

**LV НАЦИОНАЛНА ОЛИМПИАДА**  
**ПО ХИМИЯ И ОПАЗВАНЕ НА ОКОЛНАТА СРЕДА**

*Подборно контролно, 28 април 2023 год.*

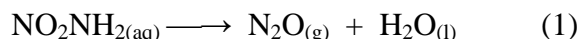
# ТЕОРИЯ

## Задача 1

Хипоазотистата киселина ((*E*)-дихидроксидазен) с химична формула  $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$  е изомер на нитрамид.

1 Запишете структурните формули на тези два изомера.

Във воден разтвор и двата изомера са нестабилни и се разлагат. За бавното разлагане на нитрамид във воден разтвор



е установено следното експериментално кинетично уравнение:

$$\frac{dc(\text{N}_2\text{O})}{dt} = k \frac{c(\text{NO}_2\text{NH}_2)}{c(\text{H}_3\text{O}^+)} \quad (2)$$

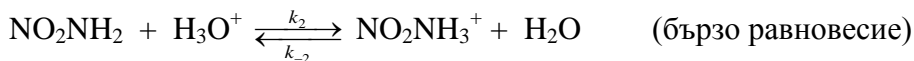
2 Колко е привидният порядък на реакция (1), ако тя протича в буферен разтвор? Запишете експерименталното кинетично уравнение (2) със съответната привидна скоростна константа  $k'$ , като запишете израз, който свързва  $k$  и  $k'$ .

За реакция (1) са предложени три механизма.

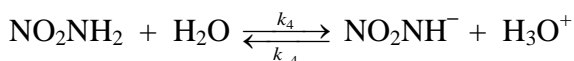
*Механизъм 1:*



*Механизъм 2:*



*Механизъм 3:*



- 3 Определете кой механизъм съответства на експерименталното кинетично уравнение (2). Обяснете отговора си.
- 4 Запишете израз, който свързва скоростна константа  $k$  от експерименталното кинетично уравнение (2) със скоростните константи от избрания механизъм.
- 5 Покажете ролята на хидроксидните йони като катализатор на реакцията на разлагане на нитрамид във воден разтвор.

Изследвана е кинетиката на разлагане на нитрамид в буфериран воден разтвор с постоянен обем  $V$  при постоянна температура. Измерено е парциалното налягане на  $\text{N}_2\text{O}(\text{g})$ , който се приема за неразтворим във вода, и заема същия обем  $V$ . Резултатите от изследването са представени в таблицата по-долу.

$t, \text{min}$	0	5	10	15	20	25	$\infty$
$p, \text{Pa}$	0	6800	12400	17200	20800	24000	40000

- 6 Като използвате уравнение (2), изведете израз за зависимостта на налягането  $p$  на  $\text{N}_2\text{O}_{(g)}$  от времето и привидната скоростна константа  $k'$ .
- 7 Потвърдете графично, че изведеното кинетично уравнение описва експерименталните данни, като използвате поне две значещи цифри. Представете данните от графиката и в таблица.
- 8 Изчислете  $k'$  и запишете мерната ѝ единица.

Проба от газообразния продукт на реакция (1)  $\text{N}_2\text{O}_{(g)}$  с маса 2,2 g е охладена при постоянно налягане 1 atm от температура 310 K до температура 270 K, което е съпроводено с компресия на газа от 217,1 mL до 167,75 mL.

- 9 Изчислете изменението на вътрешната енергия  $\Delta U$  на процеса.

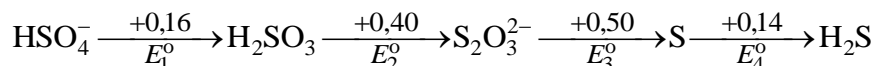
Справочни данни:  $M(\text{N}) = 14 \text{ g mol}^{-1}$   $M(\text{O}) = 16 \text{ g mol}^{-1}$  1 atm = 101 325 Pa

Молен топлинен капацитет на  $\text{N}_2\text{O}_{(g)}$  при постоянно налягане:  $100 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

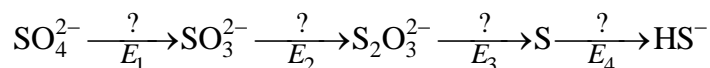
$$\int \frac{dx}{a-x} = -\ln|a-x| + \text{const}$$

## Задача 2

Дадена е диаграмата на Латимер за химичните форми на сяра при рН = 0.

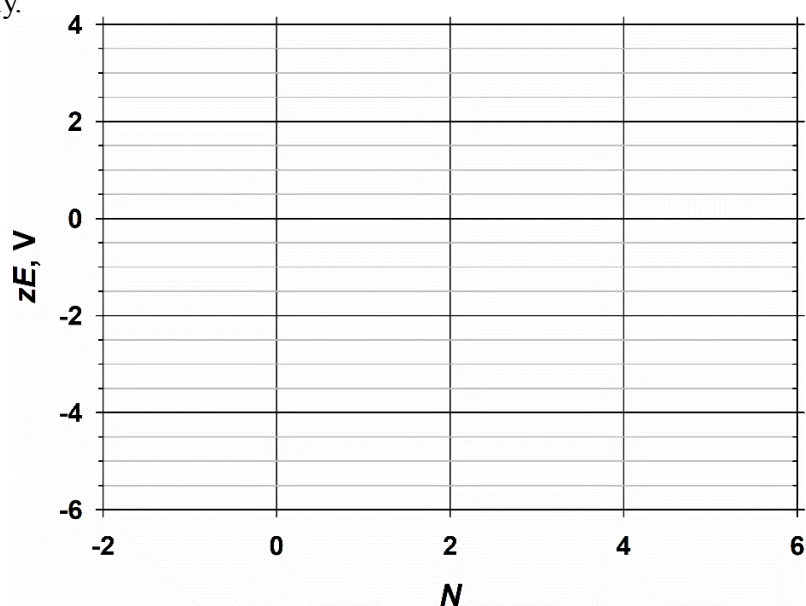


- 1 Пресметнете и попълнете редокс потенциалите в диаграмата на Латимер за химичните форми на сяра при рН = 14, дадена по-долу.



- 2 Постройте диаграмите на Фрост за сяра при рН = 0 и 14, като нанесете данните в таблицата и графиката по-долу.

N	$zE^0$ (рН = 0), V	$zE$ (рН = 14), V
-2		
0	0	0
+2		
+4		
+6		



- 3 Кои химични форми на сяра могат да диспропорционират до съседните при рН = 0 и 14? Кои химични форми на сяра са най-стабилни при рН = 0 и 14?

Във вода са диспергирани 0,10 mol ZnS, при което се получава 1,0 L суспензия. Към нея е добавен HI (газ) до пълното разтваряне на ZnS, при което обемът остава 1,0 L.

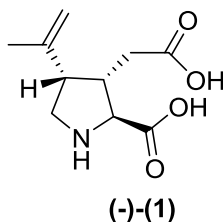
- 4 Каква е концентрацията на Г и рН на разтвора при пълното разтваряне на ZnS? Направете изчисленията за двете полиморфни форми на ZnS – вюрцит (W) и сфалерит (S). При тези условия хидролизата на  $\text{Zn}^{2+}$  се пренебрегва.

Необходима информация:

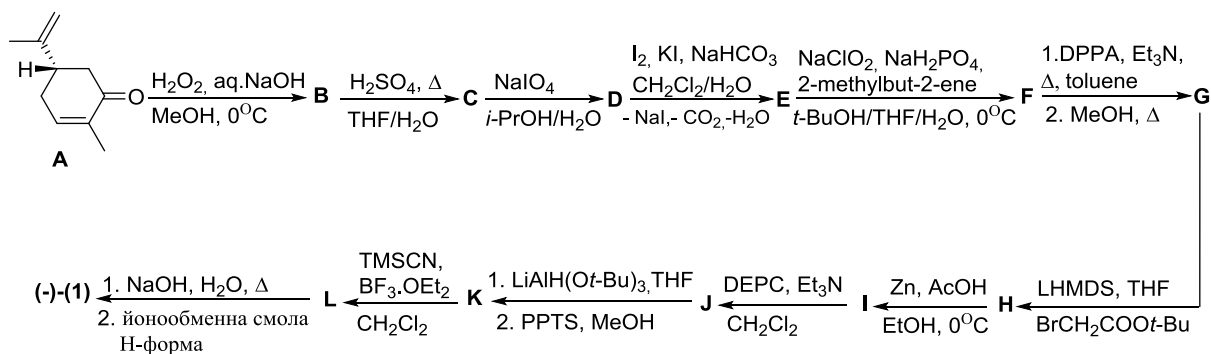
$$\begin{aligned} RT/F &= 0,0257 \text{ V}; K_{a2}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 10^{-2} \\ K_{a1}(\text{H}_2\text{SO}_3) &= 10^{-2}, K_{a2}(\text{H}_2\text{SO}_3) = 10^{-7}; \\ K_{a1}(\text{H}_2\text{S}) &= 10^{-7}, K_{a2}(\text{H}_2\text{S}) = 10^{-17}; \\ K_{sp}(\text{ZnS}, W) &= 10^{-24}; K_{sp}(\text{ZnS}, S) = 10^{-26} \end{aligned}$$

### Задача 3

(-)-Каиновата киселина (**1**), изолирана от японските водорасли Kaininso, принадлежи към групата на каиноидите. Каиноидите се използват в традиционната японска медицина за борба с паразитни заболявания и като инсектициди.



На схемата е представен синтезът на (-)-каинова киселина (**1**) от (+)-карвон:



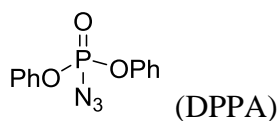
Схема

За съединенията и реакциите от схемата е известно, че:

- Преходът **A**  $\rightarrow$  **B** е окислително-редукционен процес, който протича по йонен механизъм, като **B** е главният стереоизомер.
- **C** е смес от стереоизомери.
- **D** има молекулна формула  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3$ .
- **E** съдържа тетраhydroфуранов пръстен.
- **H** е по-малко запрещеният стереоизомер (като се отчита взаимното разположение на заместителите при C-3 и C-4).
- Преходът **I**  $\rightarrow$  **J** е вътрешномолекулен процес.
- При прехода **L**  $\rightarrow$  (**1**) се получава само изомерът (-)-(1).

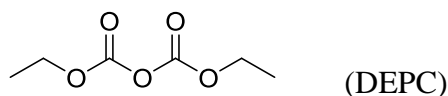
Използвани реагенти:

- $\text{NaClO}_2$  – Използва се за окисление на първични алкохоли и алдехиди до карбоксилни киселини в слабокисела среда в присъствие на 2-метилбут-2-ен.
- DPPA (дифенилфосфорилазид) – Използва се за превръщане на карбоксилни киселини в ацилазиди.



- LHMDS – (литиев хексаметилдисилазид, литиев бис(триметилсилил)амид,  $\text{LiN}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$ ) – ненуклеофилна база;

- Zn/AcOH – използва се за редуциционно елиминирание на вицинално разположени хетероатоми и/или групи;
- DEPC (диетилпирокарбонат, диетилдикарбонат) – кондензиращ агент, използван в пептидния синтез;

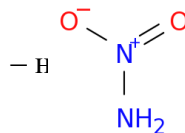


- LiAlH(O-*t*Bu)<sub>3</sub> – редуциращ агент;
  - PPTS (пиридиниев *p*-толуенсулфонат) – мека киселина
  - TMSCN (триметилсилилцианид, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCN) – Използва се в нуклеофилни реакции за въвеждане на цианогрупа.
- 1 Изразете всички взаимодействия от схемата, като използвате клиновидни формули, за да означите конфигурацията на съществуващите или новосъздаваните стереоцентрове.
  - 2 Определете абсолютната конфигурация на стереогенните центрове в **A**, **D**, **G**, **H** и (-)-**(1)**.
  - 3 Предложете реакционни механизми за преходите **F** → **G**; **G** → **H**.
  - 4 За **I** → **J** напишете структурата на продукта, получен при взаимодействие на **I** и DEPC. Към кой клас съединения принадлежи новосинтезираният продукт?

# ПРИМЕРНИ РЕШЕНИЯ НА ЗАДАЧИТЕ

## Задача 1

1) – хипоазотиста киселина;



2) В буферен разтвор  $c(\text{H}_3\text{O}^+)$  е постоянна и реакцията е от псевдопърви порядък.

$$k' = \frac{k}{c(\text{H}_3\text{O}^+)}$$

3) Механизъм 1:  $\frac{dc(\text{N}_2\text{O})}{dt} = k_1 c(\text{NO}_2\text{NH}_2)$  не съответства

Механизъм 2:  $\frac{dc(\text{N}_2\text{O})}{dt} = k_3 c(\text{NO}_2\text{NH}_3^+)$

$$K_2 = \frac{c(\text{NO}_2\text{NH}_3^+)}{c(\text{NO}_2\text{NH}_2)c(\text{H}_3\text{O}^+)} = \frac{k_2}{k_{-2}} ; \quad c(\text{NO}_2\text{NH}_3^+) = \frac{k_2 c(\text{NO}_2\text{NH}_2)c(\text{H}_3\text{O}^+)}{k_{-2}}$$

$$\frac{dc(\text{N}_2\text{O})}{dt} = \frac{k_3 k_2 c(\text{NO}_2\text{NH}_2)c(\text{H}_3\text{O}^+)}{k_{-2}} \quad \text{не съответства}$$

Механизъм 3:  $\frac{dc(\text{N}_2\text{O})}{dt} = k_5 c(\text{NO}_2\text{NH}^-)$

$$K_4 = \frac{c(\text{NO}_2\text{NH}^-)c(\text{H}_3\text{O}^+)}{c(\text{NO}_2\text{NH}_2)} = \frac{k_4}{k_{-4}} ; \quad c(\text{NO}_2\text{NH}^-) = \frac{k_4 c(\text{NO}_2\text{NH}_2)}{k_{-4} c(\text{H}_3\text{O}^+)}$$

$$\frac{dc(\text{N}_2\text{O})}{dt} = \frac{k_5 k_4 c(\text{NO}_2\text{NH}_2)}{k_{-4} c(\text{H}_3\text{O}^+)} \quad \text{съответства}$$

4)  $k = \frac{k_5 k_4}{k_{-4}}$

5)  $c(\text{H}_3\text{O}^+) = \frac{K_w}{c(\text{OH}^-)}$

Заместваме  $c(\text{H}_3\text{O}^+)$  в диференциалното кинетично уравнение (2):

$$\frac{dc(\text{N}_2\text{O})}{dt} = \frac{k}{K_w} c(\text{NO}_2\text{NH}_2)c(\text{OH}^-)$$

Горното уравнение показва каталитичната роля на  $\text{OH}^-$ .

6)  $c(\text{N}_2\text{O}) = \frac{n(\text{N}_2\text{O})}{V} = \frac{p(\text{N}_2\text{O})}{RT}$

$$\frac{dc(\text{N}_2\text{O})}{dt} = \frac{1}{RT} \frac{dp(\text{N}_2\text{O})}{dt} = k \frac{c(\text{NO}_2\text{NH}_2)}{c(\text{H}_3\text{O}^+)}$$

$$c(\text{NO}_2\text{NH}_2) = \frac{n_0(\text{NO}_2\text{NH}_2) - n(\text{N}_2\text{O})}{V} = \frac{n_\infty(\text{N}_2\text{O}) - n(\text{N}_2\text{O})}{V}$$

$$\frac{dp(\text{N}_2\text{O})}{dt} = \frac{k}{c(\text{H}_3\text{O}^+)} \frac{RT(n_\infty(\text{N}_2\text{O}) - n(\text{N}_2\text{O}))}{V} \quad \frac{dp(\text{N}_2\text{O})}{dt} = \frac{k}{c(\text{H}_3\text{O}^+)} (p_\infty(\text{N}_2\text{O}) - p(\text{N}_2\text{O}))$$

$$\frac{dp(\text{N}_2\text{O})}{dt} = k'(p_\infty(\text{N}_2\text{O}) - p(\text{N}_2\text{O})) \quad \text{записано кратко: } \frac{dp}{dt} = k'(p_\infty - p)$$

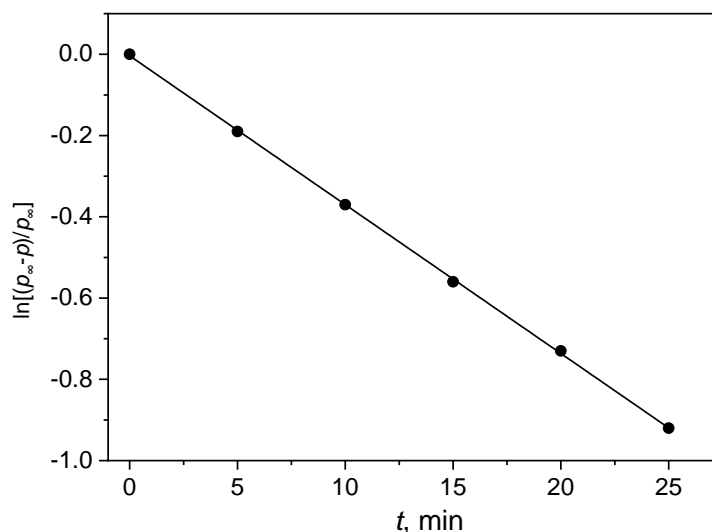
$$\frac{dp}{(p_\infty - p)} = k' dt \Rightarrow - \int_0^p \frac{d(p_\infty - p)}{p_\infty - p} = \int_0^t k' dt$$

$$\ln \frac{p_\infty - p}{p_\infty} = -k't \quad \text{или} \quad p = p_\infty(1 - e^{-k't})$$

t, min	0	5	10	15	20	25
$\ln \frac{p_\infty - p}{p_\infty}$	0	-0,19	-0,37	-0,56	-0,73	-0,92

7) Експерименталните данни от таблицата се подчиняват на линейната зависимост

$$\ln \frac{p_\infty - p}{p_\infty} = -k't \quad \text{в координати: } y = \ln \frac{p_\infty - p}{p_\infty} \quad \text{и } x = t$$



Експерименталните данни потвърждават даденото кинетично уравнение.

8)  $\text{tg } \alpha = -0,037 \pm 0,001 \quad k' = -\text{tg } \alpha = 0,037 \pm 0,001 \text{ min}^{-1}$

9)  $n(\text{N}_2\text{O}) = \frac{m(\text{N}_2\text{O})}{M(\text{N}_2\text{O})} = \frac{2,2}{44} = 0,05 \text{ mol}$

$$q_p = \Delta H = nc_p \Delta T = 0,05 \times 100 \times (-40) = -200 \text{ J}$$

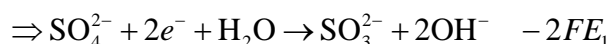
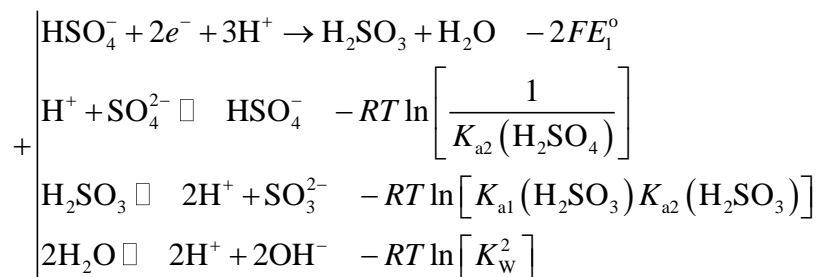
$$\Delta U = q_p + w = \Delta H - p_{\text{ext}} \Delta V$$

$$\Delta U = -200 - 101325 \times \frac{167,75 - 217,1}{10^6} = -200 + 5 = -195 \text{ J}$$

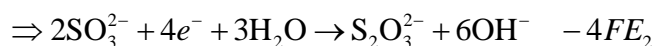
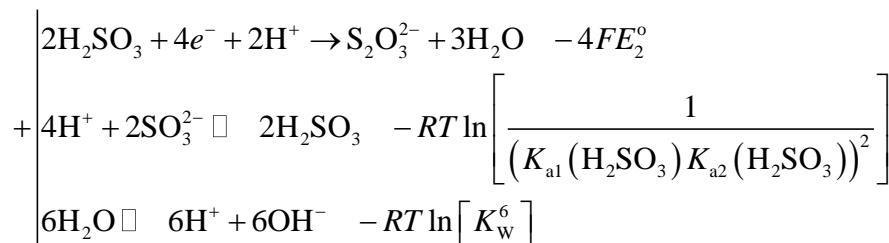


## Задача 2

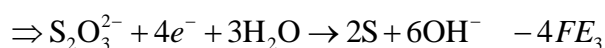
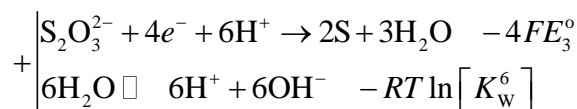
1) Редокс потенциали в диаграмата на Латимер за химичните форми на сяра при рН = 14:



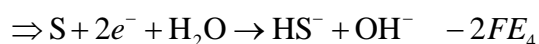
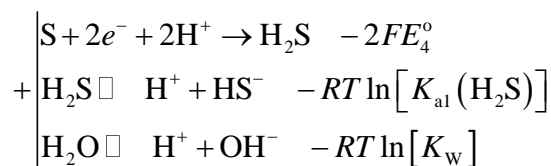
$$\Rightarrow E_1 = E_1^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left[ \frac{K_{a1}(\text{H}_2\text{SO}_3)K_{a2}(\text{H}_2\text{SO}_3)K_w^2}{K_{a2}(\text{H}_2\text{SO}_4)} \right] = 0,16 - 1,04 = -0,88 \text{ V}$$



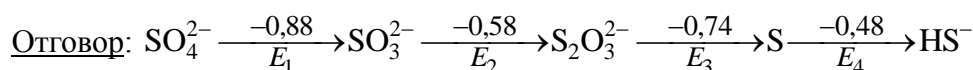
$$\Rightarrow E_2 = E_2^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left[ \frac{K_w^3}{K_{a1}(\text{H}_2\text{SO}_3)K_{a2}(\text{H}_2\text{SO}_3)} \right] = 0,40 - 0,98 = -0,58 \text{ V}$$



$$\Rightarrow E_3 = E_3^0 + \frac{RT}{2F} \ln [K_w^3] = 0,50 - 1,24 = -0,74 \text{ V}$$

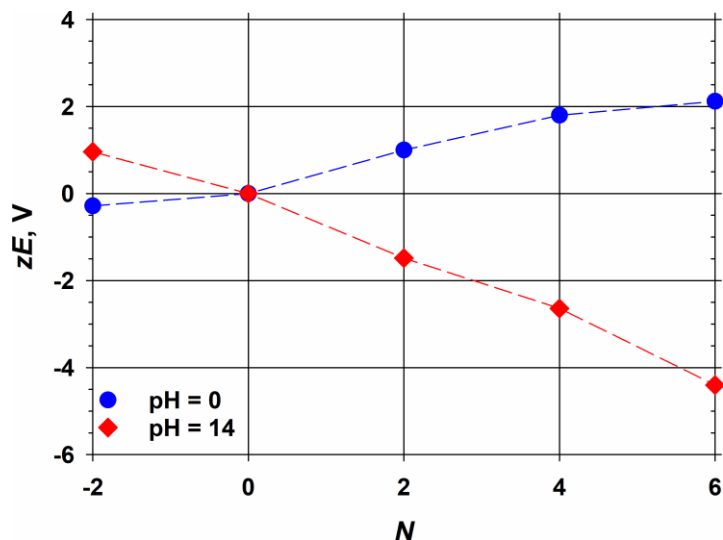


$$\Rightarrow E_4 = E_4^0 + \frac{RT}{2F} \ln [K_{a1}(\text{H}_2\text{S})K_w] = 0,14 - 0,62 = -0,48 \text{ V}$$

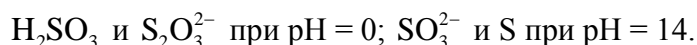


2) Таблични и графични диаграми на Фрост за химичните форми на сяра при pH = 0 и 14.

$N$	$zE^\circ$ (pH = 0), V	$zE$ (pH = 14), V
-2	-0,28	+0,96
0	0	0
+2	+1,00	-1,48
+4	+1,80	-2,64
+6	+2,12	-4,40



3) Могат да диспропорционират:



Най-стабилните форми са:  $\text{H}_2\text{S}$  при pH = 0;  $\text{SO}_4^{2-}$  при pH = 14.

4) За простота:  $K_{\text{sp}}(\text{ZnS}) = K_{\text{sp}}$ ,  $K_{\text{a1}}(\text{H}_2\text{S}) = K_{\text{a1}}$  и  $K_{\text{a2}}(\text{H}_2\text{S}) = K_{\text{a2}}$ .

$$[\text{Zn}^{2+}] = c, \quad [\text{S}^{2-}] = \frac{K_{\text{sp}}}{c}, \quad [\text{HS}^-] = \frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{a2}}}[\text{S}^{2-}], \quad [\text{H}_2\text{S}] = \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{\text{a1}}K_{\text{a2}}}[\text{S}^{2-}]$$

От масовия баланс намираме:

$$[\text{Zn}^{2+}] = [\text{S}^{2-}] + [\text{HS}^-] + [\text{H}_2\text{S}] \Rightarrow c = \frac{K_{\text{sp}}}{c} \left( 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{a2}}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{\text{a1}}K_{\text{a2}}} \right) \Rightarrow$$

$$[\text{H}^+]^2 + K_{\text{a1}}[\text{H}^+] + K_{\text{a1}}K_{\text{a2}} \left( 1 - \frac{c^2}{K_{\text{sp}}} \right) = 0 \Rightarrow [\text{H}^+] \approx \frac{-K_{\text{a1}} + \sqrt{K_{\text{a1}}^2 + 4K_{\text{a1}}K_{\text{a2}} \frac{c^2}{K_{\text{sp}}}}}{2}$$

$$\Rightarrow [\text{H}^+] \approx c \sqrt{\frac{K_{\text{a1}}K_{\text{a2}}}{K_{\text{sp}}}} \Rightarrow [\text{H}^+] \approx c \text{ и pH} = 1 \text{ (за W)}; [\text{H}^+] \approx 10c \text{ и pH} = 0 \text{ (за S)}$$

От условието за електронеутралност на разтвора намираме:

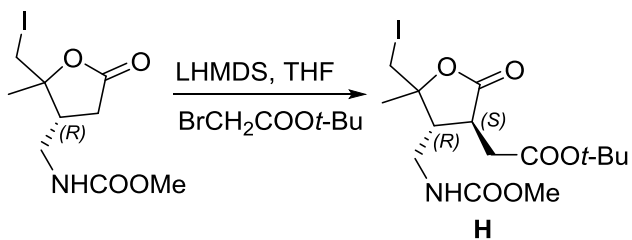
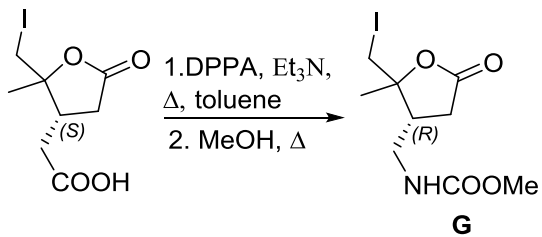
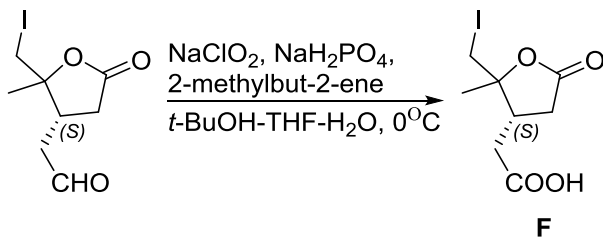
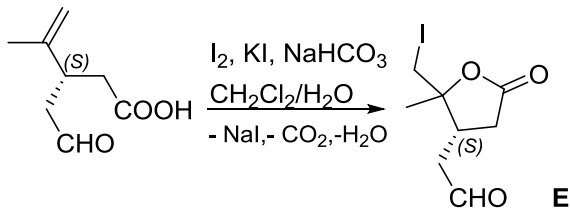
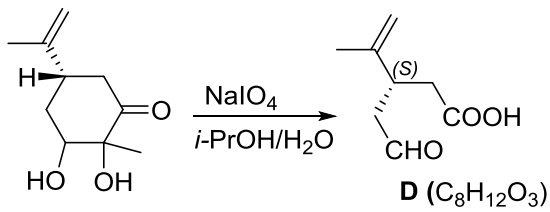
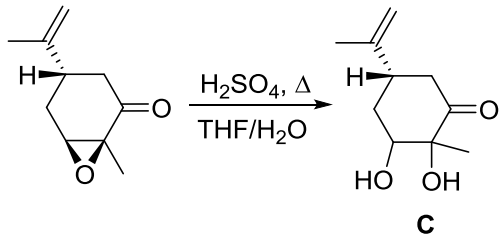
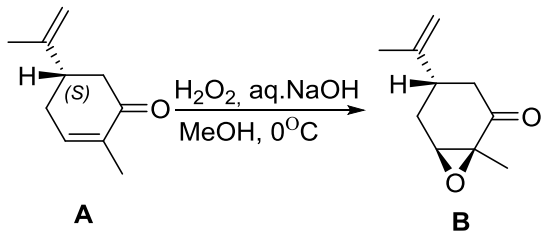
$$2[\text{Zn}^{2+}] + [\text{H}^+] = 2[\text{S}^{2-}] + [\text{HS}^-] + [\text{I}^-] + [\text{OH}^-] \Rightarrow [\text{I}^-] \approx 2c + c \sqrt{\frac{K_{\text{a1}}K_{\text{a2}}}{K_{\text{sp}}}},$$

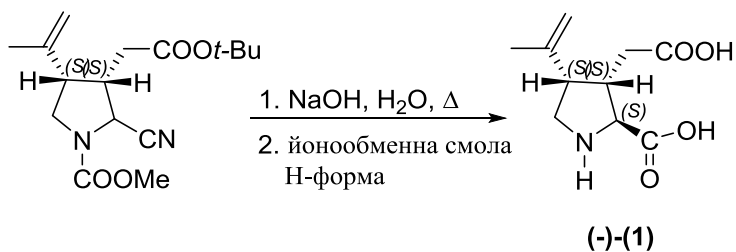
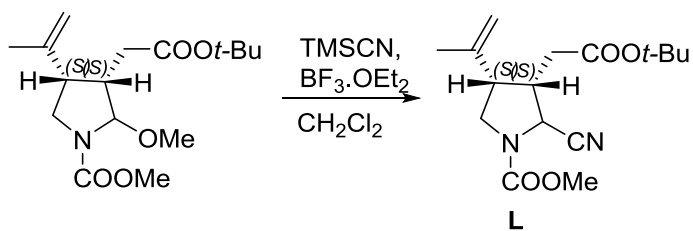
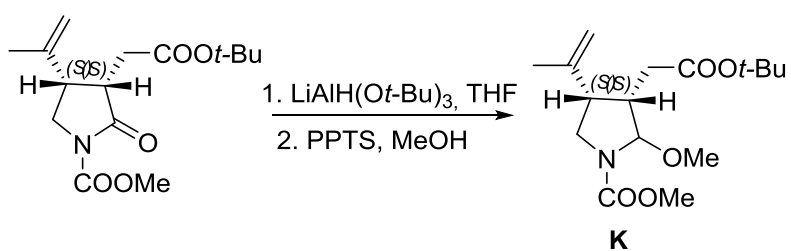
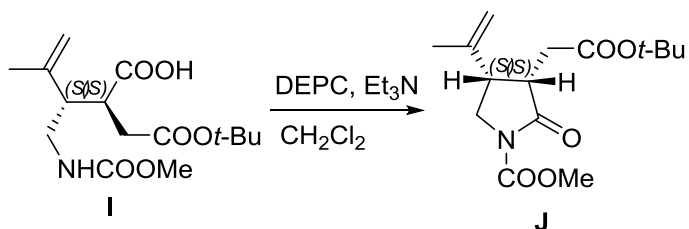
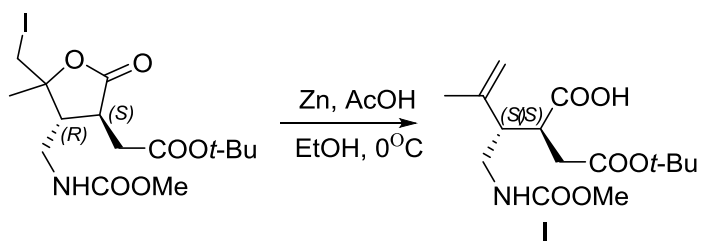
където използваме, че:  $[\text{S}^{2-}] \ll c$ ,  $[\text{HS}^-] \ll c$  и  $[\text{OH}^-] \ll c$

$$\Rightarrow [\text{I}^-] \approx 3c = 0,30 \text{ mol/L (за W)}; [\text{I}^-] \approx 12c = 1,20 \text{ mol/L (за S)}$$

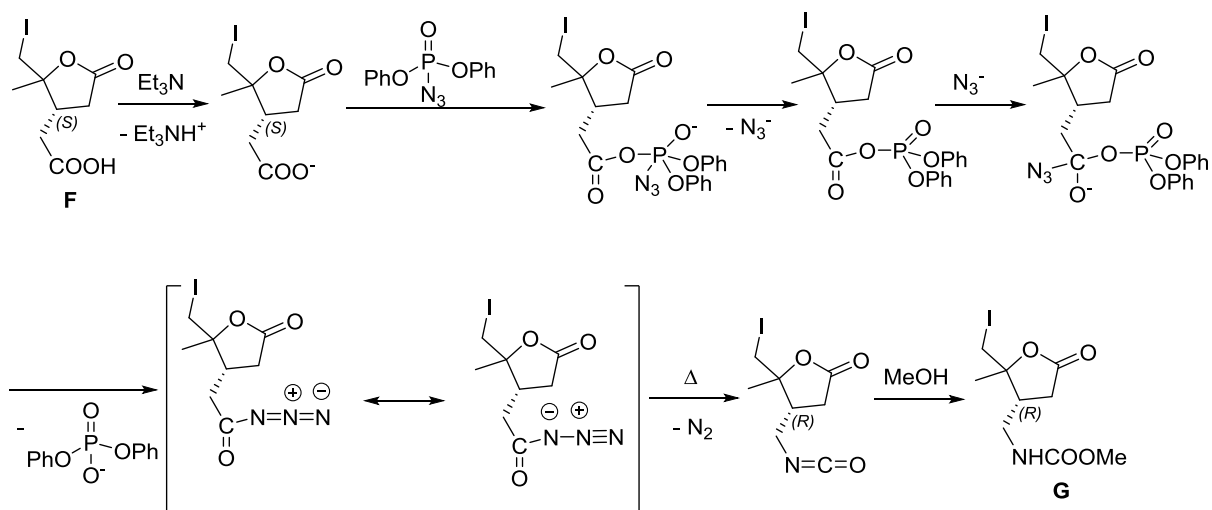
### Задача 3

1,2)

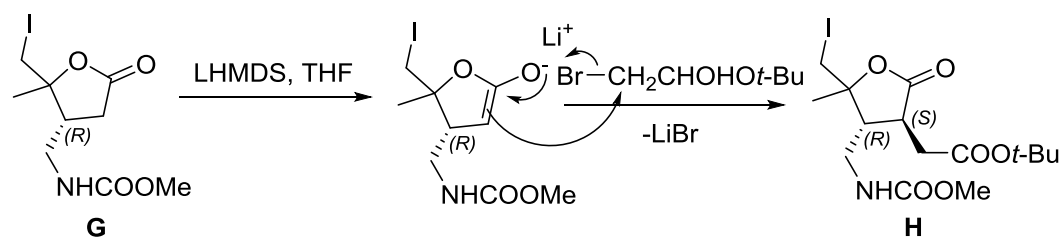




3) Механизъм на превръщането F → G:



Механизъм на превръщането G → H:



4) При превръщането I → J се междинно се получава смесен анхидрид.

