

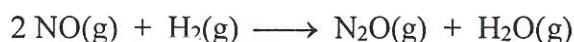
**МОН, XLIX НАЦИОНАЛНА ОЛИМПИАДА ПО ХИМИЯ
И ОПАЗВАНЕ НА ОКОЛНАТА СРЕДА**

Подборно контролно (4-5 май, 2017 г)

ТЕОРИЯ

Задача 1

От азотните оксиди най-големи замърсители на въздуха са азотният оксид, NO и азотният диоксид, NO₂. При гръмотевични бури и от двигателите с вътрешно горене в атмосферата се отделя най-вече азотен оксид. При високи температури азотният оксид взаимодейства с водород до парниковия газ диазотен оксид, N₂O:



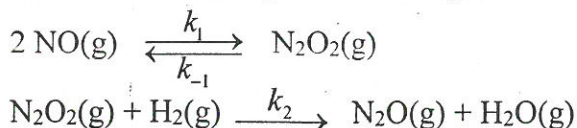
Кинетиката на тази реакция е изследвана по метода на началните скорости при температура 820 °C. В таблицата по-долу са дадени измерените начални скорости на образуване на N₂O при различни начални парциални налягания на реагентите NO и H₂.

№ на експ.	Начално налягане, torr		Начална скорост на образуване на N ₂ O, torr 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

Внимание! При решението на задачата не използвайте концентрации. За налягане използвайте мерната единица torr, а за време - s.

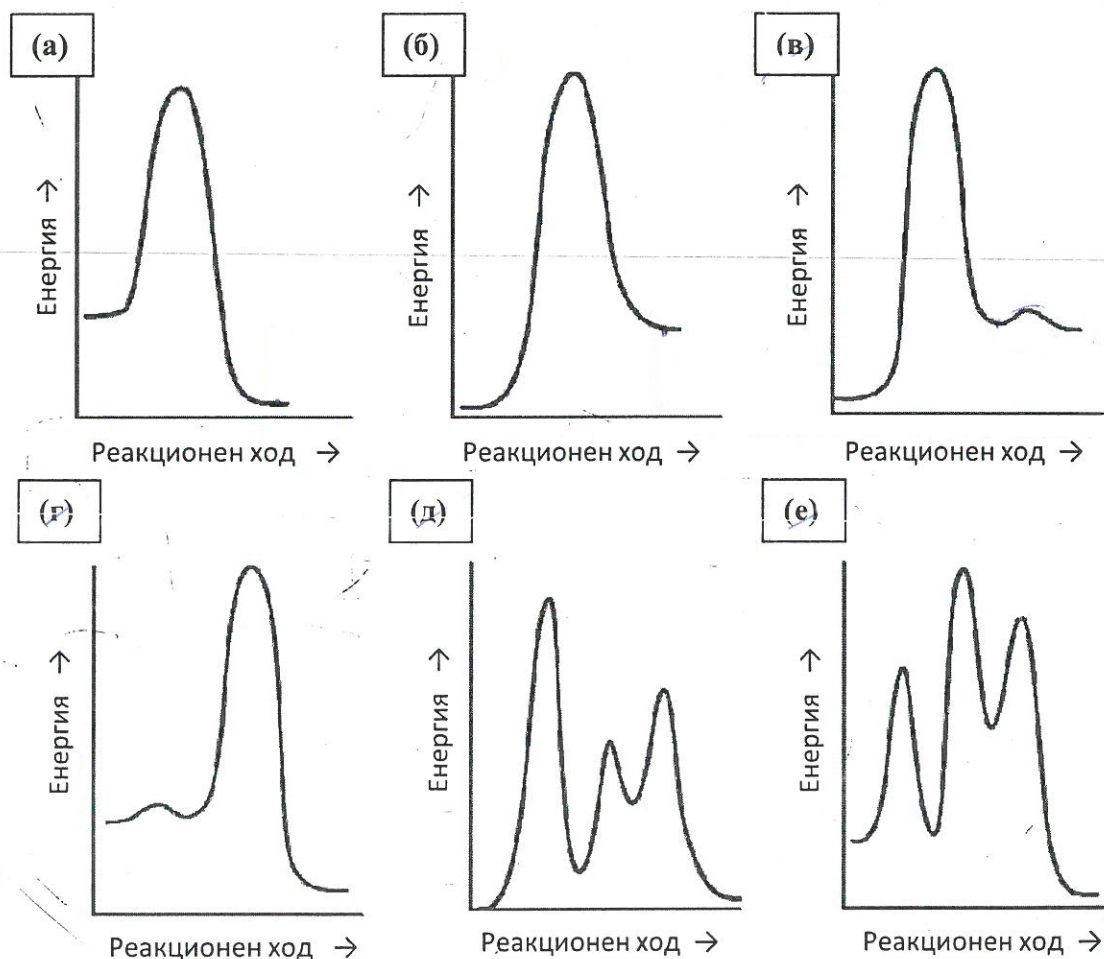
- 1 Като използвате кинетичните данни, изведете експерименталното кинетично уравнение и изчислете скоростната константа *k* на реакцията за температура 820 °C. Запишете мерната единица на скоростната константа.
- 2 Изчислете началната скорост на изразходване на NO, ако NO с налягане 2,00×10² torr и H₂ с налягане 1,00×10² torr са смесени при температура 820 °C.
(Ако не сте изчислили стойността на скоростната константа *k* в 1, при решаване на 2 може да използвате *k* = 2,00×10⁻⁷ в подходящата мерна единица.)
- 3 Изчислете изтеклото време (в s) за намаляване на парциалното налягане на H₂ до половината от началната му стойност, ако NO с налягане 8,00×10² torr и H₂ с налягане 1,00 torr са смесени при температура 820 °C. Направете обосновано приближение.
(Ако не сте изчислили стойността на скоростната константа *k* в 1, при решаване на 3, може да използвате *k* = 2,00×10⁻⁷ в подходящата мерна единица.)

За взаимодействието между NO и H₂ е предложен следният механизъм:



- 4 Като имате предвид този механизъм, изведете диференциалното кинетично за скоростта на образуване на N₂O. Използвайте квазистационарното приближение за междинния продукт.

- 5 При какво условие това кинетично уравнение се свежда до експерименталното кинетично уравнение, намерено в т. 1?
- 6 Изразете експериментално определената скоростна константа k като функция на скоростните константи k_1 , k_{-1} и k_2 .
- 7 Изберете енергетичната диаграма, която съответства на предложения реакционен механизъм и експерименталния кинетичен закон.



От екологична гледна точка газообразният амоняк е ултрачисто гориво, тъй като при неговото горене не се отделят парникови газове. В реакционен съд с фиксиран обем се изгаря газообразен амоняк в кислородна среда по уравнението:



След горене с 14,40 g O_2 остава нереагирало количество NH_3 . Началното и крайното състояния на реакционната система са при температура 298 K.

- 8 Изчислете топлината, която се отделя при този процес.

Справочни данни:

$$\Delta_f H^\circ(\text{NH}_3(\text{g})) = -46,11 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = -285,83 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$M(\text{O}) = 16,0 \text{ g mol}^{-1}$$

Задача 2

Натриева основа в разтвор карбонизира – поглъща въглероден диоксид от въздуха и се получават натриев хидрогенкарбонат и натриев карбонат.

- 1 Изразете с изравнени молекулни уравнения карбонизирането на NaOH.

В разтвора обаче, не могат да присъстват едновременно основата и двата карбоната.

- 2 Обяснете, на базата на изчисления, защо това е невъзможно. Кой от тези вещества (самостоятелно или в смес) могат да присъстват в един (не единствен!) разтвор?

Hint: Условието за пълно протичане на един процес е равновесната константа да е достатъчно голяма ($> 10^3$).

Съставът на възможна смес от трите вещества (натриева основа и двата ѝ карбоната) може да се определи като се титруват две проби: едната при индикатор фенолфталеин (фф) – титрува се до $pH = 8,7$, а другата при индикатор метилоранж (мо) – титрува се до $pH = 3,5$.

- 3 Покажете как от съотношението на обемите на титранта, изразходван при двата индикатора $V_{фф}$ и $V_{мо}$, може да се определи кои вещества присъстват в разтвора.

Hint: В лабораторията стандартизирахте карбонизирала NaOH при индикатор фф.

Разполагате с много стар (отдавна приготвен) разтвор на натриев карбонат с неизвестна концентрация, стандартен разтвор на солна киселина ($0,134 \text{ mol/L}$) и чиста сол $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (натрон). Разтворът на натриев карбонат е титруван с разтвора на солна киселина, като:

- $10,00 \text{ mL}$ от разтвора на карбоната се титруват с $8,36 \text{ mL}$ от киселината при индикатор фф – $V_{фф} = 8,36 \text{ mL}$;
 - $5,00 \text{ mL}$ от разтвора на карбоната се титруват с $19,03 \text{ mL}$ от киселината при индикатор мо – $V_{мо} = 19,03 \text{ mL}$
- 4 Какъв е съставът (вид и концентрация на веществата) на разтвора на натриев карбонат и колко е pH на този разтвор?
- 5 Какво (солна киселина или натрон) и колко трябва да се добави към разтвора на натриев карбонат за да се приготви $1,00 \text{ L}$ разтвор с $pH 10,25$?

($M(\text{g/mol})$: $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 105,988$, $\text{H}_2\text{O} = 18,015$; $K_a(\text{H}_2\text{CO}_3) = 10^{-6,35}$, $K_a(\text{HCO}_3^-) = 10^{-10,33}$)

Формули за изчисляване на pH в разтвор на някои протолити

- Разтвор на сол M_nA на слаба киселина (H_nA) и силна основа:

$$pOH = \frac{pK_b(A^{n-}) + pc(M_nA)}{2}$$

- Разтвор на кисела сол MHA :

$$pH = \frac{pK_a(H_2A) + pK_a(HA^-)}{2}$$

- Разтвор на буфер (слаба киселина и нейна сол) :

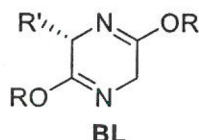
$$pH = pK_a(\text{киселина}) + \lg \frac{c(\text{сол})}{c(\text{к-на})}$$

Задача 3

Хирални енолатни еквиваленти на аминокиселини с приложение в стереоселективния синтез

Реакции, при които се генерира стереогенен център могат да се насочват така, че да протичат с висока стереоселективност. Такъв тип реакции са взаимодействията на енолатни еквиваленти, получени от аминокиселини, с електрофили.

- I. Метод на Schöllkopf (използване на бислактимни етери на Schöllkopf)
Бислактимните етери на Schöllkopf от типа **BL** са първите хирални енолатни еквиваленти, използвани в реакции с електрофили.



На схема 1 е показан синтезът на бислактимния етер **BL-V**.

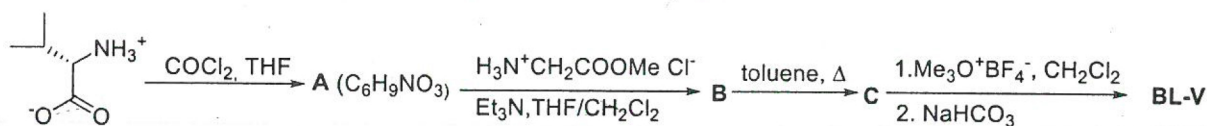


Схема 1

1. Напишете уравненията от схемата и механизма за получаване на **C** от **B**. Определете вида на механизмите за превръщанията **B** → **C** и **C** → **BL-V**.

Бислактимният етер **BL-V** участва в реакциите от схема 2:

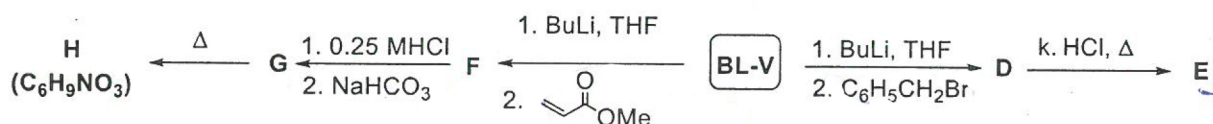
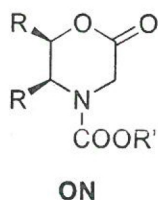


Схема 2

2. Напишете уравненията от схема 2 (взаимодействията протичат с висока стереоселективност и като главни продукти се получават по-малко запрещените стереоизомери). Във всички уравнения напишете клиновидните формули само на главните стереоизомери. Определете абсолютната конфигурация на съединенията **E**, **F**, **G** и **H**.

- II. Метод на Williams – използване на хирални глицинови еквиваленти на основата на оксазин-2-они (**ON**) в реакции с електрофили.



Оксазин-2онът **ON-Ph** участва в реакциите от схема 3:

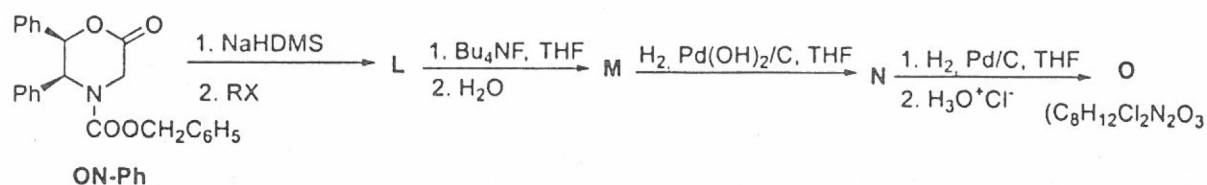
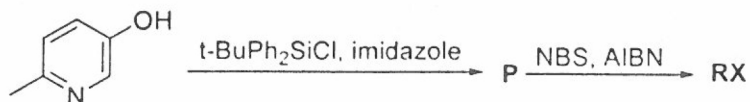


Схема 3

Съединението **RX** от схема 3 се получава по следната последователност от реакции:



3. Напишете реакциите за получаване на **RX** и уравненията от схема 3. Определете абсолютната конфигурация на стереоцентровете в съединенията **L** и **O**.

Използвани съкращения и допълнителна информация:

THF – тетраhydroфуран

NaHDMS – $NaN[Si(CH_3)_3]_2$ – натриев бис(триметилсилил)амид (база)

Bu_4NF – реагент, който се използва за сваляне на силилна защита при етери

NBS – N-бромсукцинимид

AIBN – $(CH_3)_3C-N=N-C(CH_3)_3$ – азобисизобутиронитрил (инициатор на радикали)

$Pd(OH)_2/C$ се използва за селективно O-дебензилиране;

Pd/C се използва за N-дебензилиране.

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

Подборно контролно (4-5 май, 2017 г.)

ПРИМЕРНИ РЕШЕНИЯ НА ТЕОРЕТИЧНИТЕ ЗАДАЧИ

Задача 1

1) $v = k p^a(\text{NO}) p^b(\text{H}_2)$

$$v_1/v_2 = 8,66 \times 10^{-2} / 2,17 \times 10^{-2} = 3,99 = (k \times 120^a \times 60^b) / (k \times 60^a \times 60^b) \Rightarrow 2^a = 3,99 \Rightarrow a = 2$$

$$v_3/v_2 = 6,62 \times 10^{-2} / 2,17 \times 10^{-2} = 3,05 = (k \times 60^a \times 180^b) / (k \times 60^a \times 60^b) \Rightarrow 3^b = 3,05 \Rightarrow b = 1$$

$$v = k p^2(\text{NO}) p(\text{H}_2)$$

$$k = 8,66 \times 10^{-2} / 120^2 \times 60 = 1,00 \times 10^{-7} \text{ torr}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

2) $v = \frac{dp(\text{N}_2\text{O})}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{dp(\text{NO})}{dt} = k p^2(\text{NO}) p(\text{H}_2)$

$$v = 1,00 \times 10^{-7} \times 200^2 \times 100 = 0,40 \text{ torr s}^{-1}$$

$$-\frac{dp(\text{NO})}{dt} = 2 \times 0,40 = 0,80 \text{ torr s}^{-1}$$

3) $v = k p^2(\text{NO}) p(\text{H}_2)$

Тъй като $p(\text{NO}) \gg p(\text{H}_2)$, кинетичното описание се свежда до уравнение от псевдопърви порядък:

$$v = k' p(\text{H}_2)$$

$$\text{където: } k' = k p^2(\text{NO})$$

$$k' = 1,00 \times 10^{-7} \times (8,00 \times 10^2)^2 = 0,064 \text{ s}^{-1}$$

$$t_{1/2} = \ln 2 / k' = 10,8 \text{ s}$$

4) $\frac{dp(\text{N}_2\text{O})}{dt} = k_2 p(\text{N}_2\text{O}_2) p(\text{H}_2)$

Квазистационарно приближение за интермедиата N_2O_2 :

$$\frac{dp(\text{N}_2\text{O}_2)}{dt} = k_1 p^2(\text{NO}) - k_{-1} p^2(\text{N}_2\text{O}_2) - k_2 p(\text{N}_2\text{O}_2) p(\text{H}_2) = 0$$

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

$$\frac{dp(\text{N}_2\text{O})}{dt} = k_2 p(\text{H}_2) \frac{k_1 p^2(\text{NO})}{k_{-1} + k_2 p(\text{H}_2)}$$

$$v = \frac{dp(\text{N}_2\text{O})}{dt} = k_1 k_2 \frac{p^2(\text{NO}) p(\text{H}_2)}{k_{-1} + k_2 p(\text{H}_2)}$$

5) Условието е: $k_{-1} \gg k_2 p(\text{H}_2)$

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

7) Вярната енергетична диаграма е (г).

8) $q_v = \Delta_r U = \Delta_r H - \Delta n_g R T$

За 1 mol реагирал NH_3 :



$$\Delta_r n_g = 1/2 - 1 - 3/4 = -5/4 = -1,25 \text{ mol}$$

$$\Delta_r H = 3/2 \times (-285,83) - (-46,11) = -382,64 \text{ kJ}$$

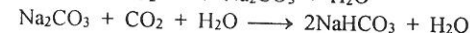
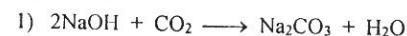
$$\Delta_r U = -382,64 \times 10^3 - [(-1,25) \times 8,314 \times 298] = -379,5 \text{ kJ}$$

$$n(\text{O}_2)_{\text{реагирал}} = 14,4 / 32,0 = 0,450 \text{ mol}$$

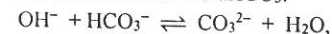
$$n(\text{NH}_3)_{\text{реагирал}} = 0,450 \times 4/3 = 0,600 \text{ mol}$$

$$q_v = \Delta_r U = 0,600 \times (-379,5) = -227,7 \text{ kJ}$$

Задача 2



2) Ако се смесят NaOH и NaHCO_3 :



$$K = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{OH}^-][\text{HCO}_3^-]} \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_a(\text{HCO}_3^-)}{K_w} = 10^{-10,33+14} = 10^{3,67}$$

Константата е достатъчно голяма за да е пълно взаимодействието. И:

- Ако NaOH и NaHCO_3 са в еквивалентни количества, в разтвора ще присъства само продукта (Na_2CO_3);
- Ако NaOH или NaHCO_3 е в излишък, в разтвора, освен Na_2CO_3 , ще има и от веществото в излишък;
- Освен това, всяко едно от веществата (NaOH , Na_2CO_3 и NaHCO_3) може да присъства само в разтвор.

3) За NaHCO_3 : $\text{pH} = \frac{\text{p}K_a(\text{H}_2\text{CO}_3) + \text{p}K_a(\text{HCO}_3^-)}{2} = \frac{6,35 + 10,33}{2} = 8,34$

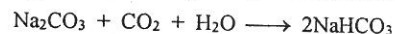
- При индикатор фф се титруват NaOH и Na_2CO_3 (до HCO_3^-):
 $\text{OH}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$,
 $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$
- При индикатор мо се титрува хидрогенкарбоната (до $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$):
 $\text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons (\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}$

- Следователно:
- ✓ Ако $V_{\text{фф}} = V_{\text{мо}}$: в разтвора има само NaOH ;
 - ✓ Ако $V_{\text{фф}} = 1/2 V_{\text{мо}}$: в разтвора има само Na_2CO_3 ;
 - ✓ Ако $V_{\text{фф}} = 0$: в разтвора има само NaHCO_3 ;
 - ✓ Ако $V_{\text{фф}} > 1/2 V_{\text{мо}}$: в разтвора има NaOH и Na_2CO_3 ;
 - ✓ Ако $V_{\text{фф}} < 1/2 V_{\text{мо}}$: в разтвора има Na_2CO_3 и NaHCO_3 .

4) Състав на Na_2CO_3 -разтвора:

За титруване на 10.00 mL при мо $V_{\text{мо}} = 38.06$ mL.

От: $0 < V_{\text{ф}} < \frac{1}{2} V_{\text{мо}} \Rightarrow$ в разтвора на карбонат се съдържат Na_2CO_3 и NaHCO_3 :



$$c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{c(\text{HCl})V_{\text{ф}}}{V(\text{Na}_2\text{CO}_3)} = \frac{0.134 \text{ mol/L} \times 8.36 \text{ mL}}{10.00 \text{ mL}} = 0.112 \text{ mol/L}$$

$$c(\text{NaHCO}_3) = \frac{c(\text{HCl})(V_{\text{мо}} - \frac{1}{2} \times 2V_{\text{ф}})}{V(\text{Na}_2\text{CO}_3)} = \frac{0.134 \text{ mol/L} \times (19.03 - 8.36) \text{ mL}}{5.00 \text{ mL}} = 0.286 \text{ mol/L}$$

Разтвор от съизмерими концентрации на слаба киселина (HCO_3^-) и спрегнатата ѝ основа (CO_3^{2-}) – това е буфер

$$\text{pH} = \text{p}K_a(\text{HCO}_3^-) + \lg \frac{c(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{c(\text{NaHCO}_3)} = 10.33 + \lg \frac{0.112}{0.286} = 9.92$$

5) За pH 10.25 трябва да се добави компонент с основен характер – Na_2CO_3 .

За 1.00 L буфер:

$$10.25 = 10.33 + \lg \frac{0.112 \text{ mol} + n(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{0.286 \text{ mol}}; \quad n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0.12588 \text{ mol}$$

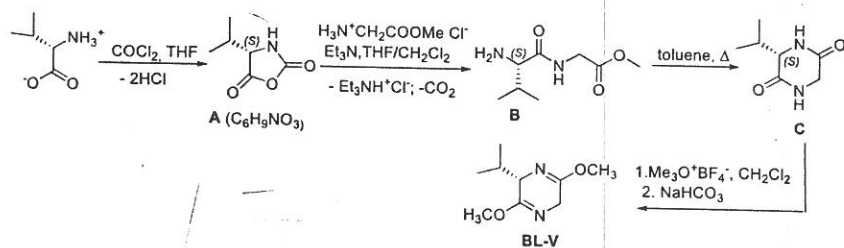
$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 0.12588 \text{ mol} \times (105.988 + 10 \times 18.015) \text{ g/mol} = 36.019 \text{ g}$$

Масата на водата е 63% от масата на кристалохидрата: с 36.019 g $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ се внасят $36.019 \times 63\% = 22.7 \text{ g} = 22.7 \text{ mL H}_2\text{O}$

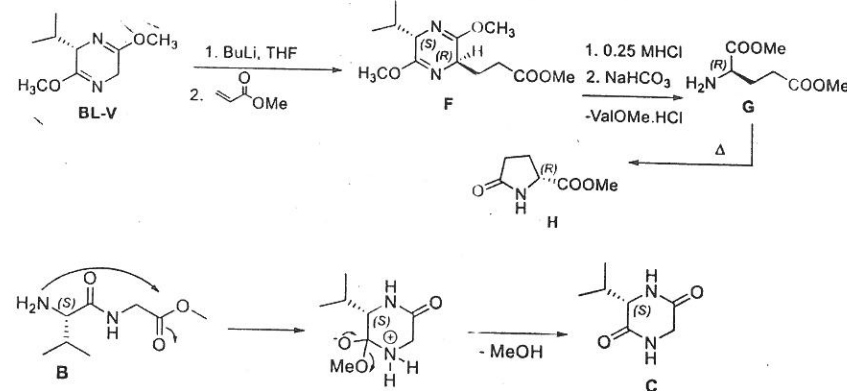
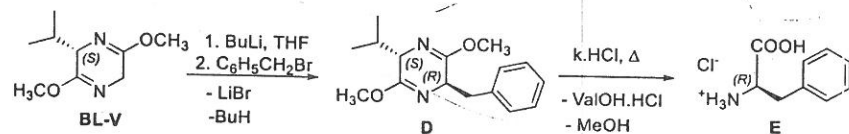
Следователно, за да се приготви 1.00 L буфер с pH 10.25, 36.02 g $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ трябва да се разтворят в $1000.00 - 22.7 = 977.3 \text{ mL}$ разтвор на натриев карбонат.

Задача 3

I. 1)

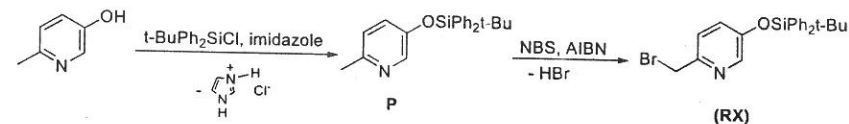


2)

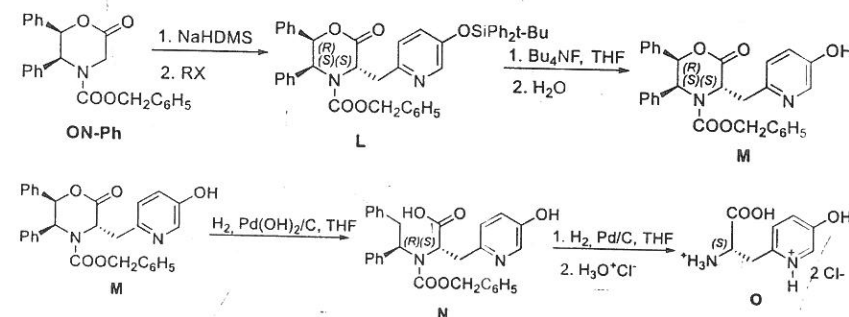


Механизъм $\text{B} \rightarrow \text{C}$ – Ac_2 ; $\text{C} \rightarrow \text{BL-V}$ – $\text{S}_{\text{N}}2$.

II. 3) Получаване на RX:



Синтез с участие на ON-Ph:



Експеримент

Задача 1

Синтез на амониев железен(II) сулфат хексахидрат (морова сол)

Моровата сол е широко използвано съединение на Fe(II), което се окислява по-трудно от други негови соли.

Разполагате с предварително претеглено количество $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ с маса около 12,5 g (точната маса е записана на предоставения ви контейнер). Поставете го в чаша от 50 mL. Към кристалите внимателно прибавете 5 mL 1 M H_2SO_4 , а след това и 10 mL дестилирана вода.

Нагрейте леко чашата (до около 30-40 °C), разбърквайки сместа, докато цялото количество кристали се разтвори. Разтворът би трябвало да е бистър, с бледо зелен цвят. Възможно е обаче цветът му да е с ръждив оттенък заради окисление на желязото.

Разполагате и с чаша от 100 mL. Претеглете я и запишете масата ѝ. Поставете в нея предварително претеглените 6,0 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, с които разполагате. Прибавете и такова количество вода, каквото е нужно за приготвяне на наситен разтвор при 20 °C.

Нагрейте леко сместа (до около 30-40 °C) за по-бързо разтваряне на кристалите, разбърквайки интензивно с магнитна бъркалка.

Внимателно прелейте разтвора на Fe(II) в чашата с разтвора на амониевия сулфат. Нагрявайте разтвора почти до кипене (но избягвайте кипене), докато първоначално мътният зелен разтвор се избистри. Цветът му трябва да е блед синкаво-зелен, но е възможно да има и ръждиви оттенъци. Прекратете нагряването и в случай че по повърхността на разтвора започне образуване на ципа от кристали или ако изпарената вода достигне 5 mL.

Охладете чашата с разтвора до стайна температура и оставете да престои възможно най-дълго. Претеглете я отново, за да определите масата на сместа в нея.

Филтрувайте получените кристали на бюхнерова фуния. Промийте ги с 5-6 mL ледено студена дестилирана вода. Добавяйте водата при отсъствие на вакуум.

Филтруваните кристали пресипете и разпръснете върху лист филтърна хартия. Покрийте ги с втори лист и притиснете леко, за да попиете влагата. Махнете горния лист и оставете кристалите да се изсушат на въздуха.

Претеглете изсушените кристали за определяне на добива.

Въпроси и задачи:

1. Защо в моровата сол желязото се окислява по-трудно, отколкото в FeSO_4 ?
2. Посочете две причини за добавянето на сярна киселина към разтвора на FeSO_4 .
3. Пресметнете количеството вода, нужно за приготвяне на наситения разтвор на $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ при 20 °C.
4. Пресметнете стехиометричния добив на продукта.
5. Пресметнете теоретичния добив на продукта, отчитайки разтворимостта му във вода при 20 °C.
6. Пресметнете процентния добив спрямо теоретичния.

Справочни данни:

Масова част на $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в наситен воден разтвор при 20 °C: 0,429

Масова част на $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ в наситен воден разтвор при 20 °C: 0,154