

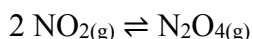
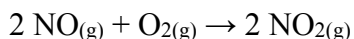
**МОН, LVII НАЦИОНАЛНА ОЛИМПИАДА ПО ХИМИЯ
И ОПАЗВАНЕ НА ОКОЛНАТА СРЕДА**

Подборно контролно (08-09 май, 2024 г.)

ПРИМЕРНИ РЕШЕНИЯ НА ТЕОРЕТИЧНИТЕ ЗАДАЧИ

Задача 1 (40 т. - 20 %)

1. Когато кранът се отвори, налягането се понижава, понеже протичат реакциите:



2. При постоянни температура и обем, броят молекули газ е право пропорционален на налягането, измерено в началното (p_1) и крайното състояние (p_2) на системата.

Означаваме количеството кислород в левия съд с обем 1L с n mol.

Тогава количеството азотен оксид в десния съд с обем 3 L е $3n$ mol.

В началния момент общо $4n$ mol газове са при налягане 100 mm Hg.

Означаваме общото количество газове след установяване на равновесно състояние при налягане 71 mm Hg с x mol.

Тогава можем да запишем съотношението:

$$p_1/p_2 = 4n/x$$

$$100/71 = 4n/x$$

$$x = 2,84n$$

ур. 1

Означаваме количеството N_2O_4 след установяване на равновесието с y mol.

Тогава можем да съставим следната таблица за количеството (в mol) на всички компоненти в системата в началното и крайното ѝ състояние:

състояние	O_2 , mol	NO , mol	NO_2 , mol	N_2O_4 , mol	Общо, mol
начално	n	$3n$	–	–	$4n$
крайно	–	n (нереагирал)	$2n - 2yn$	yn	$3n - yn$

$$3n - yn = x = 2,84n$$

ур. 2

$$y = 0,16$$

$$\% \text{ димеризирал } \text{NO}_2 = (2yn/2n) \times 100 = 16 \text{ mol } \%$$

3. Вторият стадий от механизма е скоростопределящият етап. Изразяваме скоростта на реакцията v чрез скоростта на образуване на азотен диоксид в този стадий.

Диференциалното кинетично уравнение за скоростта на образуване на азотен диоксид:

$$v = \frac{dc(\text{NO}_2)}{2 dt} = k_2 c(\text{NO}_3)c(\text{NO}) \quad \text{ур. 3}$$

Тъй като равновесието се достига бързо, може да се приложи квазиравновесното приближение:

$$K = \frac{c(\text{NO}_3)}{c(\text{NO})c(\text{O}_2)} = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

$$c(\text{NO}_3) = K c(\text{NO})c(\text{O}_2) \quad \text{ур. 4}$$

Заместваме $c(\text{NO}_3)$ от ур. 4 в ур. 3:

$$v = K k_2 c^2(\text{NO})c(\text{O}_2) = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} c^2(\text{NO})c(\text{O}_2)$$

Механизмът е коректен, защото експерименталното кинетично уравнение съответства на изведеното въз основа на предложения механизъм.

4. Ефективната скоростна константа е:

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

5. $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$

$$n_0(\text{N}_2\text{O}_4) = m_0(\text{N}_2\text{O}_4)/M(\text{N}_2\text{O}_4) = 2,00/92,0 = 0,02174 \text{ mol}$$

При температура T_1 :

$$p_{01}(\text{N}_2\text{O}_4) = n_0(\text{N}_2\text{O}_4)RT_1/V = 0,02174 \times 0,08206 \times 298/1,00 = 0,532 \text{ atm}$$

Всяка atm от N_2O_4 , която се дисоциира, увеличава общото налягане с 1 atm. Следователно:

Парциалното налягане на дисоциирания N_2O_4 при T_1 е:

$$p_1(\text{N}_2\text{O}_4)_{\text{дисоц.}} = p_1 - p_{01}(\text{N}_2\text{O}_4) = 0,653 - 0,532 = 0,121 \text{ atm}$$

Равновесното парциално налягане на N_2O_4 при T_1 е:

$$p_1(\text{N}_2\text{O}_4) = p_{01}(\text{N}_2\text{O}_4) - p_1(\text{N}_2\text{O}_4)_{\text{дисоц.}} = 0,532 - 0,121 = \mathbf{0,411 \text{ atm}}$$

Равновесното парциално налягане на образуваните се NO_2 при T_1 е:

$$p_1(\text{NO}_2) = 2p_1(\text{N}_2\text{O}_4)_{\text{дисоц.}} = 2 \times 0,121 = \mathbf{0,242 \text{ atm}}$$

Равновесната константа K_1 при T_1 е:

$$K_1 = (p_1(\text{NO}_2)/p^0)^2 / (p_1(\text{N}_2\text{O}_4)/p^0), \text{ където } p^0 = 1 \text{ bar, а } p_1(\text{NO}_2) \text{ и } p_1(\text{N}_2\text{O}_4) \text{ са в bar}$$

$$K_1 = (0,242 \times 1,01325)^2 / (0,411 \times 1,01325) = \mathbf{0,144}$$

При температура T_2 :

$$p_{02}(\text{N}_2\text{O}_4) = n_0(\text{N}_2\text{O}_4)RT_2/V = 0,02174 \times 0,08206 \times 323/1,00 = 0,576 \text{ atm}$$

Парциалното налягане на дисоциирания N_2O_4 при T_2 е:

$$p_2(\text{N}_2\text{O}_4)_{\text{дисоц.}} = p_2 - p_{02}(\text{N}_2\text{O}_4) = 0,838 - 0,576 = 0,262 \text{ atm}$$

Равновесното парциално налягане на N_2O_4 при T_2 е:

$$p_2(\text{N}_2\text{O}_4) = p_{02}(\text{N}_2\text{O}_4) - p_2(\text{N}_2\text{O}_4)_{\text{дисоц.}} = 0,576 - 0,262 = \mathbf{0,314 \text{ atm}}$$

Равновесното парциално налягане на образувалия се NO_2 при T_2 е:

$$p_2(\text{NO}_2) = 2p_2(\text{N}_2\text{O}_4)_{\text{дисоц.}} = 2 \times 0,262 = \mathbf{0,524 \text{ atm}}$$

Равновесната константа K_2 при T_2 е:

$$K_2 = (p_2(\text{NO}_2)/p^0)^2 / (p_2(\text{N}_2\text{O}_4)/p^0), \text{ където } p^0 = 1 \text{ bar, а } p_2(\text{NO}_2) \text{ и } p_2(\text{N}_2\text{O}_4) \text{ са в bar}$$

$$\mathbf{K_2 = (0,524 \times 1,01325)^2 / (0,314 \times 1,01325) = 0,886}$$

6. Записваме уравнението на van't Hoff за двете температури:

$$\ln K_1 = -\Delta_r H / RT_1 + \Delta_r S / R$$

$$\ln K_2 = -\Delta_r H / RT_2 + \Delta_r S / R$$

Изваждаме второто уравнение от първото и преобразуваме:

$$\ln (K_1/K_2) = (\Delta_r H/R)(1/T_2 - 1/T_1)$$

$$\Delta_r H = (R \ln (K_1/K_2)) / (1/T_2 - 1/T_1)$$

$$\Delta_r H = (8,314 \times \ln (0,144/0,886)) / (1/323 - 1/298) = 58160 \text{ J/mol}$$

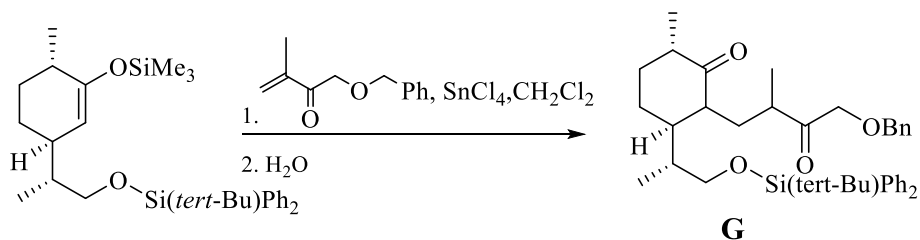
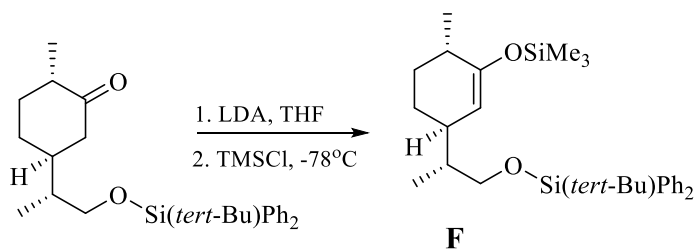
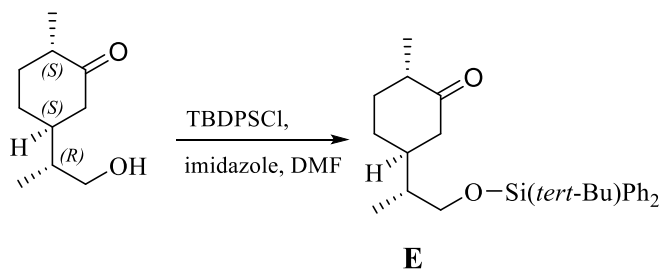
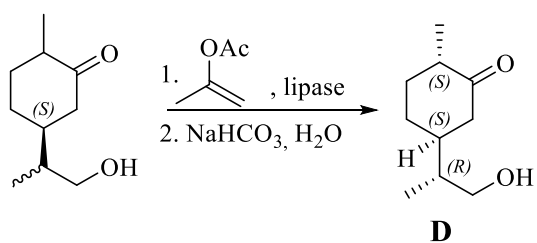
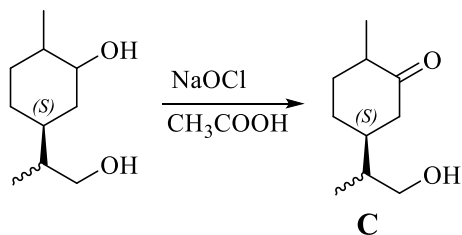
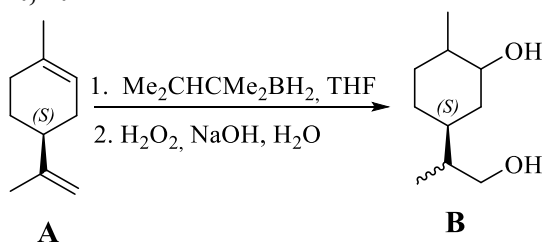
$$\mathbf{\Delta_r H = 58,2 \text{ kJ/mol}}$$

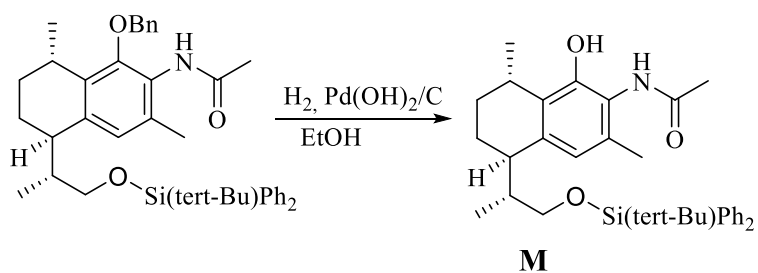
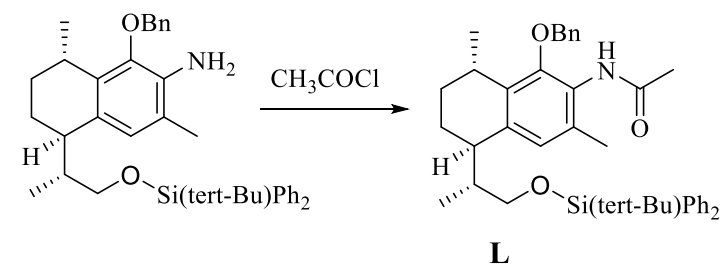
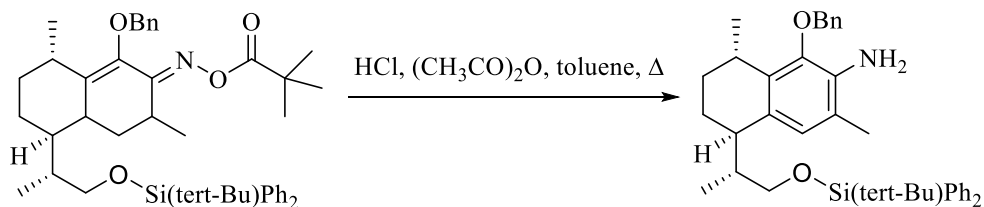
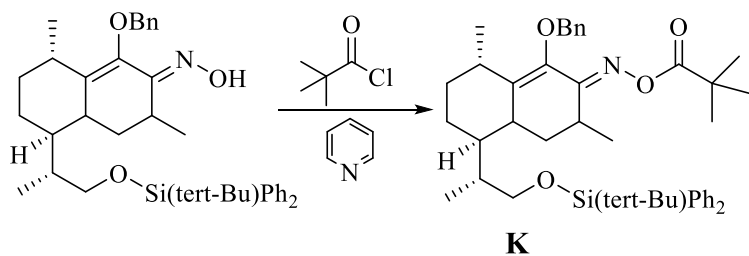
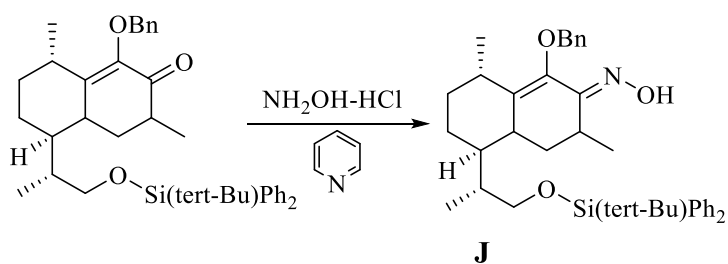
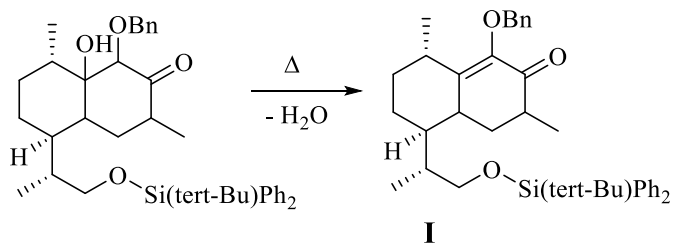
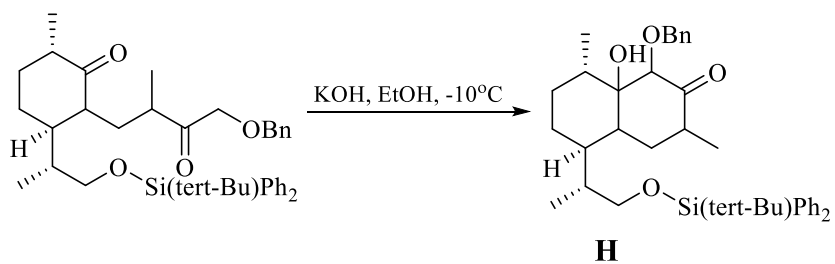
$$\Delta_r S = R (\ln K_1 + \Delta_r H / RT_1)$$

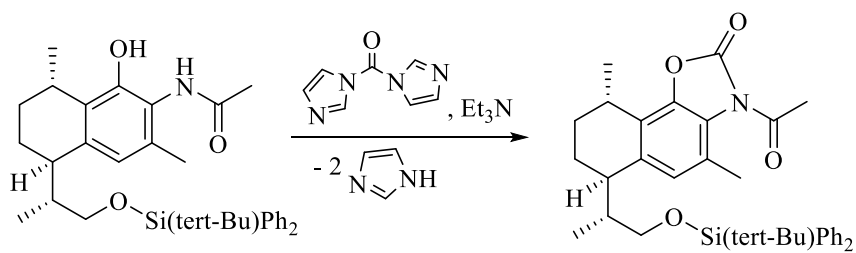
$$\mathbf{\Delta_r S = 8,314 \times \ln 0,144 + 58160/298 = 179 \text{ J/mol}}$$

Задача 2 (40 т. - 20 %)

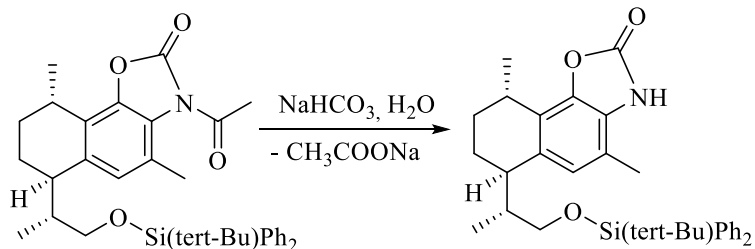
1., 2.



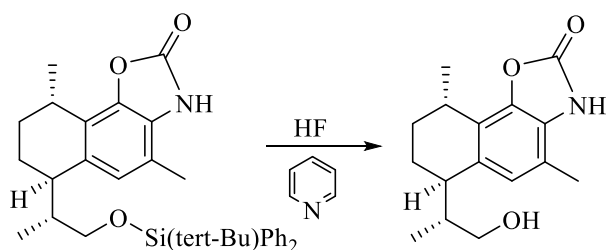




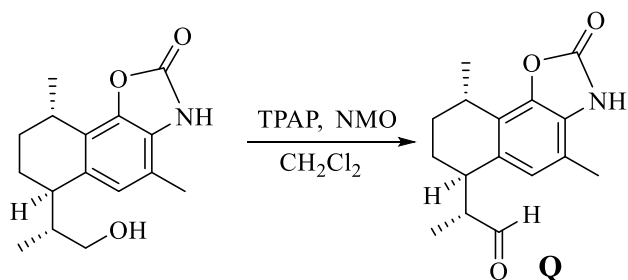
N



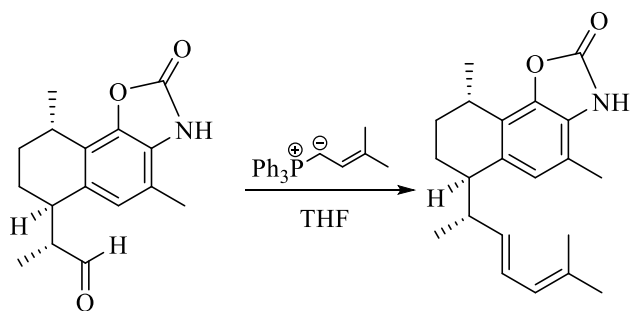
O



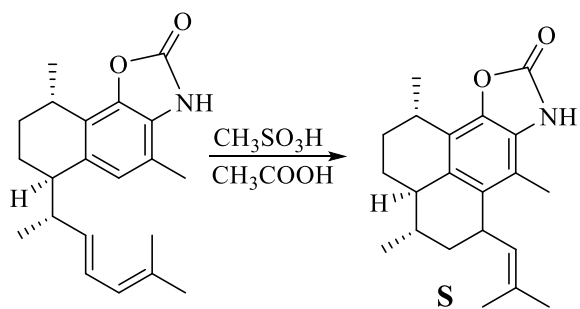
P



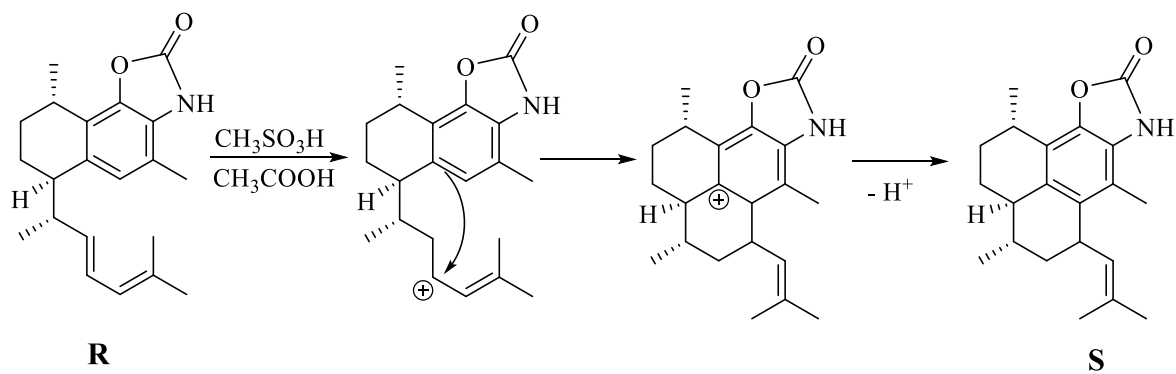
Q



R

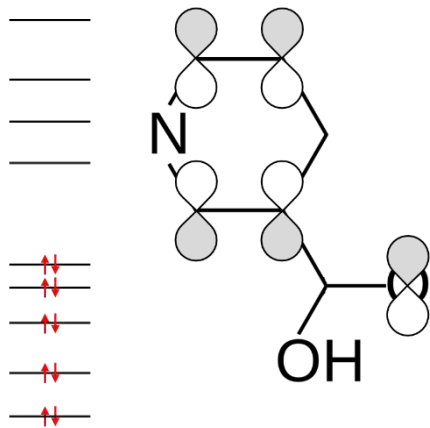


3. Механизъм за прехода R → S:



Задача 3 (80 т. - 20 %)

1.



$$E_{\pi} = 2\beta \times (2,535 + 2,088 + 1,505 + 1,149 + 1,000) = 16,554\beta$$

$$\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}} = -1,473\beta \text{ и}$$

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda_{\text{max}}} \Rightarrow \lambda_{\text{max}} = \frac{hc}{\Delta E} = 271 \text{ nm}$$

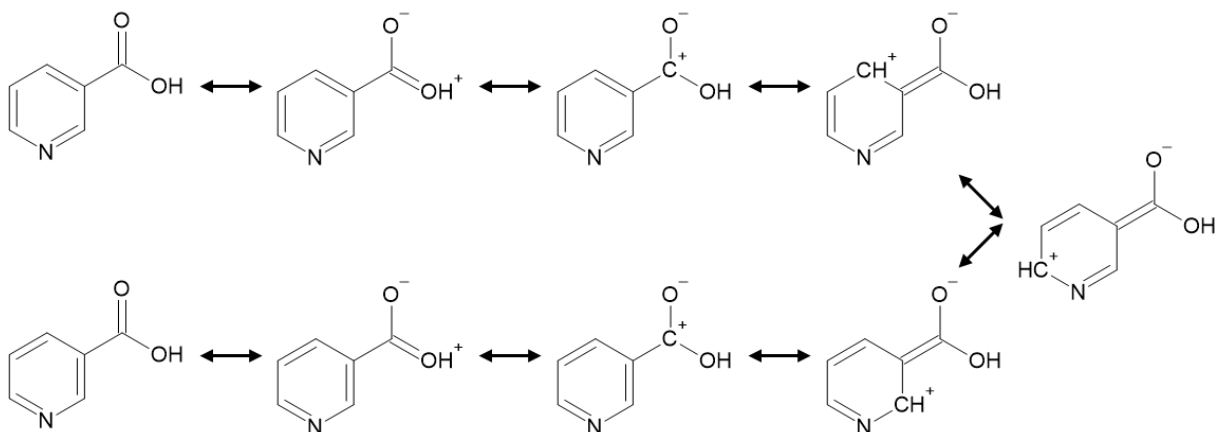
3.

Атом	1	2	3	4	5	6	7	8	9
q_{π}	-0,196	0,139	-0,030	0,104	-0,006	0,123	0,355	-0,591	0,104
Връзка	1-2	2-3	3-4	4-5	5-6	6-1	3-7	7-8	7-9
BO_{π}	0,668	0,609	0,603	0,679	0,660	0,643	0,411	0,716	0,369

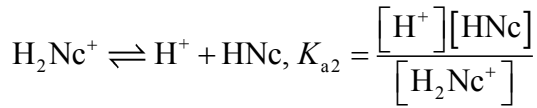
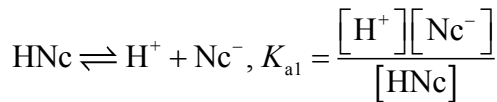
$$q_{\pi}(2) = 1 - 2 \times (0,180^2 + 0,371^2 + 0,021^2 + 0,245^2 + 0,447^2) = 0,139$$

$$\text{BO}_{\pi}(2-3) = 2 \times (0,180 \times 0,321 + 0,371 \times 0,298 - 0,021 \times 0,259 - 0,245 \times 0,237 + 0,447^2) = 0,609$$

4.



5.



$$\text{При } \text{pH} = \text{pI}, [\text{H}_2\text{Nc}^+] = [\text{Nc}^-] \Rightarrow K_{a1}K_{a2} = \frac{[\text{H}^+]^2[\text{Nc}^-]}{[\text{H}_2\text{Nc}^+]} = [\text{H}^+]^2 \Rightarrow \text{pH} = \frac{\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2}}{2} = 4,0$$

$$x_{\max}(\text{HNc}) = \frac{[\text{HNc}]_{\max}}{[\text{H}_2\text{Nc}^+] + [\text{HNc}] + [\text{Nc}^-]} = \frac{1}{\sqrt{K_{a1}/K_{a2}} + 1 + \sqrt{K_{a1}/K_{a2}}} = \frac{1}{10 + 1 + 10} = 4,8\%$$

6.

$$[\text{H}_2\text{Nc}^+] + [\text{Nc}^-] = \frac{cV}{V + V_t}, \quad [\text{Na}^+] = \frac{c_t V_t}{V + V_t}, \quad [\text{H}_2\text{Nc}^+] + [\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{Nc}^-] + [\text{OH}^-]$$

7.

Перед ЕП ($cV > c_t V_t$):

$$\left. \begin{aligned} [\text{H}_2\text{Nc}^+] + [\text{Nc}^-] &= \frac{cV}{V + V_t} \\ [\text{H}_2\text{Nc}^+] + \frac{c_t V_t}{V + V_t} &= [\text{Nc}^-] \end{aligned} \right\} \Rightarrow \begin{aligned} [\text{H}_2\text{Nc}^+] &= \frac{1}{2} \frac{cV - c_t V_t}{V + V_t} \\ [\text{Nc}^-] &= \frac{1}{2} \frac{cV + c_t V_t}{V + V_t} \end{aligned}$$

$$[\text{H}^+]^2 = K_{a1}K_{a2} \frac{[\text{H}_2\text{Nc}^+]}{[\text{Nc}^-]} \Rightarrow [\text{H}^+] = \sqrt{K_{a1}K_{a2} \frac{cV - c_t V_t}{cV + c_t V_t}}$$

След ЕП ($cV < c_t V_t$):

$$\left. \begin{aligned} [\text{Nc}^-] &= \frac{cV}{V + V_t} \\ \frac{c_t V_t}{V + V_t} &= [\text{Nc}^-] + [\text{OH}^-] \end{aligned} \right\} \Rightarrow [\text{OH}^-] = \frac{c_t V_t - cV}{V + V_t}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} \Rightarrow [\text{H}^+] = \frac{K_w (V + V_t)}{c_t V_t - cV}$$

8.

V_t (mL)	0.0	2.0	4.0	4.9	5.1	6.0	8.0	10.0
pH	4.0	4.2	4.5	5.0	11.1	12.1	12.5	12.7

