

HUN-4 C-0 C-1

HUN-4 C-0 C
Benedek Sajósi

IChO
General instructions
Cover sheet

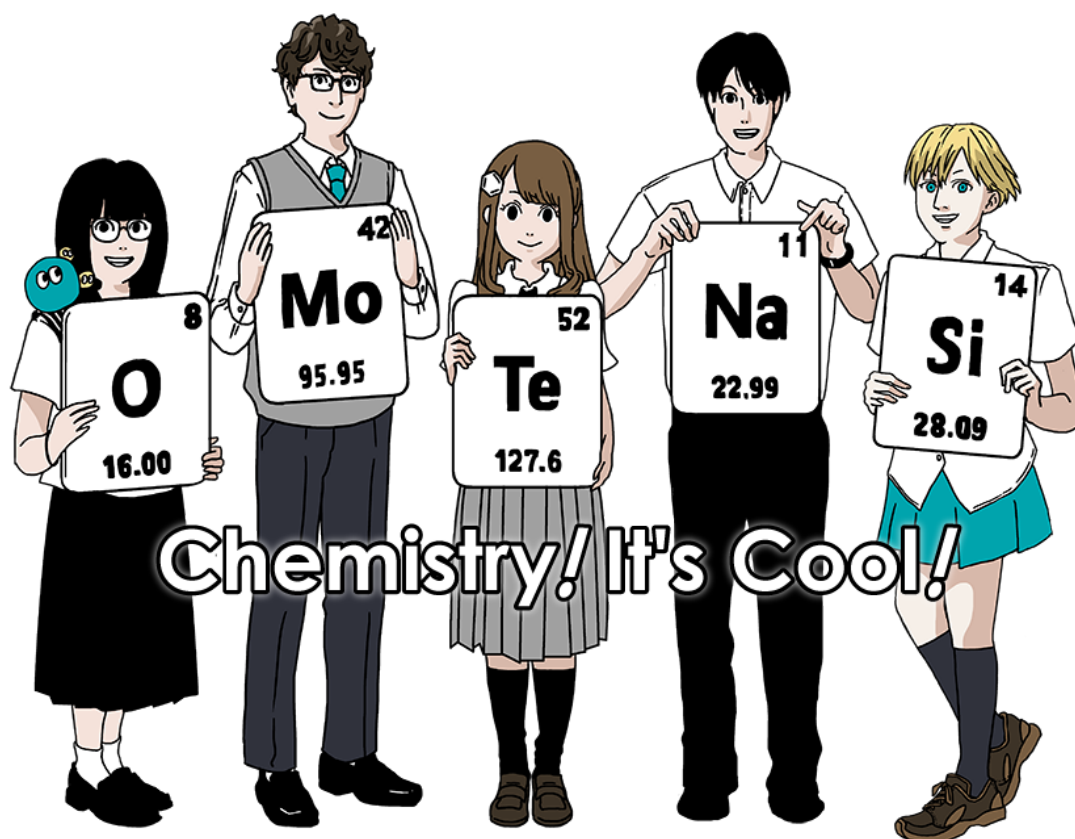
Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

Nemzetközi Kémiai Diákolimpia, 2021 Japán

53rd IChO2021 Japan

25th July - 2nd August, 2021

<https://www.icho2021.org>



Általános tudnivalók

- Csak tollat használhatsz a válaszlapon.
- A számológép nem lehet programozható.
- A dolgozat **9 feladatot** tartalmaz.
- Cserébe tetszőleges sorrendben oldhatod meg őket.
- A feladatok megoldására összesen kemény **5 órát** kapsz.
- Akkor **kezdhetsz** dolgozni, mikor a **START** elhangzik.
- Minden választ a **Válaszlap** megfelelő dobozaiba, tollal kell beírnod. A kérdések hátoldalára firkálhatsz, de ne feledd, azt nem bírálják el, ami a dobozokon kívül van!!!
- Írd be a vonatkozó számításokat a megfelelő dobozokba, ha szükséges. A helyes válaszokért is csak akkor adnak teljes pontot, ha látszik a munkád.
- A felügyelő a **STOP** előtt 30 perccel figyelmeztet.
- A **STOP** hallatára **meg kell állnod**, különben elbuksz mindent.
- A hivatalos angol verzióból is kérhetsz, ha a fordításunk értelmetlenre sikerült.
- Nem szabad elhagynod a munkahelyedet engedély nélkül. Ha kell valami (lerobbant a számológép, ki kell menni), szólj a felügyelőnek!

Szerencse fel!

Feladatok és pontozás

	Cím	Részpontok összege	Az egész százalékában
1	Hidrogén fémfelületen	24	11
2	Izotópok időkapcsolásban	35	11
3	Lambert-Beer törvény?	22	8
4	A cink redox kémiája	32	11
5	Titokzatos szilícium	60	12
6	Átmenetifémek szilárd anyagokban	45	13
7	Játék a nem benzolszerű aromással	36	13
8	Dinamikus szerves molekulák és kiralitásuk	26	11
9	Egy kapszula vonzalmai és ellenszenvei	23	10
		Összesen	100



HUN-4 C-0 G-3

G0-3

Hungarian (Hungary)

Állandók és egyenletek

Állandók

A fény sebessége vákuumban	$c = 2.99792458 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Planck-állandó	$h = 6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s}$
Elemi töltés	$e = 1.602176634 \times 10^{-19} \text{ C}$
Az elektron tömege	$m_e = 9.10938370 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Dielektromos állandó (a vákuum permittivitása)	$\epsilon_0 = 8.85418781 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$
Avogadro-szám	$N_A = 6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Boltzmann-állandó	$k_B = 1.380649 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
Faraday-állandó	$F = N_A \times e = 9.64853321233100184 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
Gázállandó	$R = N_A \times k_B = 8.31446261815324 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ $= 8.2057366081 \times 10^{-2} \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Atomi tömegegység	$u = 1 \text{ Da} = 1.66053907 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Standard nyomás	$p = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
Atmoszférikus nyomás	$p_{\text{atm}} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$
A Celsius-skála nulla pontja	$0^\circ \text{C} = 273.15 \text{ K}$
Ångstrom	$1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$
Pikométer	$1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$
Elektronvolt	$1 \text{ eV} = 1.602176634 \times 10^{-19} \text{ J}$
Part-per-million	$1 \text{ ppm} = 10^{-6}$
Part-per-billion	$1 \text{ ppb} = 10^{-9}$
Part-per-trillion	$1 \text{ ppt} = 10^{-12}$
pi	$\pi = 3.141592653589793$
A természetes logaritmus alapja (Euler-szám)	$e = 2.718281828459045$

Egyenletek

Ideális gázegyenlet	$PV = nRT$ P a nyomás, V a térfogat, n a mólszám, T az abszolút hőmérséklet
Coulomb-törvény	$F = k_e \frac{q_1 q_2}{r^2}$ $k_e (\approx 9.0 \times 10^9 \text{ N m}^2 \text{ C}^{-2})$
A termodinamika első törvénye	$\Delta U = q + w$ ΔU belsőenergia-változás, q a leadott hő, w végzett munka
Entalpia, H	$H = U + PV$
Entrópia, Boltzmann elve alapján, S	$S = k_B \ln W$ W a mikroállapotok száma
Entrópiaváltozás ΔS	$\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$ q_{rev} a reverzibilis folyamat hője.
Szabadentalpia	$G = H - TS$ $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -zFE^\circ$ K az egyensúlyi állandó, z az elektronok száma, E° a standard elektród-potenciál
Q	$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$ A $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ reakcióra $Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$ $[A]$ az A koncentrációja.

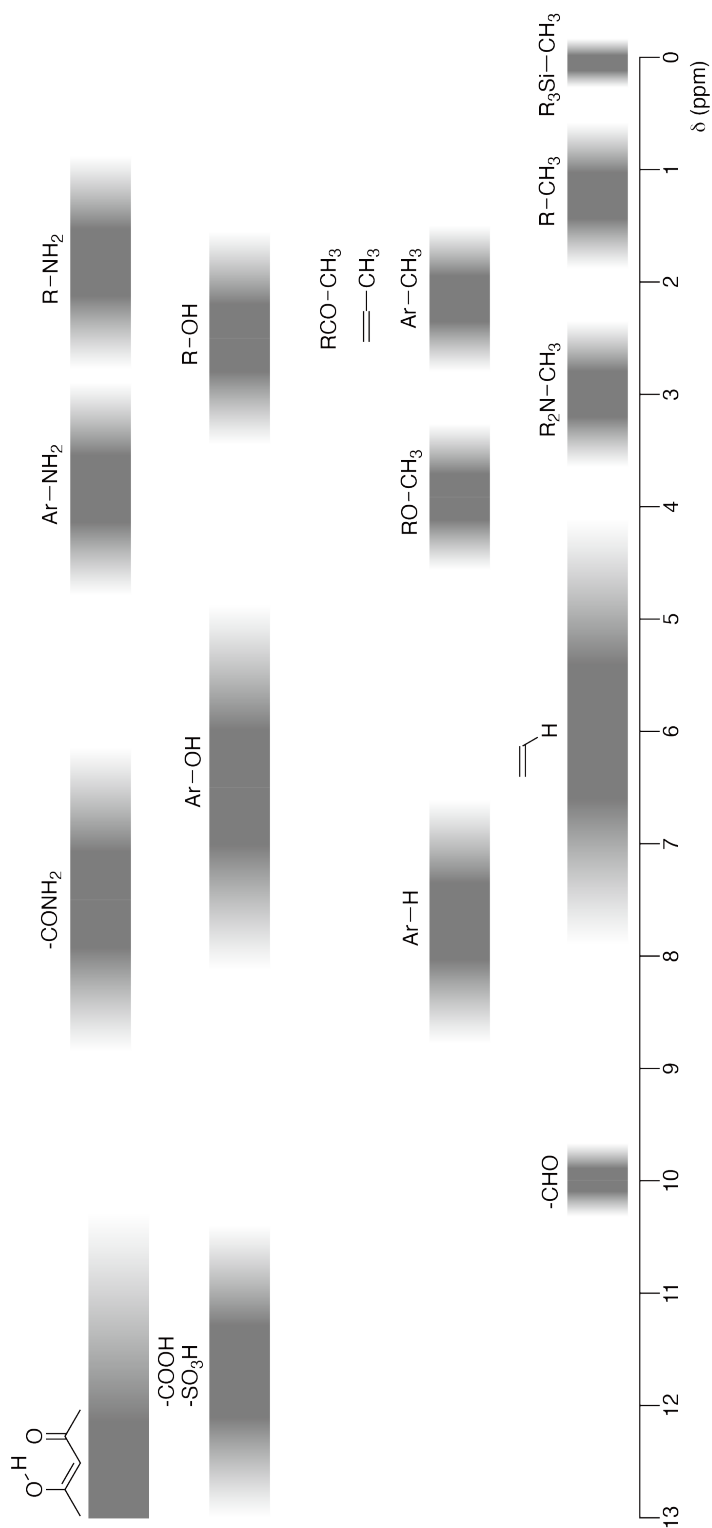
Hőváltozás Δq	$\Delta q = nc_m \Delta T$ c_m a hőmérsékletfüggetlen moláris hőkapacitás
Nernst-egyenlet	$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{red}}}$ C_{ox} az oxidált forma koncentrációja, C_{red} a redukált forma koncentrációja
Arrhenius-egyenlet	$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$ k a sebességi állandó, A a preexponenciális állandó, E_a az aktiválási energia. $\exp(x) = e^x$
Lambert-Beer törvény	$A = \varepsilon lc$ A az abszorbancia, ε a moláris abszorpciókoefficiens, l az optikai úthossz, c a koncentráció.
Henderson-Hasselbalch egyenlet	$\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$ egyensúlyra ahol az egyensúlyi állandó K_a , $\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right)$
A foton energiája	$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$ ν a sugárzás frekvenciája, λ a hullámhossza
Egy mértani sorozat összege	Ha $x \neq 1$, $1 + x + x^2 + \dots + x^n = \sum_{i=0}^n x^i = \frac{1 - x^{n+1}}{1 - x}$
Egy közelítő egyenlet	Ha $x \ll 1$, $\frac{1}{1 - x} \simeq 1 + x$

Periódusos rendszer

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1 H Hydrogen 1.008																	2 He Helium 4.003
3 Li Lithium 6.968	4 Be Beryllium 9.012															9 F Fluorine 18.998	10 Ne Neon 20.180
11 Na Sodium 22.990	12 Mg Magnesium 24.306															17 Cl Chlorine 35.452	18 Ar Argon 39.948
19 K Potassium 39.098	20 Ca Calcium 40.078	21 Sc Scandium 44.956	22 Ti Titanium 47.867	23 V Vanadium 50.942	24 Cr Chromium 51.996	25 Mn Manganese 54.938	26 Fe Iron 55.845	27 Co Cobalt 58.933	28 Ni Nickel 58.693	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.38	31 Ga Gallium 69.723	32 Ge Germanium 72.630	33 As Arsenic 74.922	34 Se Selenium 78.971	35 Br Bromine 79.904	36 Kr Krypton 83.798
37 Rb Rubidium 85.468	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.906	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.906	42 Mo Molybdenum 95.95	43 Tc Technetium [99]	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.906	46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Silver 107.868	48 Cd Cadmium 112.414	49 In Indium 114.818	50 Sn Tin 118.710	51 Sb Antimony 121.760	52 Te Tellurium 127.60	53 I Iodine 126.904	54 Xe Xenon 131.293
55 Cs Caesium 132.905	56 Ba Barium 137.327	57-71 La-Lu Lanthanoids	72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.948	74 W Tungsten 183.84	75 Re Rhenium 186.207	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.217	78 Pt Platinum 195.084	79 Au Gold 196.967	80 Hg Mercury 200.592	81 Tl Thallium 204.384	82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 208.98	84 Po Polonium [210]	85 At Astatine [210]	86 Rn Radon [222]
87 Fr Francium [223]	88 Ra Radium [226]	89-103 Ac-Lr Actinoids	104 Rf Rutherfordium [267]	105 Db Dubnium [268]	106 Sg Seaborgium [271]	107 Bh Bohrium [272]	108 Hs Hassium [277]	109 Mt Meitnerium [276]	110 Ds Darmstadtium [281]	111 Rg Roentgenium [280]	112 Cn Copernicium [285]	113 Nh Nihonium [278]	114 Fl Flerovium [289]	115 Mc Moscovium [289]	116 Lv Livermorium [293]	117 Ts Tennessine [293]	118 Og Oganesson [294]
57-71 La-Lu Lanthanoids	89-103 Ac-Lr Actinoids	57 La Lanthanum 138.905	58 Ce Cerium 140.116	59 Pr Praseodymium 140.908	60 Nd Neodymium 144.242	61 Pm Promethium [145]	62 Sm Samarium 150.36	63 Eu Europium 151.964	64 Gd Gadolinium 157.25	65 Tb Terbium 158.925	66 Dy Dysprosium 162.500	67 Ho Holmium 164.930	68 Er Erbium 167.259	69 Tm Thulium 168.934	70 Yb Ytterbium 173.045	71 Lu Lutetium 174.967	89-103 Ac-Lr Actinoids
		89 Ac Actinium [227]	90 Th Thorium 232.038	91 Pa Protactinium 231.036	92 U Uranium 238.029	93 Np Neptunium [237]	94 Pu Plutonium [239]	95 Am Americium [243]	96 Cm Curium [247]	97 Bk Berkelium [247]	98 Cf Californium [252]	99 Es Einsteinium [252]	100 Fm Fermium [257]	101 Md Mendelevium [258]	102 No Nobelium [259]	103 Lr Lawrencium [262]	

Key:
 113
 Nh
 Nihonium
 [278]
 atomic number
 Symbol
 name
 atomic weight [in parenthesis for the radioactive element]

¹H-NMR Kémiai eltolódások



$\Delta\delta$ egy alkil-csoport szubsztitúció esetén: *ca.* +0.4 ppm

HUN-4 C-1 C-1

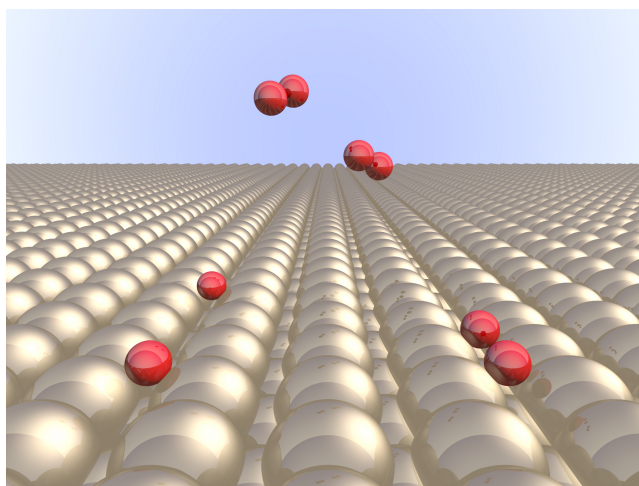
HUN-4 C-1 C
Benedek Sajósi

ICHO
Problem 1
Cover sheet

Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

Hidrogén fémfelületen

Az egész 11 %-a							
Kérdés	A.1	A.2	B.1	B.2	B.3	B.4	Összesen
Pont	6	4	5	3	3	3	24
Eredmény							



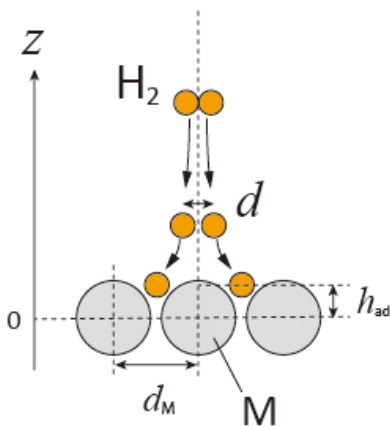
A hidrogén olyan reménytelen energiahordozó, ami független lehet a fosszilis tüzelőanyagoktól. Ebben a feladatban a hidrogén fémekben való tárolását vizsgáljuk, ami fontos lehet a hidrogén szállításának és tárolásának technológiájában.

A rész

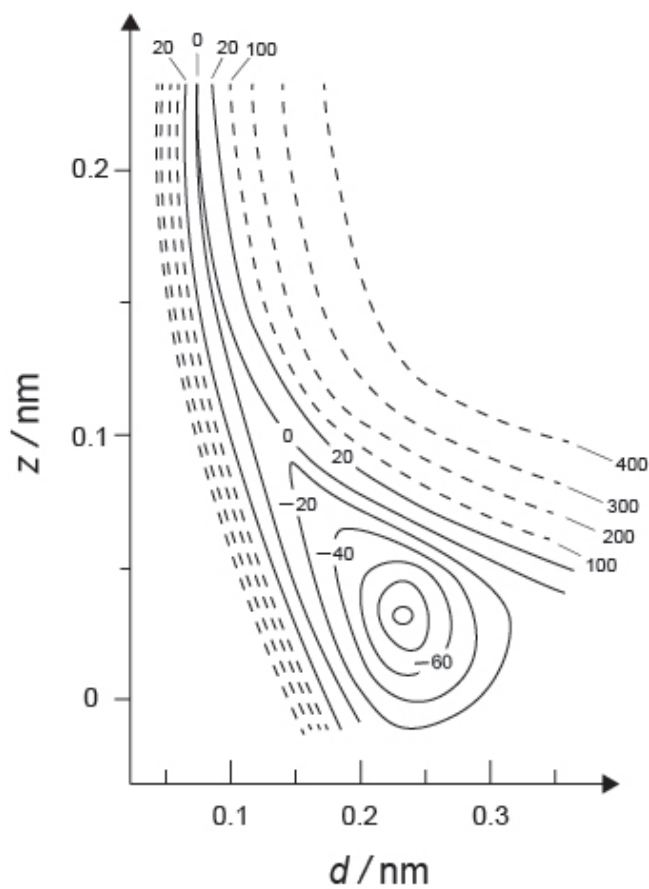
A hidrogén a fém belsejébe a felületén át kerül be. Vizsgáljuk először a hidrogén fémfelületen való adszorpciójának folyamatát, $H_2(g) \rightarrow 2H(ad)$. Itt a gázállapotot és az adszorbeált állapotot: (g) , illetve (ad) jelöli.

Azok a hidrogénmolekulák (H_2), amelyek elérik a fém (M) felületét, disszociálnak, és H atomokként adszorbeálódnak (ld. 1. ábra, másik lap). A H_2 potenciális energiáját két változó függvényében vizsgálták: a H-atomok távolsága, d , és a felületi fématomoktól mért távolság, z . A két H atomot összekötő egyenest a felülettel párhuzamosnak vesszük, és a molekula tömegközéppontja mindig a függőleges pontozott vonalon (1. ábra) marad.

A 2. ábra a felületen történő disszociáció potenciális energiáját mutatja szintvonalas ábrázolásban. A feltüntetett potenciális energia értékek kJ-ban értendők, egy mol H_2 -re. A folytonos vonalak között 20 kJ mol^{-1} a szintkülönbség, a szaggatott vonalak között 100 kJ mol^{-1} . A folytonos és szaggatott közti ugrás 80 kJ mol^{-1} . A rezgési zéruspont-energiától eltekinthetünk itt.



1. ábra A változók definíciója. A rajz nem méretarányos!



2. ábra

A.1 A megadott (i)–(iii) mennyiségekhez **válaszd ki** a legjobb értéket az A–G opciók közül! 6pt

- (i) Az atomok közti távolság egy gáz halmazállapotú H_2 molekulában
(ii) A fématomok közti távolság (d_M az 1. ábrán)
(iii) Az adszorbeált H atomok távolsága a felülettől (h_{ad} az 1. ábrán)

A. 0,03 nm B. 0,07 nm C. 0,11 nm D. 0,15 nm
E. 0,19 nm F. 0,23 nm G. 0,27 nm

A.2 A megadott két (i)–(ii) mennyiséghez **válaszd ki** a legjobb értéket az A–H opciók közül! 4pt

- (i) a gáz halmazállapotú H_2 gáz halmazállapotú H-né történő disszociációjához szükséges energia
[$H_2(g) \rightarrow 2H(g)$]
(ii) a gáz halmazállapotú H_2 adszorpciója során felszabaduló energia [$H_2(g) \rightarrow 2H(ad)$]

A. 20 kJ mol⁻¹ B. 40 kJ mol⁻¹ C. 60 kJ mol⁻¹ D. 100 kJ mol⁻¹
E. 150 kJ mol⁻¹ F. 200 kJ mol⁻¹ G. 300 kJ mol⁻¹ H. 400 kJ mol⁻¹

B rész

Az adszorbeált hidrogénatomok később vagy megkötődnek a fém belsejében vagy pedig rekombináldva deszorbeálódnak gázfázisba. A folyamatokat az (1a) és (1b) reakció mutatja. A H(ab) a fém belsejében kötött hidrogénatomot jelenti.



Az egyes reakciók (adszorpció, deszorpció, megkötődés) felületi kötőhelyekre vonatkoztatott reakciósebességeit $r_1[\text{s}^{-1}]$, $r_2[\text{s}^{-1}]$, illetve $r_3[\text{s}^{-1}]$ jelöli. A reakciósebességi egyenletek:

$$r_1 = k_1 P_{\text{H}_2} (1 - \theta)^2 \quad (2)$$

$$r_2 = k_2 \theta^2 \quad (3)$$

$$r_3 = k_3 \theta \quad (4)$$

Itt $k_1 [\text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}]$, $k_2 [\text{s}^{-1}]$ és $k_3 [\text{s}^{-1}]$ a reakciósebességi állandók. P_{H_2} a H_2 nyomása. A θ ($0 \leq \theta \leq 1$) a felületen elérhető kötőhelyekből a H atomok által elfoglalt hányad. Feltételezhetjük, hogy az adszorpció és a deszorpció gyors a megkötődéshez viszonyítva ($r_1, r_2 \gg r_3$), és hogy a θ állandó marad.

B.1 r_3 kifejezhető a következő módon:

5pt

$$r_3 = \frac{k_3}{1 + \sqrt{\frac{1}{P_{\text{H}_2} C}}} \quad (5)$$

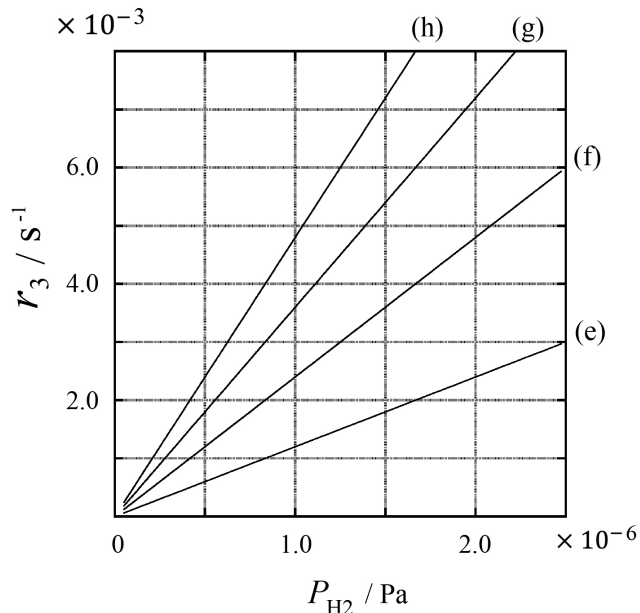
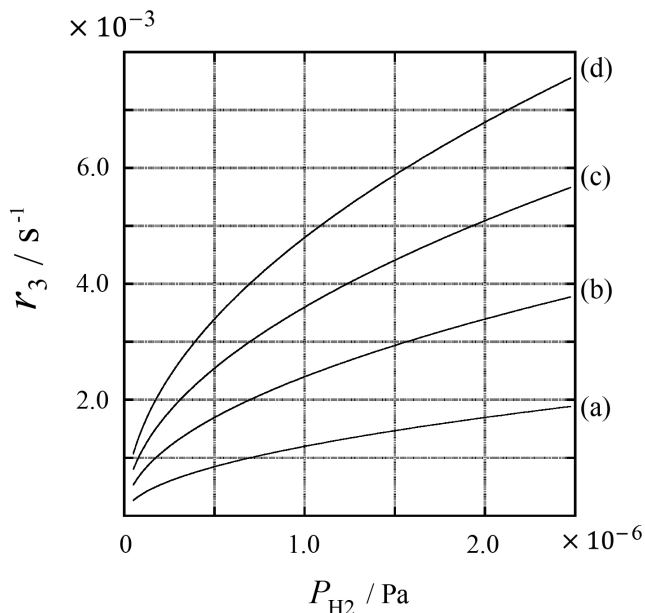
Add meg C -t k_1 és k_2 segítségével kifejezve!

Egy $S = 1,0 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ felületű fém mintát egy $1,0 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ térfogatú, H_2 -vel töltött ($P_{\text{H}_2} = 1,0 \times 10^2 \text{ Pa}$) tartályba helyeztek. A hidrogénatom-kötőhelyek sűrűsége a felületen $N = 1,3 \times 10^{18} \text{ m}^{-2}$. A felület hőmérsékletét $T = 400 \text{ K}$ hőmérsékleten tartották. Az (1) reakció előrehaladásával a P_{H_2} állandó $v = 4,0 \times 10^{-4} \text{ Pa s}^{-1}$ sebességgel $v = 4,0 \times 10^{-4} \text{ Pa s}^{-1}$ csökkent. Tételezd fel hogy a H_2 ideális gáz, és hogy a fém minta térfogata elhanyagolható!

B.2 Számítsd ki, hogy hány mol H atom kötődik meg a fém belsejében egységnyi felületen át, egységnyi idő alatt, A [$\text{mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$!] 3pt

B.3 $T = 400 \text{ K}$ -en a C értéke $1,0 \times 10^2 \text{ Pa}^{-1}$. Számítsd ki k_3 értékét 400 K -en! Ha nem tudad a **B.2**-t megoldani, használd az $A = 3,6 \times 10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ értéket! 3pt

B.4 Egy másik T hőmérsékleten $C = 2,5 \times 10^3 \text{ Pa}^{-1}$ és $k_3 = 4,8 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. Ezen a hőmérsékleten akarjuk r_3 -at a P_{H_2} függvényében ábrázolni. Válaszd ki, hogy az (a)-(h) lehetőségek közül melyik a helyes diagram! 3pt





HUN-4 C-1 A-1

A1-1
Hungarian (Hungary)

Hidrogén fémfelületen

A rész

A.1 (6 pt)

(i)	(ii)	(iii)

A.2 (4 pt)

(i)	(ii)



HUN-4 C-1 A-2

A1-2
Hungarian (Hungary)

B rész

B.1 (5 pt)

$C =$ _____

B.2 (3 pt)

$A =$ _____ $\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-2}$



HUN-4 C-1 A-3

A1-3

Hungarian (Hungary)

B.3 (3 pt)

$$k_3 = \underline{\hspace{10em}} \text{ s}^{-1}$$

B.4 (3 pt)

HUN-4 C-2 C-1

HUN-4 C-2 C
Benedek Sajósi

ICHO
Problem 2
Cover sheet

Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

Izotópok időkapszulában

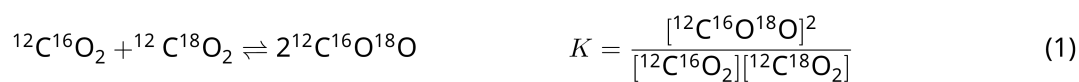
Az egész 11 %-a					
Kérdés	A.1	A.2	A.3	A.4	Összesen
Pont	8	8	10	9	35
Eredmény					



A csak izotópösszetételükben eltérő molekuláris entitásokat, mint például a CH_4 és a CH_3D , izotopológoknak nevezik. Az izotopológoknak elvileg megegyeznek a kémiai tulajdonságaik, de a valóságban van egy kis különbség.

Tételezd fel, hogy az összes anyag, amiről a feladatban szó lesz, a gázfázisban található!

Tekintsük a következő egyensúlyt:



Az S entrópia növekszik, ha a rendszer elérhető mikroállapotainak száma, W növekszik:

$$S = k_B \ln W \quad (2)$$

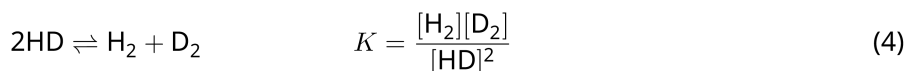
$W = 1$ a $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ és a $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ esetében. Viszont a $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ molekula esetében $W = 2$, mert ebben a molekulában az oxigénatomok megkülönböztethetőek. Mivel az (1) egyensúly jobb oldalán két $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ molekula van, ezért itt $W = 2^2 = 4$.

A.1 A (3) folyamat entalpiaváltozása, ΔH , minden hőmérsékleten pozitív. 8pt



Számítsd ki a (3) folyamat K egyensúlyi állandóit nagyon alacsony ($T \rightarrow 0$) és nagyon magas ($T \rightarrow +\infty$) hőmérsékleteken! Tételezd fel, hogy a reakció ezekben az esetekben is ugyanaz marad, és hogy a ΔH magas hőmérsékleten egy állandó értékhez tart!

Az alábbi folyamat ΔH -jét a molekuláris rezgések segítségével lehet megmagyarázni.



Egy kétatomos molekula rezgési energiáját $T = 0$ K-en a következő kifejezések adják meg, ha a molekula rezgési frekvenciája ν [s^{-1}]:

$$E = \frac{1}{2} h\nu \quad (5)$$

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (6)$$

Itt k az erőállandó és μ a redukált tömeg. Ez utóbbi a molekulát alkotó két atom tömegéből, m_1 és m_2 kapható meg:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (7)$$

A.2 A H_2 rezgése $4161,0 \text{ cm}^{-1}$ hullámszámmal jellemezhető. **Számítsd ki** az alábbi folyamat ΔH -jét $T = 0$ K hőmérsékleten J mol^{-1} egységben! 8pt



Tételezd fel, hogy

- csak a rezgési energia határozza meg a ΔH -t!
- a k értékek azonosak a H_2 , HD , és D_2 esetén!
- a H tömege 1 Da és a D tömege 2 Da!

A H_2 , HD, és D_2 móltörtje függ a hőmérséklettől egy egyensúlyban levő rendszerben. Legyen Δ_{D_2} a D_2 móltörtjének megváltozása.

$$\Delta_{\text{D}_2} = \frac{R_{\text{D}_2}}{R_{\text{D}_2}^*} - 1 \quad (9)$$

Itt az R_{D_2} megadja a $\frac{[\text{D}_2]}{[\text{H}_2]}$ arányt a vizsgált mintában. Az $R_{\text{D}_2}^*$ pedig az $\frac{[\text{D}_2]}{[\text{H}_2]}$ arány értéke $T \rightarrow +\infty$ esetén. Az izotópok eloszlása véletlenszerű lesz, ha $T \rightarrow +\infty$.

A.3 Számítsd ki Δ_{D_2} értékét egy olyan hőmérsékleten, ahol az izotópcseré (4)-es egyenlet szerinti egyensúlyára K értéke 0,300, és a deutérium gyakorisága természetes! A D és H természetes izotópgyakorisága $1,5576 \times 10^{-4}$ és $1 - 1,5576 \times 10^{-4}$. 10pt

Vizsgáljuk meg a 44-es és 47-es móltömegű CO_2 molekulák (később a jelölésük $\text{CO}_2[44]$ és $\text{CO}_2[47]$) móltörtjét. Általában a kétszeresen szubsztituált izotopológok, a két nehéz izotópot tartalmazó molekulák móltörtje nagyobb lesz, ha a hőmérséklet csökken. Az Δ_{47} mennyiséget a következőképpen definiálják:

$$\Delta_{47} = \frac{R_{47}}{R_{47}^*} - 1 \quad (10)$$

Az R_{47} a $\frac{[\text{CO}_2[47]]}{[\text{CO}_2[44]]}$ arány értéke a mintában. Az R_{47}^* pedig a $\frac{[\text{CO}_2[47]]}{[\text{CO}_2[44]]}$ arány értéke $T \rightarrow +\infty$ esetén. A szén és oxigén izotópjainak gyakoriságát a táblázatok mutatják. A fel nem tüntetett izotópokkal nem kell foglalkozni.

	^{12}C	^{13}C
természetes gyakoriság	0,988888	0,011112

	^{16}O	^{17}O	^{18}O
természetes gyakoriság	0,997621	0,0003790	0,0020000

Úgy találták, hogy a vizsgált mintákban Δ_{47} az alábbiak szerint függ a hőmérséklettől. Itt a T az abszolút hőmérséklet K mértékegységben:

$$\Delta_{47} = \frac{36.2}{T^2} + 2.920 \times 10^{-4} \quad (11)$$

- A.4** Egy antarktisi iszapmintában a fosszilis planktonban az R_{47} értéke $4,50865 \times 10^{-5}$ volt. **Becsüld meg** a mért R_{47} segítségével a hőmérsékletet! A kapott hőmérsékletet úgy értelmezik, hogy ez volt a levegő hőmérséklete akkor, amikor a plankton élt. A számítás során egyedül **csak** a $\text{CO}_2[47]$ leggyakoribb izotopológját vedd számításba! 9pt



HUN-4 C-2 A-1

A2-1
Hungarian (Hungary)

Izotópok időkapszulában

A.1 (8 pt)

$T \rightarrow 0 : K =$ _____ , $T \rightarrow +\infty : K =$ _____



HUN-4 C-2 A-2

A2-2
Hungarian (Hungary)

A.2 (8 pt)

$\Delta H =$ _____ J mol^{-1}



HUN-4 C-2 A-3

A2-3

Hungarian (Hungary)

A.3 (10 pt)

$\Delta_{D_2} =$ _____



HUN-4 C-2 A-4

A2-4
Hungarian (Hungary)

A.4 (9 pt)

$T =$ _____ K

HUN-4 C-3 C-1

HUN-4 C-3 C
Benedek Sajósi

ICHO
Problem 3
Cover sheet

Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

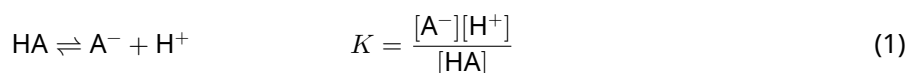
Lambert-Beer törvény?

Az egész 8 %-a				
Kérdés	A.1	B.1	B.2	Összesen
Pont	10	6	6	22
Eredmény				

Ebben a feladatban ne foglalkozz a kűvetta és az oldószer abszorpciójával. Minden oldat és gáz hőmérséklete állandó, 25 ° C.

A rész

HA és NaA felhasználásával egy **X** jelű vizes oldatot készítünk. Ebben az $[A^-]$, $[HA]$, és $[H^+]$ rendre $1,00 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$, $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$, és $1,00 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, amelyek között a következő egyensúlyi összefüggés áll fenn:



Az A feladatrészben az optikai úthossz l . A hígítás során elhanyagolható a sűrűségváltozás, és az (1) egyenleten kívül más reakció nem történik.

- A.1** Az **X** jelű oldat abszorbanciája λ_1 hullámhosszon A_1 volt. Ezt követően az **X** jelű oldatot kétszeresére hígítottuk olyan sósavval, amelynek a pH-ja $\text{pH} = 2,500$. A hígítás után λ_1 hullámhosszon még mindig A_1 abszorbanciát mértünk. **Határozd meg** a $\varepsilon_{HA}/\varepsilon_{A^-}$ arányt! ε_{HA} és ε_{A^-} a HA és A^- moláris abszorpciósoefficiensei λ_1 hullámhosszon. 10pt

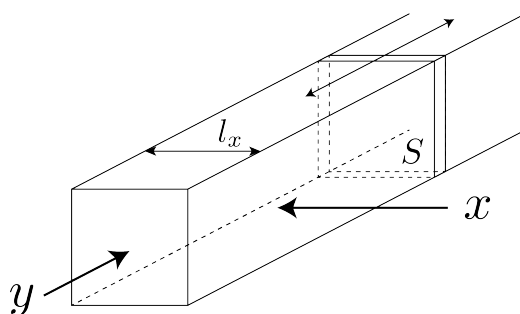
B rész

Nézzük a következő gázfázisú egyensúlyt.

$$D \rightleftharpoons 2M \quad (2)$$

Egy téglatest alakú átlátszó tartályt (l. a lenti ábrát) tiszta D gázzal töltünk meg P nyomáson. A tartálynak van egy mozgatható, S keresztmetszetű átlátszó fala. Az egyensúly beállása során a nyomást P -n tartjuk.

A gáz abszorbanciája az $A = \varepsilon(n/V)l$ egyenlettel írható le, ahol ε , n , V , és l rendre az abszorpciós koefficiens, a gáz anyagmennyisége mólokban kifejezve, a gáz térfogata és az optikai úthossz. Vedd úgy, hogy a gázkeverék minden komponense ideális gázként viselkedik.



Ha kell, az alább definiált jelöléseket használhatod.

	Kezdeti állapot		Egyensúly beállása után	
	D	M	D	M
Parciális nyomás	P	0	p_D	p_M
Mólszám	n_0	0	n_D	n_M
Térfogat	V_0		V	

B.1 A gáz abszorbanciája λ_{B1} hullámhosszon x irányból nézve ($l = l_x$) a kezdeti állapotban és az egyensúly beállása után is egyaránt A_{B1} . **Határozd meg** az $\varepsilon_D/\varepsilon_M$ arányt a λ_{B1} hullámhosszon! ε_D és ε_M a D és M komponensek abszorpciós koefficiensei. 6pt

B.2 A gáz abszorbanciája λ_{B2} hullámhosszon y irányból nézve a kezdeti állapotban ($l = l_{y0}$) és az egyensúly beállása után ($l = l_y$) is egyaránt A_{B2} . **Határozd meg** az $\varepsilon_D/\varepsilon_M$ arányt a λ_{B2} hullámhosszon is! 6pt



HUN-4 C-3 A-1

A3-1
Hungarian (Hungary)

Lambert-Beer törvény?

A rész

A.1 (10 pt)

(folytatható a következő oldalon)



HUN-4 C-3 A-2

A3-2
Hungarian (Hungary)

A.1 (cont.)

$\epsilon_{\text{HA}}/\epsilon_{\text{A}^-} =$



HUN-4 C-3 A-3

A3-3
Hungarian (Hungary)

B rész

B.1 (6 pt)

$\epsilon_D/\epsilon_M =$ _____



HUN-4 C-3 A-4

A3-4
Hungarian (Hungary)

B.2 (6 pt)

$\epsilon_D/\epsilon_M =$

HUN-4 C-4 C-1

HUN-4 C-4 C
Benedek Sajósi

ICHO
Problem 4
Cover sheet

Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

A cink redox kémiája

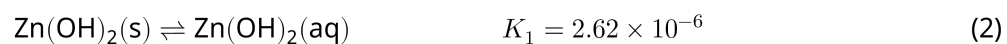
Az egész 11 %-a							
Kérdés	A.1	A.2	B.1	B.2	B.3	B.4	Összesen
Pont	6	5	4	3	5	9	32
Eredmény							



A cinket régóta használják ötvözetekben, pl. sárgarézben vagy acél ötvözőjeként. Az ipari szennyvízben lévő cinket csapadékként leválasztják, a kapott csapadékot pedig redukálják, hogy a cinket visszanyerjék, és fémcinkként újra felhasználhassák.

A rész

Az (1)-(4) egyenletekben a cink-hidroxid $\text{Zn(OH)}_2(\text{s})$ oldódási egyensúlya(i)t és a 25 °C-on hozzájuk tartozó egyensúlyi állandókat találod.



A cink-hidroxid oldhatósága, S , (vagyis a cinkionok összkoncentrációja a telített vizes oldatban) az (5) egyenlettel fejezhető ki.

$$S = [\text{Zn}^{2+}(\text{aq})] + [\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{aq})] + [\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}(\text{aq})] \quad (5)$$

A.1 **Számítsd ki** azt a pH-tartományt, ahol az (1)-(4) egyensúlyok beállása után a $[\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{aq})]$ a legnagyobb a $[\text{Zn}^{2+}(\text{aq})]$, $[\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{aq})]$, és $[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}(\text{aq})]$ közül! 6pt

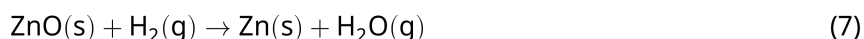
A.2 $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$ -ből pH = 7,00 -n telített oldatot készítettek és leszűrték. A szűrlethez addig adtak NaOH-t, míg a pH 12,00 lett. **Számítsd ki**, hogy a cink hány mólszázaléka vált le csapadékként, miközben a pH-t 7-ről 12-re emelték! A térfogat- és hőmérsékletváltozás elhanyagolható. 5pt

B rész

Ezután a visszanyert cink-hidroxidot hevítették, hogy cink-oxidot nyerjenek az alábbi reakció szerint:

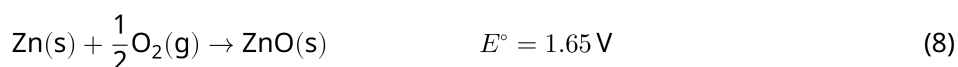


Majd a cink-oxidot hidrogénnel fém-cinkké redukálták:



B.1 Ahhoz, hogy a (7) reakció lejátsszódjon állandó 1 bar hidrogénnyomás mellett, a keletkező vízgőz parciális nyomását alacsonyan kell tartani. **Számítsd ki** a vízgőz maximális parciális nyomását, amelyen a (7) reakció még lejátsszódik 300 °C-on! A cink-oxid és a vízgőz képződési szabadentalpiája 300 °C-on és a gázállapotú komponensek 1 bar-os nyomása mellett $\Delta G_{\text{ZnO}}(300^\circ\text{C}) = -2,90 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$ és $\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}(300^\circ\text{C}) = -2,20 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$. 4pt

A fémcinket negatív elektródként (anódként) használják a fém-levegő akkumulátorokban. Az elektród Zn-ből és ZnO-ból áll. A villamos energia a következő redoxreakció során termelődik, melynek elektromotoros ereje (EME) 25 °C hőmérsékleten és 1 bar nyomáson E° :



B.2 Egy cink-levegő akkumulátort 20 mA-rel 24 órán keresztül használtak. **Számítsd ki**, mennyivel változott az akkumulátor negatív elektródjának (anódjának) a tömege! 3pt



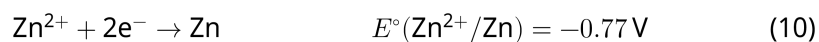
Mt. Fuji

- B.3** És most lássuk a cink-levegő akkumulátor EME-jének változását a környezet hatására. **Számítsd ki**, mennyi az EME a Fuji hegy csúcsán februárban, 3776 m-en és -38°C-on! A légköri nyomás ezzel a képlettel számolható: 5pt

$$P [\text{bar}] = 1.013 \times \left(1 - \frac{0.0065h}{T + 0.0065h + 273.15} \right)^{5.257} \quad (9)$$

ha h [m] a magasság és T [°C] a hőmérséklet. Az oxigén mólszázaléka a levegőben 21%. A (8) reakció szabadentalpia-változása -38°C-on és 1 bar nyomáson $\Delta G_{\text{ZnO}}(-38^\circ\text{C}) = -3,26 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$.

- B.4** **Számítsd ki** a (6) reakció szabadentalpia-változását 25°C-on! 9pt
 A 25°C-ra és 1 bar nyomásra vonatkozó $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$ és $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$ standard redoxpotenciálokat a (10) és (11) egyenletekben találod.





HUN-4 C-4 A-1

A4-1
Hungarian (Hungary)

A cink redox kémiája

A rész

A.1 (6 pt)

< pH <



HUN-4 C-4 A-2

A4-2
Hungarian (Hungary)

A.2 (5 pt)

_____ %



HUN-4 C-4 A-3

A4-3
Hungarian (Hungary)

B rész

B.1 (4 pt)

$p_{\text{H}_2\text{O}} =$ _____ bar

B.2 (3 pt)

_____ g



HUN-4 C-4 A-4

A4-4
Hungarian (Hungary)

B.3 (5 pt)

_____ v



HUN-4 C-4 A-5

A4-5
Hungarian (Hungary)

B.4 (9 pt)

$\Delta G^\circ =$ _____ J mol^{-1}

HUN-4 C-5 C-1

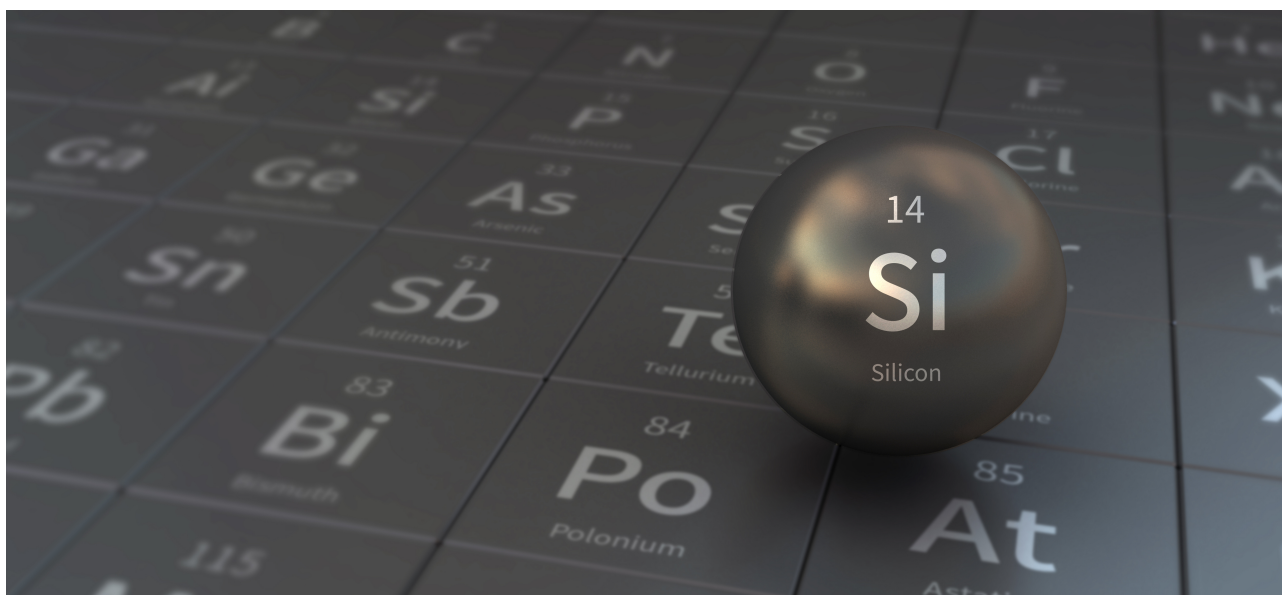
HUN-4 C-5 C
Benedek Sajósi

ICHO
Problem 5
Cover sheet

Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

Titokzatos szilícium

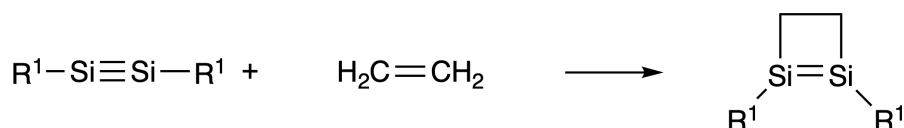
Az egész 12 %-a								
Kérdés	A.1	A.2	A.3	A.4	B.1	B.2	B.3	Összes
Pont	9	7	6	10	5	15	8	60
Eredmény								



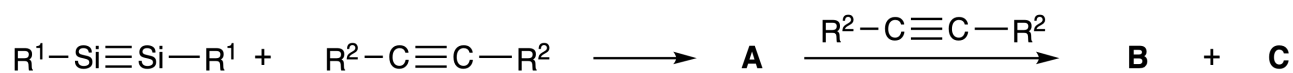
Bár a szilícium szintén a IV. főcsoportba tartozó elem, mint a szén, tulajdonságaik jelentősen eltérnek.

A rész

A szén-szén hármas kötéssel ellentétben az $R^1-Si \equiv Si-R^1$ (R: szerves szubsztituens) vegyületben a szilícium-szilícium hármas kötés rendkívül reaktív. Például etilénnel reagálva egy négytagú gyűrűt tartalmazó terméket képez.



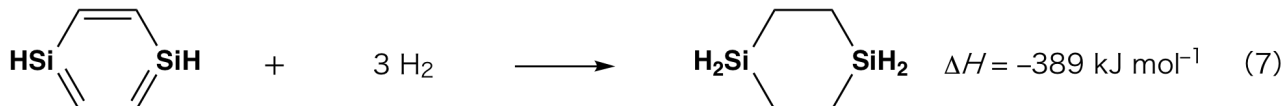
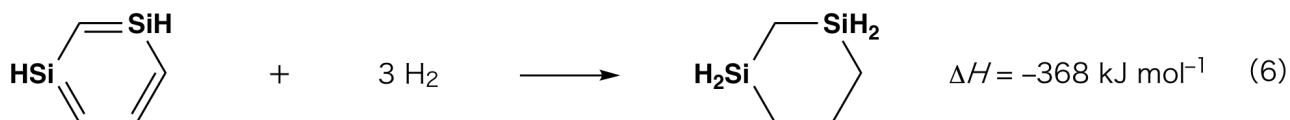
Amikor a $R^1-Si \equiv Si-R^1$ egy alkinnel ($R^2-C \equiv C-R^2$) reagál, a négytagú gyűrűt tartalmazó **A** vegyület képződik mint kezdeti intermedier. Egy másik $R^2-C \equiv C-R^2$ molekula és az **A** reakciója során a **B** és **C** izomerek képződnek. Mindkettő benzolszerű ciklikus konjugált szerkezet, úgynevezett "diszilabenzol", amely egy hattagú gyűrűt tartalmaz, és a $(R^1-Si)_2(R^2-C)_4$ képlettel írható le.



A hattagú gyűrű Si_2C_4 vázának ^{13}C NMR -je **B** izomer esetén kettő, a **C** esetén egy jelet mutat.

A.1 **Rajzold le A, B, és C** szerkezeti képletét R^1 , R^2 , Si, és C használatával, az egyik lehetséges rezonanciaszerkezetet feltüntetve! 9pt

A.2 **Számítsd ki** az előjel nélküli aromás stabilizációs energiát (ASE) benzolra és a **C** izomerre (legyen $R^1 = R^2 = H$)! Használd az 1. ábrán felsorolt entalpiaváltozásokat, amelyek telítetlen rendszerek hidrogénezési reakcióira vonatkoznak! 7pt



1. ábra

Amikor a **C** izomer xilolos oldatát melegítik, izomerizáció történik, amelynek a során a **D** és **E** vegyületek egyensúlyi keveréke keletkezik. 50 °C-on a mólarányuk **D** : **E** = 1 : 40, míg 120 °C-on **D** : **E** = 1 : 20.

A.3 Számítsd ki a ΔH -t a **D**-ből **E**-be való átalakulásra! Tegyük fel, hogy ΔH nem függ a hőmérséklettől. 6pt

A **C** vegyület **D**-be és **E**-be való izomerizációja során csak π -kötések alakulnak át σ -kötéssé, egyetlen σ -kötés sem szakad fel. A **D** Si_2C_4 vázának ^{13}C NMR -je egy jelet mutat, míg az **E** vegyületé kettőt. A **D** vegyület vázában egyáltalán nincs háromtagú gyűrű, míg az **E** vegyületében kettő is van, ráadásul egy élük közös.

A.4 Rajzold le **D** és **E** szerkezeti képletét R^1 , R^2 , Si, és C használatával! 10pt

B rész

A szilícium képes nagy koordinációs számú vegyületeket (> négy szubsztituens) alkotni elektronegatív elemekkel, például fluorral. A fém-fluoridokat is gyakran alkalmazzák fluorozószerként, és a nagy koordinációs számú szilícium-fluoridok is működhetnek fluorozószerként.

A következőkben a CCl_4 fluorozásáról lesz szó Na_2SiF_6 reagens felhasználásával.

• **Na_2SiF_6 oldat "faktorozása":**

• Előkészítés

F vizes oldat: 0,855 g Na_2SiF_6 ($188,1 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$) vízben oldva (össztérfogat: 200 cm^3).

G vizes oldat: 6,86 g $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ ($568,4 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$) vízben oldva (össztérfogat: 200 cm^3).

• Eljárás

Ez egy csapadékos titrálás, amelyben az **F**-oldat 50,0 cm^3 -éhez csepegtetik a **G**-oldatot. Az indikátor xilenolnarancs, ami a Ce^{3+} -mal komplexet képez. Az oldat színe 18,8 cm^3 **G**-oldat adagolása után sárgából lilába vált. A keletkezett csapadék egy Ce^{3+} -tartalmú biner vegyület, és az egyetlen szilíciumvegyület, ami keletkezik, az a $\text{Si}(\text{OH})_4$.

B.1 Írd le a Na_2SiF_6 és a $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ közötti reakció rendezett egyenletét! 5pt

• **CCl_4 reakciója Na_2SiF_6 -tal:**

(A következő műveletek során az anyagveszteség, pl. a párolgás elhanyagolható.)

Na_2SiF_6 -ot (x [g]) adtak CCl_4 -hoz (500,0 g) és 300 °C-ra hevítették egy zárt nyomásálló reakcióedényben. Az elreagálatlan Na_2SiF_6 -ot és a képződött NaCl -t kiszűrték, és a kapott szűrletet 1,00 dm^3 -re hígították CCl_4 -dal (ez lett a **H**-oldat). A **H**-oldat ^{29}Si -NMR spektrumában kizárólag a SiF_4 volt jelen szilícium-tartalmú vegyületként. A ^{19}F -NMR spektrumában a SiF_4 mellett CFCl_3 , CF_2Cl_2 , CF_3Cl , és CF_4 jelei is megfigyelhetők voltak (1. táblázat). A ^{19}F -NMR spektrumban az integrálok arányai a fluoratomok számával arányosak.

1. táblázat

^{19}F -NMR adatok	CFCl_3	CF_2Cl_2	CF_3Cl	CF_4
Integrálok arányai	45,0	65,0	18,0	2,0

A SiF_4 az alábbi (8) egyenletnek megfelelően H_2SiF_6 -tá hidrolizál :



A **H**-oldatot (10 cm^3) feleslegben lévő vízhez adva a SiF_4 teljesen hidrolizált. Elválasztás után a vizes oldatban a hidrolízis termék H_2SiF_6 -ot semlegesítették, és teljesen átalakították Na_2SiF_6 formába (ez lett a **J** vizes oldat).

Az elreagálatlan Na_2SiF_6 -ból és a NaCl -ből álló csapadékot, amelyet a kezdeti lépésben kiszűrtek (aláhúzott rész), vízben teljesen feloldották (**K**-oldat, $10,0 \text{ dm}^3$).

Újabb két csapadékos titrálást végeztek a **G**-oldattal, a következő végpontokkal:

- **J**-oldat teljes mennyiségére: $61,6 \text{ cm}^3$.
- **K**-oldat 100 cm^3 -jére: $44,4 \text{ cm}^3$

Azt azért itt meg kell jegyezni, hogy az oldatban még jelenlévő NaCl vagy SiO_2 nincs semmilyen hatással a csapadékos titrálásra.

B.2 <u>Számítsd ki</u> a reakcióedényben keletkezett NaCl (l. aláhúzott rész) tömegét, valamint <u>s számítsd ki</u> a kiindulási Na_2SiF_6 tömegét (x [g])!	15pt
---	------

B.3 A kiindulási CCl_4 77,8%-a nem reagált. <u>Számítsd ki</u> a keletkezett CF_3Cl tömegét!	8pt
--	-----



HUN-4 C-5 A-1

A5-1
Hungarian (Hungary)

Titokzatos szilícium

A rész

A.1 (9 pt)

A (3 pt)

B (3 pt)

C (3 pt)

A.2 (7 pt)

C_6H_6 : _____ kJ mol^{-1} , **C** : _____ kJ mol^{-1}



HUN-4 C-5 A-2

A5-2
Hungarian (Hungary)

A.3 (6 pt)

$\Delta H =$ _____ kJ mol^{-1}

A.4 (10 pt)

D (5 pt)

E (5 pt)



HUN-4 C-5 A-3

A5-3
Hungarian (Hungary)

B rész

B.1 (5 pt)

B.2 (15 pt)

(folytathatod a következő oldalon)



HUN-4 C-5 A-4

A5-4
Hungarian (Hungary)

B.2 (cont.)

NaCl : _____ g, Na₂SiF₆ : _____ g



HUN-4 C-5 A-5

A5-5
Hungarian (Hungary)

B.3 (8 pt)

CF_3Cl : _____ g

HUN-4 C-6 C-1

HUN-4 C-6 C
Benedek Sajósi

ICHO
Problem 6
Cover sheet

Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

Átmenetifémek szilárd anyagokban

Az egész 13 %-a											
Kérdés	A.1	A.2	A.3	B.1	B.2	B.3	B.4	C.1	C.2	C.3	Összesen
Pont	6	3	3	6	4	4	4	5	5	5	45
Eredmény											



Vulkán Sakurajima szigetén

A rész

Japánban van egy csomó vulkán. Amikor a magmából kikristályosodnak a szilikátásványok, a magmában levő átmenetifémionok (M^{n+}) egy része beépül a szilikátásványokba. A feladatban vizsgált M^{n+} ionokat oxidionok (O^{2-}) koordinálják. A magmában négyszeresen koordinált és tetraéderes (T_d) a geometriájuk, míg a szilikátásványokban hatszorosan koordinált és oktaéderes (O_h) a szerkezetük. A tárgyalt fémionok mindkét esetben nagyszámszámú elektronkonfigurációban vannak. Az M^{n+} ionok szilikátásványok és a magma közötti D megoszlási hányadosa az alábbi módon írható fel:

$$D = \frac{[M]_s}{[M]_l}$$

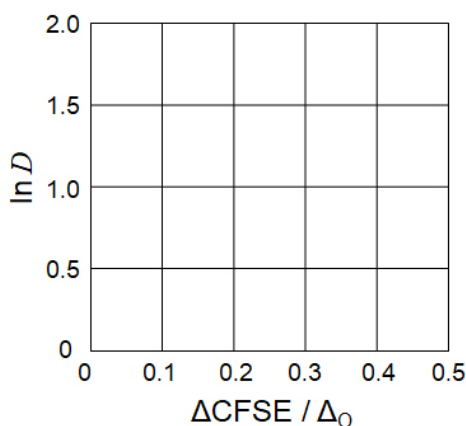
itt $[M]_s$ és $[M]_l$ az M^{n+} ionok koncentrációja a szilikátásványokban illetve a magmában. A táblázatban feltüntettük a D értékeit Cr^{2+} és Mn^{2+} ionokra.

	Cr^{2+}	Mn^{2+}
D	7.2	1.1

Legyen a Δ_O és a $CFSE^O$ az M^{n+} ionok d pályáinak energiafelhasználása, illetve kristálytérstabilizációs energiája az O_h kristálytérben. A Δ_T és a $CFSE^T$ ugyanezek a mennyiségek, de a T_d kristálytérben.

A.1 Számítsd ki a $|CFSE^O - CFSE^T| = \Delta CFSE$ mennyiséget a Δ_O segítségével kifejezve a Cr^{2+} , a Mn^{2+} , és a Co^{2+} ionokra! Vedd úgy, hogy $\Delta_T = 4/9\Delta_O$! 6pt

A.2 Ha az $\ln D$ -t a $\Delta CFSE / \Delta_O$ függvényében ábrázoljuk az alábbi diagramon, akkor lineáris összefüggés figyelhető meg. Becsüld meg D értékét a Co^{2+} ionokra! 3pt



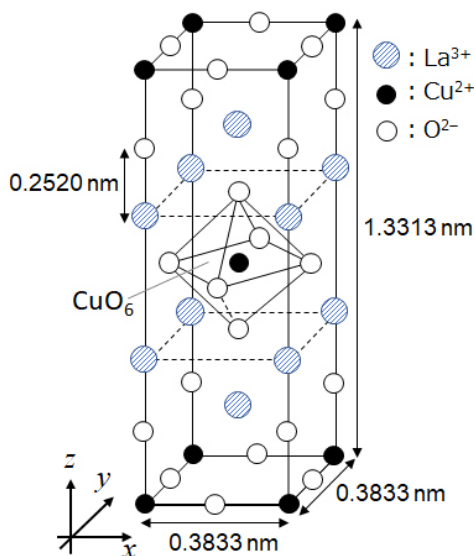
Az MO fénoxidok (M: Ca, Ti, V, Mn, vagy Co) NaCl-típusú rácsban kristályodnak. A kristályban az M^{n+} ionok geometriája O_h és nagyszámú lesz az elektronkonfigurációjuk. Ezeknek az oxidoknak a rácsenergiáját elsősorban az elektrosztatikus kölcsönhatások határozzák meg, amelyek az ionok sugarától és töltésétől függenek. A rácsenergiához hozzájárul az M^{n+} ionok O_h térben mutatott kristálytérstabilizációs energiája ($CFSE$) is.

A.3 Válaszd ki az (a)-(f) opciók közül, hogy melyik a valódi rácsenergiák sorozata $[kJ\ mol^{-1}]$ -ban! 3pt

	CaO	TiO	VO	MnO	CoO
(a)	3460	3878	3913	3810	3916
(b)	3460	3916	3878	3810	3913
(c)	3460	3913	3916	3810	3878
(d)	3810	3878	3913	3460	3916
(e)	3810	3916	3878	3460	3913
(f)	3810	3913	3916	3460	3878

B rész

Az **A** vegyes oxid, amelyben La^{3+} és Cu^{2+} ionok találhatóak, az 1. ábrán látható tetragonális elemi cellában kristályosodik. A $[\text{CuO}_6]$ oktaéderekben a Cu–O távolság nagyobb a z-tengely irányában (l_z), mint az x-tengely irányában (l_x), így a $[\text{CuO}_6]$ eltorzul a szabályos O_h geometriához viszonyítva. A torzulás következtében az e_g pályák ($d_{x^2-y^2}$ és d_{z^2}) degenerációja megszűnik.



1. ábra

A úgy állítható elő, hogy a **B** komplex vegyületet pirolizáljuk (hőbontjuk). A komplexet úgy állítják elő, hogy fém-kloridokat adnak a kétértékű $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$ sav ammóniát is tartalmazó híg vizes oldatához. A száraz levegőn végzett pirolízis során **B** 200 °C hőmérsékletig 29,1% tömegvesztést mutat, amit a kristályvíz távozása okoz. A 700 °C-ig történő hevítés során további tömegvesztés történik, amit CO_2 kilépése kíséri. Ha **A** keletkezik **B**-ből, akkor a teljes tömegvesztés 63,6%. A pirolízis során csak víz és CO_2 távozik.

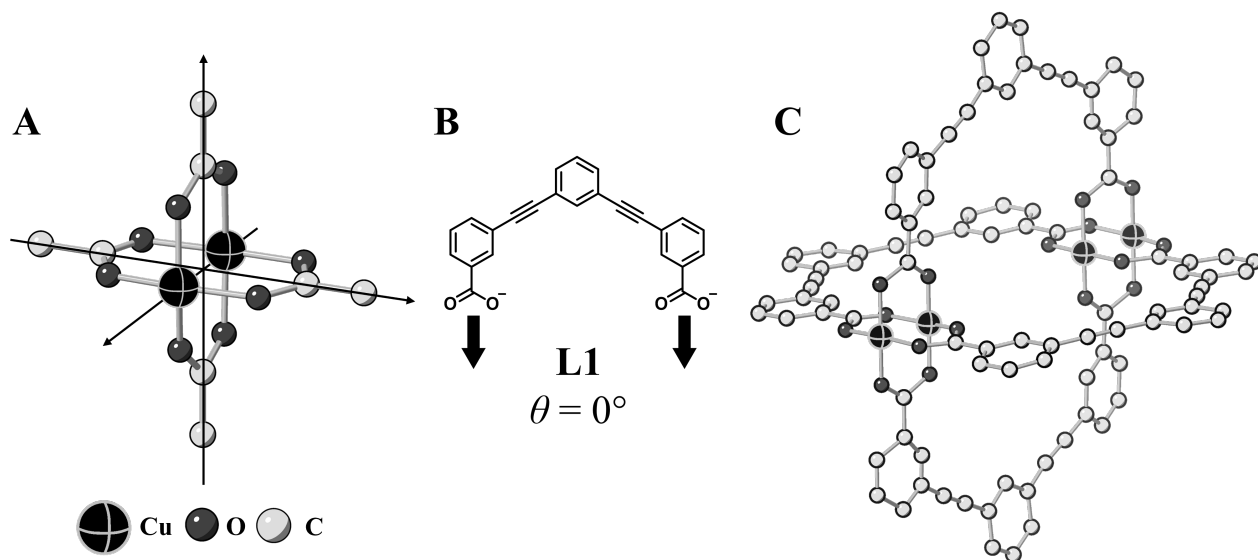
B.1	Írd fel az A és B képletét!	6pt
B.2	Számítsd ki l_x és l_z értékét az 1. ábra segítségével!	4pt
B.3	Vizsgáljuk az A torzult $[\text{CuO}_6]$ oktaéderében levő Cu^{2+} ionokat (1. ábra). Írd a válaszlapon a felhasadt e_g pályák [(i) és (ii)] mellé a jelüket ($d_{x^2-y^2}$ és d_{z^2})! Rajzold be a pályák elektronkonfigurációját a válaszlapon található dobozba!	4pt

A egy szigetelő anyag. Amikor egy La^{3+} iont kicserélnek egy Sr^{2+} ionra, akkor egy elektromosságot vezetni képes lyuk is keletkezik a kristályrácsban. Ennek következményeként a Sr^{2+} ionokkal szennyezett A 38 K alatt szupravezető lesz. Amikor lejátszottak egy szubsztitúciós reakciót A-val, $2,05 \times 10^{27}$ lyuk/ m^3 keletkezett.

B.4 Számítsd ki, hogy a Sr^{2+} ionok a La^{3+} ionok hány százalékát helyettesítették ebben a reakcióban! A kristályrácsot felépítő ionok koordinációja és a kristály szerkezete nem változik meg a szubsztitúciós reakció során. 4pt

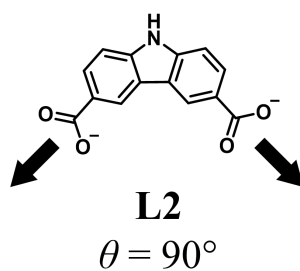
C rész

A $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$ négy CH_3CO_2^- iont tartalmaz, amelyek két Cu^{2+} ionhoz koordinálódnak (2A. ábra). A $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$ egység szerkezete nagyon szimmetrikus. A négy CH_3CO_2^- ion szénatomjain átmegy két forgástengely, és a két Cu^{2+} ion is meghatároz egy további forgástengelyt. A három tengely egymásra merőleges. Ha a CH_3CO_2^- ion helyett dikarboxilát ligandumokat használnak, akkor egy ún. kalitkakomplex alakul ki. A $\text{Cu}_4(\text{L1})_4$ kalitkakomplexet az L1 síkalkatú dikarboxilátion (2B. ábra) és Cu^{2+} ionok alkotják (2C. ábra). A két karboxilátcsoport koordinációs irányát a 2B. ábrán nyilak mutatják. Az ezek az irányok által közbezárt szög, θ meghatározza a kalitkakomplex szerkezetét. Az L1 esetében a θ értéke 0° . A 2. ábrán a hidrogénatomokat nem tüntették fel.



2. ábra

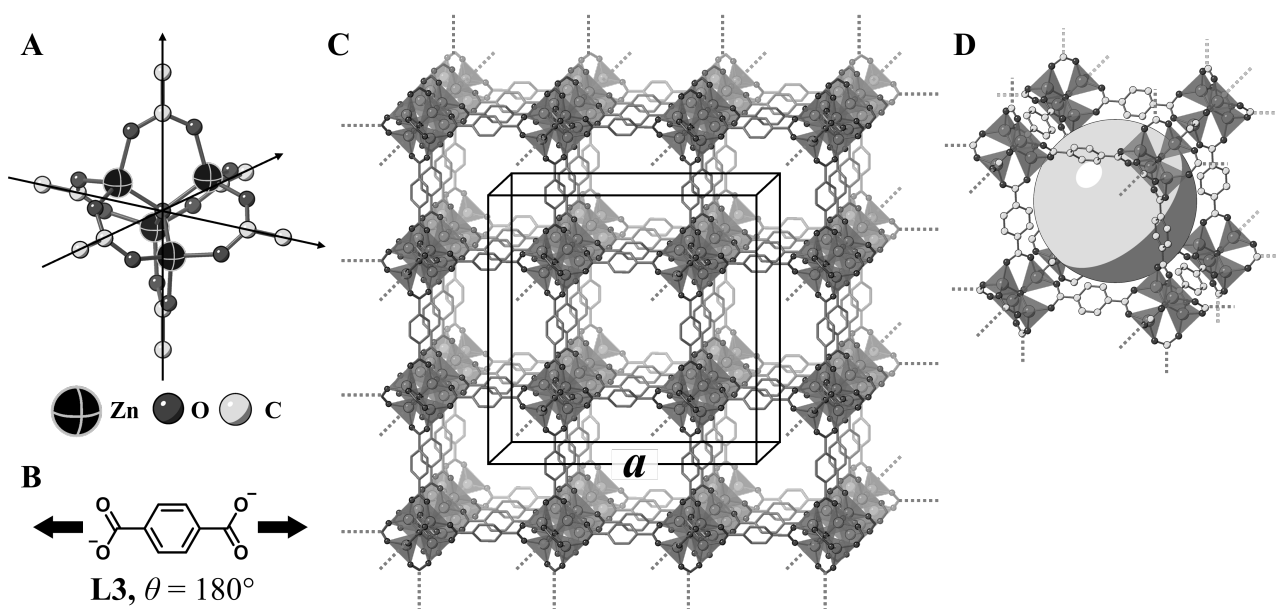
- C.1 Az **L2** síkalkatú dikarboxilátion esetében a θ szög fixen 90° . Legyen az **L2** lig- 5pt
 andumból és a Cu^{2+} ionokból keletkező kalitkakomplex összetétele $\text{Cu}_n(\text{L2})_m$.
Add meg a legkisebb lehetséges n és m egész számpárt! Feltételezheted, hogy
 csak az **L2** CO_2^- csoportjai koordinálnak a Cu^{2+} ionokhoz.



A $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6$, cinkkomplexet négy tetraédres Zn^{2+} ion, hat CH_3CO_2^- ion és egy O^{2-} ion építi fel (3A. ábra). A $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6$ szerkezetét tekintve az O^{2-} ion az origóban található, és az egyes CH_3CO_2^- ionok szénatomjain átmenő forgástengelyek merőlegesek egymásra.

Ha a CH_3CO_2^- ionok helyett *p*-benzoldikarboxilát ionokat (3B. ábra, **L3**, $\theta = 180^\circ$) használnak, akkor a Zn^{2+} klaszterek összekapcsolódnak és az **X** kristályos anyag (3C. ábra) keletkezik, amit pórusos koordinációs polimernek neveznek.

Az **X** anyag összetétele $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{L3})_3]_n$. Az anyag köbös rendszerben kristályosodik, és benne nanoméretű pórusok találhatóak. Egy ilyen pórust mutat a 3D. ábrán látható gömb. A tetraédres Zn^{2+} klaszterek a 3C. és 3D. ábrán látható sötétszürke poliéderek. A 3. ábrán sem tüntették fel a hidrogénatomokat.



3. ábra

C.2 Az **X** elemi cellájának élhossza a (3C. ábra). Az **X** sűrűsége $0,592 \text{ g cm}^{-3}$. **5pt**
Számítsd ki a értékét [cm]-ben!

C.3 Az **X** bőségesen tartalmaz pórusokat. 1 g X anyag $3,0 \times 10^2 \text{ cm}^3 \text{ CO}_2$ gázt tud megkötni a pórusaiban 1 bar-on és 25°C-on . **5pt**
Számítsd ki, hogy átlagosan hány CO_2 molekula van egy pórusban!



HUN-4 C-6 A-1

A6-1
Hungarian (Hungary)

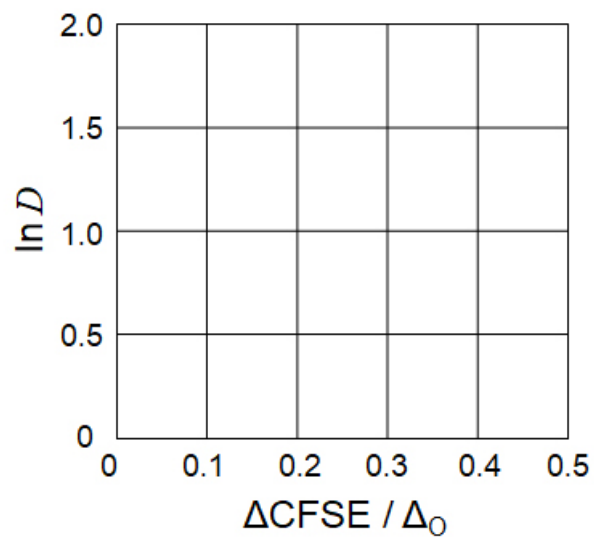
Átmenetifémek szilárd anyagokban

A rész

A.1 (6 pt)

Cr^{2+} : _____ Δ_o , Mn^{2+} : _____ Δ_o , Co^{2+} : _____ Δ_o

A.2 (3 pt)



D : _____

A.3 (3 pt)



HUN-4 C-6 A-3

A6-3
Hungarian (Hungary)

B rész

B.1 (6 pt)

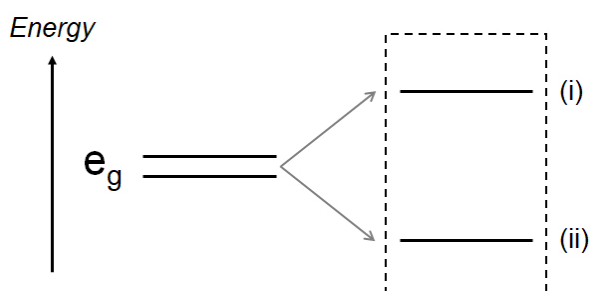
A: _____, B: _____

B.2 (4 pt)

$l_x =$ _____ nm, $l_z =$ _____ nm

B.3 (4 pt)

(i) : _____ , (ii) : _____



B.4 (4 pt)

_____ %



HUN-4 C-6 A-5

A6-5
Hungarian (Hungary)

C rész

C.1 (5 pt)

$n =$ _____, $m =$ _____

C.2 (5 pt)

$a =$ _____ cm



HUN-4 C-6 A-6

A6-6
Hungarian (Hungary)

C.3 (5 pt)

HUN-4 C-7 C-1

HUN-4 C-7 C
Benedek Sajósi

ICHO
Problem 7
Cover sheet

Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

Játék a nem benzolszerű aromással

Az egész 13 %-a					
Kérdés	A.1	A.2	A.3	B.1	Összesen
Pontok	5	2	19	10	36
Eredmény					

Prof. Nozoe (1902–1996) foglalkozott először a nem benzolszerűen aromás vegyületekkel, amelyek napjainkban gyakran felbukkannak a szerves kémiában.



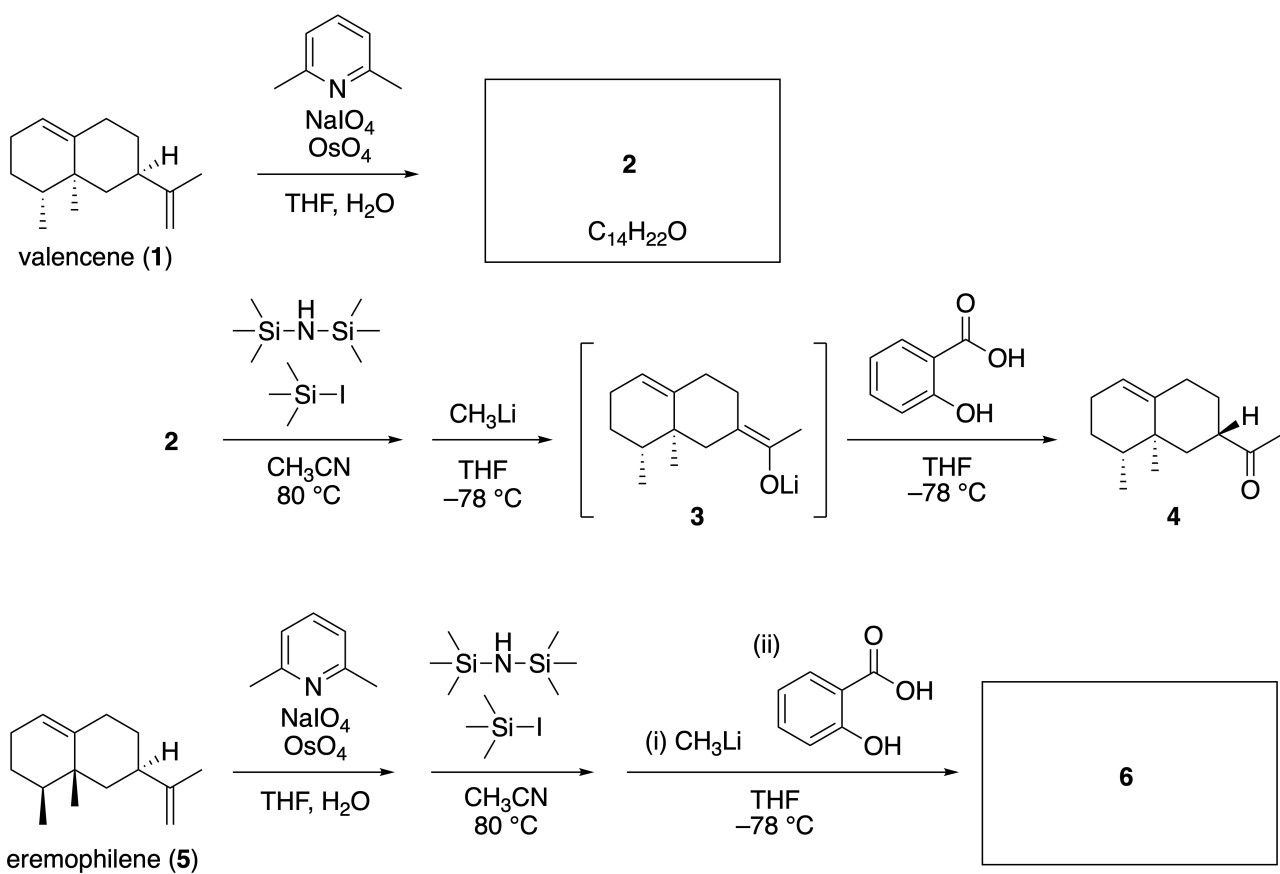
Photo courtesy: Tohoku Univ.

A rész

A lineariifolianone egy különleges szerkezetű természetes vegyület, amit az *Inula lineariifolia*-ból lehet kinyerni. A valencene-t (1) egy lépésben lehet átalakítani a 2 vegyületté, majd további három lépésben a 3-on keresztül juthatunk el a 4 ketonhoz. Az eremophilene-t (5) ugyanilyen négy lépéses szintézisben alakítjuk át a 6 vegyületté.



Inula linariifolia



A.1 Rajzold fel a **2** és **6** vegyületek szerkezetét és ahol szükséges, egyértelműen jelöld a sztereokémiát is! 5pt

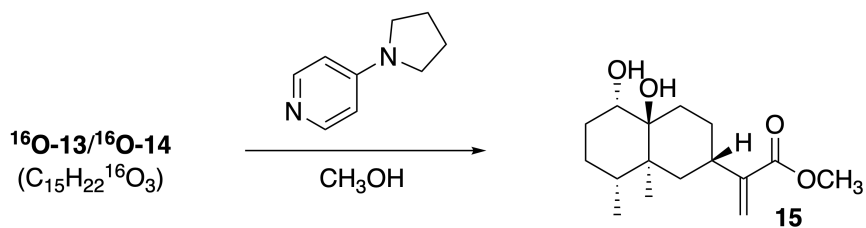
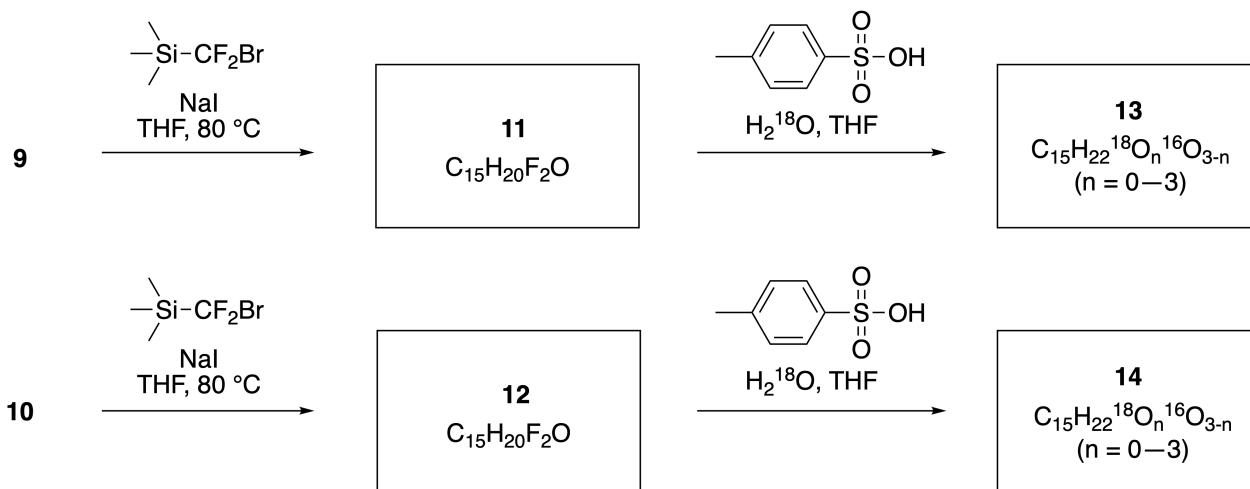
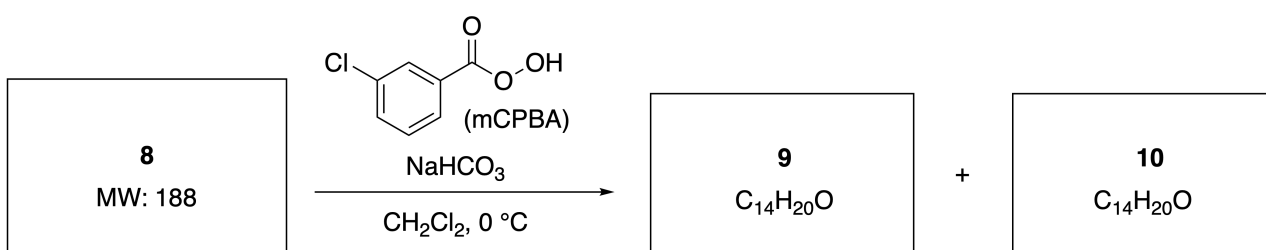
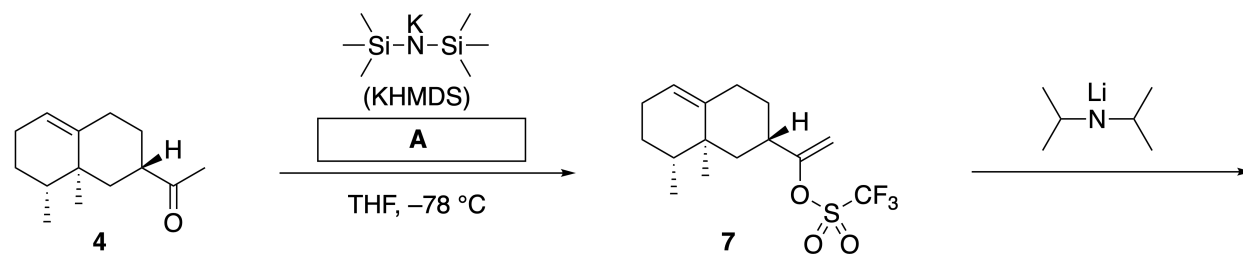


HUN-4 C-7 Q-3

Q7-3

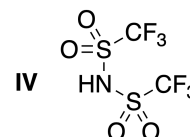
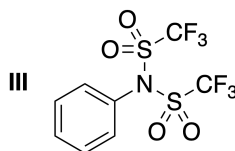
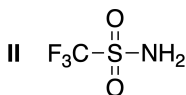
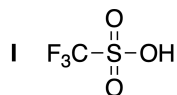
Hungarian (Hungary)

Ezután a **4** ketont átalakítjuk a **15** észterré. A **8** vegyületben (moláris tömege: 188) a **7** minden sztereocentruma megmarad. A **9** és **10** vegyületekben öt sztereocentrum található és nem tartalmaznak szén-szén kettős kötést. Tegyük fel, hogy a **13** és **14** ^{18}O -jelölt-lineariifolianone-ok **11** és **12** -ből történő szintéziséhez H_2^{18}O használunk H_2^{16}O helyett. A **13** és **14** vegyületek egymás ^{18}O -jelölt izotopomerjei. Az izotópjelölést figyelmen kívül hagyva, mind a **13**, mind a **14** tökéletesen egyező sztereokémiával ugyanazt a **15** vegyületet adja.



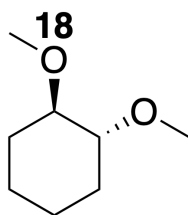
A.2 Válaszd ki az **A**-nak megfelelő szerkezetet!

2pt



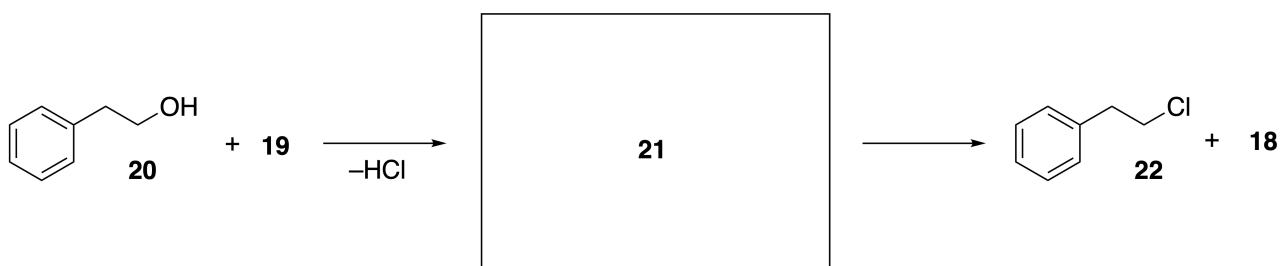
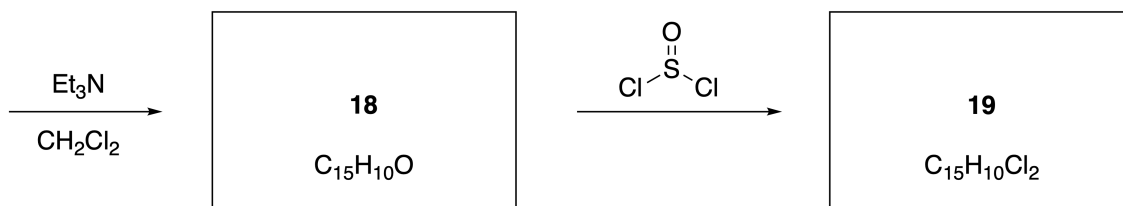
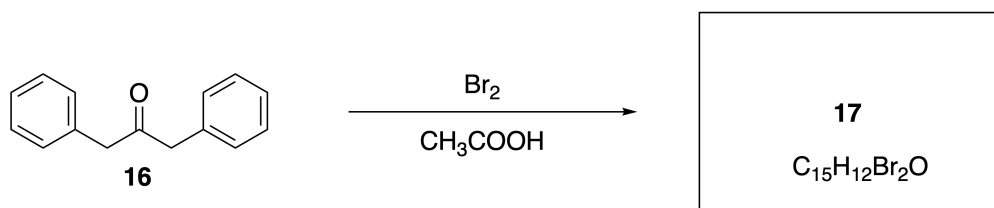
A.3 Rajzold fel a **8-14** vegyületek szerkezetét és, ahol szükséges, egyértelműen jelöld a sztereokémiát is! Továbbá jelöld a **13** és **14** vegyületek esetében a beépülő ^{18}O atomokat úgy, ahogy az alábbi példa mutatja!

19pt



B rész

A **19** vegyületet az alább vázolt módon lehet előállítani. A nem benzolszerű aromassága miatt a **19** felhasználható alkoholok aktiválására. Például a **20** alkoholból **22** képződik a **21** ionpár intermedieren keresztül. Bár a **21** képződése kimutatható NMR segítségével, a **21** gyorsan elbomlik, és **18** és **22** képződik belőle.



$^1\text{H NMR}$ (CD_3CN , ppm) **20**: δ 7.4–7.2 (5H), 3.7 (2H), 2.8 (2H), 2.2 (1H)

21: δ 8.5–7.3 (15H), 5.5 (2H), 3.4 (2H)

B.1 Rajzold fel a **17–19** és a **21** vegyületek szerkezetét! A sztereoekémiát nem kell jelölnöd. 10pt



HUN-4 C-7 A-1

A7-1
Hungarian (Hungary)

Játék a nem benzolszerű aromással

A rész

A.1 (5 pt)

2 (2 pt)

6 (3 pt)

A.2 (2 pt)



A.3 (19 pt)

8 (3 pt)



9 (2 pt)

10 (2 pt)



11 (2 pt)

12 (2 pt)



13 (4 pt)

14 (4 pt)



HUN-4 C-7 A-3

A7-3
Hungarian (Hungary)

B rész

B.1 (10 pt)

17 (2 pt)

18 (2 pt)

19 (3 pt)

21 (3 pt)

HUN-4 C-8 C-1

HUN-4 C-8 C
Benedek Sajósi

ICHO
Problem 8
Cover sheet

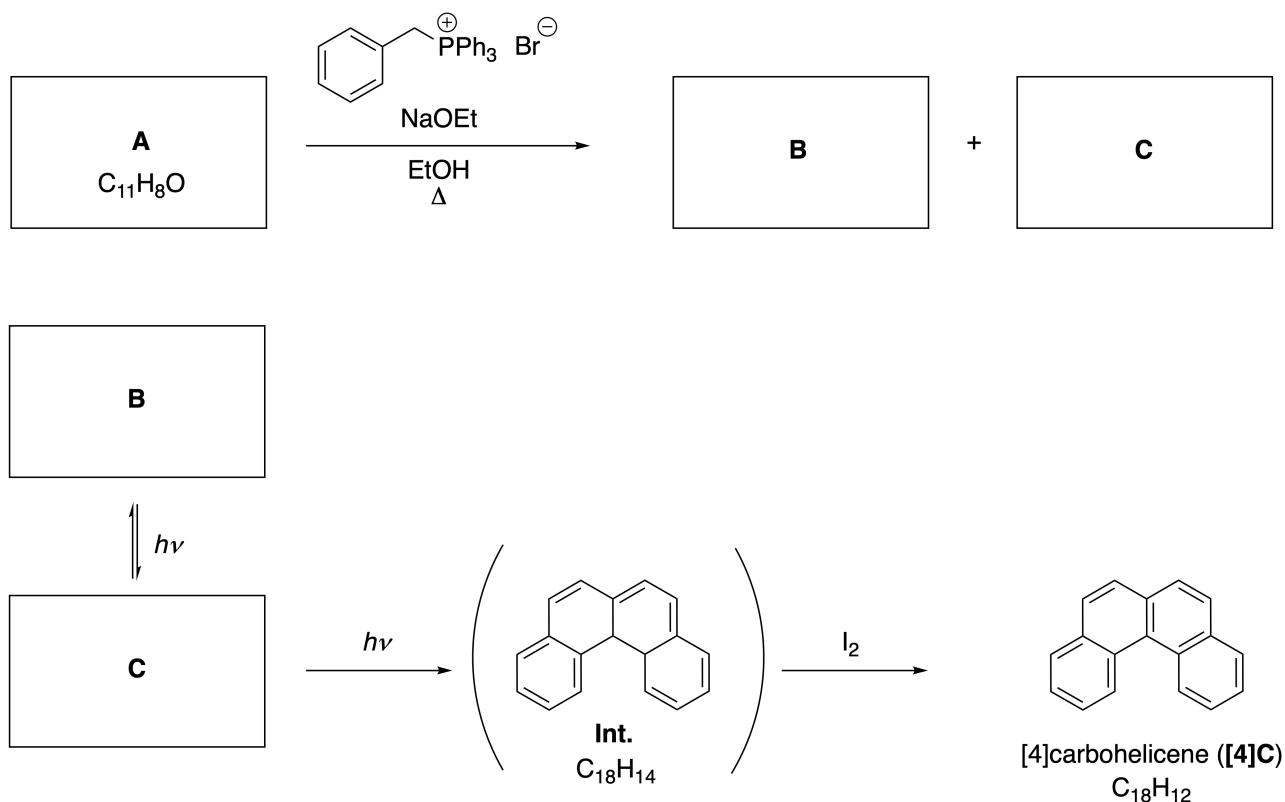
Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

Dinamikus szerves molekulák és kiralitásuk

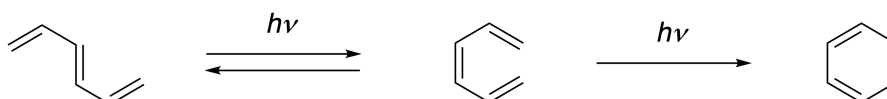
Az egész 11 %-a						
Kérdés	A.1	A.2	A.3	B.1	B.2	Összesen
Pontok	9	3	7	3	4	26
Eredmény						

A rész

Az *orto* helyzetben összekapcsolódó policiklusos aromás szénhidrogéneket szokás [n]karbohelicének nevezni (ahol az n a hatos gyűrűk számát jelöli, ahogy ez alább is látható). A [4]karbohelicén (**[4]C**) hatékonyan előállítható az alábbiakban látható, fotoreakciót is tartalmazó úton. A fotoreakcióban képződő intermedier (**Int.**) könnyen tovább oxidálható jóddal.



A fotoreakció a következő példákhoz hasonlóan játszódik le.

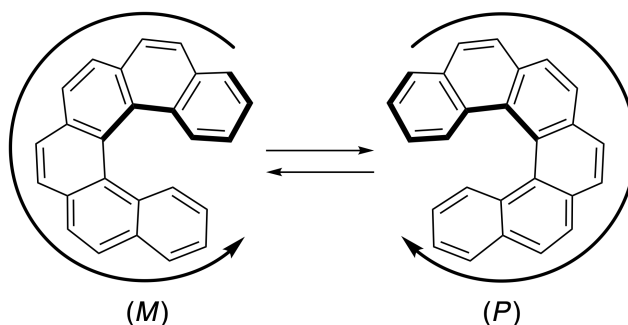


Megjegyzés: Az egész 8. feladatban alternáló egyes-kettős kötéseket használj a válaszaidban, mint ahogy a karbohelicén esetében is láthatod. A konjugált π -rendszerek jelölésére ne használj karikákat!

A.1 Rajzold le az **A-C** vegyületek szerkezetét! A sztereoizomereket eltérő vegyületeknek tekintjük. 9pt

A.2 Az [5]karbohelicént megpróbálták előállítani ugyanazzal a foszfóniumsóval és a megfelelő kiindulási anyagból, de [5]karbohelicén csak nyomokban keletkezett. Ellenben az [5]karbohelicénnél 2 Da-al kisebb tömegű **D** terméket kapták. A **D** vegyület $^1\text{H-NMR}$ eltolódásai alább láthatók. **Rajzold le** a **D** vegyület szerkezetét!
[**D** (δ , ppm CS_2 -ben, szobahőmérsékleten), 8,85 (2H), 8,23 (2H), 8,07 (2H), 8,01 (2H), 7,97 (2H), 7,91 (2H)] 3pt

Az [5]- és nagyobb [n]karbohelicének helikálisan királisak, az enantiomerek egymásba alakulása szobahőmérsékleten meglehetősen lassú. Az [n]karbohelicének kiralitásának jelölését (*M*), illetve (*P*) segítségével alább láthatod.



Az [n]karbohelicének (ahol n nagyobb, mint 4) enantiomerjei szétválaszthatók a Prof. Yoshio Okamoto által kifejlesztett királis oszlopkromatográfiával.

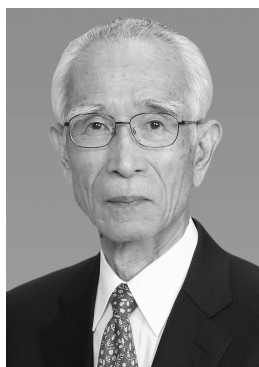
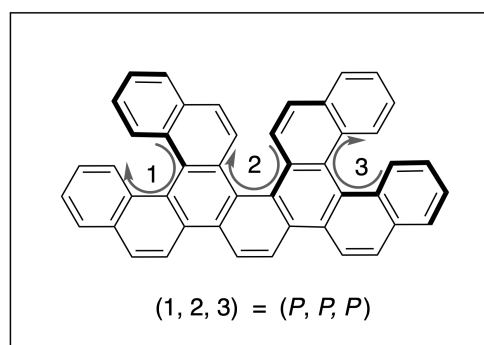
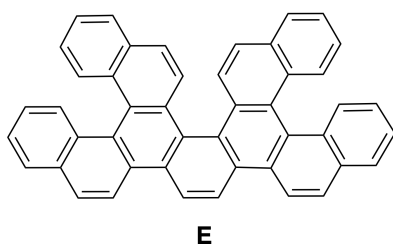
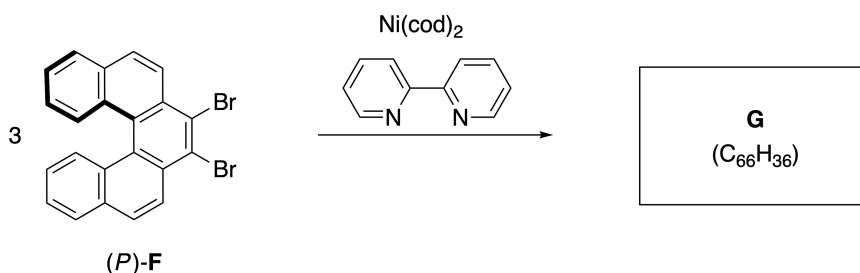
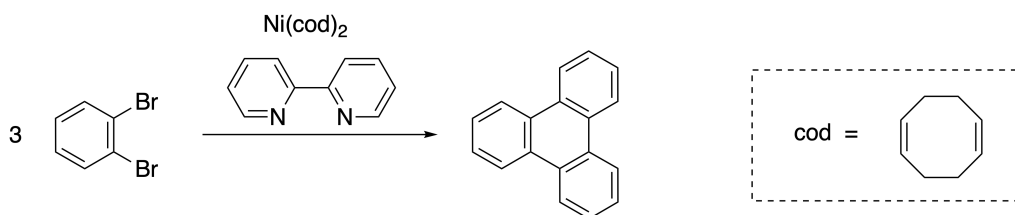


Photo courtesy: The Japan Prize Foundation

A többszörös helicének olyan molekulák, amelyek kettő vagy több helicénszerű részletet tartalmaznak. Ha a helicén részletek királisak, akkor számos sztereoizomerje lehet egy többszörös helicének. Például az **E** vegyület három [5]karbohelicénszerű részletet tartalmaz egy molekulában. Az egyik sztereoizomert láthatod alább, amely (*P, P, P*)-ként írható le.



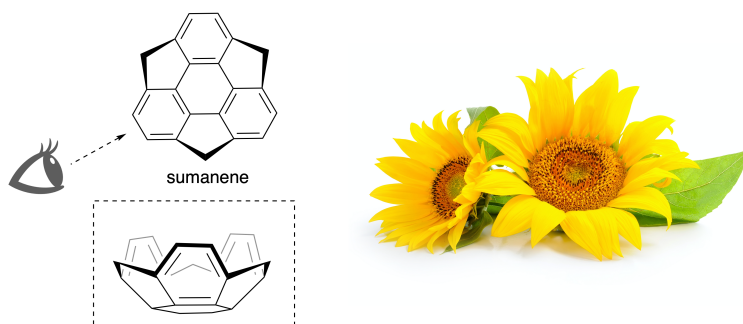
- A.3** Az 1,2-dibrómbenzol nikkel-katalizálta trimerizációjával állítható elő a trifenilén. 7pt
Amikor ugyanilyen reakcióban az **F** vegyület egyik enantiomerjét, a (*P*)-**F**-et alakítjuk át, a **G** ($C_{66}H_{36}$) többszörös helicént kapjuk. A reakció során nem tapasztalható a sztereoizomerek egymásba alakulása. **Azonosítsd G összes** olyan lehetséges sztereoizomerjét, ami a folyamat során keletkezhet! Mindegyiket csak egyszer vedd figyelembe!
Egy izomert **rajzolj ki** teljesen és jelöld számozással együtt a kiralitását is, oly módon, ahogy azt a fentebbi példán láttad! A többi sztereoizomert elég felsorolnod az előbbi számozásodat és az *M* és *P* jelöléseket használva. Például az **E** további sztereoizomerjei felsorolva a következők: (1, 2, 3) = (*P, M, P*), (*P, M, M*), (*P, P, M*), (*M, M, M*), (*M, M, P*), (*M, P, P*) és (*M, P, M*).



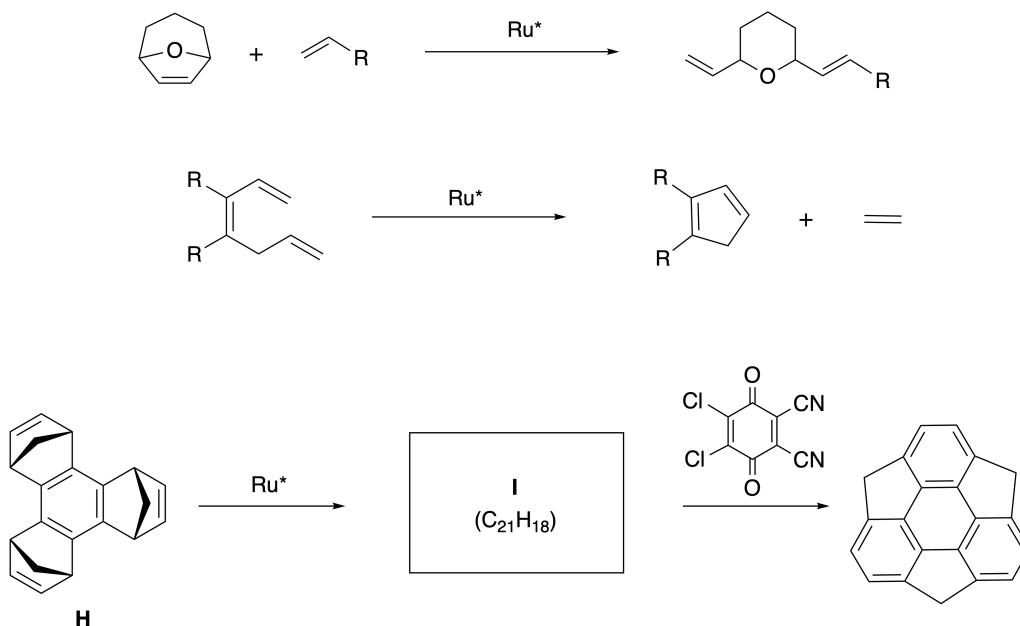
B rész

A sumanene egy tál-alakú szénhidrogén, amit először 2003-ban Japánban állítottak elő. A "sumanene" név a szanszkrit-hindi "suman" szóból származik, amelynek jelentése napraforgó.

A sumanene előállításához vezető szintézissorban gyűrű-nyitó és -záró metatézist használnak.

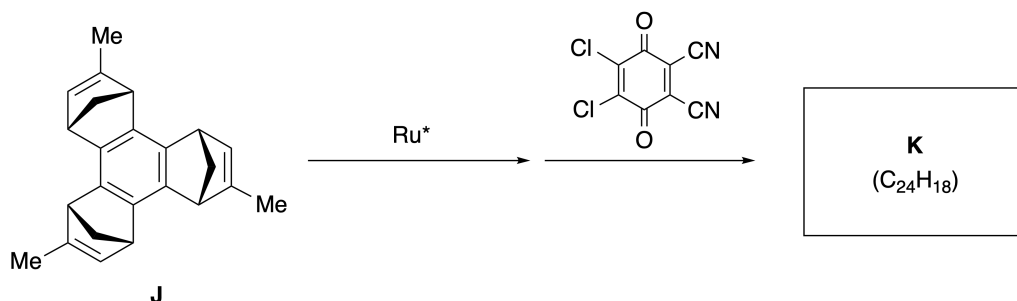


A ruténium (Ru^*) komplex által katalizált metatézis reakciókra látsz alább példákat.



B.1 Rajzold le az **I** intermedier szerkezetét (a sztereokémiát nem kell jelölnöd)!

3pt



- B.2** Az optikailag aktív **J** vegyületből kiindulva ugyanez a reakciósor a **K** optikailag aktív sumanene származékot adja. A **J** vegyületben található sztereocentrumok a metatézis reakció során nem szenvednek inverziót. Rajzold le a **K** vegyület szerkezetét a megfelelő sztereokémia jelölésével! 4pt



HUN-4 C-8 A-1

A8-1
Hungarian (Hungary)

Dinamikus szerves molekulák és kiralitásuk

A rész

A.1 (9 pt)

A (3 pt)

B (3 pt)

C (3 pt)

A.2 (3 pt)



HUN-4 C-8 A-2

A8-2
Hungarian (Hungary)

A.3 (7 pt)



HUN-4 C-8 A-3

A8-3

Hungarian (Hungary)

B rész

B.1 (3 pt)

B.2 (4 pt)

HUN-4 C-9 C-1

HUN-4 C-9 C
Benedek Sajósi

ICHO
Problem 9
Cover sheet

Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

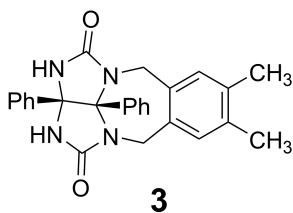
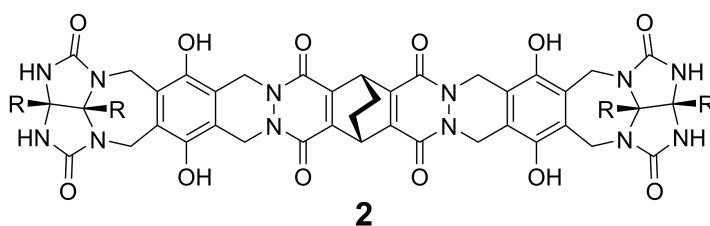
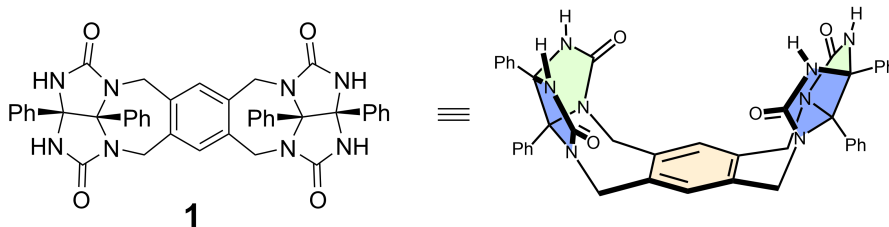
Egy kapszula vonzalmai és ellenszenvei

Az egész 10 %-a						
Kérdés	A.1	A.2	A.3	A.4	A.5	Összesen
Pontok	13	2	2	3	3	23
Eredmény						

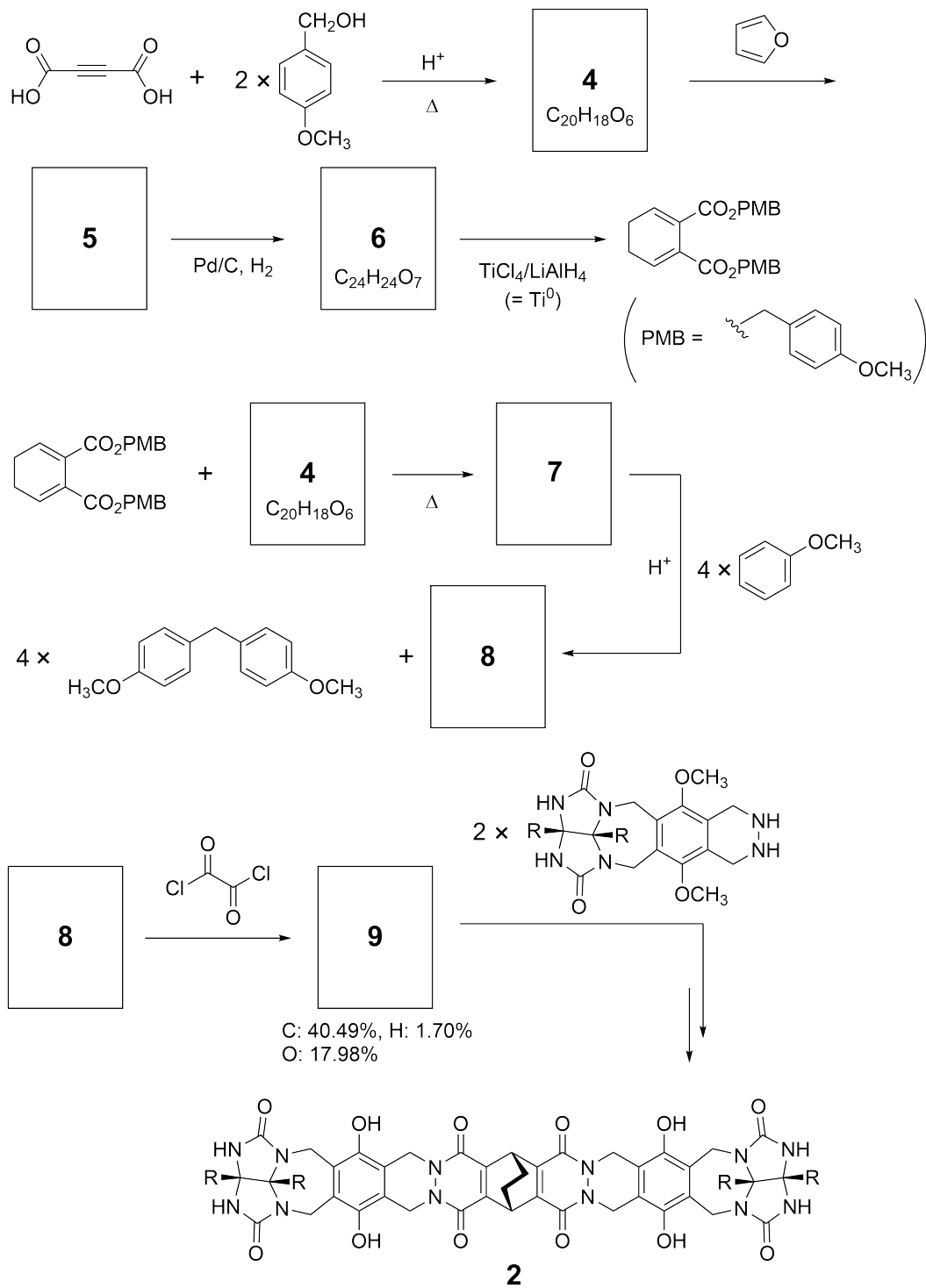
A jó kisgyerekek nem tesznek ilyet, de ha szétvágsz egy teniszlabdát, akkor kettő U-alakú darabot kapsz.



Ebből ötletet merítve állították elő az **1** és a **2** vegyületeket, amelyeknek U-alakú, de eltérő méretű a molekulája. A **3** vegyületet azért állították elő, hogy összehasonlítsák az **1** vegyület kapszulaképzési tulajdonságaival.



A **2** vegyülethez vezető szintézissor alább látható. A **9** vegyület tömegszázalékos elemi összetétele a következő: C: 40,49%, H: 1,70%, és O: 17,98%



A.1 **Rajzold le** a 4–9 vegyületek szerkezetét; a sztereokémiát nem kell jelölnöd! A 13pt
p-metoxibenzil csoportot ne rajzold ki! Jelölésére használd a "PMB" rövidítést,
 ahogy fentebb az ábrán is látod!



HUN-4 C-9 Q-4

Q9-4

Hungarian (Hungary)

Az **1** vegyület tömegspektrumában található ioncsúcs egyértelműen a dimerjéhez (1_2) tartozik, míg a **3** spektrumában nyoma sincs a 3_2 ion csúcsának. Az 1_2 oldatának $^1\text{H-NMR}$ spektrumában minden **1**-hez tartozó NH proton kémiaiag ekvivalens, és a kémiai eltolódásuk jelentősen különbözik a **3** vegyület NH protonjaitól. Ezek az adatok azt mutatják, hogy a dimer kapszula képződése során hidrogénhíd-kötés alakult ki az egyik **1** molekula NH részletei és egy másik **1** molekula **X** atomjai között.

A.2	<u>Karikázd be</u> a megfelelő X atomot/atomokat az 1 vegyületben!	2pt
------------	---	-----

A.3	<u>Add meg</u> a hidrogénhíd-kötések számát a dimer kapszulában (1_2)!	2pt
------------	---	-----

Az **1** vegyület dimer kapszulájának (1_2) van egy belső tere, ahol egy kis molekulát, Z-t, meg tud kötni. Ezt a jelenséget az alábbi egyenlettel lehet kifejezni:

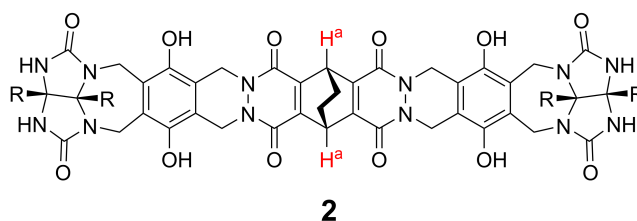


A Z 1_2 kapszulába zárásának egyensúlyi állandója a következő:

$$K_a = \frac{[Z@1_2]}{[Z][1_2]} \quad (2)$$

Egy molekula kapszulába záródása NMR spektroszkópiával követhető. Például C_6D_6 -os oldatban vizsgálva az 1_2 eltérő jeleket ad a 1H -NMR spektrumban CH_4 hozzáadása előtt és után.

A **2** vegyület szintén egy merev és nagyobb kapszuladimert tud képezni (2_2). A 2_2 vegyület 1H -NMR spektrumát felvették C_6D_6 , C_6D_5F és C_6D_6/C_6D_5F keverék oldószerben is, miközben minden más körülmény ugyanaz volt. Ezen oldószerekben mérve a **2** vegyület H^a protonjának kémiai eltolódásai alább láthatóak. A **2** vegyület H^a protonjai kizárólag csak a listában lévő jeleket adták. Feltételezhetjük, hogy a kapszula belseje mindig a lehetséges legtöbb oldószer molekulát tartalmazza, és minden eltolódás érték megfeleltethető a teli kapszula egy bizonyos típusának.



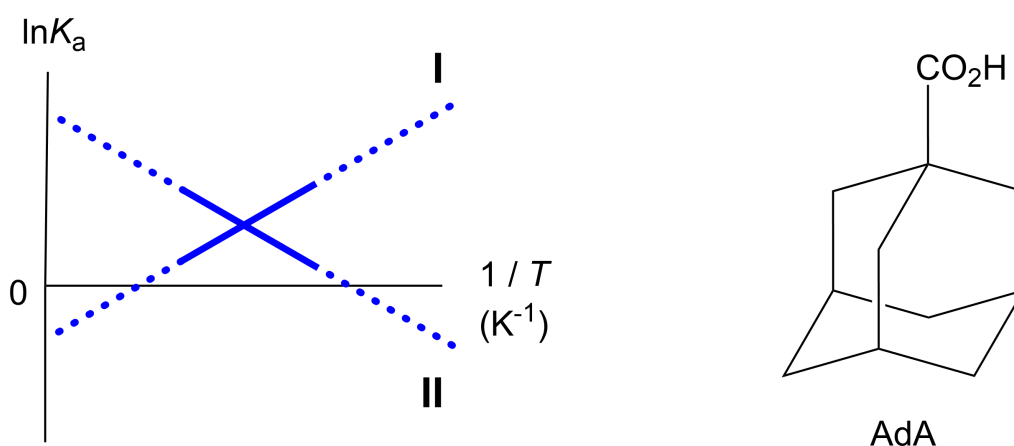
oldószer	δ (ppm) - H^a
C_6D_6	4,60
C_6D_5F	4,71
C_6D_6 / C_6D_5F	4,60; 4,71; 4,82

A.4 Add meg, hogy hány darab C_6D_6 , illetve C_6D_5F molekula van a 2_2 kapszulába zárva a megadott H^a jelekhez tartozó specieszekben? 3pt

A C_6D_6 -ban végzett 1H -NMR mérések azt mutatták, hogy a 2_2 egy molekula adamantán-1-karbonsavat (AdA) tud befogadni. Az alábbi stabilitási állandót (K_a) több hőmérsékleten is meghatározták. A $[solvent@2_2]$ egy olyan specieszt jelöl, ami egy vagy több oldószer molekulát tartalmaz.

$$K_a = \frac{[Z@2_2]}{[Z][solvent@2_2]} \quad (3)$$

Az előbbihez hasonlóan a CH_4 -re és az 1_2 -re vonatkozó K_a -kat (lásd (2) egyenlet) is meghatározták különböző hőmérsékleteken C_6D_6 -ban végzett 1H -NMR mérésekkel. A két komplexképződési állandó hőmérsékletfüggésének grafikonját ($\ln K_a$ az $1/T$ függvényében) alább láthatod.



Az 1_2 nem zár a kapszulájába C_6D_6 molekulát.

- A.5** A **II** egyenes esetében a ΔS entrópia változás ...(1)... és a ΔH entalpia változás ...(2)..., ami azt mutatja, hogy a kapszulába zárás hajtóereje a **II** egyenes esetében az ...(3)... . Tehát, az **I** egyenes a ...(4)... egyensúlyához, míg a **II** egyenes a ...(5)... egyensúlyához tartozik.
Válaszd ki a fenti bekezdés ...(1)...-(5)...-tel jelölt pozícióiba illő helyes választ (A vagy B)!

	A	B
...(1)...	pozitív	negatív
...(2)...	pozitív	negatív
...(3)...	ΔS	ΔH
...(4)...	1_2 és CH_4	2_2 és AdA
...(5)...	1_2 és CH_4	2_2 és AdA



HUN-4 C-9 A-1

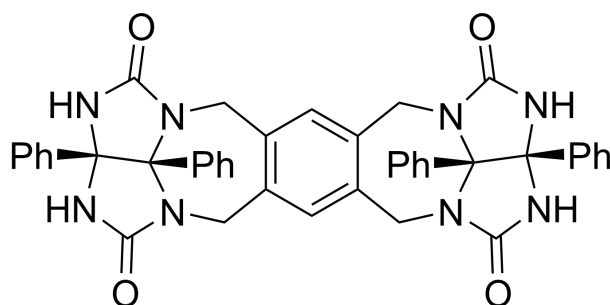
A9-1
Hungarian (Hungary)

Egy kapszula vonzalmi és ellenszenvei

A.1 (13 pt)

4 (2 pt)	5 (3 pt)
6 (2 pt)	7 (2 pt)
8 (2 pt)	9 (2 pt)

A.2 (2 pt)



A.3 (2 pt)

A.4 (3 pt)

δ (ppm) - H ^a	C ₆ D ₆ molekulák száma	C ₆ D ₅ F molekulák száma
4,60 ppm		
4,71 ppm		
4,82 ppm		

A.5 (3 pt)

(1) : _____ (2) : _____ (3) : _____

(4) : _____ (5) : _____