

LIV НАЦИОНАЛНА ОЛИМПИАДА  
ПО ХИМИЯ И ОПАЗВАНЕ НА ОКОЛНАТА СРЕДА

*Национален кръг, 20 март 2022 год.*

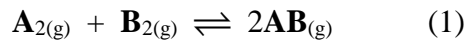
*Група V*

# ВЪПРОСИ И ЗАДАЧИ

## V Група

### Задача 1

В затворен реакционен съд при температура  $T_1$  са поставени 2 mol  $A_2$  и 1 mol  $B_2$ . Протича химично взаимодействие, което се описва с уравнението:



Установява се равновесие, при което броят на хетероядрените газови молекули е равен на общия брой хомоядрени молекули.

- 1 Изчислете равновесната константа  $K_1$  за протеклия процес при температура  $T_1$ .
- 2 Определете отношението на хетероядрените към хомоядрените молекули в равновесната система, ако изходните вещества са по 1 mol при същата температура  $T_1$ .

Равновесната смес, получената от началната смес  $A_2:B_2=2:1$ , е загрята до температура  $T_2$ , за която равновесната константа  $K_2$  става  $\frac{1}{2}K_1$ .

- 3 Какво количество вещество  $B_2$  (изразено в % спрямо началното количество) трябва да бъде добавено в съда, за да се запазят същите равновесни количества на  $A_2$  и на  $AB$ , каквито са били при температура  $T_1$ ?

За друга обратима реакция от първи порядък, която се описва с уравнението



са проведени кинетични експерименти и са получени следните данни:

- ✓ скоростна константа на правата реакция  $k_1 = 0,40 \text{ s}^{-1}$ ;
- ✓ равновесна константа  $K = 8,0$ .

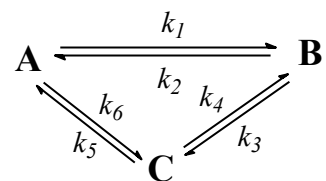
Кинетичното уравнение на тази сложна реакция има вида:

$$x_t = x_\infty \{1 - \exp[-(k_1 + k_2) t]\},$$

където:  $x_t$  – степен на превръщане (в mol/L) в момента  $t$ ,  $x_\infty$  – степен на превръщане (в mol/L) при достигане на равновесие,  $k_1$  и  $k_2$  – скоростни константи съответно на правата и обратната реакции. ( $\exp(y) = e^y$ )

- 4 Изчислете скоростната константа на обратната реакция  $k_2$ . Чрез алгебрични преобразувания на даденото кинетично уравнение, го представете в логаритмичен вид. Изведете математически израз за  $x_\infty$  като функция от скоростните константи  $k_1$  и  $k_2$  и началните концентрации на  $A$  и  $B$ , означени съответно с  $a$  и  $b$ .
- 5 Изчислете времето, за което концентрациите на веществата  $A$  и  $B$  ще станат равни, ако началната концентрация на  $B$  е 0.

В резултат на кинетично изследване е установено, че обратимата реакция (2) е двустадийна с междинен продукт  $C$ . При достигане на равновесие в система (2) всеки от елементарните стадии също е в равновесие, както е показано на фигурата вдясно.



- 6 Изведете математически израз за връзката между скоростните константи на правите и обратните реакции  $k_1$ – $k_6$  в сложната система в състояние на равновесие.

### Задача 2

Съединение (1), лекарствен препарат, използван при състояния на тревожност, се получава от съединенията Е и К. На Схема 1 е описано получаването на Е:

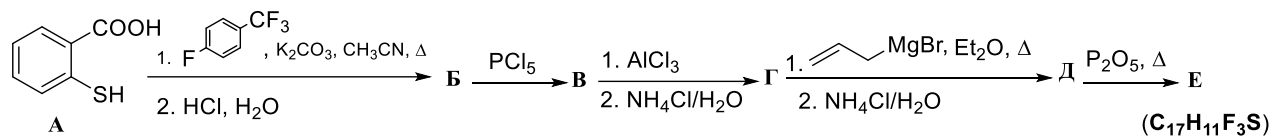


Схема 1

Съединението К се получава по Схема 2:

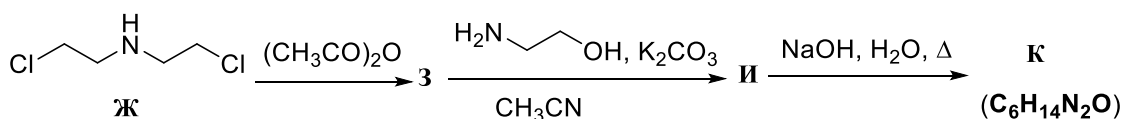


Схема 2

Получаване на съединение (1):

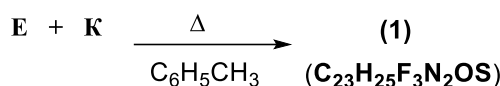


Схема 3

За реакциите и реагентите от схемите е известно, че:

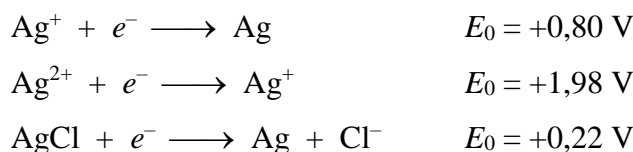
- ✓ Съединенията А – К и продуктът (1) са органични.
- ✓ Преходът В → Г е вътрешномолекулен процес.
- ✓ Съединението Е няма стереогенен център. Получава се като смес от π-диастереомери.
- ✓ При прехода З → И реагентите са в молно отношение 1:1.
- ✓ Съединението (1) се получава като смес от π-диастереомери.

- 1 Напишете химичните уравнения от Схеми 1 – 3.
- 2 Напишете стереоизомерите на съединение (1) и означете конфигурацията им по номенклатурата на IUPAC.

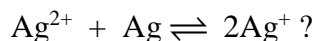
### Задача 3

Електрохимията изучава връзката между електронния обмен (протичането на ток) и спонтанността на окислително-редукционните (редокс) реакции. Електродните потенциали, които характеризират полуреакциите, се измерват лесно експериментално и се използват за пресмятане на трудно измерваеми термодинамични величини.

Дадени са следните полуреакции и техните стандартни електродни потенциали при 298 К:



1 В коя посока протича реакцията



Обосновете се с изчисления.

2 Пресметнете произведението на разтворимост  $K_{sp}$  на  $\text{AgCl}$ , както и разтворимостта му във вода.

3 Изчислете равновесните концентрации на  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Cl}^-$  във воден разтвор, ако знаете, че началните концентрации на йоните в разтвора са:  $0,10 \text{ mM Ag}^+$  и  $1,00 \text{ mM Cl}^-$ .

Дадена е следната полууреакция и нейният стандартен електроден потенциал при  $298 \text{ K}$ :



4 Пресметнете стандартния електроден потенциал на полууреакцията:



Полезна информация:  $25^\circ\text{C} = 298 \text{ K}$ ;  $R = 8,314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ ;  $F = 96\,485 \text{ C/mol}$

$$\Delta_r G_0 = -RT \ln K = -zF \Delta E_0; \quad E = E_0 - \frac{RT}{zF} \ln Q; \quad z - \text{обменени електрони, } K - \text{равновесна константа, } Q - \text{реакционно отношение за дадена редокс реакция.}$$

#### Задача 4

Съединението **H** е препарат, който се използва като местен анестетик. Систематичното му наименование по IUPAC е 2-(диетиламино)етил 4-аминобензоат и има молекулна формула  $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$ .

Съединението **H** се получава в хода на превръщанията от *Схема 1*.

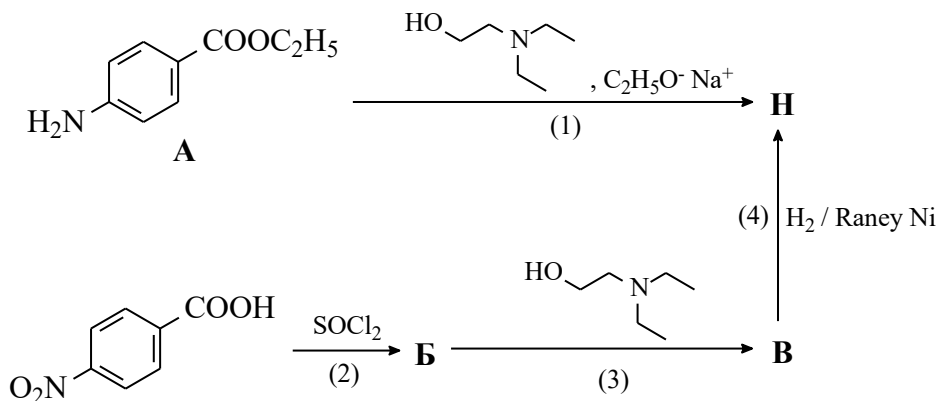


Схема 1

1 Напишете всички уравнения на реакциите от схемата, като използвате структурни формули за съединенията **B**, **B**, и **H**.

2 Наименувайте съединението **A** по IUPAC.

4-Аминобензоената киселина може да се получи от бензен по *Схема 2*, като на определени етапи се преминава през съединенията **A** и **B**.

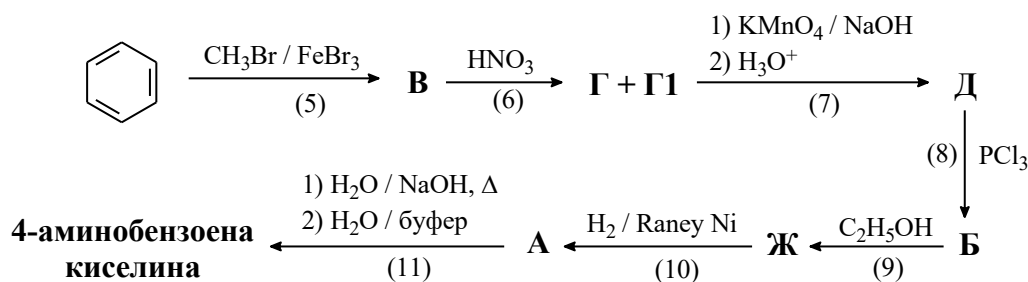


Схема 2

Съединенията **В** и **Г/Г1** са продукти съответно на моноалкилиране и мононитриране.

- Напишете уравненията на реакциите от схемата, като използвате структурни формули за органичните съединения **В**, **Г**, **Д**, **Е**, и **Ж**. За реакция (7) изберете подходящия изомер от двата продукта **Г** и **Г1**. Какъв вид изомери са **Г** и **Г1**? В коя позиция ще се осъществи следващо електрофилно заместване в ароматното ядро? Напишете структурната формула на биполярния йон на 4-аминобензоената киселина.
- Как се нарича стойността на рН на средата, при която се установява равновесие между нейонната и цвитерийонната форми на съединението?

### Задача 5

Парен реформинг е метод за производство на синтез-газ (водород и въглероден диоксид) чрез взаимодействие на въглеводороди с вода. Обикновено суровината е природен газ (метан), а протичащият процес може да се изрази чрез две равновесни реакции:

- Реакция (1): от метан и водна пара се получават въглероден оксид и водород; реакцията е ендотермична
- Реакция (2): от въглеродния оксид и още водна пара се получават въглероден диоксид и допълнително количество водород. Равновесната константа на тази реакция за температурния интервал 600 – 2000 К се представя с израза:

$$K_{(2)} = e^{-2,4198 + 0,0003855T + \frac{2180,6}{T}}$$

Процесът на парен реформинг може да се изрази с обобщена реакция – реакция (3), която е ендотермична.

- Изразете с термохимични уравнения реакции (1), (2) и (3).
- За реакция (2) определете:
  - Екзо- или ендотермична е тя?
  - При каква температура тя става неефективна, т.е.  $K < 1$ ?
- Сравнете по-големина топлинните ефекти на реакция (1) и (3) – кой е по-голям? Обяснете отговора си.

Обратната реакция на (3) е позната като реакция на Sabatier (SR), която е в основата на метод за получаване на синтетичен природен газ. Реакцията на Sabatier протича с оптимална скорост и добив при повишени температура (400 °С) и налягане (~3 МРа), и катализатор (никел).

- Положителен или отрицателен е топлинният ефект на реакцията на Sabatier? Обяснете отговора си.

На борда на Международната космическа станция (МКС), необходимият кислород (за дишане на астронавтите) се произвежда чрез електролиза на вода.

5 Изразете с химично уравнение реакцията, която протича при електролиза на вода.

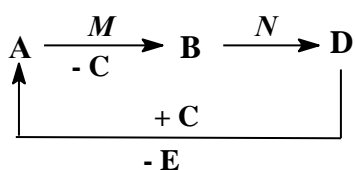
На станцията е необходима и вода за човешка консумация, хигиена и други цели. Това изисква до космическата станция редовно да се транспортират големи количества вода. За бъдещи дълготрайни мисии извън близката околоземна орбита това няма да е възможно.

НАСА използва реакцията на Sabatier за възстановяване на вода от издишания въглероден диоксид и водорода от електролизата, които преди са се изхвърляли в космоса. Тъй като при реакцията част от водорода се губи като метан, от Земята се доставя допълнително водород, за да компенсира разликата.

6 Каква част от необходимия водород трябва да се доставя от Земята при такава схема?

Така се създава почти затворен цикъл за поддържане на който се изисква само допълнителен водород.

Пренебрегвайки други продукти от дишането, този цикъл може да се представи със схемата:



7 Попълнете буквените символи в схемата, като имате предвид, че А – Е са химични съединения и/или прости вещества, а М и N са процеси – единият е електрохимичен, а другият е физиологичен.

Кръгът може да бъде напълно затворен, ако отпадъчният метан се разложи чрез пиролиза, която при 1200 °С протича с висока ефективност (95% преобразуване). След това остава само лесно отстраним пиролитичен графит.

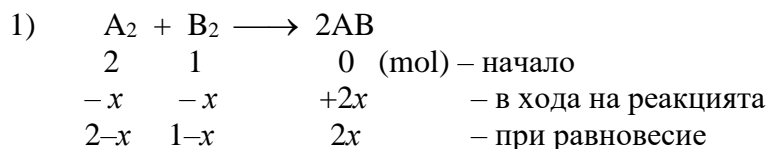
8 Изразете с химично уравнение пиролизата на метан.

9 Каква част от необходимия водород трябва да се достави допълнително на станцията, ако цикълът е напълно затворен, съгласно описаната схема?

# ПРИМЕРНИ ОТГОВОРИ И РЕШЕНИЯ НА ЗАДАЧИТЕ

## V Група

### Задача 1

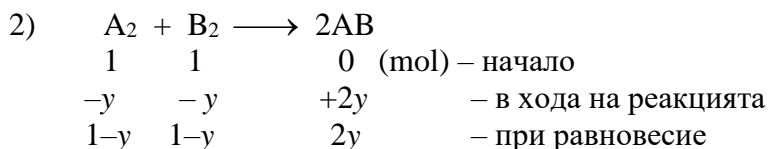


$$n(A_2) + n(B_2) = n(AB)$$

$$(2-x) + (1-x) = 2x, \quad 4x = 3, \quad x = 0,75 \text{ mol}$$

$$n(A_2) = 2-x = 1,25 \text{ mol}; \quad n(B_2) = 1-x = 0,25 \text{ mol}; \quad n(AB) = 2x = 1,50 \text{ mol}$$

$$K_1 = \frac{(n(AB)/V)^2}{(n(A_2)/V)(n(B_2)/V)} = \frac{1,5^2}{1,25 \times 0,25} = \mathbf{7,20}$$



$$K_1 = \frac{(n(AB)/V)^2}{(n(A_2)/V)(n(B_2)/V)} = \frac{2y^2}{(1-y)(1-y)} = \mathbf{4 \left( \frac{y}{1-y} \right)^2}$$

Търси се отношението между хетероядрени и хомоядрени молекули в системата:

$$\frac{n(AB)}{n(A_2) + n(B_2)} = \frac{2y}{(1-y) + (1-y)} = \frac{y}{1-y}$$

$$\frac{n(AB)}{n(A_2) + n(B_2)} = \sqrt{\frac{K_1}{4}} = \sqrt{\frac{7,20}{4}} = 1,34$$

3)  $K_2 = \frac{K_1}{2} = \frac{7,20}{2} = 3,60$

Означаваме необходимото количество вещество  $B_2$ , което трябва да се добави със  $z$ . Новите равновесни количества са:

$$n(A_2) = 1,25 \text{ mol}; \quad n(B_2) = 0,25 + z \text{ mol}; \quad n(AB) = 1,50 \text{ mol}$$

$$K_2 = \frac{(n(AB)/V)^2}{(n(A_2)/V)(n(B_2)/V)} = \frac{1,5^2}{1,25 \times (0,25 + z)} = \mathbf{3,60}; \quad z = \mathbf{0,25 \text{ mol}}$$

$$\% \text{ добавено к-во } B_2 = (z/1)100 = \mathbf{25\%}$$

4) Скоростната константа  $k_2$  на обратната реакция:  $k_2 = \frac{k_1}{K} = \frac{0,40}{8,0} = 0,050 \text{ s}^{-1}$

Логаритмичният вид на кинетичното уравнение, след алгебрични преобразувания е:

$$\ln \frac{x_{\infty}}{x_{\infty} - x_t} = (k_1 + k_2)t;$$

$$K = \frac{[B]}{[A]} = \frac{(b + x_{\infty})}{(a - x_{\infty})} = \frac{k_1}{k_2}; \quad (a \text{ и } b - \text{начални концентрации на A и B})$$

$$\Rightarrow x_{\infty} = \frac{k_1 a - k_2 b}{k_1 + k_2}$$

- 5) Дадено е, че  $b = 0$  ( $x_{\infty} = \frac{k_1 a}{k_1 + k_2}$ ) и се търси времето, за което е реагирало половината количество от веществото A:  $x_t = a/2$

$$t = \ln \frac{x_{\infty}}{x_{\infty} - x_t} / (k_1 + k_2) = \ln \left( \frac{\frac{ak_1}{k_1 + k_2}}{\frac{ak_1}{k_1 + k_2} - \frac{a}{2}} \right) / (k_1 + k_2) = \ln \frac{2k_1}{k_1 - k_2} / (k_1 + k_2) = \ln \frac{2 \times 0,40}{0,40 - 0,050} / (0,40 + 0,050)$$

$$t = \{ \ln [2k_1 / (k_1 - k_2)] \} / (k_1 + k_2) = \{ \ln [(2 \times 0,40) / (0,40 - 0,050)] \} / (0,40 + 0,050)$$

$$t = 1,84 \text{ s}$$

- 6) При равновесие, за всеки от трите процеса скоростта на правата реакция е равна на скоростта на обратната реакция:

$$k_1[A] = k_2[B]; \quad k_3[B] = k_4[C]; \quad k_5[C] = k_6[A]$$

Като се умножат тези три уравнения почленно и резултантното уравнение се раздели почленно на произведението  $[A] \times [B] \times [C]$ , се получава:

$$k_1 \times k_3 \times k_5 = k_2 \times k_4 \times k_6$$

Алтернативно решение на б

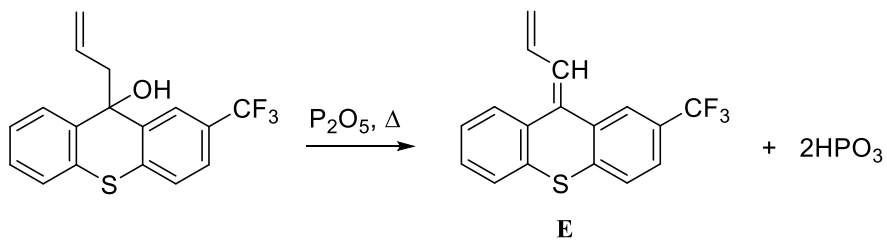
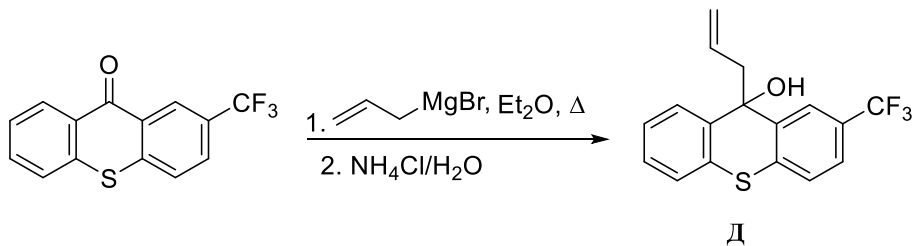
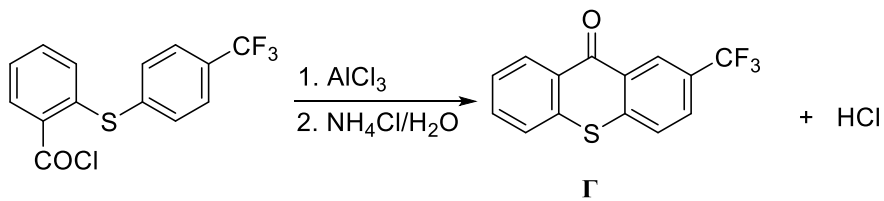
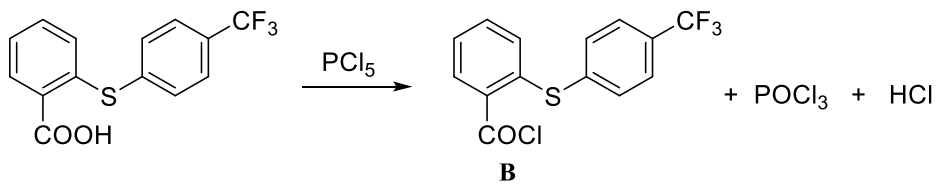
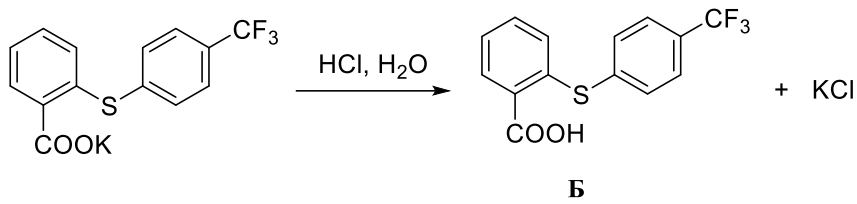
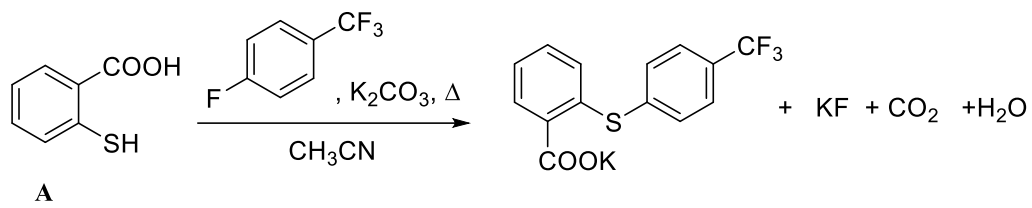
$$\text{Означаваме: } A \rightleftharpoons B \quad K_{AB} = \frac{k_1}{k_2}; \quad A \rightleftharpoons C \quad K_{AC} = \frac{k_6}{k_5}; \quad C \rightleftharpoons B \quad K_{CB} = \frac{k_4}{k_3}$$

$$\text{От: } K_{AB} = K_{AC} \times K_{CB} \Rightarrow \frac{k_1}{k_2} = \frac{k_6}{k_5} \times \frac{k_4}{k_3}; \quad \Rightarrow k_1 \times k_3 \times k_5 = k_2 \times k_4 \times k_6$$

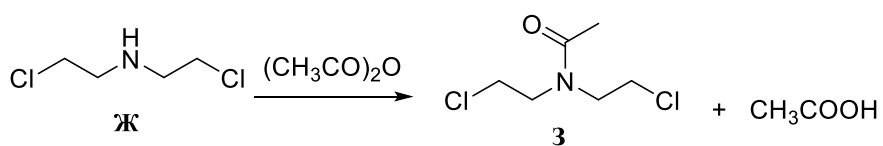


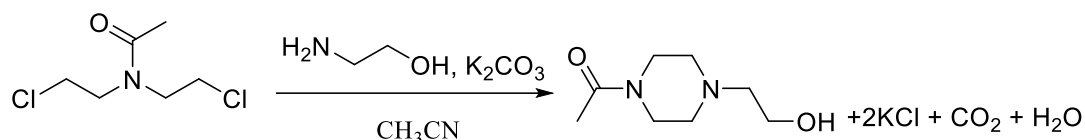
## Задача 2

1) Получаване на Е:

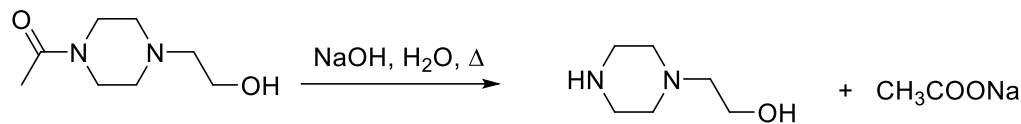


Получаване на К:



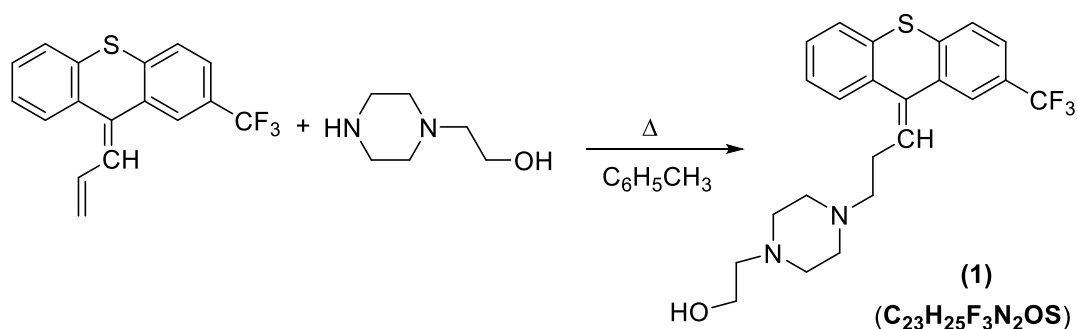


И

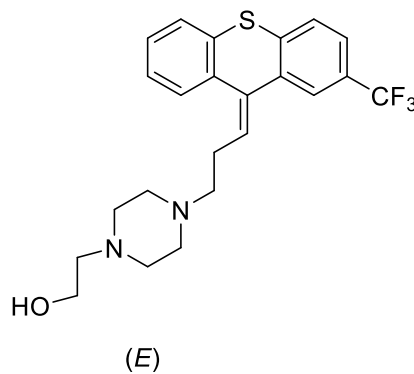
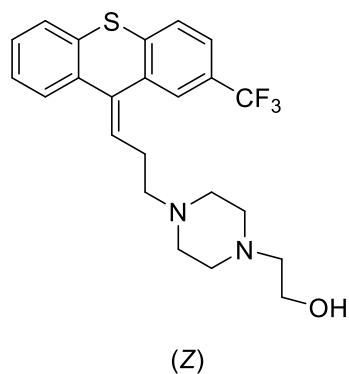


К (C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O)

Получаване на (1):

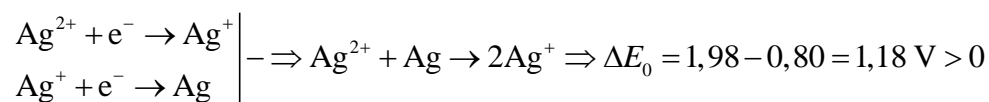


2) Стереизомери на (1):

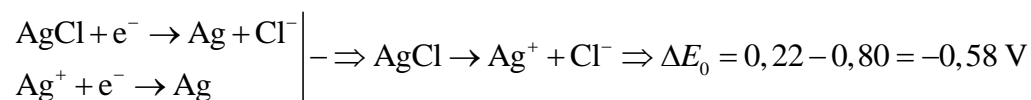


### Задача 3

1) Реакцията протича надясно:  $\text{Ag}^{2+} + \text{Ag} \longrightarrow 2\text{Ag}^+$



2) Произведението на разтворимост  $K_{\text{sp}}$  на AgCl се пресмята от полуреакциите:



$$\ln K_{\text{sp}} = \frac{zF}{RT} \Delta E_0 = 38,94 \times (-0,58) = -22,6 \Rightarrow K_{\text{sp}} = 1,5 \times 10^{-10}$$

Разтворимостта на AgCl се изчислява от  $K_{\text{sp}}$  и  $c_{\text{eq}}(\text{Ag}^+) = c_{\text{eq}}(\text{Cl}^-) = s$ :

$$K_{sp} = c_{eq}(Ag^+)c_{eq}(Cl^-) = s^2; \quad s = \sqrt{K_{sp}} = 1,2 \times 10^{-5} \text{ M} = 1,2 \times 10^{-2} \text{ mM}$$

3) Нека  $c_{eq}(Ag^+) = s$  (mM). Тогава:

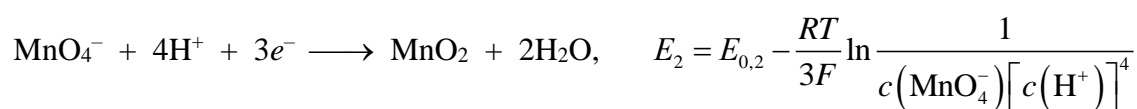
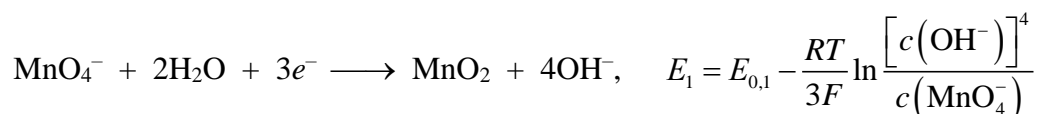
$$c_{eq}(Cl^-) = 1,00 - (0,10 - s) = (0,90 + s) \text{ mM}$$

$$K_{sp} = c_{eq}(Ag^+)c_{eq}(Cl^-) \Rightarrow 10^6 K_{sp} = s(0,90 + s) \Rightarrow s^2 + 0,90s - 10^6 K_{sp} = 0$$

$$c_{eq}(Ag^+) = s = \frac{-0,90 + \sqrt{0,90^2 + 4 \times 1,5 \times 10^{-4}}}{2} = 1,7 \times 10^{-4} \text{ mM}$$

$$c_{eq}(Cl^-) = 0,90 + s = 0,90 + 1,7 \times 10^{-4} \approx 0,90 \text{ mM}$$

4) Имаме следните две полуреакции и изразите за електродните им потенциали:



Използваме, че:  $c(H^+) = \frac{K_w}{c(OH^-)}$ .

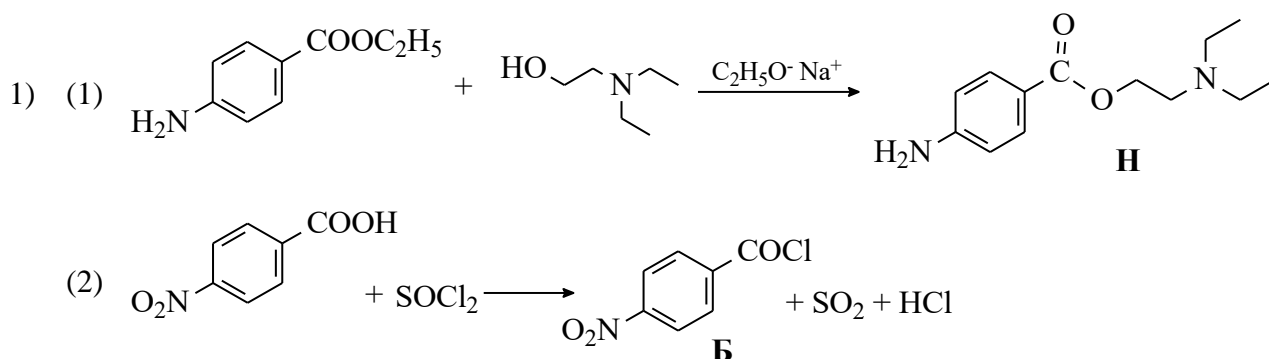
Тогава, за втората полуреакция можем да запишем:

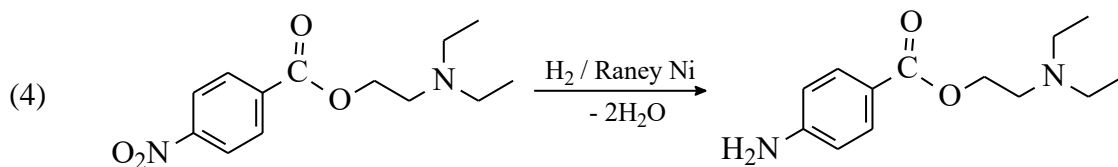
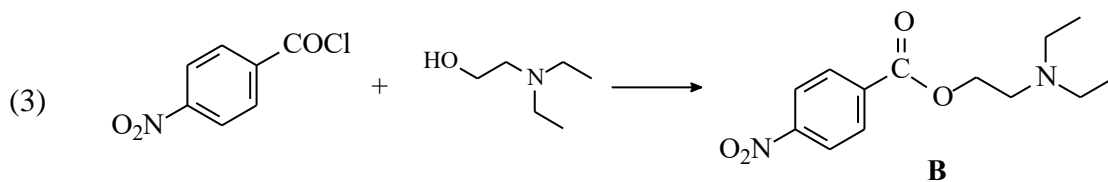
$$E_2 = E_{0,2} - \frac{RT}{3F} \ln \frac{[c(OH^-)]^4}{c(MnO_4^-)K_w^4} = E_{0,2} + \frac{4}{3} \frac{RT}{F} \ln K_w - \frac{RT}{3F} \ln \frac{[c(OH^-)]^4}{c(MnO_4^-)}$$

Сравнявайки с израза за първата полуреакция, получаваме:

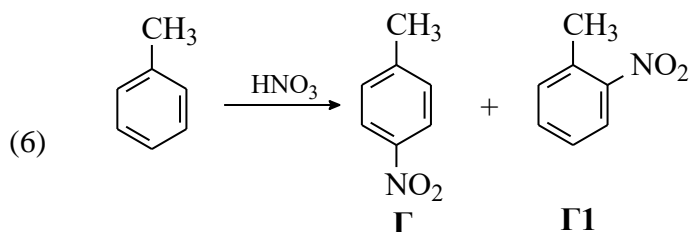
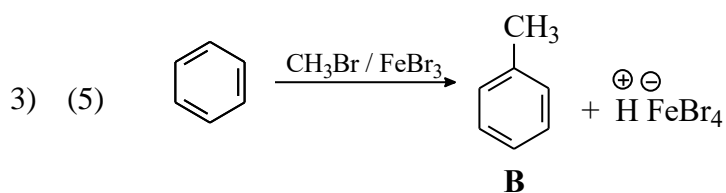
$$E_{0,1} = E_{0,2} + \frac{4}{3} \frac{RT}{F} \ln K_w \Rightarrow E_{0,2} = E_{0,1} - \frac{4}{3} \frac{RT}{F} \ln K_w = 0,60 + \frac{42,98}{38,94} = 1,70 \text{ V}$$

#### Задача 4

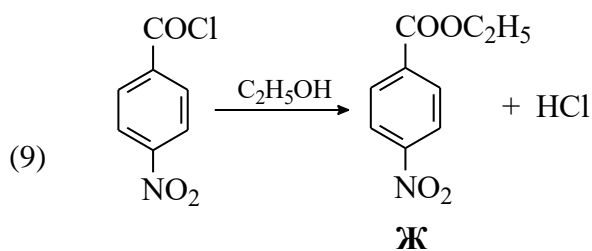
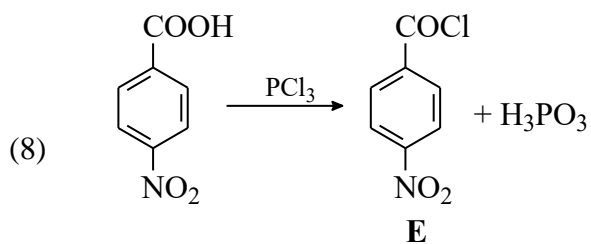
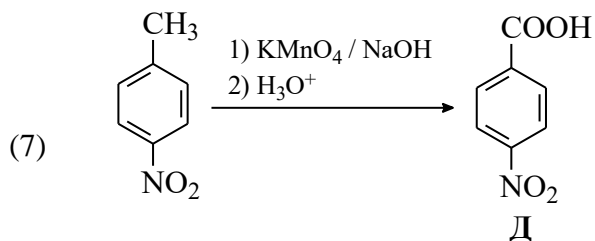


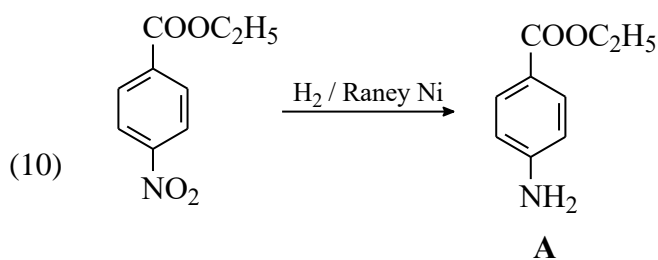


2) Етил 4-аминобензоат

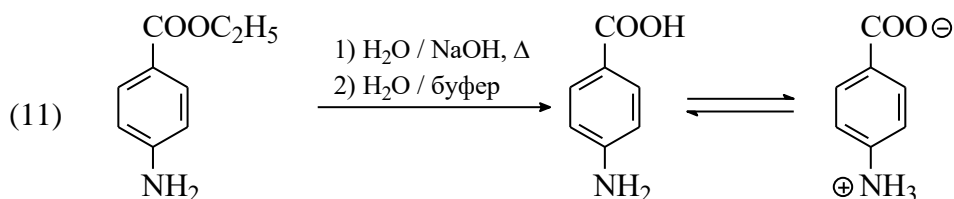


Г и Г1 са позиционни изомери. При следващо електрофилно заместване в ядрото заместителят ще се свърже в *орто* позиция спрямо метиловата група.



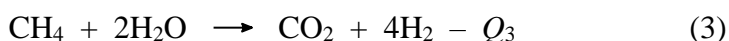
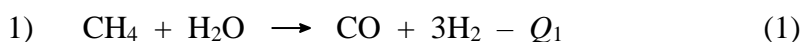


A



4) рН на средата при което се реализира равновесието между неутралната и биполярната форми на съединението се нарича изоелектрична точка.

### Задача 5



2а) Изчислява се  $K_{(2)} = e^{-2,4198+0,0003855T+\frac{2180,6}{T}}$  при две температури от интервала (600 – 2000 К):

➤ При 600 К:  $K_{(2)} = 4,24$

➤ При 2000 К:  $K_{(2)} = 0,572$

Тъй като с повишаване на температурата  $K_{(2)}$  намалява, реакцията е екзотермична ( $Q_{(2)} > 0$ )

б) Решаваме неравенството:  $e^{-2,4198+0,0003855T+\frac{2180,6}{T}} < 1$

$$-2,4198 + 0,0003855T + \frac{2180,6}{T} < 0; \quad 3,855 \times 10^{-4}T^2 - 2,4198T + 2180,6 < 0$$

$$T_1 = 5186 \text{ К}, T_2 = 1091 \text{ К}$$

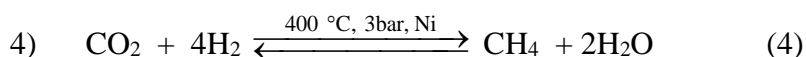
$T_1$  не отговаря на темп. интервал;

$$\Rightarrow K < 1 \text{ при } T > 1091 \text{ К}$$

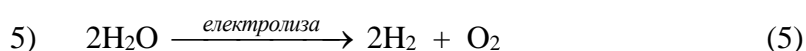
3)  $Q_{(3)} = Q_{(1)} + Q_{(2)}$

– тъй като  $Q_{(1)}$  и  $Q_{(3)}$  са  $< 0$ , а  $Q_{(2)} > 0$ :

$$\Rightarrow Q_{(3)} > Q_{(1)} \text{ (} Q_{(1)} \text{ е по-отрицателен)}$$



Тъй като SR е обратна на ендотермичната реакция (3), тя е екзотермична:  $Q_{(\text{SR})} > 0$



6) Сумират се почленно реакциите на процесите, които протичат, като дишането се изра-

звява с уравнението:  $O_2 \xrightarrow{\text{дишане}} CO_2$  (6)

(5) + (6) + (4):  $2H_2 \rightarrow CH_4$

$\Rightarrow$  За да работи тази система е необходим  $\frac{1}{2}$  от водорода за SR.

7) A –  $H_2O$ , B –  $O_2$ , C –  $H_2$ , D –  $CO_2$ , E –  $CH_4$ ;

M – електролиза; N – дишане

8)  $CH_4 \xrightarrow{1200\text{ }^\circ C} C + 2H_2$

9) В метана е свързан  $\frac{1}{2}$  от водорода (произведен при електролизата) и 5% от него не се възстановяват при пиролизата.

$$0,5 \times 5\% = 2,5\%$$

$\Rightarrow$  За да работи система по такава схема трябва да се осигури 0,25% водород допълнително.

(В нея не се включва водата, необходима на МКС за пиене и хигиенни нужди.)