

- *Задачи* •
- *Problems* •

41^{-ВА} МЕЖДУНАРОДНА ОЛИМПИАДА ПО ХИМИЯ

Донка ТАШЕВА, Пенка ЦАНОВА
Софийски университет "Св. Климент Охридски"

Резюме. 41-та международна олимпиада по химия се проведе в Кембридж, Великобритания (18 — 27 юли 2009 г.). В олимпиадата участва и отборът на България. Тук са дадени задачите от двата кръга (теоретичен и практически) и решенията на теоретичните задачи. Направен е и коментар за представянето на отбора на България на 41-та международна олимпиада по химия.

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

От 18 до 27 юли в гр. Кембридж, Великобритания се проведе 41-та Международна Олимпиада по Химия (МОХ). В олимпиадата участваха 250 ученици от 66 страни. Със статут на наблюдатели, т.е. бъдещи участници в МОХ, присъстваха още 2 страни. Домакин на състезателната програма беше University of Cambridge, където се проведеха двата състезателни кръга (практически и теоретичен). На олимпиадата бяха присъдени 164 медала (28 златни, 54 сребърни и 82 бронзови) и 9 почетни грамоти. Първенец стана Ruibo Wang (Китай), с подгласници Assaf Mauda (Израел) и Hung-I Yang (Тайван). България участва за 40-ти път в МОХ. В отбора ни взеха участие

учениците: Йордан Хр. Георгиев ПМГ "Васил Друмев" — гр. В. Търново, Стефан Б. Ангелов ПМГ "Васил Друмев" — гр. В. Търново, Добри Н. Добрев, НПМГ "Акад. Л. Чакалов" — гр. София, Мартин Г. Мартинов, НПМГ "Акад. Л. Чакалов" — гр. София.

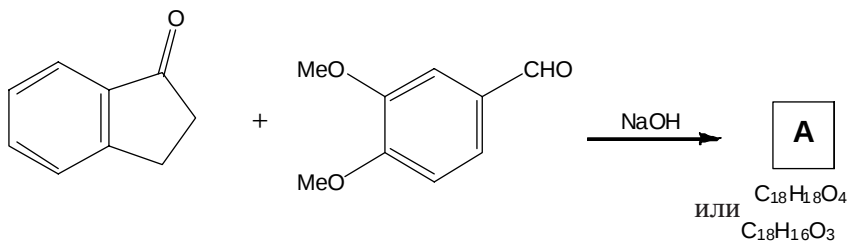
Един от нашите участници — Мартин Г. Мартинов, спечели бронзов медал.

Причините за това представяне на нашия отбор са комплексни — малкият брой часове по химия в средното училище, от една страна, и намаляващият интерес на учениците от нашето средно училище към точните науки и в частност към химията, от друга, води до стесняване на кръга за избор на участници в МОХ. През тази година, например, всички ученици в нашия отбор са с интерес към медицината, което силно намалява мотивировката им за самостоятелна и системна теоретична подготовка по химия. Международната олимпиада е на високо академично ниво, което е значително над учебното съдържание, залегнало в програмите по химия в 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 конкурентноспособни нашите участници в МОХ е необходима системна и продължителна теоретична подготовка и изграждане на умения и сръчности за експериментална работа. Това изисква организация за целогодишни извънучилищни теоретични и лабораторни занимания с учениците, както и реален стимул за медалистите.

ПРАКТИЧЕСКИ ЗАДАЧИ

Задача 1. Природосъобразна алдолна кондензация (44 точки)

С цел създаване на природосъобразни синтети, в последно време се обръща внимание на намаляване на големите количества разтворители, използвани при химичните реакции. В следващия експеримент се провежда реакция на алдолна кондензация в отсъствие на разтворител.



Веществата 3,4-диметоксибензалдехид (DMBA 0.50 g, 3.0 mmol) и 1-инданон (0.40 g, 3.0 mmol) се поставят в чаша от 25 cm³ и с помощта на метална шпатула се хомогенизират, така че да се получи прозрачно масло. Към реакционната смес се добавя NaOH (0.1 g, 2.5 mmol) и бучките, които се образуват, се раздробяват. Раздробяването продължава, докато сместа се втвърди. Остава се да престои 20 минути, след което се добавят 4 cm³ HCl (3 М воден разтвор) и реакционната смес се остъргва, така че цялото количество продукт да се отдели от стените на чашата.

а) Измерва се и се записва рН на разтвора.

Суровият продукт се изолира чрез филтруване под вакуум, като се използва Hirsch фуния. Стените на чашата се смиват с 2 cm³ HCl (3 М воден разтвор) и с този разтвор се промива суровият продукт.

б) Измерва се и се записва масата на суровия продукт (който остава леко влажен).

Прави се тънкослойна хроматограма (ТСХ), за да се оцени дали реакцията е протекла докрай. Като подвижна фаза (елуент) се използва смес от диетилов етер и хептан (1:1). Рисува се ТСХ-плаката.

с) Използва се UV лампа, за да се визуализират и очертаят петната върху ТСХ-плаката. Определят се и се записват R_f стойностите на изходните съединения и на продукта.

Полученият суров продукт се прекристализира от смес EtOH и H₂O (9:1). След филтруване на горещо, разтворът се охлажда до стайна температура, а след това — в ледена баня, в продължение на един час. Кристализираният продукт се филтрува под вакуум на Бюхнерова фуния.

д) Измерва се и се записва масата на пречистения продукт.

е) Продуктът А може да има две формули: C₁₈H₁₈O₄ или C₁₈H₁₆O₃. Определят се и се записват възможните стереоизомери на продукта А с молекулна формула C₁₈H₁₈O₄ или C₁₈H₁₆O₃. Посочва се броят на сигналите в ¹³C ЯМР спектъра на всеки от изомерите.

ф) От ¹³C ЯМР спектъра на продукта А се определя коя е правилната формула на съединението А. (Пиковите на разтворителя CDCl₃ са маркирани със звездичка.)

г) Изчислява се процентният добив на пречистения продукт, въз основа на формулата, която е изведена за неговата структура.

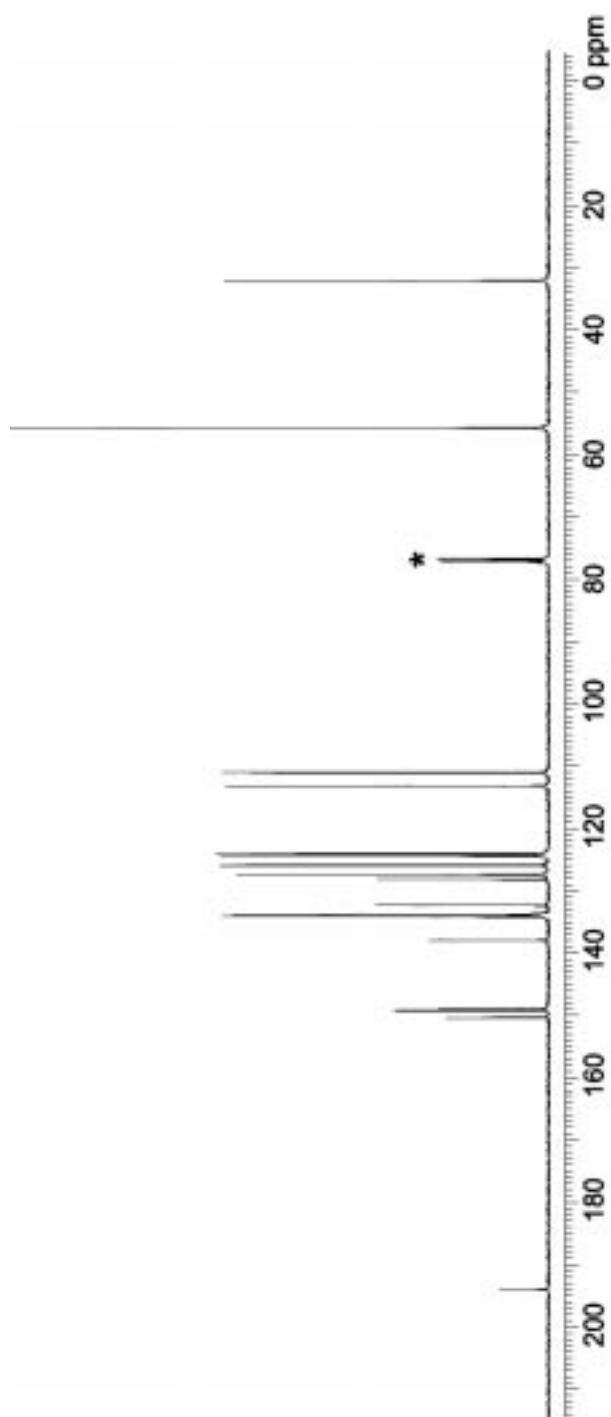
Оценка на задачата:

а) 1 точка

рН = 1 или рН = 1 — 2

б) 1 точка

Максимален брой точки се получават за добив на продукта 800 — 1000 mg.



с) 1 точка

Максимален брой точки се получават, ако на ТСХ-плаката са нанесени двете изходни вещества и продуктът, и ако R_f стойностите за трите вещества са съответно:

3,4-DMBA 0.16 — 0.25; 1-indanone 0.34 — 0.43; CPA 0.11 — 0.20

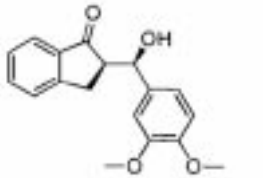
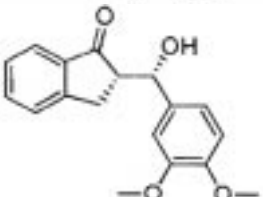
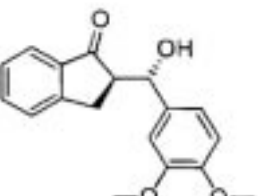
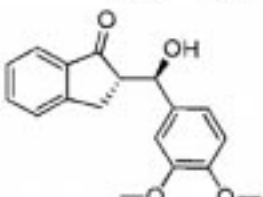
д) 20 точки

Максимален брой точки се получават за добив на продукт не по-малко от 60 %, при условие, че няма неразтворими в $CDCl_3$ примеси.

(Прекристализираният продукт се претегля от организаторите. Чистотата му се определя от неговите 1H ЯМР и ^{13}C ЯМР спектри.)

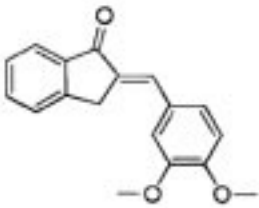
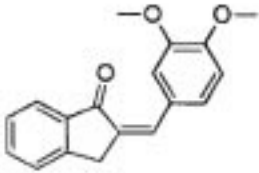
е) 6 точки

За молекулна формула $C_{18}H_{18}O_4$

Структура	Брой на очакваните сигнали в ^{13}C ЯМР спектъра на съединението
	18
	18
	18
	18

f) 1 точка

За молекулна формула $C_{18}H_{16}O_3$

Структура	Брой на очакваните сигнали в ^{13}C ЯМР спектъра на съединението
	18
	18

Коректната формула за полученото съединение е $C_{18}H_{16}O_3$.

g) 2 точки

Изчисления за теоретичния добив:

За съединение с молекулна формула $C_{18}H_{16}O_3$, $M = 280.308$, теоретичният добив е 0.841 g.

Задача 2. Анализ на комплекс на Cu(II)

(44 точки)

Всеки състезател разполага с проба от неорганичен комплекс на Cu(II), чийто анион съдържа мед, хлор и кислород. Противойонът е тетраметиламониев катион. Комплексът не съдържа кристализационна вода. Чрез титруване трябва да се определи съдържанието (в масови проценти) на медните и хлоридните йони, и да се определи съставът на комплекса.

Титруване за определяне съдържанието (в масови проценти) на медните йони

1. На всеки състезател са предоставени три точно претеглени проби от комплекс на Cu(II), всяка от тях с маса приблизително 0.1 g. Те са означени като "Sample 1", "Sample 2", "Sample 3", заедно с точната маса на комплекса на Cu(II). С помощта на 25 cm³ вода съдържанието на първата проба ("Sample 1") количествено се прехвърля в конична колба от 250 cm³.

2. Прибавя се разтвор на амонячен буфер с рН 10, докато първоначално образувалата се утайка се разтвори (около 10 капки).

3. Прибавят се 10 капки от разтвора на индикатора мурексид.

4. Титрува се с $0.0200 \text{ mol dm}^{-3}$ разтвор на EDTA, докато разтворът промени цвета си във виолетов и този цвят се запази поне 15 секунди. Записва се обемът на разтвора, използван при титруването.

5. Титруването се повтаря, като се използват пробите Sample 2 и Sample 3.

а) Изчислява се обемът на разтвора на EDTA, който е необходим за пълното взаимодействие с 0.100 g комплекс.

б) Записва се химичното уравнение на реакцията на титруване.

с) Изчислява се съдържанието (в масови проценти) на Cu(II) в пробата.

*Титруване за определяне съдържанието (в масови проценти)
на присъстващите хлоридни йони*

1. На всеки състезател са предоставени три точно претеглени проби от комплекс на Cu(II) , всяка от тях с маса приблизително 0.2 g . Те са означени като "Sample 4", "Sample 5", "Sample 6", заедно с точната маса на комплекса на Cu(II) . С помощта на 25 cm^3 вода съдържанието на първата проба ("Sample 1") количествено се прехвърля в конична колба от 250 cm^3 .

2. Прибавят се в следната последователност: 5 капки етанова киселина, 10 капки индикатор дихлорофлуоресцеин и 5 cm^3 декстрин (2% суспензия във вода).

3. Титрува се с $0.1000 \text{ mol dm}^{-3}$ разтвор на сребърен нитрат, докато бялата суспензия промени цвета си в розов и този цвят се запази след разклащане. Записва се обемът на разтвора, използван при титруването.

4. Титруването се повтаря, като се използват пробите Sample 5 и Sample 6.

д) Изчислява се обемът на разтвор на сребърен нитрат, който е необходим за пълното взаимодействие с 0.200 g комплекс.

е) Записва се химичното уравнение на реакцията на титруване.

ф) Изчислява се съдържанието (в масови проценти) на хлоридните йони в пробата.

Стойностите за процентното съдържание на въглерод, водород и азот в комплекса, определени аналитично чрез изгаряне, са дадени в таблицата:

Въглерод: 20.87 %	Водород: 5.17 %	Азот: 5.96 %
-------------------	-----------------	--------------

г) Отбелязва се процентното съдържание на кой от елементите в комплекса е определено с най-голяма процентна грешка.

h) Определя се формулата на комплекса на Cu(II) , като се правят необходимите изчисления.

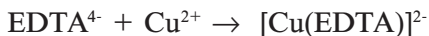
Оценка на задачата:

Титруване за определяне съдържанието (в масови проценти) на медните йони:

a) 15 точки

$$V(\text{EDTA}) = 21.7(1) \pm 0.1 \text{ cm}^3$$

b) 1 точка



c) 2 точки

$$n(\text{EDTA}) = n(\text{Cu}^{2+}) = 0.0200 \times V/1000 = 2.00 \times 10^{-5} \text{ V mol}$$

$$m(\text{Cu}) = 63.55 \times 2.00 \times 10^{-5} \times V = 1.271 \times 10^{-3} \text{ V g}$$

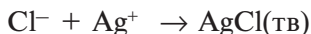
$$\% \text{ Cu} = 0.1271 \times V / m$$

Титруване за определяне съдържанието (в масови проценти) на присъстващите хлоридни йони:

d) 15 точки

$$V(\text{AgNO}_3) = 21.7(1) \pm 0.1 \text{ cm}^3$$

e) 1 точка



f) 2 точки

$$n(\text{Ag}^+) = n(\text{Cl}^-) = 0.100 \times V/1000 = 1.00 \times 10^{-4} \text{ V mol}$$

$$m(\text{Cl}) = 35.45 \times 1.00 \times 10^{-4} \times V = 1.271 \times 10^{-3} \times V \text{ g}$$

$$\% \text{ Cl} = 0.3545 \times V / m$$

g) 4 точки — за отбелязване на кислород:



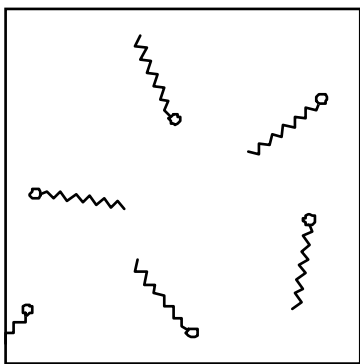
h) 4 точки — ако формулата е определена правилно, като е отчетена голямата грешка при определянето на кислорода.

Задача 3. Критична мицелна концентрация на повърхностно-активно вещество

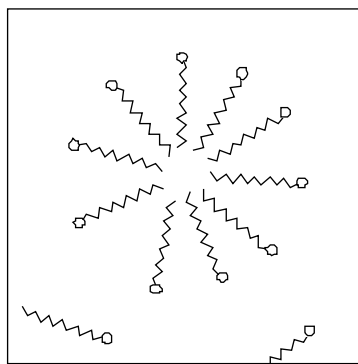
(38 точки)

Повърхностноактивните вещества (ПАВ) се използват в почистващи препарати като шампоани, прахове за пране и др. Такъв ПАВ е SDS, натриев додецилсулфат, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$ (относителна молекулна маса: 288.37).

Много разредените водни разтвори на SDS съдържат солватирани индивидуални молекули на SDS. При постепенно увеличаване на концентрацията на SDS в разтвора, се достига специфична концентрация на ПАВ, над която концентрацията на мономерния SDS не се променя, а в разтвора на ПАВ започват да се образуват клъстери (агрегати), наречени *мицели*.



ниска концентрация на SDS
(само свободни мономери)



висока концентрация на SDS
(мицели и свободни мономери)

В този експеримент трябва да определи критичната мицелна концентрация на SDS чрез измерване на електропроводимостта на разтвора при различни концентрации на SDS.

1. Всеки състезател разполага с прецизно претеглена проба от SDS (приблизително 4.3 g), мерителна колба от 250 cm³, бюрета от 50 cm³, пипета от 50 cm³, кондуктометър, разтвор за калибриране на кондуктометъра и висока пластмасова конична чаша със столче.

2. Трябва да се измери електропроводимостта (σ in $\mu\text{S cm}^{-1}$) на водни разтвори на SDS с различни концентрации (c , до 30 mmol dm⁻³), които състезателят сам приготвя. (Приема се, че при разреждане обемите са адитивни).

а) Изчислява се концентрацията на изходния разтвор на SDS.

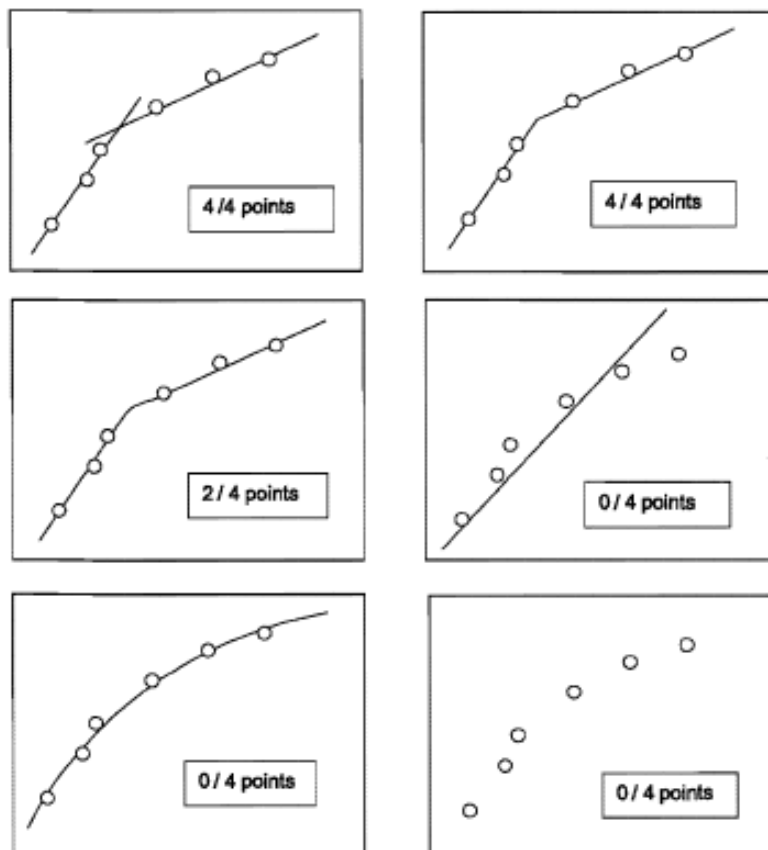
б) В таблица се записват експерименталните резултати и на милиметрова хартия се начертава графика, позволяваща правилно да се определи критичната мицелна концентрация (CMC) на SDS.

с) От графиката се определя концентрацията, при която започва образуването на мицели (критична мицелна концентрация).

Оценка на задачата:

а) 2 точки — за правилно изчислена концентрация и правилни мерни единици;

б) 34 точки



Графиката се състои от две прави линии с различни наклони и пресечната им точка съответства на критичната мицелна концентрация. Оценяват се: броят на точките и отклоненията им от линиите, прекарани чрез графична интерполация, както и определяне на концентрацията, при която се променя наклонът на линията.

б) 2 точки — за правилно определена от графиката концентрация, при която мицелите започват да се образуват (критична мицелна концентрация), с правилни мерни единици;

ТЕОРЕТИЧНИ ЗАДАЧИ

Задача 1. Определяне на константата на Авогадро (36 точки)

За определяне на константата на Авогадро са използвани много различни методи. Три от тях са дадени по-долу.

Метод А — от данни за рентгенова дифракция (съвременен метод)

Елементарната клетка е най-малката повтаряща се единица в кристалната структура. По данни от рентгеновата дифракция е установено, че елементарната клетка на кристал от злато е стенноцентрирана кубична структура (във върховете на кубичната елементарна клетка и в центъра на всяка от стените ѝ са разположени центровете на златни атоми). Ръбът на елементарната клетка е 0.408 nm.

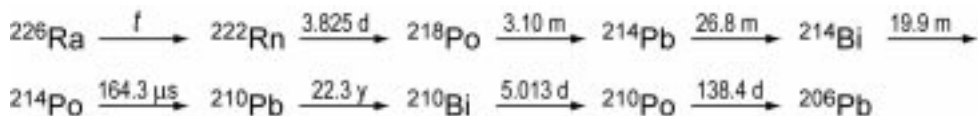
а) Нарисувайте елементарната клетка и изчислете колко атома злато принадлежат на всяка елементарна клетка.

б) Плътността на Au е $1.93 \times 10^4 \text{ kg m}^{-3}$. Изчислете обема и масата на кубичната елементарна клетка.

в) Изчислете масата на един атом злато и константата на Авогадро, ако знаете, че относителната атомна маса на Au е 196.97.

Метод В — от радиоактивно разпадане (Rutherford, 1911)

Редът на радиоактивното разпадане на ^{226}Ra е следният:



Времената, дадени над стрелките, са периодите на полуразпадане на всеки изотоп; единиците са: y = години, d = дни, m = минути. Първото разпадане, отбелязано с t над стрелката има много по-голям период на полуразпадане, отколкото другите.

д) В таблицата по-долу, в съответната клетка отбележете с кръстче кои превръщания са α -разпад и кои са β -разпад:

	α -разпад	β -разпад
$^{226}\text{Ra} \longrightarrow ^{222}\text{Rn}$		
$^{222}\text{Rn} \longrightarrow ^{218}\text{Po}$		
$^{218}\text{Po} \longrightarrow ^{214}\text{Pb}$		

$^{214}\text{Pb} \longrightarrow ^{214}\text{Bi}$	
$^{214}\text{Bi} \longrightarrow ^{214}\text{Po}$	
$^{214}\text{Po} \longrightarrow ^{210}\text{Pb}$	
$^{210}\text{Pb} \longrightarrow ^{210}\text{Bi}$	
$^{210}\text{Bi} \longrightarrow ^{210}\text{Po}$	
$^{210}\text{Po} \longrightarrow ^{206}\text{Pb}$	

е) Проба от 192 mg ^{226}Ra е пречистена и оставена да престои 40 дни. Определете първия изотоп от реда (като изключите Ra), който не е достигнал стационарно състояние.

ф) Общата скорост на -разпада на пробата, определен чрез сцинтилационен анализ, е 27.7 GBq (където $1 \text{ Bq} = 1 \text{ разпад s}^{-1}$). След това пробата е съхранена запечатана в продължение на 163 дни. Изчислете броя на получените α -частици за това време.

г) Установено е, че след съхранението в продължение на 163 дни, пробата съдържа 10.4 mm^3 He, измерен при 101325 Pa и 273 K. Изчислете константата на Авогадро.

h) Относителната маса на изотопа ^{226}Ra , измерена чрез мас-спектрометрия е 226.25. Като използвате справочната стойност за константата на Авогадро ($6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), изчислете: броя на атомите ^{226}Ra в първоначалната проба — n_{Ra} ; скоростната константа на радиоактивния разпад на ^{226}Ra — λ ; периода на полуразпадане на ^{226}Ra (в години) — t . Трябва да разглеждате само разпаданията до изотопа, определен в т. е), без да включвате разпада на последния.

Метод С — дисперсия на частици (Perrin, 1909)

Едно от първите точни определяния на константата на Авогадро е направено чрез изследване на разпределението по височина на колоидни частици, суспендирани във вода, под действие на гравитация. В такъв експеримент, частици с радиус $2.12 \times 10^{-7} \text{ m}$ и плътност $1.206 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ са суспендирани в тубус с вода при 15°C . Системата е оставена достатъчно дълго време, за да достигне равновесие. На четири различни височини от дъното на тубуса е определен средният брой частици, съдържащи се в единица обем, и данните са дадени в таблицата:

височина / 10^{-6} m	5	35	65	95
среден брой частици в единица обем	4.00	1.88	0.90	0.48

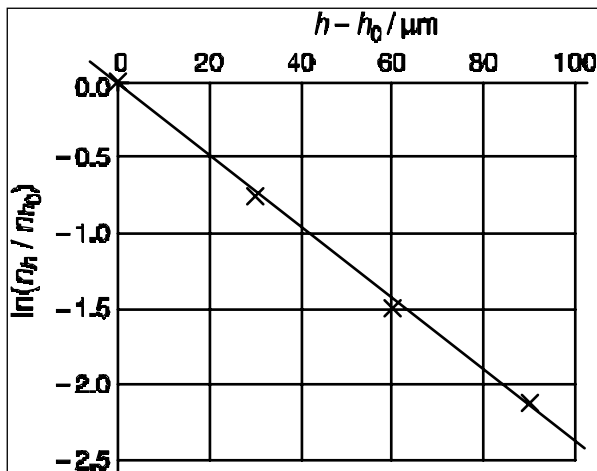
i) Като предположите, че частиците са сферични, изчислете: масата на една частица — m ; масата на водата, която тя измества — $m_{\text{H}_2\text{O}}$; ефективната маса на частицата във вода, като отчетете способността ѝ да се задържа на повърхността на водата — m^* , (отчитайки изтласкващата сила на Архимед). Плътността на водата е 999 kg m^{-3} .

При равновесие, броят на частиците, съдържащи се в единица обем в зависимост от височината, може да бъде моделиран в съответствие с Болцмановото разпределение:

$$\frac{n_h}{n_{h_0}} = \exp\left[-\frac{E_h - E_{h_0}}{RT}\right], \text{ където}$$

n_h е броят на частиците в единица обем на височина h , n_{h_0} е броят на частиците в единица обем на референтната височина h_0 , E_h е гравитационна потенциална енергия на един мол частици на височина h спрямо частиците на дъното на тубуса, R е универсална газова константа, $8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Въз основа на данните от таблицата по-горе е начертана графика в координати $\ln(n_h / n_{h_0}) / (h - h_0)$. Референтната височина е $5 \mu\text{m}$ от дъното на тубуса.



- j) Изведете израз за градиента (наклона) на правата. Определете константата на Авогадро от тези данни.

Задача 2. Получаване на H_2 в междузвездното пространство (33 точки)

Ако два атома се ударят в междузвездното пространство, енергията на получената молекула е толкова голяма, че тя бързо се дисоциира. Само реакцията между водородни атоми върху повърхността на прахови частици води до образуването на стабилни водородни молекули. Праховите частици абсорбират по-голяма част от излишната енергия и новообразуваната се молекула H_2 бързо се десорбира. В задачата се сравняват два кинетични модела за образуване на молекула H_2 върху повърхността на прахова частица.

В двата модела, скоростната константа на абсорбция на атоми H върху повърхността на прахова частица е $k_a = 1.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Типичната обемна концентрация на водородните атоми (брой на водородните атоми, които се съдържат в единица обем) в междузвездното пространство е $[H] = 10 \text{ cm}^{-3}$.

Забележка: По-нататък скоростите на всички реакции изразявайте чрез броя на повърхностно-адсорбираните атоми и обемната концентрация на атомите в газова фаза по същия начин, както нормално бихте използвали моларни концентрации в кинетичните уравнения. Като резултат, мерните единици за скоростните константи могат да бъдат непознати за вас. Реакционните скорости имат мерни единици, представляващи брой атоми или молекули за единица време.

а) Изчислете скоростта, с която атомите H се адсорбират върху прахови частици. В следващите изчисления можете да приемете тази скорост за постоянна величина.

Десорбцията на атоми H е от първи порядък по отношение на броя на адсорбираните атоми H (означени с N). Скоростната константа на етапа на десорбция е $k_d = 1.9 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

б) Като приемете, че се извършват само адсорбция и десорбция, изчислете броя на H атоми в стационарно състояние, N , върху повърхността на прахова частица.

Водородните атоми са подвижни върху повърхността. При среща помежду си, те реагират до получаване на молекула H_2 , която след това се десорбира. Двата кинетични модела, които разглеждаме, се различават по начина, по който се моделира реакцията, като в тях участват едни и същи скоростни константи k_a , k_d и k_r , съответно на адсорбция, десорбция и бимолекулна реакция, които са дадени по-долу.

$$k_a = 1.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}; \quad k_d = 1.9 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}; \quad k_r = 5.1 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$$

Модел А

Реакцията на образуване на молекула H_2 се разглежда като реакция от втори порядък. Скоростта на намаляване на H атоми върху повърхността на прахова частица в резултат на реакцията е $k_r N^2$.

с) Напишете кинетичното уравнение, което показва изменението на N , отчитайки адсорбция, десорбция и реакция. Като приемете условията за квазистационарно състояние, изчислете стойността на N .

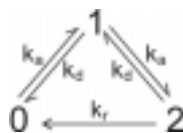
д) Изчислете скоростта на получаване на H_2 за всяка прахова частица в този модел.

Модел В

Модел В анализира вероятността на праховите частици да се намират 0, 1 или 2 H атоми.

Трите състояния са свързани в реакционната схема:

Предполага се, че максимум два атома могат да бъдат адсорбирани едновременно.



Ролята на концентрации в кинетичните уравнения играят x_0 , x_1 и x_2 — частите на праховите частици, адсорбиращи съответно 0, 1, 2 атома H . За частици, намиращи се в състояние m (с част x_m), скоростите на трите възможни процеса са:

Адсорбция ($m \rightarrow m + 1$): скорост = $k_a [\text{H}] x_m$

Десорбция ($m \rightarrow m - 1$): скорост = $k_d m x_m$

Реакция ($m \rightarrow m - 2$): скорост = $\frac{1}{2} k_r m(m - 1) x_m$

е) Напишете кинетичните уравнения за dx_m / dt — скорости на изменение на x_0 , x_1 и x_2 .

ф) Като приемете условията за квазистационарно състояние и използвате горните кинетични уравнения, изведете изрази за отношенията x_2/x_1 и x_1/x_0 и изчислете стойностите на тези отношения.

г) Изчислете стойностите на частите x_0 , x_1 and x_2 за стационарно състояние.

h) Изчислете скоростта на образуване на H_2 на една прахова частица в този модел.

и) Обикновено е невъзможно експериментално да се измери скоростта на тази реакция, но съвременните компютърни симулации дават стойност $9.4 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. За всяко от приведените по-долу твърдения, определете отнася ли се то за описаните модели, като маркирате с кръстче съответната клетка.

Твърдение	Модел А	Модел В	Нито един от моделите
Скоростоопределящият етап е адсорбция на Н атоми.			
Скоростоопределящият етап е десорбция на Н ₂ молекули.			
Скоростоопределящият етап е бимолекулна реакция на Н атоми върху повърхността.			
Скоростоопределящият етап е адсорбция на втория водороден атом.			
Предположението, че протича реакция при произволен брой адсорбирани атоми, води до значителна грешка (поне двукратна).			
Предположението, че не може да се адсорбират повече от 2 атома водород, води до значителна грешка (поне двукратна).			

Задача 3. Нагъване на протеин

(23 точки)

Реакцията на разгъване на повечето малки протеини може да бъде представена с равновесието:



Можете да приемете, че реакцията на нагъване на протеина е едностадийна. Равновесното състояние се променя с температурата. Температурата на топене T_m се дефинира като температурата, при която половината от молекулите са ненагънати и половината — нагънати.

За проба от протеина химотрипсинов инхибитор 2 (CI2) с моларна концентрация 1.0 μM е измерена температурната зависимост на интензитета на флуоресценция при дължина на вълната 356 nm в интервала 58 — 66 °C:

Температура/°C	58	60	62	64	66
Интензитет на флуоресценция (условни единици)	27	30	34	37	40

1.0 μM проба, в която всички протеинови молекули са нагънати, дава флуоресцентен сигнал от 21 единици при 356 nm. 1.0 μM проба, в която всички протеинови молекули са ненагънати, дава флуоресцентен сигнал от 43 единици.

а) Като приемете, че интензитета на флуоресценция на всяка от формите на протеина е правопрпорционална на концентрацията на тази форма, изчислете частта x на ненагънатите молекули при всяка температура.

Темп. /°C	58	60	62	64	66
x					

б) Напишете израз за равновесната константа K като функция от x и от него изчислете стойността на K при всяка температура.

Темп /°C	58	60	62	64	66
K					

с) Изчислете стойността на T_m за този протеин (с точност до 1°C).

Като се приеме, че стойностите на ΔH° и ΔS° за реакцията на разгъване на протеина са независими от температурата, може да се запише:

$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + C, \text{ където } C \text{ е константа.}$$

д) Начертайте графика в подходящи координати и определете стойностите на ΔH° и ΔS° за реакцията на разгъване на протеина.

е) Изчислете равновесната константа (K) на реакцията на разгъване на протеина при 25 °C.

Реакцията на нагъване на протеина *CI2* е от първи порядък. Нейната скоростна константа може да бъде определена, като се измерва интензитета на флуоресценцията на проба от ненагънат протеин, за който са създадени условия да се нагъне отново (обикновено се променя рН на разтвора). За 1.0 μM проба от ненагънат протеин *CI2* са създадени условия за неговото нагъване и концентрацията на ненагънатия протеин е измервана при температура 25 °C:

време / ms	0	10	20	30	40
концентрация / μM	1	0.64	0.36	0.23	0.14

Начертайте графика в подходящи координати и от нея определете стойността на скоростната константа на реакцията на нагъване на протеина, k_f , при 25 °C.

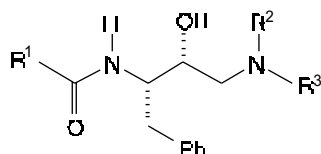
г) Определете стойността на скоростната константа на реакцията на разгъване на протеина k_u , при 25 °C.

h) Скоростната константа на реакцията на нагъване на протеина, измерена при 20 °C, е 33 s⁻¹. Изчислете активиращата енергия на реакцията на нагъване на протеина.

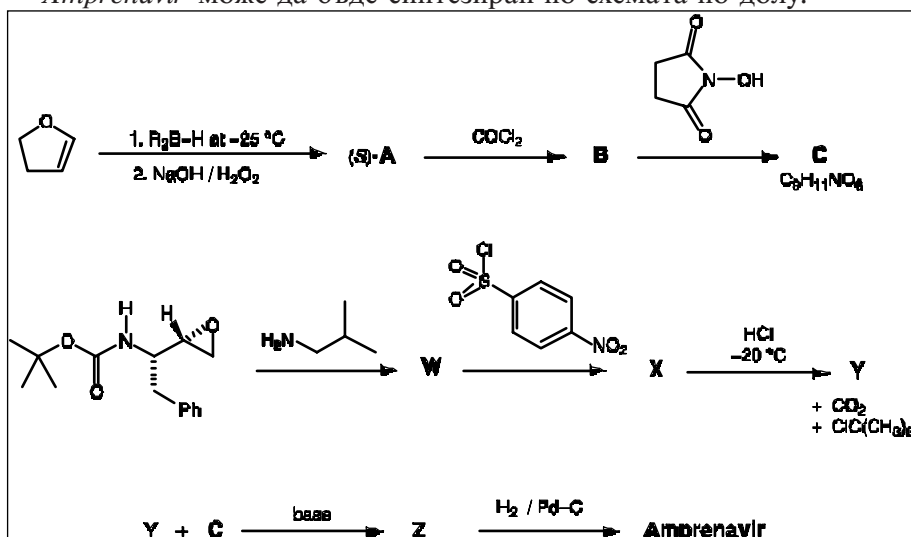
Задача 4. Синтез на Amprenavir

(23 точки)

Един клас от лекарства против спин са протеазните инхибитори. Те блокират активния център на ензимите, отговорни за събирането на вирусите вътре в клетката-домакин. Лекарствените препарати *Saquinavir* и *Amprenavir* съдържат структурната единица, показана по-долу, която наподобява преходното състояние на субстрата в активния център на ензима. В тази структура R^1 , R^2 и R^3 могат да изобразяват който и да е атом или група от атоми, освен водород.



Amprenavir може да бъде синтезиран по схемата по-долу:



Реагентът R_2B-H , използван в първата стъпка, е хирален. Образуваният продукт **A** е (*S*)-енантиомерът.

Три от сигналите в 1H ЯМР спектъра на *Amprenavir* изчезват при разбъркване с D_2O :

δ 4.2 (2H), δ 4.9 (1H) and δ 5.1 (1H).

Предложете структури за:

- интермедиатите **A**, **B**, **C**, **W**, **X**, **Y** и **Z**;
- за *Amprenavir*.

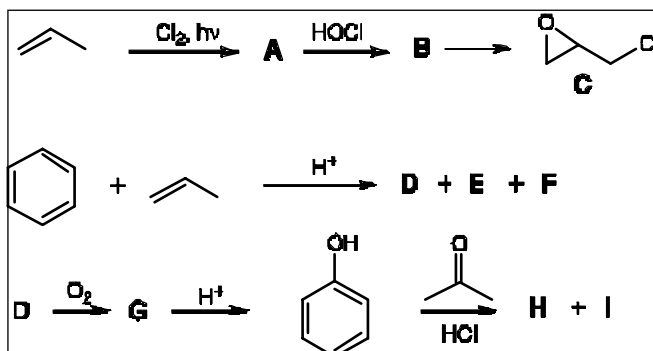
Отговорите трябва ясно да показват стереохимията на всеки стереогенен център.

Задача 5. Епоксидни смоли

(35 точки)

Синтезът на епоксидни смоли е важен отрасъл на химическата промишленост. Епоксидните смоли са слепващи вещества, получени при реакцията на бис-епоксид с диамин. Бис-епоксид се получава от съединението **H** и епихлорхидрин, **C**.

Съединенията **C** и **H** могат да бъдат синтезирани по схемите, показани по-долу:



Синтезът на епихлорхидрин **C** започва с реакцията на пропен с хлор при облъчване със светлина.

a) Напишете структурите на **A** и **B**.

b) Напишете формулата на подходящ реагент за превръщането на **B** в **C**.

Синтезът на **H** започва с реакцията на бензен с пропен в присъствие на кисел катализатор, при което се получават **D** като главен продукт и **E** и **F** като второстепенни продукти.

c) Напишете структурите на **D**, **E** и **F** като използвате следните данни:

D: Елементен състав: C 89.94%, H 10.06%; 6 сигнала в ^{13}C ЯМР спектъра;

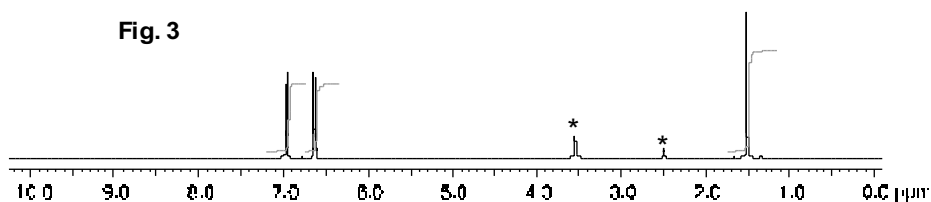
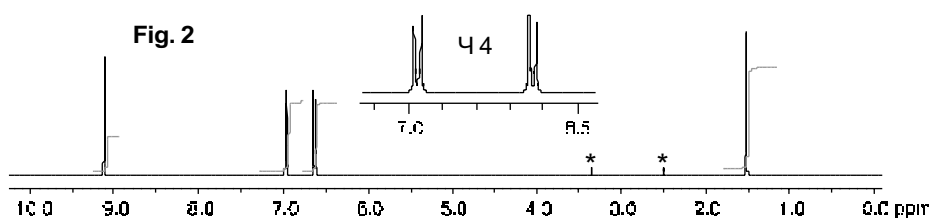
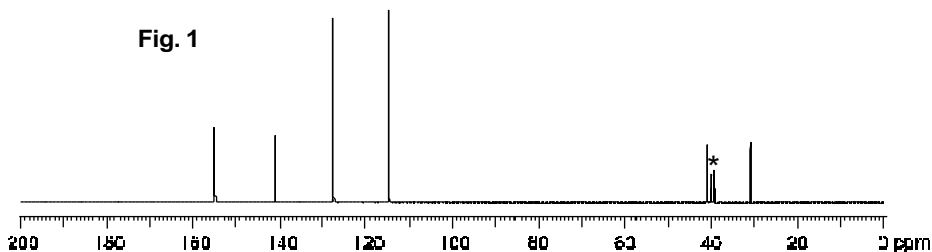
E: Елементен състав: C 88.82%, H 11.18%; 4 сигнала в ^{13}C ЯМР спектъра;

F: Елементен състав: C 88.82%, H 11.18%; 5 сигнала в ^{13}C ЯМР спектъра;

Като се пропуска кислород през горещ разтвор на **D**, се получава **G**, който под действие на киселина дава фенол и ацетон. **G** променя цвета на хартия, напоена с разтвор на скорбяла и йодид, от бял в тъмносин. **G** има 6 сигнала в ^{13}C ЯМР спектъра и следните сигнали в ^1H ЯМР спектъра: δ 7.78 (1H, s), 7.45-7.22 (5H, m), 1.56 (6H, s); при добавяне на D_2O сигналът $\delta = 7.78$ ppm изчезва.

d) Напишете структурата на **G**.

Когато на фенол и ацетон се действа със солна киселина, се получава съединението **H**. ^{13}C ЯМР спектърът на **H** е показан на Fig. 1. ^1H ЯМР спектърът е показан на Fig. 2 заедно с 4-кратното разтегляне в областта 6.5 — 7.1 ppm. ^1H ЯМР спектърът след добавяне на капка D_2O , е показан на Fig. 3. Сигналите на разтворителя са означени със звездичка (*).



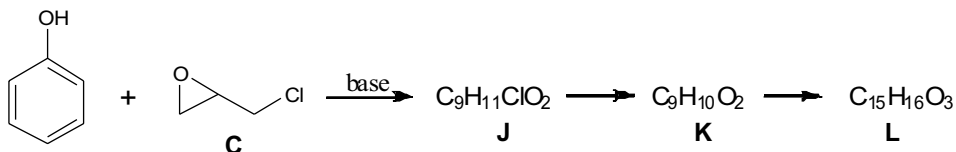
е) Напишете структурата на **H**.

ф) Напишете една резонансна структура на фенол, която обяснява региоселективното образуване на **H**.

Второ съединение, **I**, също се образува при реакцията на фенол и ацетон. В ^{13}C ЯМР спектъра на **I** има 12 сигнала. В ^1H ЯМР спектъра има следните сигнали: δ 7.50-6.51 (8H, m), 5.19 (1H, s), 4.45 (1H, s), 1.67 (6H, s); добавянето на D_2O води до изчезване на сигналите при $\delta = 5.19$ и 4.45 ppm.

г) Напишете структурата на **I**.

Излишък от фенол реагира с епихлорхидрин **C** в присъствие на база и дава съединението **L**, което има 6 сигнала в ^{13}C ЯМР спектъра. Ако реакцията се спре преди завършването ѝ, съединенията **J** и **K** също могат да бъдат изолирани. Съединението **L** се образува от съединението **K** и съединението **K** се образува от съединението **J**.



h) Напишете структурите на J, K и L.

Обработването на H с голям излишък от епихлорхидрин C и база дава мономерния бис-епоксид M. Съединението M не съдържа хлорни атоми или OH групи.

i) Напишете структурата на M.

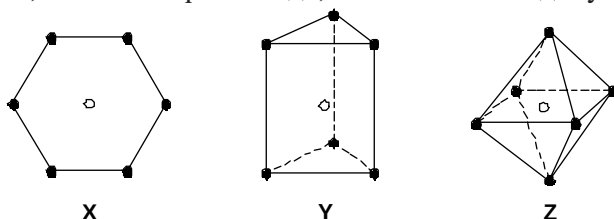
Обработването на H с малък излишък от епихлорхидрин C и база дава N. Съединението N има формата: **endgroup1-[repeat unit]_n-endgroup2**, където *n* е приблизително 10-15. Съединението N не съдържа хлорни атоми. Във всяко елементарно звено на N се съдържа една OH група.

j) Напишете структурата на N във формата: **(endgroup1-[repeat unit]_n-endgroup2)**.

k) Напишете повтарящата се единица на полимерната епоксидна смола O, образувана при реакция на бис-епоксид M с 1,2-етандиамин.

Задача 6. Комплекси на преходни метали (61 точки)

Alfred Werner използва техниката "преброяване на изомерите" за определяне структурата на метални комплекси с координационно число шест. Три от формите, които той разглежда, са показани по-долу.



Във всяка форма празното кръгче показва мястото на централния метален атом, а запълнените кръгчета показват местата на лигандите. Формата X е хексагонално-равнинна. Формата Y е тригонално-призматична и формата Z е октаедрична.

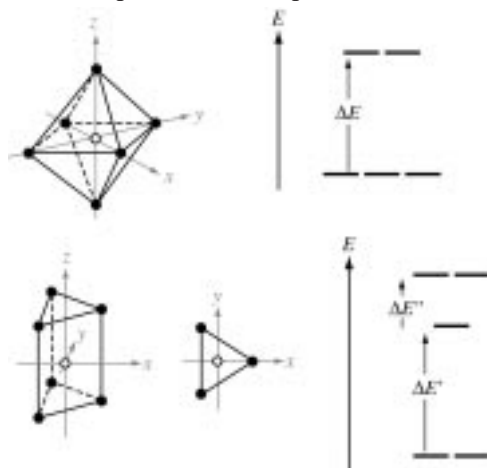
За всяка една от тези три форми съществува само една структура, в която всички лиганди са еднакви, т.е. когато комплексът има обща формула MA_6 (A е лиганд), на всяка от трите форми съответства по една структура. Когато обаче, ахиралните лиганди A са заместени с един или няколко други ахирални лиганди, е възможно всяка форма да образува геометрични изомери. Възможно е също един или повече от геометричните изомери да бъдат оптичноактивни и да съществуват като двойка енантиомери.

а) Попълнете в таблицата по-долу колко геометрични изомери могат да се образуват за всяка от формите **X**, **Y** и **Z** при заместване на монодентатните лиганди **A** с монодентатни лиганди **B** или със симетрични бидентатни лиганди, означени с **C—C**. Бидентатният лиганд **C—C** може да заема само две съседни позиции, т.е. позиции, свързани с линия в **X**, **Y**, и **Z**.

Във всеки един от случаите напишете броя на геометричните изомери на съответното място в таблицата. Ако един от изомерите съществува като двойка енантиомери, поставете като горен индекс звездичка (*). Ако два от изомерите съществуват като две двойки енантиомери, поставете две звездички и т. н.

	Брой на предсказаните геометрични изомери		
	Хексагонално-планарна X	Тригонално-призматична Y	Октаедрична Z
MA_6	1	1	1
MA_5B			
MA_4B_2			
MA_3B_3			
$MA_4(C-C)$			
$MA_2(C-C)_2$			
$M(C-C)_3$			

Няма познати комплекси, които имат хексагонално-планарна геометрия **X**, но са познати структури, както с тригонално-призматична геометрия **Y**, така и с октаедрична геометрия **Z**. В тези комплекси, орбиталите, произлизащи от *d* орбиталите на метала, имат различни енергии в зависимост от геометрията на комплекса. По-долу са представени енергетичните диаграми на разцепване на металните *d* орбитали по енергия за тригонално-призматична и октаедрична геометрия на комплексите.



Енергиите на разцепване ΔE , $\Delta E'$ and $\Delta E''$ зависят от конкретния комплекс.

b) За всяка от енергетичните диаграми на разцепване на d орбиталите, показани по-долу, отбележете кое енергетично ниво на коя d орбитала съответства.

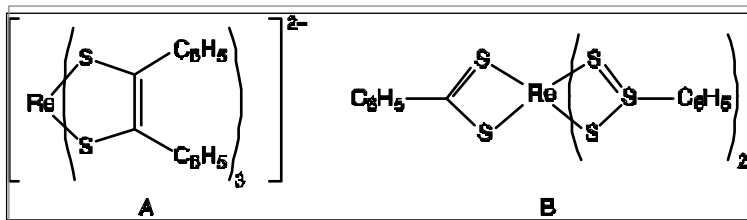


Комплексите $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{2-}$ са октаедрични. Единият има магнитен момент 5.9 ВМ, а другият — магнитен момент 3.8 ВМ. Коя от дадените стойности за магнитния момент на кой комплекс съответства?

c) На диаграмата по-долу изобразете разпределението на електроните за всеки един от комплексите.



Магнитните моменти на комплексите A и B, показани по-долу, са 1.9 и 2.7 ВМ. Коя от дадените стойности за магнитния момент на кой комплекс съответства?



d) Начертайте енергетичните диаграми на разцепване на d орбиталите за двата комплекса и изобразете разпределението на електроните в тях.

Октаедричните комплекси са много по-разпространени от тригонално-призматичните. Werner е изолирал пет комплекса C — G, които съдържат само Co(III), Cl и NH_3 и имат октаедричен строеж. Моларните електропроводимости на петте комплекса на Werner са показани в таблицата по-долу. Електропроводимостите са екстраполирани към безкрайно разреждане и са изразени в условни единици. Веществото G не реагира с воден разтвор на AgNO_3 ; веществата C, D и E реагират в различни стехеометрич-

ни съотношения с воден разтвор на AgNO_3 ; веществата **E** и **F** реагират в еднакви стехеометрични съотношения с воден разтвор на AgNO_3 .

	C	D	E	F	G
молярна електропроводимост	510	372	249	249	~0

е) Изобразете пространствения строеж на съединенията **C** — **G**.

Werner пръв е успял да раздели енантиомерите на октаедричния комплекс **H** който не съдържа въглеродни атоми. Съединението **H** е съставено само от кобалт, амоняк, хлоридни йони и кислородсъдържащи частици, които биха могли да бъдат H_2O , OH^- или O^{2-} . Съединението съдържа октаедрично-координирани кобалтови йони. Всички хлоридни йони могат да бъдат отстранени от съединението чрез титруване с воден разтвор на сребърен нитрат. За да се отстранят всички хлоридни йони в 0.2872 g проба от **H** (която не съдържа кристализационна вода) са необходими 22.8 cm³ 0.100 M разтвор на сребърен нитрат.

ф) Изчислете масовия процентен състав на хлоридните йони в **H**.

Съединението **H** е устойчиво в кисела среда, но хидролизира в алкална. Проба от **H** с маса 0.7934 g (несъдържаща кристализационна вода) е нагрята с излишък от воден разтвор на натриев хидроксид. Образува се Co (III) оксид и се отделя газ амоняк. Полученият амоняк е отдестилиран и напълно абсорбиран в 50.0 cm³ 0.500 M солна киселина. За неутрализирането на излишъка от солна киселина са необходими 24.8 cm³ 0.500 M воден разтвор на KOH.

Останалата суспензия от Co (III) оксид е охладена, към нея е добавен приблизително 1g калиев йодид и получената смес е подкислена със солна киселина. Отделеният йод е титруван с 0.200 M воден разтвор на натриев тиосулфат, като за пълното взаимодействие са необходими 21.0 cm³ от този разтвор.

г) Изчислете масовия процентен състав на амоняка в **H**.

г) Напишете химичното уравнение на реакцията на Co (III) оксид с калиев йодид в кисела среда.

и) Изчислете масовия процентен състав на кобалта в **H**.

ж) Чрез изчисления определете вида на кислородсъдържащите частици в **H**.

к) Напишете емпиричната формула на **H**.

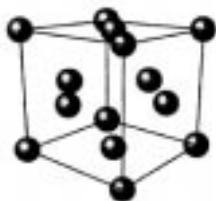
л) Предложете структура за хиралното съединение **H**.

РЕШЕНИЯ И ОЦЕНКА НА ТЕОРЕТИЧНИТЕ ЗАДАЧИ

Задача 1 (36 точки, 10 % от общия брой точки)

а) 4 точки

Елементарна клетка:



Брой на Au атоми в елементарната клетка:

$$8 \times \frac{1}{8} \text{ от всеки връх} = 1$$

$$6 \times \frac{1}{2} \text{ от всяка стена} = 3$$

$$\text{Общ брой} = 4 \text{ атома}$$

б) 4 точки

$$\text{обем} = (0.408 \text{ nm})^3 = 6.79 \times 10^{-29} \text{ m}^3$$

$$\text{маса} = \text{плътност} \times \text{обем} = 1.31 \times 10^{-24} \text{ kg}$$

в) 4 точки

$$\text{Маса на Au атом: } m = 1.31 \times 10^{-24} \text{ kg} / 4 = 3.28 \times 10^{-25} \text{ kg}$$

Константа на Avogadro:

$$N_A = 196.979 \text{ g mol}^{-1} / 3.28 \times 10^{-22} \text{ g} = 6.01 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

г) 2 точки

	α -разпад	β -разпад
$^{226}\text{Ra} \longrightarrow ^{222}\text{Rn}$	x	
$^{222}\text{Rn} \longrightarrow ^{218}\text{Po}$	x	
$^{218}\text{Po} \longrightarrow ^{214}\text{Pb}$	x	
$^{214}\text{Pb} \longrightarrow ^{214}\text{Bi}$		x
$^{214}\text{Bi} \longrightarrow ^{214}\text{Po}$		x
$^{214}\text{Po} \longrightarrow ^{210}\text{Pb}$	x	
$^{210}\text{Pb} \longrightarrow ^{210}\text{Bi}$		x
$^{210}\text{Bi} \longrightarrow ^{210}\text{Po}$		x
$^{210}\text{Po} \longrightarrow ^{206}\text{Pb}$	x	

е) 1 точка



ф) 2 точки

$$2.77 \times 10^{10} \text{ s}^{-1} \times 163 \times 24 \times 60 \text{ s} = 3.90 \times 10^{17}$$

г) 3 точки

$$n = pV / RT = 4.64 \times 10^{-7} \text{ mol}$$

$$N_A = 3.90 \times 10^{17} / 4.64 \times 10^{-7} \text{ mol} = 8.4 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

б) 6 точки

$$n_{\text{Ra}} = 0.192 \text{ g} \times 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} / 226.25 \text{ g mol}^{-1} = 5.11 \times 10^{20} \text{ атома}$$

$$\lambda = 2.77 \times 10^{10} \text{ s}^{-1} / 4 / 5.11 \times 10^{20} = 1.36 \times 10^{-11} \text{ s}^{-1}$$

$$t = \ln 2 / \lambda = 5.12 \times 10^{10} \text{ s} = 1620 \text{ години}$$

и) 4 точки

$$V = 3.99 \times 10^{-20} \text{ m}^3;$$

$$m = 4.81 \times 10^{-17} \text{ kg}$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 3.99 \times 10^{-17} \text{ kg};$$

$$m^* = 8.3 \times 10^{-18} \text{ kg}$$

j) 3 точки

$$\text{gradient} = -m^* N_A g / (RT)$$

k) 3 точки

Приемлив интервал за наклоните е $0.0235 \pm 0.002 \mu\text{m}$

$$N_A = (6.9 \pm 0.8) \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Задача 2 (33 точки, 10 % от общия брой точки)

a) 2 точки

$$1.4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

b) 2 точки

$$1.4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} = 1.9 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1} N$$

$$N = 7.4 \times 10^{-2}$$

c) 4 точки

$$\frac{dN}{dt} = 0 = k_a [\text{H}] - k_d N - k_r N^2$$

$$N = \frac{-k_d + \sqrt{k_d^2 + 4k_r k_a [\text{H}]}}{2k_r}$$

$$N = 5.2 \times 10^{-5}$$

d) 2 точки

$$\frac{1}{2} k_r N_2 = 7.0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

e) 6 точки

$$\frac{dP_0}{dt} = -k_a [\text{H}] P_0 + k_d P + k_r P_2$$

$$\frac{dP_1}{dt} = -k_a [\text{H}] P_0 - (k_a [\text{H}] + k_d) P + 2k_d P_2$$

$$\frac{dP_2}{dt} = -k_a [\text{H}] P_1 - (2k_d + k_r) P_2$$

$$(P = x)$$

f) 6 точки

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{k_a [\text{H}]}{(2k_d + k_r)} \approx \frac{k_a [\text{H}]}{k_r} = 2.7 \times 10^{-9}$$

$$\frac{P_1}{P_0} = \frac{k_a [\text{H}] (2k_d + k_r)}{k_d (2k_d + k_r) + k_r k_a [\text{H}]} \approx \frac{k_a [\text{H}]}{k_d + k_a [\text{H}]} = 6.9 \times 10^{-2}$$

g) 3 точки

$$P_0 = 0.94;$$

$$P_1 = 0.064;$$

$$P_2 = 1.8 \times 10^{-10}$$

h) 2 точки

$$k_r x_2 = 9.0 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$$

i) 6 точки

Твърдение	Модел А	Модел В	Нито един от моделите
Скоростопределящият етап е адсорбция на Н атоми.	x	(x)	
Скоростопределящият етап е десорбция на Н ₂ молекули.			x
Скоростопределящият етап е бимолекулна реакция на Н атоми върху повърхността.			x
Скоростопределящият етап е адсорбция на втория водороден атом.		x	
Предположението, че протича реакция при произволен брой адсорбирани атоми, води до значителна грешка (поне двукратна).	x		
Предположението, че не може да се адсорбират повече от 2 атома водород, води до значителна грешка (поне двукратна).			x

Задача 3 (23 точки, 9 % от общия брой точки)

a) 2.5 точки

Темп. /°C	58	60	62	64	66
x	0.27	0.41	0.59	0.73	0.86

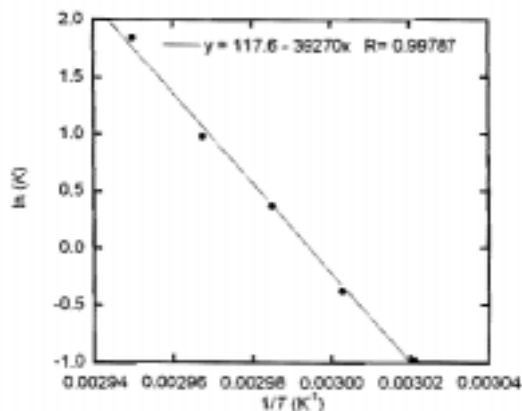
b) 3.5 точки

Темп. /°C	58	60	62	64	66
x	0.38	0.69	1.4	2.7	6.3

c) 1 точка

$$T_m = 61 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

d) 6 точки

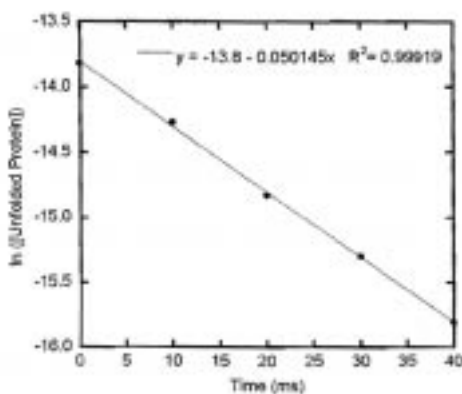


$$\Delta H^{\circ} = 330 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^{\circ} = 980 \text{ kJ mol}^{-1}$$

e) 2 точки $\Delta H^\circ = 330\,000\text{ J mol}^{-1}$ и $\Delta S^\circ = 980\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$ при $25\text{ }^\circ\text{C}$,
следовательно $\Delta G^\circ = 35\,000\text{ J mol}^{-1}$ и $K = 6.9 \times 10^{-7}$

f) 4 точки



$$k_f = 50\text{ s}^{-1}$$

g) 2 точки

$$k_u = 3.5 \times 10^{-5}\text{ s}^{-1}$$

h) 2 точки

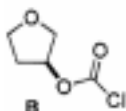
$$E_a = 61\text{ kJ mol}^{-1}$$

Задача 4 (23 точки, 9 % от общия брой точки)

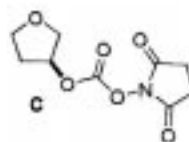
a)



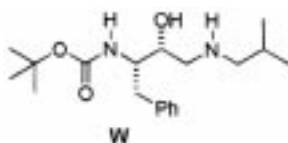
4 точки



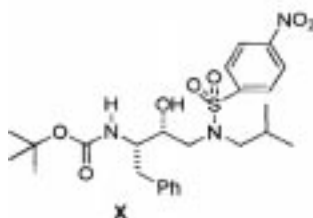
3 точки



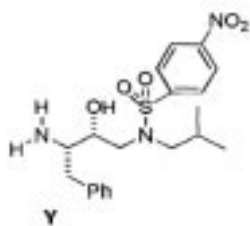
2 точки



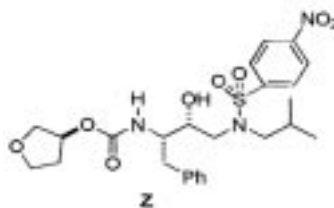
3 точки



3 точки

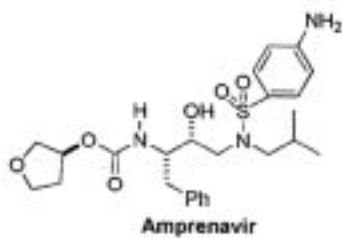


2 точки



3 точки

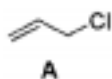
b)



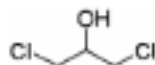
3 точки

Задача 5 (35 точки, 10 % от общия брой точки)

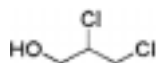
a) 4 точки



2 точки



2 точки

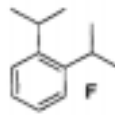
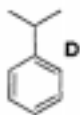


2 точки

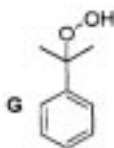
b) 1 точка

NaOH или формула на друга подходяща база

c) 6 точки

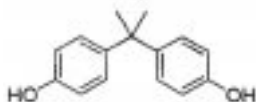


d) 3 точки

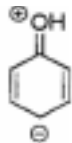


e) 3 точки

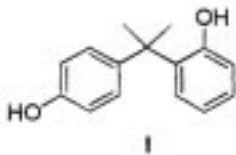
H



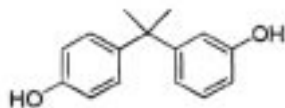
f) 1 точка



g) 2 точки

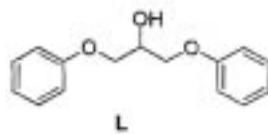
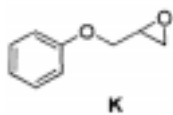
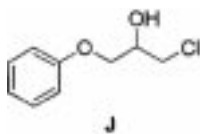


или

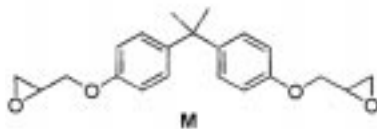


(тази структура също съответства
на спектралните данни)

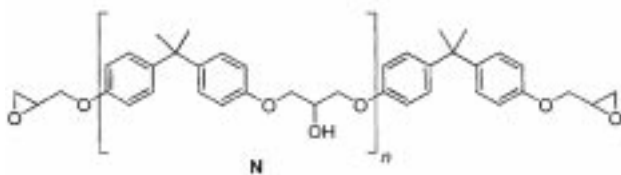
i) 6 точки



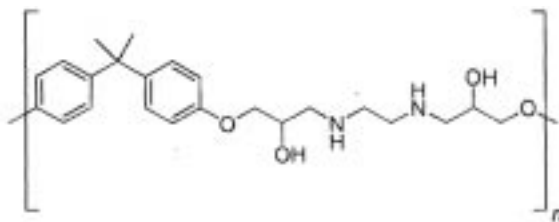
i) 2 точки



j) 4 точки



k) 3 точки



Задача 6 (61 точки, 12 % от общия брой точки)

а) 18 точки

	Брой на предсказаните геометрични изомери		
	Хексагонално- планарна X	Тригонално- призматична Y	Октаедрична Z
MA_6	1	1	1
MA_5B	1	1	1
MA_4B_2	3	3*	2
MA_3B_3	3	3*	2
$MA_4(C-C)$	1	2	1
$MA_2(C-C)_2$	2	4*	2*
$M(C-C)_3$	1	2	1*

б) 5 точки

$d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$ — —

d_{xz}, d_{yz} — —

d_{z^2} —

d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} — — — —

$d_{x^2-y^2}, d_{xy}$ — —

в) 4 точки



— —



$[Mn(H_2O)_5]^{2+}$



$[Mn(CN)_6]^{2-}$

г) 6 точки

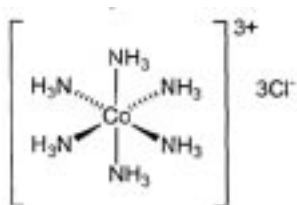
— — — —

— — — —

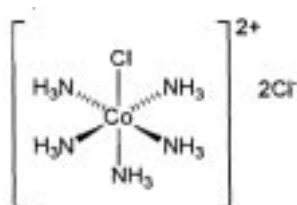


е) 5 точки

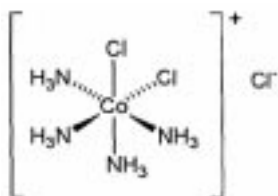
C



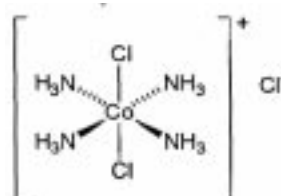
D



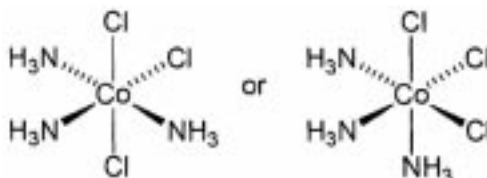
E



F



G



f) 2 точки

$$n(\text{Ag}^+) = n(\text{Cl}^-) = 2.28 \times 10^{-3} \text{ mol};$$

$$m(\text{Cl}) = 8.0826 \times 10^{-2} \text{ g}; \quad \% \text{ Cl} = 28.1 \%$$

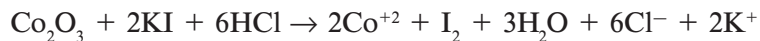
g) 3 точки

$$n(\text{KOH}) = 0.0124;$$

$$n(\text{HCl, неутрализирани от NH}_3) = 17.034 \times 0.0126 \text{ g} = 0.2146 \text{ g}$$

$$\% \text{ NH}_3 = 100 \times 0.2146 / 0.7934 = 27.1 \%$$

h) 2 точки



i) 4 точки

$$n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0.200 \times 21/1000 = 4.20 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n(\text{I}_2) = 2.10 \text{ mmol} \quad (1 \text{ mol I}_2 \text{ от } 2 \text{ mol Co атоми})$$

$$m(\text{Co}) = 4.20 \times 10^{-3} \times 58.93 = 0.2475 \text{ g}$$

$$\% \text{ Co} = 0.2475 / 0.7934 = 31.2 \%$$

j) 4 точки

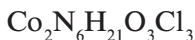
За 100 g комплекс има 13.6 g неотчетени кислородни атоми при моларно отношение $n(\text{Co}):n(\text{NH}_3):n(\text{Cl}) = 0.529:1.591:0.7927 = 2:6:3$.

Частиците O^{2-} , OH^- и H_2O са с приблизителна моларна маса - 17 g mol^{-1} , следователно молната им част е $13.6/17 = 0.8$, т. е. същата като за Cl .

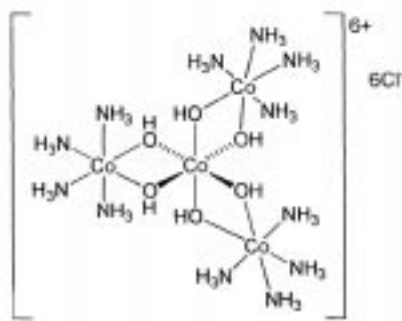
Като отчетем баланса на зарядите (електронеутралността на молекулата), можем да запишем:

$2(+3) + 6(0) + 3(-1) = +3$, т. е. нуждаем се от -3 , за да се компенсира зарядът, следователно частиците са OH^- .

k) 2 точки



l) 6 точки



БИБЛИОГРАФИЯ (след 2007 г.)

1. **Pekov, G., D. Tasheva, P. Tsanova.** Chemistry Training in Bulgarian Secondary School and International Chemistry Olympiad. *Chemistry* **16**, 176-191 (2007) [In Bulgarian].

2. **Pekov, G., D. Tasheva, P. Tsanova.** XXXVIII International Chemistry Olympiad: Problems with Solutions. *Chemistry* **16**, 192-225 (2007) [In Bulgarian].

3. **Tasheva, D., P. Tsanova.** XXXIX International Chemistry Olympiad: Problems with Solutions. *Chemistry* **16**, 348-385 (2007) [In Bulgarian].

4. **Tasheva, D., P. Tsanova.** 40th International Chemistry Olympiad: Problems with Solutions. *Chemistry* **17**, 439-469 (2008).

41ST INTERNATIONAL CHEMISTRY OLYMPIAD: PROBLEMS WITH SOLUTIONS

Abstract. The paper describes both the experimental and theoretical problems of the 41st International Chemistry Olympiad. The solutions of theoretical problems are given. The difficulties with the Bulgarian team training are commented.

✉ **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. Tsanova (Vasileva)**

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