

45. МЕЖДУНАРОДНА ОЛИМПИАДА ПО ХИМИЯ

Донка Ташева, Пенка Василева

Софийски университет „Св. Климент Охридски“

Резюме. 45-ата международна олимпиада по химия се проведе в Москва, Русия (от 17 до 24 юли 2013 г.). В олимпиадата участва и отборът на България. Тук са дадени задачите от теоретичния и практическия кръг и решенията на теоретичните задачи. Направен е и коментар за представянето на отбора на България на 45-ата МОХ.

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

От 17 до 24 юли 2013 г. в Москва, Русия, се проведе 45-ата Международна олимпиада по химия (МОХ). В олимпиадата участваха 291 ученици от 73 страни. Със статут на наблюдатели присъстваха представители на Черна гора, Оман, Грузия и Лихтенщайн. Домакин на състезателната програма беше Московският държавен университет „М. В. Ломоносов“, където се проведеха практическият и теоретичният кръг. Организацията на олимпиадата беше на високо ниво. Условието за работа на учениците по време на състезанието бяха много добри. Социалната програма за свободното им време беше богата и разнообразна. На практическия кръг участниците работиха върху три експериментални задачи, а на теоретичния решаваха 8 задачи от различни съвременни области на химията. На олимпиадата бяха присъдени 192 медала (34 златни, 64 сребърни и 94 бронзови) и 10 почетни грамоти. Първенец стана Yuyang Dong (Китай) с подгласници Weiwei Sun (Китай) и Chun-Yi Chen (Тайван). На официалната страница на 45. МОХ са публикувани окончателните резултати.^{1,2)} България участва за 44-ти път в МОХ. В отбора ни са включени учениците: Васил Василев от Софийската математическа гимназия „Паисий Хилендарски“, Цветелин Илиев, Боян Пейчев и Пенчо Бейков от Националната природо-математическа гимназия „Акад. Л. Чакалов“. От нашите участници Васил Василев и Цветелин Илиев завоюваха бронзови медали, а Боян Пейчев спечели почетна грамота.

Независимо от благородния девиз на олимпийското движение „Важно е участието, а не победата“, показаните резултати не ни удовлетворяват. Труд-

ностите при подготовката на нашия отбор са свързани с неголемия брой часове по химия и математика в средното училище, както и с намаляващия интерес на нашите ученици към точните науки, в частност към химията, и стесняващия се кръг за избор на участници в МОХ. Трябва да се отбележи, че през последните години учениците, класирани за националния кръг, са само от няколко училища в страната. Както неведнъж е отбелязвано, МОХ е на високо академично ниво, което е много над това, залегнало в програмите по химия на нашето средно училище. При това положение, за да са конкурентоспособни нашите участници на международната олимпиада, са необходими сериозна системна и продължителна предварителна теоретична подготовка и изграждане на умения за експериментална работа у учениците с изявен интерес към химията.

Въпросите, отнасящи се до голямата и все по-увеличаваща се разлика между националната олимпиада по химия и МОХ, както и произтичащите от това изисквания към подготовката на отбора са обсъждани многократно в Националната комисия за организиране и провеждане на олимпиадата по химия. Самостоятелна теоретична подготовка, от една страна, е възможна, макар и да е недостатъчно ефективна. От друга страна, за създаване и усъвършенстване на експерименталната техника и за придобиване на основни лабораторни умения са необходими както материална база, която не е по силите дори на елитните ни училища, така и квалифицирани преподаватели с богат опит за работа в химическа лаборатория. Това в наши условия би било постижимо чрез създаването на школи, в които да се работи с учителите от различните области на страната, както и с ученици от различни възрастови групи с изявени интереси към химията, както това е организирано в други малки страни като Австрия, Естония и Литва.

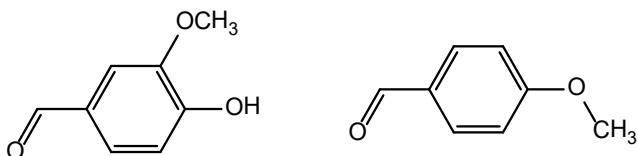
ПРАКТИЧЕСКИ ЗАДАЧИ

Задача 1 (13 точки)

Синтез на 2,4-динитрофенилхидразони

Хидразоните принадлежат към клас съединения, които съдържат проста връзка азот-азот в съседство с двойна връзка въглерод-азот. Хидразоните се получават при взаимодействие на хидразин, съдържащ NH_2 -група, с алдехиди или кетони. Тъй като хидразоните са стабилни, кристални и интензивно оцветени твърди вещества, те се използват, за да се потвърди идентичността на алдехидите и кетоните, от които се получават.

В тази задача трябва да се идентифицират два заместени бензалдехида чрез изследване на продуктите на взаимодействието им с 2,4-динитрофенилхидразин.



Получаване на 2,4-динитрофенилхидразони

В чаша от 50 mL се поставя котвичка за магнитна бъркалка и чашата се закрепва върху електромагнитна бъркалка. Поставят се 200 mg 2,4-динитрофенилхидразон и се разбърква. Върху твърдата маса се излива 1 mL концентрирана сярна киселина и с помощта на пипета се добавят 1,6 mL вода и 4 mL етанол, на капки се добавя разтворът на един от двата алдехида (1,00 mmol). Веднага започва да се образува светла утайка. Разбъркването продължава 10 min, след което се прибавят още 10 mL вода и реакционната смес се разбърква в продължение на още 3 min. Отделените кристали се филтурват при понижено налягане и се промиват с вода до неутрално pH. Утайката се промива двукратно с етанол, като се използват не повече от 3 mL за всяко промиване, тъй като хидразонът е слабо разтворим в етанол. Утайката се изсушава върху филтъра. След около 20 – 30 min прахообразният продукт се прехвърля в тавичка от филтърна хартия за окончателно изсушаване на въздуха. Претегля се и се поставя в пластмасова епруветка, надписана със студентския код. Експериментът се провежда и с втория алдехид. Данните се попълват в таблица.

Напишете структурите на 2,4-динитрофенилхидрозина и на всеки от двата продукта.

Какъв вид стереоизомерия (R/S; E/Z; трео/еритро; мано/глюко; D/L) е възможна за тези хидразони?

2.1. Каква е ролята на сярната киселина (stechиометричен реагент; катализатор; редуциращ агент; окисляващ агент) при получаване на 2,4-динитрофенилхидразон?

2.2. Как би се променила скоростта на реакцията (силно ще се повиши; слабо ще се повиши; няма да се промени; реакцията ще протича много бавно), ако синтезата се провежда в неутрална среда?

2.3. Как би се променила скоростта на реакцията (силно ще се повиши; слабо ще се повиши; няма да се промени; реакцията не протича), ако се провежда в алкална среда?

Характеризиране

Малко количество от всеки от продуктите се поставя в отделни чаши от 25 mL и във всяка се добавят по 10 mL ацетон. Най-добър резултат ще бъде получен, ако разтворите в чашите са с подобен жълт цвят и подобна интензивност на оцветяването. Във всяка чаша се наливат по 5 mL разтвор на NaHCO_3 и се разбъркват.

3.1. Отбележете наблюденията за промяната в цвета на разтворите: цветът не се променя в нито една от чашите; промените на цвета са значителни и в двете чаша; промените на цвета са значителни само в една от чашите.

Към всяка от получените смеси във въпрос **3.1** се добавят по 2 mL от разтвора на NaOH и се разбъркват.

3.2. Отбележете наблюденията за промените в цвета на разтворите: цветът не се променя в нито една от чашите; промените на цвета са значителни и в двете чаша; промените на цвета са значителни само в една от чашите.

4.1. Кои структурни фрагменти в продуктите обясняват промените в цвета при реакцията с NaHCO_3 : наличие на MeO група в положение 4 на бензеновото ядро; наличие на MeO група в положение 3 на бензеновото ядро; наличие на OH група в положение 4 на бензеновото ядро; наличие едновременно на MeO и OH групи?

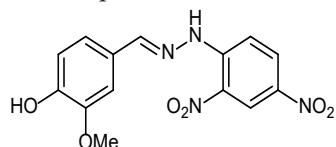
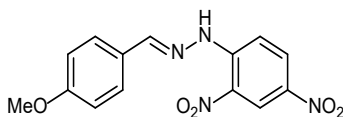
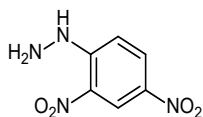
4.2. Кой от посочените процеси е причина за промените на цвета при реакцията на 2,4-динитрофенилхидразон с воден разтвор на NaOH: алкална хидролиза; дехидратация; хидратация; депротониране; дехидрогениране?

4.3. Напишете структурите на главните органични частици, които присъстват във всяка от тестовите реакционни среди.

5. Изчислете процентните добиви за всеки от получените хидразони.

Оценка на задачата

В таблицата се попълват данните с масите на двата хидразона.



1.2. E/Z

2.1. Катализатор;

2.2. Реакцията ще протича много бавно.

2.3. Реакцията не протича.

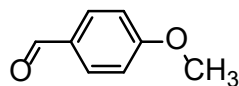
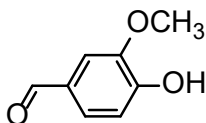
3.1. Промените на цвета са значителни само в една от чашите.

3.2. Промените в цвета са значителни и в двете чаша.

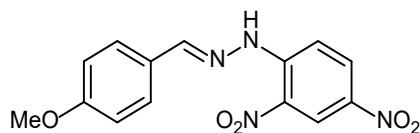
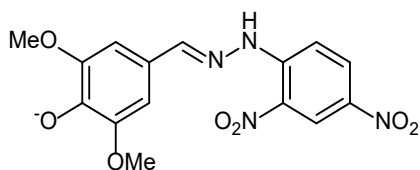
4.1. Наличие на OH група в положение 4 на бензеновото ядро.

4.2. Депротониране

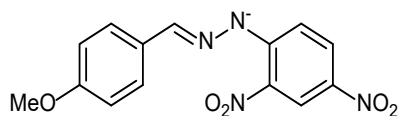
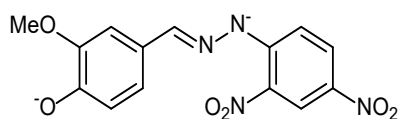
4.3. Изходен алдехид:



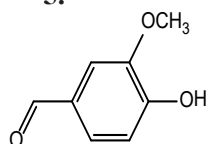
Структури на главните органични частици, които присъстват в разтвор на NaHCO_3 :



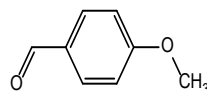
Структури на главните органични частици, които присъстват в разтвор на NaOH :



5.



теор. добив – 0,0332 g;



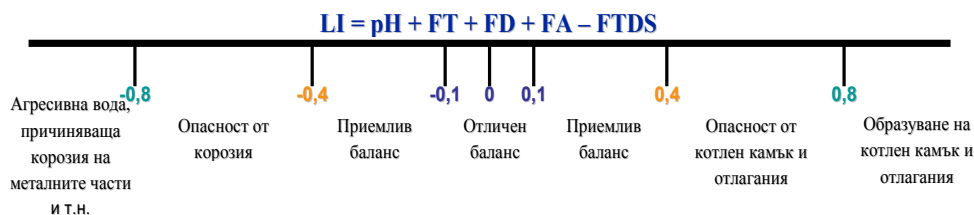
теор. добив – 0,316 g

Максимален брой точки се получават при практически добив в границите 80 – 100%.

Задача 2 (12 точки)

Определяне на индекс на насищане на Langelier за вода от плувен басейн

Индексът на насищане на Langelier (LI) е мярка за корозионното действие на водата в плувните басейни, както и за нейната способност да разтваря или да утаява калциев карбонат. Ако LI е приблизително 0, водата се смята за „балансирана“. Ако LI е положително число, водата има склонност да утаява калциев карбонат и да образува котлен камък. Ако LI е отрицателно число, водата е корозионно действаща и разтваря калциев карбонат. LI е комбинация от фактори на физични величини, дадени в таблица 1, и се изчислява по формулата:



pH : рН стойност

FT : Температурен фактор

FD : Фактор на калциева твърдост – Calcium hardness (CH)

FA : Фактор на обща алкалност – Total alkalinity (TA)

FTDS : Фактор на общи разтворени твърди вещества – Total dissolved solids

Задачата е да се определи стойността на LI на предоставена водна проба. Твърдостта се изразява чрез концентрацията на CaCO_3 (в mg L^{-1}). Общата алкалност е киселинен еквивалент на общото количество карбонат и хидрогенкарбонат, изразено в $\text{mg L}^{-1} \text{CaCO}_3$, докато TDS се преизчислява като концентрация на NaCl (в mg L^{-1}).

Таблица 1. Стойности и съответстващи фактори

Температура, °C	FT	Калциева твърдост (CH), $\text{mg L}^{-1} \text{CaCO}_3$	FD	Обща алкалност (TA), $\text{mg L}^{-1} \text{CaCO}_3$	FA	Общи разтворени твърди вещества (TDS), $\text{mg L}^{-1} \text{NaCl}$	FTDS
0	0.0	5	0.3	5	0.7	0	12.0
3	0.1	25	1.0	25	1.4	-	-
8	0.2	50	1.3	50	1.7	1000	12.1
12	0.3	75	1.5	75	1.9	-	-
16	0.4	100	1.6	100	2.0	2000	12.2
19	0.5	150	1.8	125	2.1	-	-
24	0.6	200	1.9	150	2.2	3000	12.25
29	0.7	250	2.0	200	2.3	-	-
34	0.8	300	2.1	300	2.5	4000	12.3
41	0.9	400	2.2	400	2.6	-	-
53	1.0	600	2.35	800	2.9	5000	12.35
-	-	800	2.5	1000	3.0	-	-
-	-	1000	2.6	-	-	6000	12.4

Процедури

Калциевата твърдост се определя чрез комплексометрично титруване с EDTA ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$). То се извършва в силно алкална среда, за да

се маскира магнезият (големи количества Mg^{2+} пречат на определянето поради съутаяване на калций с $Mg(OH)_2$; нещо повече, индикаторът за комплексометричното титруване се адсорбира върху $Mg(OH)_2$, което пречи да се наблюдава промяната в цвета му). След прибавяне на основата, титруването трябва да се проведе веднага, за да се избегне утаяване на $CaCO_3$.

1.1 Изразете с химично уравнение реакцията, която протича при титруване с Na_2H_2Y .

Процедура за определяне на калций

- Налейте в бюретата стандартния разтвор на **EDTA** (с точна концентрация 0,0443 M).
- Отпипетирайте в Ерленмайерова колба аликвота с обем 20 mL от водната проба.
- Добавете 3 mL от разтвора на NaOH с концентрация 2 mol L⁻¹.
- Прибавете на върха на шпатула индикатор murexide, така че да получите розов разтвор.
- Титрувайте получената смес с EDTA до промяна на цвета на индикатора от розов в лилав.

1.2 Напишете резултатите в таблица.

2. Изчислете твърдостта на водната проба в mg L⁻¹ $CaCO_3$.

Измерване на pH

Поставете около 70 – 90 mL от водната проба в чиста Ерленмайерова колба.

- Отстранете предпазната капачка на pH-метъра.
- Измийте електрода с дестилирана вода.
- Включете pH-метъра посредством превключвателя ON/OFF.
- Потопете прибора в тествания разтвор и внимателно разбъркайте.
- Оставете колбата на лабораторната маса и изчакайте да се стабилизира показанието на прибора (не повече от 1 минута).
- Отчетете и запишете стойността на pH.
- Изключете pH-метъра посредством превключвателя ON/OFF, измийте електрода с дестилирана вода и поставете обратно предпазната капачка.

3.1. Запишете стойността на pH.

3.2. Коя форма на въглеродната киселина (карбонат, хидрогенкарбонат, въглеродна киселина) преобладава във водната проба? Обосновайте отговора с изчисления.

Дисоциационните константи на въглеродната киселина са: $K_1 = 4,5 \times 10^{-7}$; $K_2 = 4,8 \times 10^{-11}$.

3.3. Напишете йонното уравнение на доминиращата реакция, която протича при титруване на водната проба със HCl.

Определяне на обща алкалност

За да се определи общата алкалност, водната проба трябва да бъде титрувана до H_2CO_3 . Използва се киселинно-основен индикатор methyl orange, който започва да променя цвета си от жълт към оранжев при рН около 4,5.

- Проплакнете бюретата с дестилирана вода и я запълнете със стандартен разтвор на HCl (с точна концентрация $0,0535 \text{ mol L}^{-1}$).
- Отпипетирайте от водната проба аликвота с обем $50,0 \text{ mL}$, поставете я в Ерленмайерова колба и прибавете 3 капки от разтвора на methyl orange.
- Ако пробата е оранжева преди прибавяне на киселината, нейната обща алкалност е нула. Ако разтворът е жълт, титрувайте го със стандартния разтвор на киселината до първата забележима промяна на цвета на разтвора в оранжево.

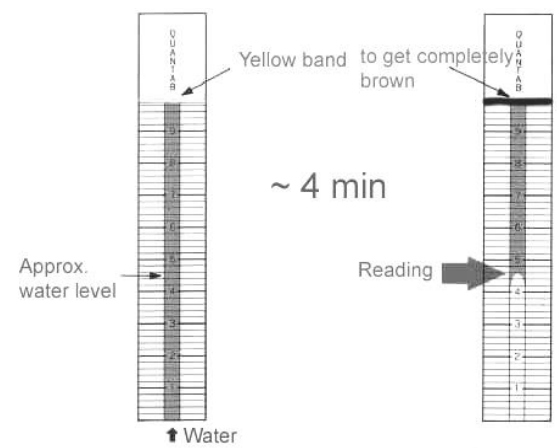
4.1. Отчетете обема на използвания за титруването разтвор.

4.2. Изчислете общата алкалност (в $\text{mg L}^{-1} \text{ CaCO}_3$).

5. Измерване на температурата. Отчетете температурата на термометъра, разположен на масата за общо ползване, и запишете стойността ѝ.

6. Определяне на TDS във водната проба с помощта на тестова лента.

- Напълнете чаша с водната проба, така че да се получи стълб течност с височина около 3 cm . Потопете тестовата лента във водата, така че течността да не докосва жълтата ивица на върха на лентата.
- Изчакайте 3 – 4 минути, докато жълтата ивица стане изцяло кафява. Отчетете показанието, както е посочено на фигура 1, с точност един знак след десетичната запетая.
- Запишете отчетената стойност.
- Намерете TDS концентрацията като концентрация на NaCl в mg L^{-1} , като ползвате таблицата, разположена в долната част на фиг. 1.



Показание	Конц. на NaCl, mg/L
1,4	360
1,6	370
1,8	420
2,0	430
2,2	470
2,4	530
2,6	590
2,8	660
3,0	730
3,2	800
3,4	880
3,6	960
3,8	1050
4,0	1140
4,2	1240
4,4	1340
4,6	1450
4,8	1570
5,0	1700

Фигура 1. Начин на работа при определяне на фактора на общи разтворени твърди вещества (TDS)

е) Напишете концентрацията на NaCl.

7. Изчислете LI, като използвате намерените стойности на всички фактори с точност два знака след десетичната запетая.

Теоретични въпроси. Корекция на водния баланс

Ако стойността на LI се отклонява значително от нула, е необходимо тя да бъде коригирана.

Разполагате с водна проба от плуven басейн, анализирана по описания по-горе начин. Резултатите от анализа са: CH = 550 mg L⁻¹, FD = 2,31, TA = 180 mg L⁻¹, FA=2,26, t° = 24°C, FT = 0,6; TDS = 1000 mg L⁻¹, FTDS = 12,1, pH = 7,9, LI = 0,97.

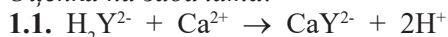
Към различни водни проби от плувния басейн, всяка от които е с обем 200 mL, са прибавени 10 mL 0,0100 M разтвори на реагентите (NaHCO₃, NaOH, NaHSO₄, CaCl₂, EDTA (динатриева сол дихидрат) и HCl) (по един реагент за една проба).

8. Ще се утай ли CaSO₄ при прибавянето на NaHSO₄?

Произведението на разтворимост на CaSO_4 е 5×10^{-5} . Приемете, че при прибавянето на който и да е от дадените по-горе реагенти не се образува утайка от CaCO_3 .

9. Попълнете таблица 2, така че да покажете тенденциите на промените, които настъпват в резултат на прибавяне на всеки от реагентите към отделна водна проба (използвайте „+“, ако факторът нараства; „-“, ако намалява; „0“, ако не се променя).

Оценка на задачата:



1.2. Максимален брой точки се присъждат, ако полученият обем се отклонява от точния с не повече от $\pm 0,15 \text{ mL}$.

3.1. Максимален брой точки се присъждат, ако измерената стойност за pH се отклонява от точната с не повече от $\pm 0,2$.

3.2. Измерената стойност е $\text{pH} \sim 8 \Rightarrow$ това е буферен разтвор (H_2CO_3 - HCO_3^-). Тогава:



4.1. Максимален брой точки се присъждат, ако полученият обем се отклонява от точния с не повече от $\pm 0,15 \text{ mL}$.

6.с. Максимален брой точки се присъждат, ако получената стойност се отклонява от точната с не повече от $\pm 0,1$.

8. $[\text{Ca}^{2+}] = V_{\text{EDTA}} \times c_{\text{EDTA}} / 20 \times 200 / (200 + 10) = 2,2 \times 0,05 / 20 \times 200 / 210 = 0,00524 \text{ mol/L}$

При добавяне на NaHSO_4 , $[\text{SO}_4^{2-}] = 0,01'10 / (200 + 10) = 0,000476 \text{ mol/L}$

Тогава $[\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 0,00524'0,000476 = 2,5'10^{-6} < K_s \Rightarrow$ утайка от CaSO_4 не се образува.

Таблица 2. Тенденции на промените във водна проба при корекция на водния баланс

Реагент	pH	FA	FD	FTDS	LI
NaHCO_3	+	+	0	+	+
NaOH	+	+	0	+	+
NaHSO_4	-	-	0	+	-
CaCl_2	0	0	+	+	+
$\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$	-	-	-	+	-
HCl	-	-	0	0	-

Задача 3. (15 точки)

Определяне на молекулна маса чрез вискозиметрия

Вискозитетният коефициент е мярка за съпротивлението на течностите при тяхното изтичане. Той може да бъде определен чрез измерване на скоростта, с която течност изтича през тънка капиляра. Вискозитетът на разтвор на полимер нараства с увеличаване на концентрацията му. При постоянна концентрация по-силните взаимодействия разтворител – полимер са причина за по-висок вискозитет. При условие че плътността на разреден разтвор на полимер е равна на плътността на разтворителя, редуцираният вискозитет на разтвора на полимера η_{red} с концентрация c (g mL^{-1}) се дефинира по следния начин:

$$\eta_{red} = \frac{t - t_0}{t_0 c} \quad [\text{mL} / \text{g}],$$

където t и t_0 са съответно времената за изтичане на разтвор и чист разтворител. Зависимостта на редуцирания вискозитет на разредени разтвори на полимер от концентрацията е следната:

$$\eta_{red}(c) = [\eta] + kc,$$

където k е параметър ($\text{mL}^2 \text{g}^{-2}$), а $[\eta]$ е действителната стойност на вискозитета (mL g^{-1}). Действителната стойност на вискозитета $[\eta]$ се определя чрез екстраполиране на редуцирания вискозитет към нулева концентрация на полимера. Действителната стойност на вискозитета е свързана с молекулната маса M на полимера по уравнението на Mark-Kuhn-Houwink:

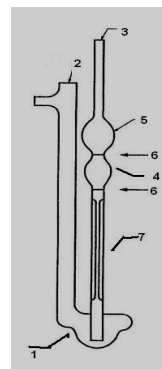
$$[\eta] = KM^\alpha,$$

където K и α са константи за конкретна двойка разтворител – полимер при дадена температура. Следователно M може да бъде определена от уравнението на Mark-Kuhn-Houwink чрез използване на експериментални данни за $[\eta]$ и справочни данни за K и α .

Начин на работа на вискозиметъра (фиг. 2)

- 1, 5 – събирателни съдове;
- 2, 3 – допълнителни тръби;
- 4 – мерителен съд;
- 6 – марки; 7 – капиляра

Фигура 2. Начин на работа на вискозиметъра



а) Закрепете вискозиметъра така, че тръбата (3) да е разположена вертикално и събирателният съд (1) да стои върху плочата на лабораторния статив. Нагласете фиксиращата щипка възможно най-ниско.

б) С помощта на пипета налейте 10 mL от анализираната течност в събирателния съд (1) през тръбата (2).

в) Свържете Пи-помпата или гумената круша за пълнене на пипети с горния край на тръбата (3) и засмучете течността в мерителния съд (4), така че течността да навлезе в събирателния съд (5). Когато засмуквате течността, избягвайте образуването на въздушни мехурчета в капилярата (7) и съдчетата (4, 5), тъй като това може да доведе до значителни експериментални грешки. Менискът на течността трябва да бъде около 10 mm над горната марка (6).

г) Нулирайте секундомера и отстранете Пи-помпата или крушата от тръбата (3). Течността започва да изтича надолу към събирателния съд (1).

д) Измерете *времето на изтичане*: стартирайте секундомера, когато менискът на течността съвпадне с горната марка (6), и спрете секундомера, когато менискът на течността съвпадне с долната марка (6).

Промийте вискозиметъра три пъти с вода от чешмата и след това веднъж с дестилирана вода, преди да пропуснете нова проба полимерен разтвор. Не е необходимо да промивате вискозиметъра с разтвор на полимер.

Процедура

Предоставена е серия водни разтвори на полимери (0,01 g mL⁻¹, изходни разтвори). Три от разтворите P1-P4 са разтвори на поливинилов алкохол, а четвъртият е на частично хидролизиран поливинилацетат, съдържащ около 10% нехидролизиран поливинилацетат. Не е известно кой от разтворите P1-P4 е частично хидролизиран поливинилацетат. Молекулните маси на полимерите P1-P4 са дадени в таблица 3.

Проба X е поливинилов алкохол с непозната молекулна маса

Трябва да идентифицирате коя от пробите P1-P4 е разтворът на частично хидролизиран поливинилацетат, и да определите молекулната маса на полимера X.

1. Напишете реакционна схема за получаване на поливинилов алкохол чрез хидролиза на поливинилацетат.

2. Изберете кой от полимерите (поливинилов алкохол или частично хидролизиран поливинилацетат) показва по-силно взаимодействие с водата, и сравнете вискозитетите на водните разтвори на пълно и частично хидролизирания поливинилацетат. Приемете, че концентрацията на разтворите и молекулните маси на полимерите са еднакви.

3. Измерете и запишете скоростта на изтичане на чистия разтворител (дестилирана вода).

4. Измерете времената за изтичане на изходните разтвори P1-P4 и на X. Изчислете редуцираните вискозитети. Проведете толкова измервания, колкото са необходими за правилно усредняване.

5. Кой от дадените разтвори P1-P2-P3-P4 е пробата от частично хидролизиран поливинилацетат? Вземете под внимание дадените молекулни маси на полимерите P1-P4 (не използвайте този полимер в следващата част от експеримента).

6. За да се определят параметрите на уравнението на Mark-Kuhn-Houwink и да се изчисли неизвестната молекулна маса на полимера X, изберете двата най-подходящи разтвора на поливинилов алкохол (от разтворите P1; P2; P3; P4) с различни молекулни маси. Приемете, че абсолютната грешка в определянето на действителната стойност на вискозитета не зависи от молекулната маса на пробата.

7. Като използвате подходящи мерителни стъклени прибори за приготвяне на разтворите, измерете времето на изтичане на определен брой разреждени разтвори на три проби поливинилов алкохол (пробата с непознатата молекулна маса (X) и двойката проби поливинилов алкохол, избрани в т. 6) и изчислете съответстващите им редуцирани вискозитети. Когато изчислявате концентрациите на разредените разтвори, приемете, че плътността на полимерните разтвори е равна на тази на чистата вода. Определете действителните стойности на вискозитета на всяка от изследваните проби.

Таблица 3. Молекулните маси на полимерите P1-P4

Приблизителна молекулна маса	Код на пробата
26650	P2
50850	P1
65300	P4
91900	P3

Таблица 4. Обобщение на експерименталните резултати

Проба	P _{__}	P _{__}	X
Концентрация (c), g mL ⁻¹	0.01	0.01	0.01
Редуциран вискозитет (η_{red}), mL g ⁻¹			
c (1-во разреждане), g mL ⁻¹			
η_{red} , mL g ⁻¹			
c (2-ро разреждане), g mL ⁻¹			
η_{red} , mL g ⁻¹			
c (3-то разреждане), g mL ⁻¹			
η_{red} , mL g ⁻¹			

с (4-то разреждане), g/mL:			
η_{red} , mL/g			
с (5-о разреждане), g mL ⁻¹			
η_{red} , mL g ⁻¹			

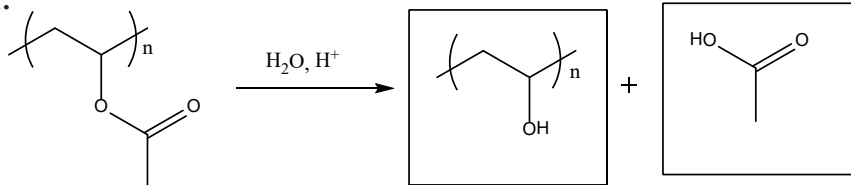
Обобщение на експерименталните резултати (попълнете само измерените стойности) направете в таблица 4.

8. Напишете уравнението, което ще използвате, за да определите K и α . Определете стойностите на K и α за водния разтвор на поливинилов алкохол.

9. Като използвате получените стойности за K и α , както и действителната стойност на вискозитета на разтвора на непознатия полимер **X**, изчислете молекулната маса на полимера **X**. Ако не сте успели да определите K и α , използвайте стойностите: $K = 0,1 \text{ mL g}^{-1}$ и $\alpha = 0,5$.

Оценка на задачата

1.



2. Поливинилов алкохол; $\eta_{\text{поливинилов алкохол}} > \eta_{\text{частично хидролизиран поливинилацетат}}$

4. Максимален брой точки се присъждат, ако получените стойности за редуцирания вискозитет на разтворите P1; P2; P3; P4, X са съответно в интервалите: 89 – 95; 36 – 42; 115 – 131; 51 – 59; 65 – 73.

7. Максимален брой точки се присъждат, ако получените действителни стойности на вискозитета на разтворите P1; P2; P3; P4, X са съответно в интервалите: 37 – 57; 20 – 28; 40 – 66; 26 – 38; 33 – 45.

8. $\lg[\eta] = \lg K + \alpha \lg M$

9. $23,7 = 0,1 M^{0,5}$ Ъ $237 = M^{0,5}$; $M = 237^2 = 56169 \sim 56200$

Максимален брой точки се присъждат, ако получените стойности за K , α и M са съответно в интервалите: 0,02 – 0,04; 0,6 – 1,0; 45000 – 65000.

ТЕОРЕТИЧНИ ЗАДАЧИ

Задача 1. Клатратно оръжие (8 точки)

На дъното на морета и океани има огромни запаси метан под формата на клатратни съединения, наречени хидрати на метана. Те могат да се извличат и да се използват като източник на енергия или суровина за органичния синтез. Въпреки това учените са сериозно обезпокоени от възможността за спонтанно

разпадане на хидратите, предизвикано от повишаване температурата на океана. Смята се, че ако значително количество метан се отдели в атмосферата, океаните ще се затоплят по-бързо поради парниковия ефект, което ще ускори разлагането на клатратите. В резултат на експлозия на получената смес от метан и въздух и/или на изменения в състава на атмосферата всички живи същества могат да изчезнат. Този апокалиптичен сценарий се нарича „клатратно оръжие“ (фиг. 3).



Фигура 3. Експлозия на смес от метан и въздух

При пълното разлагане на 1,00 g хидрат на метана при 25°C и атмосферно налягане (101,3 kPa) се отделят 205 mL метан.

1. Определете n (не е задължително да бъде цяло число) във формулата на хидрата на метана $\text{CH}_4n\text{H}_2\text{O}$.

Реално съществуващият хидрат на метана има нестехиометричен състав, близък до $\text{CH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. При атмосферно налягане хидратът на метана се разлага при -81°C. При високи налягания (напр. на дъното на океана) той е стабилен при значително по-високи температури. При разпадането на хидрата на метана се получават газообразен метан и вода в твърдо или течено състояние (в зависимост от температурата).

2. Напишете уравнението на разлагане на 1 mol $\text{CH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, при което се получава вода в твърдо състояние (лед), $\text{H}_2\text{O}(\text{s})$.

Енталпията на този процес е 17,47 kJ·mol⁻¹. Приемете, че: енталпията не зависи от температурата и налягането; изменението на обема при разлагане на хидрата е равно на обема на отделения метан; метанът е идеален газ.

3. Определете външното налягане, при което разлагането на хидрата на метана до метан и лед (описано в т. 2) се извършва при температура -5 °C.

4. Определете минималната възможна дълбочина на чиста вода в течено състояние, на която хидратът на метан все още е стабилен.

За да отговорите на този въпрос, първо трябва да оцените каква е минималната температура, при която хидратът на метана може да съществува в рав-

новесие заедно с вода в течно състояние. Отбележете вашия отговор: 272,9 K, 273,15 K, 273,4 K.

През 2009 г. големи запаси метан са открити на дъното на езерото Байкал. При издигане на проби хидрат на метана от дълбочина 1400 m е установено, че те започват да се разлагат на дълбочина 372 m.

5. Определете температурата на водата в езерото Байкал на дълбочина 372 m. Енталпията на стапяне на лед е $6,01 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

На нашата планета масата на метана, влизаща в състава на хидратите, е не по-малко от $5 \cdot 10^{11}$ тона. Представете си, че този метан е изгорял при взаимодействие с атмосферен кислород.

6. Изчислете с колко градуса би се повишила температурата на земната атмосфера в резултат на този процес.

Енталпията на изгаряне на метан е $-889 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; общият топлинен капацитет на земната атмосфера е $4 \cdot 10^{21} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$.

Задача 2. Прекъсната фотосинтеза, или реакция на Hill (7 точки)

В изследванията, свързани с фотосинтеза, има няколко революционни експеримента, които съществено обогатяват познанията ни за този много сложен процес. Един от тези експерименти е извършен през 1930 г. от английския биохимик Robert Hill. Ще разгледаме някои данни, получените от него, както и такива от следващи експерименти.

1. В растенията под действие на светлина въглеродният диоксид се редуцира до въглехидрати (означени като $\{\text{CH}_2\text{O}\}$) и се отделя кислород. Напишете сумарното уравнение на реакцията на фотосинтеза в растенията.

Основна част от процеса фотосинтеза се извършва в хлоропластите – съдържащи хлорофил органи на растителните клетки, които поглъщат светлина. Hill изолира хлоропласти от клетките чрез смилане на листа в разтвор на захароза. Извънклетъчните хлоропласти не произвеждат кислород в присъствие на светлина, дори и в присъствието на CO_2 . Обаче при добавяне на разтвор на калиев триоксалатоферат(III) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ (в излишък от калиев оксалат) към суспензия от хлоропласти Hill наблюдава отделяне на кислород под действие на светлина дори и в отсъствие на CO_2 .

2. Експериментът на Hill позволява да се определи източникът на кислород в процеса на фотосинтеза. Напишете формулите на окислителя и на редуктора при фотосинтеза в растителни клетки и за реакцията в извънклетъчните хлоропласти (реакция на Hill).

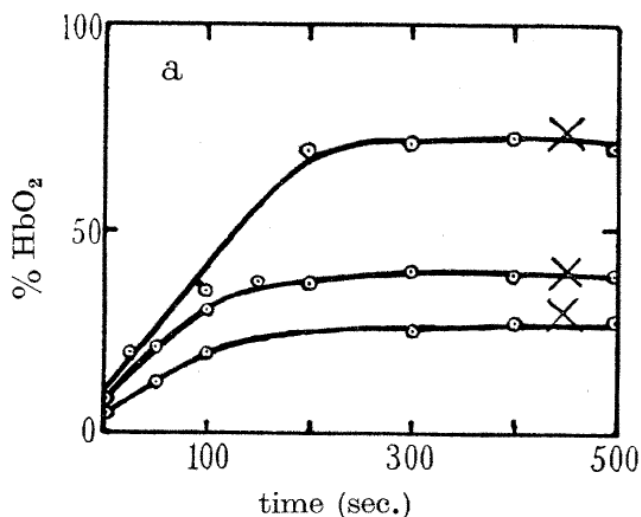
Hill измерва количеството на отделения кислород, като използва хемоглобин (Hill го нарича мускулен и го обозначава с Hb), който свързва цялото количество молекулен кислород в съотношение 1:1, при което се образува HbO_2 . Началната концентрация на Hb е $0,6 \cdot 10^{-4} \text{ M}$. Кинетични криви, съответстващи

на различни концентрации на $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$, са показани на фигура 4 (горната крива съответства на концентрация, равна на $2,0 \cdot 10^{-4}$ M).

3а. От фиг. 4 определете молното отношение Fe/O_2 в края на реакцията. Не отчитайте желязото от хемоглобина.

3б. Напишете уравнението на реакцията на Hill, като приемете, че тя протича с висок добив.

3с. Като използвате данните от таблица 5, определете реакционната енергия на Gibbs за реакцията на Hill при $T = 298$ K, парциално налягане на кислорода 1 mm Hg, pH = 8 и стандартни концентрации на останалите вещества. Спонтанна ли е реакцията при тези условия?



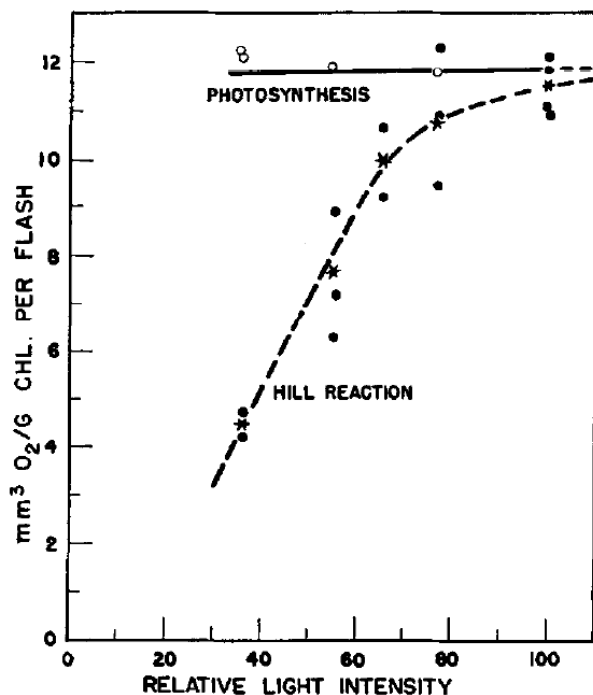
Фигура 4. Част на свързания хемоглобин HbO_2 (спрямо началното количество на Hb) като функция от времето. Кръстчетата показват края на реакцията (фиг. 2а от оригиналната статия на Hill (1939))

Таблица 5. Стандартни електродни потенциали

Полуреакция	E° , V
$O_2 + 4H^+ + 4e \rightarrow 2H_2O$	+1.23
$CO_2 + 4H^+ + 8e \rightarrow \{CH_2O\} + H_2O$	-0.01
$Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}$	+0.77
$Fe^{3+} + 3e \rightarrow Fe^0$	-0.04
$[Fe(C_2O_4)_3]^{3-} + e \rightarrow [Fe(C_2O_4)_3]^{4-}$	+0.05
$[Fe(C_2O_4)_3]^{4-} + 2e \rightarrow Fe + 3C_2O_4^{2-}$	-0.59

Днес терминът „реакция на Hill“ означава фотохимично окисление на вода в растителни клетки или изолирани хлоропласти от който и да е окислител, различен от въглероден диоксид.

В друг експеримент (1952 г.) като окислител в реакцията на Hill, протичаща под действие на светлина в зелени водорасли *Chlorella*, е използван подкислен разтвор на хинон. Експерименталните данни са показани на фиг. 5. Дадени са графики на зависимостта на обема кислород (в mm^3 , при температура 10°C и налягане 740 mm Hg) за един грам хлорофил и за еднократно осветяване от интензитета на светлината за обикновена фотосинтеза и за реакция на Hill. Показано е, че максималният добив на кислород е един и същ за обикновената фотосинтеза и за реакцията на Hill.



Фигура 5. Обем на кислород (в mm^3 при температура 10°C и налягане 740 mm Hg) за един грам хлорофил и за еднократно осветяване като функция на интензитета на светлината за природна фотосинтеза и за изолирани хлоропласти (фиг. 1 от оригиналната статия на Ehrmantraut & Rabinovitch, 1952)

4a. Определете реакционния порядък на фотохимичната реакция на Hill по отношение на интензитета на светлината при нисък и при висок интензитет.

4b. Колко молекули хлорофил участват в образуването на една молекула кислород при максимален интензитет на светлината? (Относителната молекулната маса на хлорофила е около 900.)

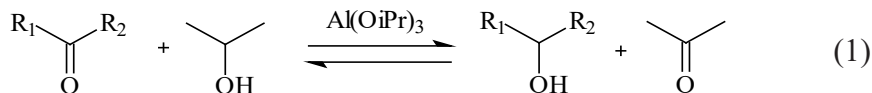
В реакцията на Hill изолирани хлоропласти са облъчвани в продължение на 2 часа с монохроматична светлина с дължина на вълната 672 nm и мощност 0.503 mJ/s, при което се отделят 47.6 mm³ кислород (при същите условия като във в. 4).

5. Изчислете средния брой фотони (не е задължително да бъде цяло число), необходим за преноса на един електрон от редуктора към окислителя в реакцията на Hill.

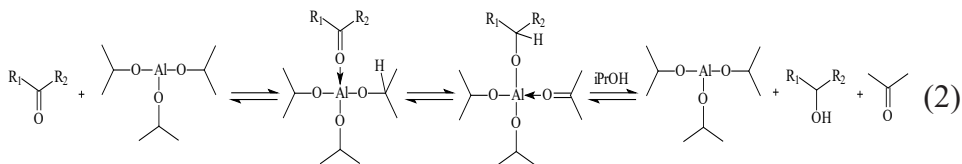
6. Направете изводи въз основа на експериментите, описани във въпроси 2 – 5. За всяко от твърденията (дадени в решенията) (*изберете „Да“ или „Не“*).

Задача 3. Реакция на Meerwein-Schmidt-Ponndorf-Verley (8 точки)

Реакцията на Meerwein-Schmidt-Ponndorf-Verley (MSPV) се използва за получаване на алкохоли от карбонилни съединения. В тази реакция става редукция на карбонилни съединения с алкохоли с ниска молекулна маса в присъствието на алкоксиди на алуминий или други метали:



Механизмът на реакцията включва координиране на карбонилно съединение с алуминиев алкоксид, пренос на хидриден йон във вътрешната сфера на комплекса и следващо преалкоксилиране. Тя е представена схематично по-долу (за краткост преалкоксилирането е показано като едностепенен процес):



Реакцията MSPV е обратима и получаване на висок добив от желания продукт изисква излишък на редуктор. В някои случаи (напр. при редукция на ароматни алдехиди и кетони) равновесната константа е толкова голяма, че обратната реакция може да се пренебрегне.

Таблица 6 съдържа стандартни ентропии и стандартни енталпии на образуване на течни вещества при 298 К. Дадени са също и температурите на кипене на веществата при налягане 1 бар.

1а. Изчислете минималното масово отношение изопропанол:циклохексанон, което е необходимо, за да се достигне 99% добив на циклохексанол при 298 К. Приемете, че: а) в реакционната смес се установява равновесие; и б) в началната реакционна смес не присъстват продукти на реакцията.

Таблица 6. Стандартни ентропии и енталпии на образуване на течни вещества при 298 К; температури на кипене при налягане 1 бар

Вещество	$\Delta_f H^\circ_{298}$, kJ/mol	S°_{298} , J/(mol·K)	t_{vap} , °C
Ацетон	-248.4	200.4	56
Изопропанол	-318.1	180.6	82
Циклохексанон	-271.2	229.0	156
Циклохексанол	-348.2	203.4	161

1б. Отбележете приемливия(те) начин(и) (предложени в решенията) за увеличаване на добива на циклохексанол.

2. Често скоростоопределящ етап в реакцията MSPV е преносът на хидриден йон или алкохолизата на алкоксида след хидридни пренос. За тези два случая, като използвате дадения по-горе механизъм (2), изведете израз за скоростта на реакцията като функция от текущите концентрации на карбонилното съединение, изопропанола и катализатора. И в двата случая определете порядъците на реакцията по отношение на реагентите и на катализатора. Приемете, че всички етапи на реакцията преди скоростоопределящия етап са бързи и обратими. Използвайте квазиравновесното приближение, ако е необходимо. За краткост използвайте следните означения: **A** – карбонилно съединение, **B** – изопропанол, **C** – катализатор. Интермедиатите може да означите с подбрани от вас съкращения.

Реакцията MSPV може да се използва за получаване на хирални алкохоли в присъствие на хирален катализатор. Например Campbell и сътрудници използват катализатор на основата на хиралния 2,2'-dihydroxy-1,1'-binaphthyl (BINOL), който се синтезира в хода на реакцията от binaphthol и trimethylaluminium:

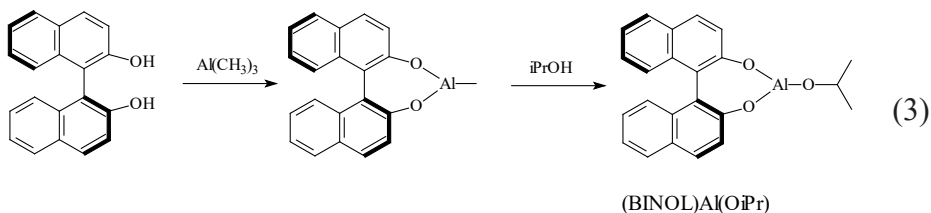
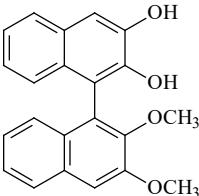
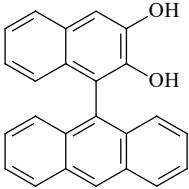
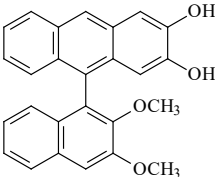
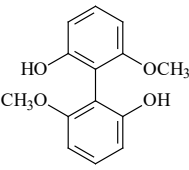
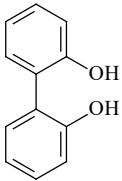
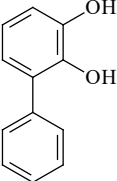


Таблица 7. Съединения, които могат да се използват за синтез на хирални катализатори

Вещество	Може да бъде използвано	Вещество	Може да бъде използвано	
	V			
	V		V	
				

Хиралността на BINOL се дължи на стерично затруднено въртене около връзката C-C. Въпреки стабилността си при стайна температура BINOL може да рацемизира при нагряване.

3. Отбележете кои феноли от таблица 7 (дадена в решението) могат да образуват стабилни (при стайна температура) енантиомери, които да бъдат използвани за получаване на хирален катализатор за горната реакция.

4. За да се характеризира енантиомерната чистота на веществото, се използва величината *енантиомерен излишък* – *ee*. Тя е равна на отношението на разликата от молните концентрации на енантиомерите R и S към тяхната сума:

$$ee = \frac{[R] - [S]}{[R] + [S]}$$

Енантиомерният излишък на чист (*R*)-изомер е единица (или 100 %), докато *ee* на рацемична смес е нула.

Когато се използва енантиомерно чист (BINOL)Al(OiPr) като катализатор на редукцията на α -bromoacetophenone, стойността на *ee* на продукта е 81%. Изчислете стойността на *ee* на продукта на тази реакция, ако стойността на *ee* на катализатора е 50%. Изведете формулата, необходима за това изчисление.

Задача 4. Прост неорганичен експеримент (6 точки)

Съединението **A**, което съдържа метала **X**, е безцветно кристално твърдо вещество, добре разтворимо във вода. То се използва като реагент в аналитичната химия. В алкална среда **A** се превръща в бинерното съединение **B**, което съдържа 6,9 мас.% кислород. При наляване веществото **A** се разлага, като губи 36,5% от масата си.

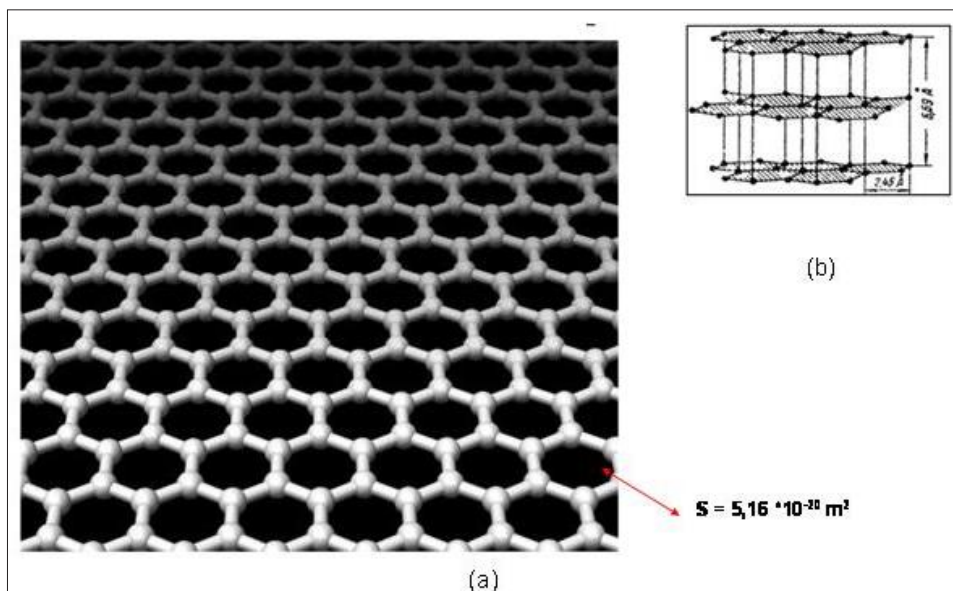
1. Определете метала **X** и веществата **A** и **B**.

2. При добавяне на натриев тиосулфат към воден разтвор на веществото **A** реакционната смес мигновено се оцветява в червено, а след това цветът се променя в червеникавокафяв и след няколко минути пада тъмнокафява утайка **C** (реакция 1). Разтворът над утайката (матерен разтвор) е безцветен. При наляване на 1,10 g от веществото **C** при 600°C във въздушна среда се получава сив прах **X** с маса 0,90 g (реакция 2). При наляване на същото вещество **C** във вакуум (реакция 3) се отделя газ, който може да бъде абсорбиран от суспензия на калциев хидроксид (реакция 4). При продължително съхраняване на утайката под наситен разтвор на бариев перхлорат в 0,1 M HClO₄ цветът на утайката избледнява, докато използването на магнезиев перхлорат не дава такъв ефект. Определете веществото **C**. Напишете уравненията на реакциите 1 – 4.

3. При съхранение на веществото **C** под матерен разтвор (съдържащ излишък от веществото **A**) се образува вещество **D** с жълт цвят. Ако към суспензия на веществото **C** в матерния разтвор се прибавят бариеви йони, се образува смес от веществото **D** и бяла утайка. Предложете формула на веществото **D**, като имате предвид, че **D** съдържа 77,5 мас.% **X**. Напишете уравнението на реакцията на получаване на веществото **D**.

Задача 5. Свойства на графена (14 точки)

Графенът е двумерен материал на въглерода с дебелина един атом (фиг. 6a). За да се образува графит, много слоеве от графен се подреждат заедно (фиг. 6b).



Фигура 6. (а) Структура на графен. Сферите са въглеродни атоми и са подредени в шестоъгълници. Площта на един шестоъгълник от въглеродни атоми е $5,16 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$.

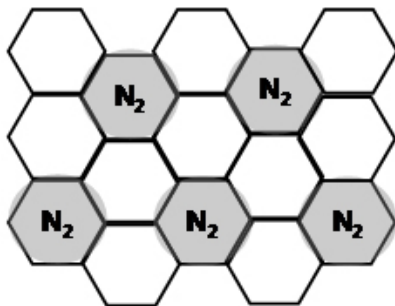
(b) Кристална решетка на графит. Показани са три графенови слоя

Дълго време учените са смятали, че такъв вид структура е нестабилна. През 2004 година Andrey Geim и Konstantin Novoselov публикуват получаването на първите проби от този необикновен материал – откритие, за което получават Нобелова награда през 2010 г.

Експерименталните изследвания върху графените все още са ограничени. Много от свойствата на графена са оценени приблизително. Обикновено няма достатъчно информация за точни изчисления, поради което ще направим приближения и ще пренебрегнем маловажните фактори. В тази задача ще оценяваме адсорбционните свойства на графена.

1а. Оценете специфичната повърхност на графена, върху която се извършва адсорбция в m^2/g . Приемете, че графеновата повърхност е отделена от всяква друга твърда повърхност или течност.

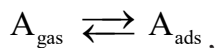
Монослой от азотни молекули е адсорбиран върху външната повърхност на графит (фиг. 7). Приемете, че същото подреждане на азотните молекули е направено върху графенова повърхност.



Фигура 7. Азотни молекули N_2 (сиви кръгчета) върху външната повърхност на графита

1b. Колко грама азот могат да бъдат адсорбирани върху 1 g графен, като приемете, че графеновият слой е разположен върху повърхността на твърда подложка? Оценете обема, зает от тези азотни молекули, след пълната им десорбция от 1 g графен (налягане 1 bar, температура 298 K).

Нека разгледаме адсорбцията като химично равновесие

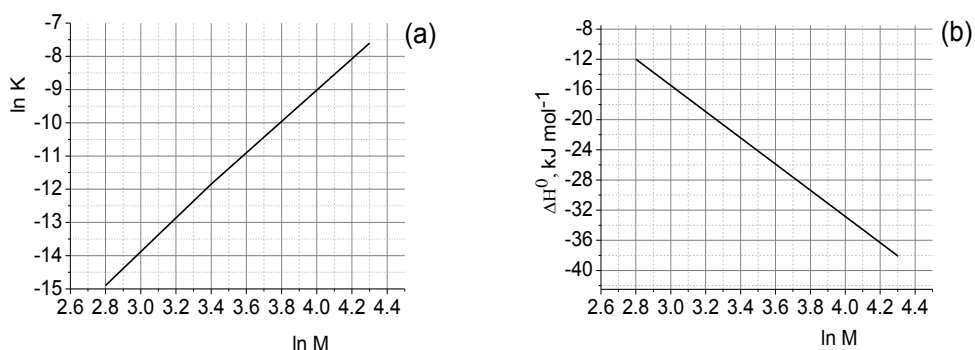


(A_{gas} са молекулите A в газообразно състояние, A_{ads} са същите молекули върху повърхността) с равновесна константа K :

$$K = \frac{n_{A_{\text{ads}}} (\text{mol/m}^2)}{p_{A_{\text{gas}}} (\text{bar})}$$

(такова предположение е основателно, ако върху повърхността е адсорбиран малък брой молекули).

Адсорбционните свойства на графена могат да бъдат оценени от данните за адсорбция върху правилен тримерен графит. Енталпията на адсорбция (ΔH° за реакция (1)) на всяка молекула A върху графена е средно с 10% по-малко отрицателна в сравнение с тази върху графита. Върху графит адсорбираната молекула е свързана по-здраво, което се дължи на взаимодействието с по-долните графенови слоеве в решетката (фиг. 1b) и следователно енталпията на адсорбция е по-отрицателна. Приемете, че стандартните ентропии на адсорбция върху графен и графит са еднакви.



Фигура 8. Термодинамични свойства за адсорбция на алкани върху повърхност графит. (a) $\ln K$ {mol/m²/bar} като функция от $\ln M$ (M – молна маса на алкана в g/mol); (b) ΔH° на адсорбция като функция от $\ln M$. И в двата случая се приемат линейни зависимости

2. Колко мола CCl_4 , n , са адсорбирани върху 1 g графен при $p(\text{CCl}_4) = 10^{-4}$ bar, ако $2,0 \times 10^{-7}$ mol CCl_4 са адсорбирани върху 1 m² графит при $p(\text{CCl}_4) = 6,6 \times 10^{-5}$ bar? Приемете, че графенът е поставен върху повърхността на твърда подложка и взаимодействието на CCl_4 с подложката не променя енталпията на адсорбция на CCl_4 върху графена. Температурата и в двата случая е 293 K. ΔH° на адсорбция на CCl_4 върху графит е $-35,1$ kJ/mol.

Очаква се графеновите филми да бъдат чувствителни газови детектори. Ако 10^9 частици газ са адсорбирани върху 1 cm² графенова повърхност, това е достатъчно, за да се измери промяна на електрическото съпротивление на графеновия слой и да се регистрира присъствието на газ в обкръжението.

3. Определете минималното съдържание на етан във въздуха (в молни %) при атмосферно налягане ($T = 293$ K), при което графенов сензор ще регистрира този газ. Известните данни за адсорбцията на алкана върху графит са показани на фиг. 8. Приемете, че въздухът не влияе върху адсорбционните свойства на етана.

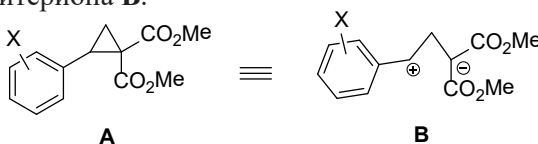
Таблица 8. Информация за съединенията

	Отношение на броя на групите, съдържащи водород					Емпирична формула
	Неароматни				Ароматни CH	
	CH	CH ₂	CH ₃	OH		
A1	1	1	1+1+1	0	2+2	(C ₁₄ H ₁₆ O ₅) _n
F	1	1	1+1+1	0	2+2	(C ₁₄ H ₁₆ O ₅) _n
G	1+1+1	0	2+1	0	2+2	(C ₁₄ H ₁₆ O ₅) _n
H	1	1	1+1+1	0	2+2	(C ₁₄ H ₁₆ O ₅) _n

I	1+1+1	1+1	2+1+1+1+1	0	2+2+1+1+1	(C ₁₄ H ₁₆ O ₅) _n
J	0	0	1+1	1	1+1+1+1+1	(C ₁₃ H ₁₂ O ₄) _n
K	1+1	1	2+1+1+1	0	1	(C ₁₆ H ₂₀ O ₇) _n
L	1+1+1+1+1	1	2+2+1+1+1+1	0	2+2+1	(C ₅ H ₆ O ₂) _n

Задача 6. Циклопропани – толкова прости, толкова фантастични (7 точки)

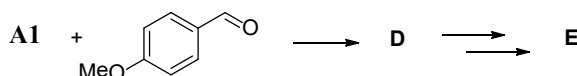
Циклопропаните, носещи донорни и акцепторни заместители при съседни въглеродни атоми, например **A**, показват висока реактивоспособност, подобна на тази на 1,3-двистерйона **B**.



A1 (X = 4-OMe) претърпява отваряне на тричленния пръстен в катализирана от Люисова киселина реакция с 1,3-диметоксибензен като нуклеофил, при което се получава продуктът **C**.

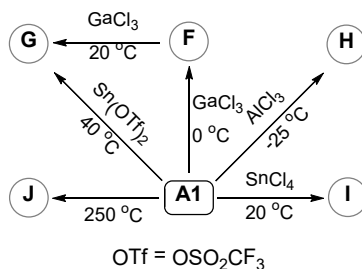
1. Напишете структурната формула на **C**.

A1 участва в реакции на циклоприсъединяване, анелиране, олигомеризация и др. Следователно „формално [3+2]-циклоприсъединяване между **A1** и 4-метоксибензалдехид води до образуване на петчленен цикъл в **D**. Декарбоксилането на всички карбоксилни групи в **D** води до получаване на **E** (C₁₈H₂₀O₃), който има равнина на симетрия.



2. Напишете структурните формули на **D** и **E**, като означите тяхната стереохимия.

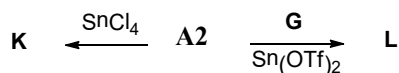
A може да претърпи различни трансформации в присъствие на катализатор без други реакционни партньори. На схемата по-долу са представени някои трансформации, типични за **A1**:



За да се определят структурите на **F-J**, са получени поредица от физикохимични данни (таблица 14). Намерено е, че:

- F** и **G** имат същата молекулна формула като **A1**;
- G** се образува като най-стабилен стереоизомер;
- H** и **I** са структурни изомери;
- H** се образува като индивидуален диастереомер с ос на симетрия C_2 (молекулата изглежда по същия начин след въртене на 180°);
- I** се образува като смес от два диастереомера;
- J** е производно на нафтадена.

В процеса на получаване на **I** една молекула **A1** показва описаната по-горе обичайна реактивоспособност (аналогична на тази на **B**). Друга молекула **A1** се отнася по различен начин. Това поведение се демонстрира с циклопропана **A2** ((диметил-2-(3,4,5-триметоксифенил)циклопропан-1,1-дикарбоксилат; X в **A** = 3,4,5-(MeO)₃), при третирането на който с $SnCl_4$ се получава **K** като смес от два диастереомера. Главният изомер има център на симетрия. Подобна реактивоспособност е показана от **A2** в катализираната от $Sn(OTf)_2$ реакция с **G**, при която се получава **L**.



3. Напишете структурните формули на **F-J**, **L** и на главния изомер на **K**.

Задача 7. Перманганометрия (8 точки)

Количеството на много редуциращи агенти може да бъде определено чрез перманганометрично титруване в алкална среда, което позволява редукция на перманганатните йони до манганатни.

1. Напишете йонното уравнение на реакцията на титруване на формиат с перманганат във воден разтвор, съдържащ ~ 0.5 M NaOH.

Титруването с перманганат в алкална среда често се извършва с прибавяне на бариева сол, което води до утаяване на манганатните йони като $BaMnO_4$.

2. Какъв страничен редокс процес, включващ манганат, се потиска от бариевата сол? Напишете един пример на уравнение на съответната реакция.

Проба с обем 10,00 mL (V_{Mn}) от разтвор на 0,0400 M (c_{Mn}) $KMnO_4$ се поставя във всяка от колбите **A**, **B** и **C** и във всяка колба протича различна реакция.

3. В колба **A**, в която е поставена проба от разтвор, съдържащ непознато количество кротонова киселина (**CA**) $CH_3-CH=CH-COOH$ (m_{CA}), се добавят основа и бариев нитрат (и двете в излишък) и реакционната смес се инкубира в продължение на 45 min. Известно е, че всяка молекула кротонова киселина губи 10 електрона в условията на експеримента. Молната маса на **CA** е 86,09 g/mol.

а) Напишете йонното уравнение на реакцията.

Проба с обем 8,00 mL (V_{CN}) от 0,0100 M (c_{CN}) разтвор на калиев цианид се добавят допълнително към инкубираната смес. Това води до пълно протичане на следната реакция:



Получената утайка от BaMnO_4 се филтрува и излишъкът от цианидни йони във филтрата се титрува с 0,0050 M (c_{Ag}) разтвор на AgNO_3 , докато се образува утайка, която може да бъде забелязана. Обърнете внимание, че и CN^- и CNO^- са аналози на халогенидните йони, но CNO^- дават разтворима сребърна сол.

b) Напишете формулата на комплекса, който се образува при първоначалното добавяне на Ag^+ към разтвора на цианид (преди да се образува утайката).

c) Напишете формулата на образуваната утайка.

d) Изчислете масата на кротоновата киселина (в mg), ако 5,40 mL (V_{Ag}) от разтвора на сребърната сол се изразходват за титруване до достигане на еквивалентния пункт.

4. Друга проба с различна концентрация на кротонова киселина и основа (в излишък) се поставят в колба **B**; в тази смес липсва бариева сол. Като редуциращ агент се добавя излишък от KI (вместо цианид). След това сместа се подкислява и отделеният йод се титрува с 0,1000 M (c_s) разтвор на тиосулфат. За достигане на еквивалентния пункт се изразходват 4,90 mL (V_{SI}) от титранта.

Изчислете масата на кротоновата киселина (в mg).

5. Проба, съдържаща Sn(II), се добавя към колба **C** и средата слабо се алкализират. Калай(II) количествено се окислява до Sn(OH)_6^{2-} , докато се образува утайка като резултат от редукцията на перманганат. Утайката е изолирана, промита, изсушена при 250°C, претеглена (утайката, която не съдържа вода, представлява бинарно съединение Mn_xO_y , с маса (m_{prec}) 28,6 mg) и разтворена в H_2SO_4 в присъствие на излишък от калиев йодид. Отделеният йод се титрува с 0,1000 M разтвор на тиосулфат. Обем 2,50 mL (V_{S2}) от този разтвор е изразходен за достигане на еквивалентния пункт.

a) Определете x и y. Напишете уравнението на реакцията на утаяване.

b) Изчислете масата на калай в пробата (в mg).

Задача 8. Уникалният живот на Archaea (8 точки)

Archaea (archaebacteria) са едноклетъчни микроорганизми, които значително се различават от бактерии и еукариоти на молекулно ниво.

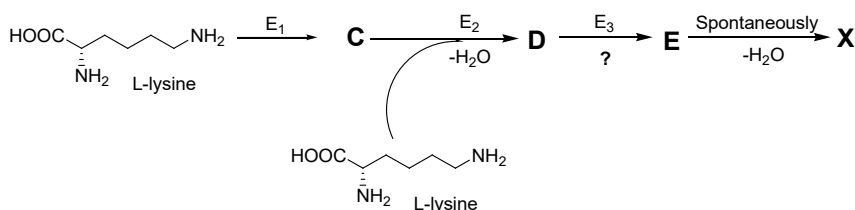
Ензимната реакция на метиламин с вода е главен източник на енергия за някои видове Archaea. При експеримент вид клетъчна култура Archaea е култивирана при pH 7 в анаеробни условия (без кислород) в хранителна среда, съдържаща $^{13}\text{CH}_3\text{NH}_2$ като единствен енергиен източник. След определен инкубационен период е взета и анализирана проба от газа над клетъчната култура Archaea. Установено е, че газът съдържа две вещества – **A** и **B** в молно

отношение съответно 1,00:3,00. Относителната плътност на пробата спрямо H_2 е 12,0.

1. Изчислете обемния състав (в %) на **A** и **B** в сместа.
2. Определете кои са **A** и **B**, ако знаете, че в анализирания газ няма азот. Обосновете отговора с изчисления.
3. Напишете уравнението на ензимната реакция на метиламин с вода, описано в горния експеримент, като използвате преобладаващата форма за всяка от частиците.

Ензими, съдържащи остатък от α -аминокиселина **X**, са намерени в много видове Archaea. Известно е, че **X**: е изградена от атоми на 4 елемента; съдържа 18,8 масови % кислород; притежава единична индивидуална tRNA и се включва в протеините по време на транслация. Аминокиселината *L*-лизин е идентифицирана като предшественик на **X** в Archaea. Всички C и N атоми, открити в **X**, произхождат от две изходни молекули лизин. За да се изяснят биохимичните механизми на образуване на **X**, в моделна система са въведени различни изотопнобелязани форми на *L*-лизин. Резултатите са обобщени в таблица 9.

4. Определете молекулната формула на **X**, като напишете изчисленията. Биосинтезът на **X** в Archaea се осъществява по следната схема ($E_1 - E_3$ – ензими):



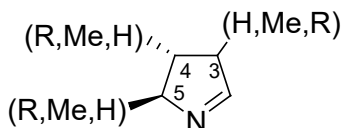
На първата стъпка лизин се трансформира в негов структурен изомер (α -аминокиселина, **C**). От друга страна, **D** съдържа пептидна връзка и **E** съдържа алдехидна група. Всички реакционни коефициенти в горната схема са равни на 1.

Таблица 9. Резултати за молната маса на остатъка на **X**, получени с различни изотопнобелязани форми на *L*-лизин

Изотопен състав на <i>L</i> -лизин (<i>L</i> -lysine)	Молна маса (закръглена до цяло число) на остатъка на X [$RCH(NH_2)CO$], свързан с tRNA, g/mol
Нормален	238
Всички въглеродни атоми са ^{13}C , всички азотни атоми са ^{15}N	253
ϵ -Амино група с ^{15}N	239

5. Напишете молекулните формули на **C**, **D** и **E**. От типовете реакции (окислително деаминиране; декарбоксилиране; вътрешномолекулно деаминиране; хидроксилиране; хидролиза на пептидна връзка) изберете и отбележете **само една**, която съответства на реакцията, катализирана от E_3 . Напишете вашите изчисления.

Съединението **X** съдържа фрагмента:

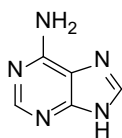


R е обемист заместител ($M > 100$ g/mol). Третият C атом (C-3) не е асиметричен, въглеродните атоми C-4 и C-5 са стереогенни центрове. Всички въглеродни атоми в цикъла са свързани с поне един H атом. Всеки заместител (H, Me и R) се среща само веднъж.

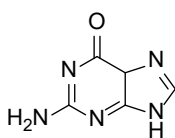
6. Определете позициите на заместителите на H, Me, и R, като напишете вашите разсъждения.

7. Напишете структурните формули на **C** и **X**, като отчетете стереохимията. По пътя от **C** до **X** стереоцентровете не се засягат. Означете всеки стереоцентър в **X** с (*R*) или (*S*).

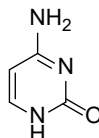
За включване на остатъците на **X** в протеините на Archaea е отговорен само един кодон. Азотните бази, изграждащи този кодон, съдържат общо две екзоциклични аминогрупи и три екзоциклични кислородни атома.



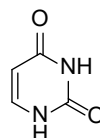
adenine



guanine



cytosine



uracyl

8. Определете нуклеотидния състав на кодона, кодиращ **X**. Напишете броя на базите в кодона (1, 2, 3, 0 или 1, 1 или 2).

По-долу е даден фрагмен от кодираща последователност на mRNA, който съдържа кодоните, кодиращи остатъка **X**, влизащ в състава на ензима на Archaea:

5'...AAUAGAAUUAGCGGAACAGAGGGUGAC...3'

9а. Като използвате таблица 10 с генетичните кодове, определете колко аминокиселинни остатъка влизат в състава на ензимната верига като резултат от трансляцията на този фрагмент.

Таблица 10. Генетичните кодове

а) RNA кодони на двадесет аминокиселини
Втора база

	U	C	A	G	
U	Phe	Ser	Tyr	Cys	U
	Phe	Ser	Tyr	Cys	C
	Leu	Ser	STOP	STOP	A
	Leu	Ser	STOP	Trp	G
C	Leu	Pro	His	Arg	U
	Leu	Pro	His	Arg	C
	Leu	Pro	Gln	Arg	A
	Leu	Pro	Gln	Arg	G
A	Ile	Thr	Asn	Ser	U
	Ile	Thr	Asn	Ser	C
	Ile	Thr	Lys	Arg	A
	Met(start)	Thr	Lys	Arg	G
G	Val	Ala	Asp	Gly	U
	Val	Ala	Asp	Gly	C
	Val	Ala	Glu	Gly	A
	Val	Ala	Glu	Gly	G

Трета база

Трибуквени
съкращения на
аминокиселините

Ala = Alanine

Arg = Arginine

Asn = Asparagine

Asp = Aspartic acid

Cys = Cysteine

Glu = Glutamic acid

Gln = Glutamine

Gly = Glycine

His = Histidine

Ile = Isoleucine

Leu = Leucine

Lys = Lysine

Met = Methionine

Phe = Phenylalanine

Pro = Proline

Ser = Serine

Thr = Threonine

Trp = Tryptophan

Tyr = Tyrosine

Val = Valine

9b. Напишете аминокиселинната последователност, която се получава при транслацията от този фрагмент (започнете от N-края и използвайте трибуквените съкращения за аминокиселините). Имайте предвид, че фрагментът съдържа повече от един аминокиселинен остатък **X**. Ако има повече от една възможност, напишете всички, като ги разделите с /. Ако транслацията е спряла в определена позиция, напишете "STOP".

Таблица 11. Предположения за някои характеристики на двата газа **A** и **B**

Обемна фракция на по-лека газ, %	Молна маса на по-тежкия газ, g/mol
25	31.3
75	90.0
25	27.7
75	49.0
25	26.3
75	45.0

Таблица 12. Нуклеотиден състав на кодона, кодиращ **X**

Азотна база	Брой на азотните бази в кодона				
	1	2	3	0 или 1	1 или 2
A	☒				
C				☒	
G				☒	
U	☒				
A съдържа 1 аминогрупа и 0 кислородни атома. C съдържа 1 аминогрупа и 1 кислороден атом. G съдържа 1 аминогрупа и 1 кислороден атом. U съдържа 0 аминогрупи и 2 кислородни атома. 2 аминогрупи за 3 бази предполага една U. Има 2 аминогрупи и 1 кислороден атом за останалите две бази. A е една от тях. G или C е последната база.					

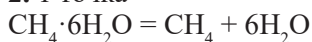
РЕШЕНИЯ И ОЦЕНКА НА ТЕОРЕТИЧНИТЕ ЗАДАЧИ**Задача 1 (19 точки, 8 % от общия брой точки)****1. 2 точки**

От закона за идеалния газ количеството метан е:

$$\nu = \frac{pV}{RT} = \frac{101300 \cdot 205}{10^6 \cdot 8.314 \cdot 298.15} = 8.38 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$$

Тогава количеството вода в хидрата е $\nu = \frac{1 - 8.38 \cdot 10^{-3} \cdot 16}{18} = 4.81 \cdot 10^{-2} \text{ mol.}$

Отношението на количеството вода към количеството метан е $4.81 \cdot 10^{-2} / 8.38 \cdot 10^{-3} \approx 5.75$, т.е. съставът на хидрата на метана е $\text{CH}_4 \times 5.75 \text{H}_2\text{O}$ или $x\text{CH}_4 \times 5.75x\text{H}_2\text{O}$, където x е естествено число.

2. 1 точка**3. 3 точки**

Разлагането на хидрата на метана може да се разглежда като фазов преход, който се подчинява на уравнението на Clausius-Clapeyron: $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$.

$$\Delta V = \frac{RT}{p} + \frac{6M(H_2O_{(s)})}{\rho(H_2O_{(s)})} - \frac{M(CH_4 \cdot 6H_2O)}{\rho(CH_4 \cdot 6H_2O)}$$

Разликата между последните два члена е пренебрежимо малка в сравнение с първия член. Следователно може да се запише следното уравнение:

$$\frac{1}{p} dp = \frac{\Delta H}{RT^2} dT.$$

Тогава зависимостта между налягането и температурата се дава с изрази:

$$p = p_0 \exp\left(\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)\right). \text{ Замествайки } T_0 = 192,15 \text{ K}, T = 268,15 \text{ K}, p_0 = 1 \text{ atm},$$

намираме, че: $p = 22 \text{ atm}$ или $2,2 \text{ MPa}$.

4. 5 точки

При минималната възможна дълбочина сумата от атмосферното налягане и това на водната колона е равна на налягането на дисоциация на хидрата на метана. Температурата трябва да е възможно най-ниска, но не може да бъде по-ниска от температурата на топене на водата при съответното налягане. По този начин температурата и налягането трябва да съответстват на точката на съвместното съществуване на вода, лед, хидрат на метана и газообразен метан. Тъй като температурата на топене на водата намалява с увеличаване на налягането, отговорът е $272,9 \text{ K}$. Замествайки $T = 272,9 \text{ K}$ в уравнението от предишния въпрос, получаваме: $p = 2,58 \text{ MPa}$. Височината на водната колона може да

бъде изчислена с помощта на формулата $h = \frac{p - p_{\text{atm}}}{g\rho(H_2O)}$, където $g = 9,8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$.

От тук може да се изчисли: $h = 250 \text{ m}$

5. 5 точки

От закона на Хес следва, че енталпията на процеса $CH_4 \cdot 6H_2O = CH_4 + 6H_2O(l)$ е $17,47 + 6 \cdot 6,01 = 53,53 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. От предишния въпрос знаем, че при $T_0 = 272,9 \text{ K}$ и $p_0 = 2,58 \text{ MPa}$ се установява равновесие между метана, водата и хидрата на метана. Следователно температурата на разлагане T при налягане $p = 9,8 \times 1000 \times 372 + 101000 = 3746600 \text{ Pa}$ може да се изчисли от уравнението:

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_0} + \frac{R}{\Delta H} \ln \frac{p_0}{p}.$$

Получаваме $T = 277,3 \text{ K}$, или приблизително 4°C (което е в съответствие с измерената температура на водата на подобна дълбочина в езерото Байкал).

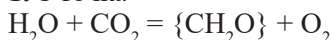
6. 2 точки

При изгаряне на метан се отделя следната топлина:

$$\frac{500 \cdot 10^9 \cdot 10^3}{0.016} \cdot 889 \cdot 10^3 = 2.78 \cdot 10^{22} \text{ J.}$$
 Земната атмосфера ще се загрее с
 $2.78 \cdot 10^{22} / 4 \cdot 10^{21} \approx 7 \text{ K.}$ Следователно: $\Delta T = 7 \text{ K.}$

Задача 2 (19 точки, 7 % от общия брой точки)

1. 1 точка



2. 2 точки

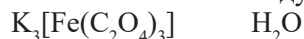
Обикновена фотосинтеза

Окислител Редуктор



Реакция на Hill

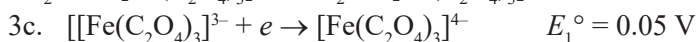
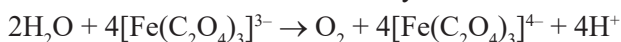
Окислител Редуктор



3. 7,5 точки

3а. От горната крива на фиг. 4 следва, че насищане има при $\sim 75\%$ of HbO_2 .
 $n(\text{Fe}) / n(\text{O}_2) = c(\text{Fe}) / c(\text{HbO}_2) = 2,0 \times 10^{-4} / (0,75 \times 0,6 \times 10^{-4}) = 4,4 : 1$

3б. Отношение $\sim 4:1$ показва, че $\text{Fe}(\text{III})$ е редуцирано до $\text{Fe}(\text{II})$, което в из-
 лишък на оксалатни йони съществува като комплекс:



$$\text{emf: } E^\circ = E_1^\circ - E_2^\circ = -1,18 \text{ V}$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln(p_{\text{O}_2} [\text{H}^+]^4) = -4 \cdot 96500 \cdot (-1,18) + 8.314 \cdot 298 \cdot \ln\left(\frac{1}{750} (10^{-8})^4\right) =$$

$$= 2.57 \cdot 10^5 \text{ J/mol} = 257 \text{ kJ/mol}$$

Реакцията е силно ендергонична и следователно не е спонтанна. Необходи-
 дима е светлина.

4. 3 точки

4а. Реакционен порядък:

Нисък интензитет

0 1 ☒

Висок интензитет

0 ☒

$$4\text{b. } n(\text{Chl}) / n(\text{O}_2) = 1/900 / [(12 \times 10^{-6} \times (740/760) \times 101,3) / (8,314 \times 283)] = 2200$$

5. 3 точки

Общата абсорбирана енергия: $E = 0,503 \times 10^{-3} \times 3600 \times 2 = 3,62 \text{ J}$

Енергията на един mol фотони:

$E_m = hcN_A / \lambda = 6,63 \times 10^{-34} \times 3,00 \times 10^8 \times 6,02 \times 10^{23} / (672 \times 10^{-9}) = 1,78 \times 10^5 \text{ J/mol}$
 $n(\text{фотони}) = E / E_m = 2,03 \times 10^{-5} \text{ mol}$
 $n(\text{O}_2) = PV / RT = (740/760) \times 101,3 \times 47,6 \times 10^{-6} / (8,314 \times 283) = 2,00 \times 10^{-6} \text{ mol}$.
 Образуването на една молекула O_2 изисква пренос на 4 електрона:
 $n(e) = 8,00 \times 10^{-6} \text{ mol}$
 Квантово изискване: $n(\text{phot}) / n(e) = 2,5$
6. 2,5 точки

	Да	Не
В обикновената фотосинтеза окислението на водата и редуцията на CO_2 са пространствено разделени.	✓	
В хлоропластите O_2 се получава от CO_2 .		✓
Окислението на вода в хлоропластите изисква облъчване със светлина.	✓	
По-голяма част от молекулите на хлорофила в хлоропластите участва непосредствено във фотохимичното образуване на O_2 .		✓
В изолираните хлоропласти всеки погълнат фотон предизвиква пренос на един електрон.		✓

Задача 3 (32,5 точки, 8 % от общия брой точки)

1а. 7 точки

Изменението на реакционната енталпия е:

$$\Delta_r H^\circ_{298} = \Delta_f H^\circ_{298}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}) + \Delta_f H^\circ_{298}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}) - \Delta_f H^\circ_{298}(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}) - \Delta_f H^\circ_{298}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O})$$

$$= (-248,4) + (-348,2) - (-318,1) - (-271,2) = -7,3 \text{ kJ/mol},$$

Изменението на реакционната ентропия е:

$$\Delta_r S^\circ_{298} = S^\circ_{298}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}) + S^\circ_{298}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}) - S^\circ_{298}(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}) - S^\circ_{298}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}) =$$

$$= 200,4 + 203,4 - 180,6 - 229,0 = -5,8 \text{ J/(mol}\times\text{K)}$$

Изменението на реакционната енергия на Гибс е:

$$\Delta_r G^\circ_{298} = \Delta_r H^\circ_{298} - T \Delta_r S^\circ_{298} = -5,6 \text{ kJ/mol}$$

Равновесната константа е:

$$K = \exp(-\Delta_r G^\circ_{298} / RT) = 9,6$$

Изразът за равновесната константа е:

$$K = \frac{x(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})x(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O})}{x(\text{C}_3\text{H}_8\text{O})x(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O})} = \frac{\nu(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})\nu(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O})}{\nu(\text{C}_3\text{H}_8\text{O})\nu(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O})},$$

където x е молната част на вещество в равновесната смес, ν е количество вещество в сместа. Означаваме началното количество циклохексан с y .

99% циклохексанон трябва да реагира. Следователно равновесните количества $C_6H_{10}O$ и $C_6H_{12}O$ са съответно 0,01y и 0,99y. Обозначаваме началното количество изопропанол със z. Поради стехиометрията на реакцията равновесните количества C_3H_6O и C_3H_8O са съответно 0,99y и (z - 0,9y). След заместване на тези количества в израза за равновесна константа се получава:

$$K = \frac{0,99y \cdot 0,99y}{0,01y \cdot (z - 0,99y)} = \frac{98,01}{\left(\frac{z}{y} - 0,99\right)} = 9,6$$

Решението е: $\frac{z}{y} = 11,2$

Следователно молното отношение $\nu(C_3H_8O) : \nu(C_6H_{10}O)$ е 11,2. Масовото отношение може да се изчисли както е показано по-долу:

$$m(C_3H_8O) : m(C_6H_{10}O) = \nu(C_3H_8O) \cdot M(C_3H_8O) / (\nu(C_6H_{10}O) \cdot M(C_6H_{10}O)) = 11,2 \cdot 60 / 98 = 6,9$$

1b. 3 точки

Увеличаване на температурата на сместа до 50°C при кипене на обратен хладник

Увеличаване на температурата до 60°C с отдестилиране на ацетона ✓

Прибавяне на етанол към реакционната смес ✓

Прибавяне на етанал към реакционната смес

2. 8,5 точки

Скоростоопределящ етап е преносът на хидрид.

Кинетична схема:



Израз за равновесната константа: $K = \frac{[A \cdot C]}{[A][C]}$

Скоростта на скоростоопределящия етап е: $r = k[A \cdot C] = kK[A][C]$

Порядък по отношение на карбонилното съединение: 1

Порядък по отношение на изопропанола: 0

Порядък по отношение на катализатора: 1

Скоростоопределящ етап е скоростта на преалкирането на алкохола с изопропанол.

Кинетична схема:



Израз за равновесните константи:

$$K_1 = \frac{[A \cdot C]}{[A][C]} \qquad K_2 = \frac{[A' \cdot C']}{[A \cdot C]}$$

Скоростта на реакцията е:

$$r = k[A' \cdot C'][B] = kK_1K_2[A][B][C]$$

Порядък по отношение на карбонилното съединение: 1. Порядок по отношение на изопропанола: 1. Порядок по отношение на катализатора: 1.

3. 6 точки

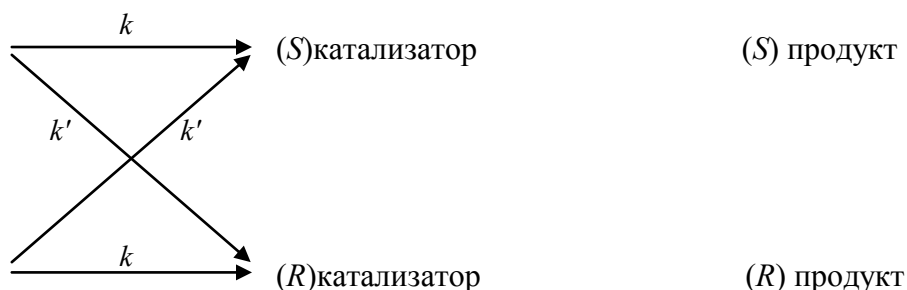
Веществата А, В и Е могат да се използват за синтеза на хирални катализатори.

Таблица 7

4. 8 точки

Решение 1

Общата кинетична схема е следната:



В съответствие със схемата отношението $R:S$ е:

$$\frac{[(R) - product]}{[(S) - product]} = \frac{k[(R) - catalyst] + k'[(S) - catalyst]}{k[(S) - catalyst] + k''[(R) - catalyst]}$$

След въвеждане на този израз в израза за ee се получава:

$$\begin{aligned}
ee_{product} &= \frac{[(R) - product] - [(S) - product]}{[(R) - product] + [(S) - product]} = \frac{\frac{[(R) - product]}{[(S) - product]} - 1}{\frac{[(R) - product]}{[(S) - product]} + 1} \\
&= \frac{(k[(R) - catalyst] + k'[(S) - catalyst]) - (k[(S) - catalyst] + k'[(R) - catalyst])}{(k[(R) - catalyst] + k'[(S) - catalyst]) + (k[(S) - catalyst] + k'[(R) - catalyst])} \\
&= \frac{[(R) - catalyst] - [(S) - catalyst]}{[(R) - catalyst] + [(S) - catalyst]} \times \frac{k - k'}{k + k'} = ee_{catalyst} \frac{k - k'}{k + k'}
\end{aligned}$$

Това означава, че ee на продукта е пропорционално на ee на катализатора:

$$ee_{product} = ee_{catalyst} \frac{k - k'}{k + k'} \quad ee_{product} = 0.50 \cdot 0.81 = 0.41$$

Решение 2

$$50\% ee \equiv \begin{cases} 50\% \text{ rac.} \\ 50\% R \end{cases}$$

$$R \text{ cat.} \rightarrow 90.5\% R + 9.5\% S$$

$$\text{rac. cat.} \rightarrow 50\% R + 50\% S$$

$$\% \text{ of } R \text{ prod.} = 0.5 \times 0.905 + 0.5 \times 0.5 = 0.7025$$

$$\% \text{ of } S \text{ prod.} = 0.5 \times 0.095 + 0.5 \times 0.5 = 0.2975$$

$$ee \text{ prod.} = 0.7025 - 0.2975 = 0.405$$

Отговор: 41%

Задача 4 (24 точки, 6 % от общия брой точки)

1а. 3 точки

Означаваме формулата на бинерното съединение с XO_n . Отношението на молните части на X и O е: $93,1/X : 6,9/16 = 1 : n$, където X е молната маса на метала X и $n = 0,5; 1; 1,5; 2, \dots$

$n = 0,5$ съответства на $X = 107,9$, което означава, че металът е сребро. $\text{X} - \text{Ag}$, $\text{B} - \text{Ag}_2\text{O}$.

1б. 2 точки

Най-общо при нагриване на сребърните соли металният йон се редуцира. В съответствие със загубата на маса молната маса на A е 170 g/mol , което означава, че солта е сребърен нитрат: $\text{A} - \text{AgNO}_3$.

2а. 3 точки

При термично третиране на сребърни съединения във въздушна среда те се разлагат до метално сребро. Веществото C съдържа сребро и вероятно още сяра и кислород, тъй като при нагриване във вакуум то отделя оксид на сярата.

$1,10 \text{ g C}$ съдържа $0,90 \text{ g Ag}$, следователно в 132 g C има 1 mol Ag . Масата на елементите, различни от Ag , е $132 - 108 = 24 \text{ g}$, което съответства на $1/2\text{S}$ и $1/2\text{O}$. Следователно емпиричната формула е $\text{AgS}_{1/2}\text{O}_{1/2}$ или Ag_2SO .

2б. 4 точки

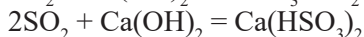
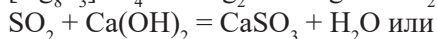
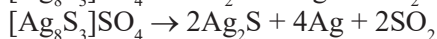
Светлокафявият цвят на утайката, получена след прибавяне на бариева сол, означава образуване на бариев сулфат, който е неразтворим в киселини. Сулфатните групи на повърхността на утайката са заместени от перхлоратни йони от разтвора. Така че въз основа на формулата Ag_2SO и при наличие на сулфат може да се предложи формулата $\text{Ag}_8\text{S}_3\text{SO}_4$.

2с. 5 точки

Уравнение 1:



Уравнения 2 – 4:



3. 7 точки

Можем да приемем, че сулфатните йони в С са заместени от нитратни йони. За формулна единица, която съдържа n сребърни атоми, молната маса е $108x n / 0,775 = 139,35x n$. За $n = 3$ получаваме $M = 418$, което съответства на $418 - 108 \cdot 3 = 94$; това е $\text{NO}_3 + \text{S}$. Следователно **D** е $[\text{Ag}_3\text{S}]\text{NO}_3$.

Уравнение:



Задача 5 (14 точки, 7 % от общия брой точки)

1а. 2 точки

Площта на хексагона е: $S = 5,16 \times 10^{-20} \text{ m}^2$. Броят на хексагоните за грам въглерод е n :

$$n = N_A \cdot \frac{3}{6} \cdot \frac{1}{12} = 6,022 \cdot 10^{23} \cdot 0,5 \cdot \frac{1}{12} = 2,51 \times 10^{22}$$

$$\text{Площта за грам е: } S_{\text{total}} = S \cdot n \cdot 2 = 5,16 \cdot 10^{-20} \cdot 2,51 \cdot 10^{22} \cdot 2 = 2590 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$$

1b. 2,5 точки

Графенът е на твърда подложка и само една страна е активна. Една молекула азот се пада на 6 атома въглерод (три хексагона) – фиг. 2. Масата на азота, абсорбиран за грам графен, е:

$$\frac{m_{\text{N}_2}}{m_{\text{C}}} = \frac{1 \times 28}{6 \times 12} = 0,39; \quad m_{\text{N}_2} = 0,39 \text{ g};$$

Обемът на азота е:

$$V_{\text{N}_2} = \frac{(m / M) RT}{p} = \frac{(0,39 / 28) \cdot 8,314 \cdot 298}{100} = 0,34 \text{ dm}^3$$

2. 4 точки

Равновесната константа за адсорбция върху повърхността на графита е:

$$K(\text{graphite}) = \frac{n(\text{CCl}_4 \text{ on graphite})}{p(\text{CCl}_4)} = \frac{2,0 \cdot 10^{-7}}{6,6 \cdot 10^{-5}} = 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/m}^2/\text{b};$$

Равновесната константа за адсорбция върху повърхостта на графена трябва да бъде преизчислена.

Има 10% разлика в енталпиите на абсорбция за графена и графита, докато ентропиите им на абсорбция са еднакви.

$$\frac{K(\text{graphene})}{K(\text{graphite})} = e^{-(\Delta H_{\text{graphene}} - \Delta H_{\text{graphite}})/RT} = e^{-3510/(8.314 \cdot 293)} = 0.24$$

$$K(\text{graphene}) = 0.24 K(\text{graphite}) = 7.2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/m}^2/\text{bar}$$

Адсорбция на CCl_4 върху повърхостта на графена:

$$S_{\text{total}} = 2590/2 = 1295 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$$

$$n\{\text{mol/g}\} = K(\text{graphene})\{\text{mol/m}^2/\text{bar}\} \cdot p(\text{CCl}_4)\{\text{bar}\} \cdot S(\text{graphene})\{\text{m}^2/\text{g}\} = \\ = (7.2 \cdot 10^{-4}) \cdot 10^{-4} \cdot 1295 = 9.3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/g}$$

4. 5,5 точки

Долната граница на откриваема концентрация върху повърхостта на графена е:

$$n\{\text{mol/m}^2\} = \left(\frac{10^9}{6.02 \cdot 10^{23}} \right) / 10^{-4} = 1.7 \times 10^{-11}$$

Равновесната константа и енталпията на адсорбция на етан върху графита са дадени на фиг 3.

$$M = 30; \quad \ln M = 3,4; \quad \ln K = -11,8; \quad \Delta H^\circ = -22,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$K_{\text{C}_2\text{H}_6} = 7.5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/m}^2/\text{bar}$$

Тази равновесна константа трябва да бъде преизчислена за повърхостта на графена (както в т.2):

$$K_{\text{C}_2\text{H}_6}(\text{graphene}) = K_{\text{C}_2\text{H}_6}(\text{graphite}) \times e^{-2250/(8.314 \cdot 293)} = 7.5 \cdot 10^{-6} \cdot 0.4 = 3.0 \cdot 10^{-6} \text{ mol/m}^2/\text{bar}$$

Парциалното налягане за етана е:

$$p(\text{C}_2\text{H}_6) = \frac{n(\text{C}_2\text{H}_6 \text{ on graphene})}{K_{\text{C}_2\text{H}_6}(\text{graphene})} = \frac{1.7 \cdot 10^{-11}}{3.0 \cdot 10^{-6}} = 5.7 \cdot 10^{-6} \text{ bar}$$

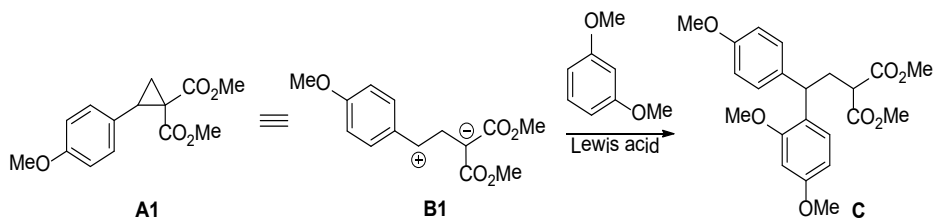
Процентното съдържание на етан е:

$$5.7 \cdot 10^{-6} / 1.013 \cdot 100\% = 5.6 \cdot 10^{-4} \%$$

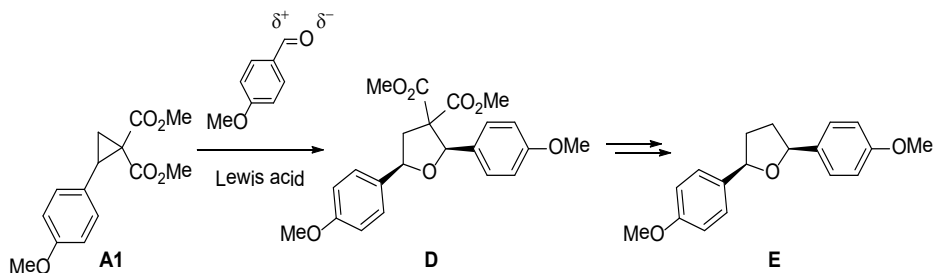
Задача 6 (100 точки, 7 % от общия брой точки)

1. 8 точки

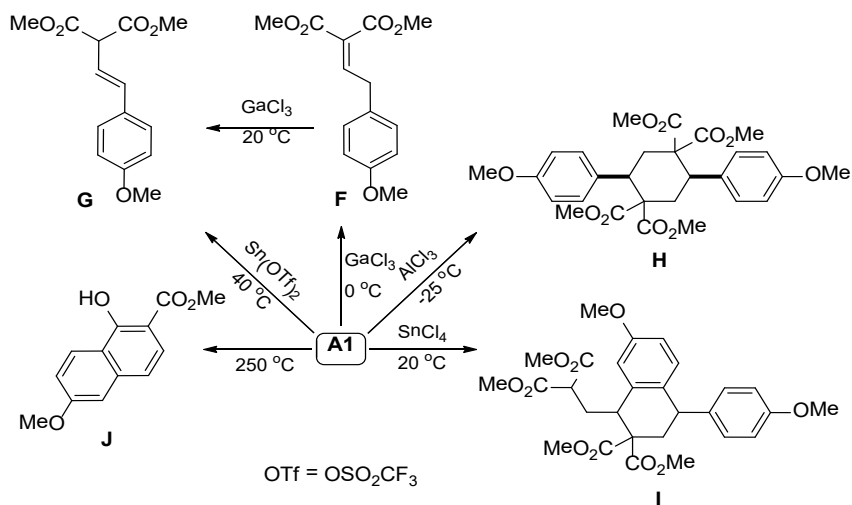
Реакцията на A1 с 1,3-диметоксибензен протича като алкилиране по Фридел-Крафтс, като атаката в позиция 4 протича по-лесно, отколкото при стерично по-запрещения атом C₂.

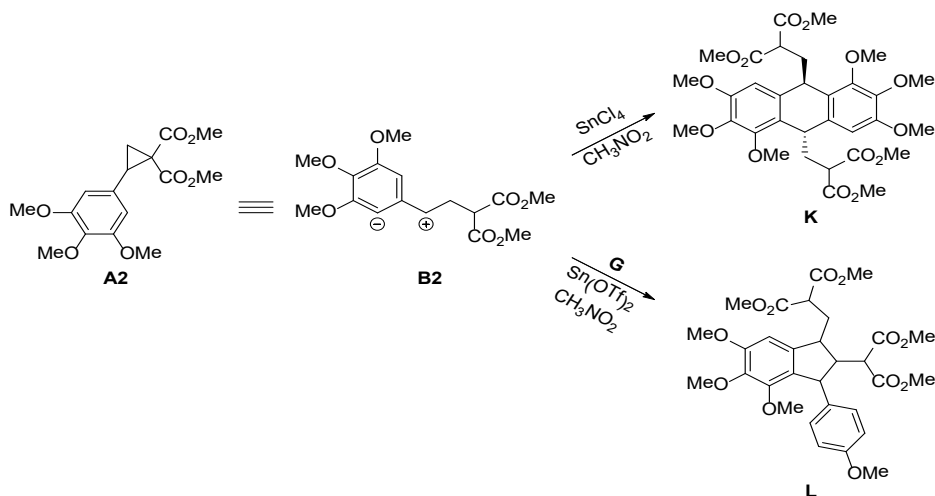
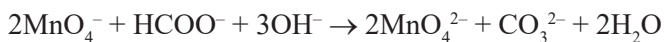
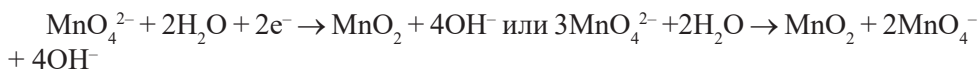
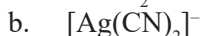
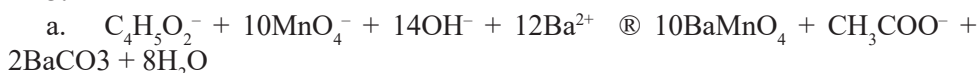


2. 22 точки



3. 70 точки



**Задача 7 (34 точки, 8 % от общия брой точки)****1.** 2 точки:**2.** 2 точки**3.** 14 точки

верният отговор е: AgCN или $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$

d. Перманганат, останал след реакцията с кротоновата киселина, е: $c_{\text{Mn}} V_{\text{Mn}} - 10n_{\text{CA}}$ mmol.

Цианидните йони, изразходвани за остатъчния перманганат: $\frac{1}{2}(c_{\text{Mn}} V_{\text{Mn}} - 10n_{\text{CA}})$ mmol.

Излишък от цианидни йони: $c_{\text{CN}} V_{\text{CN}} - \frac{1}{2}(c_{\text{Mn}} V_{\text{Mn}} - 10n_{\text{CA}})$

За правилно стехиометрично отношение Ag-CN (1:2):

$$2c_{\text{Ag}} V_{\text{Ag}} = c_{\text{CN}} V_{\text{CN}} - \frac{1}{2}(c_{\text{Mn}} V_{\text{Mn}} - 10n_{\text{CA}}).$$

$$\text{Следователно } n_{\text{CA}} = (2c_{\text{Ag}} V_{\text{Ag}} - c_{\text{CN}} V_{\text{CN}} + \frac{1}{2}c_{\text{Mn}} V_{\text{Mn}})/5$$

$$n_{\text{CA}} = (2 \times 0,005 \times 5,40 - 0,0100 \times 8,00 + 0,5 \times 0,0400 \times 10,00)/5 = 0,0348 \text{ mmol},$$

$$m_{\text{CA}} = 0,0348 \times 86,09 = 3,00 \text{ mg } (M_{\text{CA}} = 86,09 \text{ g/mol}).$$

4. 7 точки

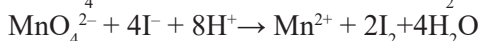
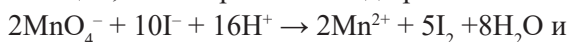
Уравнение: $10\text{MnO}_4^- + 1\text{Crotonate} \rightarrow 10\text{MnO}_4^{2-} + \text{продукти}$

Перманганатни йони, останали след реакцията им с кротонова киселина:

$$c_{\text{Mn}} V_{\text{Mn}} - 10n_{\text{CA}} \text{ mmol}$$

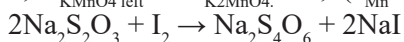
Получените MnO_4^{2-} : $10n_{\text{CA}} \text{ mmol}$

Реакции, които протичат след прибавяне на йодид:



Количество на отделения йод (mmol I_2):

$$2,5n_{\text{KMnO}_4 \text{ left}} + 2n_{\text{K}_2\text{MnO}_4} = 2,5(c_{\text{Mn}} V_{\text{Mn}} - 10n_{\text{CA}}) + 2 \times 10n_{\text{CA}}$$



$$n_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = 2n_{\text{I}_2} = 5(c_{\text{Mn}} V_{\text{Mn}} - 10n_{\text{CA}}) + 40n_{\text{CA}}$$

$$\text{Следователно: } 5(c_{\text{Mn}} V_{\text{Mn}} - 10n_{\text{CA}}) + 40n_{\text{CA}} = c_{\text{S}} V_{\text{S1}}$$

$$\text{и } n_{\text{CA}} = \frac{1}{2}c_{\text{Mn}} V_{\text{Mn}} - 0,1c_{\text{S}} V_{\text{S1}}$$

$$n_{\text{CA}} = 0,5 \times 0,0400 \times 10,00 - 0,1 \times 0,1000 \times 4,90 = 0,151 \text{ mmol}$$

$$m_{\text{CA}} = n_{\text{CA}} M_{\text{CA}} = 13,00 \text{ mg}$$

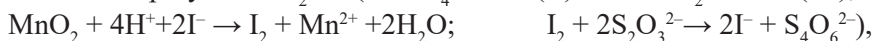
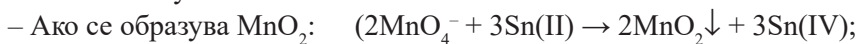
5. 8 точки

5а. Редукцията на Sn (II) с перманганат в слабо алкална среда води до получаване на бинерно манганово съединение. От условията – това са манганови оксиди или тяхна смес.

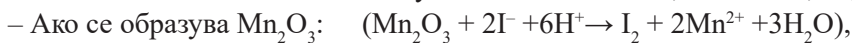
$$n_{\text{eq}} = V_{\text{s2}} c_{\text{S}} = 0,1000 \times 2,5 = 0,25 \text{ mmol}$$

$M_{\text{eq}} = 28,6 \text{ mg} / 0,25 \text{ mmol} = 114,4 \text{ g/mol}$. т. нар. молна маса на еквивалента на утайката.

Възможни случаи:



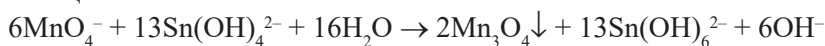
молната маса на еквивалента на утайката е: $86,94 / 2 = 43,47 \text{ g/mol}$.



молната маса на еквивалента на утайката е: $157,88 / 4 = 78,9 \text{ g/mol}$.

– В опита молна маса на еквивалента на утайката е дори по-висок, следователно съединенията на манган, които не окисляват I^- , могат да бъдат превърнати в утайка (Mn(II)). Единствен възможен вариант: оксиди на (Mn(II,III)); $(\text{Mn}_3\text{O}_4 + 2\text{I}^- + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{I}_2 + 3\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O})$. Молната маса е: $228,9 / 2 = 114,4 \text{ g/mol}$.

Реакции:



5b. Масата на калай в пробата е $13 / 2$ от масата на Mn_3O_4 :

$$n_{\text{Sn}} = 28,6 / 228,9 \cdot 13 / 2 = 0,812 \text{ mmol} \quad \text{и} \quad m_{\text{Sn}} = 96,4 \text{ mg}.$$

Задача 8 (44 точки, 9 % от общия брой точки)**1. 2 точки**

Обемното отношение на газовете **A** и **B** е равно на тяхното молно отношение (1:3).

Обемният състав (в %) на **A** и **B** в сместа е: 25 % **A** и 75 % **B**.

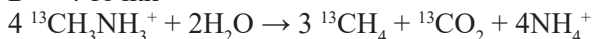
2. 7 точки

Молната маса на сместа от **A** and **B**: $12,0 \cdot 2,0 = 24,0 \text{ g/mol}$.

Вариантът за два газа и двата с маса $24,0 \text{ g/mol}$ е невъзможен.

Предположенията са представени в таблица 11.

При неутрално pH, което е типично за живите клетки, амонякът съществува под формата на амониев йон и не преминава в газова фаза. Следователно единственият възможен вариант е: $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ (**A**) и $^{13}\text{C}^1\text{H}_4$ (**B**).

Б 4 точки**4. 8 точки**

Молната маса на **X**: $238 + 17 (\text{OH-група}) = 255 \text{ g/mol}$.

Брой на кислородните атоми в **X**: $\frac{255 \cdot 0.188}{16.00} = 3$

Две молекули лизин съдържат 12 въглеродни и 4 азотни атома, общо 16 атома.

От сравняването на линии 1 и 2 в таблицата: в **X** са намерени 15 или 16 въглеродни и 4 азотни атома; 1 или 2 ϵ -азотни атома се губят при биосинтеза на **X**. **X** съдържа 12 въглеродни и 3 азотни атома. Остатъкът от молната маса: $255 - 12 \times 12 - 3 \times 14 - 3 \times 16 = 21 \text{ g/mol}$ е от 21 водородни атома.

Следователно молекулната формула е $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_3$.

5. 6 точки

C е изомер на лизина и $2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2 = \text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_4$ влизат в реакцията за синтеза на **D**. На всяка от стъпките се отделя 1 молекула вода [$\text{C} + \text{lysine} \rightarrow \text{D}$ ($\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O} = \text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_3$)] и [$\text{E} \rightarrow \text{X}$ ($\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_4$)].

Следователно загубата/печалбата на атоми на стъпката $\text{D} \rightarrow \text{E}$ е: $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_3 - \text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_4$, минус NH_3 , плюс O . Следователно реакцията е окислително деаминиране, която е схематично представена: $\text{R-CH}_2\text{-NH}_2 + [\text{O}] \rightarrow \text{R-CH=O} + \text{NH}_3$

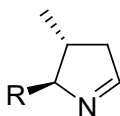
C е $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$;

D е $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_3$;

E е $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_4$

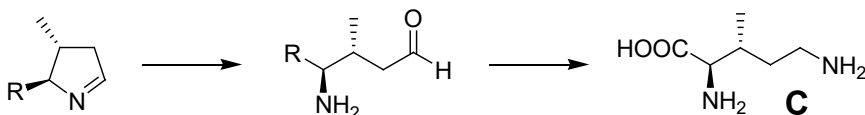
6. 4 точки

Водороден атом, свързан с C-4 или C-5, би довел до загуба на хиралността в молекулата, от което следва, че водородният атом е свързан с C-3. Необходимо е да се реши каква е позицията на другите два заместителя. Азотният атом се включва в цикъла в резултат на реакцията между amino- и алдехидната група. Следователно заместителите са разположени, както следва: при C-3: H атом; C-4: CH_3 група; при C-5: R.

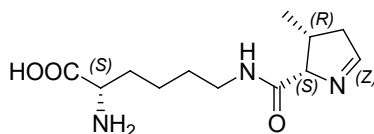


7. 5 точки

Анализирайки обратния път ($X \rightarrow D$), се стига до извода, че **C** е (3*R*)-3-метил-*D*-орнитин:



Сtereохимията на **C** се определя от тази на цикличния фрагмент, като се има предвид, че по пътя от **C** до **X** не протича изомеризация. Двете аминогрупи на лизина могат да образуват пептидна връзка с карбоксилната група на **C**. Участието само на ϵ -аминогрупата в образуването на цикъла ще отговори на условието **X** да е α -аминокиселина. **X** е пиролizin, 22-рата аминокиселина на генетичния код:



8. 4 точки

Таблица 12

9a. 3 точки

...AA|UAG|AAU|UAG|CGG|AAC|AGA|GGG|UGA|C

Брой на аминокиселините = 8

9b. 7 точки

Тъй като само един кодон кодира включването на остатък **X** в белтъка на Archaea, то това могат да са UGA или UAG. Има повече от един остатък **X** в полипептидната верига (UAG се среща два пъти, а UGA кодира Sec).

X	Asn	X	Arg	Asn	Arg	Gly	Ser		
---	-----	---	-----	-----	-----	-----	-----	--	--

Заклучение

Представеният превод на теоретичните и експерименталните задачи от 45-ата 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 задачите, с които трябва да се справят участниците в това престижно международно състезание. Оригиналният текст на проблемите на английски език и информация за класирането на участниците могат да бъдат намерени на официалната страница на 45-а MOX.³⁾

Експерименталните и теоретичните задачи от двата кръга на олимпиадата са от различни съвременни области на химията. За престижно класиране се изискват задълбочени теоретични знания, експериментални сръчности, находчивост, умения за изграждане на стратегия по време на теоретичния и практическия кръг и не на последно място – експедитивност и самообладание. Тези качества могат да се изградят при системна и продължителна подготовка на изявените ученици под ръководството на университетски преподаватели, специалисти в различни области на химията.

NOTES / БЕЛЕЖКИ

1. http://www.icho2013.chem.msu.ru/materials/Results_by_points.pdf
2. http://www.icho2013.chem.msu.ru/materials/Results_by_country.pdf
3. <http://www.icho2013.chem.msu.ru/en/>

REFERENCES / ЛИТЕРАТУРА

- Hill, R. (1939). Oxygen produced by isolated chloroplasts. *Proc. R. Soc. B*, 127, 192 – 210.
- Ehrmantraut, H. & Rabinovitch, E. (1952). Kinetics of Hill reaction. *Archives Biochem. & Biophys.*, 38, 67 – 84.

45TH INTERNATIONAL CHEMISTRY OLYMPIAD

Abstract. The paper represents problems (theoretical and practical) of the 45th International Chemistry Olympiad and the solutions of theoretical problems. Comments of Bulgarian team presentation are given.

✉ **Dr. D. Tasheva**

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

✉ **Dr. P. Vasileva**

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