

44-ТА МЕЖДУНАРОДНА ОЛИМПИАДА ПО ХИМИЯ

Донка Ташева, Пенка Василева
Софийски университет „Свети Климент Охридски”

Резюме. 44-та международна олимпиада по химия (МОХ) се проведе във Вашингтон, САЩ (21 – 30 юли 2012 г.). В олимпиадата участва и отборът на България. Тук са представени задачите от практическия и теоретичния кръг и решенията на теоретичните задачи. Направен е и коментар за представянето на отбора на България на 44-та МОХ в сравнение с това на 43-та МОХ.

Keywords: International Chemistry Olympiad (IChO), practical exam, theoretical problems and solutions

От 21 до 30 юли във Вашингтон, САЩ се проведе 44-та Международна олимпиада по химия (МОХ). В олимпиадата участваха 273 ученици от 72 страни. Със статут на наблюдатели присъстваха представители на Черна гора, Македония, Грузия, Салвадор и Узбекистан. Домакин беше University of Maryland, College Park, MD, където се проведеха двата състезателни кръга (практически и теоретичен). На олимпиадата бяха присъдени 175 медала (34 златни, 59 сребърни и 87 бронзови) и 10 почетни грамоти. На официалната страница на 44-та МОХ е представено класирането.¹⁾

Първенец е Florian Berger (Германия), с подгласници Min Woo Bae (Корея) и Jhin-Ching Jhang (Тайван). България участва за 43 път в МОХ. В отбора ни взеха участие учениците: Петър Каразапрянов от ПМГ „Добри Чинтулов”, гр. Сливен, Христо Рашеев от НПМГ „Акад. Л. Чакалов”, гр. София, Владимир Милов от МГ „Гео Милев”, гр. Плевен и Васил Василев – СМГ „Паисий Хилендарски”, гр. София. За разлика от 43-та МОХ, където българският отбор спечели само един бронзов медал²⁾, тази олимпиада беше много успешна – Петър Каразапрянов завоюва сребърен медал, а Васил Василев и Христо Рашеев спечелиха бронзови медали.

Това представяне на нашия отбор ни удовлетворява, но не ни успокоява. Международната олимпиада е на високо академично ниво, което значително надхвърля учебното съдържание в програмите по химия за нашето средно училище. И в двата кръга на проведената тази година международна олимпиада задачите бяха интересни, но и трудни. Неведнъж сме коментирали, че по действащата сега

система за определяне и подготовка на отбора, не може да се разчита на системно добро представяне на МОХ. За да са конкурентоспособни нашите участници, е необходима системна и продължителна теоретична подготовка и изграждане на умения и сръчности за експериментална работа. Това изисква целогодишни извънучилищни теоретични и лабораторни занимания с учениците, класирани на първите десет места на Националната олимпиада по химия в предходната година, които са потенциални участници в разширения отбор за МОХ през следващата година.

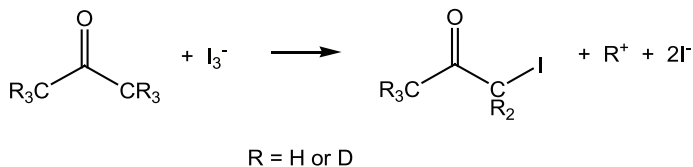
ПРАКТИЧЕСКИ ЗАДАЧИ

Задача 1 (70 точки)

Кинетика, изотопен ефект и механизъм на реакцията на йодиране на ацетон

Изясняването на механизма на химичните реакции е важно направление в съвременната химия. Едно от средствата за изучаване на реакционните механизми е кинетичното изследване, тъй като начините, по които се променя скоростта на реакцията в зависимост от реакционните условия, следват директно от реакционния механизъм. Друго мощно средство е изследването на механизма с използване на изотопно заместени молекули. Изотопно заместените съединения притежават близка реактивоспособност с тази на небелязаните, но се наблюдават малки разлики в реакционните скорости като функция на ядрената маса.

В задачата се изследват кинетиката и изотопният ефект за реакцията на йодиране на ацетон в кисела среда:



Кинетичното уравнение на реакцията е:

$$v = k[\text{acetone}]^m[\text{I}_3^-]^n[\text{H}^+]^p$$

където k е скоростна константа, а m , n и p са реакционни порядъци, които са цели числа. Изисква се определяне на стойностите на k , m , n , p и изотопният ефект ($k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$) на реакцията, като се сравняват скоростите на реакциите с участие на ацетон и на деутерозаместен ацетон- d_6 , където всички шест атома протий (^1H) са заместени с деутерий (^2H или D). От тези данни се правят изводи за механизма на тази реакция. Тъй като реакционните скорости зависят от температурата, се отчита температурата в лабораторията. За регистриране на времето, за което протича реакцията, се използва цифров секундомер.

Основна процедура

Измерват се обемите на разтворите на солна киселина, дестилирана вода и калиев трийодид, които са избрани от състезателя, и се поставят в реакционния съд – едно от стъклениите шишенца. В получената реакционна смес началните концентрации на реагентите трябва да бъдат в областите: $[H^+]$: 0.2 - 1.0 M; $[I_3^-]$: 0.0005 - 0.002 M; [ацетон]: 0.5 - 1.5 M

Към разтвора, съдържащ другите реагенти, се прибавя избраният обем ацетон. Реакционният съд се затваря и се стартира секундомерът, шишенцето се разклаща и се поставя на бял фон. В Таблица 1 се записват използваните обеми от реагентите. За края на реакцията свидетелства изчезването на жълто-кафявия цвят, придаван от трийодидния йон. Записва се времето, за което реакционната смес се обезцветява. След като реакцията завърши, съдчето се оставя затворено встрани, за да не се вдишват парите от йодоацетон.

Експериментите се повтарят с различни концентрации на реагентите в съответствие с направения от състезателя предварителен план. Във всеки опит се променя само една концентрация в сравнение с предишния опит. В Таблица 1 се записват концентрациите на използваните реагенти.

След като приключи изследването на скоростта на реакцията с недеутериран ацетон, се измерва реакционната скорост с участието на ацетон- d_6 . Поради високата му цена, на състезателите се предоставя само по една ампула с 3.0 mL ацетон- d_6 . Като правило, реакциите с деутерозаместените съединения са по-бавни от тези с протий-заместените съединения. Затова при работа с $(CD_3)_2CO$ се използват такива концентрации, при които реакцията протича достатъчно бързо. Данните се записват в Таблица 2.

а. В Таблица 1 се записват обемите на веществата, използвани при изследване на кинетиката на йодиране на ацетон, $(CH_3)_2CO$. Не е задължително да се запълнят всички редове.

Таблица 1

Опит #	Обем на разтвора на HCl , mL	Обем на H_2O , mL	Обем на разтвора на I_3^- , mL	Обем на $(CH_3)_2CO$, mL	Време, за което изчезва цветът на I_3^- , s
1					
2					
3					
4					
5					
6					
7					
8					

b. В таблица 2 се записват обемите на веществата, използвани при изследване на кинетиката на йодиране на ацетон- d_6 , $(CD_3)_2CO$. Не е задължително да се запълнят всички редове.

Таблица 2

Опит #	Обем на разтвора на HCl , mL	Обем на H_2O , mL	Обем на разтвора на I_3^- , mL	Обем на $(CD_3)_2CO$, mL	Време, за което изчезва цветът на I_3^- , s
1d					
2d					
3d					
4d					

c. В Таблицы 3 и 4 се записват резултатите от изчисленията на концентрациите на реагентите и съответните средни скорости на изследваните реакции. Приема се, че обемът на всяка реакционна смес е равен на сумата от обемите на смесените разтвори. За изчисляване на скоростните константи k_H и k_D (в подточки **e** и **f**) не е задължително да се използват данните от всички опити, но в последната колона на Таблицы 3 и 4 се отбелязва дали за изчислението е използван съответният опит.

Таблица 3

 $(CH_3)_2CO$:

Опит	Начална $[H^+]$, M	Начална $[I_3^-]$, M	Начална $[(CH_3)_2CO]$, M	Средна скорост на изразходване на I_3^- , M s ⁻¹	Използван ли е опитът за изчисление на k_H ?	
					Да	Не
1					☐	☐
2					☐	☐
3					☐	☐
4					☐	☐
5					☐	☐
6					☐	☐
7					☐	☐
8					☐	☐

Таблица 4

 $(CD_3)_2CO$:

Опит	Начална $[H^+]$, M	Начална $[I_3^-]$, M	Начална $[(CD_3)_2CO]$, M	Средна скорост на изразходване на I_3^- , M s ⁻¹	Използван ли е опитът за изчисление на k_D ?	
					Да	Не
1d					☐	☐
2d					☐	☐
3d					☐	☐
4d					☐	☐

d. В кинетичното уравнение се записват целочислените порядъци на реакцията спрямо ацетон (m), трийодиден йон (n) и водороден йон (p):

$$v = -\frac{d[I_3^-]}{dt} = k[(CH_3)_2CO]^m [I_3^-]^n [H^+]^p$$

e. Изчислява се скоростната константа k_H за реакцията с участието на ацетон, $(CH_3)_2CO$, като се записва нейната мерна единица.

f. Изчислява се скоростната константа k_D за реакцията с участието на ацетон- d_6 , $(CD_3)_2CO$ и се изчислява стойността на изотопния ефект на реакцията, k_H/k_D .

g. От данните за кинетичния и изотопния ефект може да се направят заключения за механизма на реакцията. В таблица 5 са представени възможните елементарни стадии (Таблица 5 е дадена в оценката на задачата). Един от стадите е скоростопределящ (R.D.S.), когато във всички предшестващи го стадии бързо се установява квазиравновесие, изместено към реагентите.

Таблица 5 се попълва, като се използват получените експериментални данни за кинетичното уравнение (подточка **d**) и изотопния ефект (подточка **f**). За всеки стадий се определя **съгласува ли се** с кинетичното уравнение предположението за това, че той е скоростопределящ. Ако отговорът за дадения стадий е **да** се поставя знакът ($\checkmark$), ако отговорът е **не**, се поставя знакът (**x**). За всеки стадий се показва **съгласува ли се** експериментално определеният изотопен ефект с предположението за това, че той е скоростопределящ.

Оценка на задачата:

a. Максимален брой точки се получават, ако в Таблица 1 са нанесени данни, които да позволят определяне порядъка на реакцията.

b. Максимален брой точки се получават, ако в Таблица 2 са нанесени данните за всички опити.

c. Максимален брой точки се получават, ако за избраните от състезателя измервания правилно са изчислени концентрациите и скоростите (Таблицы 3 и 4).

d. Максимален брой точки се получават, ако са определени следните стойности за порядъците:

$$m = 1 \qquad n = 0 \qquad p = 1$$

e. Максимален брой точки се получават, ако е изчислена стойност на k_H :

$$k_H = 2.8 \pm 0.4 \times 10^{-5} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1} \quad (n = 38)$$

f. Максимален брой точки се получават, ако са изчислени правилно стойностите на k_D и k_H/k_D .

$$k_D = 4.3 \pm 0.6 \times 10^{-6} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1} \quad (n = 15)$$

$$k_H/k_D = 6.5 \pm 0.4$$

g. Максимален брой точки се получават, ако таблица 5 е попълнена в съответствие с данните, получени в подточки **(d)** и **(f)**.

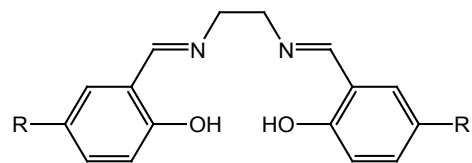
Таблица 5

	R.D.S. се съгласува (✓) с кинетичното уравнение; не се съгласува (x)	R.D.S. съгласува (✓) с изотопния ефект; не се съгласува (x)
	✓	x
	✓	✓
	x	x
	x	x

Задача 2 (35 точки)

Синтез на комплекс на манган с лиганд salen и определяне на формулата на продукта

Комплекси на *3d*-елементи с лиганда бис(салицилиден)етилендиамин (salen) се използват в органичния синтез като катализатори за различни редокс реакции.



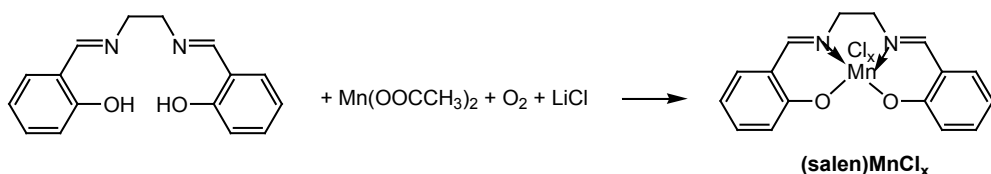
(salen) H_2 , R = H (salen*) H_2 , R = H; COOH или SO_3H

Важно значение има способността на лиганда salen да стабилизира по-високи степени на окисление на *3d*-елементите. При получаване на комплекс на манган с лиганда salen, в зависимост от реакционните условия, могат да се получат съ-

единения на манган в степени на окисление от +2 до +5. В задачата трябва да се синтезира комплекс на манган с лиганда salen посредством взаимодействие на $(\text{salen})\text{H}_2$ с Mn(II) ацетат в етанолов разтвор и въздушна среда в присъствие на литиев хлорид. При тези условия може да се получи комплекс с формула $(\text{salen})\text{MnCl}_x$, където $x = 0, 1, 2$, или 3 .

Необходимо е: i) да се определи масата на продукта, ii) да се характеризира чистотата на получения продукт чрез тънкослойна хроматография (TLC).

А. Синтез на комплекса $(\text{salen})\text{MnCl}_x$



1) Поставят се 2-3 кристалчета $(\text{salen})\text{H}_2$ в малко шишенце, които ще се използват за TLC анализа.

2) В Ерленмайерова колба с обем 250 ml и котвичка за магнитна бъркалка се прехвърля предварително претеглена (~ 1.0 g) проба от $(\text{salen})\text{H}_2$. Използва се смятане на реагента с 35 ml абсолютен етанол.

3) Колбата се поставя върху магнитна бъркалка с нагревател. Загрива се при постоянно разбъркване, докато твърдата маса се разтвори. След това нагряването се намалява, така че сместа да е под точката на кипене. Сместа не трябва да кипи, което означава, че гърлото на колбата трябва да остане студено.

4) Колбата се отстранява от нагрятата бъркалка и се добавя предварително претеглена проба от $\text{Mn(OAc)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (~ 1.9 g). Сместа се оцветява в тъмнокафяв цвят. Колбата се поставя обратно върху нагрятата бъркалка и се нагрява при разбъркване в продължение на 15 мин., като сместа не трябва да кипи.

5) Колбата се отстранява от нагрятата бъркалка и след добавяне на излишък от 1M разтвор на LiCl в етанол (12 mL) се поставя обратно върху бъркалката. Нагрява се при разбъркване в продължение на 10 min, като сместа не трябва да кипи.

6) За да кристализира продуктът, колбата се отстранява от бъркалката и се поставя в ледена баня в продължение на 30 min. За да се ускори кристализацията на $(\text{salen})\text{MnCl}_x$, на всеки 5 min леко се потърква със стъклена пръчка по вътрешните стени на колбата под нивото на течността. Първите кристали могат да се появят веднага, след като започне охлаждането или след 10-15 min.

7) Образуваният кристален продукт се филтрува при понижено налягане. Твърдият продукт се промива с няколко капки ацетон, без да се прекъсва вакуумът.

За да изсъхнат на въздуха, кристалите се оставят върху филтъра при включен вакуум в продължение на 10-15 мин.

8) Твърдият продукт се прехвърля в предварително претеглено шишенце с надпис "Product", претегля се и се записва неговата маса, m_p . Записват се също масите на реагентите, използвани при синтеза: $(\text{salen})\text{H}_2$, m_s , и $\text{Mn}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, m_{Mn} .

9) Надписаното шишенце с продукта се поставя в пластмасов плик с цип.

В. TLC охарактеризиране на комплекса $(\text{salen})\text{MnCl}_x$

1) Няколко кристалчета от комплекса $(\text{salen})\text{MnCl}_x$ се разтварят в няколко капки абсолютен етанол.

2) Разтварят се няколко кристалчета $(\text{salen})\text{H}_2$ в няколко капки абсолютен етанол.

3) В чашата за TLC се налива етанол, така че да се покрие дъното ѝ с 3-4 mm слой от разтворителя и тя се покрива с часовниково стъкло.

4) Начертава се стартът на плаката.

5) С помощта на капиларки се нанасят двата разтвора на TLC плаката.

6) TLC плаката се поставя в чашата, покрива се с часовниково стъкло и се развива.

7) Означава се фронтът на разтворителя и цветните петна върху TLC плаката.

8) TLC плаката се изсушава на въздух и се поставя в пластмасов плик с цип.

9) Изчисляват се R_f стойностите за $(\text{salen})\text{H}_2$ и $(\text{salen})\text{MnCl}_x$.

Оценка на задачата

А. Максимален брой точки се получават при добив на продукта в границите 20 – 50 %.

В. Максимален брой точки се получават, ако:

– TLC плаката е прерисувана в листа с отговорите; като са означени старт и фронт, и са оградени петната на съединенията $(\text{salen})\text{H}_2$ и $(\text{salen})\text{MnCl}_x$;

– Определените R_f стойности за $(\text{salen})\text{H}_2$ и $(\text{salen})\text{MnCl}_x$ са в границите:

R_f $(\text{salen})\text{H}_2$: 0.58 - 0.68; R_f $(\text{salen})\text{MnCl}_x$: 0.30 - 0.40

ТЕОРЕТИЧНИ ЗАДАЧИ

Задача 1 (20 точки) Съединения на бор

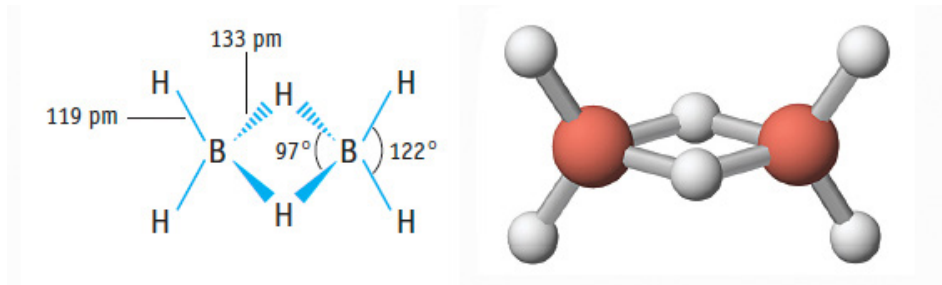
а. Борни хидриди и други борни съединения

За пръв път химията на борните хидриди е разработена от Alfred Stock.

Характеризирани са повече от 20 неутрални молекулни борни хидрида с обща формула B_xH_y . Най-простият борен хидрид е диборан, B_2H_6 .



Alfred Stock (1876-1946)



Фиг. 1. Структура на диборан

(i) Като използвате данните от Таблица 6, изведете молекулните формули на други два члена, **A** и **B**, от серията на борните хидриди.

Таблица 6. Физикохимични данни

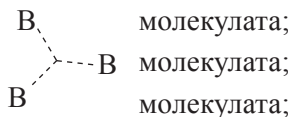
Вещество	Състояние (25 °C, 1 bar)	Масов процент на бор	Молна маса (g mol ⁻¹)
A	Течно	83.1	65.1
B	Твърдо	88.5	122.2



William Lipscomb (1919-2011)

(ii) През 1976 г. William Lipscomb получава Нобеловата награда за химия за „изследвания върху структурите на борните хидриди, изясняващи проблемите на химичното свързване в тях”. Lipscomb открива, че *във всички борни хидриди всеки атом В се свързва чрез нормална 2-електронна връзка с най-малко един Н атом (В–Н)*. Образуват се, обаче, допълнителни връзки от различни видове и Lipscomb въвежда за описание на структурата на борана числото *stux*, където:

s е броят на В–Н–В мостовите връзки в молекулата;
 t е броят на трицентровите ВВВ връзки в молекулата;
 u е броят на двуцентровите В–В връзки в молекулата;
 x е броят на ВН_2 -групите в молекулата.



Числото *stux* за $\text{В}_2\text{Н}_6$ е 2002. Напишете структурната формула на тетраборан, $\text{В}_4\text{Н}_{10}$, като знаете, че неговото число *stux* е 4012.

(iii) Борсъдържащо съединение е изградено от бор, въглерод, хлор и кислород. Спектралните данни показват, че в молекулата му има два типа борни атоми - с тетраедрична и с тригонална равнинна геометрия, в отношение съответно 1:3. Тези спектри показват още наличието на СО тройна връзка. Като имате предвид, че молекулната формула на съединението е $\text{В}_4\text{ССl}_6\text{О}$, напишете структурната формула на тази молекула.

б. Термохимия на борни съединения

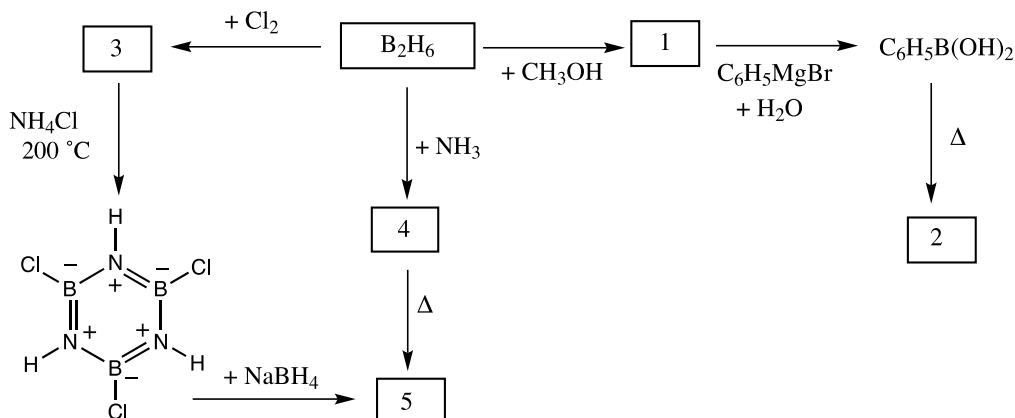
Изчислете енталпията на дисоциация на единичната B-B връзка в съединението $B_2Cl_4(g)$, като използвате данните от Таблица 7.

Таблица 7. Физикохимични данни

Връзка	Енталпия на дисоциация на връзката (kJ mol^{-1})	Съединение	$\Delta_f H^\circ$ (kJ mol^{-1})
B-Cl	443	$BCl_3(g)$	-403
Cl-Cl	242	$B_2Cl_4(g)$	-489

с. Химия на диборан

Напишете структурните формули на всички съединения от схемата по-долу, означени с арабски цифри. Имайте предвид, че всяко едно от тях съдържа бор.



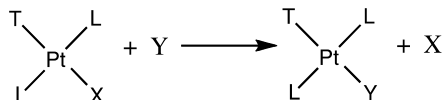
Допълнителна информация:

- Температурата на кипене на съединението 5 е $55^\circ C$.
- Във всички реакции реагентите са в излишък.
- Понижението на температурата на замръзване за разтвор, съдържащ 0.312 g от съединението 2 в 25.0 g бензен е $0.205^\circ C$. Криоскопската константа на бензен е $5.12^\circ C \text{ kg mol}^{-1}$.

Задача 2 (20 точки)**Съединения на платина (II), изомери и *trans* ефект**

Платината и други метали от 10-та група на Периодичната система образуват плоскоквадратни комплекси, чиито взаимодействия са активно изследвани за

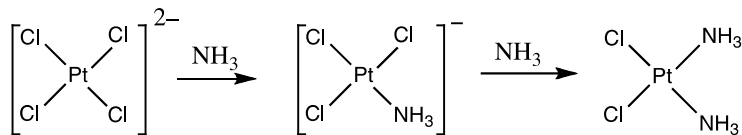
изясняване на техните механизми. Известно е, че при заместителни реакции, в които участват тези комплекси, тяхната стереохимия се запазва.



Известно е също, че скоростта на заместване на лиганда X от лиганда Y зависи от природата на лиганда, който е в *trans* позиция спрямо X, т.е. от лиганда T. Това е познато като *trans* ефект. Когато лигандът T е една от молекулите или йоните по-долу, скоростта на заместване в *trans* позиция намалява отляво надясно:



Получаването на *cis*- и *trans*-Pt(NH₃)₂Cl₂ зависи от *trans* ефекта. *Cis* изомерът, който е средство за химиотерапия и е познат под името *cis*-платина, се получава при взаимодействие на K₂PtCl₄ с амоняк.

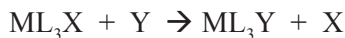


(i) Напишете структурните формули на всички възможни стереоизомери на съединенията на платина (II) с плоскоквадратна геометрия и формула Pt(py)(NH₃)BrCl (където py=пиридин).

(ii) Напишете реакционни схеми, включително интермедиат/ти, ако има такива, за да покажете получаването във воден разтвор на всеки един от стереоизомерите на [Pt(NH₃)(NO₂)Cl₂]⁻ с реагенти PtCl₄²⁻, NH₃ и NO₂⁻. Реакциите са кинетично контролирани от *trans* ефекта.

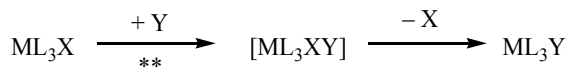
b. Кинетични изследвания на заместителни реакции на плоскоквадратни комплекси

Заместването на лиганда X с лиганда Y в плоскоквадратни комплекси



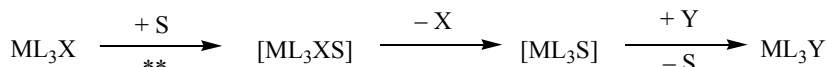
може да протече по един от двата или и по двата реакционни пътя, дадени по-долу:

• **Директно заместване:** Постъпващият лиганд Y се свързва с комплексообразувателя в петкоординиран комплекс, след което лигандът X бързо се елиминира и се получава продуктът ML₃Y:



** = скоростноопределящ етап, скоростна константа = k_Y

• *Заместване с участие на разтворителя:* Молекула на разтворителя S се свързва с комплексообразователя и се образува ML_3XS , след което лигандът X се елиминира и се получава ML_3S . Y бързо замества S и се образува ML_3Y .

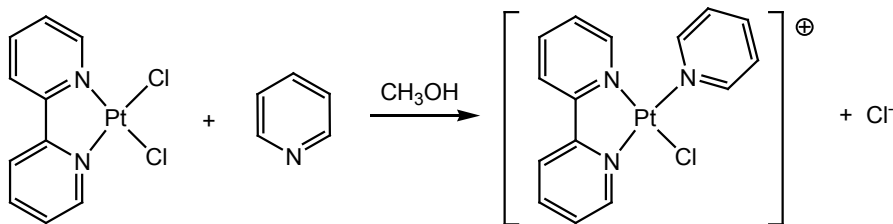


** = скоростноопределящ етап, скоростна константа = k_S

Общото кинетично уравнение на това заместване е:

$$v = k_S[\text{ML}_3\text{X}] + k_Y[\text{Y}][\text{ML}_3\text{X}] ; \text{когато } [\text{Y}] \gg [\text{ML}_3\text{X}], \text{ тогава } v = k_{\text{obs}}[\text{ML}_3\text{X}].$$

Стойностите на k_S и k_Y зависят от реагентите и разтворителя. Един пример е изместването на лиганда Cl^- в плоскоквадратния комплекс на платина (II), ML_2X_2 , от пиридин ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$). (Дадената по-горе схема за ML_3X се прилага за ML_2X_2 .)

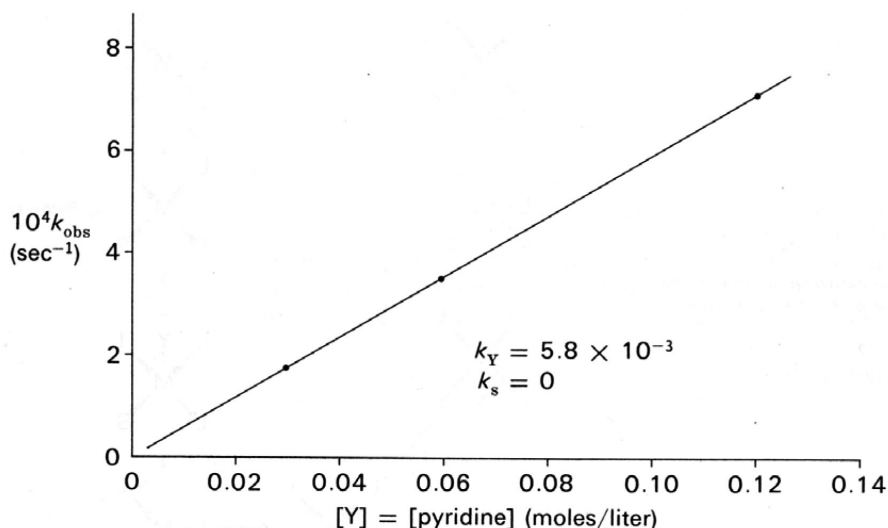


В Таблица 8 са дадени данни за реакцията при 25 °C в метанол, където $[\text{py}] \gg$ концентрацията на платиновия комплекс.

Таблица 8. Данни за реакцията на изместване на лиганда Cl^- в плоскоквадратния комплекс на платина (II), ML_2X_2 , от пиридин ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) при 25 °C, в среда на метанол

Концентрация на пиридин (mol/L)	k_{obs} (s^{-1})
0.122	7.20×10^{-4}
0.061	3.45×10^{-4}
0.030	1.75×10^{-4}

i. Изчислете стойностите на k_s и k_Y . Напишете мерната единица за всяка константа. Използвайте милиметровата хартия на Фиг. 2, дадена в решението на задачата, за графично представяне на кинетичните данни.



Фиг. 2. Графично представяне на кинетични данни за реакцията на $\text{Pt}(\text{bipy})\text{Cl}_2$ с пиридин

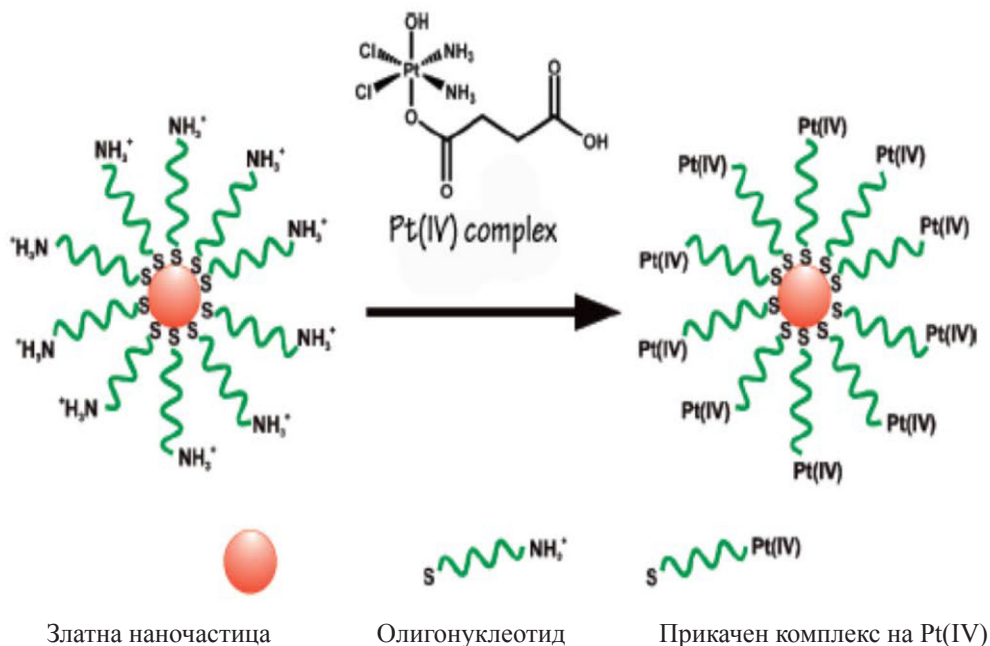
ii. Отбележете с $\checkmark$ кое от твърденията в Таблица 9 е вярно, ако $[\text{py}] = 0.10 \text{ mol L}^{-1}$? Таблица 9 е дадена в решенията.

с. Агент за химиотерапия

За по-ефективно насочване на *cis*-платина към раковите клетки, изследователи от групата на професор Lippard в MIT са прикачили комплекс на платина (IV) към олигонуклеотиди, свързани със златни наночастици (Фиг. 3).

Таблица 9

	Най-голямо количество комплекс, съдържащ пиридин, се образува чрез заместване с участие на разтворителя (k_s).
$\checkmark$	Най-голямо количество комплекс, съдържащ пиридин, се образува чрез директно заместване (k_Y)
	Сравними количества продукт се образуват и по двата реакционни пътя.
	Не могат да бъдат направени заключения за относителните количества на продуктите, образувани по двата реакционни пътя.



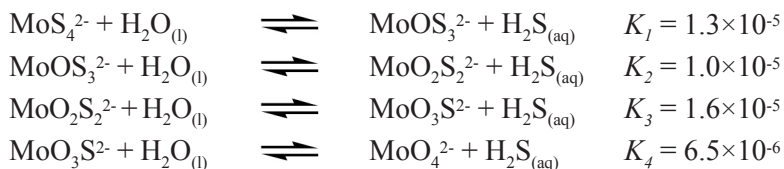
Фиг. 3. Схема на прикачване на комплекс на платина(IV) с олигонуклеотиди, свързани със златни наночастици

При експериментите са използвани златни наночастици с диаметър 13 nm. Прикачените към една наночастица олигонуклеотидни групи са 90, като 98 % от тях са свързани с комплекса на Pt (IV). Реакционният съд, използван за третиране на клетките с агента, съдържащ златни наночастици с прикачена към тях Pt (IV), е с обем 1.0 ml и концентрацията на Pt в разтвора е 1.0×10^{-6} M. Плътноста на злато е 19.3 g cm^{-3} . Изчислете масата на злато и масата на платина, които са използвани в този експеримент.

Задача 3 (34 точки)

Тиомолибдатен йон се получава от молибдатен йон MoO_4^{2-} чрез заместване на кислородни със серни атоми. В природата тиомолибдатни йони са открити в дълбочинните води на Черно море, където в резултат на биологична редукция на сулфати се образува H_2S . Превръщането на молибдатни в тиомолибдатни йони води до намаляване на разтворения в морската вода Mo и натрупването му в седиментите. В резултат на това океанът обеднява на Mo, който е важен жизнено необходим микроелемент.

Относителните концентрации на молибдатни и тиомолибдатни йони в разреден воден разтвор се контролират от следните равновесия:



a. Изчислете равновесната концентрация на MoS_4^{2-} , ако разтвор, намиращ се в равновесно състояние, съдържа 1×10^{-7} M MoO_4^{2-} и 1×10^{-6} M $\text{H}_2\text{S}_{(aq)}$.

Разтвори, съдържащи $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$, MoOS_3^{2-} и MoS_4^{2-} , показват абсорбционни пикове във видимата спектрална област при 395 и 468 nm. Другите йони, както и H_2S , поглъщат незначително в тази спектрална област. Молните абсорбционни коефициенти (ϵ) при тези две дължини на вълните са дадени в Таблица 10.

b. Разтвор, който не е в равновесно състояние, съдържа смес от MoS_4^{2-} , MoOS_3^{2-} и $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ и в него не присъстват никакви други химични форми на Mo. Общата концентрация на всички частици, съдържащи Mo, е 6.0×10^{-6} M. Абсорбцията на разтвора, измерена в кювета с оптичен път 10.0 cm, е 0.365 при 468 nm и 0.213 при 395 nm. Изчислете молната концентрация на всеки от Mo-съдържащите аниони в тази смес.

c. Разтвор, който съдържа MoS_4^{2-} йони с начална концентрация 2.0×10^{-7} M, хидролизира в затворена система. В системата се натрупва хидролизен продукт H_2S до установяване на равновесно състояние. Изчислете крайните равновесни концентрации на $\text{H}_2\text{S}_{(aq)}$, и на петте Mo-съдържащи аниони (MoO_4^{2-} , $\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$, $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$, MoOS_3^{2-} и MoS_4^{2-}). Не отчитайте дисоциацията на H_2S до HS^- .

i. Напишете шестте независими уравнения, които определят (ограничават) системата.

ii. Изчислете шестте концентрации, като направите обосновани приближения и представите отговорите с две значещи цифри.

Таблица 10. Молни абсорбционни коефициенти (ϵ)
при две дължини на вълните

	ϵ при 468 nm L mol ⁻¹ cm ⁻¹	ϵ при 395 nm L mol ⁻¹ cm ⁻¹
MoS_4^{2-}	11870	120
MoOS_3^{2-}	0	9030
$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$	0	3230

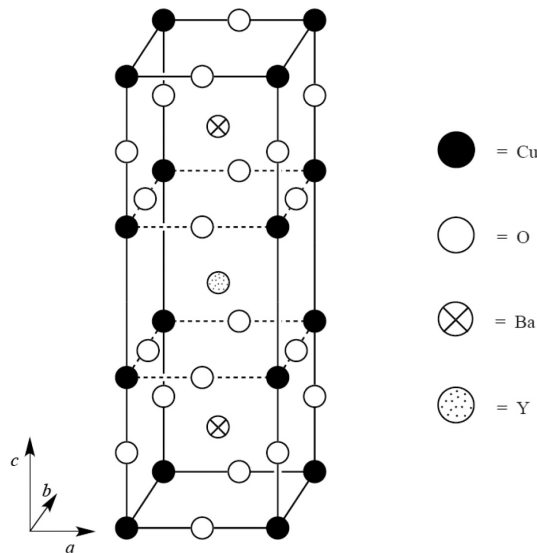
Задача 4 (60 точки)

През 80-те години на миналия век е открит нов клас керамични материали, които проявяват свръхпроводимост при 90 К. Един такъв материал съдържа итрий, барий, мед и кислород, и се нарича “YBCO”. Той има номинален състав $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, но действителният му състав е променлив и съответства на формулата $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($0 < \delta < 0.5$).

а. На Фиг. 4 е показана елементарна клетка на идеализираната кристална структура на YBCO. Попълнете във Фиг. 4 кой вид кръгче на кой химичен елемент в структурата съответства.

Правилната структура е орторомбична ($a \neq b \neq c$), но в приближение структурата се представя като тетрагонална с параметри $a \approx b \approx (c/3)$.

б. Проба от YBCO с $\delta = 0.25$ е изследвана с рентгенова дифракция, използваща Cu K α лъчение ($\lambda = 154.2 \text{ pm}$). Дифракционният пик с най-ниска стойност на ъгъла 2θ е този при $2\theta = 7.450^\circ$. Като приемете, че $a = b = (c/3)$, изчислете стойностите на параметрите a и c .



Фиг. 4. Схема на елементарна клетка на идеализирана кристална структура на YBCO

с. Изчислете плътността в g cm^{-3} на тази проба от YBCO ($\delta = 0.25$). Ако не сте намерили стойности за a и c в т. (б), използвайте за изчисленията $a = 500 \text{ pm}$, $c = 1500 \text{ pm}$.

d. При разтваряне на YBCO в 1.0 M воден разтвор на HCl, се наблюдава отделяне на мехурчета газ (чрез газ-хроматографски анализ газът е установено, че газът е O₂). След кипене в продължение на 10 мин. с цел отстраняване на разтворения газ, разтворът взаимодейства с излишък от разтвор на KI и придобива жълто-кафяв цвят. Този разтвор може да бъде титруван с разтвор на тиосуфат в присъствие на индикатор скорбяла. Ако YBCO се внесе под аргонова атмосфера директно в разтвор, съдържащ 1.0 M KI и 1.0 M HCl, разтворът се оцветява в жълто-кафяв цвят, без да се наблюдава отделяне на газ.

i. Изразете с изравнено йонно уравнение реакцията, която протича при разтваряне на твърд YBa₂Cu₃O_{7-δ} във воден разтвор на HCl с отделяне на O₂.

ii. Изразете с изравнено йонно уравнение реакцията, която протича при взаимодействие на разтвора от (i) с излишък на KI в кисела среда, след като разтвореният кислород е отстранен.

iii. Изразете с изравнено йонно уравнение реакцията, която протича при титруване на разтвора от (ii) с тиосуфат (S₂O₃²⁻).

iv. Изразете с изравнено йонно уравнение реакцията, която протича при разтваряне на твърд YBa₂Cu₃O_{7-δ} във воден разтвор на HCl, съдържащ излишък от KI, в аргонова атмосфера.

e. Получени са две еднакви проби от YBCO с непозната стойност на δ. Първата проба е разтворена в 5 mL 1.0 M воден разтвор на HCl, при което се отделя O₂. След кипене с цел отстраняване на газовете, разтворът е охладен, към него са прибавени 10 mL 0.7 M разтвор на KI в атмосфера на Ag, и е проведено титруване с тиосуфат в присъствие на скорбяла (като индикатор за крайната точка на титруването), за което са изразходени 1.542×10^{-4} mol тиосуфат.

Втората проба от YBCO е прибавена директно към 7 mL разтвор, който е 1.0 M по отношение на KI и 0.7 M по отношение на HCl в Ag атмосфера; за титруване на този разтвор до крайната точка (индикатор скорбяла) са изразходени 1.696×10^{-4} mol тиосуфат.

i. Изчислете броя молове Cu във всяка от тези проби YBCO.

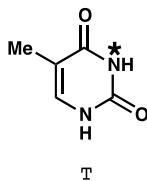
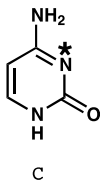
ii. Изчислете стойността на δ за тези проби от YBCO.

Задача 5 (34 точки)

Деоксирибонуклеиновата киселина (ДНК) е жизненоважно съединение. Задачата обсъжда пътищата, по които структурата на ДНК може да бъде модифицирана, както в природата, така и с лабораторни методи.

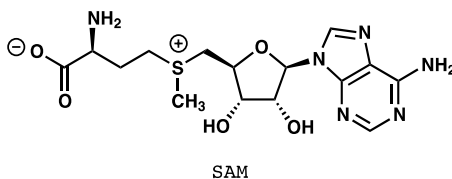
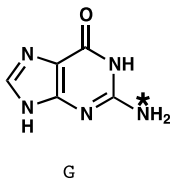
a. Разглеждат се пиримидиновите бази цитозин (C) и тимин (T). В една от тези бази азотният атом N-3, означен със *, е предпочетен за нуклеофилна атака при реакция на моноалкилиране на ДНК, а в другата база – не е.

i. Изберете коя база, **C** или **T**, притежава по-нуклеофилен N-3 атом.



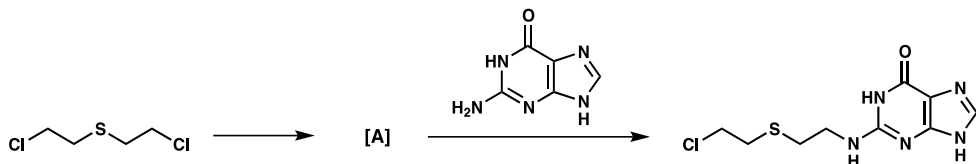
ii. Напишете две допълнителни резонансни структури на молекулата, която сте избрали, за да обосновате отговора си. В резонансните структури означете всички формални заряди на атомите, които са различни от нула.

b. Широко разпространена модификация на ДНК в природата е получена при метилиране на означената със (*) позиция в гуанина (**G**) с (*S*)-аденозилметионин (SAM). Напишете структурите и на двата продукта, които се получават при реакцията на гуанин (**G**) и SAM.



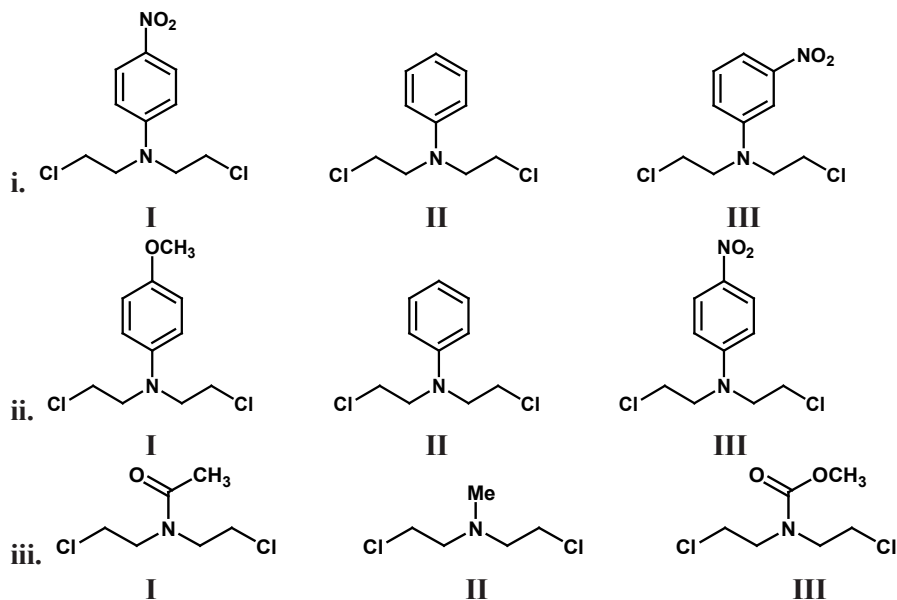
c. Един от първите алкилиращи агенти на ДНК е иприт.

На първия етап ипритът участва във вътрешномолекулна реакция, при което се получава реактивоспособният интермедиат **A**, който директно алкилира ДНК и се получава продуктът, показан в схемата:

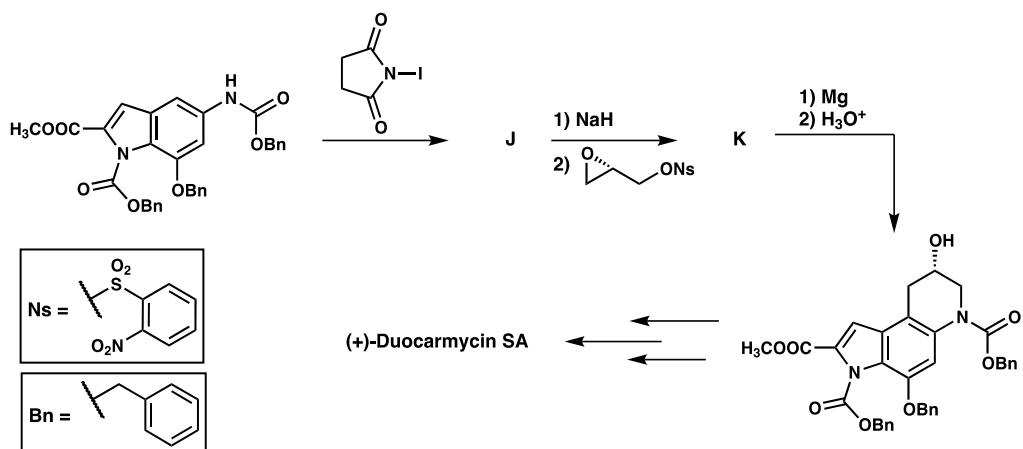


Напишете структурната формула на интермедиата **A**.

d. Азотсъдържащите аналози на иприта реагират по аналогичен начин. Реактивоспособността им нараства с увеличаване на нуклеофилността на централния азотен атом и може да бъде модифицирана с трети заместител, свързан с азотния атом. Изберете най-реактивоспособното и най-слабо реактивоспособното съединение във всяка от следните групи азотсъдържащи аналози на иприта.

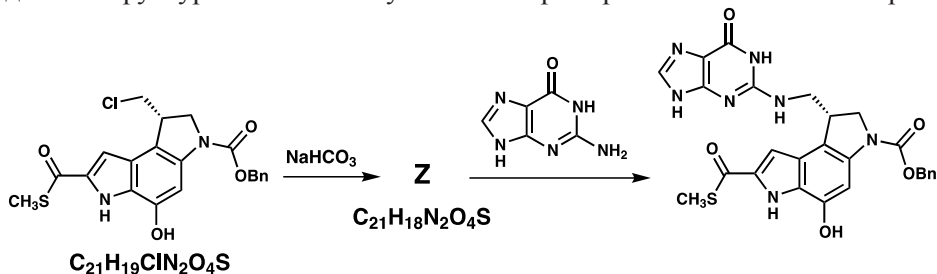


е. Някои класове природни съединения действат като алкилиращи агенти на ДНК. Такъв клас съединения са **Duocarmycins**. На схемата са показани стъпките от тоталния асиметричен синтез на природния (+)-**Duocarmycin SA**.



Напишете структурните формули на изолираните съединения **J** и **K**.

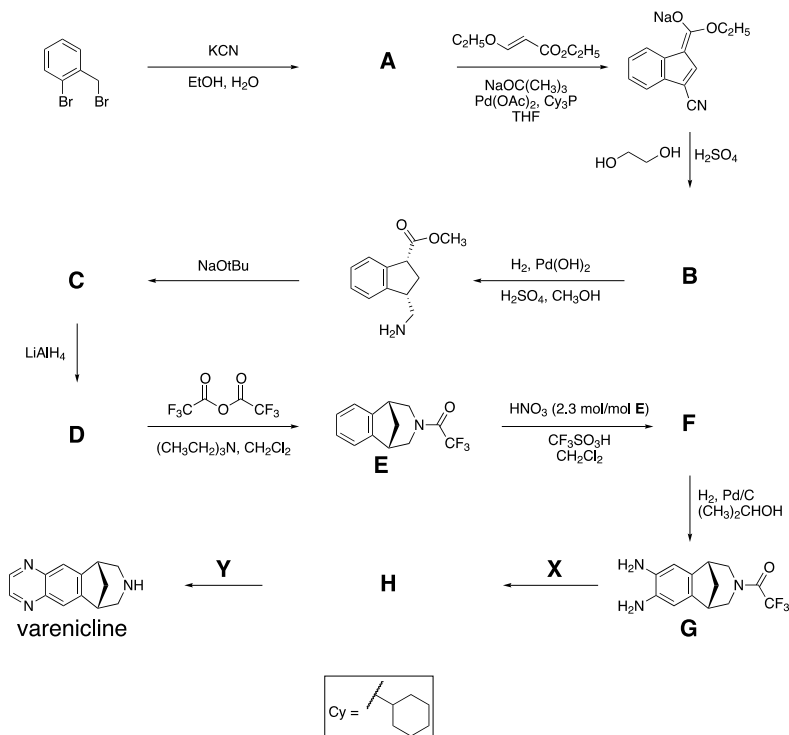
f. За да се изследва механизъмът на действие на **Duocarmycins**, са синтезирани сродни по структура малки молекули. Такъв пример е показаният тиоестер.



Напишете структурната формула на реактивоспособния интермедиат **Z**.

Задача 6 (20 точки)

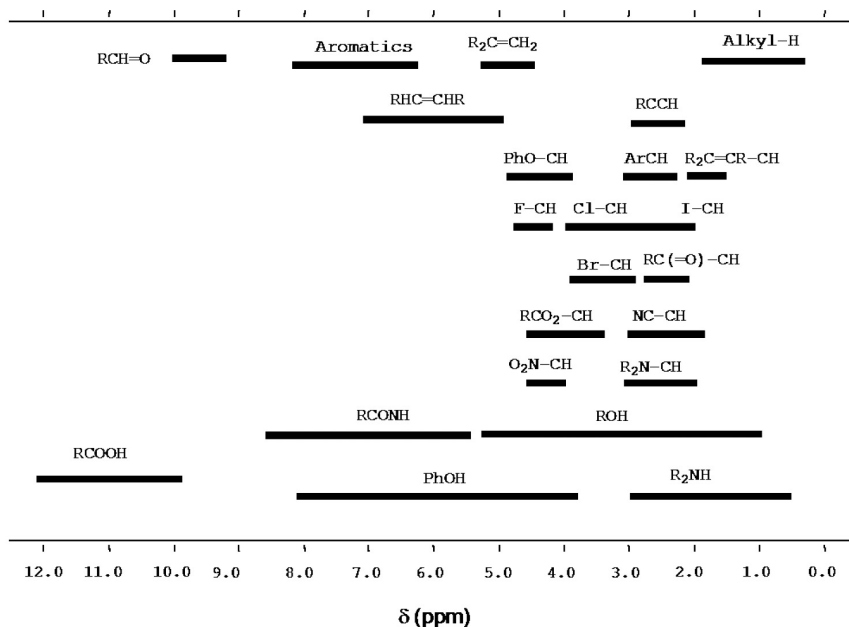
Varenicline е перорален препарат, използван за борба със зависимостта от тютюнопушенето. Синтезиран е по показаната схемата, в която всички съединения от **A** до **H** са незаредени и могат да бъдат изолирани.



a. Напишете структурната формула на съединението **A**.

b. Напишете структурната формула на съединението **B**, като използвате данните от ^1H -ЯМР спектъра му: δ 7.75 (синглет, 1H), 7.74 (дублет, 1H, $J = 7.9$ Hz), 7.50 (дублет, 1H, $J = 7.1$ Hz), 7.22 (мултиплет, 2 нееквивалентни H), 4.97 (триплет, 2H, $J = 7.8$ Hz), 4.85 (триплет, 2H, $J = 7.8$ Hz). Областите на химични отмествания в ^1H ЯМР спектрите на различни класове съединения са дадени на Фиг. 5.

c. Напишете структурните формули за съединенията **C**, **D** и **F**.



Фиг. 5. Области на химични отмествания в ^1H ЯМР спектрите на различни класове съединения

d. Напишете структурните формули на реагентите **X** и **Y**, използвани за превръщане на съединението **G** във *Varenicline*. Напишете структурната формула на интермедиата **H**, който се получава по този реакционен път и може да бъде изолиран.

Задача 7 (52 точки)

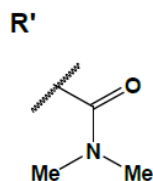
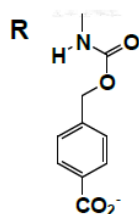
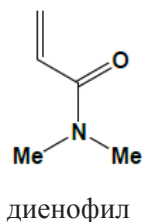
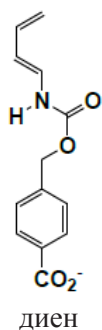
Създаден е синтетичен ензим, който катализира реакцията на Дилс-Алдер между показаните по-долу диен и диенофил.

a. Когато реакцията се провежда в отсъствие на ензим, има осем потенциални продукта от реакцията на Дилс-Алдер.

i. Напишете структурните формули на два от възможните продукти, представляващи **региоизомери**. Използвайте клиновидни формули, за да покажете стереохимията на всеки продукт. Използвайте означенията **R** и **R'**, показани по-долу, за да изобразите заместителите в молекулите, които не участват пряко в реакцията.

ii. Напишете структурните формули на два от възможните продукти, представляващи **енантиомери**. Използвайте клиновидни формули, за да покажете стереохимията на всеки от тях. Използвайте означенията **R** и **R'** по същия начин, както в (i).

iii. Напишете структурните формули на два от възможните продукти, представляващи **диастереоизомери**. Използвайте клиновидни формули, за да покажете стереохимията на всеки продукт. Използвайте означенията **R** и **R'** по същия начин, както в (i).



b. Скоростта и региоселективостта на реакцията на Дилс-Алдер зависи от степента на електронна съвместимост между двата реагента. В структурите на диена и диенофила от подточка (a):

i. Оградете въглеродния атом в диена, който има повишена електронна плътност и може да действа като електронодонор в реакцията. Напишете една резонансна структура на диена и означете всички формални заряди на атомите, различни от нула.

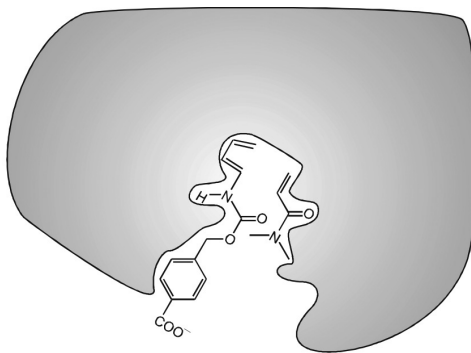
ii. Оградете въглеродния атом в диенофила, който има понижена електронна плътност и може да действа като електроноакцептор в реакцията. Напишете една резонансна структура на диенофила и означете всички формални заряди на атомите, различни от нула.

iii. Въз основа на заключенията, направени в частите (i) и (ii), напишете структурната формула на главния региоизомер, който се получава при некатализираната реакция на Дилс-Алдер, без да показвате стереохимията на продукта.

c. Фиг. 6 изобразява начина, по който реагентите, участващи в реакцията на Дилс-Алдер, са свързани в активния център на синтетичния ензим, преди да

образуват преходното състояние. Сивото поле представлява напречно сечение на ензима. Когато двете молекули са свързани в активния му център, както е показано на фигурата, диенофилът е разположен **под** равнината на напречното сечение, а диенът е разположен **над** тази равнина.

Напишете структурата на продукта на катализираната от ензима реакция. Означете стереохимията на продукта и използвайте означенията **R** и **R'**, както в подточка **a**.



Фиг. 6. Свързване на реагентите в активния център на синтетичния ензим, преди да образуват преходното състояние

d. Разгледайте твърденията за ензимите (синтетични или природни). За всяко твърдение подчертайте съответно „**Вярно**” или „**Невярно**”.

i. Ензимите се свързват по-здраво към преходното състояние, отколкото към реагентите или продуктите на реакцията.

ii. Ензимите изменят равновесната константа на реакцията, така че да благоприятстват образуването на продукта.

iii. Ензимният катализ винаги повишава ентропията на активиране на реакцията, в сравнение с некатализираната реакция.

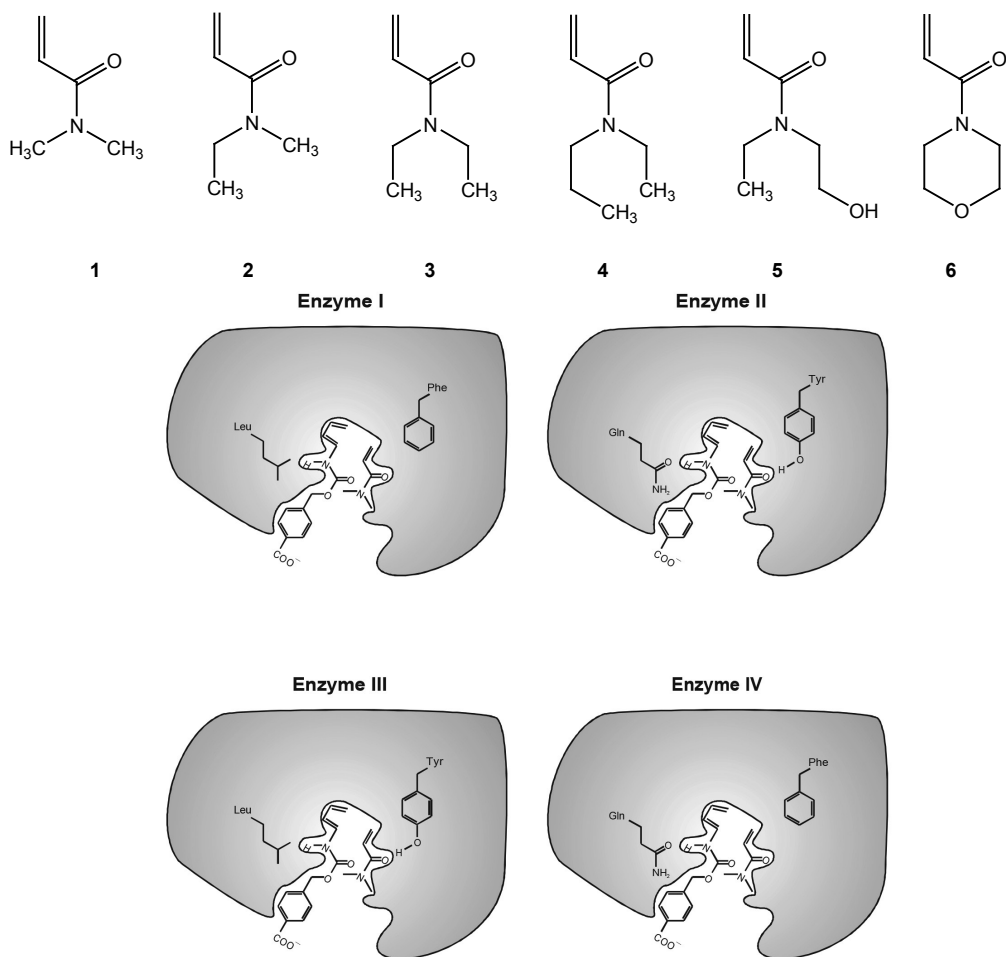
e. Получени са модифицирани синтетични ензими, които проявяват различна каталитична активност (ензими **I**, **II**, **III**, и **IV** на фигура 7). Показани са два аминокиселинни остатъка, по които се различават ензимите. Приемете, че показаните функционални групи на ензима са разположени в близко съседство до съответстващите им фрагменти на реагентите, когато образуват преходното състояние в активния център на ензима.

Отбележете кой от тези четири ензима би довел до най-голямо увеличение на скоростта на реакцията на Дилс-Алдер в сравнение с некатализираната реакция.

f. Субстратната специфичност на синтетичните ензими **V** и **VI** е изследвана с диенофилите **1** - **6**.

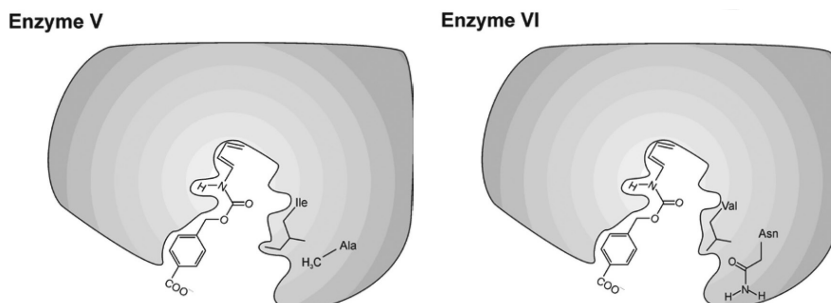
Диенофилът **1** реагира най-бързо в реакцията, катализирана от синтетичния ензим **V**. Синтетичният ензим **VI** ускорява в най-висока степен реакцията с участието на друг диенофил. Синтетичните ензими **V** и **VI** са представени на Фиг. 8.

Кой от шестте диенофила би реагирал най-бързо в реакцията на Дилс-Алдер, катализирана от ензима **VI**?



Фиг. 7. Модифицирани синтетични ензими (**I**, **II**, **III**, и **IV**) с различна каталитична активност

Диенофилът **1** реагира най-бързо в реакцията, катализирана от синтетичния ензим **V**. Синтетичният ензим **VI** ускорява в най-висока степен реакцията с участието на друг диенофил. Синтетичните ензими **V** и **VI** са представени на Фиг. 8.

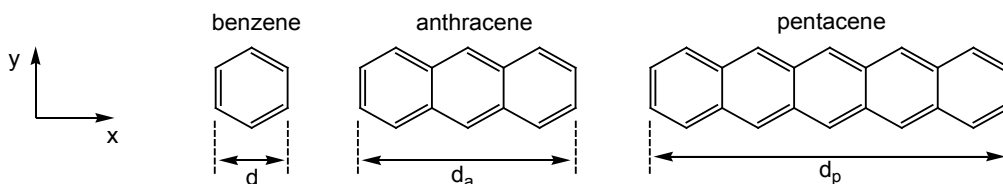


Фиг. 8. Синтетични ензими **V** и **VI**

Кой от шестте диенофила би реагирал най-бързо в реакцията на Дилс-Алдер, катализирана от ензима **VI** ?

Задача 8 (36 точки)

Полицикличните ароматни въглероди (РАНs) са замърсители на атмосферата, компоненти на органични светодиоди и на междувъздушното пространство. Задачата разглежда линейните РАНs, т. е. тези, които имат само едно бензово ядро по ширина, докато броят на бензовите ядра по дължината е различен. Специфични примери са бензен, антрацен и пентацен:



Техните физични и химични свойства зависят от степента на делокализация на π -електронния облак в молекулата.

a. За бензовото ядро разстоянието d е 240 pm. Използвайте тази информация, за да оцените разстоянието по хоризонталната ос (x) за антрацена и пентацена, съответно d_a и d_p .

b. Приемете, че π -електроните на бензена могат да бъдат моделирани като ограничени в квадрат. Според този модел, спрегнатите π -електрони на РАНs могат

да се считат като свободни частици в двумерна правоъгълна яма в равнината x - y . Енергията на квантовите състояния на електрона се изчислява по уравнението:

$$E = \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} \right) \frac{h^2}{8m_e}$$

където: n_x and n_y са квантови числа (цели числа между 1 и ∞), h е константата на Планк, m_e е масата на електрона; L_x и L_y са размерите ямата.

Квантовите числа n_x и n_y са независими.

i. Приемете, че бензеновата единица има измерения x и y , всяко от които е с дължина d . Изведете обща формула за енергията на квантовите състояния на линейните РАНs като функция от квантовите числа n_x и n_y , дължината d , броя на кондензираните ядра w и константите h и m_e .

ii. Енергетичната диаграма на пентацен показва качествено енергиите и квантовите числа n_x, n_y на всички нива, заети с π -електрони и на най-ниското незаето енергетично ниво. Електроните с противоположни спинове са представени с противоположно насочени стрелки. Нивата са означени с квантови числа $(n_x; n_y)$.

Пентацен:

— (3; 2)
 $\uparrow\downarrow$ (9; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (2; 2)
 $\uparrow\downarrow$ (1; 2)
 $\uparrow\downarrow$ (8; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (7; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (6; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (5; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (4; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (3; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (2; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (1; 1)

Енергетичната диаграма на антрацен е показана в решението на задача 8. Някои енергетични нива имат еднаква енергия. Запълнете енергетичните нива в диаграмата с правилния брой π -електрони, като ги изобразите със стрелки, насочени в противоположни посоки. В празните позиции в скобите на диаграмата трябва да напишете стойностите на квантовите числа n_x, n_y за всички заети и за най-ниско-енергетичното/те незаето ниво/а.

iii. Използвайте този модел, за да построите енергетичната диаграма на бензен. Разположете енергетичните нива по нарастваща енергия, като включите и най-ниското незаето с електрони енергетично ниво. Означете всяко ниво със съответстващите му квантови числа n_x, n_y . Не приемайте, че използваният тук модел „частица в квадратна яма” дава същите енергетични нива като другите модели.

iv. Често реактивоспособността на PAHs е обратно пропорционална на енергетичната разлика ΔE между най-високоенергетичното ниво, заето с π -електрони, и най-нискоенергетичното незаето ниво. Изчислете енергетичната разлика ΔE (в J) между най-високоенергетичното заето ниво и най-нискоенергетичното незаето ниво за бензен, антрацен и пентацен. Използвайте резултатите от точки **(ii)** и **(iii)** съответно за антрацен и бензен, или използвайте (2, 2) за най-високоенергетичното заето ниво и (3, 2) за най-нискоенергетичното незаето ниво за тези две молекули.

Подредете по нарастваща реактивоспособност бензен (**B**), антрацен (**A**) и пентацен (**P**).

v. Електронните абсорбционни спектри (молен абсорбционен коефициент като функция от дължината на вълната) за бензен (**B**), антрацен (**A**) и пентацен (**P**) са представени на Фиг. 9.

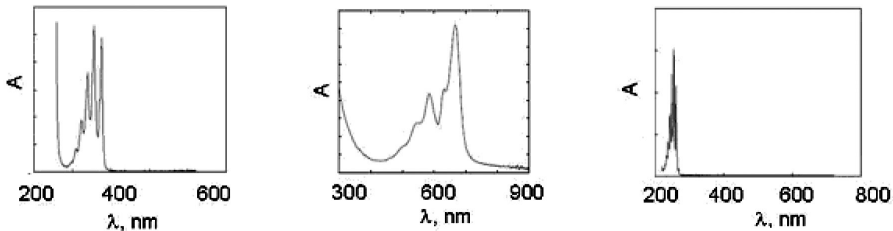
Означете коя молекула на кой спектър съответства, като се основавате на качествените разглеждания на модела „частица в потенциална яма”.

с. Графенът е двумерна структура от въглеродни атоми, чиято подредба наподобява пчелна пита. Той може да бъде разглеждан като полиароматен въглеродород с безкрайна дължина в двете посоки. През 2010 година Andre Geim и Konstantin Novoselov получават Нобеловата награда по физика за експерименти върху графена.



Сър Андре Геим (р. 1958 г.) (л) и сър Константин Новоселов (р. 1974 г.)

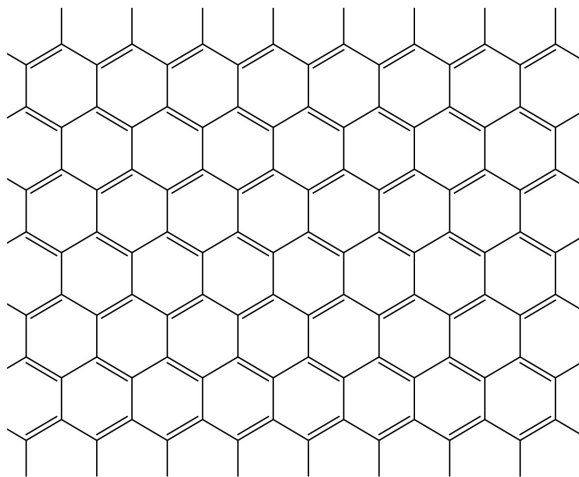
Разгледайте плосък лист графен с размери $L_x=25\text{ nm}$ и $L_y=25\text{ nm}$, част от който е показана на Фиг. 10.



Фиг. 9. Електронни абсорбционни спектри на бензен (В), антрацен (А) и пентацен (Р)

i. Площта на една хексагонална единица, състояща се от шест въглеродни атома, е $\sim 52400\text{ pm}^2$. Изчислете броя π електрони в графенов лист с размери $25\text{ nm} \times 25\text{ nm}$. При изчислението трябва да пренебрегнете електроните по ръбовете.

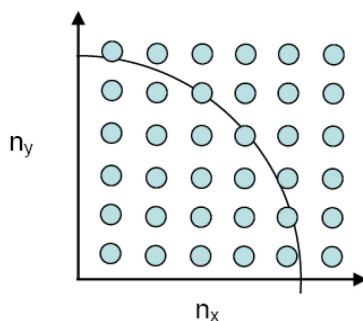
ii. π -Електроните в графена биха могли да се разглеждат като свободни електрони в двумерна яма. В системи, съдържащи голям брой електрони, няма единични най-високоенергетични заети нива. При тях има много състояния с приблизително еднаква енергия, като всички състояния с енергия над нея остават празни. Тези най-високоенергетични заети състояния определят т. нар. ниво на Ферми. Нивото на Ферми в графена се състои от множество комбинации на квантовите числа n_x и n_y .



Фиг. 10. Схема на плосък лист графен

Определете енергията на нивото на Ферми за графенов квадратен лист с размери $25 \text{ nm} \times 25 \text{ nm}$, отнасящо се за най-нискоенергетичното запълнено ниво. Най-нискоенергетичното запълнено ниво има ненулева енергия, но тъй като тази енергия е незначителна, може да бъде приета за нула. За решаването на задачата, квантовите състояния (n_x, n_y) да се представят като точки върху двумерната мрежа, дадена на Фиг. 11 в решението, и енергетичните нива да се запълват с двойки електрони. За броя на електроните използвайте резултата от т. (i) или стойността 1000.

iii. Проводимостта на материали, подобни на графена, е обратнопропорционална на енергетичната разлика между най-нискоенергетичното незаето ниво и най-високоенергетичното заето ниво. Като направите анализ за π -електроните в РАНs и графен, отговорете дали проводимостта на квадратен лист на графен с размери $25 \text{ nm} \times 25 \text{ nm}$ при дадена температура е по-малка, равна или по-голяма от проводимостта на квадратен лист графен с размери $1 \text{ m} \times 1 \text{ m}$ (който е най-големият, получен до момента).



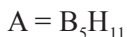
Фиг. 11. Квантови състояния (n_x, n_y) върху двумерна мрежа

РЕШЕНИЯ И ОЦЕНКА НА ТЕОРЕТИЧНИТЕ ЗАДАЧИ

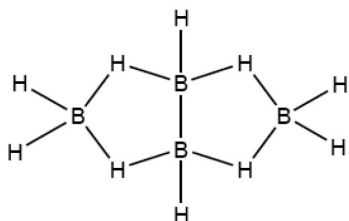
Задача 1 (20 точки, 7.5 % от общия брой точки)

a.

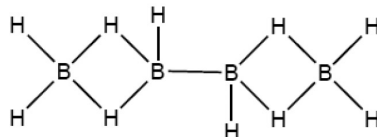
i. 4 точки



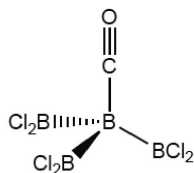
ii. 2 точки



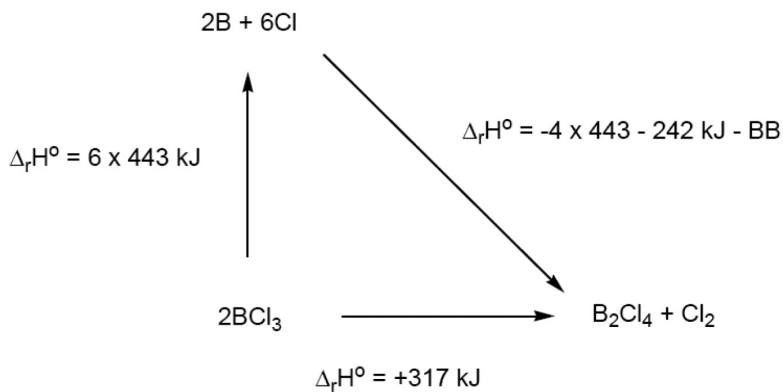
или



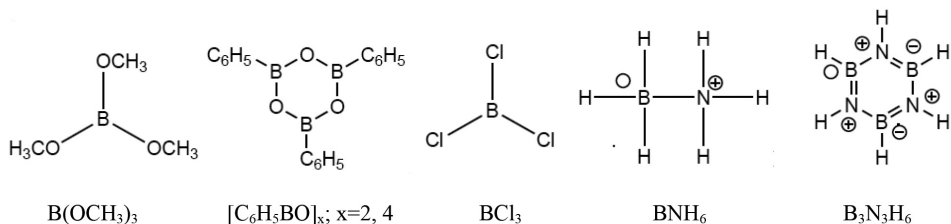
iii. 2 точки



b. 2 точки

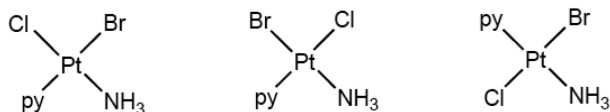


c. 10 точки



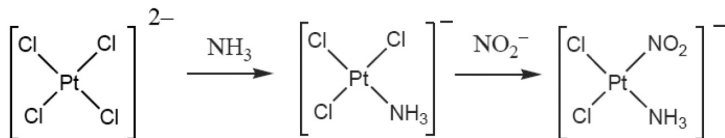
Задача 2 (20 точки, 7.8 % от общия брой точки)

i. 4 точки

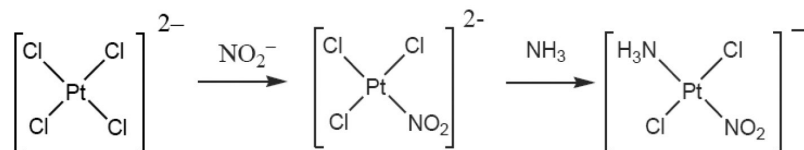


ii. 4 точки

cis-изомер



trans-изомер



b.**i.** 6 точки

Потвърждение на кинетичния закон $k_{\text{obs}} = k_s + k_y[\text{py}]$ за реакцията на $\text{Pt}(\text{bipy})\text{Cl}_2$ с пиридин, при която се получава $\text{Pt}(\text{bipy})(\text{py})\text{Cl}^+$ (L. Cattalini, A. Orio, A. Doni, *Inorg. Chem.*, **5**, 1517 (1966)).

$$k_y = 5.8 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}\text{M}^{-1}$$

$$k_s = 0 \text{ s}^{-1} \text{ (позволява малък интервал от стойности, + или } - 0.2 \times 10^{-3})$$

ii. 1 точка**c.** 5 точки**Маса на платината**

$$1. n(\text{Pt}) = 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol}/1000 \text{ mL}(1.0 \text{ mL}) = 1.0 \times 10^{-9} \text{ mol}; m(\text{Pt}) = 2.0 \times 10^{-7} \text{ g}$$

Маса на златото

$$2. (90 \text{ групи/наночастица})(0.98 \text{ Pt комплекси}) = 88 \text{ Pt комплекси/наночастица}$$

или

88 Pt атоми за наночастица

$$3. 1.0 \times 10^{-9} \text{ мола Pt са еквивалентни на } 6.0 \times 10^{14} \text{ атома Pt}$$

$$4. (6.0 \times 10^{14} \text{ атома Pt}) (1 \text{ наночастица}/88 \text{ атома Pt}) = 6.8 \times 10^{12} \text{ наночастици}$$

5. Размер на златна (Au) наночастица:

$$\text{радиус} = 6.5 \times 10^{-7} \text{ cm и обем} = 1.2 \times 10^{-18} \text{ cm}^3$$

$$\text{Маса на Au наночастица} = 2.3 \times 10^{-17} \text{ g}$$

$$\text{Количество вещество Au в една наночастица} = 1.2 \times 10^{-19} \text{ mol}$$

$$\text{Брой атоми Au в една наночастица} = 7.1 \times 10^{-4} \text{ атома}$$

6. Маса на Au:

$$\text{Общ брой Au атоми} = (6.8 \times 10^{12} \text{ частици}) (7.1 \times 10^{-4} \text{ атома/частица}) = 4.8 \times 10^{17} \text{ атома Au}$$

$$m(\text{Au}) = 1.5 \times 10^{-4} \text{ g Au}$$

Задача 3 (34 точки, 7.5 % от общия брой точки)**a.** 3 точки

Като се умножат почленно изразите за равновесните константи на четирите дадени реакции се получава:

$$\frac{\text{MoO}_4^{2-}(\text{H}_2\text{S})^4}{\text{MoS}_4^{2-}} = \frac{1 \times 10^{-7}(1 \times 10^{-6})^4}{\text{MoS}_4^{2-}} = 1.4 \times 10^{-20}$$

$$\Rightarrow [\text{MoS}_4^{2-}] = 7 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$$

b. 12 точки

Концентрацията на MoS_4^{2-} се определя от абсорбционния интензитет при 468 nm:
 $0.365 = (11870)(10.0)(\text{MoS}_4^{2-}) \Rightarrow \text{MoS}_4^{2-} = 3.08 \times 10^{-6} \text{ M}$

От материалния баланс за Мо:

$$(\text{MoOS}_3^{2-}) + (\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}) = \text{Mo}_{\text{total}} - (\text{MoS}_4^{2-}) = 6.0 \times 10^{-6} - 3.08 \times 10^{-6} = 2.9 \times 10^{-6}$$

$$\text{След преобразования: } (\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}) = 2.9 \times 10^{-6} - (\text{MoOS}_3^{2-})$$

От абсорбционния интензитет при 395 nm:

$$0.213 = (120)(10.0)(3.08 \times 10^{-6}) + (9030)(10.0)(\text{MoOS}_3^{2-}) + (3230)(10.0)(\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-})$$

$$0.213 = (120)(10.0)(3.08 \times 10^{-6}) + (9030)(10.0)(\text{MoOS}_3^{2-}) + (3230)(10.0)(2.9 \times 10^{-6} - (\text{MoOS}_3^{2-}))$$

$$(\text{MoOS}_3^{2-}) = 2.0 \times 10^{-6} \text{ M}; \quad (\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}) = 2.9 \times 10^{-6} - (\text{MoOS}_3^{2-}) = 0.9 \times 10^{-6} \text{ M};$$

$$(\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}) = 0.9 \times 10^{-6} \text{ M}$$

c. i. 6 точки

$$\text{Масов баланс за Мо: } 2.0 \times 10^{-7} = (\text{MoS}_4^{2-}) + (\text{MoOS}_3^{2-}) + (\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}) + (\text{MoO}_3\text{S}^{2-}) + (\text{MoO}_4^{2-})$$

$$\text{Масов баланс за S: } 8.0 \times 10^{-7} = 4(\text{MoS}_4^{2-}) + 3(\text{MoOS}_3^{2-}) + 2(\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}) + (\text{MoO}_3\text{S}^{2-}) + (\text{H}_2\text{S})$$

$$\text{Равновесни константи: } 1.3 \times 10^{-5} = (\text{MoOS}_3^{2-})(\text{H}_2\text{S})/(\text{MoS}_4^{2-})$$

$$1.0 \times 10^{-5} = (\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-})(\text{H}_2\text{S})/(\text{MoOS}_3^{2-})$$

$$1.6 \times 10^{-5} = (\text{MoO}_3\text{S}^{2-})(\text{H}_2\text{S})/(\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-})$$

$$6.5 \times 10^{-6} = (\text{MoO}_4^{2-})(\text{H}_2\text{S})/(\text{MoO}_3\text{S}^{2-})$$

ii. 12 точки

$$2.0 \times 10^{-7} = (\text{MoO}_3\text{S}^{2-}) + (\text{MoO}_4^{2-}) \quad (\text{масов баланс за Мо})$$

$$8.0 \times 10^{-7} = (\text{MoO}_3\text{S}^{2-}) + (\text{H}_2\text{S}) \quad (\text{масов баланс за S})$$

$$(\text{MoO}_4^{2-}) = (\text{H}_2\text{S}) - 6.0 \times 10^{-7}; \quad (\text{MoO}_3\text{S}^{2-}) = 8.0 \times 10^{-7} - (\text{H}_2\text{S})$$

$$6.5 \times 10^{-6} = \frac{(\text{MoO}_4^{2-})(\text{H}_2\text{S})}{(\text{MoO}_3\text{S}^{2-})} = \frac{[(\text{H}_2\text{S}) - (6.0 \times 10^{-7})](\text{H}_2\text{S})}{[(8.0 \times 10^{-7}) - (\text{H}_2\text{S})]}$$

$$\text{H}_2\text{S } 7.8 \times 10^{-7} \text{ M}; \quad \text{MoO}_4^{2-} 1.8 \times 10^{-7} \text{ M}; \quad \text{MoO}_3\text{S}^{2-} 2.1 \times 10^{-8} \text{ M};$$

$$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-} 1.0 \times 10^{-9} \text{ M}; \quad \text{MoOS}_3^{2-} 8.1 \times 10^{-11} \text{ M}; \quad \text{MoS}_4^{2-} 4.9 \times 10^{-12} \text{ M}$$

Задача 4 (60 точки, 7.8 % от общия брой точки)

a. 12 точки

b. 14 точки

$$\sin \theta = n\lambda/2d; \quad d = (1)(154.2 \text{ pm})/2\sin(3.725^\circ); \quad d = 1187 \text{ pm}$$

$$\text{Най-малък ъгъл} \Rightarrow d = \text{най-дълга ос} = c; \quad c = 1187 \text{ pm}; \quad a = c/3 = 396 \text{ pm}$$

c. 10 точки

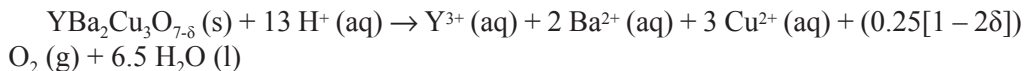
$$V_{\text{елем. клетка}} = a \times b \times c = 3a^3 = 3(396 \text{ pm})^3 = 1.863 \times 10^{-22} \text{ cm}^3$$

$$m_{\text{елем. клетка}} = (1/N_A)(88.91 + 2 \times 137.33 + 3 \times 63.55 + 6.75 \times 16.00)$$

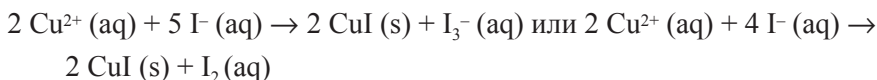
$$m_{\text{елем. клетка}} = (662.22 \text{ g mol}^{-1}) / (6.0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) = 1.100 \times 10^{-21} \text{ g}$$

$$\text{плътност} = (1.100 \times 10^{-21} \text{ g}) / (1.863 \times 10^{-22} \text{ cm}^3) = 5.90 \text{ g cm}^{-3}$$

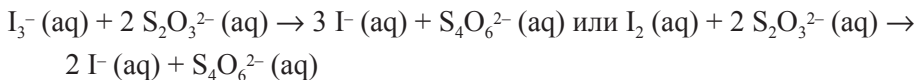
d. i. 4 точки



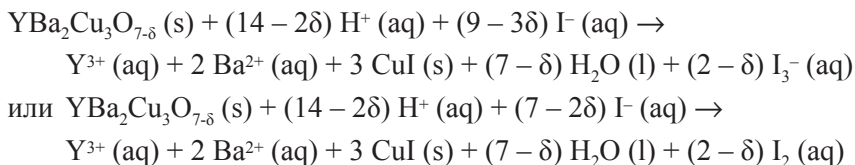
ii. 2 точки



iii. 2 точки



iv. 4 точки



e. i. 4 точки

$$n(\text{Cu}) = n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) \text{ от първото титруване; } n(\text{Cu}) = 1.542 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

ii. 8 точки

$$n_{\text{total}}(\text{Cu}) = 1.542 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\text{Cu (III)} = (1.696 \times 10^{-4} \text{ mol}) - (1.542 \times 10^{-4} \text{ mol}) = 1.54 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

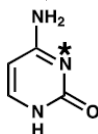
Следователно: 90% of Cu е Cu (II), 10% е Cu (III)

$$\text{От баланса на зарядите: } 2(7 - \delta) = 3 + 2 \times 2 + 3 \times (0.90 \times 2 + 0.10 \times 3) = 13.30; \delta = 0.35$$

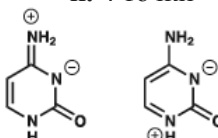
Задача 5 (34 точки, 7 % от общия брой точки)

a. 6 точки

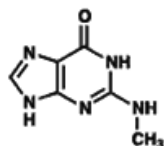
i. 2 точки Базата е цитозин (C)



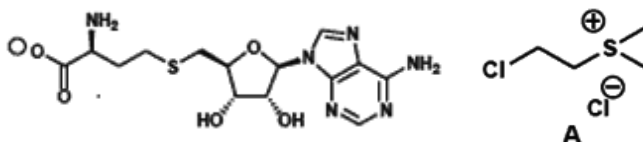
ii. 4 точки



b. 4 точки



c. 2 точки



d. 12 точки

i. 4 точки

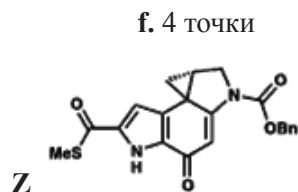
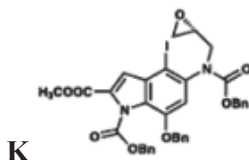
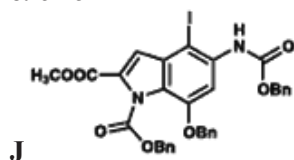
най-реактивоспособен: II

най-слабо реактивоспособен: I

iii. 4 точки

най-реактивоспособен: II; най-слабо реактивоспособен: I

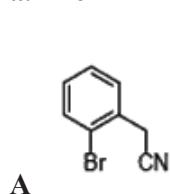
e. 6 точки



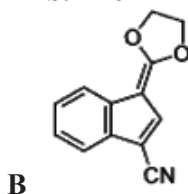
f. 4 точки

Задача 6 (20 точки, 6.6 % от общия брой точки)

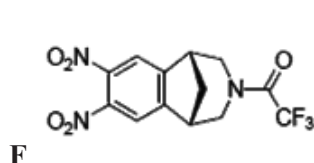
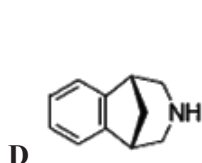
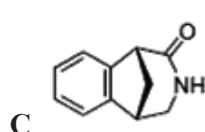
a. 2 точки



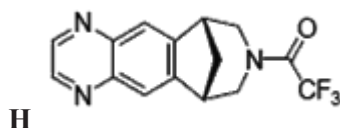
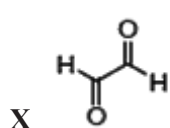
b. 4 точки



c. 6 точки



d. 8 точки

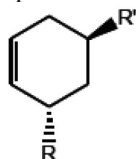
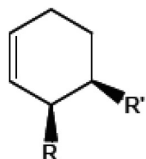


Y-NaOH или всеки друг реагент, хидролизиращ амиди

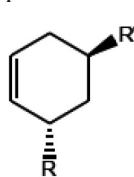
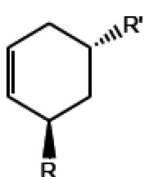
Задача 7 (52 точки, 7.5 % от общия брой точки)

a. 9 точки

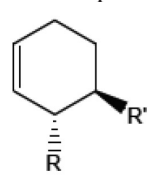
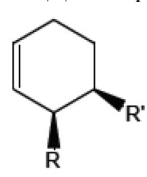
i. Региоизомери



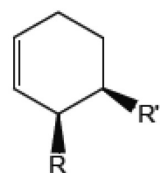
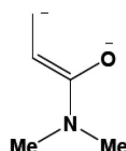
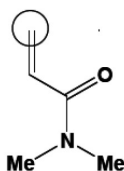
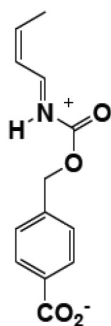
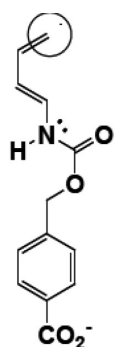
ii. Енантиомери



iii. Диастереоизомери



b. 15 точки

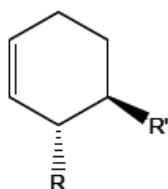


i.

ii.

iii.

c. 8 точки



d. 6 точки

i.

Вярно

Невярно

ii.

Вярно

Невярно

iii.

Вярно

Невярно

e. 8 точки

Ензимът II би довел до най-голямо увеличение на скоростта на реакцията на Дилс-Алдер в сравнение с некатализираната реакция.

f. 6 точки

Диенофилът 5 би реагирал най-бързо в реакцията на Дилс-Алдер, катализирана от ензима VI.

Задача 8 (36 точки, 8.3 % от общия брой точки)

а. 2 точки

Антрацен: $d_a = 3$ (240 pm) = 720 pm Пентацен: $d_p = 5$ (240 pm) = 1200 pm

б-i. 3 точки

$$E = \left(\frac{n_y^2}{d^2} + \frac{n_x^2}{w^2 d^2} \right) \frac{h^2}{8m_e} = \left(n_y^2 + \frac{n_x^2}{w^2} \right) \frac{h^2}{8m_e d^2}$$

б-ii.

4 точки

Антрацен:

$\underline{\hspace{0.5cm}}(\underline{\hspace{0.5cm}}; \underline{\hspace{0.5cm}})$
 $\underline{\hspace{0.5cm}}(\underline{6}; \underline{1})$
 $\uparrow\downarrow(\underline{2}; \underline{1})$
 $\uparrow\downarrow(\underline{2}; \underline{2})$
 $\uparrow\downarrow(\underline{1}; \underline{2})$
 $\uparrow\downarrow(\underline{4}; \underline{1})$
 $\uparrow\downarrow(\underline{2}; \underline{1})$

б-iii. 6 точки

Бензен

$\underline{\hspace{0.5cm}}(\underline{2}; \underline{2})$
 $\underline{\hspace{0.5cm}}(\underline{3}; \underline{2})$
 $\underline{\hspace{0.5cm}}(\underline{1}; \underline{2})$
 $\uparrow\downarrow(\underline{1}; \underline{1})$
 $\uparrow\downarrow(\underline{5}; \underline{1})$
 $\uparrow\downarrow(\underline{3}; \underline{1})$
 $\uparrow\downarrow(\underline{1}; \underline{1})$

б-iv. 4 точки

ΔE за бензен: $\Delta E = E(2;2) - E(1;2) = 3 \frac{h^2}{8m_e d^2} = 3.14 \times 10^{-18} \text{ J}$

ΔE за антрацен: $\Delta E = E(6;1) - E(2;2) = \frac{5}{9} \frac{h^2}{8m_e d^2} = 5.81 \times 10^{-19} \text{ J}$

ΔE за пентацен: $\Delta E = E(3;2) - E(9;1) = \frac{3}{2} \frac{h^2}{58m_e d^2} = 1.26 \times 10^{-19} \text{ J}$

най-нереактивоспособен **В-----А-----Р----->** най-реактивоспособен

б-v. 2 точки

с-i. 5 точки

Броят на хексагоналните единици в графеновия лист е:

$$N_{\text{units}} = \frac{Area_{\text{graphene}}}{Area_{\text{unit}}} = \frac{(25000 \text{ pm})^2}{52400 \text{ pm}^2} = 12000 \text{ единици}$$

Всеки въглероден атом в графеновия лист принадлежи на три хексагонални единици, всяка с площ 52400 pm² и съдържаща 6/3=2 въглеродни атома, всеки с 2 π електрона. Така 12000 единици допринасят с 12000 π-електронни двойки, общо 24000 електрона.

с-ii. 8 точки

Два електрона запълват всяко състояние, следователно нивото на Ферми има 12000 запълнени нива.

Тъй като $L_x = L_y$ и енергията на на-ниското енергетично ниво има ненулева енергия, то:

$$\Delta E = E_{\text{highest_occupied}} = (n_x^2 + n_y^2) \frac{h^2}{8m_e L^2}$$

Изразът се преобразува в уравнение на окръжност:

$$R^2 = (n_x^2 + n_y^2) = \frac{E 8m_e L^2}{h^2} = \text{const} \tan t$$

Площта на заетата двумерна мрежа е $\pi R^2/4$.

Площта на всяка двойка квантови числа е 1.

Броят на единиците е:

$$N_{\text{points}} = \frac{\text{Area}_{\text{grid}}}{\text{Area}_{\text{points}}} = \frac{\pi R^2}{4} = N_{\text{states}} \quad N_{\text{states}} = \frac{\pi R^2}{4} = \frac{\pi 8m_e L^2 E}{4h^2} = 12000$$

$$\text{Енергия на нивото на Ферми } E = \frac{4h^2 12000}{\pi 8m_e L^2} = 1.48 \times 10^{-18} \text{ e: J}$$

c-iii. 2 точки **по-малка** равна по-голяма

Заклучение

Представеният превод на теоретичните и експерименталните задачи от 44-та Международна олимпиада по химия, и техните решения целят да ориентират както преподавателите, така и българските ученици с повишен интерес към химията, за високото научно ниво на проблемите, с които състезателите в това авторитетно международно състезание трябва да се справят. Оригиналният текст на проблемите на английски език може да се намери на официалната страница на 44-та МОХ.²⁾

Представените задачи от двата кръга на олимпиадата са от различни съвременни области на химията. За престижно класиране се изискват задълбочени теоретични знания, експериментални умения и сръчности, находчивост и не на последно място експедитивност и самообладание. Сериозен успех може да бъде постигнат само след системна и продължителна подготовка на изявените ученици под ръководството на университетски преподаватели, специалисти в различни области на химията.

БЕЛЕЖКИ

1. <http://www.icho2012.org/olympiad/all-results-and-rankings>
2. <http://www.icho2012.org>

ЛИТЕРАТУРА

Tasheva, D. & Tsanova, P. (2012). 43rd international chemistry olympiad. *Chemistry*, 21, 538-573 [In Bulgarian].

44TH INTERNATIONAL CHEMISTRY OLYMPIAD

Abstract. The paper represents problems (theoretical and practical) of the 44th International Chemistry Olympiad and the solutions of theoretical problems. Comments of Bulgarian team presentation are given.

✉ **Dr. D. Tasheva**

Department of Organic Chemistry
Faculty of Chemistry and Pharmacy
University of Sofia
1 James Bourchier Blvd., 1164 Sofia, Bulgaria
E-mail: dtasheva@chem.uni-sofia.bg

✉ **Dr. P. Vasileva**

Department of General and Inorganic Chemistry
Faculty of Chemistry and Pharmacy
University of Sofia
1 James Bourchier Blvd.
1164 Sofia, Bulgaria
E-mail: pvasileva@chem.uni-sofia.bg