

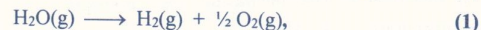
МОН, XLVIII НАЦИОНАЛНА ОЛИМПИАДА ПО ХИМИЯ И ОПАЗВАНЕ НА ОКОЛНАТА СРЕДА

Подборно контролно (2-3 юни, 2016 г.)

ТЕОРИЯ

Задача 1

За реакцията на термична дисоциация на вода в газова фаза, която протича по уравнението:



стандартното изменение на реакционната енергия на Гибс $\Delta_r G^\circ$, при температура 2300 K е 118,08 kJ mol⁻¹.

За друг процес на термична дисоциация, протичащ по уравнението:



са представени таблични данни за температурната зависимост на равновесната константа K :

T, K	350	400	450	500
K	$3,98 \times 10^{-4}$	$1,41 \times 10^{-2}$	$1,86 \times 10^{-1}$	1,48

- Изчислете степента на дисоциация α (в %) на водата (реакция (1)) при дадената температура и налягане 1 bar.
- Като използвате представените в таблицата данни, определете графично стойността на стандартното изменение на реакционната енталпия $\Delta_r H^\circ$ на процес (2). Запишете физикохимичната зависимост, която ще използвате. Подберете подходящи координати и запишете в таблица стойностите им за експерименталните точки, които ще представите графично на предоставената ви милиметрова хартия. От графиката изчислете стойността на $\Delta_r H^\circ$ (в kJ mol⁻¹) при предположение, че $\Delta_r H^\circ$ не зависи от температурата в дадения температурен интервал.

Един от продуктите на реакция (1) - газът водород, намиращ се при температура 25 °C и налягане 1,00 atm, е подложен на обратимо обемно разширение от обем 500 cm³ до обем 1000 cm³ с едновременно загряване на газа до температура 100 °C. Приемете идеално газово поведение и температурна независимост на $C_{p,m}$.

- Изчислете изменението на ентропията ΔS (в J · K⁻¹) за този процес.

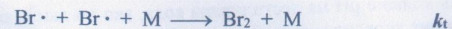
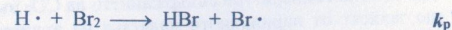
Водородът взаимодейства с бром в газова фаза по уравнението:



Експерименталното кинетично уравнение на тази реакция е:

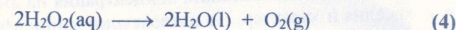
$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{3/2}}{[\text{Br}_2] + k'[\text{HBr}]}$$

За реакция (3) е предложен следният верижно-радикалов механизъм:



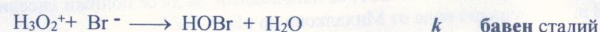
- Въз основа на предложения механизъм, изведете диференциално кинетично уравнение за скоростта на образуване на HBr по реакция (3), като използвате квазистационарното приближение за концентрациите на интермедиатите.
- Като сравните изведеното в т.4 кинетично уравнение с експерименталното кинетично уравнение, запишете изрази за двете емпирични скоростни константи k и k' като функция от скоростните константи k_i , k_p , k_p' , k_r и k_t на отделните стадии в предложения механизъм.

Бромидните йони са хомогенни катализатори на реакцията на разлагане на водороден пероксид, която протича по уравнението:



Експериментално е установено, че скоростта на реакция (4) зависи от pH на разтвора на водороден пероксид.

За реакция (4) е предложен следният механизъм:

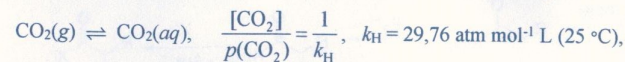


- Въз основа на предложения механизъм, изведете диференциалното кинетично уравнение за скоростта на образуване на O₂ по реакция (4).
- Запишете израз за ефективната скоростна константа k_{eff} като функция от равновесната константа K и скоростната константа k на съответните стадии в предложения механизъм.

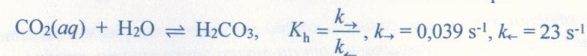
Задача 2

Дестилираната вода има слабо кисела реакция (pH ≈ 5,6), което се дължи главно на въглеродния диоксид, погълнат от въздуха.

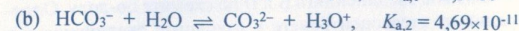
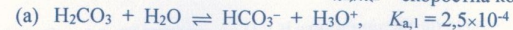
При контакт на газ въглероден диоксид с вода протичат следните процеси:



k_H - константа на Хенри



$k_{\rightarrow}/k_{\leftarrow}$ - скоростна константа на права/обратна реакция



$K_{a,1}$ и $K_{a,2}$ - степенни константи на киселинност

От тези равновесия следва, че при дадена температура съдържанието на CO_2 във водата, а оттам и нейната киселинност, ще зависят от парциалното налягане на въглероден диоксид, $p(\text{CO}_2)$, над водата.

- Покажете с изчисления колко е pH на дестилирана вода, ако по данни от началото на 2016 година, въглеродният диоксид в атмосферата е 611 ppm (масови).

В прединдустриалната епоха (преди средата на XVII век) въглеродният диоксид в атмосферата е бил 43% по-малко.

- Колко е била киселинността (pH) на чиста вода в прединдустриалната епоха?
- Кои два фактора влияят най-силно за увеличението на CO_2 в атмосферата на Земята?

Природните минерални води за пиене имат обикновено основна реакция ($\text{pH} > 7$), което се дължи главно на съдържащи се в тях хидрогенкарбонатни йони.

Минералната вода от района на с. Михалково (в Родопите) е една от четирите естествено газирани минерални води в Света. Това се дължи на високата концентрация на въглероден диоксид в нея, което е причина и за киселия ѝ характер. По литературни данни Михалковската минерална вода има $\text{pH} = 6,4$ и съдържа 1732,9 mg/L хидрогенкарбонат.

- Колко е съдържанието на CO_2 (в mg/L) в тази минералната вода?

За да се неутрализира дест. H_2O трябва много по-малко основа, отколкото за неутрализиране на Михалковска минерална вода.

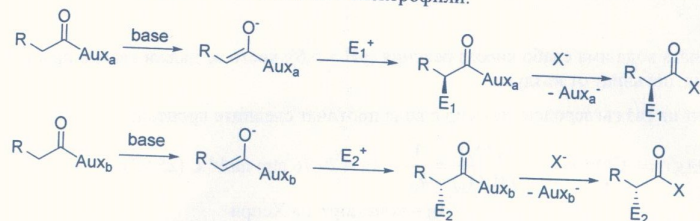
- Колко милилитра 0,100 M NaOH са необходими, за да се понижи киселинността на 100,0 mL минерална вода от Михалково до $\text{pH} = 7,00$?

- Обяснете защо „по-киселата“ дест. H_2O се неутрализира с по-малко основа?

Бележка: Да се приеме, че водата от с. Михалково е с температура 25 °C.

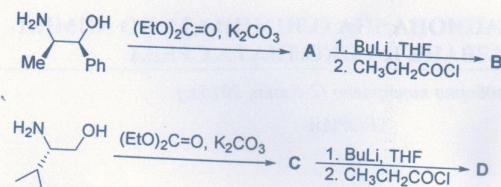
Задача 3

Реакции, при които се създава стереогенен център могат да се насочват така, че да протичат с висока стереоселективност (получава се преимуществено единият стереоизомер). Такъв тип са взаимодействията на енолатен тип йони с електрофили:



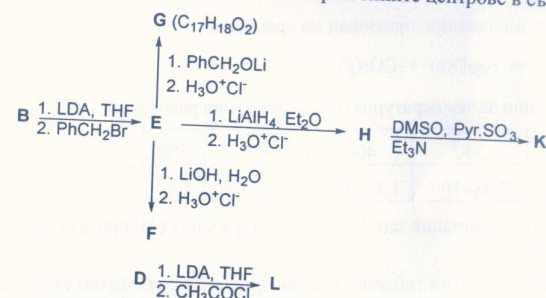
Aux_a и Aux_b са хирални хетероциклени фрагменти, които насочват взаимодействието на електрофилните агенти E_1^+ и E_2^+ преимуществено от по-малко запречената страна на съответния енолатен тип йон; X^+ е нуклеofil.

- Напишете уравненията за получаване на съединенията **B** и **D** по схемите по-долу. Определете абсолютната конфигурация на стереоцентровете в изходните съединения и в продуктите **B** и **D**.



Съединенията **B** и **D** се използват за получаване на енолатен тип йони.

- Напишете всички уравнения от схемите по-долу, като имате предвид, че всички преходи протичат без епимеризация. Съединенията **F** и **H** не съдържат азот. Определете абсолютната конфигурация на стереогенните центрове в съединенията **F**, **H** и **L**.



LDA – литиев диизопропиламид

THF – тетраhydroфуран

DMSO, Pyr. SO_3 , Et_3N (реагент на Parikh–Doering) – диметилсулфоксид, комплекс пиридин-серен триоксид, в присъствие на Et_3N е селективен реагент за окисление на първични или вторични алкохоли съответно до алдехиди или кетони.

- Напишете механизма на реакцията за прехода $\text{E} \rightarrow \text{F}$.

Справочни данни и зависимости:

Молни маси M (g/mol): C – 12,011, H – 1,0079; O – 15,999

Универсална газова константа: $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $R = 0,082057 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Молен топлинен капацитет $C_{p,m}$ на $\text{H}_2(\text{g})$ $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$: 28,824

Плътност на въздуха: $\rho_{\text{air}} = 1,1839 \text{ kg/m}^3$ (25 °C)

0 °C = 273,15 K

1 atm = 101325 Pa

Зависимост на ентропията от температурата: $S(T_f) = S(T_i) + C_v \ln(T_f/T_i)$

Уравнение на ВантХоф: $\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$

МОН, XLVIII НАЦИОНАЛНА ОЛИМПИАДА ПО ХИМИЯ
И ОПАЗВАНЕ НА ОКОЛНАТА СРЕДА

Подборно контролно (2-3 юни, 2016 г.)

ПРИМЕРНИ РЕШЕНИЯ НА ТЕОРИТИЧНИТЕ ЗАДАЧИ

Задача 1

1) $\Delta_r G^0 = -RT \ln K$

$$K = e^{-\frac{\Delta_r G^0}{RT}} = e^{-\frac{118,08 \times 10^3}{8,314 \times 2300}} = 2,08 \times 10^{-3}$$

Означаваме: α - степен на дисоциация

	H ₂ O	H ₂	O ₂
Начални количества	n	0	0
Реагирани количества	- αn	+ αn	+1/2 αn
Количества при равновесие	(1- α)n	αn	1/2 αn
Молни части при равновесие	$\frac{1-\alpha}{1+1/2\alpha}$	$\frac{\alpha}{1+1/2\alpha}$	$\frac{1/2\alpha}{1+1/2\alpha}$
Парциални налягания при равновесие	$\frac{(1-\alpha)p}{1+1/2\alpha}$	$\frac{\alpha p}{1+1/2\alpha}$	$\frac{1/2\alpha p}{1+1/2\alpha}$

$$K = \frac{p(\text{H}_2)p(\text{O}_2)^{1/2}}{p(\text{H}_2\text{O})} = \frac{\alpha^{3/2} p^{1/2}}{(1-\alpha)(2+\alpha)^{1/2}}$$

В израза за K вместо p/p^0 е записано p .

Тъй като $\Delta_r G^0$ има висока, положителна стойност, което съответства на ниска стойност на K , може да се предположи, че $\alpha \ll 1$:

$$K = \frac{\alpha^{3/2} p^{1/2}}{2^{1/2}}$$

При $p = 1,00 \text{ bar}$ ($p/p^0 = 1,00$): $\alpha = (2^{1/2} K)^{2/3} = 0,0205 \approx 2 \%$

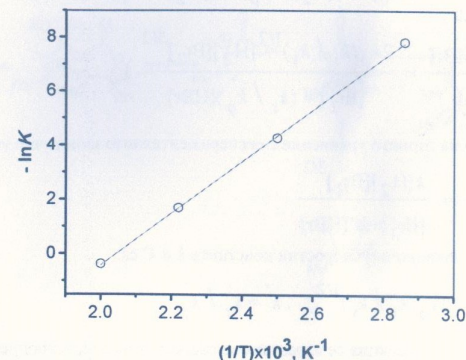
2) В съответствие със зависимостта $\frac{d \ln K}{d(1/T)} = -\frac{\Delta_r H^0}{R}$ и предположението, че $\Delta_r H^0$ е

температурно независима в дадения температурен интервал, графичната зависимост $-\ln K = f(1/T)$ е права линия с наклон (ъглов коефициент) $\lg \alpha$, равен на $\Delta_r H^0/R$.

От табличните данни за температурната зависимост на равновесната константа K може да се изчислят стойностите на величините в зависимостта $-\ln K = f(1/T)$, които са обобщени в таблицата по-долу:

T, K	350	400	450	500
$1/T \times 10^3, \text{K}^{-1}$	2,86	2,50	2,22	2,00
$-\ln K$	7,83	4,26	1,68	-0,39

Графичната зависимост е следната:



Наклонът на правата линия, изчислен от координатите на две произволни точки от линията, е:

$$\lg \alpha = \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} = 9,54 \times 10^3$$

Тогава: $\Delta_r H^0/R = 9,54 \times 10^3 \times R = 9,54 \times 10^3 \times 8,314 = 79,32 \text{ kJ mol}^{-1}$

3) $n = pV/RT = (101325 \times 500 \times 10^{-6}) / (8,314 \times 298) = 0,0204 \text{ mol}$

Първа стъпка: обратимо изотермично разширение до крайния обем:

$$\Delta_1 S = nR \ln(V_f/V_i) = 0,0204 \times 8,314 \times \ln(1000/500) = 0,118 \text{ J K}^{-1}$$

Втора стъпка: обратимо загряване при постоянен обем до крайната температура:

$$\Delta_2 S = S(T_f) - S(T_i) = C_v \ln(T_f/T_i) = nC_{v,m} \ln(T_f/T_i) = n(C_{p,m} - R) \ln(T_f/T_i)$$

$$\Delta_2 S = 0,0204 \times (28,824 - 8,314) \times \ln(373/298) = 0,094 \text{ J K}^{-1}$$

Общо за процеса:

$$\Delta S = \Delta_1 S + \Delta_2 S = 0,118 + 0,094 = 0,212 \text{ J K}^{-1}$$

4) Прилагаме квазистационарното приближение за концентрациите на интермедиатите H· и Br·.

Диференциалните кинетични уравнения за скоростите на образуване на двата интермедиата са:

$$\frac{d[\text{H}\cdot]}{dt} = k_p [\text{Br}\cdot][\text{H}_2] - k_p' [\text{H}\cdot][\text{Br}_2] - k_r [\text{H}\cdot][\text{HBr}] = 0$$

$$\frac{d[\text{Br}\cdot]}{dt} = 2k_i [\text{Br}_2][\text{M}] - k_p [\text{Br}\cdot][\text{H}_2] + k_p' [\text{H}\cdot][\text{Br}_2] + k_r [\text{H}\cdot][\text{HBr}] - 2k_t [\text{Br}\cdot]^2 [\text{M}] = 0$$

От тях изразяваме $[\text{H}\cdot]$ и $[\text{Br}\cdot]$:

$$[\text{H}\cdot] = \left(\frac{k_p (k_i / k_t)^{1/2} [\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{k_p' [\text{Br}_2] + k_r [\text{HBr}]} \right), \quad [\text{Br}\cdot] = \left(\frac{k_i}{k_t} \right)^{1/2} [\text{Br}_2]^{1/2}$$

Заместваме $[\text{H}\cdot]$ и $[\text{Br}\cdot]$ в диференциалното кинетично уравнение за скоростта на образуване на HBr:

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = k_p [\text{Br}\cdot][\text{H}_2] + k_p' [\text{H}\cdot][\text{Br}_2] - k_r [\text{H}\cdot][\text{HBr}]$$

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{2k_p (k_i / k_t)^{1/2} [\text{H}_2][\text{Br}_2]^{3/2}}{[\text{Br}_2] + (k_r / k_p') [\text{HBr}]}$$

- 5) От сравнението на горното уравнение с експерименталното кинетично уравнение

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{3/2}}{[\text{Br}_2] + k'[\text{HBr}]}$$

следва, че двете емпирични скоростни константи k и k' са:

$$k = 2k_p (k_i / k_t)^{1/2}, \quad k' = k_r / k_p'$$

- 6) Скоростта на общата реакция се изразява със скоростта на скоростопределящия етап, който е вторият стадий на предложени механизъм. Следователно диференциалното кинетично уравнение за скоростта на образуване на O_2 е:

$$\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k[\text{H}_3\text{O}_2^+][\text{Br}^-]$$

Като използваме квазиравновесното приближение, от израза за равновесната константа на първия стадий изразяваме концентрацията на интермедиата $[\text{H}_3\text{O}_2^+]$:

$$[\text{H}_3\text{O}_2^+] = K[\text{H}_2\text{O}_2][\text{H}_3\text{O}^+]$$

Заместваме $[\text{H}_3\text{O}_2^+]$ в диференциалното кинетично уравнение за скоростта на образуване на O_2 :

$$\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = kK[\text{H}_2\text{O}_2][\text{H}_3\text{O}^+][\text{Br}^-]$$

- 7) Ефективната скоростна константа k_{eff} :

$$k_{\text{eff}} = kK,$$

където: K – равновесната константа и k – скоростна константа на съответно първия и втория стадий на предложени механизъм.

Задача 2

- 1) От $pV = nRT$: $p = \frac{n}{V} \times RT = cRT$, $c(\text{CO}_2) = \frac{w(\text{CO}_2) \times \rho_{\text{air}}}{M(\text{CO}_2)}$

$$p(\text{CO}_2) = \frac{611 \times 10^{-6} \times 1,1839 \text{ g/L}}{44,009 \text{ g/mol}} \times 0,082057 \frac{\text{L atm}}{\text{K mol}} \times 298,15 \text{ K} = 4,021 \times 10^{-4} \text{ atm}$$

Равновесия в разтвора:

$$(i) \quad \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{aq}), \quad \frac{[\text{CO}_2]}{p(\text{CO}_2)} = \frac{1}{29,76 \text{ atm mol}^{-1} \text{ L}}$$

$$(ii) \quad \text{CO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3, \quad K_h = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{CO}_2]} = \frac{0,039 \text{ s}^{-1}}{23 \text{ s}^{-1}}$$

$$(iii) \quad (a) \quad \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+, \quad K_{a,1} = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 2,5 \times 10^{-4}$$

(b) – $K_{a,2}$ е много малко и процесът може да се пренебрегне

$$(iv) \quad \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-, \quad K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1,00 \times 10^{-14}$$

Съгласно условието за електронейтралност:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HCO}_3^-] + [\text{OH}^-] = K_{a,1} \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_{a,1}[\text{H}_2\text{CO}_3] + K_w = K_{a,1}K_h \frac{p(\text{CO}_2)}{k_H} + K_w$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_{a,1}K_h \frac{p(\text{CO}_2)}{k_H} + K_w} = \sqrt{2,5 \times 10^{-4} \times \frac{0,039 \text{ s}^{-1}}{23 \text{ s}^{-1}} \times \frac{4,021 \times 10^{-4} \text{ atm}}{29,76 \text{ atm mol}^{-1} \text{ L}} + 1,00 \times 10^{-14}} = 2,395 \times 10^{-6} \text{ mol/L}, \quad \text{pH} = 5,62$$

$$2) \quad p_{\text{before}}(\text{CO}_2) = 402,1 \times 10^{-4} \times (1 - 0,43) = 229,2 \text{ vppm} = 2,292 \times 10^{-4} \text{ atm}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{before}} = \sqrt{2,5 \times 10^{-4} \times \frac{0,039 \text{ s}^{-1}}{23 \text{ s}^{-1}} \times \frac{2,291 \times 10^{-4} \text{ atm}}{29,76 \text{ atm mol}^{-1} \text{ L}} + 1,00 \times 10^{-14}} = 1,810 \times 10^{-6} \text{ mol/L}, \quad \text{pH}_{\text{before}} = 5,74$$

- 3) Два основни фактора са: използването на изкопаеми горива и обезлесяването

- 4) Сумират се почленно равновесия (ii) и (iii):

$$\text{CO}_2(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+, \quad K = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CO}_2]} = \frac{0,039}{23} \times 2,5 \times 10^{-4} = 4,24 \times 10^{-7}$$

$$[\text{CO}_2] = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{K} = \frac{61,02 \text{ mg/mM} \times 10^{-6,4}}{4,24 \times 10^{-7}} = 26,665 \text{ mM}$$

$$p(\text{CO}_2) = 26,665 \text{ mM} \times 44,01 \text{ mg/mmol} = 11735 = 1,2 \times 10^3 \text{ mg/L (1,2 g/L)}$$

- 5a) От равновесната константа в т.4 следва: $[\text{H}_3\text{O}^+] = K \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{HCO}_3^-]}$

При добавяне на NaOH:



– CO_2 намалява, а концентрацията на HCO_3^- расте.

$$\text{При pH} = 7,0: \quad 10^{-7,0} = 4,24 \times 10^{-7} \frac{26,66 - n(\text{NaOH})}{28,40 + n(\text{NaOH})}$$

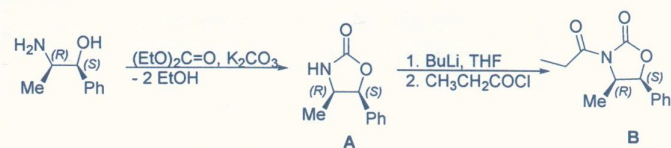
$$5,24n(\text{NaOH}) = 84,638, \quad \Rightarrow \quad n(\text{NaOH}) = 16,15 \text{ mmol (за 1 L)}$$

$$16,15 \text{ mmol} \times \frac{100 \text{ mL}}{1000 \text{ mL}} \times \frac{1}{0,100 \text{ mmol/mL}} = 16 \text{ mL (0,100 M NaOH)}$$

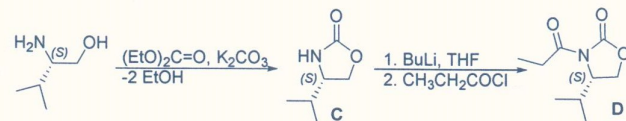
- б) Дест. вода е разтвор на киселина, в която HCO_3^- е продукт само от хидролизата на CO_2 . Минералната вода е буфер от съизмерими количества HCO_3^- (28,4 mM) и CO_2 (26,7 mM).

Задача 3

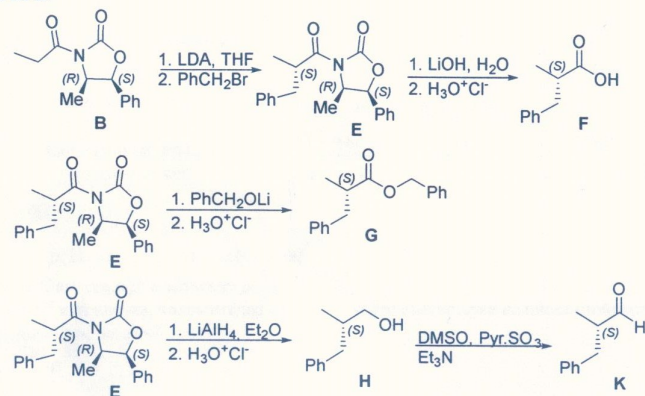
1) Получаване на B:



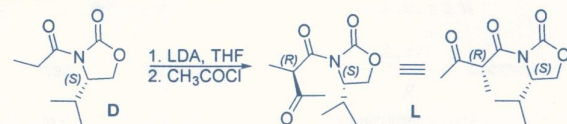
Получаване на D:



2) Реакции на B:



Реакции на D:



3)

