

43-ТА МЕЖДУНАРОДНА ОЛИМПИАДА ПО ХИМИЯ

Донка ТАШЕВА, Пенка ЦАНОВА

Софийски университет „Св. Климент Охридски”

Резюме. 43-^{ата} международна олимпиада по химия (МОХ) се проведе в Анкара, Турция (9–18 юли 2011 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 43-^{ята} МОХ.

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

От 9 до 18 юли в Анкара, Турция, се проведе 43-^{ата} Международна олимпиада по химия (МОХ). В олимпиадата участваха 273 ученици от 70 страни. Със статут на наблюдатели, т.е. бъдещи участници в МОХ, присъстваха още 6 страни. Домакин на състезателната програма беше Middle East Technical University – Анкара, където се проведеха двата състезателни кръга (практически и теоретичен). На олимпиадата бяха присъдени 178 медала (33 златни, 62 сребърни и 83 бронзови) и 10 почетни грамоти. Първенец стана Gong Zongping (Китай), с подгласници Иля Устинович (Русия) и Davyd Edey (Великобритания). България участва за 42-ри път в МОХ. В отбора ни взеха участие учениците: Петър Каразапрянов от Природоматематическата гимназия „Добри Чинтулов” – Сливен; Георги Генов и Димитър Бакалов от Националната природоматематическа гимназия „Акад. Л. Чакалов” – София, и Владимир Милов от Математическата гимназия „Гео Милев” – Плевен. Петър Каразапрянов спечели бронзов медал.

Това представяне на нашия отбор не ни удовлетворява. Международната олимпиада е на високо академично ниво, което значително надхвърля учебното съдържание в програмите по химия за нашето средно училище. И в двата кръга на проведената тази година международна олимпиада задачите бяха интересни, но и трудни. Неведнъж сме коментирали, че по действащата сега система за определяне и подготовка на отбора не може да се разчита на системно добро представяне на МОХ. За да са конкурентоспособни нашите участници в МОХ, е необходима системна и продължителна теоретична подготовка и изграждане на умения и сръчности за

експериментална работа. Това изисква целогодишни извънучилищни теоретични и лабораторни занимания с учениците, класирани на първите десет места на Националната олимпиада по химия в предходната година, които са потенциални участници в разширения отбор за МОХ през следващата година.

Практически задачи

Задача 1 (42 точки): Анализ на смес от хлориди

Съставът на разтвор, съдържащ само MgCl_2 и NaCl , може да бъде определен по метода на индиректното титруване, като първо се определи общото количество на хлориди чрез утаително титруване, а след това се определи количеството на магнезиеви йони чрез комплексометрично титруване. Широко разпространена техника за утаително титруване, използвана за определяне на количеството на хлоридни йони, присъстващи в разтвор, е методът на Fajans. В тази аргентометрична процедура титрантът е сребърен нитрат, който утаява присъстващите в разтвора хлоридни йони. Еквивалентният пункт се определя, като се използва адсорбционен индикатор, dichlorofluorescein – слаба органична киселина. Преди да се достигне еквивалентният пункт, частиците на сребърния хлорид са отрицателно заредени поради адсорбция на излишъка от хлоридни йони, присъстващи в разтвора. Анионите на индикатора се отблъскват от отрицателно заредените частици на сребърния хлорид, придавайки жълто-зелен цвят на разтвора. След еквивалентния пункт обаче частиците на сребърния хлорид адсорбират сребърни йони. Така се образува положително зареден слой, който привлича йоните на dichlorofluorescein, и цветът става розово-червен. За да се постигне стабилизация на частиците на сребърния хлорид и да се предотврати тяхната коагулация, се използва декстрин.

Количеството на магнезиеви йони, присъстващи в разтвор, може да бъде определено чрез комплексометрично титруване с ethylenediaminetetraacetic acid, EDTA. Като хексадендатен лиганд EDTA образува хелатни комплекси с всички метални йони, с изключение на алкални йони в съотношение 1:1, без значение какъв е зарядът на катиона. Eriochrome Black T (EBT) е често използван индикатор при титруване с EDTA. Когато $\text{pH} > 7.00$, EBT придава син цвят на разтвора в отсъствие на метални йони и придобива червен цвят, когато е координиран към метални йони.

В този експеримент съдържанието на хлориди в разтвора, който съдържа MgCl_2 и NaCl , ще бъде определено по метода на Fajans. Концентрацията на магнезиевите йони ще бъде определена чрез титруване с EDTA.

Разтвор с обем 100 mL, приготвен чрез разтваряне на MgCl_2 и NaCl във вода, е даден като непозната проба. Целта е да се определи концентрацията на MgCl_2 и NaCl в g/100 mL.

А. Определяне на общото съдържание на хлориди по метода на Fajans

(1) Прехвърлете аликута с обем 10.0 mL от шишенцето с надпис unknown solution в ерленмайерова колба от 250 mL. Добавете дестилирана вода до приблизителен обем от 100 mL; (2) Вземете една от Eppendorf епруветките, поставени в полиетиленов плик с цип и надпис dextrin, и прехвърлете цялото ѝ съдържание в ерленмайеровата колба; (3) *Прибавете 5 капки от разтвора на индикатора – dichlorofluorescein*; (4) Запишете точната концентрация на стандартния разтвор на AgNO_3 ; (5) Напълнете една от бюретите със стандартния разтвор на AgNO_3 ; (6) Титрувайте пробата от непознатия разтвор, докато целият разтвор придобие розово-червен цвят; (7) Запишете обема (в mL) на стандартния разтвор на AgNO_3 , използван за титруването; (8) Използвайте същата ерленмайерова колба за повторение на титруването. Преди това изхвърлете съдържанието ѝ в контейнер с надпис Aqueous Waste и я промийте двукратно с дестилирана вода.

Б. Определяне на Mg^{2+} чрез директно титруване с EDTA

(1) Напълнете втората бюрета със стандартен разтвор на EDTA; (2) Запишете точната концентрация на стандартния разтвор на EDTA; (3) Прехвърлете аликута с обем 25.0 mL от шишенцето с надпис unknown solution в ерленмайерова колба от 250 mL. Добавете дестилирана вода до приблизителен обем от 100 mL; (4) Добавете 1.0 mL от буферния разтвор с pH 10; (5) Прибавете 3-4 капки от разтвора на индикатора ЕВТ; (6) Титрувайте пробата от непознатия разтвор със стандартен разтвор на EDTA, докато цветът се промени от червен в син; (7) Запишете обема (в mL) на стандартния разтвор на EDTA, използван за титруване; (8) Използвайте същата ерленмайерова колба за повторение на титруването. Преди това изхвърлете съдържанието ѝ в контейнер с надпис Aqueous Waste и я промийте двукратно с дестилирана вода.

Обработка на данните

(1) Определете количеството на Cl^- йони (в millimoles), които се съдържат в 100 mL от непознатия разтвор; (2) Определете количеството на Mg^{2+} йони (в millimoles), които се съдържат в 100 mL от непознатия разтвор; (3) Изчислете концентрацията в (g/100 mL) на MgCl_2 и NaCl в непознатия разтвор.

Оценка на задачата

А. Определяне на общото съдържание на хлориди по метода на Fajans

Максимален брой точки се присъждат, ако полученият обем се отклонява от точния с не повече от ± 0.15 mL.

Б. Определяне на Mg^{2+} чрез директно титруване с EDTA

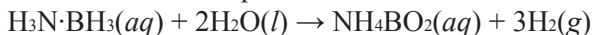
Максимален брой точки се присъждат, ако полученият обем се отклонява от точния с не повече от ± 0.25 mL.

Обработка на данните

Максимален брой точки се присъждат само ако изчисленото количество вещество на Cl^- и на Mg^{2+} йони, както и изчислените концентрации на MgCl_2 и NaCl , се отклоняват от точните стойности с не повече от 10%.

Задача 2 (24 точки): Отделяне на водород от амоняк-боран

Водорът се разглежда като чист и екологичноблагоприятен нов енергиен източник. Ефективното и надеждно съхранение на водород е ключов въпрос на водородната икономика. Измежду химичните хидриди, разглеждани като ефикасни твърди материали за съхранение на водород, амоняк-боранът ($\text{H}_3\text{N}\cdot\text{BH}_3$) е привлякъл внимание поради неговото високо водородно съдържание и стабилност при работните условия на горивните клетки. Водород може да се отдели при хидролиза на амоняк-боран:



Водният разтвор на амоняк-боран е стабилен и неговата хидролиза протича само в присъствието на подходящ катализатор. Съвременни изследвания са показали, че наноклъстери от паладий (0), стабилизирани с водоразтворими полимери, са високоефективен катализатор за хидролиза на амоняк-боран. Наноклъстерите от паладий (0) се получават *in situ* (в реакционната смес) чрез редукция на калиев тетрахлооропаладат (II) с амоняк-боран в присъствие на поли(4-стиренсулфонова киселина-съполимер-малеинова киселина).

В този експеримент каталитичната хидролиза на амоняк-боран се провежда, стартирайки с калиев тетрахлооропаладат (II) в разтвор, съдържащ поли(4-стиренсулфонова киселина-съполимер-малеинова киселина). Калиев тетрахлооропаладат (II) се използва като прекурсор за катализатора. Наноклъстери от паладий (0) се образуват чрез редукция на калиев тетрахлооропаладат (II) с амоняк-боран и се стабилизират с поли(4-стиренсулфонова киселина-малеинова киселина). Тези наноклъстери катализират хидролизата на амоняк-борана.

Подготовка на лабораторната установка

(1) Експерименталната установка, показана на Фиг. 1, трябва да е закрепена здраво за статива; градуираната тръба да е свързана с реакционния съд посредством пластмасовия маркуч; в реакционния съд да има котвичка за магнитна бъркалка; (2) Реакционният съд не трябва да е затворен със септума и кранът трябва да е отворен; (3) Чрез промяна във височината на нивелиращия съд нивото на водата в градуираната тръба се нагласява на нулевото деление; (4) Затваря се кранът на реакционния съд. Фиг. 1.

Хидролиза на амоняк-боран

А. В отсъствие на катализатор

(1) С помощта на фуния в реакционния съд се прехвърля цялото количество разтвор на амоняк-боран, поставен в стъклено шишенце с надпис **Solution-A**; (2) С помощта на фуния в реакционния съд се прехвърля разтворът на полимера от стъкленото шишенце с надпис **Solution-B**; (3) Реакционният съд се затваря със септума, включва се магнитната бъркалка на 600 оборота/мин и кранът, който свързва реакционния съд с градуираната тръба, се отваря. Отчита се нивото на водата в нулевия момент и се записва като V_0 . Стартира се таймерът; (4) На всяка минута се отчита общият обем газ, който е получен, и данните се записват в Таблицата, дадена в книжката с отговорите. Правят се измервания за интервал от 10 мин. Спира се таймерът.

Б. В присъствие на катализатор

(1) При разбъркване и като се използва спринцовка, през септума на реакционния съд се инжектира цялото количество разтвор на калиев тетрахлооропаладат (II), поставен в стъкленото шишенце с надпис **Solution-C**. Спринцовката се оставя в септума по време на целия експеримент. Стартира се таймерът; (2) На всяка минута се отчита общият обем газ, който е получен, и данните се записват в Таблицата, дадена в книжката с отговори. Тези измервания се правят за интервал от 10 мин. Спира се таймерът.

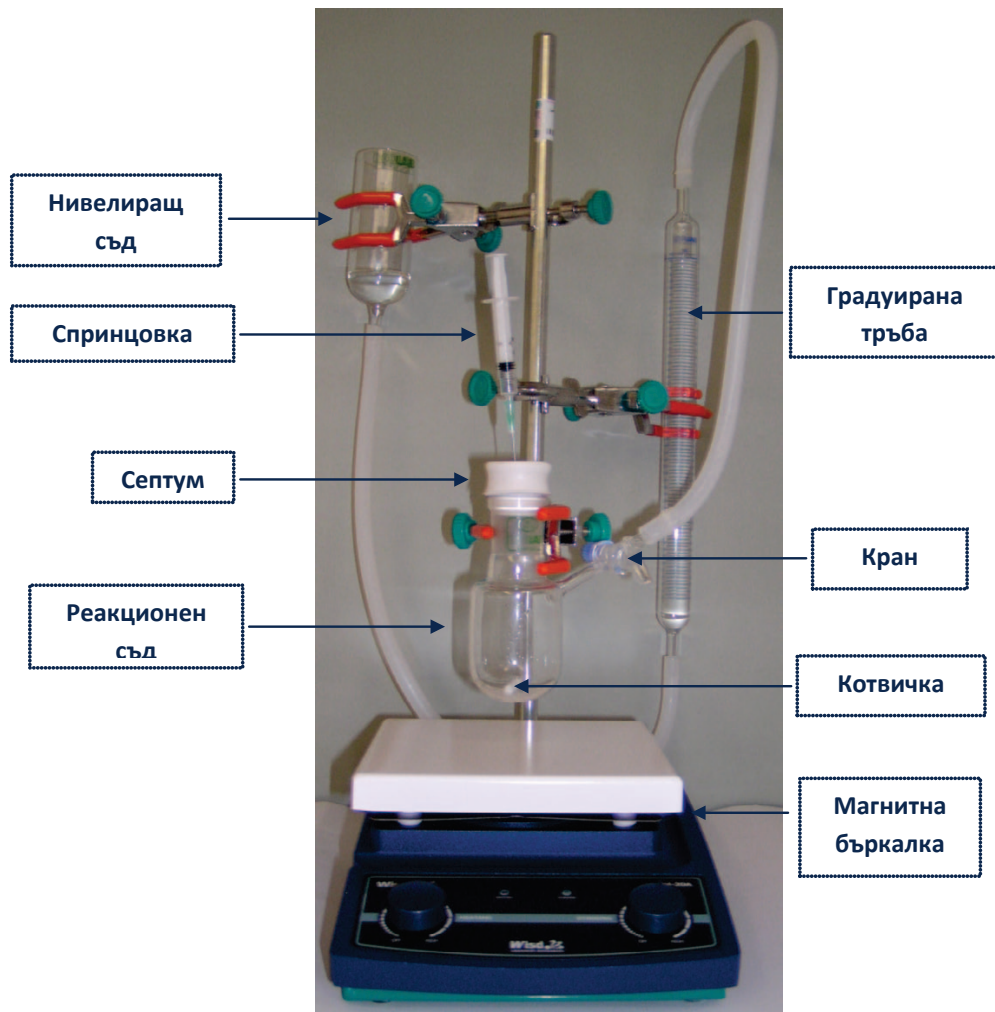
Обработка на данните

А. Реакция на амоняк-боран без катализатор

- (1) На Графика 1 се чертае зависимостта на обема на отделения газ от времето; (2) Обемът на отделения газ се записва като $V_{\text{uncatalyzed}}$.

Б. Реакция на амоняк-боран в присъствие на катализатор

- (1) На Графика 2 се чертае зависимостта на обема на отделения газ от времето. (2) Изчислява се максималният брой молове и максималният обем (mL) на газа водород, който се отделя теоретично при хидролиза на 29.5 mg амоняк-боран с чистота 97% w/w (масов %) при 25°C. Атмосферното налягане е 690 torr. (2) Изчислява се скоростта на отделяне на водород в експеримента: (а) в mL H₂/ min; (б) в mmol H₂/ min, като се приема, че температурата е 25°C. Атмосферното налягане е 690 torr. (3) Изчислява се скоростта на производството на водород, отнесена за 1 mol паладий в (mol H₂)·(mol Pd)⁻¹·(min)⁻¹. Чистотата на калиев тетрахлооропаладат (II) е 98% w/w (масов %).



Фиг. 1. Експериментална установка за получаване на амониак от амониак-боран

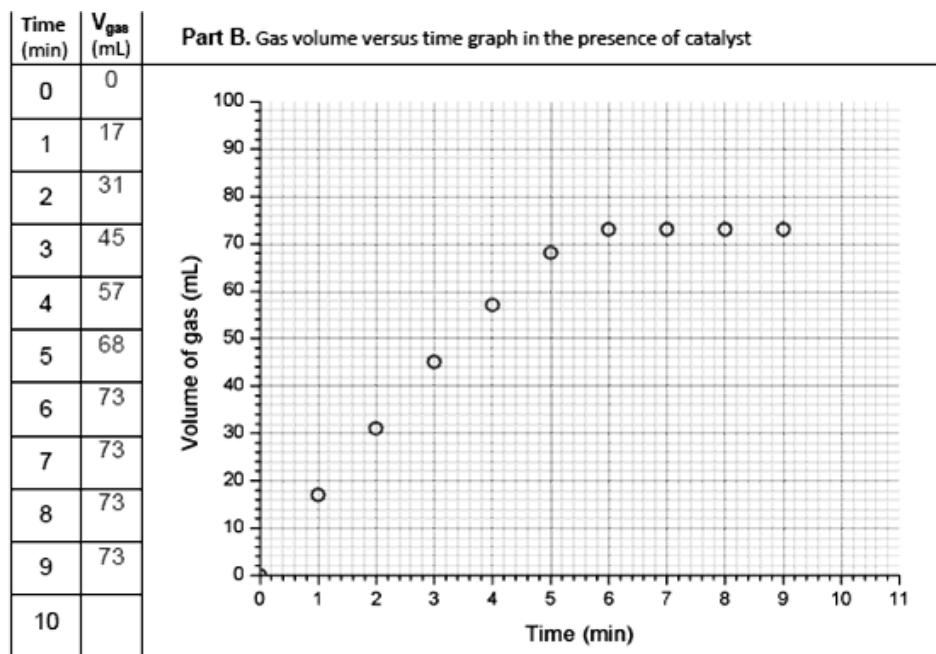
Оценка на задачата

А. Провеждане на реакцията в отсъствие на катализатор

(1) Максимален брой точки се получават, ако на Графика 1 е начертана зависимостта на обема на отделения газ (mL) от времето (min) и ако отчетеният обем на отделения газ е в границите 0–2 mL; (2) $V_{\text{uncatalyzed}} = 0 \text{ mL}$.

Б. Провеждане на реакцията в присъствие на катализатор

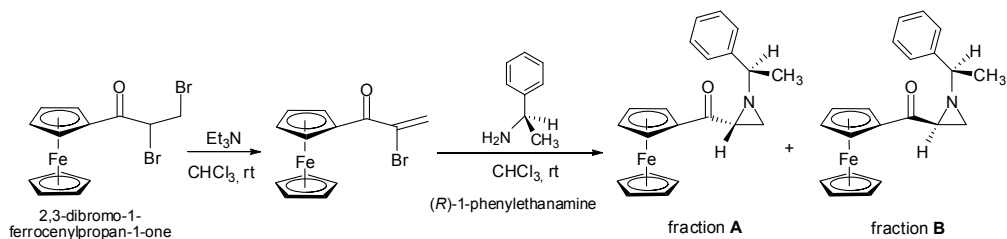
(1) Максимален брой точки се получават, ако е начертана зависимостта на обема на отделения газ (mL) от времето (min) (Фиг. 2) и ако отчетеният обем на отделения газ е $V_{\text{measured}} > 0.92 V_{\text{max}}$ и $\text{rate}_{\text{measured}} > 0.92 \text{ rate}_{\text{max}}$.



Фиг. 2. Зависимост на обема на отделения газ от времето

Задача 3 (38 точки): Синтез, пречистване и разделяне на диастереомерна смес

В тази задача се синтезират два хирални лиганда. В природата се срещат много съединения под формата на индивидуални енантиомери или диастереомери, напр. въглехидрати, аминокиселини, стероиди. Някои от тези вещества са биологично-активни и се използват като лекарства. Ето защо асиметричният синтез е важно направление в органичната химия. В един от методите за асиметричен синтез се използва метален катализатор, в който металът е координиран към хирална органична молекула, наречена хирален лиганд.



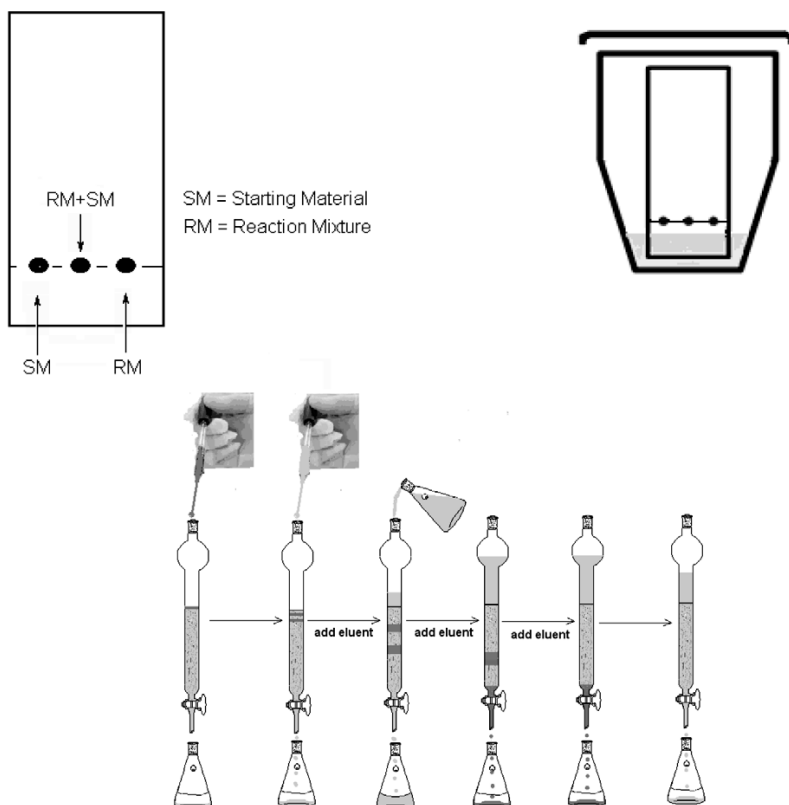
Синтез

(1) Като се използва спринцовка, през септума на облодънна колба от 10 mL (означена с **Rxn RB**), съдържаща 0.50 mmol 2,3-дибромо-1-фероценилпропан-1-он, се инжектира цялото количество разтвор на триетиламин, поставен в шишенце 1 (**V1**); (2) Сместа се разбърква при стайна температура в продължение на 30 min с помощта на магнитна бъркалка при 600 об/мин; (3) След като изтекат 30-те минути, с помощта на същата спринцовка през септума на реакционната колба се инжектира разтворът на (R) -фенилетанамин, поставен в шишенце 2 (**V2**); (4) Сместа се разбърква 60 min при стайна температура. (5) След като изтекат 60-те минути, магнитната бъркалка се спира и сместа се анализира чрез тънкослойна хроматография (TLC): (а) Начертава се стартова линия в долната част на плочката с помощта на молив. (Фиг. 3.1); (б) Нанася се проба от изходното съединение, поставена в шишенце с надпис **SM**, два пъти на позицията отляво и след това два пъти на позицията в средата на плаката. На същата плака се нанася проба от реакционната смес (**RM**), взета от реакционната колба, веднъж на позицията вдясно и след това веднъж на позицията в средата, както е показано на Фиг. 3 (а) (използват се различни капиларки за всяка проба); (в) Развива се TLC плаката във ваничката за TLC, като се използва предоставеният елуент. Фронтът на разтворителя се отбелязва с молив; (г) След като изсъхне, TLC плаката се поставя в пластмасовия плик с цип, означен като **TLC1**.

Колонна Flash хроматография

(1) Отстранява се стъклената запушалка, отваря се кранът и нивото на елуента се нагласява в горния край на колоната, така че да достигне до нивото на silica gel; (2) Кранът се затваря и съдържанието на реакционната колба се прехвърля в горния край на колоната, като се използва Pasteur пипета (Фиг. 3 (в)); (3) Реакционната колба се смива с 0.5 mL елуент от бутилката с надпис **ELUENT** и промивната течност се прехвърля в горния край на колоната; (4) Кранът на колоната се отваря и разтворителят се оставя да изтече, докато се достигне горното ниво на silica gel; (5) Кранът се затваря и се добавя 1.0 mL елуент. Кранът се отваря. Когато елуентът

достигне горното ново на silica gel, бавно се прибавят 2–3 mL елуент, без да се затваря кранът; (6) Колоната се допълва, като се добавя елуент. При добавянето на елuenta се внимава да не разбърква silica gel; (7) За да се ускори пречистването, се прилага малко налягане, като крушата за създаване на налягане се свързва към горния край на колоната с помощта на шлифов адаптор. Внимава се да не се създава много високо налягане. За да се избегне изсъхването на silica gel, от време на време се добавя елуент; (8) Събират се две големи фракции **A** и **B**. Изхвърлят се фракциите, които се елуират преди голямата фракция **A** и между фракциите **A** и **B**; (9) Първата голяма фракция се събира в еrlenмайерова колба от 100 mL и се надписва като фракция **A**; (10) Втората голяма фракция се събира в еrlenмайерова колба от 250 mL и се надписва като фракция **B**. Елуирането се прекратява.



Фиг. 3. (а) TLC плака; (б) TLC плака, поставена във вана;
(в) Колонна Flash хроматография

Анализ

(1) Провежда се друг TLC анализ, като проба от изходното съединение, поставено в шишенце с надпис **SM**, се нанася два пъти на позицията отляво, след това фракцията **A** се нанася два пъти на позицията в средата и накрая фракцията **B** се нанася пет пъти на позицията вдясно. След като плаката се развие и изсъхне, тя се поставя в пластмасов плик с цип с надпис **TLC2**; (2) С градуиран цилиндър от 50 mL се измерва обемът на фракция **A** и се записва в книжката за отговори; (3) С градуиран цилиндър от 250 mL се измерва обемът на фракция **B** и се записва в книжката за отговори; (4) Проба с обем 2.0 mL се прехвърля от **A** в мерителна колба от 10 mL и се допълва до марката с елуент. След разклащане на колбата се напълва кювета за UV-visible измерване (поне $\frac{3}{4}$ от нейния обем). Асистентът измерва със спектрофотометър абсорбцията при 450 nm и резултатът се записва в книжката за отговори; (5) Като се използва фракция **B**, се напълва друга кювета (поне $\frac{3}{4}$ от нейния обем) за UV-visible измерване (разреждане не е необходимо). Асистентът измерва със спектрофотометър абсорбцията при 450 nm и резултатът се записва в книжката за отговори.

Обработка на данните

(1) Прерисува се TLC1 плаката в книжката за отговори; (2) Прерисува се TLC2 плаката в книжката за отговори; (3) Изчисляват се и се записват в книжката за отговори R_f стойностите на петната от TLC2 плаката (фракция **A**, фракция **B** и изходното съединение **SM**); (4) Молният екстинкционен коефициент ϵ е $404 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ за фракция **A** и $400 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ за фракция **B** при 450 nm. Изчислява се: (а) Процентният добив на фракция **A** въз основа на изходното съединение; (б) Процентният добив на фракция **B** въз основа на изходното съединение.

Оценка на задачата

(1) Максимален брой точки се получават, ако на плаката **TLC1** правилно са нанесени три позиции (за изходното съединение, смесена позиция и за продукта), ако тя е правилно развита, ако петната са добре разделени и ако са означени стартът и фронтът; (2) Максимален брой точки се получават, ако на плаката **TLC2** правилно са нанесени три позиции (за изходното съединение, смесена позиция и за продукта), ако тя е правилно развита, ако петната са добре разделени и ако са означени стартът и фронтът; (3) Максимален брой точки се получават, ако са определени следните R_f стойности: фракция **A**: 0.40–0.50; фракция **B**: 0.20–0.30; изходно съединение **SM**: 0.65–0.75; (4) Максимален брой точки се получават, ако обемът на фракция **A** е 30–45 mL и абсорбцията е в границите 0.4–0.6. Добивът, определен въз основа на тези данни, е в границите 45–53 %; (5) Максимален брой точки се

получават, ако обемът на фракция **В** е 100-140 mL и абсорбцията е в границите 0.55–0.70. Добивът, определен въз основа на тези данни, е в границите 33–41 %.

Теоретични задачи

Задача 1 (22 точки)

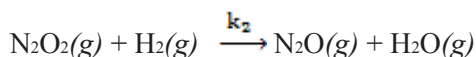
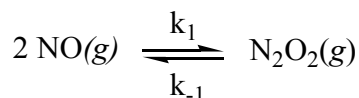
От азотните оксиди обичайни замърсители на атмосферния въздух са азотен оксид (NO) и азотен диоксид (NO₂). Азотният оксид, който замърсява атмосферния въздух, се получава главно при проливни дъждове с гръмотевици и при работа на двигателите с вътрешно горене. При високи температури NO реагира с H₂, при което се получава диазотен оксид N₂O – един от газовете, предизвикващи парниковия ефект:



Кинетиката на тази реакция е изследвана при 820°C и получените кинетични данни са представени в Таблица 1.

Не използвайте концентрации при решаването на тази задача. За налягане използвайте мерна единица torr, а за време – s.

(а) Въз основа на експерименталните данни изведете израз за кинетичното уравнение на реакцията и изчислете скоростната константа; (б) Изчислете началната скорост на изразходване на NO, ако 2.00×10^2 torr NO и 1.00×10^2 torr H₂ са смесени при температура 820°C. (ако не сте изчислили стойността на скоростната константа, използвайте 2×10^{-7} в подходяща мерна единица); (в) Изчислете времето, необходимо за редуциране на парциалното налягане на H₂ наполовина спрямо неговата начална стойност, ако 8.00×10^2 torr NO и 1.0 torr H₂ са смесени при температура 820°C (ако не сте изчислили стойността на скоростната константа, използвайте 2×10^{-7} в подходяща мерна единица.); (г) За реакцията между NO и H₂ е предложен следният механизъм:



(1) Въз основа на предложения механизъм, изведете израз за кинетичното уравнение на образуване на N₂O, като приложите квазистационарното приближение за интермедиата; (2) Отбележете при кое от условията горното кинетично уравнение се свежда до кинетичното уравнение, получено въз основа на експериментални данни в част (а):

$$k_{-1} \ll k_2 P_{\text{H}_2};$$

$$k_{-1} \gg k_2 P_{\text{H}_2};$$

$$k_{-1} > k_2;$$

$$k_1 > k_{-1}$$

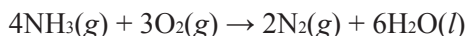
(3) Напишете израз за връзката между скоростната константа k от експерименталното кинетично уравнение и скоростните константи k_1 , k_{-1} и k_2 . (4) Отбележете коя от енергетичните диаграми на Фиг. 4 е в съответствие с предложения механизъм на реакцията и експериментално изведеното кинетично уравнение.

Таблица 1. Начални скорости на образуване на N_2O при различни начални парциални налягания на NO и H_2

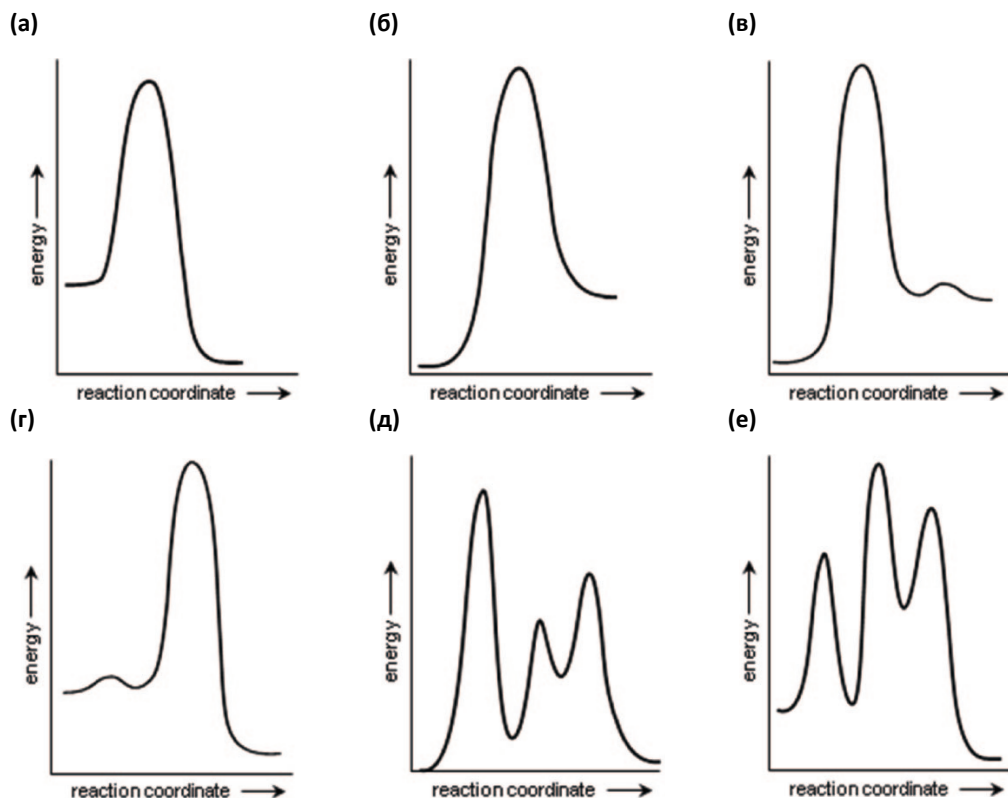
Експ.	Начално налягане, torr		Начална скорост на образуване на N_2O , $\text{torr}\cdot\text{s}^{-1}$
	P_{NO}	P_{H_2}	
1	120.0	60.0	8.66×10^{-2}
2	60.0	60.0	2.17×10^{-2}
3	60.0	180.0	6.62×10^{-2}

Задача 2 (23 точки)

Безводният амониак е ултрачисто и високоенергийно алтернативно течено гориво. При неговото горене не се получават газове, които причиняват парников ефект. Газообразен NH_3 е изгорен с O_2 в контейнер с постоянен обем в съответствие с химичното уравнение по-долу:



Началното и крайното състояние са при 298K. След изгаряне с 14.40 g O_2 остава нереагирал NH_3 . (а) Изчислете топлината, която се отделя при този процес. ($\Delta_f H^\circ(\text{NH}_3(\text{g})) = -46.11 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ и $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = -285.83 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$); (б) За да се определи количеството на газа NH_3 , разтворен във водата, получена при процеса на горене, от водния разтвор в реакционния съд е взета проба с обем 10.00 mL и е прибавена към 15.0 mL 0.0100 M разтвор на H_2SO_4 . Полученият разтвор е титруван със стандартен разтвор на NaOH с концентрация 0.0200 M и еквивалентният пункт е достигнат при 10.64 mL. ($K_b(\text{NH}_3) = 1.8 \cdot 10^{-5}$; $K_a(\text{HSO}_4^-) = 1.1 \cdot 10^{-2}$); (1) Изчислете pH на разтвора в контейнера след изгарянето; (2) В еквивалентния пункт на титруването в разтвора присъстват NH_4^+ и SO_4^{2-} . Напишете химичните уравнения на съответните равновесия, за да се покаже как присъствието на тези два йона влияе на pH, и изчислете техните равновесни константи; (3) Отбележете вярното твърдение за pH на разтвора в еквивалентния пункт: $\text{pH} > 7.0$; $\text{pH} = 7.0$; $\text{pH} < 7.0$



Фиг. 4. Енергетични диаграми

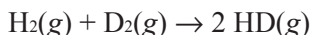
Задача 3 (23 точки)

При 0 K общата енергия на двуатомна газова молекула АВ се определя приблизително с израза $E = E_0 + E_{\text{vib}}$, където E_0 е електронната енергия на основното състояние и E_{vib} е вибрационната енергия. Разрешените стойности на вибрационните енергии се определят по следната формула:

$$E_{\text{vib}} = \left(v + \frac{1}{2}\right) \epsilon \quad v = 0, 1, 2, \dots \quad \epsilon = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \mu(\text{AB}) = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B},$$

където h е константата на Планк, v е вибрационното квантово число, k е силовата

константа и μ е редуцираната маса на молекулата. При 0 K може обосновано да се приеме, че v е нула, както и че E_0 и k са независими от изотопното заместване в молекулата; (а) Изчислете изменението на енталпията ΔH (в $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) за следната реакция при 0 K:



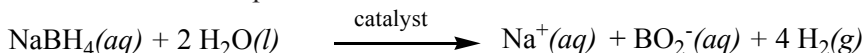
Деутерий (D) е изотоп на водородния атом с масово число 2. За молекула H_2 k е $575.11 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ и изотопните молни маси на H и D са съответно 1.0078 и $2.0141 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. ($\epsilon_{\text{H}_2}=1.1546 \epsilon_{\text{HD}}$ и $\epsilon_{\text{D}_2}=0.8167 \epsilon_{\text{HD}}$ при 0 K); (б) Изчислете честотата (s^{-1}) на инфрачервените фотони, които могат да бъдат абсорбирани от молекула HD (ако не сте изчислили стойността на ϵ_{HD} , използвайте $8.000 \times 10^{-20} \text{ J}$); (в) Допустимите електронни енергии на H атом се дават с израз:

$$E = -\frac{R_H}{n^2}, \quad n = 1, 2, \quad \text{където } R_H = 13.5984 \text{ eV}; \quad 1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$$

(1) Общата енергия на молекула H_2 в основно състояние е -31.675 eV . Изчислете дисоциационната енергия (eV) на водородна молекула в основно състояние, като приемете, че и двата H атома, които се получават, са в основно състояние; (2) Молекула H_2 в основно състояние се разпада до атоми, след като поглъща фотон с дължина на вълната 77.0 nm . Определете всички възможности за електронните състояния на получените H атоми. Във всеки от случаите изчислете каква е общата кинетична енергия (eV) на водородните атоми, получени при дисоциацията; (3) Изчислете електронното сродство на молекулярния йон H_2^+ (eV), ако неговата дисоциационна енергия е 2.650 eV (ако не сте изчислили стойността на дисоциационната енергия на H_2 , използвайте 4.500 eV).

Задача 4 (30 точки)

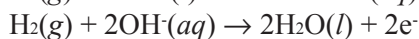
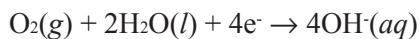
Съхранението на водород е един от основните проблеми на водородната енергетика. Измежду хидридите, разглеждани като твърди материали за съхранение на водород, натриевият борхидрид (NaBH_4) е най-обещаващ поради неговата нетоксичност, стабилност и екологична съвместимост. Хидролизата на натриев борхидрид, при която се отделя газ H_2 , е бавна реакция при температурата на околната среда и трябва да бъде катализирана:



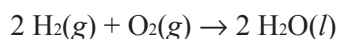
Колоидните нанокластери на рутений(0) са най-активният катализатор на тази хидролиза, като при стайна температура водят до пълно освобождаване на H_2 от натриев борхидрид. Кинетичните изследвания показват, че каталитичната хидролиза на NaBH_4 е реакция от първи порядък по отношение на катализатора и от

нулев порядък спрямо субстрата. Скоростта на получаване на водород, изчислена за един mol рутений, е $92 \text{ mol H}_2(\text{mol Ru})^{-1}\text{min}^{-1}$ при 25°C .

(а) Изчислете количеството на рутениевия катализатор (mg), който трябва да бъде добавен към 0.100 L разтвор на NaBH_4 с концентрация $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, за да се отдели водород със скорост $0.100 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ при 25°C и 1.0 atm , необходим за хранване на преносим горивен елемент; (б) За колко минути тази система ще произведе водорода с тази скорост?; (в) Активиращата енергия на катализираната хидролиза на натриев борхидрид е $E_a = 42.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Изчислете температурата, при която се достига същата скорост на отделяне на водород, като тази при 25.0°C , но като се използва половината от количеството на рутений, внесено при 25.0°C . (г) Горивен елемент се състои от три части: анод, електролит и катод (Фиг. 5). Водород е използван като гориво, а кислород – като окислител. На електродите протичат две полуреакции:



Сумарната реакция е:

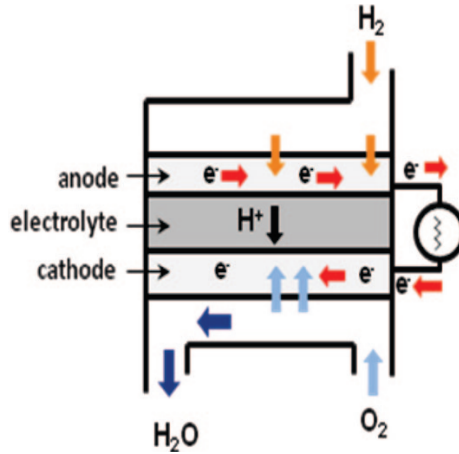


Водородът за горивния елемент се получава при хидролиза на натриев борхидрид. Изчислете стандартния потенциал за катодната полуреакция, ако стандартният редукционен потенциал за анодната полуреакция е -0.83 V . ($\Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l}))$ е $-237 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$); (1) Изчислете обема на въздуха при 25°C и 1.0 atm , който е необходим, за да се произведе в този горивен елемент постоянен ток със сила 2.5 A за 3.0 h . Приемете, че въздухът съдържа $20 \text{ об. \% O}_2$; (2) Коефициентът на полезно действие на горивния елемент се изчислява като отношение между извършената работа и отделената топлина при реакцията в елемента. Максималният коефициент на полезно действие на горивния елемент се дава с израза:

$$\eta_{\text{горивен елемент}} = \frac{\text{работа}}{\text{топлина}}$$

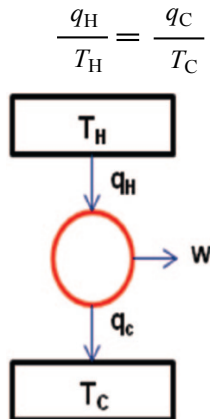
Като използвате данните, дадени по-долу, изчислете максималния коефициент на полезно действие на горивния елемент при 25°C и стандартно налягане.

	$S^\circ (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$
$\text{H}_2(\text{g})$	130.7
$\text{O}_2(\text{g})$	205.2
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	70.0



Фиг. 5. Схема на горивен елемент

(3) Вторият принцип на термодинамиката гласи, че е невъзможно цялата топлина (q_H) от резервоар, който се намира при висока температура (T_H), да се превърне в работа. Поне част от енергията (q_C) трябва да бъде прехвърлена в резервоар, който се намира при ниска температура (T_C). Следователно топлинен двигател с коефициент на полезно действие 100% е термодинамично невъзможен. Когато топлинен двигател работи обратимо (в цикъл на Карно), коефициентът на полезно действие е максимален. За топлинен двигател (Фиг. 6), който работи обратимо между два резервоара, се прилагат следните отношения: $q_H = w + q_C$

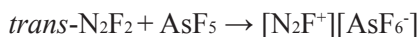


Фиг. 6. Схема на топлинен двигател

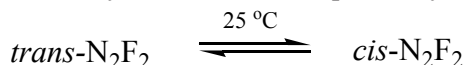
Каква трябва да бъде температурата на горещия резервоар (T_H) на топлинен двигател, работещ в цикъл на Карно, за да има този двигател коефициент на полезно действие като този на горивния елемент, изчислен в част (f), ако температурата на студения резервоар (T_C) е 40°C ? (ако не сте изчислили коефициента на полезно действие, използвайте 0.80).

Задача 5 (30 точки)

Полиазотните съединения имат голям потенциал като високоенергийни материали, тъй като те са термодинамично нестабилни и при разлагането им се освобождава енергия. Единствените познати полиазотни форми са N_2 , N_3^- and N_5^+ , изолирани съответно през 1772 г., 1890 г. и 1999 г., както и неотдавна откритият цикличен анион N_5^- . (а) Напишете Люисовата структура на N_5^+ с три енергетично предпочетени резонансни форми. Означете неподелените електронни двойки и формалните заряди. Нарисувайте молекулната геометрия на N_5^+ ; Напишете Люисовата структура за цикличия N_5^- с пет енергетично предпочетени резонансни форми. Означете неподелените електронни двойки и формалните заряди; (б) Синтезът на $[\text{N}_5^+][\text{AsF}_6^-]$, бяло твърдо вещество с йонна структура, е осъществен чрез реакция на $[\text{N}_2\text{F}^+][\text{AsF}_6^-]$ с азотоводородна киселина (HN_3) в течен HF при -78°C . Напишете изравнено химично уравнение за тази реакция. Получаването на $[\text{N}_2\text{F}^+][\text{AsF}_6^-]$ изисква реакцията на N_2F_2 със силната Люисова киселина AsF_5 , както следва:

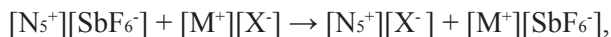


При синтеза на N_2F_2 се образува *trans*-изомерът, който е термодинамично по-нестабилен от *cis*- N_2F_2 . Превръщането на *trans*- N_2F_2 в *cis*- N_2F_2 има висока енергетична бариера (251 kJ/mol), поради което в отсъствие на подходящ катализатор равновесие между *cis* и *trans* изомерите не се достига. Когато *trans*- N_2F_2 се остави в продължение на 6 дни в затворен контейнер при стайна температура и в присъствие на катализатор SbF_5 , между *cis* и *trans* изомерите се установява равновесие:



Стандартните енталпии на образуване на *trans*- и *cis*- N_2F_2 са съответно 67.31 kJ/mol и 62.03 kJ/mol и техните стандартни ентропии при 25°C са съответно $262.10 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ и $266.50 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$; (в) Намерете отношението на броя на молекулите *cis*- N_2F_2 към броя на молекулите *trans*- N_2F_2 в равновесна смес при 25°C . (г) Напишете Люисовите структури, показващи геометрията на йона N_2F^+ и на *trans*- и *cis*-изомерите на N_2F_2 . Напишете всички неподелени електронни двойки

и формални заряди. Посочете хибридизацията за всеки азотен атом в N_2F_2 и N_2F^+ . Твърдото вещество $[\text{N}_5^+][\text{AsF}_6^-]$ е нестабилно при стайна температура, реагира взривно с вода и се получават арсенов пентафлуорид, флуороводород, молекулни азот и кислород; (д) Напишете изравнено химично уравнение на реакцията между $[\text{N}_5^+][\text{AsF}_6^-]$ и вода. Превръщането на $[\text{N}_5^+][\text{SbF}_6^-]$ в други соли на N_5^+ може да бъде осъществено посредством реакция на метатеза:

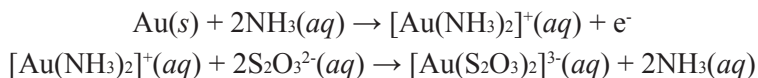


където: $\text{M}^+ = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Cs}^+$; X^- = голям анион, като SnF_6^{2-} и $\text{B}(\text{CF}_3)_4^-$. Тъй като $[\text{Cs}^+][\text{SbF}_6^-]$ има ниска разтворимост в безводен HF, а $[\text{K}^+][\text{SbF}_6^-]$ има ниска разтворимост в SO_2 , тези два разтворителя се използват за провеждане на реакции на метатеза съответно при -78°C и -64°C ; (е) Напишете изравнено химично уравнение за получаване на $[\text{N}_5^+]_2[\text{SnF}_6^{2-}]$ и $[\text{N}_5^+][\text{B}(\text{CF}_3)_4^-]$ в разтвор на изходно съединение съответно $[\text{Cs}^+]_2[\text{SnF}_6^{2-}]$ и $[\text{K}^+][\text{B}(\text{CF}_3)_4^-]$. Посочете подходящия разтворител. При контролирано разлагане на $[\text{N}_5^+]_2[\text{SnF}_6^{2-}]$ ($25-30^\circ\text{C}$) се получават $[\text{N}_5^+][\text{SnF}_5^-]$ и N_5F . Солта $[\text{N}_5^+][\text{SnF}_5^-]$ е бяло твърдо вещество с термична стабилност, сравнима с тази на $[\text{N}_5^+][\text{SbF}_6^-]$ ($50-60^\circ\text{C}$). ^{119}Sn -ЯМР спектърът в разтвор показва, че анионът SnF_5^- в това съединение е смес от димерни и тетрамерни полианиони. И в двата полианиони координационното число на атома Sn е 6 и има мостови флуорни атоми; (ж) Напишете структурите на димерните и тетрамерните полианиони.

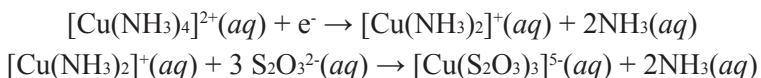
Задача 6 (23 точки)

Екстракцията на злато със силно токсичния натриев цианид причинява екологични проблеми, като т. нар. „цианиден процес“ предизвиква сериозна публична дискусия. Алтернатива на този метод е извличане на злато с помощта на тиосулфатни разтвори. При този процес основният реагент е амониев тиосулфат, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$, който е относително нетоксичен. Разтворът, използван за извличане на злато, съдържа $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, Cu^{2+} , NH_3 и разтворен O_2 . За да има в този разтвор свободен амоняк, рН трябва да надвишава 8.5. Съгласно предложения механизъм в хода на процеса на извличане на злато на повърхността на златните частици се формира локален микрогальваничен елемент:

Анод:



Катод:

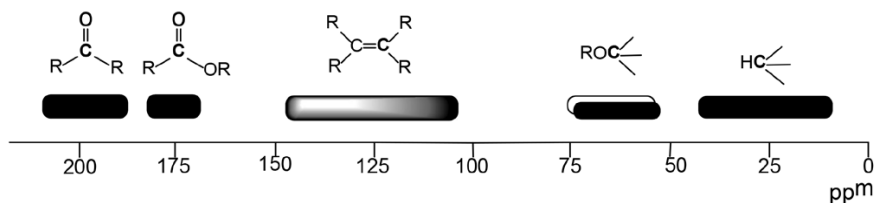


(а) Напишете сумарната реакция за този галваничен елемент; (б) В присъствие на амоняк O_2 окислява $[Cu(S_2O_3)_3]^{5-}$ обратно до $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$. Напишете изравнено химично уравнение за този окислително-редукционен процес в основен разтвор; (в) В процеса на извличане комплексният йон $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ действа като катализатор и ускорява разтварянето на златото. Напишете сумарната окислително-редукционна реакция за разтваряне на метално злато, катализирана от комплексният йон $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$; (г) Напишете координационните геометрии на метала в комплексните йони $[Au(NH_3)_2]^+$ и $[Au(S_2O_3)_2]^{3-}$, като означите координиращите атоми; (д) Константите на образуване (K_f) на комплексите $[Au(NH_3)_2]^+$ и $[Au(S_2O_3)_2]^{3-}$ са съответно 1.00×10^{26} и 1.00×10^{28} . Разгледайте разтвор за извличане на злато, в който равновесните концентрации на частиците са $[S_2O_3^{2-}] = 0.100\text{ M}$, $[NH_3] = 0.100\text{ M}$; обща концентрация на химичните форми на злато(І) - $5.50 \times 10^{-5}\text{ M}$. Изчислете какъв е процентът на злато(І) йони, които съществуват под формата на тиосулфатен комплекс; (е) Когато концентрацията на O_2 не е достатъчно висока и $pH > 10$, $S_2O_3^{2-}$ редуцира $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ до $[Cu(S_2O_3)_3]^{5-}$ и се образува тетратионатен йон, $S_4O_6^{2-}$:



В основен разтвор тетратионатният йон диспропорционира до тритионат ($S_3O_6^{2-}$) и тиосулфат. Напишете изравнено химично уравнение за реакцията на диспропорциониране; (ж) Когато концентрацията на O_2 е твърде висока, той окислява $S_2O_3^{2-}$ до тритионатни и сулфатни йони. Напишете изравнено химично уравнение за тази реакция.

Задача 7 (26 точки): Синтез на въглеродни аналози на въглехидратите (псевдовъглехидрати)

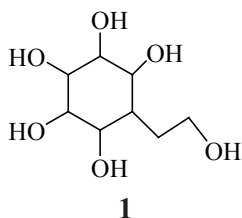


Фиг. 7. Химични отмествания на различни функционални групи в ^{13}C ЯМР спектри

Въглехидратите са основни компоненти на живите клетки и източник на енергия за животните. Когато кислородният атом от пръстена на въглехидратите (ендоцикличесен кислород) се замени с метиленова група, получените съединения

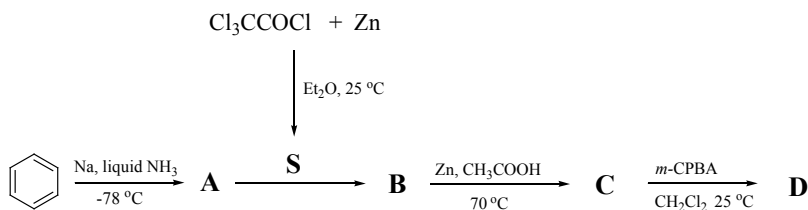
се наричат псевдовъглехидрати (pseudosugars). Тъй като псевдовъглехидратите са устойчиви на киселинна и ензимна хидролиза, някои от тях намират приложение в изследванията върху инхибирането на гликозидази.

По-долу е описан тоталният синтез на два изомерни псевдовъглехидрати, които имат скелет **1**:



Тоталният синтез на **1** започва с редукция на бензен с натрий в течен амоняк, при което се получава съединението **A**. В ^{13}C -ЯМР спектъра на **A** има два сигнала – при 124.0 и 26.0 ppm.

Трихлороацетилхлорид в присъствие на Zn се превръща в реактивоспособния интермедиат **S**. Един еквивалент от **S** претърпява [2+2]-циклоприсъединяване с **A**, при което се образува рацемичният продукт **B**. Реакцията на **B** с Zn в оцетна киселина дава съединението **C**. Съединението **C** съдържа само въглерод, водород и кислород. В ^{13}C -ЯМР спектъра на **C** има три сигнала за въглеродни атоми в sp^2 хибризация – при 210.0, 126.5 и 125.3 ppm.



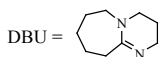
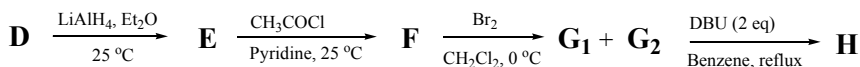
Реакцията на **C** с един еквивалент *m*-хлоропербензоена киселина (*m*-CPBA) в метиленхлорид дава съединението **D** като главен продукт. В ^{13}C -ЯМР спектъра на **D** има три сигнала в областта за sp^2 сигналите – при 177.0, 125.8, 124.0 ppm.

Напишете структурите на **A**, **B**, **C**, **D** и на интермедиата **S**.

При редукция на **D** с LiAlH_4 се получава **E**, който реагира с излишък от ацетилхлорид в пиридин и се получава **F**. Като използвате клиновидни формули, напишете структурите на **E** и **F** (използвайте един енантиомер). Определете конфигурацията (*R* или *S*) на асиметричните въглеродни атоми в **E**.

Съединението **F** (използвайте написания енантиомер) реагира с бром и се получават стереоизомерите **G**₁ и **G**₂. Напишете структурите на **G**₁ и **G**₂, като използвате клиновидни формули.

Смес от **G**₁ и **G**₂ реагира с два еквивалента 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ен (DBU), който е силна база, при което се получава **H**. Напишете структурата на **H**, като използвате клиновидни формули.

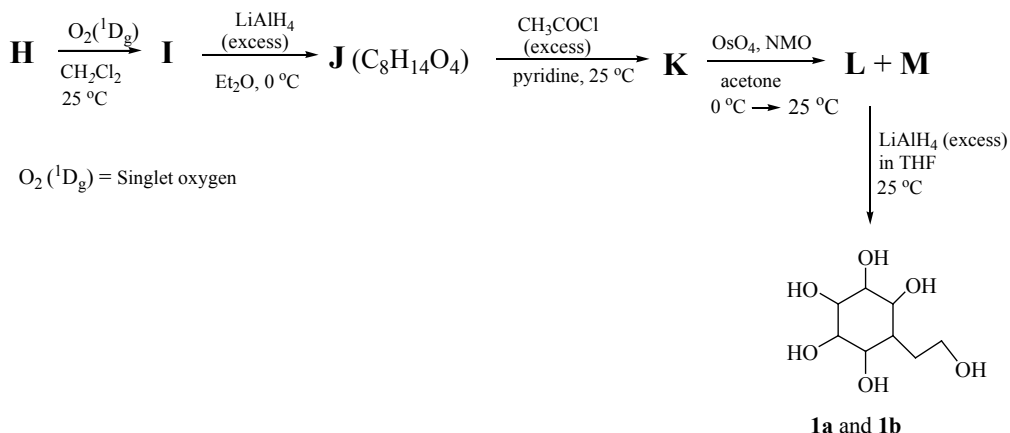


При реакцията на **H** със синглетен кислород (получен *in situ*) се получава **I**. Въпреки че теоретично са възможни два изомера, **I** се получава като индивидуален изомер, което се дължи на стерично пречене и електронно отблъскване.

При реакцията на **I** с излишък от LiAlH₄ се получава **J**. ¹³C-ЯМР спектърът на **J** показва 8 сигнала, два от които в областта на сигналите за sp² хибридизираните въглеродни атоми.

При реакцията на **J** с излишък от ацетилхлорид в присъствие на пиридин се получава **K**. Следващата реакция на **K** с OsO₄ в присъствие на 4-метилморфолин-4-оксид (NMO) дава стереоизомерите **L** и **M**.

При редукция с излишък от LiAlH₄, от **L** и **M** се получават съответно стереоизомерите **1a** и **1b**.

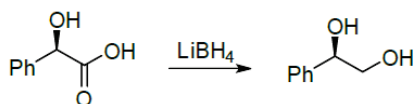


Напишете структурите на **I**, **J**, **K**, **L**, **M**, **1a** и **1b**, като използвате клиновидни формули.

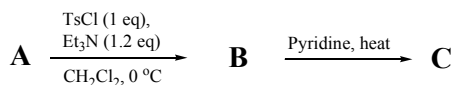
Задача 8 (18 точки)

„Click“ химия е концепция, въведена от К. В. Sharpless през 2001 г., която описва серия от химични реакции, при които продуктите се получават бързо и с количествен добив, като се използват лесно достъпни съединения в меки условия. Тази методология е приложена неотдавна като ключов етап в синтеза на бицикло-съединения.

(*R*)-Бадемената киселина е широко разпространено природно съединение, използвано като източник на хиралност. Редукцията на (*R*)-бадемена киселина с LiBH_4 води до получаването на **A**:

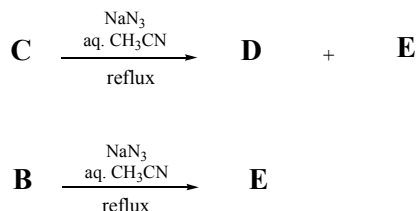
**(*R*)-Бадемена киселина****A**

Реакцията на **A** с 1 еквивалент *p*-толуенсулфонилхлорид (TsCl) дава **B**. При нагряване на **B** в пиридин се получава **C**. В хода на превръщането, съединенията **B** и **C** запазват абсолютните си конфигурации.



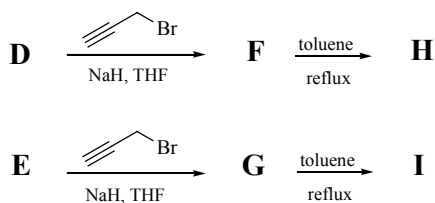
Напишете структурите на **B** и **C** с правилната им стереохимия. В цялата задача използвайте клиновидни формули.

Реакцията на **C** с натриев азид в ацетонитрил дава смес от енантиомерностите региоизомери **D** и **E** в съотношение 3:1. От друга страна, при същите условия от съединението **B** се получава **E** като единствен продукт.



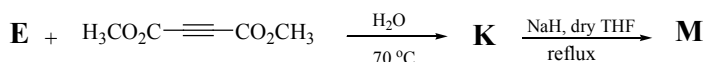
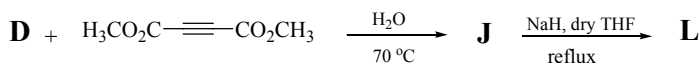
Напишете структурите на **D** и **E** с правилната им стереохимия.

Част I: Съединенията **D** и **E** реагират поотделно с 3-бромпроп-1-ин в присъствие на NaNH , при което се получават съответно **F** и **G**. При нагряването на **F** и **G** поотделно в толуен се получават съответно **H** и **I**:



Напишете структурите на съединенията **F**, **G**, **H** и **I**, като укажете правилната им стереохимия.

Част II: При реакцията на **D** и **E** поотделно с диметилацетилендикарбоксилат във вода при 70°C се образуват съответно оптичноактивните моноциклични региоизомери **J** и **K**. При следваща обработка на **J** и **K** с NaH се получават съответно крайните бициклични продукти **L** и **M** (и двата са с молекулна формула C₁₃H₁₁N₃O₄).



Напишете структурите на съединенията **J**, **K**, **L** и **M** с правилната им стереохимия.

Решения и оценка на теоретичните задачи

Задача 1 (22 точки, 7 % от общия брой точки)

$$\text{Rate} = R = k(\text{P}_{\text{NO}})^a(\text{P}_{\text{H}_2})^b$$

$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{8.66 \times 10^{-2}}{2.17 \times 10^{-2}} = 3.99 = \frac{k \times 120^a \times 60^b}{k \times 60^a \times 60^b} \quad 2^a = 3.99 \Rightarrow a = 2$$

$$\frac{R_3}{R_2} = \frac{6.62 \times 10^{-2}}{2.17 \times 10^{-2}} = 3.05 = \frac{k \times 60^a \times 180^b}{k \times 60^a \times 60^b} \quad 3^b = 3.05 \Rightarrow b = 1$$

$$\text{Rate} = k(\text{P}_{\text{NO}})^2(\text{P}_{\text{H}_2})$$

$$k = \frac{8.66 \times 10^{-2}}{120^2 \times 60} = 1.00 \times 10^{-7} \text{ torr}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\text{Rate} = \frac{\Delta P_{\text{N}_2\text{O}}}{\Delta t} = -1/2 \frac{\Delta P_{\text{NO}}}{\Delta t} = 1.0 \times 10^{-7} \times 200^2 \times 100 = 0.40 \text{ torr} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$-\frac{\Delta P_{\text{NO}}}{\Delta t} = 0.80 \text{ torr} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\text{Rate} = k(P_{\text{NO}})^2 P_{\text{H}_2}$$

$$\text{as } P_{\text{NO}} \gg P_{\text{H}_2}$$

$$\text{Rate} = k' P_{\text{H}_2} \Rightarrow k' = k(P_{\text{NO}})^2$$

$$k' = 1.0 \times 10^{-7} \times (8.00 \times 10^2)^2 = 0.064 \text{ s}^{-1}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k'} = 10.8 \text{ s}$$

$$\frac{\Delta P_{\text{N}_2\text{O}}}{\Delta t} = k_2(P_{\text{N}_2\text{O}_2})(P_{\text{H}_2})$$

Подход на стационарното приближение за N_2O_2 :

$$\frac{\Delta P_{\text{N}_2\text{O}_2}}{\Delta t} = 0 = k_1(P_{\text{NO}})^2 - k_{-1}P_{\text{N}_2\text{O}_2} - k_2P_{\text{N}_2\text{O}_2}P_{\text{H}_2} = 0$$

$$P_{\text{N}_2\text{O}_2} = \frac{k_1(P_{\text{NO}})^2}{k_{-1} + k_2P_{\text{H}_2}}$$

$$\frac{\Delta P_{\text{N}_2\text{O}}}{\Delta t} = k_2P_{\text{H}_2} \frac{k_1(P_{\text{NO}})^2}{k_{-1} + k_2P_{\text{H}_2}}$$

$$\text{Rate} = \frac{\Delta P_{\text{N}_2\text{O}}}{\Delta t} = k_1 k_2 \frac{(P_{\text{NO}})^2 P_{\text{H}_2}}{k_{-1} + k_2 P_{\text{H}_2}}$$

$$\text{If } k_{-1} \ll k_2 P_{\text{H}_2}$$

$$\forall \text{ If } k_{-1} \gg k_2 P_{\text{H}_2}$$

$$\text{If } k_{-1} > k_2$$

$$\text{If } k_1 > k_{-1}$$

$$k = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}$$

Задача 2 (23 точки, 7 % от общия брой точки)

за 1 mol NH₃

$$q_v = \Delta E = \Delta H - \Delta n_g RT$$

$$\Delta H = 3/2 \times (-285.83) - (-46.11) = -382.64 \text{ kJ}$$

$$\Delta n_g = -1.25 \text{ mol}$$

$$\Delta E = -382.64 - (-1.25) \times 8.314 \times 298 \times 10^{-3}$$

$$= -379.5 \text{ kJ}$$

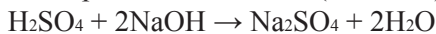
$$n(\text{O}_2) = \frac{14.40}{32.0} = 0.450 \text{ mol}$$

$$n(\text{NH}_3)_{\text{reacted}} = 0.450 \left(\frac{4}{3} \right) = 0.600 \text{ mol}$$

$$q_v = \Delta E = 0.600 \times (-379.5) = -227.7 \text{ kJ} = -228 \text{ kJ}$$

Отдадената топлина е 228 kJ.

общ брой mmol H₂SO₄ = (15.00 mL)(0.0100 mol.L⁻¹) = 0.150 mmol H₂SO₄



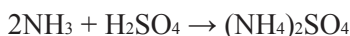
След обратното титруване с NaOH:

реакт. mmol H₂SO₄ = 1/2(реакт. mmol NaOH) = 1/2(10.64 mL × 0.0200 mol.L⁻¹) = 0.1064 mmol.

общ брой mmol H₂SO₄ = 0.1064 mmol + mmol H₂SO₄, реакт. с NH₃

= 0.1064 mmol + 0.0436 mmol H₂SO₄

= 0.150 mmol H₂SO₄



mmol NH₃ = 2(mmol H₂SO₄, реагирала с NH₃) = 2(0.0436 mmol NH₃) = 0.0872 mmol NH₃

$$[\text{NH}_3] = \frac{0.0872 \text{ mmol}}{10.0 \text{ mL}} = 8.72 \times 10^{-3} \text{ M}$$



$$[\text{NH}_3]_0 - x \qquad \qquad \qquad x \qquad \qquad x$$

$$K_b = 1.8 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{(0.00872 - x)}$$

$$-1.57 \times 10^{-7} + 1.8 \times 10^{-5} x + x^2 = 0$$

$$x = \frac{-1.8 \times 10^{-5} \pm \sqrt{(1.8 \times 10^{-5})^2 + 4 \times 1.57 \times 10^{-7}}}{2}$$

$$x = [\text{OH}^-] = 3.96 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = 3.41$$

$$\text{pH} = 14.00 - 3.41 = 10.59$$

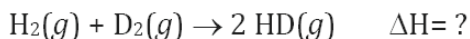


$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.1 \times 10^{-2}} = 9.1 \times 10^{-13}$$



$$K_a = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} = 5.6 \times 10^{-10}$$

Задача 3 (23 точки, 8 % от общия брой точки)



$$\Delta H = \Delta E + \Delta n_g RT \quad \Delta n_g = 0$$

Следователно:

$$\Delta H = \Delta E$$

$$\Delta E = 2E(\text{HD}) - E(\text{H}_2) - E(\text{D}_2)$$

$$E_{\text{vib}} = \frac{1}{2} \varepsilon$$

тъй като $V = 0$ при 0 K .

$$\Delta E = 2\left(E_0 + \frac{\varepsilon_{\text{HD}}}{2}\right) - \left(E_0 + \frac{\varepsilon_{\text{H}_2}}{2}\right) - \left(E_0 + \frac{\varepsilon_{\text{D}_2}}{2}\right) = \varepsilon_{\text{HD}} - \frac{1}{2}(\varepsilon_{\text{H}_2} + \varepsilon_{\text{D}_2})$$

$$\Delta E = \varepsilon_{\text{HD}}\left(1 - \frac{1}{2}(1.1546 + 0.8167)\right) = 0.01435\varepsilon_{\text{HD}}$$

$$\mu(\text{HD}) = \frac{m_{\text{H}}m_{\text{D}}}{m_{\text{H}} + m_{\text{D}}}$$

$$\begin{aligned} &= \frac{1.0078 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times 2.0141 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} / N_A^2}{(1.0078 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} + 2.0141 \times 10^{-3} \text{ kg}) / N_A} \\ &= 1.1154 \times 10^{-27} \text{ kg} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\varepsilon_{HD} &= \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \frac{6.6261 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}}{2\pi} \times \sqrt{\frac{575.11 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}}{1.1154 \times 10^{-27} \text{ kg}}} \\ &= 7.5724 \times 10^{-20} \text{ J} \\ \varepsilon_{HD} &= 7.5724 \times 10^{-20} \text{ J} \times N_A \\ &= 7.5724 \times 10^{-20} \text{ J} \times 6.0221 \times 10^{23} \times \frac{1 \text{ kJ}}{1000 \text{ J}} \\ &= 45.600 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\Delta H = \Delta E = 0.01435 \varepsilon_{HD} = 0.6544 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

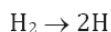
$$h\nu = \Delta E$$

$$\Delta E = E_{v1} - E_{v0} = \left(\frac{3}{2} - \frac{1}{2}\right) \varepsilon_{HD} = \varepsilon_{HD}$$

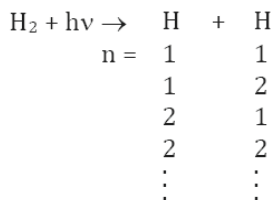
$$h\nu = \varepsilon_{HD} \Rightarrow \nu = \frac{\varepsilon_{HD}}{h}$$

$$\varepsilon_{HD} = 7.5724 \times 10^{-20} \text{ J}$$

$$\nu = \frac{7.5724 \times 10^{-20} \text{ J}}{6.6261 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}} = 1.1428 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$$



$$\text{For } n = 1, \Delta E = 2(-13.5984) - (-31.675) = 4.478 \text{ eV}$$



$$E(\text{photon}) = \frac{hc}{\lambda} = \frac{(6.6261 \times 10^{-34})(3.00 \times 10^8)}{77.0 \times 10^{-9}} = 2.58 \times 10^{-18} \text{ J}$$

$$= 2.58 \times 10^{-18} \text{ J} \frac{1 \text{ eV}}{1.602 \times 10^{-19} \text{ J}} = 16.1 \text{ eV}$$

$$\Delta E = E_{n_1} + E_{n_2} - E_{H_2} = -\frac{R_H}{n_1^2} - \frac{R_H}{n_2^2} - (-31.675) < 16.1 \text{ eV}$$

$$n_1 = 1, n_2 = 1,$$

$$\Delta E = -\frac{13.5984}{1^2} - \frac{13.5984}{1^2} + 31.675 = 4.478 \text{ eV};$$

$$\text{K.E.} = 16.1 - 4.478 = 11.6 \text{ eV}$$

$$n_1 = 1, n_2 = 2$$

или

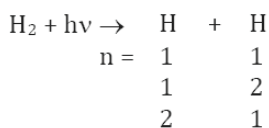
$$n_1 = 2, n_2 = 1,$$

$$\Delta E = -\frac{13.5984}{1^2} - \frac{13.5984}{2^2} + 31.675 = 14.677 \text{ eV};$$

$$\text{K.E.} = 16.1 - 14.677 = 1.4 \text{ eV}$$

$$n_1 = 2, n_2 = 2, \quad \Delta E = -\frac{13.5984}{2^2} - \frac{13.5984}{2^2} + 31.675 = 24.880 \text{ eV} > 16.1 \text{ eV}$$

Следователно, възможностите са:



$$\text{IP(H)} = \Delta E_{n \rightarrow \infty} = -\frac{13.5984}{\infty^2} - \frac{-13.5984}{1^2} = 13.598 \text{ eV}$$

$$\text{H}_2^+ + e^- \rightarrow \text{H}_2 \quad \text{EA(H}_2^+) = -\text{IP(H}_2)$$

$$\text{H}_2^+ \rightarrow \text{H}^+ + \text{H} \quad \text{DE(H}_2^+) = 2.650 \text{ eV}$$

$$\text{H} \rightarrow \text{H}^+ + e^- \quad \text{IP(H)} = 13.598 \text{ eV}$$

$$\text{H}_2 \rightarrow \text{H} + \text{H} \quad \text{DE(H}_2) = 4.478 \text{ eV}$$

$$\text{EA(H}_2^+) = \text{DE(H}_2^+) - \text{IP(H)} - \text{DE(H}_2) = 2.650 - 13.598 - 4.478 = -15.426 \text{ eV}$$

Задача 4 (30 точки, 9 % от общия брой точки)

$$n_{H_2} = \frac{(100 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}) \times (1.0 \text{ atm})}{(0.082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})(298 \text{ K})} = 4.1 \times 10^{-3} \text{ mol H}_2 \cdot \text{min}^{-1}$$

$$\frac{(4.1 \times 10^{-3} \text{ mol H}_2 \cdot \text{min}^{-1})}{(92 \text{ mol H}_2 \cdot (\text{mol Ru})^{-1} \cdot \text{min}^{-1})} = 4.5 \times 10^{-5} \text{ mol Ru}$$

$$(4.5 \times 10^{-5} \text{ mol Ru}) \times (101.07 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}) = 4.5 \times 10^{-3} \text{ g Ru} = 4.5 \text{ mg Ru}$$

$$(1.00 \times 10^{-1} \text{ L}) \times (1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) = 0.10 \text{ mol NaBH}_4$$

$$(0.10 \text{ mol NaBH}_4) \times 4 \text{ mol H}_2 \cdot (\text{mol NaBH}_4)^{-1} = 0.40 \text{ mol H}_2$$

$$\frac{(0.40 \text{ mol H}_2)}{(4.1 \times 10^{-3} \text{ mol H}_2 \cdot \text{min}^{-1})} = 98 \text{ min}$$

$$\text{Rate} = k[\text{Ru}] = (Ae^{-E_a/RT})[\text{Ru}]$$

$$\frac{(e^{-E_a/R \cdot 298})}{(e^{-E_a/RT})} = \frac{1}{2}$$

$$-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right) = \ln \left(\frac{1}{2} \right), \quad \frac{4.20 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right) = \ln(2),$$

$$T = 311 \text{ K or } T = 38^\circ \text{C}$$

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

$$2(-2.37 \times 10^5) = -4 \times 96485 \times E^\circ_{\text{cell}} \quad E^\circ_{\text{cell}} = +1.23 \text{ V}$$

$$1.23 \text{ V} = E^\circ_{\text{cathode}} - (-0.83) \quad E^\circ_{\text{cathode}} = +0.40 \text{ V}$$

$$(2.5 \text{ A}) \times (3.0 \text{ h}) \times (3600 \text{ s} \cdot \text{h}^{-1}) = 27000 \text{ C}$$

$$n(\text{O}_2) = (27000 \text{ C}) \times \left(\frac{1 \text{ mol O}_2}{4 \times 96485 \text{ C}} \right) = 0.070 \text{ mol}$$

$$V(\text{O}_2) = \frac{(0.070 \text{ mol}) \times (0.082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \times (298 \text{ K})}{(1.0 \text{ atm})} = 1.7 \text{ L} \quad V_{\text{air}} = 8.6 \text{ L}$$

$$\Delta_{\text{rxn}} G^\circ = \Delta_{\text{rxn}} H^\circ - T \Delta_{\text{rxn}} S^\circ$$

$$\Delta_{\text{rxn}} S^\circ = [2 \times S^\circ(\text{H}_2\text{O}(l))] - [2S^\circ(\text{H}_2(g)) + S^\circ(\text{O}_2(g))] = 2 \times 70.0 - (2 \times 130.7 + 205.2) =$$

$$\Delta_{\text{rxn}} S^\circ = -326.6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{rxn}} H^\circ = \Delta_{\text{rxn}} G^\circ + T \Delta_{\text{rxn}} S^\circ = (-474) + 298.15 \times (-326.6 \times 10^{-3}) = -571.4 \text{ kJ}$$

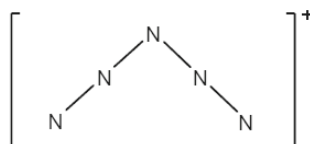
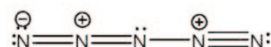
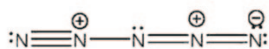
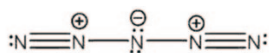
$$\text{maximum } w = \Delta_{\text{rxn}} G^\circ = -474 \text{ kJ}$$

$$\eta = \frac{-474000 \text{ J}}{-571400 \text{ J}} = 0.83$$

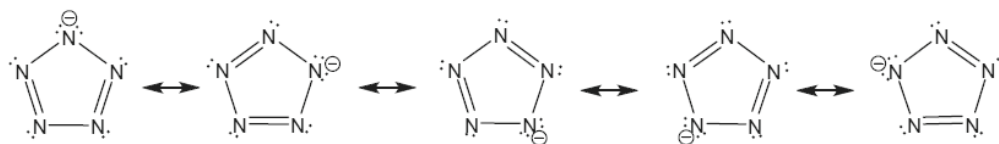
Задача 5 (30 точки, 7 % от общия брой точки)

Люисови структури

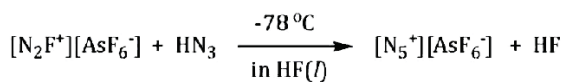
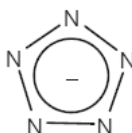
Молекулна геометрия

Циклически N_5^-

Люисови структури



Молекулна геометрия



Търсеното отношение е стойността на равновесната константа K за реакцията $\text{trans} \rightarrow \text{cis}$.

$$K = \frac{[\text{cis}]}{[\text{trans}]}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

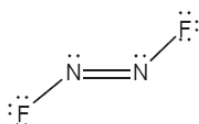
$$\Delta H^\circ = 62.03 - 67.31 = -5.28 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\circ = 266.50 - 262.10 = 4.40 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G^\circ = -5.28 \times 10^3 - (298)(4.40) = -6.59 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

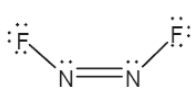
$$K = e^{-\Delta G^\circ/RT} = e^{-(-6.59 \times 10^3)/(8.314 \times 298)} = 14.3$$

trans-N₂F₂



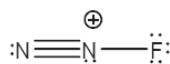
sp² sp²

cis-N₂F₂

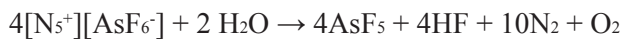


sp² sp²

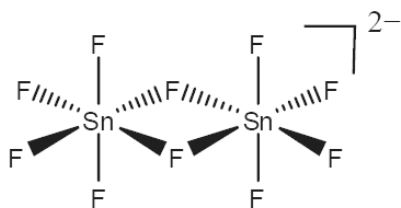
N₂F⁺



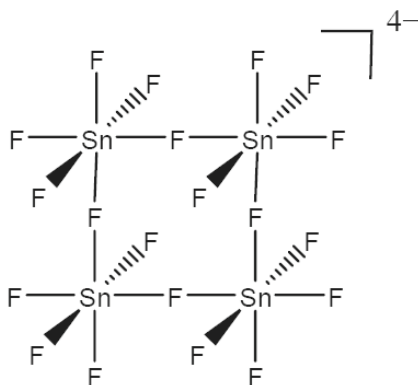
sp sp



Димер Sn₂F₁₀²⁻

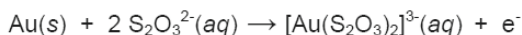
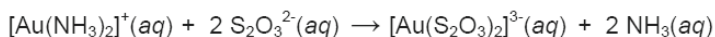
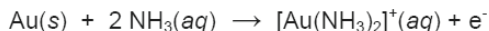


Тетрамер Sn₄F₂₀⁴⁻

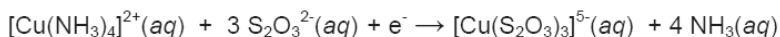
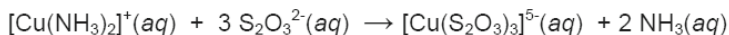
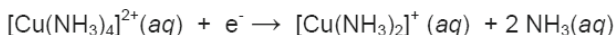


Задача 6 (23 точки, 7 % от общия брой точки)

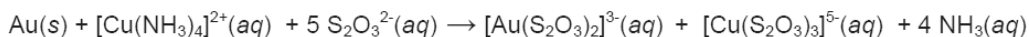
На анода:



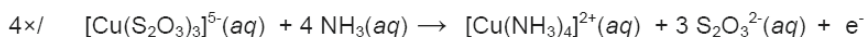
На катода:



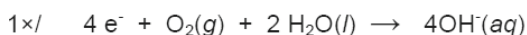
Сумарна реакция в галваничния елемент:



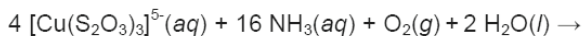
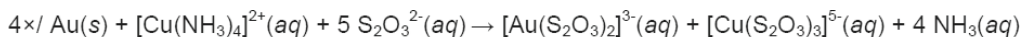
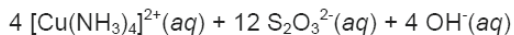
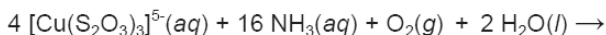
Окислителна полуреакция:

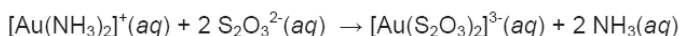
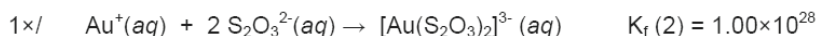
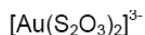
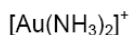
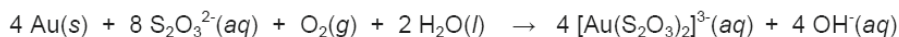
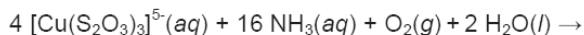


Редукционна полуреакция:



Окислително-редукционна реакция:





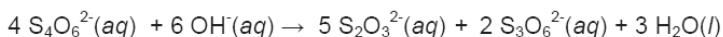
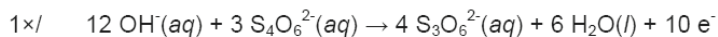
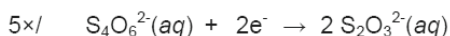
$$K_{\text{eq}} = K_f(2)/K_f(1) = 1.00 \times 10^2$$

$$[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+ + [\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} = 5.50 \times 10^{-5} \text{ M}$$

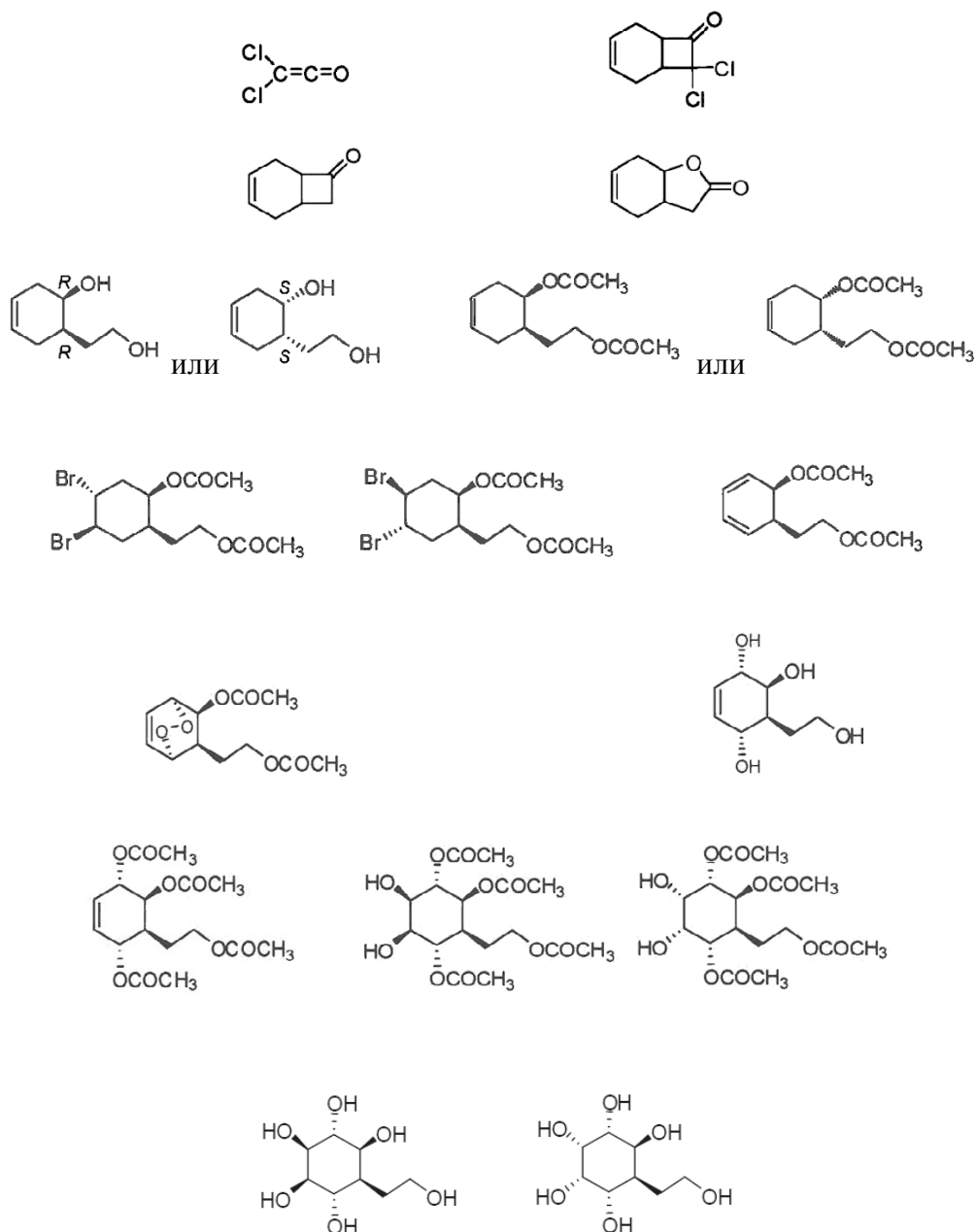
$$K_{\text{eq}} = \frac{(0.100)^2 x}{(5.50 \times 10^{-5} - x)(0.100)^2} = 1.00 \times 10^2, \quad x = 5.445 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\frac{5.445 \times 10^{-5}}{5.50 \times 10^{-5}} \times 100 = 99.0 \%$$

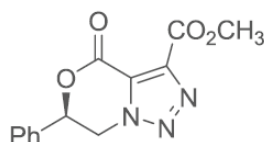
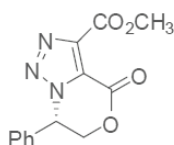
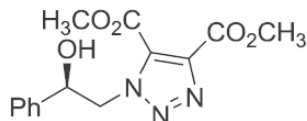
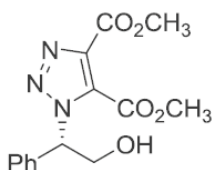
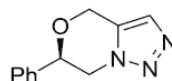
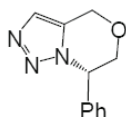
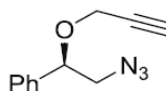
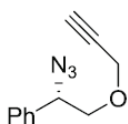
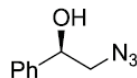
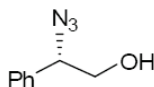
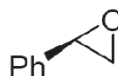
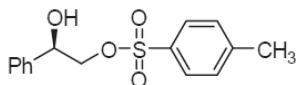
Au(I) под формата на $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$



Задача 7 (26 точки, 8.5 % от общия брой точки)



Задача 8 (18 точки, 6.5 % от общия брой точки)



Заклучение

Представеният превод на теоретичните и експерименталните задачи от 43-ата Международна олимпиада по химия и техните решения целят да ориентират както преподавателите, така и българските ученици с повишен интерес към химията, за високото научно ниво и сложност на проблемите, с които състезателите в това най-авторитетно международно състезание трябва да се справят. Оригиналният текст на състезателните проблеми на английски език и класирането на участниците може да се намери на официалната страница на 43-ата MOX.¹⁾

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

БЕЛЕЖКИ

1. <http://icho43.metu.edu.tr>

43RD INTERNATIONAL CHEMISTRY OLYMPIAD

Abstract. The paper represents problems (theoretical and practical) of the 43rd International Chemistry Olympiad and the solutions of theoretical problems. Comments of Bulgarian team presentation are given.

✉ **Dr. D. Tasheva**

Department of Organic Chemistry,
Faculty of Chemistry and Pharmacy
University of Sofia,

1 James Bourchier Blvd., 1164 Sofia, BULGARIA

E-mail: dtasheva@chem.uni-sofia.bg

Dr. P. Vasileva

Department of General and Inorganic Chemistry,
Faculty of Chemistry and Pharmacy
University of Sofia,

1 James Bourchier Blvd., 1164 Sofia, BULGARIA

E-mail: pvasileva@chem.uni-sofia.bg