete  $C_nH_{2n+2}O$  lesz. Tehát a következő egyenlet írható fel:

$$\frac{12n + 2n + 2 + 16}{12n + 2n + 16} = \frac{14n + 18}{14n + 16} = 1,0204$$

Nyílt láncú formára a fenti egyenletből nem adódik értelmes megoldás ( $n = 5,86$ ). Gyűrűs forma esetén a keton összegképlete:  $C_nH_{2n-2}O$ , a redukció után pedig  $C_nH_{2n}O$  lesz. Hasonló egyenletet felírva megoldásként  $n = 6,00$  adódik, így a megoldás a ciklohexanon.



## 2. feladat

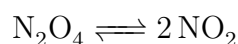
Utónium professzor az alternatív Avogadro-szám területén végzett munkásságát lezárva, figyelmét egy új terület felé fordította: a nitrogén-dioxid, és annak dimerizációja felé. Ehhez először egy 2,00 g-os réz lemezkét helyezett  $20,0 \text{ cm}^3$   $1,0 \text{ mol/dm}^3$ -es  $AgNO_3$ -oldatba, és egy darabig benne hagyta. A lemez tömege  $0,132$  grammal nőtt. Az oldathoz a lemez kivétele után feleslegben vett sósavat öntött.

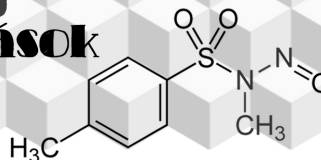
- a) Mekkora a leváló csapadék tömege? ( $M(Cu)=63,5 \text{ g/mol}$  és  $M(Ag)=107,9 \text{ g/mol}$ )

Utónium professzor ezután a lemezt  $0,1 \text{ dm}^3$   $2 \text{ mol/dm}^3$ -es salétromsav-oldatban oldotta. A folyamat során barnás színű nitrozus gázok keletkeztek, az egyszerűség kedvéért feltételezhetjük, hogy csak nitrogén-dioxid fejlődött.

- b) Standard körülmények között mekkora a lemezke oldása során fejlődő gáz térfogata?
- c) A salétromsavas oldathoz nagy feleslegben ammónia-oldatot öntve mit tapasztalhatott Utónium professzor? Írjátok fel, hogy milyen reakciók játszódhattak le!
- d) Mekkora térfogatú  $1,0 \text{ mol/dm}^3$ -es ammónia-oldatot kell a salétromsavas oldathoz önteni, hogy 9-es pH-jú oldatot kapjunk?  $K_b(NH_3) = 1,79 \cdot 10^{-5}$

Az oldás során keletkező nitrogén-dioxid gáz előállítható annak dimerje, a dinitrogén-tetraoxid bomlásának termékeként is:





- e) 100 %-os átalakulást feltételezve, hány gramm  $\text{N}_2\text{O}_4$ -re van szükség, hogy a lemez oldása során keletkező mennyiségű  $\text{NO}_2$ -t állítsunk elő? (Amennyiben a b) feladatot nem sikerült megoldani, számoljatok  $2,15 \text{ dm}^3$  standard állapotú  $\text{NO}_2$ -dal.)

A fenti reakciót kinetikai szempontból elsőrendű reakciónak nevezzük, mert sebessége egyenes arányosságban áll a dinitrogén-tetraoxid koncentrációjával:  $v = k \cdot [\text{N}_2\text{O}_4]$

Elsőrendű reakciókra felírható továbbá a következő összefüggés:  $\ln [A] = \ln [A]_0 - k \cdot t$ , ahol  $[A]_0$  a kiindulási koncentráció,  $[A]$  az adott  $t$  pillanatban vett koncentráció, míg  $k$  egy arányossági tényező, melyet reakciósebességi állandónak nevezünk.

- f) Fejezzétek ki  $[A]$ -t a fent megadott egyenletből!
- g) Ábrázoljátok  $[A]$ -t és  $\ln [A]$ -t az idő függvényében! A grafikonon jelöljétek  $[A]_0$ -t, valamint részletezzétek,  $k$  értékének változtatására hogyan változik a grafikon görbéje!
- h) Egy reakció felezési idejének azt az időt nevezzük, mely alatt a kiindulási koncentráció a felére csökken. Fejezzétek ki a felezési időt  $k$  függvényében!
- i) Egy  $A \rightarrow B$  elsőrendű reakcióban A komponens koncentrációja 12 s alatt  $2,00 \text{ mol/dm}^3$ -ről  $0,33 \text{ mol/dm}^3$ -re esett. Mekkora lesz a reakcióra vonatkozó reakciósebességi állandó értéke? Mennyi A felezési ideje a folyamatban?

Vizsgálatai során Utónium professzor hamar felismerte, hogy a nitrogén-oxidok közötti átalakulás valójában nem egyirányú, hanem egyensúlyra vezető folyamat. Hosszas számítások után meghatározta a folyamat egyensúlyi állandóját:  $K_c = 0,110$

- j) Ezen ismeretek birtokában számítsátok ki, hány mól dinitrogén-tetraoxidból kiindulva lehet a b) feladatrészben számolt mennyiségű  $\text{NO}_2$ -t előállítani egy  $600 \text{ cm}^3$ -es reakcióterben! Hány százalékos átalakulásnak felel ez meg? (Amennyiben a b) feladatot nem sikerült megoldani, ezúttal is számoljatok annyi nitrogén-dioxiddal, mely standard állapotban  $2,15 \text{ dm}^3$  térfogatot töltene ki!)

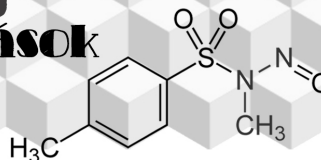
Utónium professzor ezt követően a keletkezett gázelegyet dugattyús hengerbe töltötte át, és a dugattyú mozgatásával érdekes jelenségeket figyelt meg. A gázelegyet összenyomva annak színe először sötétebb lett, majd fokozatosan visszahalványodott, mígnem végül az eredetinel is világosabb lett az egyensúlyi gázelegy színe. Ezzel szemben a dugattyút kifelé mozgatva, a gázelegy kiterjesztésével kezdetben halványodás, majd az egyensúly beálltával a szín mélyülése következett be.

- k) Mivel magyarázhatóak Utónium professzor tapasztalatai?

Professzorunk hosszas kutatások eredményeképpen kidolgozott egy, a részecskék mágneses viselkedésén alapuló módszert, mellyel a gázelegy összetétele meghatározható.

- l) Rajzoljátok fel a két részecske szerkezetét, és mutassátok be, milyen alapvető eltérés okozza az eltérő mágneses viselkedést!

Utónium professzornak végül komoly fáradságok árán sikerült folyadékfázisban tisztán  $\text{N}_2\text{O}_4$ -et előállítani. A professzor egy  $2 \text{ m}^3$ -es tartályt a feléig töltött tiszta dinitrogén-tetraoxiddal, fölötte vákuumot hozott létre. Amint a folyadék elkezdett párologni, a gőztérben megindult az egyensúlyi reakció, és számottevő  $\text{NO}_2$  keletkezett.

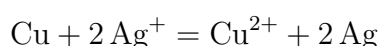


- m) Adjátok meg a gázfázis összetételét, valamint a folyadékfázis térfogatát az egyensúly beállta után!

A kísérlet hőmérsékletén (20 °C) a folyadék tenziója 96 kPa, sűrűsége 1,45 g/cm<sup>3</sup>. A reakcióra vonatkozó állandó a korábbiakhoz hasonlóan  $K_c = 0,110$ . (R értéke 8,314 J/mol · K).

### Megoldás:

- a) A lejátszódó reakció:



Tehát a rézlemez tömege változik, mert egy része oldódik, valamint ezüst válik ki rá. Ha feltételezzük, hogy  $x$  mol réz oldódott be, akkor  $2x$  mol ezüst vált ki a lemezre. Tehát a tömegváltozás a következőképpen fejezhető ki a moláris tömegek ismeretében:

$$0,132 \text{ g} = \Delta m = 2 \cdot 107,9 \cdot x - 63,5 \cdot x = 152,3 \cdot x \\ x = 8,67 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

A sósav hatására az oldatból ezüst-klorid válik ki, mely tömegének kiszámításához szükség van arra, hogy mennyi ezüst maradt az oldatban:

$$n(\text{Ag}^+ \text{ oldatban}) = n(\text{AgCl}) = 0,02 \cdot 1,0 - 2 \cdot 8,67 \cdot 10^{-4} \text{ mol} = 0,0183 \text{ mol} \\ m(\text{AgCl}) = (107,9 + 35,5) \cdot 0,0183 = 2,62 \text{ g}$$

- b) Lejátszódó reakciók:

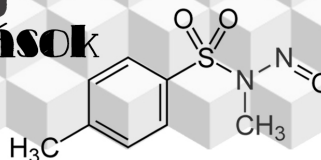


Lemez összetétele:

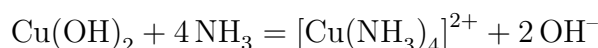
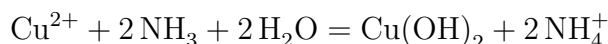
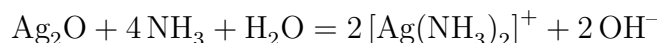
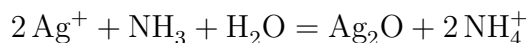
$$n(\text{Cu}) = \frac{2,00}{63,5} - 8,67 \cdot 10^{-4} = 0,0306 \text{ mol} \\ n(\text{Ag}) = 2 \cdot 8,67 \cdot 10^{-4} = 1,734 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \\ n(\text{NO}_2) = 2 \cdot 0,0306 + 1,734 \cdot 10^{-3} = 0,063 \text{ mol}$$

$$\text{és mivel } V_m = 24,5 \text{ dm}^3/\text{mol}, \text{ ezért } V(\text{NO}_2) = 0,063 \cdot 24,5 = 1,54 \text{ dm}^3$$

- c) Az ammónia-oldat hozzáadására először nem tapasztalható változás, hiszen savas közegben az ammónia teljesen eldisszociál, a hidroxid-ionok koncentrációja nullához közelít az oldatban. Lúgosabb pH-n azonban világoskék csapadék válik le, mely a reagens feleslegében feloldódik, mélykék oldat keletkezik. A réz(II)-hidroxid csapadékkal párhuzamosan kávébarna ezüst-oxid is leválik, ennek színe azonban a kis anyagmennyiség miatt nagy valószínűséggel nem látható.



A lejátszódó reakciók:



- d) A hozzáadott ammónia egyrészt komplexképző ligandumként szerepel a fémionok mellett, másrészt egy  $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{NO}_3$  puffer rendszer keletkezik. Mivel 200 mmol salétromsavból indultunk ki, de 63 mmol  $\text{NO}_2$  keletkezett, és a 30,6 mmol réz-nitrát (61,2 mmol salétromsavból) és 1,7 mmol ezüst-nitrát képződése során 62,9 mmol fogyott el, összesen 74,0 mmol  $\text{HNO}_3$  marad, tehát a pufferben 74,0 mmol  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  lesz. A szabad ammónium ion mennyisége ( $x$  mol) pedig kiszámolható a pufferekre felírható képlet (Henderson-Hasselbach képlet) alapján, hiszen tudjuk a bázisállandót és a pH következtében a hidroxidion koncentrációt:

$$[\text{OH}^-] = K_b \cdot \frac{n_{\text{bázis}}}{n_{\text{só}}}$$
$$10^{-5} = 1,79 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{x}{0,070}$$
$$x = 0,0414 \text{ mol}$$

Kiszámolva, hogy mennyi ammónia van komplexben ( $n(\text{NH}_3 \text{ komplexben}) = 4 \cdot 0,0306 + 2 \cdot 1,734 \cdot 10^{-3} = 0,1259$  mol) megkaphatjuk, hogy mekkora anyagmennyiségű ammóniára van szükség:

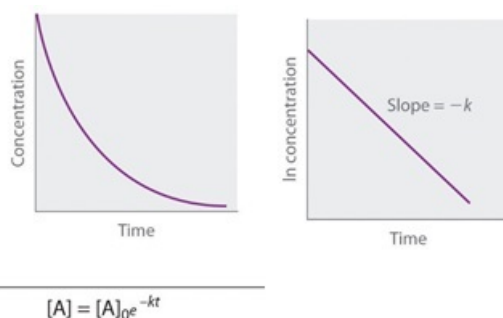
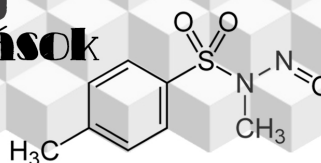
$$n_{\text{össz}(\text{NH}_3)} = 0,1259 + 0,0414 + 0,0740 = 0,2413 \text{ mol}$$

$$\text{és mivel } c(\text{NH}_3) = 1,0 \text{ mol/dm}^3, \text{ ezért } V(\text{NH}_3) = 241,3 \text{ cm}^3$$

- e) Tudjuk a b) feladatrészből, hogy 0,063 mol  $\text{NO}_2$  gáz keletkezett. Ennek tömege 2,90 g. Mivel a  $\text{N}_2\text{O}_4$  bomlása során nincs tömegvesztés, a teljes mennyiség átalakul  $\text{NO}_2$ -dá, ezért 2,90 g  $\text{N}_2\text{O}_4$ -ra van szükség. (2,15 dm<sup>3</sup> standard állapotú  $\text{NO}_2$ -dal számolva a feladatot 4,05 g  $\text{N}_2\text{O}_4$  adódik.)
- f)

$$\ln [A] = \ln [A]_0 - kt$$
$$[A] = [A]_0 \cdot e^{-kt}$$

- g) A tengelymetszetek:  $[A]_0$  illetve  $\ln [A]_0$ . Nagyobb  $k$  esetén a görbék meredekebbek (nagyobb az exponenciális kitevő, illetve a lineáris görbe meredeksége). Kisebb  $k$  esetén a meredekség is kisebb lesz.



h)

$$t_{felezési} = \frac{\ln 2}{k}$$

- i) A kiindulási koncentráció ( $[A]_0$ ) ebben az esetben  $2,00 \text{ mol/dm}^3$ , ami  $12 \text{ s}$  elteltével  $0,33 \text{ mol/dm}^3$ -re csökken, tehát  $[A]_{12s} = 0,33 \text{ mol/dm}^3$ . Az f) feladatrészt egyenletébe behelyettesítve:

$$\ln 0,33 = \ln 2,00 - k \cdot 12$$

Az egyenletből  $k = 0,15 \text{ 1/s}$  adódik, amiből kiszámolható a felezési idő:  $t_{felezési} = 4,62 \text{ s}$ .

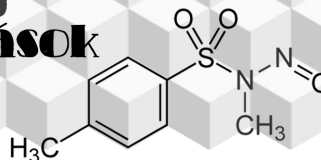
- j) Tudjuk, hogy az egyensúlyban  $0,063 \text{ mol NO}_2$  lesz, aminek a koncentrációja  $0,105 \text{ mol/dm}^3$ . Az egyensúlyi állandó segítségével kiszámolható a  $\text{N}_2\text{O}_4$  egyensúlyi koncentrációja:

$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} \text{ azaz } [\text{N}_2\text{O}_4] = \frac{[\text{NO}_2]^2}{K_c}$$
$$[\text{N}_2\text{O}_4] = \frac{0,105^2}{0,110} = 0,100 \text{ mol/dm}^3$$

A  $\text{N}_2\text{O}_4$  egyensúlyi koncentrációjából kiszámolható az egyensúlyi anyagmennyisége, melyre  $0,060 \text{ mol}$  adódik. Ez alapján a  $\text{N}_2\text{O}_4$  kiindulási anyagmennyisége  $0,060 + \frac{0,063}{2}$ , azaz  $0,0916 \text{ mol}$  volt. A konverzió ezek alapján  $34,4 \%$ -os. ( $2,15 \text{ dm}^3$  standard állapotú  $\text{NO}_2$ -dal számolva a feladatot  $0,161 \text{ mol N}_2\text{O}_4$ -ból kellett kiindulni, és a konverzió  $27,3 \%$ -os volt.)

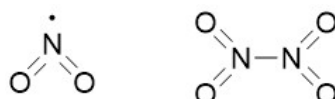
- k) A gázelegy komprimálásával először mélyül a szín, mivel kisebb térfogatra összpontosul azonos mennyiségű nitrogén-dioxid. Ezt követően azonban új egyensúly áll be, a Le Chatelier-Braun-elv alapján a nyomás növekedése a részecskeszám csökkenése irányába tolja el az egyensúlyt, ami ez esetben a dimerizáció irányába. Tehát nagyobb nyomáson csökken a  $\text{NO}_2$ -tartalom, ami a gázelegy színének halványodásához vezet. Hasonlóan, expanzió esetén először halványodik, majd az egyensúly eltolódásával egyre több monomer keletkezik, így mélyül a gázelegy színe.

Szintén igaz, hogy adiabatikus kompressziót, illetve expanziót feltételezve az első esetben nő, a másodikban pedig csökken a hőmérséklet a dugattyú mozgatásával. A  $\text{NO}_2$ -képződés



irányában a reakció endoterm, így összenyomás esetén az emelkedő hőmérséklet a monomerek, míg kiterjesztés során a hőmérséklet csökkenése a dimerek keletkezésének irányba tolja el az egyensúlyt.

- l) A nitrogén-dioxid gyök, párosítatlan elektronnal rendelkezik, ezért paramágneses tulajdonságú, míg a  $N_2O_4$  mágneses szempontból semleges részecske. Minden határszerkezet elfogadtunk, ha megmutattátok rajta, hogy a részecske gyökös szerkezetű.



- m) A feladat megoldható 5 ismeretlenes, 5 egyenletes egyenletrendszer megoldásával. Az ismeretlenek:  $V_g$ : gázfázis térfogata  $dm^3$ -ben;  $V_f$ : folyadékfázis térfogata  $dm^3$ -ben;  $x$ :  $NO_2$  anyagmennyisége a gázfázisban, molban;  $y$ :  $N_2O_4$  anyagmennyisége a gázfázisban, molban;  $z$ :  $N_2O_4$  anyagmennyisége a folyadékfázisban, molban. Az össztérfogat  $2000 dm^3$ , míg a folyadékfázis térfogata kezdetben  $1000 dm^3$ .

$$\begin{aligned}V_f + V_g &= 2000 \\96 \cdot V_g &= y \cdot R \cdot T \\x/2 + y + z &= 1,576 \cdot 10^4 \\92 \cdot z &= 1000 \cdot V_f \cdot \rho \\0,110 &= K_c = \frac{x^2}{y \cdot V_g}\end{aligned}$$

**Megoldása:** Folyadékfázis:  $995,4 dm^3$ ; Gázfázis:  $66,12 mmol NO_2$  és  $39,57 mmol N_2O_4$ .

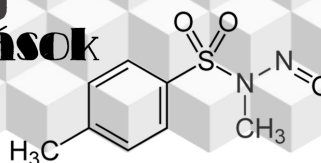
### 3. feladat

Az **A** vegyület elemanalízis alapján  $47,4 m/m\%$  szenet,  $10,5 m/m\%$  hidrogént és  $42,1 m/m\%$  kenet tartalmaz. **NaOH**-oldatban viszont gyengén oldódik. **A**-t híg nátrium-hipoklorittal (hypo) kezelve **B**-t kapjuk, mely  $42,7 m/m\%$ -ban tartalmaz kenet. **B**-t cinkporral redukálva **A** visszakapható, míg salétromsav hatására **A** egy savvá (**C**) alakul, miközben nem keletkezik C-O kötés.

- Határozzátok meg **A**, **B** és **C** szerkezetét!
- A **B** vegyületben található funkciós csoport nagyon fontos szerepet játszik egyes biomolekulák viselkedésében. Mely biomolekulákról van szó?
- Rajzoljátok fel az említett funkciós csoport kialakulásáért felelős építőelem szerkezetét!

Az **A** homológ sorának **A** előtti (eggyel kevesebb szénatomot tartalmazó) tagja **D**. **D** vizes oldatát sztöchiometrikus mennyiségű nátrium-hidroxiddal reagáltatva **E** illetve egy szervetlen só (**F**) keletkezik. Az oldathoz **G**-t adva visszakapjuk **A**-t, illetve egy másik szervetlen só (**H**) keletkezik. **H** lángfestése élénksárga, vizes oldata  $AgNO_3$ -tal fehér csapadékot ad, mely a reagens feleslegére sem oldódik vissza.





- d) Nevezzétek el a **D-H** betűvel jelölt vegyületeket!
- e) Milyen típusú reakció a **D** → **E**, illetve a **G** → **H** reakció?

Aromás tiolokat viszont nem lehet a fenti reakcióval előállítani, ugyanis az aromás gyűrű túlságosan elektrondús. Ezért ott először szulfonsavat állítanak elő, majd azt redukálják cinkporral. (A szulfonsavak a kénsavhoz hasonló vegyületek, csak az egyik hidroxilcsoport helyén szerves oldallánc található.)

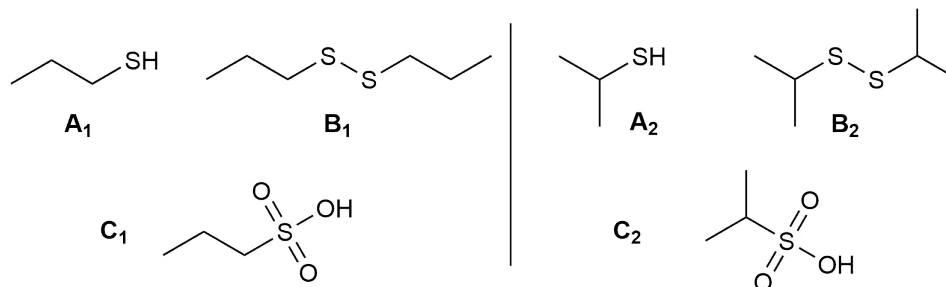
- f) Milyen típusú reakcióval állíthatóak elő az aromás szulfonsavak?
- g) Hogyan állítanátok elő benzolból tiofenolt 2 lépésben?

A kéntartalmú szerves kémia különlegességét a jól csengő névvel rendelkező Ferrario-reakció is jól példázza. Ebben difenil-éterből keletkezik egy kondenzált gyűrűs vegyület kénhidrogén felszabadulása közben.

- h) Írjátok fel a fenti Ferrario-reakció egyenletét!

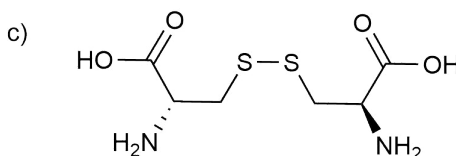
**Megoldás:**

a)

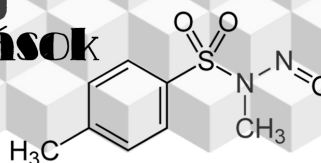


Könnyen kiszámítható, hogy az **A** molekula összegképlete  $C_3H_8S$ . Mivel NaOH-ban gyengén oldódik, ezért tiolvegyületről lesz szó. Mivel a  $C_3H_7$ -csoportot kétféleképpen írhatjuk fel: propil- és izopropil csoportként, ezért a feladatnak két megoldása lesz mindhárom vegyületre. A **B** vegyületek összegképlete  $C_6H_{14}S_2$ , tehát ezek diszulfid-vegyületek, míg a **C** vegyületek a szulfonsavak.

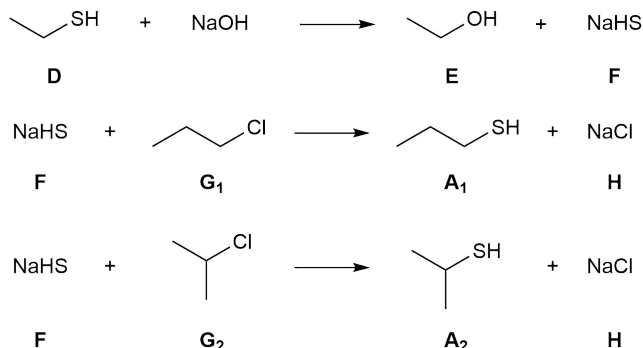
- b) A fehérjékről van szó, ugyanis a ciszteinek között kialakuló diszulfid-híd fontos meghatározója a fehérjék harmadlagos szerkezetének.



diszulfid-híd két cisztein között



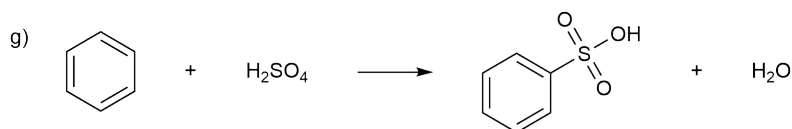
d)



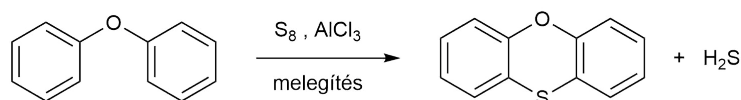
A **D** vegyület az etil-tiol, vagyis a tioetanol lesz. A tiolok lúgos közegben alkoholokká alakulnak. Ezért az **E** vegyület az etanol. Mellette keletkezik nátrium-biszulfid, ami a propil-kloridot (amiből kétféle is lehet) átalakítja propil-tiollá, mellette pedig NaCl keletkezik. A feladat felírható úgy is, hogy az **F** vegyület a nátrium-szulfid, de a reakcióban a biszulfid-ion vesz részt, ami a hidrolízis miatt mindig van az oldatban.

e) A reakciók nukleofil szubsztitúciók.

f) Az aromás szulfonsavak elektrofil szubsztitúcióval állítható elő, méghozzá úgy, hogy az aromás szénhidrogént kénsavban kell főzni.



h) Ferrario-reakció

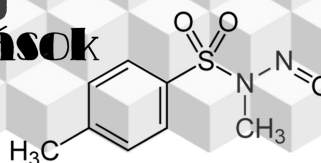


#### 4. feladat

A filmekben igen gyakori robbanószer a trinitrotoluol, ismertebb nevén TNT. Tételezzük fel, hogy egy vegyészekből álló kutatócsoport robbantani szeretne, és ehhez TNT-t állítana elő. Az előállításnak két fő lépése van: az első lépésben a toluolt nitráló eleggyel reagáltatják, amelyben két izomer keletkezik (1), majd az izomer elegyhez salétromsav és óleum elegyét adják, melynek terméke a TNT (2).

a) Írjátok fel az (1) és (2) reakció reakcióegyenletét!

Az előállítás után a kapott elegyből kikristályosították a terméket, majd a megmaradt folyékony fázist gázkromatográfiás vizsgálatnak vetették alá az esetleges toluol maradványok meghatározására. A mérés során a belső standard addíció módszerét használták, mivel a térfogat szerinti minta bevitellel nagyon nehéz kvantitatív elemzést végezni. Belső standard alkalmazásakor először a mérendő és a belső standard (a mérendőhöz kémiaiilag hasonló szerkezetű) anyagból



ismert mennyiségeket mértek össze, majd felvették az oldat kromatogramját. Az ismert tömegekből és a csúcs alatti területekből meghatározható a két anyagra külön-külön az érzékenység, illetve ezek hányadosaként a relatív érzékenység.

A referenciamérés adatai az alábbi táblázatban láthatók:

Komponens	Bemért tömeg (mg)	Csúcs alatti terület (mVs)	Érzékenység (mVs/mg)
Toluol	44,00	178,6460	4,0601
Para-xilol	49,45	474,477	9,5951

b) Mennyi a toluol para-xilolra vonatkoztatott relatív érzékenysége?

Ezek után ismert mennyiségű standard anyagot (para-xilol) adtak a mintához, majd felvették a kromatogramot. Az előző mérésből számított relatív érzékenység, a csúcs alatti területek és az ismert tömeg segítségével meghatározhatták a minta tömegét.

A minta mérésének adatai:  $m_{p-xilol} = 149,33$  mg

Mérés száma	Komponens	Csúcs alatti terület (mVs)
1. mérés	toluol	76,092
	para-xilol	1566,522
2. mérés	toluol	38,235
	para-xilol	734,377
3. mérés	toluol	57,459
	para-xilol	1238,064

A mérést követően a három mérési adatból három tömeget határoztak meg, melyekből a szórást (S), valamint a relatív hibát tudták meghatározni az alábbi képletek alapján:

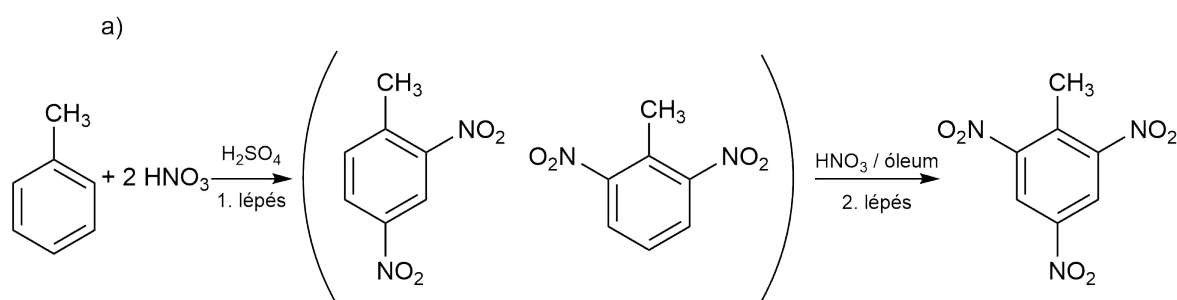
$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (m_i - \bar{m})^2}{n - 1}}, \text{ ahol } n \text{ a mérések száma, } m_i \text{ az } i\text{-edik minta tömege}$$

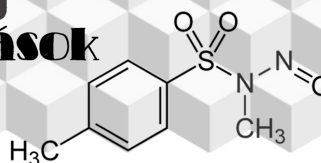
relatív hiba =  $S \cdot \frac{t}{\sqrt{n}}$ , ahol t az ún. Student-paraméter, értéke ebben az esetben 4,303.

A relatív hiba ismeretében már egy intervallumot kaptak ( $\pm$ ) a minta toluol-tartalmára.

- c) Mennyi toluol volt a mintában? A választ intervallumként adjátok meg!
- d) Ha tudjuk, hogy 3,46 g toluolból indultak ki, maximum mekkora mennyiségű TNT-t sikerülhetett előállítani, és hány százalékos lehetett a maximális termelés?

**Megoldás:**





- b) A keresett relatív érzékenység a toluol és a para-xilol érzékenységének hányadosa:

$$f_t = \frac{a_t}{a_x} = \frac{4,0601}{9,5951} = \mathbf{0,4231}$$

- c) Az eredmény egy olyan intervallum, melyben az intervallum középső értéke a kapott tömegek átlaga, amelytől az intervallum végei relatív hibányi távolságra vannak. Ehhez először az egyes mérési eredményekből kell a tömegeket meghatározni.

Az első táblázatban szereplő értékek alapján meghatározható, hogy az érzékenység a csúcs alatti terület ( $A$ ) és a tömeg ( $m$ ) hányadosa:

$$a_i = \frac{A_i}{m_i}$$

Ha a korábban meghatározott relatív érzékenység az egyes érzékenységek hányadosa, akkor mivel csak a toluol tömege ismeretlen adat, így az meghatározható:

$$f_t = \frac{a_t}{a_x} = \frac{\frac{A_t}{m_t}}{\frac{A_x}{m_x}} = \frac{A_t \cdot m_x}{A_x \cdot m_t}$$

Átrendezés után:

$$m_t = \frac{A_t \cdot m_x}{A_x \cdot f_t}$$

Az így kapott tömegek:

Mérés száma	Toluol tömege (mg)
1. mérés	17,142
2. mérés	18,374
3. mérés	16,379

A tömegek átlaga: 17,298 mg.

A szórás a megadott képlet alapján: 1,0068  $\approx$  1,007 mg.

A relatív hiba a megadott képlet alapján: 2,5013 mg.

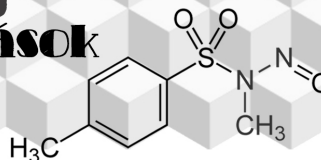
Így a megmaradt toluol mennyisége: **17,298  $\pm$  2,501 mg.**

- d) A kiindulási toluol 3,46 g, azaz 0,0376 mol = 37,6 mmol. A maximális TNT-mennyiség elérése esetén a megmaradt toluol mennyisége minimális, tehát a maradék toluol (17,298 – 2,501) mg, azaz 14,797 mg = 0,0148 g, ami 0,161 mmol. Így az elreagált toluol mennyisége (37,6 - 0,161) mmol, azaz 37,439 mmol.

Az a) feladatban szereplő reakcióegyenlet alapján 1 mol toluolból 1 mol TNT keletkezik, így feltételezve, hogy minden köztitermék átalakult, a keletkezett TNT mennyisége 37,439 mmol, avagy 8,500 g.

Így a maximális kitermelés:

$$\frac{37,439 \text{ mmol}}{37,6 \text{ mmol}} \cdot 100 \% = \mathbf{99,572 \%}$$

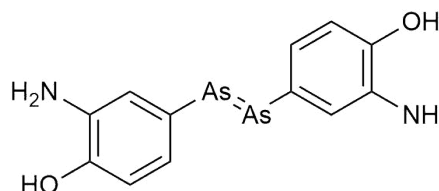


## 5. feladat

A mellékelt cikk bemutatja az arzén kettős szerepét az élettani folyamatok során. Olvassátok el és válaszoljatok a következő kérdésekre a cikk alapján!

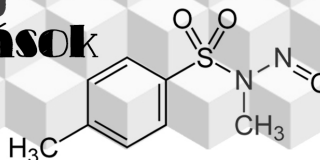
- I) Paracelsus szerint a méregtan legfontosabb alapfogalma a dózis, amely koncentrációegységekben adja meg a mérgező anyag mennyiségét. A halálos dózis értékét akár a háztartásban előforduló vegyszerek esetében is fel kell tüntetni. Az arzén-trioxid esetében a következő érték szerepel: 14,6 mg/kg. Mit jelent ez? Írjátok le saját szavaitokkal!
- II) Rajzoljátok fel a realgár ( $\text{As}_4\text{S}_4$ ) szerkezeti képletét!

A Salvarsan nevű arzén tartalmú antibiotikum képlete a következő:



III) Hány sztereoisomere van a molekulának?

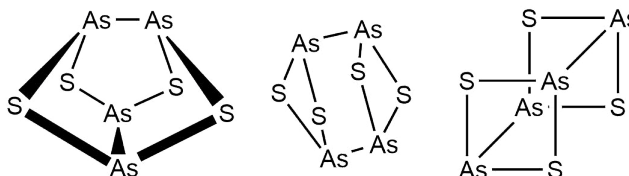
- IV) Egy nagyrévi asszony szeretné eltenni a 85 kg-os testsúlyú férjét láb alól. Ehhez hány ml 1,00 mol/dm<sup>3</sup>-es kálium-dihidrogén-arsenát oldatot kell a férje húslevesébe tennie, ha tudja, hogy a tiszta kálium-dihidrogén-arsenátból testsúlykilogramonként 23,6 mg elegendő a kívánt hatás eléréséhez?
- V) Napóleon etanolban tartósított gyomrát 3,00 l etanolban tárolják. Kimutatható-e az, hogy a császárt arzénnel mérgezték meg, hogy ha a 3,00 l etanolos oldatot (amely a gyomorból ez idő alatt az összes iont kioldotta) bepároljuk, a maradékot 20,0 ml vízben feloldjuk, és az így kapott oldathoz 20,0 ml 0,500 mol/dm<sup>3</sup>-es Na<sub>2</sub>S oldatot adunk? A kísérletnél feltételezzük, hogy Napóleon megmérgezéséhez minimum 0,60 g As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ot kellett használni a gyilkosnak, és a beadott arzén 10 %-a dúsult a felszívódás során a gyomorban. (Az As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> oldhatósági szorzata  $L = 3,98 \cdot 10^{-29}$ )
- VI) Miért pont a pozitív béta bomló izotópokat használják a diagnosztikában, és a negatív béta bomló izotópokat a terápiás célokra?  
(Segítség: a pozitív béta bomláskor pozitron (pozitív elektron) keletkezik, ami egy elektronnal találkozva azonnal nagy energiájú gamma sugárzássá alakul.)
- VII) A <sup>74</sup>As pozitron bomló izotópot ciklotronban állítják elő. Milyen részecskével kell bombázni egy 72-es tömegszámú germánium atomokból álló mintát a ciklotronban, hogy 74-es tömegszámú arzént kapjunk?
- VIII) Mi keletkezik a 77-es tömegszámú arzénizotópból negatív béta bomlás során? Mi keletkezik a 74-es tömegszámú arzénizotópból pozitív béta bomlás során?
- IX) A radioaktív arzénizotópok kéntartalmú biomolekulákhoz kötve juttathatók be a szervezetbe. Mi adja egy fehérje kéntartalmát? Ez alapján konkrétan milyen csoporthoz köthető az arzén?



### Megoldás:

I) Azt jelenti, hogy testsúlykilogrammonként 14,6 mg arzén-trioxid a halálos adag.

II) Az  $As_4S_4$  szerkezete jobbra látható. Minden egyéb más megoldás is maximális pontot ér, ahol a szerkezeti kép-let nem tartalmaz elvi hibát.



III) Összesen két sztereoizomer van, az As=As kötés menti cisz-transz izomerek.

IV) Összesen  $85 \cdot 23,6 = 2006$  mg  $KH_2AsO_4$  kell a férj megmérgezéséhez, ami  $2,006 \text{ g} / 180,03 \text{ g/mol} = 0,01114$  mol. Ezt a mennyiséget kerekítve  $11 \text{ cm}^3$   $1,0 \text{ mol/dm}^3$ -es oldat tartalmazza.

V) Ha Napóleont arzénnel mérgezték meg, akkor a gyomra  $0,60 \text{ g} \cdot 0,1 = 0,060 \text{ g}$   $As_2O_3$ -ot tartalmaz, ami teljesen beoldódott az etanolba. Tehát a bepárlás, és a 20 ml vízben való visszaoldás után a vizes oldatban  $0,060 \text{ g}$   $As_2O_3$ -nak megfelelő  $As^{3+}$  ion van. Ez összesen  $0,060 \text{ g} / M(As_2O_3) \cdot 2 = 0,060 \text{ g} / 197,84 \text{ g/mol} \cdot 2 = 6,07 \cdot 10^{-4}$  mol  $As^{3+}$  iont jelent. Az összeöntés után a térfogat 40 ml, így az  $As^{3+}$  koncentráció  $1,51 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ . A  $S^{2-}$  koncentráció a hígulás miatt felére csökken, így az  $0,25 \text{ mol/dm}^3$ .

Felírhatjuk az oldhatósági szorzatot:  $L = c(As^{3+})^2 \cdot c(S^{2-})^3 = 3,59 \cdot 10^{-12} > L$

$c(As^{3+})^2 \cdot c(S^{2-})^3 = 3,59 \cdot 10^{-12} >> L$ , tehát ilyen körülmények között van csapadékki-válás, és kimutatható a mérgezés a feladatban vázolt módszerrel.

VI) A pozitív béta bomló izotópok bomlásánál pozitron keletkezik, ami elektronnal találkozáva gamma-sugárzássá alakul. A gamma sugárzás nem nyelődik el a testben, hanem kijut belőle, így alkalmas diagnosztikai célra. A negatív béta bomlás során képződő elektronok elnyelődnek a testben, így ki tudják fejteni terápiás hatásukat.

VII) Egy deutérium atommaggal, mert a rendszám eggyel, a tömegszám pedig kettővel nőtt. Ez csak úgy lehetséges, ha egy  $p^+$  és egy  $n^0$  tartalmú részecskével bombázzák a mintát.

VIII)  $^{77}As$ -ból negatív béta bomlás hatására  $^{77}Se$  képződik.  $^{74}As$ -ból pozitív béta bomlás során  $^{74}Ge$  képződik.

IX) A fehérje kéntartalmát a kéntartalmú aminosavak adják, konkrétan a metionin és a cisz-tein.

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!