



Kémia OKTV döntő II. kategória, 1. feladat Budapest, 2013. április 6.

- A feladat elvégzésére és a válaszlap kitöltésére összesen 90 perc áll rendelkezésre.
- A kiadott eszközökön kívül csak íróeszköz használható.
- A kémcsöveket többszöri használathoz el lehet mosogatni.
- A feladat elvégzése után a kitöltött válaszlapot a kódszámmal ellátva kell az asztalon hagyni vagy a felügyelőnek leadni.
- A válaszlapon szerepeljen a versenyző kódszáma!
- A feladatlap elvihető.

Az asztalon található:

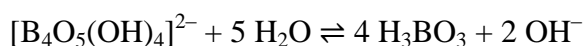
1 db kémcsőállvány; 10 db számozott kémcső az ismeretlenekkel; 10 db üres kémcső; 10 db műanyag Pasteur-pipetta; desztillált víz; Bunsen-égő; kémcsőfogó

A kiadott 10 számozott kémcső az alábbi vegyületekből tartalmaz egyet-egyét szilárd por formájában. A rendelkezésre álló anyagok és eszközök felhasználásával azonosítson *minél több ismeretlent!*

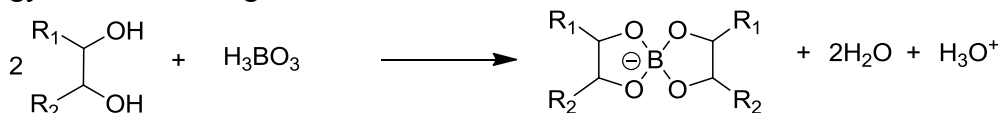
- vízmentes réz(II)-szulfát
- citromsav (2-hidroxi-propán-1,2,3-trikarbonsav)
- kálium-nátrium-tartarát (2,3-dihidroxi-butándisav kálium-nátrium sója)
- nátrium-hidroxid
- mannit (hexán-1,2,3,4,5,6-hexol)
- xilit (pentán-1,2,3,4,5-pentol)
- glükóz
- fenolftalein
- bórax (nátrium-tetraborát-dekahidrát, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)
- nátrium-acetát

Megjegyzés:

A bórax lényegében a bórsav (H_3BO_3) sójának tekinthető, összegképletét azonban helyesebb $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ -ként írni. Az anion vizes oldatban hidrolizál:



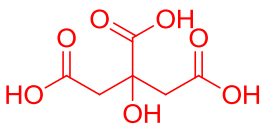
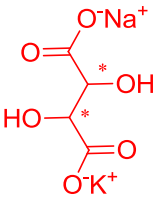
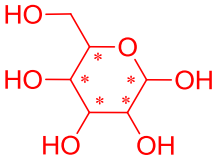
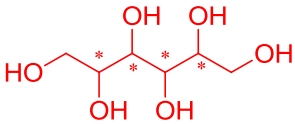
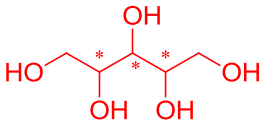
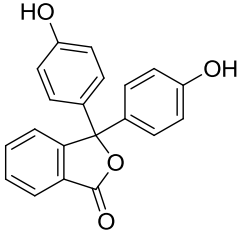
A H_3BO_3 a legalább három egymás melletti hidroxilcsoportot tartalmazó polialkoholokkal az alábbi egyenlet szerint reagál:



KÓDSZÁM:

VÁLASZLAP

1. Rajzolja fel a megnevezett vegyületek szerkezeti képletét! A képleteken *-gal jelölje a kiralitáscentrumokat (Az összpontszám 12%-a.)

Név	Képlet
<i>Citromsav</i>	
<i>Kálium-nátrium-tartarát</i>	
<i>Glikóz</i>	
<i>Mannit</i>	
<i>Xilit</i>	
<i>Fenolftalein</i>	

2. Melyik kémcsőben vannak a megnevezett anyagok? Ha valamelyik anyagot nem tudta azonosítani, a cellába írjon kérdőjelet! (Az összpontszám 44%-a.)

vízmentes CuSO ₄	
citromsav	
kálium-nátrium-tartarát	
nátrium-hidroxid	
mannit	?
xilit	?
glükóz	
fenolftalein	
bórax	
nátrium-acetát	

3. Mely reakció(k), változás(ok), illetve észlelet(ek) segítségével tudjuk *egyértelműen* azonosítani az egyes vegyületeket az analízis során? (Az összpontszám 44%-a.)
 (Ha valamelyik rész megválaszolásához kevés a hely, a VÁLASZLAP hátoldalán lehet folytatni. Ebben az esetben a táblázat F oszlopában *-gal jelezze, hogy máshol folytatódik a válasz!)

F	Reakció/Változás/Észlelet	
	vízmentes CuSO ₄	Vizes oldata kék színű.
	citromsav	A réz(II)-hidroxidot a szín mélyülése közben oldja, lúgos közegben réz(II)-komplexe oxidálja a glükózt (vörös réz(I)-oxid válik le), továbbá a fenolftaleinnel megfestett lúgos oldatokat elszínteleníti.
	kálium-nátrium-tartarát	A réz(II)-hidroxidot a szín mélyülése közben oldja, lúgos közegben réz(II)-komplexe oxidálja a glükózt (vörös réz(I)-oxid válik le), de a a fenolftaleinnel megfestett lúgos oldatokat nem színteleníti el.
	nátrium-hidroxid	Vízben való oldódása erősen exoterm folyamat. Fenolftaleines oldata intenzív rózsaszín, amit – a bóraxsal ellentétben – a poliolok nem színtelenítenek el.
	mannit	
	xilit	
	glükóz	A réz(II)-ionokat lúgos közegben (tartarát vagy citrát mint komplexképző jelenlétében) redukálja, vörös réz(I)-oxid keletkezik.
	fenolftalein	Az egyetlen, amelyik vízben rosszul (alig) oldódik.
	bórax	Fenolftaleinnel rózsaszín színt ad, ezt az oldatot azonban a mannit, a xilit és a glükóz is elszínteleníti. (Ellentétben a NaOH-dal, amit csak egy szerves vegyület, a citromsav színtelenít el.)
	nátrium-acetát	A fenolftaleinnel rózsaszínű lesz, de a NaOH-dal és a bóraxsal ellentétben réz(II)-hidroxidot nem választ le. Sav hatására eltűnik a lúgos oldat rózsaszín színe, poliolok hatására azonban nem.

A feladatra összesen 20 pont kapható.



Kémia OKTV döntő
II. kategória, 2. feladat
Budapest, 2013. április 6.

Szerves hidroxivegyületek azonosítása

A verseny előző részében a két polialkohol között nem lehetett különbséget tenni. Most a feladat egy cukoralkohol azonosítása, vagyis szénláncosságának meghatározása. A kiadott minták között szerepelhetnek az előző feladat azonosítatlan cukoralkoholjai és azok analógjai is. A cukoralkoholok a következő általános képlettel írhatók fel: $\text{CH}_2\text{OH}-(\text{CHOH})_n-\text{CH}_2\text{OH}$.

A perjodátion (IO_4^-) erélyes oxidálószer. Méretének és szerkezetének köszönhetően szomszédos (vicinális) hidroxilcsoportokat tartalmazó polihidroxi-vegyületekkel egyértelmű sztöchiometria szerint reagál. Ez az ún. Malaprade-reakció. A reakció során a hidroxilcsoportokat hordozó szénatomok közötti C–C kötés felszakad, poliolkok esetén a reakció mintegy felszeleteli a molekulát a szomszédos hidroxilcsoportok között.

Megbízható eredmények adásához a mérőoldat pontos koncentrációjának meghatározása is szükséges.

A feladat elvégzésére és a válaszlap kitöltésére összesen 120 perc áll rendelkezésre.

A kiadott eszközökön kívül kizárólag számológép és toll használható.

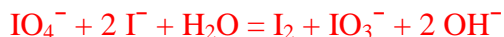
A kérdésekre adott válaszait alaposan, szükség esetén számításokkal indokolja!

A rendelkezésre álló eszközök és anyagok listája a mellékletben található.

1. A perjódsv-mérőoldat pontos koncentrációjának meghatározása

Lúgos közegben (pH~8) a perjodát a jodidiont jóddá oxidálja, miközben maga jodáttá (IO_3^-) redukálódik.

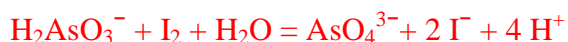
A reakció egyenlete:



1 pont

A kivált jódot a jodometriában általánosan használt tioszulfát-mérőoldattal itt nem titrálhatjuk, mert a jód-tioszulfát reakció ezen a pH-n már nem egyértelmű. Így egy másik univerzális mérőoldatot, nátrium-arzenitet használunk. A titrálás során az arzenition (ami vizes oldatban főként H_2AsO_3^- specieszként van jelen) arzenátiónná (AsO_4^{3-}) oxidálódik.

A reakció egyenlete:



1 pont

A kiadott perjódsv-mérőoldat körülbelül $0,1 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú. Pontos koncentrációjának meghatározásához $5,00 \text{ cm}^3$ -ét csiszolt dugós Erlenmeyer-lombikba pipetázunk, kb. 50 cm^3 -re hígítjuk, majd a vegyszerkanál nagyobbik végével egy kanál (kb. 1 g) NaHCO_3 -ot szórunk bele kis részletekben, a pezsgés csillapodásával mindig kicsit megkeverve az oldatot. A NaHCO_3 teljes mennyiségének hozzáadása után megvárjuk, míg a pezsgés teljesen megszűnik, majd egy kanál KI-ot adunk hozzá a vegyszerkanál kisebbik végével (kb. 0,5 g), és a kivált jódot késelem nélkül titráljuk az arzenit-mérőoldattal. Amikor oldatunk halványsárga, 8-10 csepp keményítőoldatot adunk hozzá és a kék oldatot elszíntelenedésig titráljuk tovább.

A mért fogyások:

Az átlagfogyás:

V_1

Pontosság: 8 pont

A perjódsv-mérőoldat pontos koncentrációja:

A nátrium-arzenit-mérőoldat koncentrációját jelölje c_{As} !
 $c(\text{HIO}_4) = (V_1 \cdot c_{\text{As}})/5,00 \text{ cm}^3$

Száma:

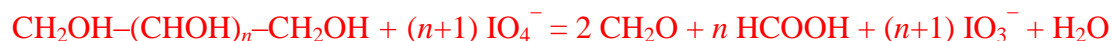
Koncentrációja:

1 pont

2. Az ismeretlen szerves polialkohol azonosítása

A polialkoholok perjodátos oxidációja során a primer hidroxilcsoportot tartalmazó szénatomokból formaldehid, a szekunderekből hangyasav képződik, miközben a perjodátion jodátionná redukálódik.

A reakció általános egyenlete $\text{CH}_2\text{OH}-(\text{CHOH})_n-\text{CH}_2\text{OH}$ polialkoholra felírva:



2 pont

Mint a szerves reakciók többségénél, a reakció teljes (kvantitatív) végbemeneteléhez idő és reagensfelesleg szükséges. Ezért a vizsgálandó anyagot a reakcióhoz szükségesnél több, de ismert mennyiségű perjódssavval állni hagyjuk, majd a perjódssav feleslegét az általa kiválasztott jódtitrálásával állapítjuk meg, az előző részben leírt módon.

A vizsgált vegyület előre kimért, ismert mennyiségét maradéktalanul (esetleg tölcserke segítségével) a mérőlombikba visszük, 10 cm^3 10 %-os ecetsavoldattal savanyítjuk, jelig töltjük desztillált vízzel és alaposan homogenizáljuk. A törzsoldat $10,00 \text{ cm}^3$ -es részletét csiszolt dugós Erlenmeyer-lombikban $10,00 \text{ cm}^3$ perjódssav-mérőoldattal elegyítjük és dugójával lezárva 10 percig állni hagyjuk. Ekkor desztillált vízzel kb. 50 cm^3 -re hígítjuk, majd a vegyszerkanál nagyobbik végével egy kanál (kb. 1 g) NaHCO_3 -ot szórunk bele kis részletekben, a pezsgés csillapodásával mindig kicsit megkeverve az oldatot. Vigyázat, jobban pezseg, mint az előző alkalommal! A pezsgés megszűnte után, közvetlenül a titrálás előtt egy kanál KI-ot adunk hozzá a vegyszerkanál kisebbik végével (kb. 0,5 g), és a kivált jódot megtitráljuk az arzenit-mérőoldattal, a végpont közelében 8-10 csepp keményítőt cseppentve bele.

Milyen irányú hibát okoz a szénatomszám meghatározásában, ha nem várjuk ki a KI adagolásával, hogy a pezsgés megszűnjön? Indokolja válaszát!

A fejlődő CO_2 jódot vihet magával. Látszólag több reagál el a perjodátból, nagyobb szénatomszámot találunk.

1 pont

A mért fogyások:

Az átlagfogyás:

V_2

Pontosság: 10 pont

Mennyi n értéke a kiadott $\text{CH}_2\text{OH}-(\text{CHOH})_n-\text{CH}_2\text{OH}$ ismeretlenben?
Atomtömegek: C: 12,01 g/mol, H: 1,01 g/mol, O: 16,00 g/mol

Megjegyzés: A kiadott mintában csekély mennyiségben előforduló szennyezések és az eszközök pontatlansága miatt még tökéletesen elvégzett mérés esetén sem feltétlenül várható pontosan egész szám n értékére, ami azonban az azonosítást nem befolyásolja.

A hozzáadott perjódsvav anyagmennyisége: $10,00 \text{ cm}^3 \cdot c(\text{HIO}_4)$
A visszamért (el nem reagált) perjódsvav anyagmennyisége: $V_2 \cdot c_{\text{As}}$
A $10,00 \text{ cm}^3$ -es mintával reagált tehát: $10,00 \text{ cm}^3 \cdot c(\text{HIO}_4) - V_2 \cdot c_{\text{As}}$ anyagmennyiségű perjódsvav.
A kiadott anyag $[10,00 \text{ cm}^3 \cdot c(\text{HIO}_4) - V_2 \cdot c_{\text{As}}] \cdot 10$ anyagmennyiségű perjódsvavat fogyasztott volna.
Másképpen 1 mol, tehát $[M_{\text{C}}(n+2) + M_{\text{H}}(2n+6) + M_{\text{O}}(n+2)]$ tömegű poliol $(n+1)$ mol perjódsvavval reagál
Az m tömegű kiadott anyag így $(n+1) \cdot m / [M_{\text{C}}(n+2) + M_{\text{H}}(2n+6) + M_{\text{O}}(n+2)]$ anyagmennyiségű perjódsvavval reagál.

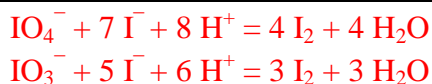
n értéke az alábbi összefüggésből számítható:

$$[10,00 \text{ cm}^3 \cdot c(\text{HIO}_4) - V_2 \cdot c_{\text{As}}] \cdot 10 = (n+1) \cdot m / [M_{\text{C}}(n+2) + M_{\text{H}}(2n+6) + M_{\text{O}}(n+2)]$$

Száma: n értéke:

3 pont

Savas közegben ($\text{pH} < 5$) a jodát és a perjodát is jódképződése közben reagál a joddal, szinproporcio történik. Írja fel a reakciók egyenletét!



1 pont

Számítsa ki, mennyi fogyott volna az arzenit-mérőoldatból az első, ill. a második titrálás során, ha nem használtunk volna nátrium-hidrogén-karbonátot! Megjegyzés: Ebből érthető, hogy miért nem a szokásos, savas közegben végzett jodometriás visszamérést alkalmazzuk.

1. titrálás:

Lúgos közegben 1 mol perjodátból 1 mol jódképződik, savas közegben 1 mol perjodátból 4 mol jódképződik.

$$V_1(\text{savas}) = 4V_1(\text{lúgos})$$

2. titrálás:

Lúgos közegben 1 mol maradék perjodátból 1 mol jódképződik, savas közegben 1 mol maradék perjodátból szintén 1 mol jódképződik + a teljes perjodátból így vagy úgy keletkező jodátból 3 mol jódképződik.

$$V_2(\text{savas}) = V_2(\text{lúgos}) + 3V_1(\text{lúgos})$$

2 pont