

42-ра МЕЖДУНАРОДНА ОЛИМПИАДА ПО ХИМИЯ

Донка Ташева, Пенка Цанова
Софийски университет „Св. Климент Охридски“

Резюме. 42-та международна олимпиада по химия (МОХ) се проведе в Токио, Япония (19 – 28 юли 2010 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 42-та МОХ.

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

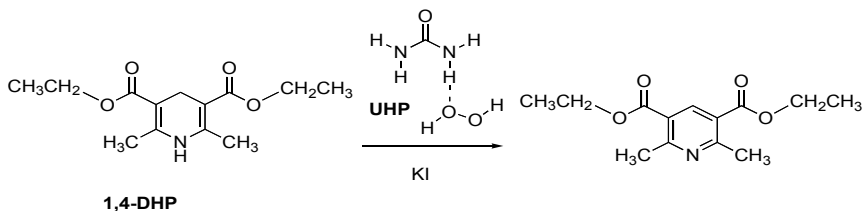
От 19 до 28 юли в гр. Токио, Япония се проведе 42-та Международна Олимпиада по Химия (МОХ). В олимпиадата участваха 267 ученици от 67 страни. Със статут на наблюдатели, т.е. бъдещи участници в МОХ, присъстваха още 3 страни. Домакин на състезателната програма бяха University of Tokyo и Waseda University – Токио, където се проведеха двата състезателни кръга (практически и теоретичен). На олимпиадата бяха присъдени присъдени 176 медала (32 златни, 58 сребърни и 86 бронзови) и 9 почетни грамоти. Първенец стана Xianghang Shanguan (Китай), с подгласници Даниил Кохлов (Русия) и Pilkeun Jang (Корея). България участва за 41-ти път в МОХ. В отбора ни взеха участие учениците: Васил Росенов Василев – Математическа гимназия „Д-р Петър Берон” – гр. Варна; и от Национална природоматематическа гимназия „Акад. Л. Чакалов” в гр. София – Иван Божидаров Димов, Фани Георгиева Маджарова и Цветан Христов Търнев. Трима от нашите участници – Васил Василев, Иван Димов и Фани Маджарова спечелиха бронзови медали.

Това представяне на нашия отбор е сравнително добро, но не ни удовлетворява. 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 тази международна олимпиада задачите бяха интересни, но 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 (40 точки): Реакция на Hantzsch естер с карбамид-водороден пероксид

В тази задача се синтезира съединение, което е производно на диетилпиридин-дикарбоксилат чрез окисление на диетил 1,4-дихидро-2,6-диметилпиридин-3,5-дикарбоксилат (1,4-DHP или естер на Hantzsch) с природосъобразния окислител карбамид-водороден пероксид (UHP).

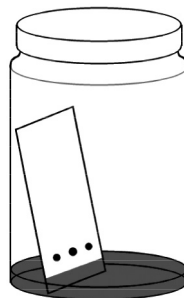


Котвичка за магнитна бъркалка се поставя в епруветка с обем 100 mL и тя се закрепва върху магнитна бъркалка с помощта на щипка. В епруветката се добавят последователно 1,4-DHP (1 g), калиев йодид (150 mg) и 5 mL етанол, измерени с градуирана пипета от 5 mL. **В епруветката се добавят в 1 g UHP (използват се ръкавици)** и сместа се разбърква с електромагнитна бъркалка (**Внимание: реакцията е екзотермична**). За да се проведе анализ чрез тънкослойна хроматография (TLC), се приготвя смес етилацетат:хептан в обемно отношение 1:2. Поставя се подходящо количество от тази смес във ваничката за развиване на тънкослойната хроматограма. Разтвор на 1,4-DHP се приготвя като в шишенце с надпис 1,4-DHP_TLC се прибавя 1 mL етилацетат. Преди да се използват TLC плаките, се проверява дали те не

са повредени. С молив се начертава старта върху TLC плаката, както е показано на Фиг. 1. В хода на реакцията реакционната смес се избистря (обикновено за 20 мин.). Когато реакционната смес се избистри (при охлаждането ѝ може да падне утайка, но тя не влияе на TLC анализа), се взема малка проба от сместа с помощта на стъклена капиляра и се нанася върху TLC плаката в две позиции – съответно в центъра и **отдясно**.



Фиг. 1. Позиции върху TLC плаката преди развиването; X: 1,4-DHP, Y: реакционна смес



Фиг. 2. TLC плака, поставена в TLC ваничката

Подходящо количество от разтвора на 1,4-DHP се нанася в две позиции, съответно в центъра и отляво на плаката, така че върху плаката да има три петна, като централното петно съдържа едновременно реакционната смес и 1,4-DHP (Фиг. 1.1). Плаката се развива във ваничката за TLC (Фиг. 1 и 2). С молив се отбелязва фронтът на разтворителя. Визуализират се петната с UV лампа (254 nm) и се очертават ясно с молив. Въз основа на резултата от TLC се прави заключение дали реакцията е протекла докрай. Ако се откриват значителни количества от реагента 1,4-DHP, TLC анализът се повтаря след 10 мин. Последната TLC плака се поставя се в пластмасов плик с цип и надпис „А”, за да се провери от организаторите. Апаратурата за филтруване под вакуум е показана на Фиг. 3.

Към реакционната смес се прибавят 5 mL вода, измерена с пластмасов градуиран цилиндър от 10 mL. Прибавя се 1 g натриев метабисулфит и съдържанието на епруветката заедно с котвичката се прехвърлят в конична колба от 200 mL, като епруветката се смива с 30 mL вода. Тази колба се поставя върху магнитна бъркалка и разтворът се разбърква. Добавя се наситен разтвор на натриев хидрогенкарбонат на малки порции, докато рН на водната фаза стане малко над 7. Образованата утайка се филтрува на Бюхнеровата фуния, промива се с малка

порция вода и се оставя под вакуум в продължение на минута, за да се изсуши продуктът. Филтратът от смукалното шише се прехвърля в конична колба от 300 mL. 2 mL от филтрат се поставят в епруветка от 10 mL. Поставя се котвичка, добавя се 1 mL етилацетат и се разбърква енергично на магнитната бъркалка в продължение на 30 сек. След като се спре разбъркването, се изчаква двата слоя да се разделят. За да се определи дали във филтратата е останал про-

дукт, горният слой се анализира с TLC, като се нанасят проби върху плочката в позиции, както е описано в процедури (3)-(5). Отбелязва се фронтът на разтворителя и петното/петната, ако има такива. TLC плаката се поставя в плик с надпис „В.“ Ако върху плаката се регистрира петно на продукта, към филтратата се добавя още наситен разтвор на натриев хидрогенкарбонат. Ако във филтратата се образува утайка, тя се филтрува и промива. Ако няма утайка, филтруване не е необходимо. Утайката остава под вакуум в продължение на 10 мин., за да се изсуши продуктът. Продуктът заедно с филтъра се поставя в петри, което се покрива с капак, надписан със студентския код, поставя се в плик с надпис “С” и се предава на организаторите за допълнителен анализ.

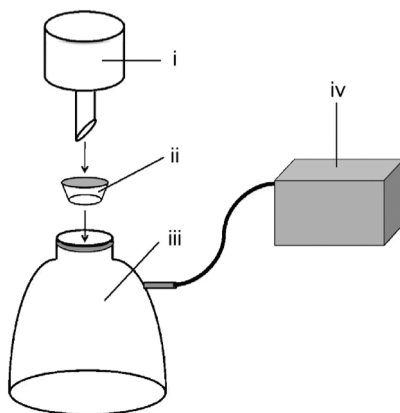
а) В книжката за отговори се прерисува TLC плаката, поставена в пликчето с надпис “А”.

б) Определят се и се и записват R_f стойностите на петната (до 2-ия знак след десетичната запетая) от TLC плаката, поставена в пликчето с надпис “А”.

в) Записва се структурната формула на органичния катион, който се образува преди прибавянето на натриевия хидрогенкарбонат.

д) Написва се химичната формула(и) на крайния продукт(и), който се образуват от реагента UHP.

е) Предават се следните материали: TLC плаката в плик “А”; TLC плаката в плик “В”; Продуктът заедно с филтърната хартия в петри с капак, поставено в плик „С.”



Фиг. 3. Апаратура за филтруване под вакуум: i Бюхнерова фуния; ii каучуково уплътнение; iii смукално шише; iv диафрагмена вакуум-помпа

Оценка на задачата:

а) Максимален брой точки се получават, ако: на TLC-плаката са нанесени три позиции – изходният 1,4-DHP, смесена позиция и реакционната смес; на плаката са означени стартът и фронтът, и са очертани петната.

б) Максимален брой точки се присъждат, ако са определени правилно R_f стойностите на петната от TLC плаката, поставена в пликчето с надпис “А”.

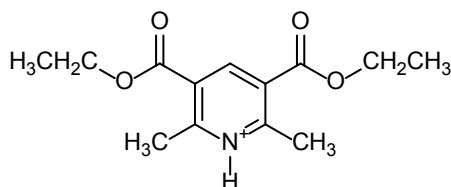
1,4-DHP

R_f 0.32 – 0.42

Продукт

R_f 0.61 – 0.71

с) Максимален брой точки се присъждат, ако е написана правилно следната структурна формула:



д) Максимален брой точки се присъждат, ако са написана правилно следните формули:

H_2O и CH_4N_2O

е) Максимален брой точки се присъждат, ако добивът на продукта е по-висок от 80% и ако не са регистрирани примеси в 1H ЯМР спектъра му.

Прекристализираният продукт се претегля от организаторите след допълнително сушене. Чистотата му се определя посредством неговия 1H ЯМРспектър.

Задача 2 (45 точки):

Определяне на Fe(II) и Fe(III) чрез визуална колориметрия

Предоставен е разтвор на проба, която симулира разтворена магнетитна руда. В този разтвор трябва да се определят концентрациите на Fe(II) и Fe(III) чрез визуален колориметричен анализ, въз основа на цветна реакция между Fe(II) и 2,2'-бипиридин (bpy), при която се образува интензивно червено оцветен комплекс $Fe(bpy)_3^{2+}$.

Съдържанието на комплекса $Fe(bpy)_3^{2+}$ може да бъде определено количествено чрез визуално колориметрично измерване, като се използват градуираните епруветки с шлифови запушалки, тип Nessler. Това е проста техника, която е била използвана преди фотометрите да станат общодостъпни, но точността, която може да бъде достигната, е не повече от $\pm 5\%$. При тази техника се използват две Nessler епруветки, в една от които се поставя сравнителният разтвор, а в другата – изследваният разтвор. Чрез регулиране на височината на течните стълбове от разтвори

в двете епруветки се постига изравняване в наситеността на оцветяване на двата разтвора. Когато цветовете се изравнят визуално, концентрацията на изследвания разтвор може да бъде изчислена от тази на сравнителния разтвор (която е известна) и височините на стълба течност за всеки разтвор по закона на Lambert-Beer:

$$A = \varepsilon c l,$$

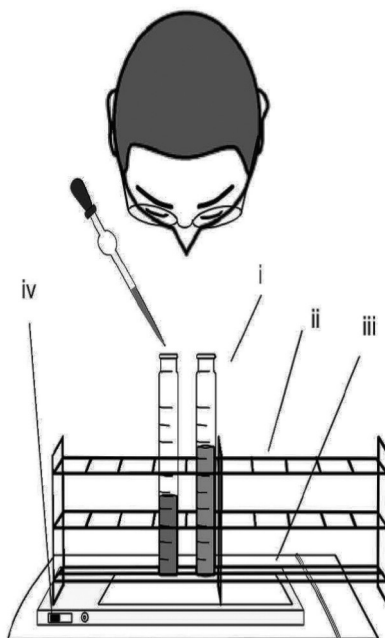
където A е абсорбцията, c е концентрацията, l е оптичният път, ε е молният абсорбционен коефициент.

Чрез провеждане на измерванията А и В, описани по-долу, се изграждат умения за използване на тази техника, а с измерванията С и D се определят концентрациите на Fe(II) и Fe(III).

Процедури

В мерителна колба от 50 mL се поставят 5 mL ацетатен буфер, 5 mL разтвор на динариев хидрогенфосфат (за маскиране на Fe(III)), 5 mL разтвор на 2,2'-бипиридин и 10.00 mL разтвор на анализираната проба. Колбата се допълва с вода до марката и се разбърква. Остава се да престои поне 20 мин. до установяване на окончателния цвят. Този разтвор е означен като "sample 1." В мерителна колба от 50 mL се поставят 5 mL ацетатен буфер, 5 mL разтвор на 2,2'-бипиридин и 5.00 mL разтвор на анализираната проба. Прибавят се 20 mg натриев тиогликолат на прах (в излишък) за редукция на Fe(III) до Fe(II). Долива се с вода до марката и разтворът се разбърква. Остава се да престои поне 20 мин. Този разтвор е означен като "sample 2." Извършват се визуалните колориметрични измервания от А до D, следвайки дадените по-долу инструкции за „Визуално колориметрично измерване.“

Фиг. 4. Визуално колориметрично измерване: i: Nessler епруветка; ii: Статив за Nessler епруветки; iii: източник на светлина (светеща кутия); iv: ел. ключ.



Инструкции за визуално колориметрично измерване

Две Nessler епруветки се поставят върху статива за епруветки, под които е поставен източник на светлина и се включва осветлението (Фиг. 4). В едната епруветка се поставя стандартният разтвор на $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}$ „solution 1“ (препоръчителната височина на течния стълб е 70–90 mm) и тази епруветка е сравнителна за измерванията от А до D. **В другата епруветка постепенно се прикапва от изследвания разтвор, като се сравнява наситеността на цвета в тази епруветка с тази на сравнителния разтвор, наблюдавайки надолу през разтворите към светещата кутия.** Прибавя се или се отнема от изследвания разтвор, докато наситеността на цвета в двете епруветки се изравни. Отчита се височината на течния стълб в епруветката с анализирания разтвор с точност най-малко 1 mm.

Трябва да се обърне внимание, че различна наситеност на цвета в определен интервал, може да бъде регистрирана като една и съща от човешките очи. Този факт трябва да се има предвид при определяне на съответната височина, h , за изследвания разтвор. Например, ако височината на течния стълб от изследвания разтвор се настройва само с увеличаване (или само с намаляване) на обема, можете да се достигне долната (или горната) стойност на тази височина. Истинската стойност се определя като средна между стойностите на долната и горната граници.

Измерване А: При това измерване стандартният разтвор на $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}$ „solution 1“ се използва и като сравнителен, и като анализиран разтвор. В една Nessler епруветка се поставя сравнителният разтвор до подходяща височина, а в друга такава бавно се налива от анализирания разтвор, докато цветовете на двата разтвора съвпадат. (В идеалния случай, когато цветовете съвпадат, височините на двата течни стълба трябва да са еднакви). След това към втората епруветка с анализирания разтвор продължава да се прибавя от „solution 1“, докато цветовете в двете епруветки станат различни. Отчитат се двете – долна и горна – стойности на височината на стълба течност за анализирания разтвор, за които цветът, който се наблюдава, е идентичен с този на сравнителния разтвор.

Измерване В: Измерването се извършва, като в качеството на изследван разтвор се използва стандартният разтвор на $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}$ „solution 2“, а като сравнителен разтвор се използва стандартният разтвор на $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}$ „solution 1.“

Измерване С: Прави се измерване на пробата, означена като sample 1.

Измерване D: Прави се измерване на пробата, означена като sample 2.

В книжката за отговори се записват резултатите от измерванията:

a) А; b) В; c) С; d) D;

е) Изчислява се концентрацията на изследвания разтвор, c , като функция от

концентрацията на сравнителния разтвор, c' , и височините на двата течни стълба, h и h' ;

f) Изчисляват се концентрациите на Fe(II) и Fe(III) в предоставения разтвор в mg L^{-1} .

Оценка на задачата:

a) и b) Максимален брой точки се присъждат, ако има записани каквито и да са стойности. Не се присъждат точки само, ако няма записани стойности.

c) и d) Максимален брой точки се присъждат, ако получените стойности са в рамките на $\pm 5\%$ грешка. Не се присъждат точки, ако абсолютната грешка е над 15%.

e) Максимален брой точки се присъждат, ако концентрацията на изследвания разтвор е изчислена по формулата:

$$c = \frac{c'h'}{h}$$

f) Максимален брой точки се присъждат, само ако концентрациите са правилно изчислени от експерименталните данни по формулите:

За Fe^{2+} :

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{2.0(\text{mg L}^{-1}) \times h'_c \times 50(\text{mL})}{h_c \times 10(\text{mL})}$$

За Fe^{3+} :

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{2.0(\text{mg L}^{-1}) \times h'_c \times 50(\text{mL})}{h_c \times 10(\text{mL})}$$

Задача 3 (50 точки): Полимери в анализа

Полимерите могат да бъдат използвани в различни анализи. Най-напред трябва да се анализира полизахарид, като се използва взаимодействие между полимери, което във втората част на задачата ще бъде използвано за разпознаване на полимери.

3.1 Анализ на полизахарид с колоидно титруване

Предоставен е разтвор на полизахарид, съдържащ сулфонатна ($-\text{SO}_3^-$) и карбоксилатна ($-\text{COO}^-$) групи. Трябва да се определят концентрациите на тези две групи посредством колоидно титруване в основна и кисела среди, което се основава на разликите в протонирането на тези две киселинни групи. Прилага се методът на остатъчно титруване. Когато тези киселинни групи са йонизирани, полизахаридът се пре-

върща в полианион. При прибавяне на поликатион poly(diallyldimethylammonium) (предоставен е като хлоридна сол PDAC), той образува полийонен комплекс. Разтворът на PDAC се стандартизира с помощта на стандартен разтвор на potassium poly(vinyl sulfate) (PVSK). В крайната точка на колоидното титруване броят на анионните групи се изравнява с броя на катионните групи.

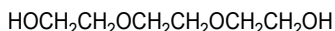
Процедури

- (1) 20 mL от разтвора на PDAC се поставят в ерленмайерова колба от 100 mL и се прибавят 2 капки toluidine blue (TB). Полученият син разтвор се титрува с $0.0025 \text{ mol L}^{-1}$ стандартен разтвор на PVSK (концентрацията се отнася за мономерни единици). В крайната точка на титруването, цветът на разтвора става пурпурен. Трябва да се обърне внимание на факта, че разтворът постепенно помътнява с приближаване към крайната точка на титруването, която е достигната, когато цветът се запазва в продължение на 15-20 секунди. Ако е необходимо, титруването се повтаря.
- (2) 5 mL от разтвора на полизахарида и 20 mL от разтвора на PDAC се поставят в друга ерленмайерова колба. Към този разтвор се добавят 0.4 mL 0.5 mol L^{-1} разтвор на NaOH и 2 капки TB. Полученият син разтвор се титрува със стандартен разтвор на PVSK по подобен на описания по-горе начин. Ако е необходимо, титруването се повтаря. (Появата на коагулация може да бъде различна в зависимост от pH на разтвора).
- (3) Процедура 2 се повтаря, като вместо 0.5 mol L^{-1} разтвор на NaOH се прибавят $0.5 \text{ mL } 0.5 \text{ mol L}^{-1}$ разтвор на HCl.
 - 1a) Записва се обемът (в mL, с точност до 0.05 mL) на разтвора на PVSK, изразходван при стандартизирането на PDAC.
 - 1b) Записва се обемът (в mL, с точност до 0.05 mL) на разтвора на PVSK, изразходван при титруването в основна среда.
 - 1c) В книжката с отговорите се отбелязва киселинната група(и), йонизирана(и) в основна среда.
 - 1d) Записва се обемът (в mL, с точност до 0.05 mL) на разтвора на PVSK, изразходван при титруването в кисела среда.
 - 1e) В книжката с отговорите се отбелязва киселинната група(и), напълно йонизирана(и) в кисела среда.
 - 1f) Изчисляват се концентрациите на $-\text{SO}_3^-$ (или $-\text{SO}_3\text{H}$) групи и $-\text{COO}^-$ (или $-\text{COOH}$) групи (в mol L^{-1}) в предоставения разтвор на полизахарид.

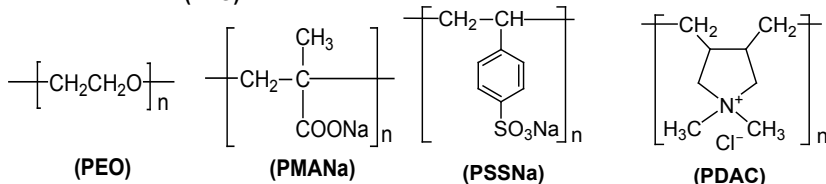
3.2 Разпознаване на съединения

Предоставени са пет разтвора (X-1~5, “X” показва кода на конкретната проба,

който е буква от латинската азбука от А до Н), като всеки разтвор съдържа едно от съединенията, дадени по-долу (всичките са използвани). Концентрацията е 0.05 mol L^{-1} (за полимери това е концентрация на мономерни единици). Трябва да се разпознаят всички вещества, като се изпълни следната процедура.



(TEG)



PMANa, poly(sodium methacrylate); PSSNa, poly(sodium 4-styrenesulfonate); PDAC, poly(diallyldimethylammonium chloride); MW означава молекулна маса]

Полезна информация

- В Задача 3.1 могат да бъдат наблюдавани агрегати при смесване на два полимерни разтвора в подходяща комбинация, при която става взаимодействие между двата полимера. Те могат да бъдат използвани за идентифициране на полимерните проби.
- Обемът на разтвор, който запълва 5 mm височина, измерена от дъното на шишенцето, е приблизително 1 mL. **Не бива да се забравя, че на разположение са само 10 mL от всеки разтвор.**

Процедури

- Смесват се сходни обеми от два разтвора в шишенце.
- Ако е необходимо може да се подкисли получената смес. Достатъчни за тази цел са десет капки солна киселина ($0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$).

Трябва да се разпознае съединението във всеки разтвор въз основа на експерименталните резултати. За всеки разтвор да се отбележи с кръстче една от петте клетки в книжката с отговорите, за да се покаже резултатът от разпознаването. Също така трябва да се нанесе в празните квадратчета една от латинските букви от А до Н, която съответства на кода на предоставената проба.

Оценка на задачата:

а) Максимален брой точки се присъждат, ако полученият обем се отклонява в рамките на $\pm 0.15 \text{ mL}$.

b) Максимален брой точки се присъждат, ако полученият обем се отклонява в рамките на ± 0.25 mL.

c) conditions acid group
basic $\otimes$ - SO_3H $\otimes$ - COOH

d) Максимален брой точки се присъждат, ако полученият обем се отклонява в рамките на ± 0.25 mL.

e) conditions acid group
acidic $\otimes$ - SO_3H - COOH

f) $-\text{SO}_3^-$ (or $-\text{SO}_3\text{H}$) group: $0.0005(z-y)$ mol L^{-1}
 $-\text{COO}^-$ (or COOH) group: $0.0005(y-x)$ mol L^{-1}

Таблица 1

Sample code					
☐ -1	☐ TEG	☐ PEO	☐ PMANa	☐ PSSNa	☐ PDAC
☐ -2	☐ TEG	☐ PEO	☐ PMANa	☐ PSSNa	☐ PDAC
☐ -3	☐ TEG	☐ PEO	☐ PMANa	☐ PSSNa	☐ PDAC
☐ -4	☐ TEG	☐ PEO	☐ PMANa	☐ PSSNa	☐ PDAC
☐ -5	☐ TEG	☐ PEO	☐ PMANa	☐ PSSNa	☐ PDAC

Таблица 2. Преди (горните редове) и след (долните редове):
+ утайка; – няма утайка или утайката изчезва

	TEG	PEO	PMANa	PSSNa	PDAC
TEG					
PEO	-				
PMANa	-	+			
PSSNa	-	-	-		
PDAC	-	-	+	+	

Теоретични задачи

Задача 1 (17 точки)

През 1894 г. лорд Rayleigh докладвал, че масата на азот, получен по химически път, е различна от тази на азот, извлечен от атмосферата. По-късно тази разлика е отдадена на присъствието на аргон в атмосферния азот (Таблица 3). Масите на газовете са измерени с помощта на стъклен съд с познат обем при атмосферно налягане ($1.013 \cdot 10^5$ Pa).

Таблица 3. Маса на азот, получен по различни начини

Маса на *получения по химически път азот* в съда

От азотен (II) оксид	2.3001 g
От азотен (I) оксид	2.2990 g
От амониев нитрит, накален до червено	2.2987 g
От карбамид	2.2985 g
От амониев нитрит, при меки условия	2.2987 g
Усреднена маса	2.2990 g

Таблица 2. Маса на *атмосферния азот* в съда

O ₂ е отстранен с нажежена мед (1892)	2.3103 g
O ₂ е отстранен с нажежено желязо (1893)	2.3100 g
O ₂ е отстранен с нажежен железен (II) хидроксид (1894)	2.3102 g
Усреднена маса	2.3102 g

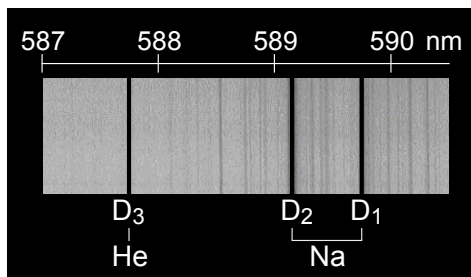
а) Да се изчисли обемът V [m³] на съда, използван от Rayleigh, като се използва усреднената маса на *получения по химически път азот*, който би трябвало да е чист азот. Да се приеме, че измерванията са направени при температура 15.0 °C.

б) Да се изчисли молната част x на аргона в *атмосферния азот*, получен от Rayleigh, като се приеме, че в него се съдържат единствено аргон и азот. За изчисленията да се използват усреднените маси на *атмосферния* и *получения по химически път азот*.

През 1895 г Ramsay и Clève, почти едновременно и независимо един от друг, откриват хелий в cleveite (минерал, представляващ нечиста разновидност на uraninite, който се състои от уранов оксид и оксиди на олово, торий и редкоземни елементи).

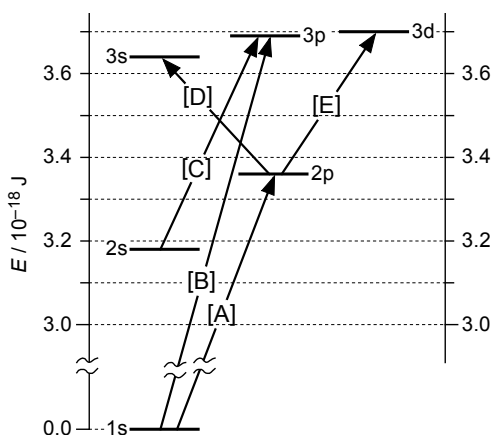
Газът, екстрахиран от минерала, показва единствена спектрална линия при около 588 nm (отбелязана с D₃ във Фиг. 5), която първо е наблюдавана в слънчевия спектър по време на пълното слънчево затъмнение през 1868 г. и се намира в близост до добре известните линии на натрий D₁ и D₂.

Фиг. 5. Спектрални линии около 588 nm



с) Да се изчисли енергията E [J] на фотон с дължина на вълната, съответстваща на линията D₃ на хелий, показана на Фиг. 3.

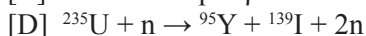
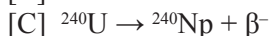
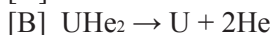
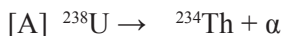
Фиг. 6. Енергетична диаграма на атомните орбитали на хелий за електрон на 1s орбитала



Фиг. 6 представя енергетичната диаграма на атомните орбитали на хелий. Стрелките показват „позволените“ в съответствие със спектроскопския принцип преходи.

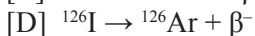
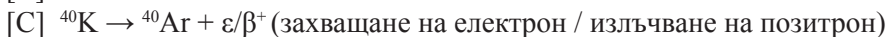
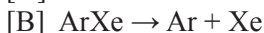
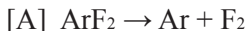
d) Да се определи кой от преходите от [A] до [E], показани на Фиг. 6, съответства на D₃ линията на хелий и да се отбележи в книжката с отговорите.

е) Кое уравнение от дадените по-долу от [A] до [D] обяснява появата на хелий в cleveite? Да се отбележи в книжката с отговорите.



Аргон също е открит в минерали, като например *malakon*.

f) Кое уравнение от дадените по-долу от [A] до [D] обяснява появата на аргон в минерала? Да се отбележи в книжката с отговорите.



Едно от най-силните доказателства за моноатомността на аргон и хелий е отношението на топлинния капацитет при постоянно налягане към този при постоянен обем, $\gamma = C_p / C_v$, което е точно $5/3$ (1.67 ± 0.01) за моноатомен газ. Отношението е определено чрез измерване на скоростта на звука v_s с помощта на следващото уравнение, в което f и λ са честотата и дължината на вълната на звука, R , T и M са съответно молната газова константа, абсолютната температура и молната маса:

$$v_s = f\lambda = \sqrt{\frac{\gamma RT}{M}}$$

При разпространение на звук през проба от непознат газ е регистрирана дължина на вълната на звука $\lambda = 0.116 \text{ m}$ при честота $f = 3520 \text{ Hz}$ ($\text{Hz} = \text{s}^{-1}$) и температура 15.0°C , и при атмосферно налягане ($1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$). Плътността ρ на газа при тези условия е $0.850 \pm 0.005 \text{ kg m}^{-3}$.

g) Да се изчисли молната маса M [kg mol^{-1}] на този газ.

h) Да се изчисли отношението на топлинните капацитети γ за пробата от този газ.

i) Кой от дадените по-долу газове от [A] до [D] е този газ? Да се отбележи в книжката с отговорите: [A] HCl ; [B] HF ; [C] Ne ; [D] Ar

Задача 2 (20 точки):

Кристална структура на халогенидите на алкалните метали

В кристалите на йонните съединения катионите като правило са разположени в празнините на плътно опакованата решетка на анионите. Структурата на йонния кристал, например този на натриев хлорид, се стабилизира, когато катионите са в контакт с най-близко разположените аниони (Таблица 4).

a) В кристала на натриев хлорид двата вида йони Na^+ и Cl^- образуват стенно-центрирана кубична решетка. Какъв е броят на всеки един от йоните Na^+ и Cl^- в елементарната клетка и какви са координационните числа на всеки един от йоните Na^+ и Cl^- в кристала на натриев хлорид.

б) Йонните радиуси на йоните Na^+ и Cl^- в кристала на натриев хлорид са съответно 0.102 nm и 0.181 nm. Да се изчисли плътността $[\text{kg.m}^{-3}]$ на кристала на натриев хлорид.

Цикъл на Born-Haber и енталпия на кристалната решетка

В йонните неорганични съединения, като напр. натриев хлорид, топлината на образуване на решетката от йони в газообразно състояние е много висока и приносът на изменението на ентропията е малък. По тази причина енталпията на образуване на решетката се намира от енталпийни данни, като се използва цикълът на Born-Haber.

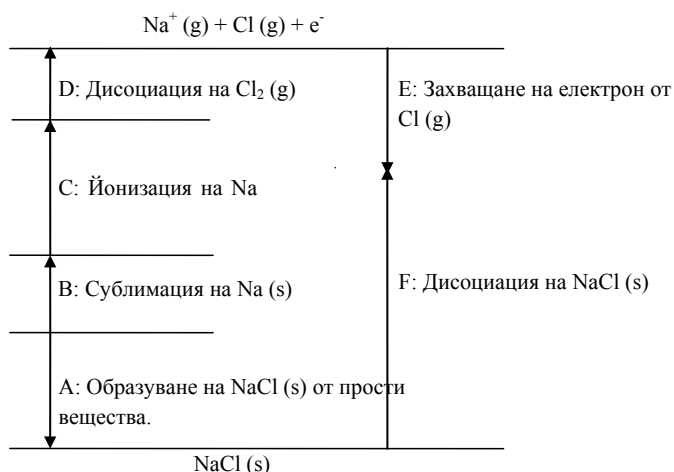
с) Фигурата по-долу представя цикъла на Born-Haber за NaCl. Буквите “g” и “s” означават съответно “газообразно” и “твърдо” състояние. Да се напишат химичните уравнения за етапите A и F

д) Да се изчисли енталпията на образуване на решетката на NaCl $[\text{kJ mol}^{-1}]$, като се използват данните от таблицата по-долу за енталпиите на съответните етапи в . цикъла на Born-Haber (Фиг. 7).

Таблица 4. Образуване на натриев хлорид

Образуване на NaCl (s)	Сублимация на Na (s)	Йонизация на Na (g)	Дисоциация на Cl_2 (g)	Захващане на електрон от Cl (g)
-411 kJ mol^{-1}	109 kJ mol^{-1}	496 kJ mol^{-1}	242 kJ mol^{-1}	-349 kJ mol^{-1}

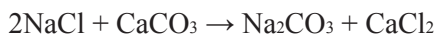
Фиг. 7. Цикъл на Born – Haber



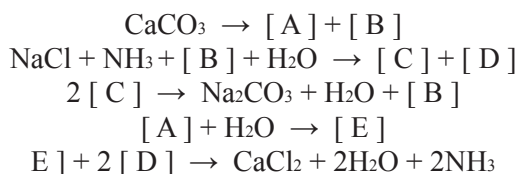
Синтез на натриев карбонат по амонячно-содов метод (метод на Солвей)

Натриев карбонат (безводна калцинирана сода) е суровина при производството на стъкло, медикаменти, алкални миешки препарати и др.

е) Сумарното уравнение на химичната реакция на амонячно-содовия метод е представено по-долу:



Тази реакция между натриев хлорид и калциев карбонат не протича директно. Процесът се състои от следващите пет реакции с участието на амоняк:



На празните места от [A] до [E] в дадените по-горе уравнения, да се напишат химичните формули на липсващите химични съединения.

Задача 3 (9 точки)

Химическото използване на кислорода (Chemical Oxygen Demand-COD) се определя от съдържанието в разтвора на окисляеми вещества, като например органични съединения. Например, COD на водата за битови цели се поддържа под 1 mg L⁻¹.

COD (mg L⁻¹) се представя чрез масата на O₂ (mg), който приема същия брой електрони, които могат да бъдат приети от силно окисляващ агент, когато 1 L от разтвора на анализираната проба се третира с него. Пример за такъв анализ е представен по-долу.

Аналитична процедура

Разтвор на анализирана проба с обем 1.00 L се подкислява с подходящо количество сярна киселина и хлоридните йони се отстраняват чрез прибавяне на разтвор на сребърен нитрат. Към разтвора на пробата се прибавят 1.00 · 10⁻¹ L разтвор на калиев перманганат с концентрация 5.00 · 10⁻³ mol L⁻¹ и сместа се нагрива в продължение на 30 мин. След това се добавят 1.00 · 10⁻¹ L стандартен разтвор на динатриев оксалат (Na₂C₂O₄ или NaOOC-COONa) с концентрация 1.25 · 10⁻² mol L⁻¹ и сместа се разбърква добре. Нереагиралите оксалатни йони се титруват с разтвор на калиев перманганат с концентрация 5.00 · 10⁻³ mol L⁻¹; за титруването са използвани 3.00 · 10⁻² L от разтвора.

а) Да се изрази с химично уравнение окислително-редукционната реакция между калиев перманганат и динатриев оксалат.

б) Да се изчисли масата на O_2 (mg), който окислява толкова мола от окисляемото вещество, колкото се окисляват от $1.00 \cdot 10^{-3}$ L разтвор на калиев перманганат с концентрация $5.00 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

с) От следващите твърдения, да се избере най-подходящата причина за отстраняване на хлоридните йони:

[A] Част от хлоридните йони реагират с калиев перманганат, което води до грешка в COD.

[B] Част от хлоридните йони реагират с динатриев оксалат, което води до грешка в COD.

[C] Част от хлоридните йони реагират с органични съединения в разтвора на анализираната проба, което води до грешка в COD.

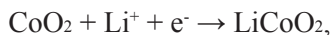
[D] По време на титруването се появява цвят, което води до грешка в COD.

д) Да се изчисли COD (mg L^{-1}) на разтвора на анализираната проба, по описаната по-горе аналитична процедура.

Задача 4 (8 точки)

Акумулаторната литиево-йонна батерия е открита в Япония.

Стандартното електродвижещо напрежение на батерията е 3.70 V. Да се приеме, че полуреакцията на катода е:



а полуреакцията на анода е:



а) Да се изрази с химично уравнение сумарната реакция на батерията и да се изчисли стойността на стандартната енергия на Гибс за реакцията [kJ mol^{-1}].

б) Конструирана е клетка на батерия с електроди, изработени от LiCoO_2 и графит (C). Да се изчисли масата на анода в напълно заредено състояние и тази в напълно разрежено състояние, ако първоначално присъстват 10.00 g LiCoO_2 и 10.00 g графит (C).

с) Да се изчисли максималната енергия, генерирана за единица маса, от клетката на литиево-йонната батерия [kJ kg^{-1}]. Да се приеме, че катодният и анодният материали са в такова отношение, че реакцията протича напълно и сумата от масите на електродите е 50.0% от общата маса на клетката на батерията. За сравнение, плътността на енергията, генерирана от оловно-киселите акумулатори, използвани в превозните средства, е около 200 kJ kg^{-1} .

d) В клетката на литиево-йонната батерия като електролит се използва органичен разтвор, поради това, че воден разтвор не е подходящ. Да се напише химичната формула на газа, който се отделя, ако в електролита присъства вода.

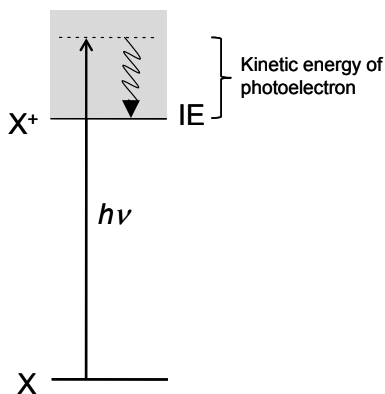
Задача 5 (18 точки)

Когато атом X поглъща лъчение с фотонна енергия, която е по-голяма от йонизационната енергия на атома, атомът се йонизира, като се образува йон X^+ и едновременно с това се избива електрон (наречен фотоелектрон). При това енергията се запазва, т. е.:

Енергия на фотона ($h\nu$) = йонизационна енергия (IE) на X + кинетична енергия на фотоелектрона.

Когато молекула H_2 поглъща късовълново лъчение, се избива фотоелектрон и се получава йон H_2^+ в различни вибрационни състояния (Фиг. 8). Фотоелектронният спектър графично изобразява броя на фотоелектроните като функция от кинетичната енергия на фотоелектроните. Фиг. 8 показва типичен фотоелектронен спектър, получен при облъчване на H_2 , намиращ се в най-ниско вибрационно състояние, с монохроматична светлина с енергия 21.2 eV. Не са регистрирани фотоелектрони над 6.0 eV (eV е единица за енергия и 1.0 eV е равен на 1.6×10^{-19} J).

Фиг. 8. Схема на фотоелектронна спектроскопия



a-1) Определете енергетичната разлика ΔE_{A1} (eV) между H_2 ($\nu = 0$) и H_2^+ ($\nu_{ion} = 0$) с точност до една значеща цифра след десетичната запетая.

ν и ν_{ion} означават вибрационни квантови числа съответно на H_2 и H_2^+ .

a-2) Определете енергетичната разлика $\Delta E_{\Lambda 2}$ (eV) между H_2^+ ($\nu_{\text{ion}} = 0$) и H_2^+ ($\nu_{\text{ion}} = 3$) с точност до една значеща цифра след десетичната запетая.

b) Енергетичните нива на електроните E_n^{H} на водороден атом се дават с уравнението

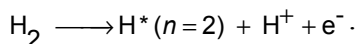
$$E_n^{\text{H}} = -\frac{Ry}{n^2} \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

където: n е главно квантово число, Ry е константа с мерна единица на енергия. Енергията на прехода от $n = 1$ до $n = 2$ за водородния атом е 10.2 eV. Изчислете йонизационната енергия E_{B} (eV) на водородния атом с точност до първия знак след десетичната запетая.

c) Експериментално е установено, че минималната енергия, необходима за получаването на два електронно възбудени водородни атома H^* ($n = 2$) от H_2 ($\nu = 0$), е 24.9 eV. Определете енергията на връзката E_{C} (eV) в H_2 с точност до първия знак след десетичната запетая.

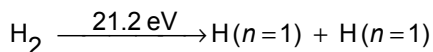
d) Разглеждайки енергетичен цикъл, определете енергията на връзката E_{D} (eV) в H_2^+ с точност до първия знак след десетичната запетая. Ако не сте успели да изчислите E_{B} и E_{C} , използвайте стойностите 15.0 eV и 5.0 eV съответно за E_{B} и E_{C} .

e) Изчислете с точност до първия знак след десетичната запетая минималната енергия E_{E} (eV) на следната дисоциативно-йонизационна реакция:



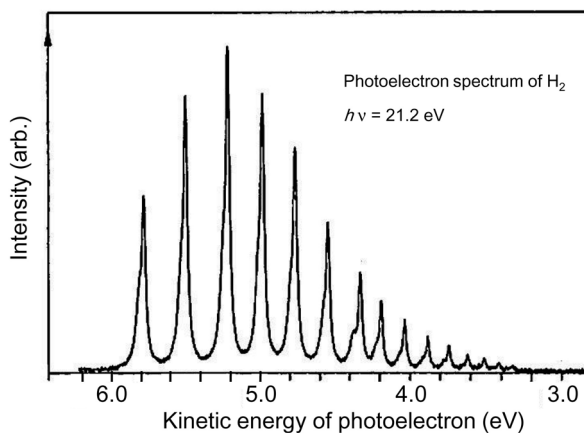
Ако не сте успели да изчислите E_{B} и E_{C} , използвайте стойностите 15.0 eV и 5.0 eV съответно за E_{B} и E_{C} .

f) Когато H_2 поглъща монохроматична светлина с енергия 21.2 eV, протича следният дисоциационен процес:



Два водородни атоми се движат в противоположни посоки с една и съща скорост. Изчислете скоростта u (m s^{-1}) на водородните атоми, получени в резултат на горната реакция. Приемете, че H_2 е в покой. Ако не сте успели да изчислите E_{C} , използвайте за тази величина стойността 5.0 eV.

Фиг. 9. Фотоелектронен
спектр на H_2 .
Енергията на падащата
светлина е 21.2 eV.



Задача 6 (26 точки)

Четири вида изомерни органични съединения **A**, **B**, **C** и **D** имат молекулна формула $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$ и съдържат бензеново ядро. Отговорете на поставените по-долу въпроси. Ако има стереоизомери, напишете структурните формули на всеки от тях. За всяка грешна формула се присъждат наказателни точки.

(1) При прибавяне при стайна температура на парченце натрий към епруветки, съдържащи съединенията **A**, **B** и **C**, само при съединението **C** се наблюдава отделяне на газ водород.

При прибавяне на воден разтвор на железен (III) хлорид към **C** и **D** не се наблюдава оцветяване в епруетката с **C**, докато **D** се оцветява.

(2) **A** се окислява при прибавяне на воден разтвор на калиев перманганат и следващо нагряване на реакционната смес; след подкиселяване на нагретия разтвор се изолира бензоена киселина.

(3) Нека допуснем, че в бензеновото ядро водороден атом се замества с хлорен атом. От **B** е възможно да се получат четири моноклорни структурни изомери, докато от **D** могат да се получат само два структурни изомери.

При хидрогениране на бензеновото ядро в съединенията **C** и **D** в присъствие на катализатор се получава(т) наситен(и) алкохол(и). Установено е, че наситеният алкохол(и), получен(и) от **C** няма(т) стереогенни центрове, докато алкохолът(те), получен(и) от **D** имат стереогенен(и) център(ове).

а) От всички изомерни органични съединения с молекулна формула $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$, съдържащи бензеново ядро, напишете структурните формули на всички изомери,

при които НЕ се получава газ водород по описаната процедура (1), според която парченце натрий се прибавя към чисти проби в случая с течните вещества или към концентрирани разтвори в апротонни разтворители при твърдите вещества.

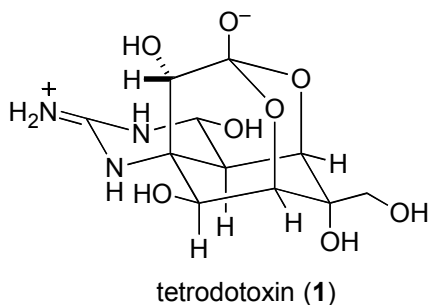
б) От всички изомерни органични съединения с молекулна формула $C_8H_{10}O$, съдържащи бензеново ядро, напишете структурните формули на всички изомери, от които се получава бензоена киселина по описаната процедура (2).

с) От всички изомерни органични съединения с молекулна формула $C_8H_{10}O$, съдържащи бензеново ядро, напишете структурните формули на всички изомери, от които биха се получили четири различни моноклорни структурни изомери по описаната процедура (3).

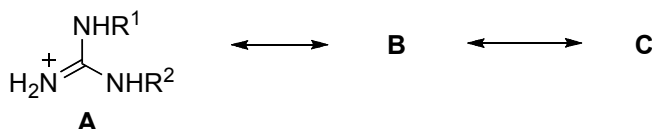
д) Напишете структурните формули на **A**, **B**, **C** и **D**. Когато са възможни няколко изомери, напишете структурните формули на всеки един от тях.

Задача 7 (24 точки)

Рибата *Fugu* е много скъпа храна в Япония. Някои вътрешности на рибата съдържат силния токсин tetrodotoxin. Изследванията върху tetrodotoxin (1) започват в началото на 20-ти век. Химичната му структура е определена през 1964 година.

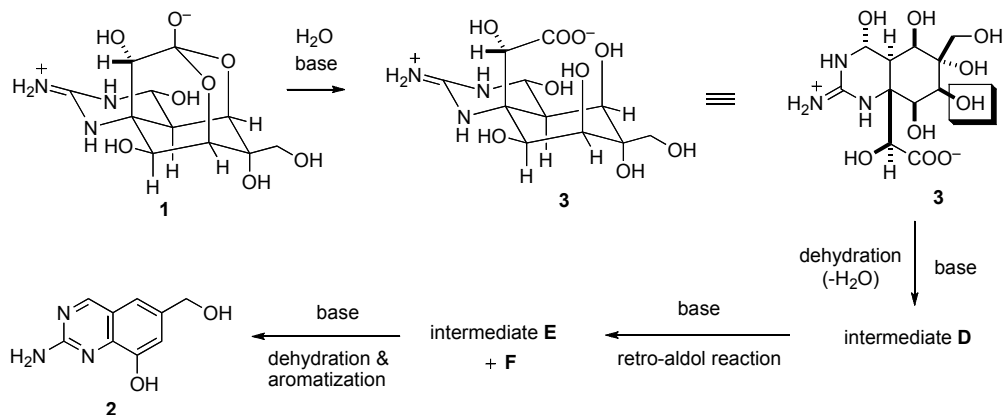


Гуанидино-групата, влизаща в състава на tetrodotoxin, е силно основна. Гуанидиниевият йон, получен при протонирането на гуанидино-групата, се стабилизира резонансно. Напишете две резонансни структури **B** и **C**.

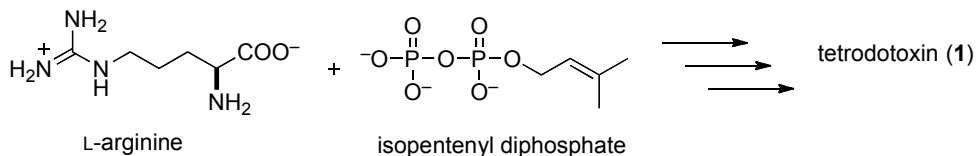


б) При структурните изследвания на tetrodotoxin са проведени много реакции за дериватизирането му. При обработване на tetrodotoxin (1) с етанолов разтвор на калиев хидроксид при нагряване се получава хиназолиновото производно **2**, с

помощта на което се установява структурата на **tetrodotoxin**. Най-напред **tetrodotoxin** хидролизира до карбоксилата **3**. След това хидроксилната група, оградена на схемата в рамка, се елиминира под действие на база и се получава интермедиатът **D**. При ретро-алдолната реакция на **D** се разкъсва въглерод-въглеродна връзка, при което се получават интермедиатите **E** и **F**. Накрая, при дехидратация и ароматизация от **E** се получава хиназолиновото производно **2**. Напишете структурите на интермедиатите **D**, **E** и **F**.

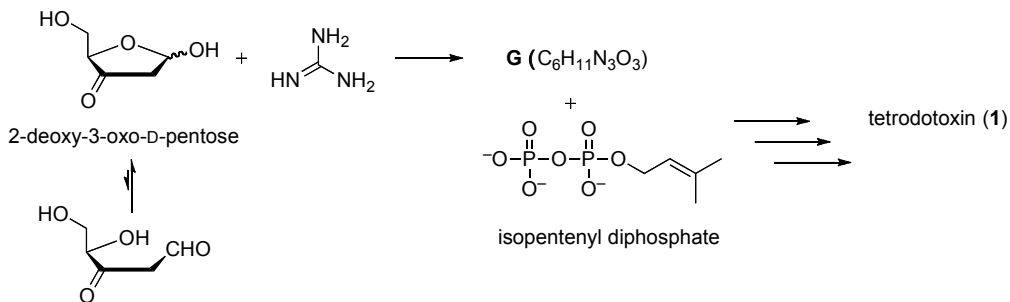


с) Въпреки че биосинтезът на **tetrodotoxin** все още не е напълно изяснен, се предполага, че **tetrodotoxin** може да синтезиран биологично от L-аргинин и изопентенилдифосфат. От въглеродните атоми, включени в **tetrodotoxin**, оградете всички въглеродни атоми, които очаквате да произхождат от L-arginine.



d) През 1990 година е предложен алтернативен път за биосинтез на **tetrodotoxin**. При кондензацията между 2-деокси-3-охо-D-пентоза и гуанидин се получава интермедиатът **G**, който съдържа цикличен гуанидинов фрагмент (молекулна формула $C_6H_{11}N_3O_3$). **Tetrodotoxin** може да бъде синтезиран биологично от интер-

медиата **G** и изопентенилдифосфат. Напишете структурата на интермедиата **G**, като покажете стереохимията му.



Задача 8 (20 точки)

Естерификацията между бифункционални молекули дава типични линейно-верижни полимери, както е показано в уравнението по-долу и протича чрез поликондензация (често наричана „кондензационна полимеризация“). Контролът върху условията на полимеризацията и процедурите, определящи дължината на полимерните вериги, е т. нар. *средна степен на полимеризация, X*, (в този случай $X = 2n$). Тъй като X (също и n) е усреднено число, тя не винаги е цяло число, а десетична дроб.



X може да бъде определена от изразходването на функционалните групи (в този случай, -COOH и -OH). Нека дефинираме степента на реакцията p , като $p = (N_0 - N) / N_0 (\leq 1)$, където с N_0 и N са означени общият брой на функционалните групи, съответно преди и след полимеризацията. За всяка функционална група на молекули на дикарбоксилна киселина (**A**) и молекули диол (**B**), поставяме индекси „А“ или „В“ като например съответно N_{A0} , N_{B0} , N_A или N_B , т. е. $N_0 = N_{A0} + N_{B0}$ и $N = N_A + N_B$. Когато началните количества не са еднакви, като например $N_{A0} \leq N_{B0}$, X се представя чрез p_A и r , както е показано в уравнението по-долу, където $r = N_{A0} / N_{B0} (\leq 1)$ и $p_A = (N_{A0} - N_A) / N_{A0}$. Ако $r = 1$, p_A и p съвпадат и уравнение (2) придобива вида на уравнението на Carothers.

$$X = (1 + r) / (1 + r - 2p_A r)$$

а) Проба на найлон-6,6 се получава чрез поликондензация на еквимоларни количества адипинова киселина (хександиова киселина) и хексаметилендиамин (хексан-1,6-диамин).

а-1) Покажете химичната структура на тази проба найлон-6-6. Какви са крайните групи, когато поликондензацията се извършва в еквимоларно отношение на двете изходни вещества?

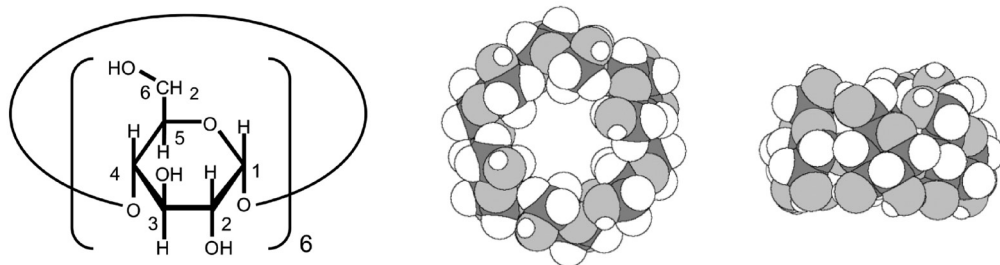
а-2) Ако тази проба найлон-6,6 има средна молна маса $M = 5507.25 \text{ (g mol}^{-1}\text{)}$, изчислете стойността на X с точност до втория знак след десетичната запетая.

а-3) Определете стойността на p (с точност до петия знак след десетичната запетая), при която се получава проба найлон-6,6 с молна маса $M = 5507.25 \text{ (g mol}^{-1}\text{)}$. Ако не сте получили стойност за X в т. а-2), използвайте стойността 52.50.

б) Нискомолекулен полиестер (олигоестер) се получава при смесване на 36.54 (g) адипинова киселина (хександиова киселина) и неизвестна маса [$W \text{ (g)}$] бутан-1,4-диол (В диол). В условия, при които $p_A \rightarrow 1$, се получава олигоестер с $X = 11.00$, носещ В диол единици в двата края на веригата.

б-1) Напишете коректната химична структура за този олигоестер с $X = 11.00$.

б-2) Изчислете неизвестната маса, $W \text{ (g)}$, с точност до първия знак след десетичната запетая.



Фиг. 10. Пространствен модел на α CyD. Вляво: изглед през вдлъбнатината.
Вдясно: страничен изглед

Решения и оценка на някои от теоретичните задачи

Задача 1 (17 точки, 8 % от общия брой точки)

а) 2 точки – Количеството вещество n на чистия азот (химически азот), $M = 28.02 \text{ g mol}^{-1}$, е:

$$n = \frac{m}{M} = \frac{2.2990}{28.02} = 8.205 \times 10^{-2} \text{ mol.}$$

Тогава от закона за идеалния газ:

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{8.205 \cdot 10^{-2} \times 8.314 \times 288.15}{1.013 \cdot 10^5} = 1.940 \times 10^{-3} \text{ m}^3.$$

б) 4 точки – Уравнението за отношението на масата на *атмосферния* азот към масата на *химическия* азот е:

$$\frac{28.02(1-x) + 39.95x}{28.02} = \frac{2.3102}{2.2990}.$$

$$x = \frac{(2.3102 - 2.2990) / 2.2990}{39.95 - 28.02} \times 28.02 = 1.14 \times 10^{-2} \text{ (или 1.14\%)}$$

в) 2 точки – Дължината на вълната на D₃ линията е приблизително 587.7 nm. Съответстващата фотонна енергия е:

$$E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6.626 \cdot 10^{-34} \times 2.998 \cdot 10^8}{587.7 \cdot 10^{-9}} = 3.380 \times 10^{-19} \text{ J}.$$

г) 1 точка – [E] Енергията от $3.382 \times 10^{-19} \text{ J}$ съответства на енергията на прехода [E] между 2p и 3d орбиталите.

д) 1 точка – [A] α е хелиево ядро, α-разпадът [A] е източник на хелий в такива скали. Няма съединение на He в [B], такова като UHe₂, което да е стабилно при стайна температура. [C] радиоактивно разпадане на ²⁴⁰U в ториевата последователност. [D] е ядрена реакция на разпадане на ²³⁵U протичаща в ядрените реактори.

е) 1 точка – [C] е добре позната реакция на радиоактивен разпад с период на полуразпадане от порядъка на възрастта на земята. Нестабилно съединение на Ag, такова като AgF₂ или AgXe, може да се очаква. Продуктът на [D] трябва да бъде ¹²⁶Xe + β⁻.

ж) 3 точки – Плътността ρ може да се изчисли от: $\rho = \frac{nM}{V}$.

При комбиниране с уравнението на идеалния газ:

$$M = \frac{\rho RT}{p} = \frac{0.850 \times 8.314 \times 288.15}{1.013 \cdot 10^5} = 2.01 \times 10^{-2} \text{ kg mol}^{-1}. \text{ (20.1 g mol}^{-1}\text{)}$$

h) 2 точки – От уравнението за скоростта на звука,

$$f\lambda = \sqrt{\frac{\gamma RT}{M}}, \quad \gamma = \frac{M}{RT} (f\lambda)^2 = \frac{2.01 \cdot 10^{-2}}{8.314 \times 288.15} (3520 \times 0.116)^2 = 1.40$$

$$(\text{или } \frac{M}{RT} = \frac{\rho}{p}, \quad \gamma = \frac{\rho}{p} (f\lambda)^2 = \frac{0.850}{1.013 \cdot 10^5} (3520 \times 0.116)^2 = 1.40)$$

i) 1 точка – От $M = 20.1 \text{ g mol}^{-1}$, следва че газът може да бъде HF или Ne. От $\gamma = 1.4$ ($\neq 5/3 \approx 1.67$), следва че HE е монокатомен газ (т. е. е HCl или HF). Следователно газът трябва да бъде [B] HF.

Задача 2 (20 точки, 6 % от общия брой точки)

a) 4 точки – Брой йони Na^+ : 4; Cl^- : 4; Координационно число Na^+ : 6; Cl^- : 6.

b) 4 точки – Решетъчен ръб l : $l = 0.102 \times 2 + 0.181 \times 2 = 0.566 \text{ nm}$

Плътност ρ :

$$\rho = \frac{(22.99 + 35.45) \times 4}{(0.566 \times 10^{-9})^3 \times 6.022 \times 10^{23}} = 2.1408 \times 10^6 \text{ g m}^{-3} = 2.14 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$$

d) 4 точки – **A**: $\text{Na (s)} + 1/2\text{Cl}_2 \text{ (g)} \rightarrow \text{NaCl (s)}$; **F**: $\text{NaCl (s)} \rightarrow \text{Na}^+ \text{ (g)} + \text{Cl}^- \text{ (g)}$.

d) 3 точки – От закона за запазване на енергията: $-A + B + C + D/2 = F - E$

От горното уравнение: $-(-411) + 109 + 496 + (242/2) = F + 349$, следователно: $F = 788$. Енталпията на образуване на решетката на NaCl е $-F$, следователно е -788 kJ mol^{-1}

e) 5 точки – **A**: CaO ; **B**: CO_2 ; **C**: NaHCO_3 ; **D**: NH_4Cl ; **E**: Ca(OH)_2 .

Задача 3 (9 точки, 7 % от общия брой точки)

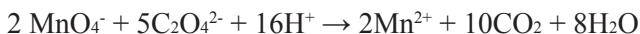
a) 2 точки –



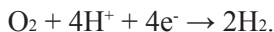
или



или



b) 3 точки –



От тук, 1 mol KMnO_4 се отнася към 1.25 mol O_2 .

$5 \times 5.00 \times 10^{-3} \text{ (mol L}^{-1}) \times 10^{-3} \text{ (L)} = 4 \times X/32 \text{ (mol)}$, където X масата на $\text{O}_2 \text{ (g)}$.

Следователно $X = 2.00 \times 10^{-4} \text{ g}$.

с) 1 точка

д) 3 точки – Електроните, участващи в окислението и редукцията са равни, следователно:

$$5 \times 5.00 \times 10^{-3} (\text{mol L}^{-1}) \times (100 + A)/10^3 (\text{L}) = 2 \times 1.25 \times 10^{-2} (\text{mol L}^{-1}) \times 100/10^3 (\text{L}) + X,$$

където $A (\text{mL})$ е количеството на калиевия перманганат, използвано за финалното титруване, и $X (\text{mol})$ е количеството на електроните за веществото, което се окислява.

$$X = 2.50 \times 10^{-5} A.$$

$$\text{За } A = 30.0 \text{ mL}, X = 7.50 \times 10^{-4} (\text{mol}).$$

$$\text{Следователно, COD} = (32/4) (\text{g mol}^{-1}) \times 7.50 \times 10^{-4} (\text{mol}) \times 10^3 (\text{mg/g}) \times 1/1 (\text{L}^{-1}) = 6.00 \text{ mg L}^{-1}.$$

или

количеството на калиевия перманганат, консумирано за веществото, което се окислява, $B (\text{mL})$, е:

$$5 \times 5.00 \times 10^{-3} \times (100 + A - B)/10^3 = 2 \times 1.25 \times 10^{-2} \times 100/10^3$$

$$\text{За } A = 30.0 \text{ mL}, B \text{ е } 30.0 \text{ mL}.$$

$$\text{COD} = 2.00 \times 10^{-1} (\text{mg/mL}) \times 30.0 (\text{mL}) \times 1/1 (\text{L}^{-1}) = 6.00 \text{ mg L}^{-1}.$$

Задача 4 (8 точки, 6 % от общия брой точки)

а) 2 точки



$$\Delta G^0 = -nFE^0 = -1 \times 96485 \text{ C mol}^{-1} \times 3.70 \text{ V} = -357 \text{ kJ mol}^{-1}$$

б) 3 точки – В напълно заредено състояние: 10.71 g

Количеството вещество на LiCoO_2 е $10.00/97.87 = 0.1022 \text{ mol}$.

Количеството вещество на C е $10.00/12.01 = 0.8326 \text{ mol}$, което е по-голямо от $0.1022 \text{ mol} \times 6 = 0.6132 \text{ mol}$.

Следователно масата в напълно заредено състояние на анода е $10.00 + 0.1022 \times 6.94 = 10.709 \text{ g} = 10.71 \text{ g}$.

В напълно разредено състояние: 10.00 g

с) 2 точки – Масата на 1 mol LiCoO_2 е 97.87 g; Масата на 6 mol C е $12.01 \times 6 \text{ g} = 72.06 \text{ g}$; Общата маса на електродите е $(97.87 + 72.06) \text{ g} = 169.93 \text{ g}$; Масата на клетката е $169.93 / 0.500 \text{ g} = 340 \text{ g}$; Максималната генерирана енергия е 357 kJ.

Следователно максималната енергия за единица маса на клетката е 1050 kJ kg^{-1}

Заклучение

Подробният анализ на задачите от 42-та Международна олимпиада по химия в Токио не е сред целите на тази статия. Пълната информация за олимпиадите 2003 – 2008 може да се поръча чрез Amazon (Simeonova & Nenov, 2009). Разгледаните примери трябва да дадат представа за характера на задачите, които се предлагат на участниците в това състезание. Очевидно е, че тези задачи не отговарят на учебното съдържание по химия и опазване на околната среда в българското училище, което се определя нормативно чрез държавните образователни изисквания за учебно съдържание. Както вече бе отбелязано в началото на тази статия успех може да има само, ако се организира продължителна и целенасочена подготовка на изявени ученици под ръководството на изявени специалисти – университетски химици.

ЛИТЕРАТУРА

Simeonova, V. & Nenov, N. (2009). *International Chemistry Olympiads: problems and solutions 2003-2008*. Amazon: CreateSpace.

42nd INTERNATIONAL CHEMISTRY OLYMPIAD

Abstract. The paper represents some of the problems (theoretical and practical) of the 42nd 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