

Problem 1

Each metal has a certain power, which is different from metal to metal, of setting the electricfluid in motion...
Alessandro Volta (1745–1827)

Az első galvánecellát 1800-ban A. Volta találta fel L. Galvani kísérletei alapján. A galvánecellákat azóta is használjuk.

Egy elektrokémiai cella bal oldali félcellájában egy oxidálódó vaselektrod (feleslegben) merül vas(III)-nitrát 0,01 M vizes oldatába. A jobboldali félcella grafit-elektrodból és vas(II) és vas(III)-nitrát 0,05 M, illetve 0,30 M oldatából áll. Mindkét félcella oldattérfogata 1 l.

- Jelöld meg, hogy melyik elektród a katód és melyik az anód! Add meg az elektród típusát is (elsőfajú - 1st, másodfajú – 2nd, redox).
- Írd fel a celladiagramot: (–)... ||...| ...(+)
- Írd fel a félreakciókat és a bruttó reakciót
- Az ionmozgékonyági adatok (μ°) alapján válaszd ki a sóhídba leginkább megfelelő ionos vegyület(ek)et!

Kation	$\mu^\circ, \text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}\cdot 10^9, 25^\circ\text{C}$	Anion	$\mu^\circ, \text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}\cdot 10^9, 25^\circ\text{C}$
$\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$	61,6	$\text{F}^{-}(\text{aq})$	51,5
$\text{K}^{+}(\text{aq})$	73,5	$\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$	70,3
$\text{NH}_4^{+}(\text{aq})$	76,1	$\text{NO}_3^{-}(\text{aq})$	74,1
$\text{H}^{+}(\text{aq})$	205	$\text{Br}^{-}(\text{aq})$	81,8

Ismerjük az alábbi standard entrópiákat: $\text{Fe}(\text{s})$, $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ és $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ 25°C -on 27,3, $-137,7$ illetve $-316,0 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$. 20°C hőmérsékletemelkedés hatására a bruttó reakció egyensúlyi állandója, K a 85-öd részére csökken.

- Nevezd meg, hogy melyik ion standard entrópiája zérus vizes oldatban! b) Válaszd ki a helyes indoklást arra, hogy a hármas töltésű ionnak miért sokkal kisebb az entrópiája, mint a kétszeres töltésű ionnak! (a válaszlapon); c) Számítsd ki a bruttó reakció entrópia, entalpia és szabadentalpiaváltozását (25°C -on). Vedd $\Delta_r H^0$ és $\Delta_r S^0$ értékét állandónak ebben a hőmérséklettartományban! $R = 8,314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ and $F = 96485 \text{ C/mol}$ (Faraday állandó).
- Számítsd ki (volt egységben, három tizedesjegy pontossággal) a cella kezdeti elektromotoros erejét (EMF), és a katód és anód kezdeti potenciálját 25°C -on. $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,447 \text{ V}$.

A cella 3 órát és 20 percet működött a teljes lemerülésig.

- Mi volt az átlagos áramerősség az áramkörben?

52 nd International Mendeleev Olympiad, 2018	Minsk
1 st theoretical tour	Problems

Problem 2

A **B** sav ($pK_s = 0,77$) kényelmesen előállítható a laborban az **A** elem (normál állapotban - nulla fokon szilárd) és a következő savak egyikének hevítésével: **X** ($pK_s = -1,74$), **Y** ($pK_s = -1$) vagy **Z** (biner anyag, $pK_s = 11,65$). Mindegyik reakcióban gáz keletkezik, és a nagyon jól oldódó termék a vizes oldatban marad. Miután a reakció lejátszódik, a vizes oldatot óvatosan bepárolva kapható meg a termék. 110°C-ra hevítve a termék megolvad és bomlik, miközben a **C** anyag keletkezik, ami 74,69% (tömeg) tartalmaz az **A** elemből. **C**-t levegőáramban hevítve 220°C-on 1,77% tömegvesztés tapasztalható, és a szilárd **D** termék keletkezik. Amikor **D**-t levegőn 300°C-ra hevítik, szilárd maradék nélkül elbomlik.

A **B** vízmentes bárium-sójának hevítése levegőn tömegvesztést eredményez, és az **E** sót adja, ami vizes oldatban nem állítható elő.

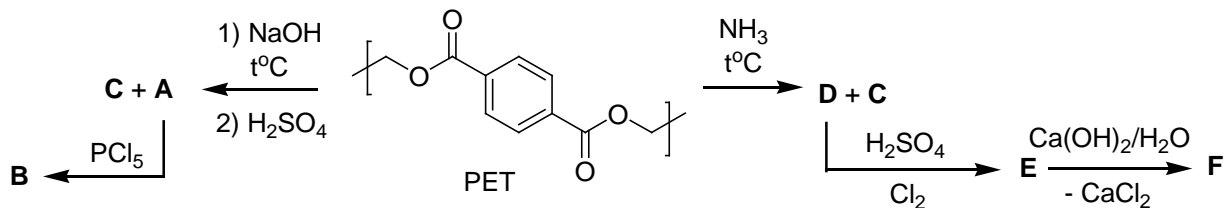
Ha 6,00 g **B**-t hevítenek feleslegben levő tömény kénsavval, egy bizonyos **F** vegyület izolálható a reakcióelegyből. Az **F** vegyület 66,46% (tömeg) tartalmaz az **A** elemből. A reakció közben 382 cm³ (normál állapotú) gáz is keletkezik, aminek levegőhöz viszonyított relatív sűrűsége kicsivel 1 felett van. Ha elkülönítés és szárítás után az **F**-et lassan üvegszűrőn vízzel mossák, a **G** anyaggá alakul, aminek ugyanaz a minőségi összetétele, mint **D**-nek, de 1,190-szer kevesebb benne az oxigén (tömegre nézve).

1. Határozd meg **A** – **D**, **X**, **Y** és **Z** képletét!
2. Írd fel a **B** sav három előállítási módjának rendezett egyenleteit!
3. Azonosítsd az **E** sót, és írd fel előállításának rendezett egyenletét!
4. Azonosítsd az **F** vegyületet és írd fel előállításának rendezett egyenletét!
5. Azonosítsd a **G** anyagot és írd fel a megfelelő reakciók egyenletét!
6. Vizes oldatban szobahőmérsékleten a **B** sav reagál a **H** savval és két másik sav keletkezik. Írd fel ennek a reakciónak az egyenletét!

Problem 3

A hatvanas évek közepén a DuPont egy új szupererős műszálat állított elő az **X** polimerből (amit a **B** és **F** monomerek ekvimoláris keverékéből polikondenzációval kapnak). Intermolekuláris hidrogénkötések kialakulása miatt a műszál jól állja a dinamikus terhelést (az acélnál néhányszor erősebb). A műszálat jelenleg is használják könnyű és ellenálló sporteszközökben, golyóálló mellényekben, kötelekben. Kiváló mechanikai tulajdonságait megtartja -196 és 420°C között, így tűzoltó és alacsonyhőmérsékletű berendezésekben is használható.

B és **F** megkapható polietilén-tereftalát (PET) palackok újrahasznosításával is.



1. Azonosítsd a PET újrahasznosításának lépéseit!
2. a) Írd fel az **X** ismétlődő egységének szerkezetét!
b) Határozd meg az átlagos polimerizációfokot, n -et (az ismétlődő egységek átlagos száma) a **B**-ből és **F**-ből egyensúlyi feltételek között kapható polimerben. A **B** és **F** funkciós csoportok közt kialakuló egyensúlyi állandója $K_{\text{eq}} = 10^6$.
3. Hány palackot (20 g-osak) kell újrahasznosítani, hogy 2 kg **X**-et tartalmazó golyóálló mellényt csináljanak, ha a fenti séma minden lépése 90% termeléssel megy (a $\text{PET} \rightarrow \text{A}$ átalakítás egy lépésnek számít)?
4. Rajzold fel a polimer láncok között kialakuló hidrogénkötéseket (legalább két ismétlődő egységet rajzolj mindkét láncból). Add meg az egy ismétlődő egységre jutó hidrogénkötések számát!

X stabil semleges és bázisos közegben, de savas közegben elhidrolizál.

5. Számítsd ki, hogy mekkora lenne a tömege a golyóálló mellény 60×60 cm-es védőelemeinek, ha acélból, illetve ha az **X** műszálból készülnek. A lényeg, hogy képesek legyenek megállítani egy $4,7$ g-os és 5 mm átmérőjű golyót, ami a mellényre merőleges 247 m/s sebességgel hatol be. $\rho_{\text{steel}} = 7,7$ g/cm³, $\rho_{\text{X}} = 1,44$ g/cm³. A golyó behatolási mélységét a következő képlet adja meg:

$$L = \alpha \cdot m \cdot \left(\frac{V}{d}\right)^2, \text{ itt } d, V, \text{ és } m \text{ a golyó átmérője, sebessége és tömege. Az } \alpha \text{ paraméter acélra és X-re } 5,84 \cdot 10^{-10}, \text{ illetve } 1,35 \cdot 10^{-9} \text{ m} \cdot \text{s}^2/\text{kg}.$$

52 nd International Mendeleev Olympiad, 2018	Minsk
1 st theoretical tour	Problems

Problem 4

A XIX. század közepéig a tűzgyújtás nyűgös feladat volt. Nagy változást hozott néhány viszonylag alacsony hőmérsékleten gyulladó anyag felfedezése. A modern gyufák előképéhez vezető első lépést 1805-ben tették meg. Az első gyufák fejét az **A**, **B**, **C** anyag, porcukor és gyanta keveréke borította. De nem sűrűlódás, hanem tömény kénsavba mártás gyújtotta be őket. 1826-ban kicsit kényelmesebb megoldást találtak, a gyufafejekre az **A**, **D** anyag és szintén gyanta került. Ennek a megoldásnak a hátránya az volt, hogy nagy mennyiségben keletkezett a kellemetlen szagú **E** gáz. Ezt kiküszöbölendő, 1830-ban olyan gyufákat javasoltak, amelyeket az **A** és az **F** mérgező anyag reakciója indított be, ami a legkisebb sűrűlódás hatására is megindult. Az öngyulladás esélyét csökkentendő, 1836-ban az **A** anyagot lecserélték **G**-re. Következő lépésként a biztonsági gyufákban az **F**-et lecserélték a nem mérgező **J** anyagra, ami akkor keletkezik, ha **F**-et zárt edényben lassan hevítik. A XX. század elejére a gyufákat már **A** és **H** használatával gyártották. Ez utóbbi anyag **F** és **B** 100°C fölé hevítésekor keletkezik.

1. Azonosítsd **A** – **J**, **L** anyagokat, ha tudjuk, hogy:

1) az **E** gáz keletkezik, ha **B**, **C**, **D**, **H** vagy **L** oxigénben ég.

2) **B** tömegszázaléka a **H** anyagban 43,6%.

3) **G** és 0,80 g **B** reakciójában 690 ml **E** gáz (400°C, 1 atm) és 2,99 g fekete, szilárd **L** anyag keletkezik ($\mathbf{G} + 2\mathbf{B} \rightarrow \mathbf{E} + \mathbf{L}$). Ez utóbbi oxigénáramban 1200°C-on és 1 atm nyomáson oxidálódik és szintén **E** szabadul fel, mégpedig 1,51 liter ($2\mathbf{L} + 3\mathbf{O}_2 \rightarrow 2\mathbf{E} + \dots$).

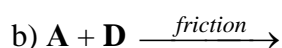
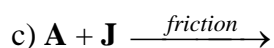
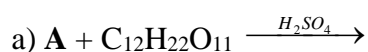
4) **C**-t a vas redukálja egy normál állapotban is folyékony halmazállapotú fémmé.

5) a **D** elemi cellájának jellemzői: $a = 1,131 \text{ nm}$, $b = 0,3837 \text{ nm}$, $c = 1,123 \text{ nm}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, elemi egységek száma a cellában, $z = 4$. A **D** számított sűrűsége $4,63 \text{ g/cm}^3$.

6) Az **A** anyagot felhasználása előtt csupán 19 évvel fedezték fel, amikor klórt vezettek át forró KOH oldaton.

7) **F** igen reaktív, Br_2 és Cl_2 hatására meggyullad, a levegő oxigénje gyorsan oxidálja. Hidrogénnel nem lép közvetlen reakcióba, de hidridje előállítható belőle lúggoldattal.

2. a) Írd fel az egyenleteket!



52 nd International Mendeleev Olympiad, 2018	Minsk
1 st theoretical tour	Problems

Problem 5

Sütés vagy hosszasan tárolás során a zsírokban felhalmozódhatnak a gyökös oxidáció termékei. A zsírok oxidációját vizsgálták oxigén jelenlétében hevítve ugyanazt a növényi zsírt különböző módon.

1. A triglicerid 88 mg tömegű mintáját megfelelő oldószerben oldották, ecetsavat és 0,5 ml 5,0 M hidrogén-peroxidot adtak hozzá (ilyenkor perecetsav keletkezik, ami a C=C kötést epoxiddá alakítja). A reakció lejátszódása után visszamaradó peroxiddal jódot szabadítottak fel KI-ből. A felszabadult jód 8,8 ml 0,50 M tioszulfát-oldattal reagált. Az epoxidálást kvantitatívnak tekintve becsüld meg a kettőskötések számát a mintában! Írd fel a szükséges reakcióegyenleteket, és az eredeti zsír szerkezetét, ha tudjuk, hogy az összes savmaradék azonos benne.

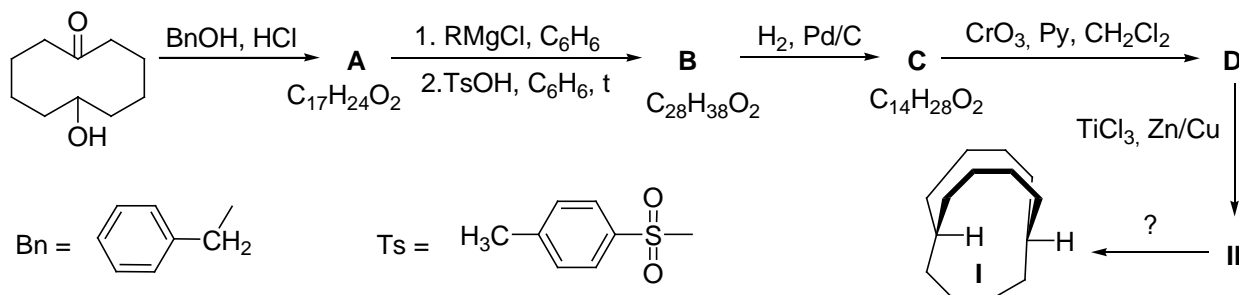
2. A zsír egy másik, 10 g tömegű mintáját hosszasan 50°C-on tartották levegőn. Ennek eredményeként C–O–O–H csoportot tartalmazó hidroperoxidok keletkeztek. KI feleslegét adták a mintához, és a felszabadult jódot 2,2 ml 0,100 M tioszulfátot fogyasztott. Írd fel az egyik monohidroperoxid szerkezetét (amiben csak egy savmaradék reagált)! Írd fel keletkezésének és savas közegben KI-vel adott reakciójának egyenletét! Számítsd ki a zsír peroxidszámát (elnyelt O₂ mmol/ kg zsír).

3. a) Ugyanazon zsír 88 mg-os mintájából (ha az 1) alatt nem kaptad meg a szerkezetet, vedd moláris tömegét 700 g/mol-nak) emulziót csináltak felületaktív anyag segítségével, és savas permanganáttal oxidálták. 0,48 mmol KMnO₄ volt ehhez szükséges. Hány elektront veszít egy zsírmolekula ebben a reakcióban? Írd fel a zsír permanganátos oxidációjának termékeit!

b) Hasonló eljárásban a zsír egy 88 mg-os, hidroperoxidokat tartalmazó mintája 0,54 mmol KMnO₄-ot fogyasztott. Írd fel a bomlástermék és a permanganát reakciójának egyenletét, ha tudjuk, hogy a peroxicsoportok helyére ketocsoport kerül! Számítsd ki az egy zsírmolekulára jutó hidroperoxicsoportok számát!

Problem 6

1984-ben McMurry (egy híres szerves könyv szerzője) csoportja előállította az **I** és **II**, érdekes áthidalt többgyűrűs szerkezetű vegyületet:



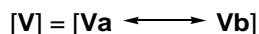
1. Az **I** előállítása során a **D** anyag átalakítása **II**-vé az ún. McMurry-reakció. Ha $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (**III**)-t reagáltatnak ebben a reakcióban (**D** helyett), akkor egy C_6H_{12} vegyület (**IV**) keletkezik. Határozd meg **III** és **IV** szerkezetét, ha a **III** IR spektrumában intenzív elnyelés található 1715 cm^{-1} -nél, és csak egy szinglet van a **IV** ^1H NMR spektrumában.

Az **I** és **II** vegyületekre egy szokatlan sztereoizoméria jellemző, az ún. in/out izoméria.

2. Rajzold fel az **Ia** és **Ib** (az **I** in,in- és out,out- sztereoizomerei) szerkezetét!

3. Határozd meg az **A** – **D**, RMgCl , **II** szerkezetét és javasolj reagenseket a **II** \rightarrow **I** átalakításra! Tudható, hogy az RMgCl Grignard-reagens (tömegtörtek: $w_{\text{C}} = 59,24\%$, $w_{\text{Mg}} = 10,90\%$) ^1H NMR spektrumában szinglet, tripllett, tripllett, kvintett, kvintett és multipllett ($\delta = 7,5\text{ ppm}$) van, a következő integrálarányokkal: 2:2:2:2:2:5, valamint **B** tartalmaz egy endociklusos kettős kötést. Add meg **B** konfigurációját (*Z/E*)!

Amikor **II**-t CF_3COOH -val kezelik 40°C -on, kvantitatíve átalakul [**V**]-té, aminek stabilitása a hasonló intermedierek között kiemelkedő. [**V**] előállítható **I**-ből is trifluormetánszulfonsavval kezelve. Ekkor az **X** gáz keletkezik. Az [**V**]-ben található egy áthidaló helyzetben levő háromcentrumos kételektronos kötés, és szimmetrikusabb, mint az **I**, ami látszik a ^1H NMR spektrumában (konkrétan az [**V**] molekulájának eggyel több szimmetriasíkja van, mint az **I**-nek). Ez a szabályosság és a megnövekedett stabilitás [**V**] esetében annak tudható be, hogy két rezonanciaszerkezettel írható le:



4. Írd fel [**V**], **Va**, **Vb**, **X** szerkezetét! Tegyéél javaslatot arra, hogy az **I** in/out-sztereoizomereiből (**Ia** vagy **Ib**) mutathat hasonló reaktivitást!

Problem 7

Az **X** anyag irreverzibilis átalakulása **W** anyaggá oldatban megy végbe egymást követő lépések során. UV-látható spektroszkópiával tanulmányozták a folyamatot $\lambda_1 = 320$ nm hullámhosszon egy olyan küvettával, amiben az optikai úthossz 0,5 cm. Kezdeként tiszta **X** 0,00131 M oldatát vették. Az abszorbancia (*A*) kapott időfüggését tartalmazza a táblázat.

<i>t</i> , min	0	2	4	6	10	20	50	100	∞
<i>A</i>	0,982	2,073	2,538	2,727	2,883	2,713	2,369	1,919	0,681

1. Legalább hány egymást követő lépést tartalmaz az **X** \rightarrow **W** átalakulás?
2. Számítsd ki az **X** moláris abszorpciós koefficiensét (mértékegységét is add meg) ezen a hullámhosszon!
3. A végtermék (**W**) oldatsorozatát is megmérték UV-láthatóban, 320 nm hullámhosszon, de egy 1 cm optikai úthosszú küvettában. Számítsd ki a **W** moláris abszorpciós koefficiensét az adatok alapján!

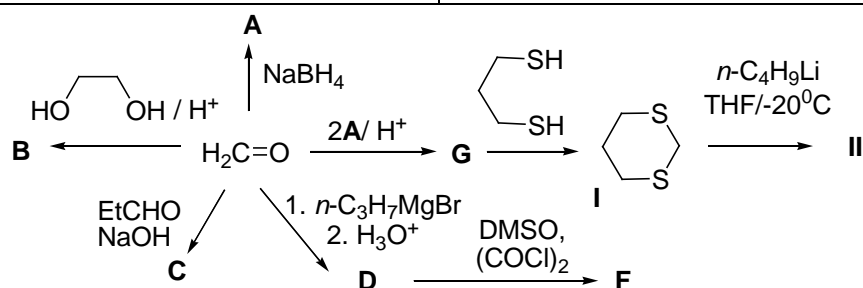
<i>c</i> (W), M	0,00100	0,00200	0,00300	0,00500
<i>A</i>	0,56	1,08	1,60	2,64

4. Az 1. pontban feltételezett lépésszámot elfogadva (és elsőrendű lépéseket feltételezve) írd fel az **X** átalakulásának sémáját! (használd a 3 adatait).
5. Becsüld meg minden javasolt köztitermék moláris abszorpciós koefficiensét is 320 nm-en!
6. Becsüld meg minden javasolt lépés reakciósebességi állandóját is!
7. A kiindulási anyagnak és a végterméknek izoszbesztikus pontja van $\lambda_2 = 710$ nm hullámhosszon, ahol a köztitermékek egyike sem nyeli el a fényt. Vázold fel az optikai sűrűség időfüggését, ha ezen a hullámhosszon figyelik az oldatot! (legyen rajta a $t = \infty$ pont is). A görbe jellegzetességeit (ha van neki) jelöld be!

További info: Lambert-Beer-törvény: $A = \epsilon lc$, elsőrendű reakcióra: $c(t) = c_0 \cdot \exp(-kt)$. Két anyag izoszbesztikus pontja az a hullámhossz, ahol a moláris abszorpciós koefficienseik megegyeznek..

Problem 8

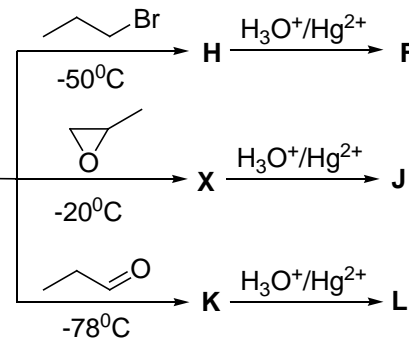
A Vermiculin szintonjai. A "szinton" kifejezést 1967-ben alkotta E.J. Corey. Egy olyan valós vagy idealizált szerkezeti egységet takar, amit a szintézis során ismert eljárásokkal lehet bevinni. Nem egy specifikus reagens, hanem tulajdonképp egy részecske (ion, gyök vagy karbén). Minden szinton megfeleltethető egy vagy több valós reagensnek, és fordítva egy reagens akár több szintonnak is megfeleltethető lehet. Egy látványos példája az ilyen többoldalú reagenseknek a formaldehid, ami lehet C₁-elektrofil, de az **I**-gyel jelölt 1,3-ditiánná alakulva (umpolung) C₁-nukleofil is lehet. Ebben az esetben a konkrét nukleofil reagens a **II** lítiumorganikus vegyület.



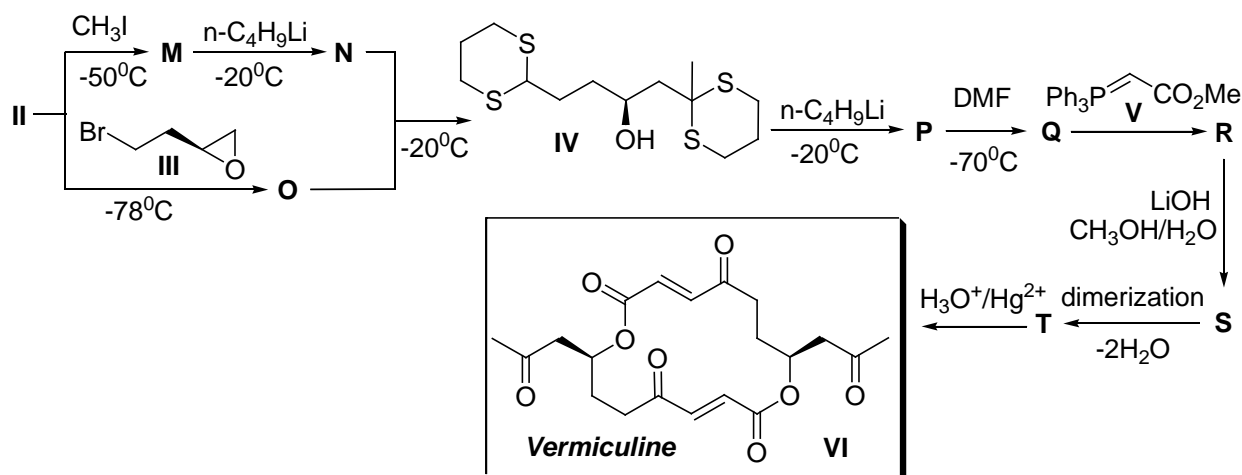
1. Azonosítsd a **A**, **B**, **C**, **D**, **F**, **G**, **II** anyagokat!

A **II** vegyület sikeresen alkalmazható homo- és polifunkciós vegyületek előállítására (ld. jobb oldali séma)

2. Azonosítsd a **H**, **X**, **J**, **K**, **L** anyagokat, ha **J**, **L** és **C** olyan izomerek, amelyeknek a ¹H NMR spektrumában ~ 10 ppm körül a jel alakja: dublett (**L** és **C** esetén), illetve tripllett (**J** esetén).



Az **I** ditián alkalmazása hatékony “rövid” szintéziseket tesz lehetővé a polifunkciós természetes anyagok körében. Ilyen pl. a *vermiculine* (**IV**) antibiotikum.



3. Azonosítsd a **M**, **N**, **O**, **P**, **Q**, **R**, **S**, **T** anyagokat, ha tudjuk, hogy a **IV** moláris tömege a **Q** moláris tömegénél 8,64%-kal kisebb. A **T** és a **III** (**VI**??) szerkezete izociklusos, de a **T**-ben kétszer annyi a hidrogénatom. A **T**-ben feleannyi az oxigénatomok száma, mint a **VI**-ben, de a szénatomok száma 60%-kal nagyobb, mint a **VI**-ben.