

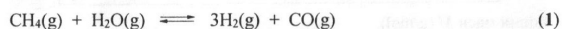
МОМН, XLVII НАЦИОНАЛНА ОЛИМПИАДА ПО ХИМИЯ
И ОПАЗВАНЕ НА ОКОЛНАТА СРЕДА

Подборно контролно (29-30 май, 2015 г.)

ТЕОРИЯ

Задача 1

Един от промишлените методи за получаване на газ водород е конверсия на въглеродороди, напр. метан, с водна пара:

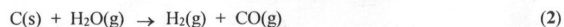


- 1 Като използвате дадените в Таблица 1 термодинамични данни, изчислете стандартното изменение на реакционната енергия на Гибс $\Delta_r G^0$ при $T_1=298 \text{ K}$ и стойността на равновесната константа K_{p1} за процеса (1).
- 2 Как се променя (намалява или нараства) равновесната константа K_p при повишение на температурата? Обосновете отговора.

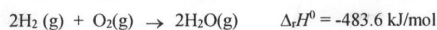
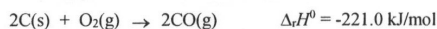
Производството на водород чрез конверсия на метан може да се проведе при атмосферно налягане и висока температура, в отсъствие на катализатор. В изходната реакционна смес присъстват равни обеми метан и водна пара, а в равновесната смес остават 0.2 об.% газообразен метан. За тези условия:

- 3 Изчислете стойността на равновесната константа K_{p2} за процеса (1).
- 4 Изчислете при каква температура T_2 се провежда промишленото получаване на водород по този метод.

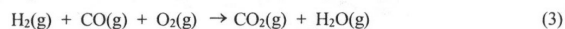
Водородът е компонент на газовата смес (генераторен газ), която се получава при газифициране на въглища:



- 5 Изчислете стандартното изменение на реакционната енталпия $\Delta_r H^0$ за реакция (2), като използвате следните данни:



Генераторният газ може да се използва като гориво:

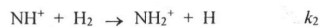
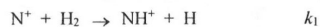


- 6 Като използвате допълнителната информация за реакцията



изчислете стандартното изменение на реакционната енталпия на реакция (3).

Водородът съставлява 90 % от междувъздушното пространство. За синтеза на амониак в междувъздушните газови облаци е предложен следният йонно-молекулен механизъм:



- 7 Като използвате квазистационарното приближение изведете изрази за концентрациите на интермедиатите NH^+ , NH_2^+ , NH_3^+ и NH_4^+ като функция от концентрациите на реагентите N^+ , H_2 и e^- . Електроните третирайте като всеки друг реагент.
- 8 Докажете, че скоростта на образуване на NH_3 може да се изрази със следното диференциално кинетично уравнение:

$$\frac{d[\text{NH}_3]}{dt} = k[\text{N}^+][\text{H}_2]$$

Запишете израз за скоростната константа k в това уравнение като функция от скоростните константи $k_1, k_2, k_3, k_4, k_5, k_6$.

Задача 2

Активни компоненти в домакински почистващ препарат са тринатриев фосфат и натриев карбонат. Проба от препарата с маса 0.964 g е разтворена и долята с вода точно до 100 mL. Аликвотни проби от по 25.00 mL от този разтвор са титрувани с разтвор на солна киселина, с концентрация 0.115 mol/L, като след всеки добавен обем от титранта е измервано pH на титрувания разтвор. В таблицата са показани значенията на pH на титрувания разтвор, до които се достига при добавяне на съответните обеми от киселината:

$V(\text{HCl}), \text{ mL}$	3.02	10.87	14.96	16.83	20.65
pH	11.90	10.33	9.55	8.34	7.21

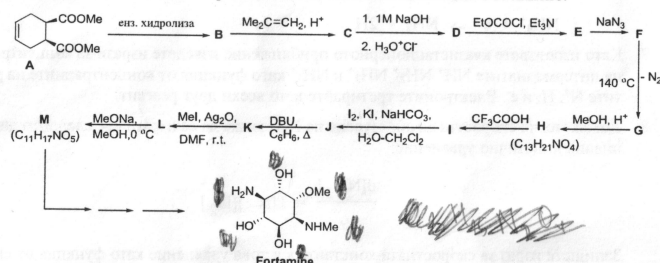
Да се определи:

- 1 За всеки етап от титруването (до всяко от петте значения на pH)
 - изразете с химични уравнения процесите, които са протекли (които показват с какво взаимодейства титранта солна киселина);
 - и запишете на какво е равно количеството вещество на добавения титрант.
- 2 Колко е масовата част на всяка от двете соли (в препарата за почистване).
- 3 Колко е pH на приготвения разтвор за титруване.

Задача 3

Съединението **Fortamine** влиза в състава на аминогликозидния антибиотик *Fortimicin*.

По-долу е представена част от реакционната схема за синтеза на **Fortamine**:



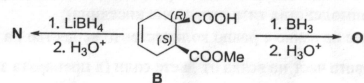
За съединенията от схемата е известно, че:

Първата реакция се извършва под действие на ензим, като се хидролизират само естерната група при стереогенния център с (**R**)-конфигурация.

Превръщането **F**→**G** е прегрупировка, при която миграцията протича със запазване на абсолютната конфигурация на стереогенния център.

1. Определете абсолютната конфигурация на стереогенните центрове в съединението **A** и във **Fortamine**. Ще бъдат ли оптично активни тези съединения? Обосновете отговора си.
2. Напишете уравненията на протичащите реакции, като използвате клиновидни формули за съединенията от **A** до **M**. Определете абсолютната конфигурация на стереогенните центрове в съединението **M**.
3. Напишете механизма за взаимодействията **C**→**D** и **L**→**M**.

Съединението **B** участва и в превръщанията:



LiBH_4 и BH_3 са редуциращи агенти.

4. Напишете уравненията на протичащите реакции. Какъв вид съединения са **N** и **O** едно спрямо друго?

Съкращения:

DBU – диазабициклоундец

DMF – диметилформамид



Необходими справочни данни:

Универсална газова константа: $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

$0^\circ\text{C} = 273 \text{ K}$

Термодинамични данни:

	$\text{CH}_4(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\text{H}_2(\text{g})$	$\text{CO}(\text{g})$
$\Delta_f H^\circ_{298}, \text{ kJ mol}^{-1}$	-74.4	-241.8	-	-110.5
$S^\circ_{298}, \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	186.3	188.8	130.7	197.7

Молни маси M (g/mol):

M (g/mol): C – 12.011, Na – 22.990; O – 15.999, P – 30.974

K_{a1} за H_3PO_4 : 7.6×10^{-3} ($10^{-2.12}$), 6.2×10^{-8} ($10^{-7.21}$), 1.26×10^{-12} ($10^{-11.90}$)

K_{a1} за H_2CO_3 : 4.45×10^{-7} ($10^{-4.37}$), 4.69×10^{-11} ($10^{-10.33}$)

За воден разтвор на натриево сол на несила киселина H_mA : $\left(K_{b,1} = \frac{K_w}{K_{a,m}} \right)$

$$[\text{OH}^-] = \frac{-K_{b,1} + \sqrt{K_{b,1}^2 + 4 \times K_{b,1} \times c(\text{Na}_m\text{A})}}{2}$$

За разтвор на кисела сол NaH_{m-1}A :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_{a1} K_{a(i+1)}}$$