

40th International
Chemistry Olympiad

Elméleti feladatok

2008. július 17.
Budapest, Magyarország

Instrukciók

- Írd fel a nevedet és a kódodat minden lapra!
- 5 órád van a feladatok megoldására. Csak a START utasítás elhangzása után kezdhetsz el dolgozni!
- Csak a kapott tollat és számológépet használhatod!
- Minden eredményt a kijelölt kereten belülre írd! A máshová írt gondolatokat nem értékeljük! Használd a hátlapokat, ha piszkozatpapírra van szükséged!
- Írd le a szükséges számításokat a megfelelő dobozba, amikor szükséges! Ha csak a helyes végeredményt írod le egy összetettebb feladatnál, nem kapsz pontot!
- Ha végeztél a dolgozattal, a papírokat a kapott borítékba tedd be! Ne zárd le a borítékot! Mindezt ne vidd el emlékébe!
- Amikor elhangzik a STOP utasítás, azonnal hagyd abba a munkát! Ha 3 percnél tovább késlekedsz, érvénytelenítik a dolgozatodat!
- Ücsörödj a széken és/vagy fenekeden nyugodtan addig, amíg a felügyelő meg nem engedi, hogy lelépjél! (Ez a pisilésre is vonatkozik!)
- A dolgozat 26 oldalas.
- A hivatalos angol verziót bármikor elkérheted a verseny során, ha valamit el...unk a fordításnál. *(A tanároknak ezt a lapot NE adjuk ki!)*

Állandók és képletek

Avogadro-szám:	$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	Ideális gázok egyenlete:	$pV = nRT$
Gázállandó:	$R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	Szabadentalpia:	$G = H - TS$
Faraday-állandó:	$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$	$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -nFE_{\text{cell}}^\circ$	
Planck-állandó:	$h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$	Nernst-egyenlet:	$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{red}}}$
Fénysebesség:	$c = 3,000 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$	A foton energiája:	$E = \frac{hc}{\lambda}$
A Celsius-skála nulla pontja:	273,15 K	Lambert–Beer-törvény:	$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon c l$

Az egyensúlyi állandók esetében minden koncentráció az 1 mol/dm³-es standard koncentrációra normált. A dolgozatban szereplő minden gázt tekintünk ideálisnak.

Periódusos rendszer relatív atomtömegekkel

1																	18
1 H 1.008																	2 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.30	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.64	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.96	43 Tc -	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57-71 -	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103 -	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -							

57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm -	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.05	71 Lu 174.97
89 Ac -	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -

1. feladat**Az összes 6%-a**

1a	1b	1c	1d	1. feladat
4	2	8	8	22

Egy üvegen, amely egy sav híg vizes oldatát tartalmazta, megsérült a felirat. Csak a koncentráció volt olvasható. Kéznél volt egy pH-mérő, és egy gyors mérés azt mutatta, hogy a hidrogénion-koncentráció megegyezik a feliraton látható értékkel.

- a) Add meg a képletét négy olyan savnak, amelyeket tartalmazhatta az oldat, ha a pH értéke egy egységet változott tízszeres hígítás következtében!

--	--	--	--

- b) Lehetséges-e, hogy a híg oldat kénsavat tartalmazott?

Kénsav: $pK_{a2} = 1,99$

Igen. Nem.

Ha igen, akkor vezesd le és add meg (vagy legalább próbáld megbecsülni) a pH-t!

pH:

Név:

Kód: HUN-

c) Lehetséges-e, hogy a híg oldat ecetsavat tartalmazott?

Ecetsav: $pK_a = 4,76$

Igen. Nem.

Ha igen, akkor vezesd le és add meg (vagy legalább próbáld megbecsülni) a pH-t!

pH:

Név:

Kód: HUN-

- d) Lehetséges-e, hogy a híg oldat EDTE-t (etilén-diamin-tetraecetsavat) tartalmazott? Észszerű közelítéseket alkalmazhatsz.

EDTE: $pK_{a1} = 1,70$, $pK_{a2} = 2,60$, $pK_{a3} = 6,30$, $pK_{a4} = 10,60$

Igen. Nem.

Ha igen, akkor számítsd ki a koncentrációt!

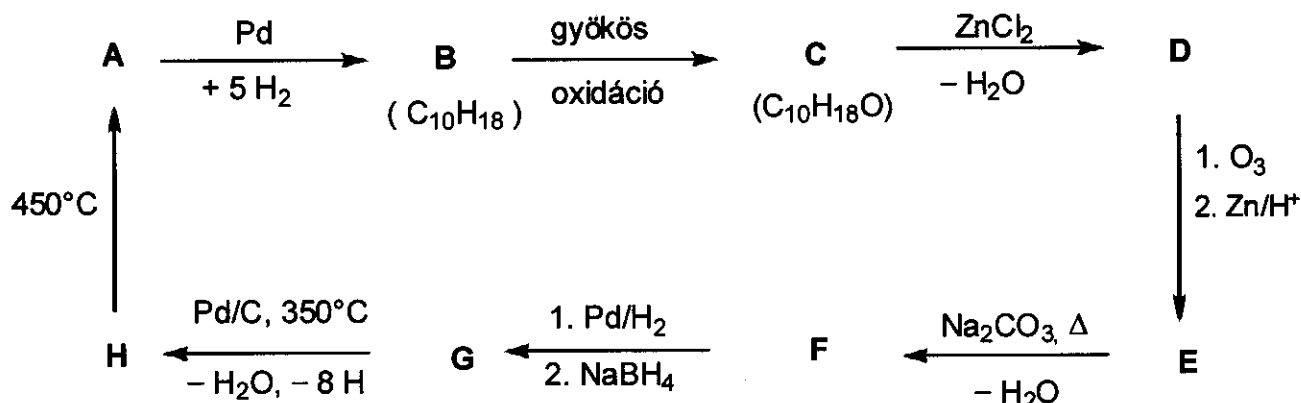
EDTE:

2. feladat

Az összes 7%-a

2. feladat
18

Határozd meg az A – H vegyületek szerkezetét (a sztereokémia jelölése nem elvárt), a következő ábrán található információk alapján:



Segítségek:

- A egy jól ismert aromás szénhidrogén.
- C hexános oldata nátriummal reagál (gázfejlődést tapasztalhatunk), de C nem reagál krómsavval.
- ^{13}C NMR spektroszkópiai vizsgálatok alapján D-ben és E-ben csak kétféle CH_2 csoport található.
- Ha E oldatát nátrium-karbonáttal hevítjük, akkor először egy instabil intermedier keletkezik, amiből vízvesztéssel F képződik.

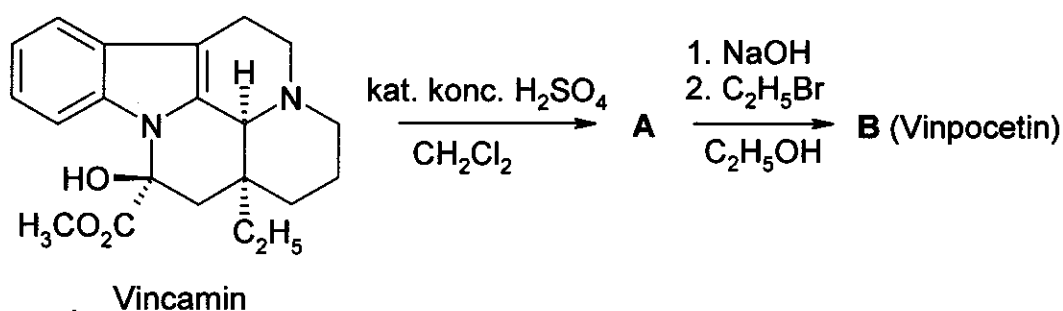
A	B	C	D
H	G	F	E

3.feladat

Az összes 6%-a

3a	3b	3c	3. feladat
4	8	2	14

A Vinpocetin (Cavinton®, Calan®) az egyike a legnagyobb mennyiségben forgalmazott, Magyarországon kifejlesztett eredeti gyógyszerhatóanyagoknak. Előállítására egy természetes kiindulási anyagon, a (+)-vincaminon ($C_{21}H_{26}N_2O_3$) alapszik, amit egy kúszónövényből, a *vinca minor*-ből izolálnak. A (+)-vincamin vinpocetinné történő átalakítását az alábbi két lépésben valósítják meg:



Mindegyik vegyület (A – F) enantiotiszta.

- A elemi összetétele: C: 74,97%; H: 7,19%; N: 8,33%; O: 9,55%.
- B-nek három másik sztereoizomere van.

a) Milyen szerkezetet javasolsz az A intermedierek és a vinpocetinnek (B)?

A	B

A metabolizmusvizsgálat minden gyógyszerhatóanyag leírásának alapvető része. Esetünkben a négy főmetabolit mindegyike a vinpocetinből (B) képződik, C és D hidrolízis vagy hidratálás útján, míg E és F oxidációs termékek.

Név:

Kód: HUN-

Segítségek:

- A metabolitok savassága a következő sorrendben csökken **C** >> **E** >> **D**. **F** nem tartalmaz savas hidrogént.
- **C**-nek és **E**-nek egyenként 3 másik sztereoizomere van, míg **D**-nek és **F**-nek egyenként 7 van.
- **F** egy öt gyűrűt tartalmazó ikerion és az elemi összetétele megegyezik **E**-vel: C: 72,11%; H: 7,15%; N: 7,64%; O: 13,10%.
- **B**-ből elektrofilrel támadható helyen történő reakcióval képződik **E**.
- **D** keletkezése **B**-ből mind regio-, mind sztereoszelektív.

b) Javasolj egy–egy **lehetséges** szerkezetet a **C**, **D**, **E** és **F** metabolitokra!

C	D
E	F

c) Rajzold fel a **B** egy határszerkezetét, amivel megmagyarázható a **D** regio szelektív módon történő keletkezése és a másik regioizomer (helyzeti izomer) hiánya ebben az esetben.

4. feladat

Az összes 6%-a

4a	4b	4c	4d	4e	4. feladat
6	2	6	8	6	28

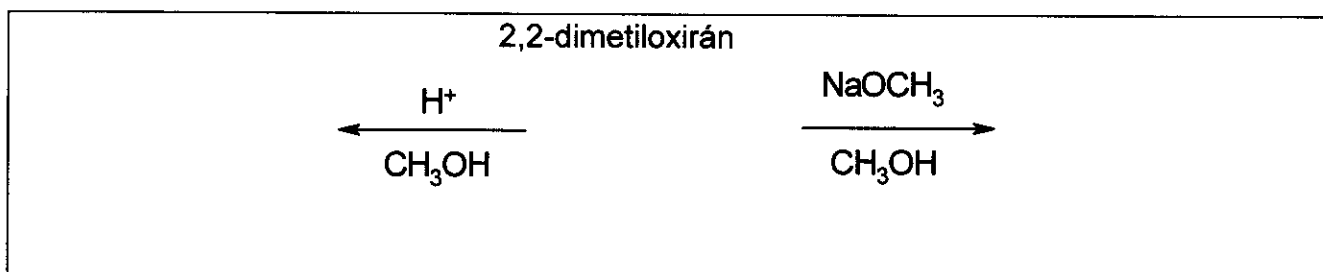
Az oxiránok (epoxidok) fő átalakítási módja a gyűrű felnyitás. Ezt különböző módokon végezhetjük el.

Savkatalízissal a reakció egy kationszerű (karbóniumion-szerű) specieszen keresztül megy. A szubsztituált oxiránoknál a gyűrűfelnyitás irányítása (melyik C–O kötés szakad fel) függ a karbóniumion intermedier stabilitásától. A stabilabb karbóniumion keletkezése a valószínűbb. Azonban nyílt karbóniumion (síkkatú szerkezettel) csak akkor keletkezik, ha tercier-, benzil-, vagy allil-helyzetben alakul ki.

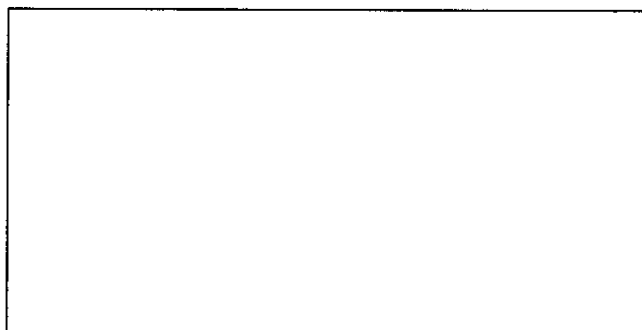
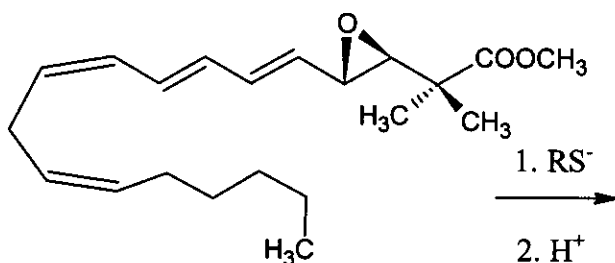
A bázis katalízisnél elsősorban a szterikusan kevésbé zsúfolt C–O kötés hasad.

Az egész feladatban ügyelj a sztereokémiára! A sztereokémia jelölésére, ahol szükséges csak a \blacktriangleleft \cdots --- kötés jelöléseket használd és semmi más.

- a) Rajzold fel a szerkezetét a kiindulási anyagnak és a főtermékeknek, ha 2,2-dimetiloxirán (1,2-epoxi-2-metilpropán) reagál alacsony hőmérsékleten metanolban
- kénsav
 - NaOCH_3 katalizátor jelenlétében!



- b) Rajzold fel a főtermék szerkezetét, ha a következő leukotrién származék epoxid gyűrűjét tioláttal (RS^-) nyitjuk fel!



Különböző porózus, **savas** alumínium-szilikátokat is használhatunk alkil-oxiránok átalakításának katalízisére. A gyűrűfelnyíláson kívül, gyűrűzárásos dimerizációt is tapasztalunk, amely során főleg 1,4-dioxán származékok (hattagú telített gyűrűs vegyület, amelyben az oxigén atomok 1,4 pozícióban találhatók) keletkeznek.

Név:

Kód: HUN-

- c) Rajzold fel a legvalószínűbb 1,4-dioxán származék(ok) szerkezetét/szerkezeteit, ha az (S)-2-metiloxiránból ((S)-1,2-epoxipropán) indulunk ki! Add meg a kiindulási anyag szerkezetét is!

(S)-2-metiloxirán

termék

- d) Rajzold fel a szubsztituált 1,4-dioxán(ok) szerkezetét/szerkezeteit, ha a reagáló epoxid az (R)-1,2-epoxi-2-metilbután ((R)-2-etil-2-metiloxirán)! Add meg a kiindulási anyag szerkezetét is!

(R)-1,2-epoxi-2-metilbután:

- e) Add meg a szubsztituált 1,4-dioxán(ok) szerkezetét/szerkezeteit, ha a reakciót racém 1,2-epoxi-2-metilbutánnal (2-etil-2-metiloxirán) hajtjuk végre!

5. feladat

Az összes 7%-a

5a	5b	5. feladat
67	33	100

A és **B** fehér kristályos anyagok. Mindkettő nagyon jól oldódik vízben. Enyhe hevítésre (200°C-ig) nem alakulnak át, de magas hőmérsékleten mindkettő bomlik. Ha 20,00 g **A** vizes oldatát (ami gyengén lúgos, pH ≈ 8,5-9) hozzáadjuk 11,52 g **B** vizes oldatához (ami gyengén savas, pH ≈ 4,5-5) egy fehér csapadék, **C** képződik, amelynek tömege szűrés, mosás és szárítás után 20,35 g. A szűrlet gyakorlatilag semleges, savas KI-oldattal barna színreakciót ad.

Ha a szűrletet forraljuk, akkor az szilárd anyag visszamaradása nélkül elpárolog.

A **D** fehér szilárd anyagot **A** levegőtől elzárt hevítésével állíthatjuk elő. A **D** és víz között lejátszódó exoterm reakció egy szintelen oldatot eredményez. Ebből az oldatból, ha egy nyitott edényben tároljuk, lassan kicsapódik egy fehér, szilárd anyag (**E**), emellett víz keletkezik. Szobahőmérsékleten a sokáig levegőn hagyott **D** szilárd anyag is átalakul **E**-vé. Azonban, ha **D**-t 500°C-on, levegőn hevítjük, akkor egy másik fehér anyag, **F** keletkezik, amely alig oldódik vízben, tömege pedig 85,8%-a az ugyanakkora mennyiségű **D**-ből keletkező **E**-nek. **F** barna színreakciót ad savas KI-oldattal.

E visszaalakítható **D**-vé, de ennek eléréséhez 1400°C fölé kell hevíteni. **B** és **D** reakciója vízben a **C** csapadékhoz vezet és a reakciót jellegzetes szag kíséri.

a) Add meg az A – F anyagok képletét!

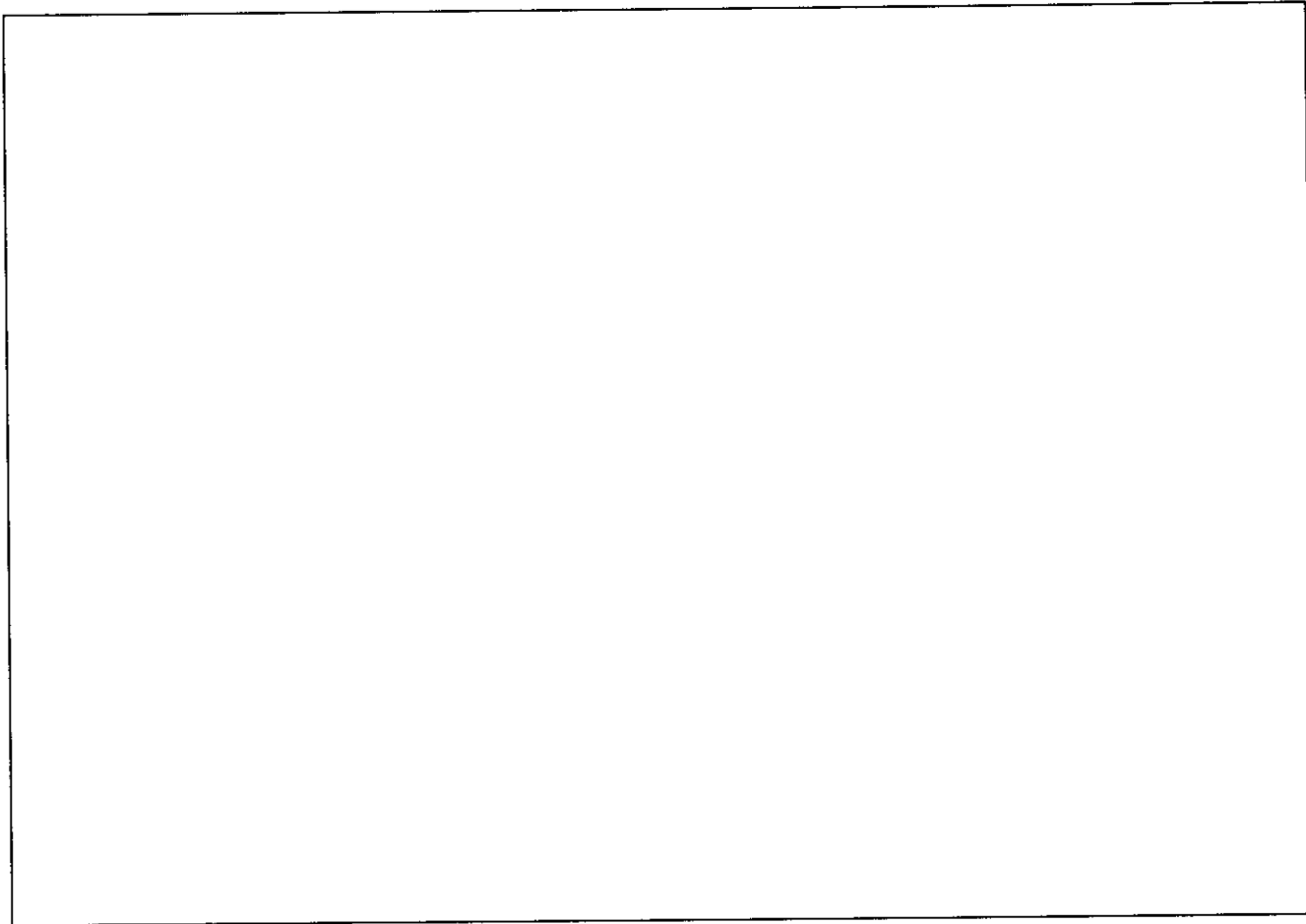
A	B	C
D	E	F

b) Írd fel a feladatban szereplő összes reakció rendezett egyenletét! (**B** termikus bomlásának egyenlete nem kell!)

Egyenletek:

Név:

Kód: HUN-



6. feladat

Az összes 7%-a

6a	6b	6c	6d	6e	6f	6g	6. feladat
3	5	3	6	6	12	10	45

Ha klórgázt vezetünk fagyáspontjához közel levő vízbe, akkor egy zöldes, pelyhes csapadékot kapunk. Hasonló csapadék képződik más gázokkal is, például metánnal vagy nemesgázokkal. Ezek az anyagok azért érdekesek, mert a természetben ilyen, ú.n. metán-hidrátok feltételezhetően észveszejtően nagy mennyiségben fordulnak elő (összehasonlítható mennyiségben más földgáztartalékokkal).

Ezeknek a csapadékoknak hasonló a szerkezete. A vízmolekulák kicsivel a fagyáspontjuk felett egy hidrogénkötésű szerkezetet hoznak létre. A gázmolekulák úgy stabilizálják ezt a szerkezetet, hogy megtöltik a szerkezetben található meglehetősen nagy üregeket, így klatrátokat képeznek.

A klór- és metán-klatrátok kristályainak azonos szerkezete van. Fő jellegzetességük egy 20 vízmolekulából képzett dodekaéder. A kristály elemi celláját tekinthetjük úgy, hogy egy tércentrált köbös cellát építünk ezekből a közel gömbszerű dodekaéderek képződményekből. A dodekaédereket további vízmolekulák kötik össze, amelyek az elemi cella lapjain helyezkednek el. Minden lapon két vízmolekula található. Az elemi cella élhossza 1,182 nm.

Ebben a szerkezetben kétféle üreg található. Az egyik a dodekaéderek belseje (A). Ezek valamennyivel kisebbek, mint a másik típusú üreg (B), amelyekből 6 db jut egy elemi cellára.

a) Hány db A típusú üreg jut egy elemi cellára?

b) Hány db vízmolekula jut egy elemi cellára?

c) Ha minden egyes üreg tartalmaz egy vendégmolekulát, akkor mennyi a vízmolekulák aránya a vendégmolekulákhoz viszonyítva?

d) A c)-ben tárgyalt szerkezetű metán-hidrátok 0–10°C között keletkezhetnek. Mekkora a sűrűsége ennek a klatrátoknak?

Név:

Kód: HUN-

Sűrűség:

- e) A klór-hidrát sűrűsége $1,26 \text{ g/cm}^3$. Mennyi a vízmolekulák aránya a vendégmolekulákhoz viszonyítva ebben a kristályban?

Arány:

Valószínűség szerint mely üregek vannak betöltve egy tökéletes klór-hidrát kristályban?
Jelölj be egy vagy több helyes választ!

- A egy része. B egy része. Minden A. Minden B.

A kovalenssugár azoknak az atomoknak a távolságából adódik, amelyek kovalens kötést létesítenek. A nemkötő vagy van der Waals sugár pedig a kovalensen nem kötő (merev gömbnek tekintett) atomokra jellemző.

Atom	Kovalenssugár (pm)	Nemkötő sugár (pm)
H	37	120
C	77	185
O	73	140
Cl	99	180

Név:

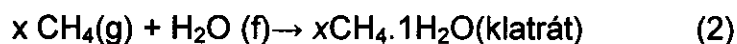
Kód: HUN-

f) Az atomok kovalens és nemkötő sugárának felhasználásával becsüld meg – ahol ez lehetséges – az üregek legkisebb és legnagyobb átlagos sugarát! Írd le az érvelést!

$< r(\text{A}) <$

$< r(\text{B})$

Tekintsük a következő folyamatokat:



g) Mi az előjele a következő – fenti reakciókra, a megadott irányban vontakozó – moláris mennyiségeknek 4°C-on? Jelöld –, 0 vagy + jelekkel!

	előjel
$\Delta G_m(1)$	
$\Delta G_m(2)$	
$\Delta H_m(1)$	
$\Delta H_m(2)$	
$\Delta S_m(1)$	
$\Delta S_m(2)$	
$\Delta S_m(2) - \Delta S_m(1)$	
$\Delta H_m(2) - \Delta H_m(1)$	

7. feladat

Az összes 8%-a

7a	7b	7c	7d	7e	7f	7g	7h	7. feladat
2	1	4	2	8	5	8	12	42

A ditionátion ($S_2O_6^{2-}$) egy meglehetősen inert szervesetlen ion. Úgy lehet előállítani, hogy folyamatosan kén-dioxidot buborékoltatunk olyan jéghideg vízbe, amelyhez kevés mangán-dioxidot is adtunk. Ilyen körülmények között ditionát- és szulfátionok képződnek.

a) Írd fel a két reakció rendezett egyenletét!

Miután teljesen végbement a reakció, $Ba(OH)_2$ -ot adunk a keverékhez addig, amíg a szulfátionok teljes mennyisége éppen kicsapódik. Ezután Na_2CO_3 -ot adunk hozzá.

b) Írd fel annak a reakciónak a rendezett egyenletét, amely a Na_2CO_3 hozzáadásakor játszódik le!

Az oldószer részleges elpárologtatása után a nátrium-ditionátot ki lehet kristályosítani. Az elkészített kristályok jól oldódnak vízben, $BaCl_2$ -oldattal nem adnak csapadékot. Ha a szilárd anyagot $130^\circ C$ -ra melegítjük, és ezen a hőmérsékleten tartjuk, akkor 14,88%-os tömegcsökkenést észlelünk. Az így kapott fehér por oldódik vízben, de $BaCl_2$ -oldattal nem ad csapadékot. Ha az eredeti kristályos anyag egy másik adagját néhány órán át $300^\circ C$ -on tartjuk, akkor 41,34%-os tömegcsökkenést észlelünk. A képződő fehér por oldódik vízben, és $BaCl_2$ -oldattal fehér csapadékot ad.

c) Add meg a kristályos anyag összetételét, valamint írd fel a melegítéskor végbemenő két folyamat rendezett egyenletét!

Képlet:

Egyenlet ($130^\circ C$):

Egyenlet ($300^\circ C$):

Bár a ditionátion termodinamikailag elég jó redukálószer, szobahőmérsékleten mégsem lép reakcióba oxidálószerekkel. 75°C-on azonban savas oldatban oxidálható. Egy kinetikai kísérletsorozatot végeztek brómmal, mint oxidálószerrel.

d) Írd fel a bróm és a ditionátion között végbemenő reakció rendezett egyenletét!

Néhány kísérletben meghatározták a reakciók kezdeti sebességét (v_0) 75°C-on.

$[\text{Br}_2]_0$ (mmol/dm ³)	$[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6]_0$ (mol/dm ³)	$[\text{H}^+]_0$ (mol/dm ³)	v_0 (nmol dm ⁻³ s ⁻¹)
0,500	0,0500	0,500	640
0,500	0,0400	0,500	511
0,500	0,0300	0,500	387
0,500	0,0200	0,500	252
0,500	0,0100	0,500	129
0,400	0,0500	0,500	642
0,300	0,0500	0,500	635
0,200	0,0500	0,500	639
0,100	0,0500	0,500	641
0,500	0,0500	0,400	511
0,500	0,0500	0,300	383
0,500	0,0500	0,200	257
0,500	0,0500	0,100	128

e) Határozd meg a reakciórendet a Br₂-ra, a H⁺-ra és a S₂O₆²⁻-ra nézve, a kísérletileg meghatározott sebességi egyenletet, valamint a sebességi állandó értékét és mértékegységét!

Reakciórend Br₂-ra:

H⁺-ra:

S₂O₆²⁻-ra:

Kísérletileg meghatározott sebességi egyenlet:

k :

Név:

Kód: HUN-

Hasonló kísérletekben klórt, bromátiont, hidrogén-peroxidot és bikromátiont használtak 75°C-on oxidálószerként. Ezekben a reakciókban a sebességi egyenletek analógok a bróm esetén észlelttel, a mértékegységek is megegyeznek, az értékek pedig a következők: $2,53 \cdot 10^{-5}$ (Cl_2), $2,60 \cdot 10^{-5}$ (BrO_3^-), $2,56 \cdot 10^{-5}$ (H_2O_2), és $2,54 \cdot 10^{-5}$ ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$).

Kísérleteket végeztek savas nátrium-ditionát-oldatban is, oxidálószer nélkül. Amikor UV spektrofotometriásan követték a folyamatokat, akkor 275 nm-nél egy új abszorpciós sáv lassú megjelenését észlelték. A hidrogén-szulfátionok detektálható termékei a reakciónak, de ezek 200 nm felett nem nyelik el a fényt.

- f) Add meg annak a főbb speciesznek a képletét, amely az új abszorpciós sávot okozza! Írd fel annak a reakciónak a rendezett egyenletét, amely oxidálószer jelenléte nélkül megy végbe!

Speciesz:

Reakció:

Egy kísérletet végeztek 75°C-on a 275 nm-nél található abszorpciós sáv követésére, a következő kiindulási koncentrációkkal: $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6] = 0,0022 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{HClO}_4] = 0,70 \text{ mol/dm}^3$. Egy látszólagosan első rendű kinetikai görbét kaptak, 10 óra 45 perces felezési idővel.

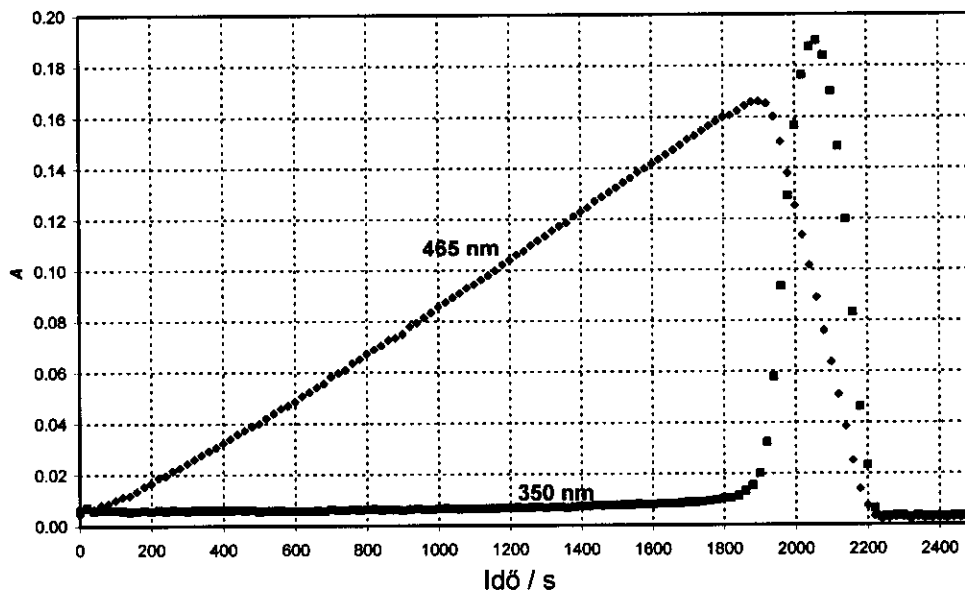
- g) Számítsd ki a reakció sebességi állandóját!

k:

Javasolj egy rendezett kémiai egyenletet azoknak a reakcióknak sebességmeghatározó lépésére, amelyekben van oxidálószer!

Sebességmeghatározó lépés:

Amikor perjodátiont (amely H_4IO_6^- alakban van jelen vizes oldatban) használtak a ditionát oxidálására, akkor a két – ábrán látható – kinetikai görbét kapták ugyanabban a kísérletben 75°C-on, két különböző hullámhosszon. A kiindulási koncentrációk a következők voltak: $[\text{H}_4\text{IO}_6^-] = 5,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6] = 0,0519 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{HClO}_4] = 0,728 \text{ mol/dm}^3$. 465 nm-en csak a I_2 nyel el, a moláris abszorpciós koefficiense $715 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$. 350 nm-en pedig csak a I_3^- nyel el, a moláris abszorpciós koefficiense $11000 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Az optikai fényúthossz 0,874 cm.



- h) Írd fel annak a reakciónak a rendezett kémiai egyenletét, amelyik abban a időtartományban megy végbe, ahol az abszorbancia 465 nm-en növekszik, illetve annak, amelyik abban a időtartományban megy végbe, ahol az abszorbancia 465 nm-en csökken.

Növekedésnél:

Csökkenésnél:

Számítsd ki, hogy időben mikor várható a 465 nm-en mért kinetikai görbe maximuma!

t_{\max} :

Becsüld meg a 465 nm-en felvett kinetikai görbe a növekvő, illetve a csökkenő időtartományában elvileg mérhető meredekségeinek arányát!

Meredekségek aránya:

8. feladat

Az összes 7%-a

8a	8b	8c	8d	8e	8f	8g	8h	8i	8. feladat
3	3	4	2	3	2	7	3	5	32

Z. kisasszony egy okos hallgató, akinek az a kutatási feladata, hogy vizsgálja meg minden lantanoida(III) komplexét újonnan kifejlesztett ligandumokkal. Egy szép napon a Ce(III) és az egyik rosszul komplexáló ligandum által alkotott rendszer UV-látható abszorpcióját mérte spektrofotométerrel. Feljegyezte, hogy apró buborékok keletkeztek a lezárt küvettában a 12 órás kísérlet végére. Hamar rájött, hogy a buborékok képződéséhez nem szükséges ligandumot tartalmaznia az oldatnak, és így vizsgálatait egy savanyított CeCl_3 -oldattal folytatta. Sohasem képződtek azonban buborékok akkor, amikor a minta kikapcsolt spektrofotométerben volt. Ezután, Z. kisasszony egy kis kvarc edényt használt, amelybe klorid ion szelektív elektródot merített és így használhatta a szokásos spektrofotometriás méréshez. A kloridion-szelektív elektródot két különböző NaCl-oldattal kalibrálta és a következő adatokat kapta:

c_{NaCl} (mol/dm ³)	E (mV)
0,1000	26,9
1,000	-32,2

- a) Add meg azt a képletet, amely segítségével egy ismeretlen minta kloridion-koncentrációja számítható a mért elektródpotenciál értékéből (E)!

[Cl⁻] =

Z. kisasszony meghatározta a moláris abszorpciós koefficiensét a Ce^{3+} -nak ($\epsilon = 35,2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) 295 nm-en és elővigyázatosságból a Ce^{4+} -t is ($\epsilon = 3967 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

- b) Add meg a képletet, amivel számítható egy CeCl_3 -t tartalmazó oldat Ce^{3+} -tartalma 295 nm-en történő abszorbancia (A) méréssel (a küvettában a fényút hossza: 1,000 cm)!

[Ce³⁺] =

Z. kisasszony készített egy oldatot, amely 0,0100 mol/dm³ CeCl_3 -t és 0,1050 mol/dm³ HCl-t tartalmaz, majd elkezdte a mérését egy kvarclámpa felkapcsolásával. A HCl nem nyel el 295 nm-en.

- c) Várhatóan milyen kezdeti abszorbancia és feszültség érték olvasható le?

$A_{295\text{nm}}$ =

E =

Név:

Kód: HUN-

A mennyiségi meghatározások előtt Z. kisasszony egy semleges metilnarancsos (sav-bázis és redox indikátor) oldatban óvatosan összegyűjtötte a keletkező gázt. Habár látta, hogy a buborékok keresztülmennek az oldaton, mégsem változott vagy halványodott a szín egy nap alatt sem.

- d) Add meg a képletét a két olyan gáznak, amelyek a feladatban szereplő elemeket tartalmazzák, de nem ezt a kísérleti tapasztalatot adnák!

A mennyiségi vizsgálatait során pontosan feljegyezte az abszorbancia és feszültség értékeit. A spektrofotometriás mérés bizonytalansága $\pm 0,002$, míg a feszültség mérése $\pm 0,3$ mV.

idő (min)	0	120	240	360	480
$A_{295\text{ nm}}$	0,3496	0,3488	0,3504	0,3489	0,3499
E (mV)	19,0	18,8	18,8	19,1	19,2

- e) Becsüld meg az átlagos sebességét a Ce^{3+} -, Cl^- -, és H^+ -koncentrációk változásának!

$$d[\text{Ce}^{3+}]/dt =$$

$$d[\text{Cl}^-]/dt =$$

$$d[\text{H}^+]/dt =$$

A következő nap, Z. kisasszony egy intenzív, monokromatikus fénysugarat (254 nm) használt, amelynek az intenzitása 0,0500 W. Ezen fény útjába tett egy 5 cm hosszú kvarc fotoreaktort, amit ugyanolyan CeCl_3 -oldattal töltött fel, mint amelyet korábban használt. Megmérte a Ce^{3+} moláris abszorpciós koefficiensét ($\epsilon = 2400 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) 254 nm-en.

- f) A fény hány százaléka nyelődik el ebben a kísérleti elrendezésben?

A készülék kiképzése lehetővé tette, hogy a keletkező gázokat először egy szárító csövön vezesse keresztül, hogy a vízgőz nyomokat eltávolítsa, majd egy 68 cm^3 térfogatú zárt tartályba gyűjtse. A tartály egy nagy pontosságú manométerrel és gyújtószerkezettel volt ellátva. Először a tartályt száraz argonnal töltötte fel, amelynek a nyomása 102165 Pa és ezután kapcsolta be a lámpát. A 18,00 óra elteltével a nyomást 114075 Pa-nak találta. A készülék hőmérséklete 22°C volt.

- g) Becsüld meg a tartályban összegyűjtött gáz mennyiségét!

$n_{\text{gáz}}$:

Ezen a ponton Z. kisasszony lekapcsolta a lámpát és felkapcsolta a begyújtó gombot. Amikor a tartály lehűlt a kezdeti hőmérsékletre, a nyomás 104740 Pa volt.

Javasolj képlet(ek)et az összegyűlő gáz(ok)ra és add meg a megvilágítás hatására lejátszódó eredeti reakció rendezett egyenletét!

Gáz(ok):

Reakció:

- h) Mennyi lenne az égés utáni nyomás a kamrában, ha 24 órán keresztül töltenék a kamrát a begyújtás előtt?

$p =$

- i) Becsüld meg a Ce(III)-oldatban a termékek keletkezésének kvantumhasznosítási tényezőjét!

Kvantumhasznosítási tényező:

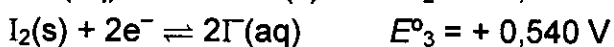
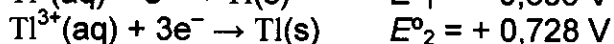
9. feladat

Az összes 6%-a

9a	9b	9c	9d	9. feladat
12	21	15	9	57

A tallium kétféle oxidációs állapotban létezik: Tl^+ és Tl^{3+} . Vizes oldatban a jodidionok jóddal trijodidionokat (I_3^-) képezhetnek.

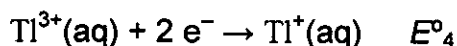
Néhány releváns reakció standard redoxpotenciálja:



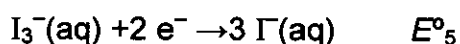
A $I_2(s) + I^-(aq) \rightarrow I_3^-(aq)$ reakció egyensúlyi állandója: $K_1 = 0,459$.

A feladatban végig $T=25^\circ\text{C}$ -kal számolj!

a) Számítsd ki a következő reakciók standard redoxpotenciálját:



$E^{\circ}_4 =$



$E^{\circ}_5 =$

b) Írd fel az elméletileg lehetséges összes talliumiont és jodid- és/vagy trijodidiont tartalmazó semleges vegyület tapasztalati képletét!

Van egy tapasztalati képlet, amelyik két vegyülethez is tartozhat. Melyik ez?

Név:

Kód: HUN-

A standard redoxpotenciálok alapján a fent említett két izomer közül melyik a stabilabb standard körülmények között? Írd fel a másik tallium-jodid izomer rendezett izomerizációs reakcióját!

Stabilabb:

Izomerizáció:

A komplexképződés eltolhatja a kémiai egyensúlyt. A $Tl^{3+} + 4I^- \rightarrow TlI_4^-$ reakció kumulatív komplexképződési-állandója: $\beta_4 = 10^{35,7}$.

- c) Írd fel azt a reakciót, amely akkor megy végbe, ha a stabilabb tallium-jodid izomer oldatához feleslegben KI-ot adunk! Számítsd ki ennek a reakciónak az egyensúlyi állandóját!

Reakció:

K_2 :

Ha a stabilabb tallium-jodid oldatához erősen lúgos reagenst adunk, akkor egy fekete csapadék képződik. Miután a csapadék víztartalmát eltávolítottuk, a visszamaradó anyag 89,5 (m/m)% talliumot tartalmaz.

- d) Mi a vegyület tapasztalati képlete? Írd le a számolás menetét! Írd fel keletkezésének rendezett egyenletét!

Név:

Kód: HUN-

Képlet:

Egyenlet: