

LV НАЦИОНАЛНА ОЛИМПИАДА

ПО ХИМИЯ И ОПАЗВАНЕ НА ОКОЛНАТА СРЕДА

Национален кръг, 18-19 март 2023 год.

Група V

ВЪПРОСИ И ЗАДАЧИ

ТЕОРИЯ

Задача 1

През електролизьор, съдържащ 500,0 mL 4,65% разтвор на натриев хидроксид с плътност $\rho = 1,050 \text{ g/mL}$, е пропускан електричен ток, докато масовата част на натриевия хидроксид в електролизьора е станала 9,40%.

- 1 Изразете с изравнени уравнения полуреакциите, които протичат на двата електрода. Използвайте ги, за да обясните повишението на концентрацията на натриев хидроксид след електролизата.
- 2 Как ще докажете катодния и анодния продукти:
 - а) Ако разполагате с тлееща клечка?
 - б) Ако разполагате с:
 - i) нагрят магнезиева пластина?
 - ii) нагрят медна тел, покрита с оксид?

Обяснете и изразете протичащите процеси с изравнени химични уравнения.

- 3 Определете обема на газовете (в L), които са се отделили на всеки от електродите при 20 °C и 1 atm. ($R = 0,08206 \text{ L.atm/(K.mol)}$)

Натриев трифосфат (sodium triphosphate, STP) $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ е сол на трифосфорната киселина. STP се произвежда в големи количества (годишно около $2 \times 10^6 \text{ t}$) и е компонент на много битови и промишлени продукти, особено детергенти. На широкото използване на това вещество се приписват екологичните проблеми, свързани с еутрофикацията*.

*Еутрофикация е процес, протичащ в екосистемата на водни басейни, при който се повишава количеството на химическите вещества, участващи в минералното хранене на растенията (азот, фосфор). Това води до повишена биологична продуктивност – „цъфтеж на водата“, обилно се развиват някои видове водорасли, бурно увеличават биомасата си и водата се оцветява. Бурното развитие на водораслите на повърхността променя светлинните условия за дънните водорасли и те загиват, образувайки токсични вещества. Причина за измиране както на водорасли, така и на риби и други водни обитатели, е и намаленото количество на кислород във водата, от което се влошава и качеството ѝ – тя вече не става за пиене.

STP се получава чрез нагриване на стехиометрична смес от динатриев фосфат и мононатриев фосфат в молно отношение 2 : 1. И двете изходни соли за получаване на STP могат да се получат от взаимодействието на натриева основа и фосфорна киселина.

Нека основата е от разтвора, останал след електролизата (вж. първата част на задачата), а киселината е получена при окисление на фосфор с азотна киселина.

- 4 Изразете с изравнени химични уравнения получаването:
 - а) на фосфорната киселина от фосфор и азотна киселина;
 - б) на динатриев и мононатриев фосфат в подходящото съотношение (за STP) от натриевата основа от електролизата и фосфорната киселина;
 - в) на натриев трифосфат (STP).
- 5 а) Колко фосфор е необходим, за да се свърже всичката натриева основа от електролизьора в краен продукт STP, ако загубите при окислението на фосфора (до фосфорна киселина) са 3,93%?

б) Колко натриев трифосфат ще се получи?

Задача 2

Repaglinide (**1**) е лекарствен препарат от ново поколение, използван за регулиране нивата на кръвната захар при пациенти с диабет тип 2.

На *Схема 1* е описано получаването на съединението **F**, един от реагентите за синтез на (**1**):

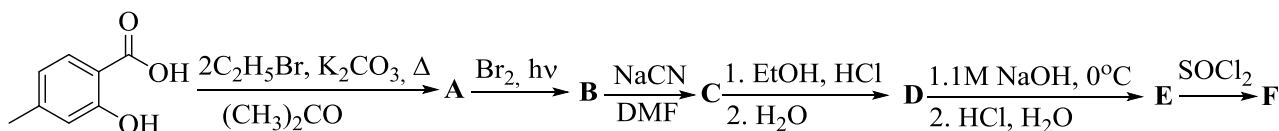


Схема 1

Вторият реагент за получаване на *Repaglinide* (**1**) е съединението **J**, чието получаване е описано на *Схема 2*:

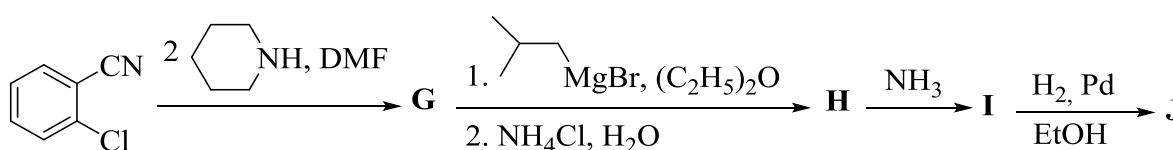


Схема 2

Repaglinide (**1**) се получава от съединенията **F** и **J** по *Схема 3*:

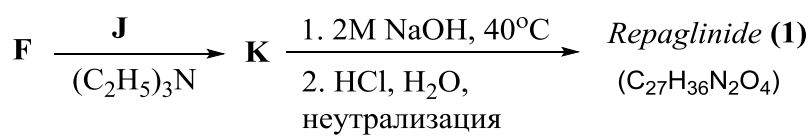


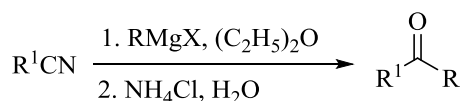
Схема 3

За реакциите и реагентите от схемите е известно, че:

- ✓ Съединенията **A** – **K** и продуктът (**1**) са органични.
- ✓ Съединението **B** е продукт на монобромране.
- ✓ При прехода **D** → **E** се засяга само естерната група, която не е свързана с ароматното ядро.
- ✓ DMF (*N,N*-диметилформаид) е разтворител.

Жокер: Реакцията на Pinner се използва за директно превръщане на нитрили в естери. В реакцията участват първични и вторични алкохоли, наситени със сух хлороводород и следваща обработка на реакционната смес с вода.

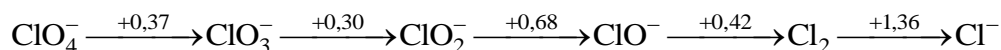
Взаимодействието на нитрили с Гринярови реактиви е синтетичен метод за получаване на кетони.



- 1 Напишете химичните уравнения от *Схеми 1* – *3*.
- 2 Като използвате клиноводни формули, напишете възможните стереоизомери на съединение (**1**). Какъв вид стереоизомери са те?

Задача 3

В неорганичната електрохимия често се използват диаграмите на Латимер и Фрост. Диаграмата на Латимер за даден елемент показва стандартните електродни потенциали E_0 (във волта, V) над стрелки, които свързват в двойки химичните форми на елемента в различните му степени на окисление. По-долу е показана диаграмата на Латимер за хлор при $pH = 14$.

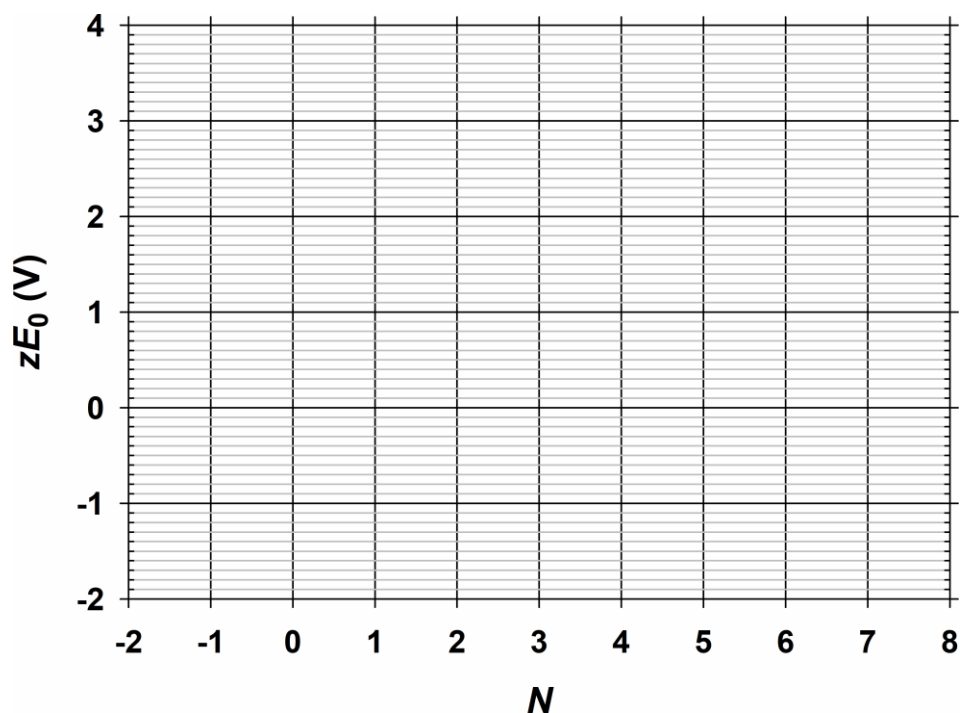


- 1 Запишете петте полуреакции от диаграмата на Латимер с изравнени уравнения, като съобразите, че в тях може да участват вода и хидроксидни йони.
- 2 Пресметнете стандартните електродни потенциали E_0 на редокс двойките $\text{ClO}_4^- / \text{Cl}_2$, $\text{ClO}_3^- / \text{Cl}_2$ и $\text{ClO}_2^- / \text{Cl}_2$ при $pH = 14$; виж *Полезна информация*.

От диаграмата на Латимер лесно може да се определи коя химична форма на елемента има склонност да диспропорционира до двете си съседни форми. Условието е стандартният електроден потенциал отдясно на дадената химична форма да е по-голям от този отляво.

- 3 Кои форми на хлор имат склонност към диспропорциониране при $pH = 14$? Напишете реакциите с изравнени уравнения и изчислете техните електродвижещи напрежения.

Диаграмата на Фрост за даден елемент X показва zE_0 (V) за редокс двойката $X(N)/X(0)$ като функция на степента на окисление N .



- 4 Постройте диаграмата на Фрост за хлор при $pH = 14$, като използвате неговата диаграма на Латимер и изчисленията от т. 2.
- 5 Коя е най-стабилната форма на хлор при $pH = 14$? Имайте предвид, че това е най-ниско разположената точка в диаграмата на Фрост.

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

$\Delta G_0 = -zFE_0$, където z са обменените електрони в дадена редокс реакция. ΔG_0 е термодинамична функция на състоянието, т.е. $= \Delta G_0(a) + \Delta G_0(b)$, където a и b са две

полуреакции, а $a + b$ е сумарната им полуреакция. Обърнете внимание, че $E_0(a + b) \neq E_0(a) + E_0(b)$

Задача 4

При анализ на етерично-маслен екстракт е изолирано хиралното съединение **A**. Данните от елементния анализ показват, че то има молекулна формула $C_{10}H_{18}O$. Съединението не реагира с алкални основи, но взаимодейства с алкални метали и участва в реакции на присъединяване. С участието на **A** са проведени следните превръщания:

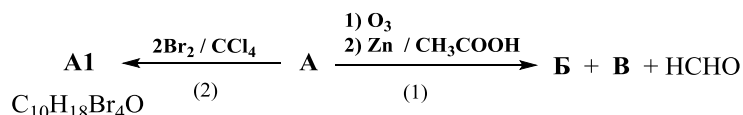


Схема 1

Съединението **B** (C_3H_6O) участва в превръщанията от **Схема 2**:

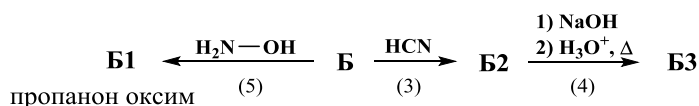


Схема 2

- **B** се получава при разкъсване на двойната връзка по-отдалечена от хиралния център.

1. Напишете структурната формула на **B**. Напишете уравненията на взаимодействията от **Схема 2**. Наименувайте съединенията **B2** и **B3** по IUPAC.

Съединението **V** ($C_6H_{10}O_3$) участва в превръщанията от **Схема 3**:

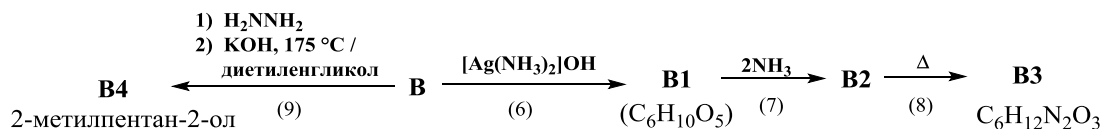
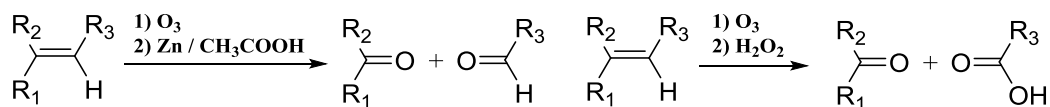


Схема 3

2. Запишете с изравнени уравнения процесите от **Схема 3**. Наименувайте съединението **V1** по IUPAC.
3. Напишете структурната формула на съединението **A** и означете хиралния му център с (*). Напишете клиновидните формули на двата енантиомера на съединение **A**. Наименувайте съединенията **A** и **V** по IUPAC.
4. Напишете структурната формула на съединението **A1**.

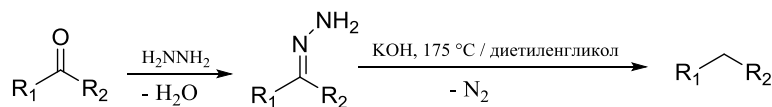
Допълнителна информация:

Взаимодействие 1 от **Схема 1** се нарича озонлиза и се прилага за „контролирано“ разцепване на двойна $C=C$ връзка, като в зависимост от последващата обработка, се получават карбонилни съединения или карбоксилни киселини.



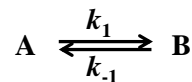
R_1, R_2, R_3 и $R_4 = \text{H}, \text{Alkyl}, \text{Aryl}$

Взаимодействие 9 от **Схема 3** е реакция на Кижнер-Волф – редукция на карбонилната група до метиленова.



Задача 5

За обратим процес, който се описва с уравнението вдясно, са проведени кинетични експерименти при 25 °С. Получени са следните резултати:



- ✓ скоростна константа на правата реакция $k_1 = 7,66 \times 10^{-7} \text{ min}^{-1}$;
- равновесна константа $K = 1,30$.

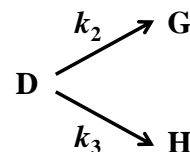
Кинетичното уравнение на този сложен процес има вида:

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

където: x_t – степен на превръщане (в mol/L) в момента t , x_∞ – степен на превръщане (в mol/L) при достигане на равновесие, k_1 и k_{-1} – скоростни константи на правата и обратната реакции.

- 1 Изчислете скоростната константа на обратната реакция k_{-1} . Представете даденото кинетично уравнение в логаритмичен вид чрез алгебрични преобразувания. Изразете x_∞ като функция на k_1 , k_{-1} и началните концентрации на **A** и **B**, означени с a и b .
- 2 Изчислете времето t (в денонощия), за което 40 % от изходното вещество **A** се превръщат в продукта **B**, ако в началния момент има само **A**.

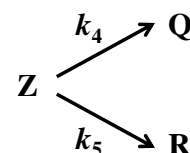
В друг кинетичен експеримент веществото **D** се разлага до веществата **G** и **H** по две паралелни реакции със скоростни константи и активиращи енергии k_2 , E_2 и k_3 , E_3 . Получени са следните резултати:



- ✓ при температура 10 °С, $k_2/k_3 = 10$;
- ✓ при температура 40 °С, $k_2/k_3 = 0,10$.

- 3 Изчислете $\Delta E = E_3 - E_2$ (в kJ/mol).

Проведен е кинетичен експеримент с друго вещество **Z**, което се разлага до веществата **Q** и **R** по две паралелни реакции от първи порядък със скоростни константи k_4 и k_5 , като в началото няма **Q** и **R**. Получени са следните резултати:



- ✓ времето за превръщане на 1/3 от началното количество на **Z** е 7,0 min;
- ✓ добивът на веществото **Q** в края на процеса е 63 %.

Кинетичното уравнение на този сложен процес, записано в логаритмичен вид, има вида:

$$\ln[x_0/(x_0 - x_t)] = (k_4 + k_5) t,$$

където: x_0 – начална концентрация на **Z** (в mol/L), x_t – степен на превръщане (в mol/L) в момента t , k_4 и k_5 – скоростни константи на двете паралелни реакции.

- 4 Изчислете скоростните константи k_4 и k_5 на двете паралелни реакции.

Данни: Универсална газова константа: 8,314 J/(mol×K); 0 °С = 272,15 K, $\exp(y) = e^y$

ПРАКТИКА

(качествен химичен анализ)

A. Виртуален експеримент

В седем епруветки има безцветни индивидуални водни разтвори: P1, P2, P3, P4, P5, P6 и P7, на неорганични вещества, при разтварянето на които се получават йони от приложената таблица за разтворимост (Вж. стр. 4); солите в сред тези вещества не са двойни.

При смесване на разтворите помежду им се наблюдават описаните явления.

- I. При добавяне на разтвор P1:
 - Към разтвори P3 и P4, се получават бели аморфни утайки, разтворими в излишък от P1
 - Към разтвор P5, се получава бяла утайка, неразтворима в излишък от P1
 - Към разтвор P6, се получава бяла утайка, която се превръща в кафява утайка, неразтворима в излишък от P1
 - Към разтвор P7, се отделя газ без цвят, който променя цвета на влажен червен лакмус в синьо
 - Към разтвор P2 – няма реакция
- II. При добавяне на разтвор P2:
 - Към разтвор P4, се получава бяла аморфна утайка, разтворима в излишък от P2
 - Към разтвори P3 и P5, се получават бели утайки, неразтворими в излишък от P2
 - Към разтвор P6, се получава бяла утайка, която се превръща в кафява утайка, разтворима в P2
 - Към разтвор P7 – няма реакция
- III. При добавяне на разтвор P3:
 - Към разтвор P6, се получава бяла утайка, която при престояване на светло потъмнява
 - Към разтвор P7, се получава бяла аморфна утайка
 - Към разтвори P4 и P5 – няма реакция
- IV. При добавяне на разтвор P4:
 - Към разтвори P5 и P7, веднага се получават бели утайки
 - Към разтвор P6, бавно (след малко изчакване) се получава бяла утайка, която не потъмнява на светлина
- V. При добавяне на разтвор P5 към разтвор P6 и към разтвор P7 – няма реакция.
- VI. При добавяне на разтвор P6 към разтвор P7, се получава черна утайка.

Описаните наблюдения са показани в следната таблица:

	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7
P1	 	/	(б) ↓*	(б) ↓*	(б) ↓	(к) ↓	↑
P2	 	 	(б) ↓	(б) ↓*	(б) ↓	(к) ↓*	/
P3	 	 	 	/	/	(б) ↓	(б) ↓
P4	 	 	 	 	(б) ↓	(б) ↓	(б) ↓
P5	 	 	 	 	 	/	/
P6	 	 	 	 	 	 	(ч) ↓
P7	 	 	 	 	 	 	
цвят на утайките: (б) – бяла; (к) – кафява; (ч) – черна							
↓ – получава се утайка; ↑ – отделя се газ; * – утайката е разтворима в един от разтворите							

- 1 Определете кое е разтвореното вещество във всяка от седемте епруветки.
- 2 Изразете с изравнени съкратени йонни уравнения описаните взаимодействия между откритите вещества.
- 3 Кои от получаващите се утайки:
 - а) Ще се разтворят в азотна киселина – обяснете защо и изразете с изравнени химични уравнения реакциите на разтварянето им?
 - б) Няма да се разтварят в азотна киселина – обяснете защо?
- 4 Оценете какво е рН (> 7 ; < 7 ; $= 7$) на разтворите в седемте епруветки и обяснете защо?

Б. Реален експеримент

На статив пред вас има четири номерирани епруветки с водни разтвори на четири от разтворите от виртуалния експеримент (А).

- 5 Определете кое е разтвореното вещество във всяка от четирите епруветки без да използвате допълнителни реактиви.

Протолизни константи на някои протолити.

H ₂ CO ₃	$K_{a,1} = 4,45 \times 10^{-7}$, $K_{a,2} = 4,69 \times 10^{-11}$
H ₃ PO ₄	$K_{a,1} = 7,52 \times 10^{-3}$, $K_{a,2} = 6,31 \times 10^{-8}$, $K_{a,3} = 1,26 \times 10^{-12}$
H ₂ S	$K_{a,1} = 8,9 \times 10^{-8}$, $K_{a,2} = 1,3 \times 10^{-13}$
H ₂ CrO ₄	$K_{a,1} = 1,6 \times 10^{-1}$, $K_{a,2} = 3,2 \times 10^{-7}$
NH ₃	$K_b = 1,76 \times 10^{-5}$

ПЕРИОДИЧНА ТАБЛИЦА НА ХИМИЧНИТЕ ЕЛЕМЕНТИ

Период	1 IA	← Група →										13 IIIA	14 IVA	15 VA	16 VIA	17 VIIA	18 VIIIA	
1	1 H 1.0080																2 He 4.0026	
2	3 Li 6.94	4 Be 9.0122											5 B 10.81	6 C 12.011	7 N 14.007	8 O 15.999	9 F 18.998	10 Ne 20.180
3	11 Na 22.990	12 Mg 24.305	3 IIIB	4 IVB	5 VB	6 VIB	7 VIIB	8	9 ← VIIIБ →	10	11 IB	12 IIB	13 Al 26.982	14 Si 28.085	15 P 30.974	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
4	19 K 39.098	20 Ca 40.078	21 Sc 44.956	22 Ti 47.867	23 V 50.942	24 Cr 51.996	25 Mn 54.938	26 Fe 55.845	27 Co 58.933	28 Ni 58.693	29 Cu 63.546	30 Zn 65.38	31 Ga 69.723	32 Ge 72.630	33 As 74.922	34 Se 78.971	35 Br 79.904	36 Kr 83.798
5	37 Rb 85.468	38 Sr 87.62	39 Y 88.906	40 Zr 91.224	41 Nb 92.906	42 Mo 95.95	43 Tc (97)	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
6	55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57 La 138.91	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)
7	87 Fr (223)	88 Ra (226)	89 Ac (227)	104 Rf (267)	105 Db (268)	106 Sg (269)	107 Bh (270)	108 Hs (269)	109 Mt (277)	110 Ds (281)	111 Rg (282)	112 Cn (285)	113 Nh (286)	114 Fl (290)	115 Mc (290)	116 Lv (293)	117 Ts (294)	118 Og (294)

лантаноиди	57 La 138.906	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm (145)	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.05	71 Lu 174.97
актиноиди	89 Ac (227)	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np (237)	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (252)	100 Fm (257)	101 Md (258)	102 No (259)	103 Lr (262)

РЕД НА ОТНОСИТЕЛНА АКТИВНОСТ

Li	K	Ba	Ca	Na	Mg	Al	H ₂ +2OH ⁻	Zn	Fe	Ni	Pb	H ₂	Cu	4OH ⁻	Ag	Hg	2H ₂ O	2Cl ⁻	Au
Li ⁺	K ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	2H ₂ O	Zn ²⁺	Fe ²⁺	Ni ²⁺	Pb ²⁺	2H ⁺	Cu ²⁺	O ₂ +2H ₂ O	Ag ⁺	Hg ²⁺	O ₂ +4H ⁺	Cl ₂	Au ³⁺

РЕД НА ЕЛЕКТРООТРИЦАТЕЛНОСТ

Cs < K < Na < Ba < Li < Ca < Mg < Zn < Al < Fe < Cu < Ag < Ni < Si < P < H < I < C < S < Br < Cl < N < O < F

РАЗТВОРИМОСТ НА СОЛИ, ХИДРОКСИДИ И КИСЕЛИНИ ВЪВ ВОДА

анион катион	OH ⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	S ²⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	CO ₃ ²⁻	CrO ₄ ²⁻
H ⁺	X								Г	
NH ₄ ⁺	Г								Г	
Na ⁺										
Mg ²⁺	MP							MP	MP	
Ca ²⁺	CP						CP	MP	MP	
Ba ²⁺	†						MP	MP	MP	MP
Al ³⁺	MP*					BB		MP	BB	
Pb ²⁺	MP*		CP	CP	MP	MP	MP	MP	MP	MP
Ag ⁺	MP ^{2*}		MP ^{2*}	MP ^{2*}	MP	MP	CP	MP	MP	MP
Cu ²⁺	MP ^{2*}				MP [§]	MP		MP	MP	MP
Zn ²⁺	MP ^{3*}					MP		MP	MP	MP
Fe ²⁺	MP					MP		MP	MP	MP
Fe ³⁺	MP				§	MP		MP	BB	BB

Веществото е разтворимо:

* в алкална основа,

2* в амоняк,

3* в алкална основа и в амоняк

† – може да има помътняване от BaCO₃ (или Ba(OH)₂?)

§ – протича окислително-редукционно взаимодействие

– Разтворимо вещество

CP – Средно разтворимо вещество[&]

BB – Взаимодействие с вода
(хидролиза)

Г – Газ

MP – Малко разтворимо вещество

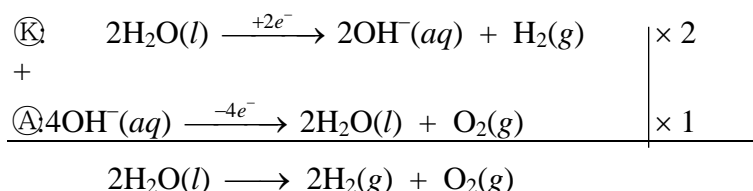
& Средно разтворимите утайки обикновено се образуват бавно!

ПРИМЕРНИ ОТГОВОРИ И РЕШЕНИЯ НА ЗАДАЧИТЕ

ТЕОРИЯ

Задача 1

1) При електролиза на алкален воден разтвор на електродите протичат процесите:



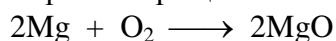
Намалява масата на разтворителя – вода и се увеличава масовата част на разтвореното вещество – натриева основа.

2а) Ако тлееща клечка се внесе в газа, отделящ се от катода (H_2), тя ще се задуши и ще изгасне; ако се внесе в газа, отделящ се на анода (O_2), тя ще се разгори.

бi) Нагрят магнезиева пластина

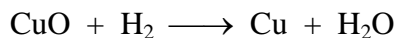
– няма да се промени в катодния газ (H_2)

– ще се разгори с искрящ пламък в анодния газ (O_2):



бii) Нагрят медна тел, покрита с оксид

– ще се изчисти от оксидните отлагания в катодния газ (H_2):



– няма да се промени в анодния газ (O_2):

3) Начална маса на разтвора за електролизиране:

$$m_0 = 500,0 \text{ mL} \times 1,050 \text{ g/mL} = 525,0 \text{ g}$$

Маса на натриева основа в разтвора:

$$m(\text{NaOH}) = 525,0 \text{ g} \times 0,0465 = 24,4125 = 24,4 \text{ g}$$

Маса на разтвора в края на електролизата:

$$m = \frac{24,41 \text{ g}}{0,0940} = 259,68 = 259,7 \text{ g}$$

Водата, разложила се при електролизата:

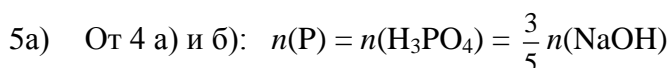
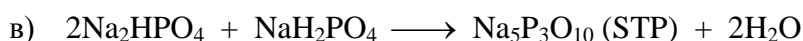
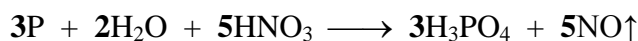
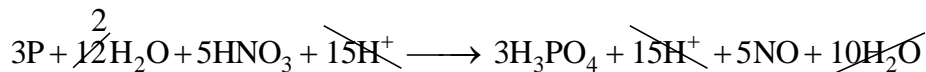
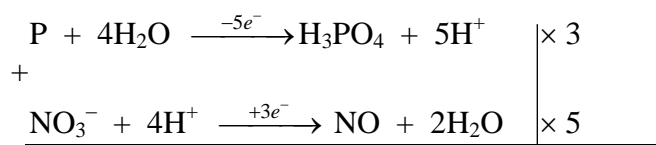
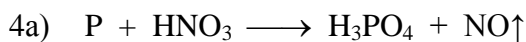
$$m(\text{H}_2\text{O}) = m_0 - m = 525,0 - 259,7 = 265,3 \text{ g}; \quad n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{265,3 \text{ g}}{18,015 \text{ g/mol}} = 14,727 = 14,7 \text{ mol}$$

$$n(\text{H}_2) = n(\text{H}_2\text{O}) = 14,70 \text{ mol}; \quad n(\text{O}_2) = \frac{1}{2} n(\text{H}_2\text{O}) = 0,5 \times 14,70 = 7,35 \text{ mol}$$

$$\text{От: } pV = nRT; \quad V = n \frac{RT}{p} = n \frac{0,08206 \frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \times 293,15 \text{ K}}{1 \text{ atm}} = n \times 24,0559 \text{ L/mol}$$

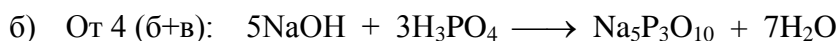
$$V(\text{H}_2) = 14,70 \text{ mol} \times 24,0559 \text{ L/mol} = 353,6 \text{ L};$$

$$V(\text{O}_2) = 7,35 \text{ mol} \times 24,0559 \text{ L/mol} = 176,8 \text{ L}$$



$$\text{От т.3: } n(\text{NaOH}) = \left(\frac{m}{M} \right)_{\text{NaOH}} = \frac{24,4 \text{ g}}{39,997 \text{ g/mol}} = 0,610 \text{ mol}$$

$$m(\text{P}) = (nM)_{\text{P}} = \frac{0,6 \times 0,610 \text{ mol}}{(1-0,0393)} \times 30,974 \text{ g/mol} = 11,80 \text{ g}$$

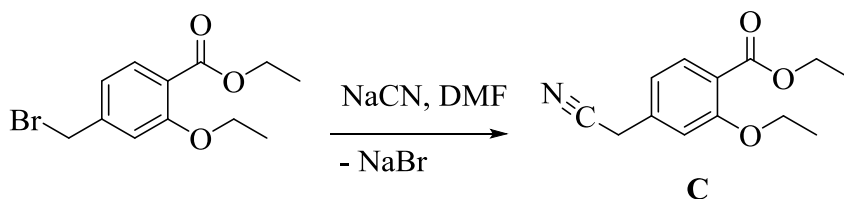
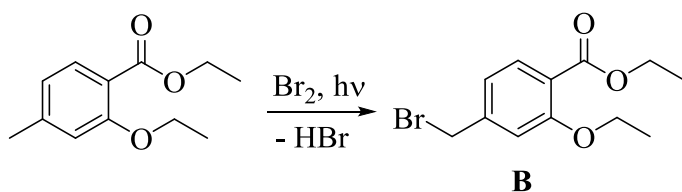
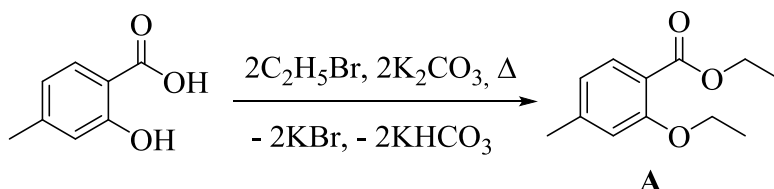


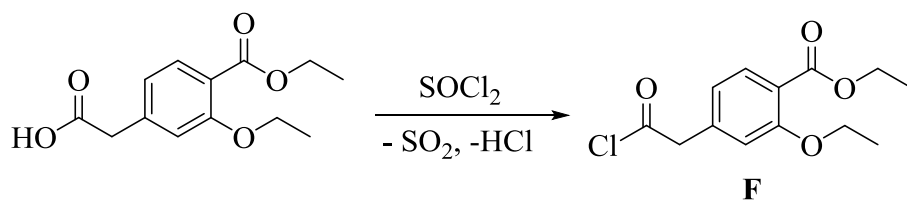
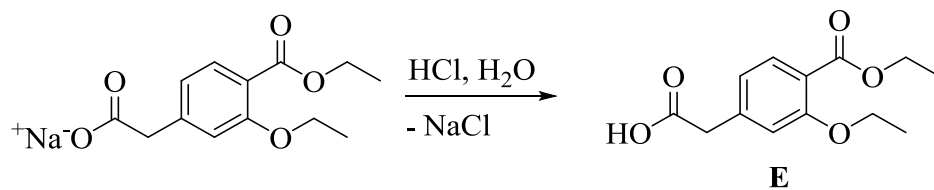
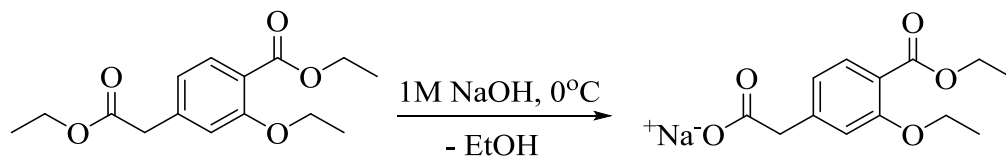
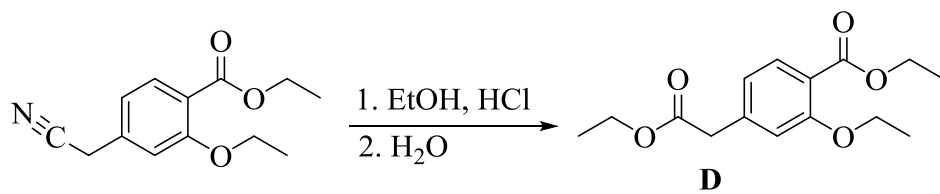
$$n(\text{STP}) = \frac{1}{5} n(\text{NaOH})$$

$$m(\text{STP}) = (nM)_{\text{STP}} = 0,2 \times 0,610 \text{ mol} \times 367,862 \text{ g/mol} = 44,879 \approx 44,9 \text{ g}$$

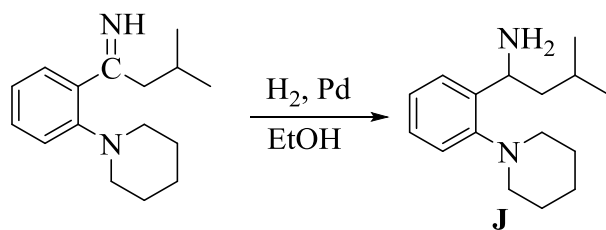
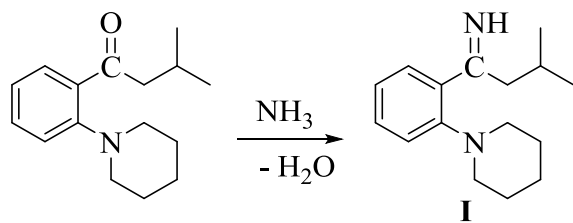
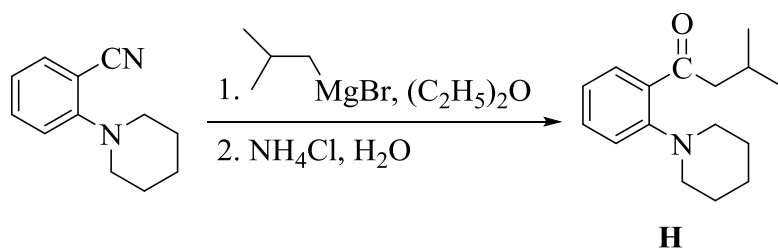
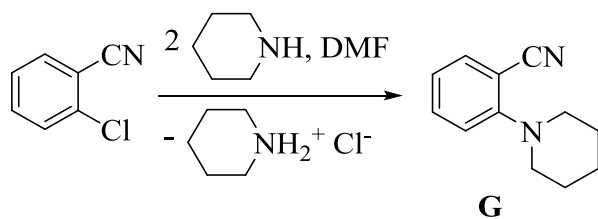
Задача 2

1) Получаване на **F**:

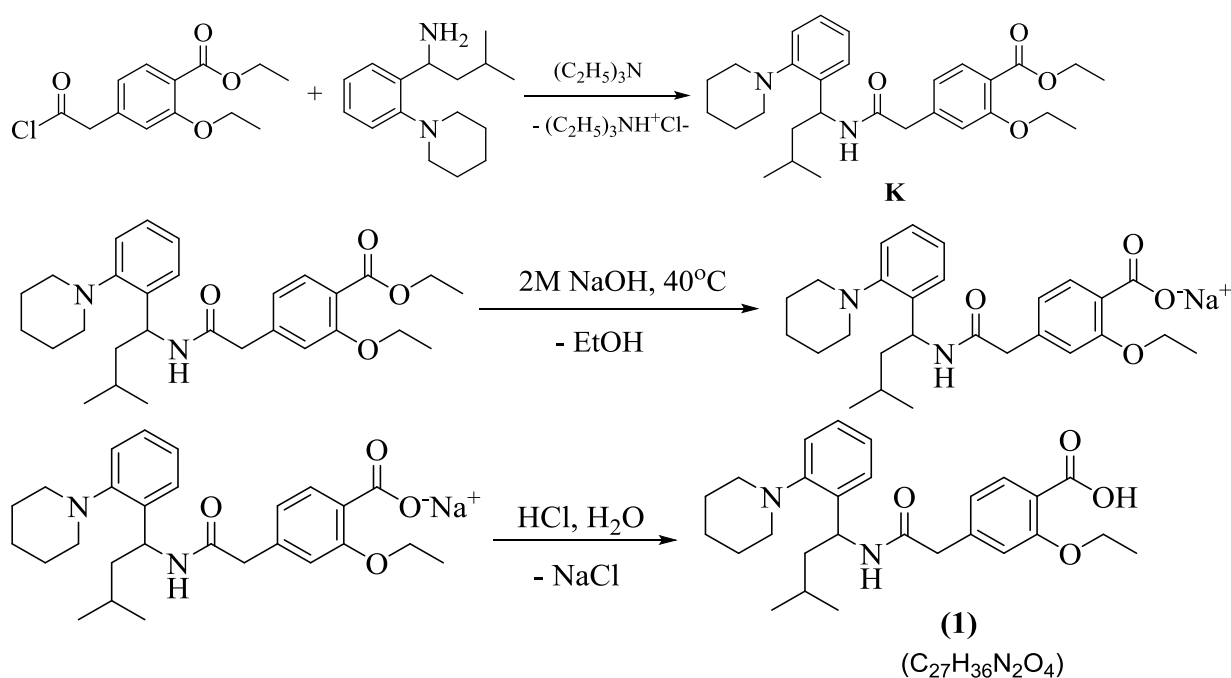




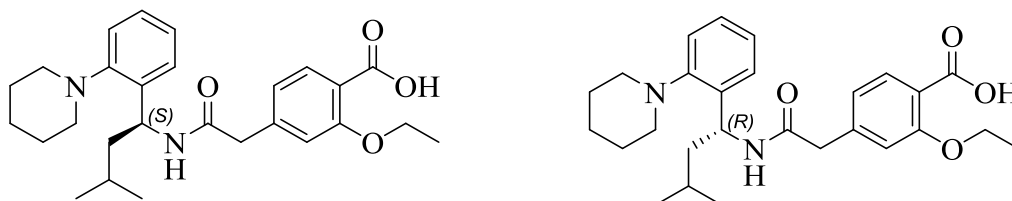
Получаване на **J**:



Получаване на (1):



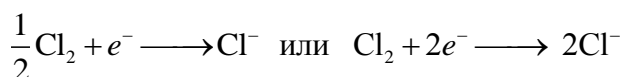
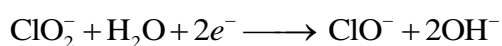
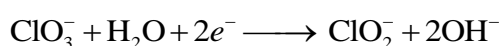
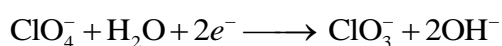
2) Стереизомери на (1):



Те са енантиомери.

Задача 3

1) Полуреакциите от диаграмата на Латимер са, както следва:



2) При пресмятане на стандартните електродни потенциали на двойки несъседни форми на елементите се използва, че ΔG_0 (а не E_0) е функция на състоянието. Тогава имаме:

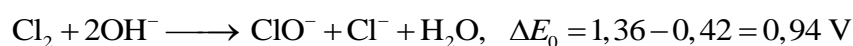
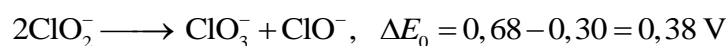
$$\Delta G_0 = -zFE_0 = -F \sum_i z_i E_{0,i} \Rightarrow E_0 = \frac{\sum_i z_i E_{0,i}}{z} = \frac{\sum_i z_i E_{0,i}}{\sum_i z_i}$$

$$E_0(\text{ClO}_4^- / \text{Cl}_2) = \frac{2 \times 0,37 + 2 \times 0,30 + 2 \times 0,68 + 1 \times 0,42}{7} = 0,45 \text{ V}$$

$$E_0(\text{ClO}_3^- / \text{Cl}_2) = \frac{2 \times 0,30 + 2 \times 0,68 + 1 \times 0,42}{5} = 0,48 \text{ V}$$

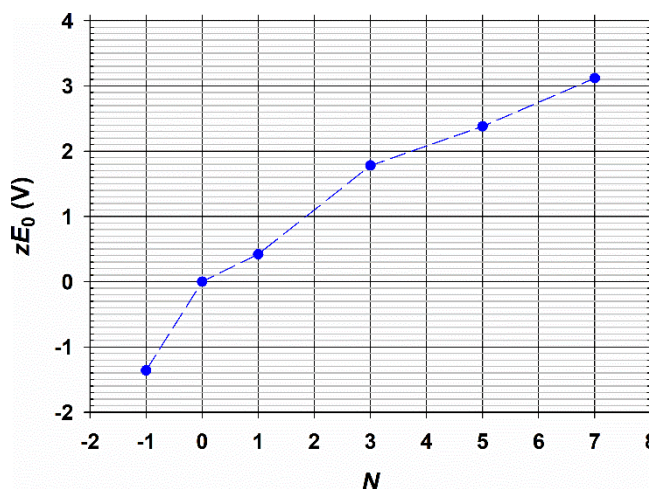
$$E_0(\text{ClO}_2^- / \text{Cl}_2) = \frac{2 \times 0,68 + 1 \times 0,42}{3} = 0,59 \text{ V}$$

3) ClO_2^- и Cl_2 имат склонност към диспропорциониране при $\text{pH} = 14$.




4) Данни и диаграма на Фрост

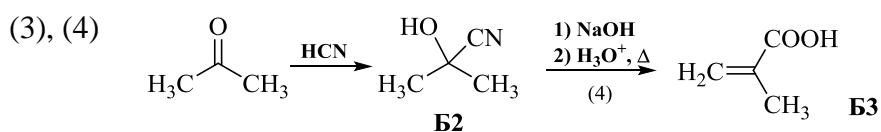
N	zE_0 (V)
-1	-1,36
0	0
1	0,42
3	1,78 (1,77)
5	2,38 (2,40)
7	3,12 (3,15)



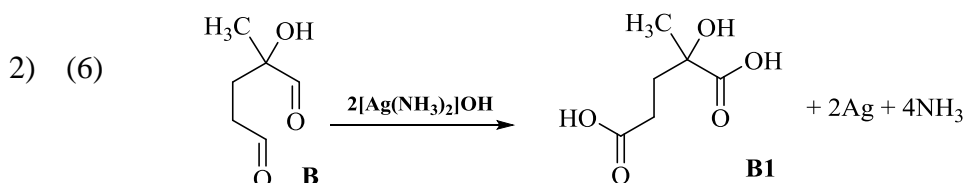
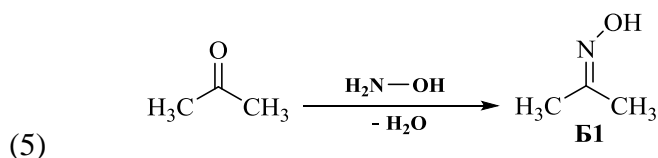
Най-стабилната форма на хлор при $\text{pH} = 14$ е Cl^- .

Задача 4

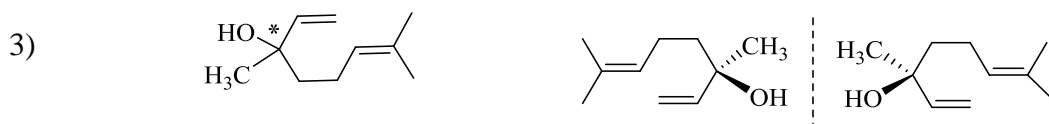
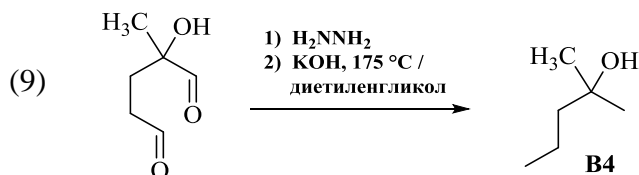
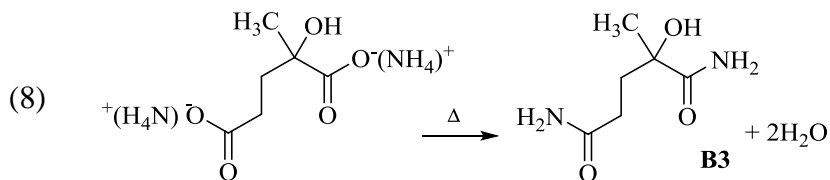
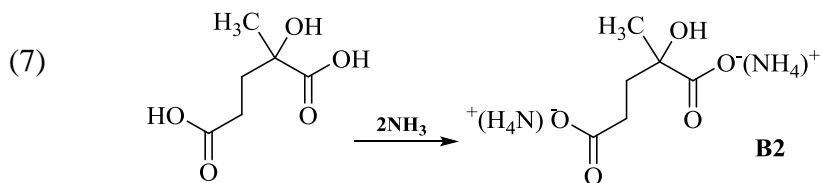
1)  Б



Б2 – 2-метил-2-хидроксипропаннитрил, **Б3** – 2-метилпроп-2-енова киселина



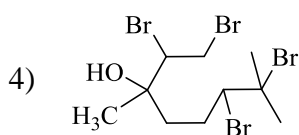
Б1 – 2-метил-2-хидроксипентандиова киселина



Наименования:

A – 3,7-диметилокт-1,6-диен

B – 2-метил-2-хидроксипентандиал



Задача 5

1) Скоростната константа k_{-1} на обратната реакция е:

$$k_{-1} = \frac{k_1}{K} = \frac{7,66 \times 10^{-7}}{1,30} = 5,89 \times 10^{-7} \text{ min}^{-1}$$

Логаритмичният вид на даденото кинетично уравнение, получен след алгебрични преобразувания, е:

$$\ln \frac{x_{\infty}}{x_{\infty} - x_t} = (k_1 + k_{-1})t$$

$$K = \frac{[B]}{[A]} = \frac{b + x_{\infty}}{a - x_{\infty}} = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad (a - \text{начална концентрация на A; } b - \text{начална концентрация на B)}$$

$$\Rightarrow x_{\infty} = \frac{ak_1 - bk_{-1}}{k_1 + k_{-1}}$$

2) Дадено е, че b е 0: $x_{\infty} = \frac{ak_1}{k_1 + k_{-1}}$

Търси се времето, за което са реагирали 40% от веществото A: $x_t = 0,4a$

$$t = \ln \frac{x_\infty}{k_1 + k_{-1}} = \frac{\ln \left(\frac{\frac{ak_1}{k_1 + k_{-1}}}{\frac{ak_1}{k_1 + k_{-1}} - 0,4a} \right)}{k_1 + k_{-1}} = \frac{\ln \frac{k_1}{0,6k_1 - 0,4k_{-1}}}{k_1 + k_{-1}} = \frac{\ln \frac{7,66 \times 10^{-7}}{0,6 \times 7,66 \times 10^{-7} - 0,4 \times 5,89 \times 10^{-7}}}{7,66 \times 10^{-7} + 5,89 \times 10^{-7}} = 9,07 \times 10^5 \text{ min} = 630 \text{ денонощия}$$

$$3) \quad \ln \frac{k_2^{(10)}}{k_3^{(10)}} = \ln \frac{A_2}{A_3} - \frac{1}{RT^{(10)}} (E_2 - E_3) \quad \text{ур. (1)}$$

$$\ln \frac{k_2^{(40)}}{k_3^{(40)}} = \ln \frac{A_2}{A_3} - \frac{1}{RT^{(40)}} (E_2 - E_3) \quad \text{ур. (2)}$$

След изваждане на ур.(1) от ур.(2) се получава:

$$\ln \frac{k_2^{(40)} / k_3^{(40)}}{k_2^{(10)} / k_3^{(10)}} = \frac{1}{R} \times (E_3 - E_2) \times \left(\frac{1}{T^{(40)}} - \frac{1}{T^{(10)}} \right)$$

$$\Delta E = E_3 - E_2 = \ln \frac{k_2^{(40)} / k_3^{(40)}}{k_2^{(10)} / k_3^{(10)}} \times \frac{1}{\frac{1}{R} \times \left(\frac{1}{T^{(40)}} - \frac{1}{T^{(10)}} \right)} = \ln \frac{0,10 / 0,10}{8,314 \times \left(\frac{1}{313,15} - \frac{1}{283,15} \right)} = 113163 \text{ J/mol} = 113 \text{ kJ/mol}$$

$$4) \quad k_4 + k_5 = \frac{1}{t_{1/3}} \times \ln \frac{x_0}{x_0 - x_0 / 3} = \frac{\ln 1,5}{7,0}$$

$$k_4 + k_5 = 0,058 \text{ min}^{-1} \quad \text{ур. (3)}$$

Щом добивът на Q е 63%, добивът на R е 37% и отношението на добивите на Q и R е равно на отношението на скоростните константи k_4 и k_5 на съответните реакции, по които тези продукти се получават.

$$\frac{k_4}{k_5} = \frac{63}{37} \quad \text{ур. (4)}$$

След решаване на системата уравнения (3) и (4) се получава:

$$k_4 = 0,037 \text{ min}^{-1}; \quad k_5 = 0,021 \text{ min}^{-1}$$

ПРАКТИКА

А. Виртуален експеримент

1) Откриване на разтворените вещества P1 – P7

I. При добавяне на разтвор P1 и P2:

- Към разтвор P6 се получава бяла утайка, която се превръща в кафява утайка, неразтворима в P1 и разтворима в P2
 - P6 съдържа Ag^+ (**сребърната сол може да е само нитрат!**).
Получава се $\text{AgOH}\downarrow$ (б), който се превръща в $\text{Ag}_2\text{O}\downarrow$ (к). AgOH и Ag_2O са неразтворими в алкална основа (NaOH – P1) и разтворими в NH_3 (P2).
➤P6 е AgNO_3 , P1 е NaOH , ➤P2 е NH_3
- Към P3 се получава бяла аморфна утайка, разтворима в P1 (NaOH), но неразтворима в P2 (NH_3)
 - P3 съдържа Pb^{2+} (нитрат) или Al^{3+} (нитрат, сулфат или халогенид)
- Към P4 се получава бяла аморфна утайка, разтворима в P1 (NaOH) и в P2 (NH_3)
 - P4 съдържа Zn^{2+} (нитрат, сулфат или халогенид)
- Към P5 се получава бяла утайка, неразтворима в P1 (NaOH) и в P2 (NH_3)
 - P5 съдържа Ca^{2+} , Mg^{2+} или Ba^{2+}
- Към P7 – отделя се безцветен газ, който променя навлажнен червен лакмус в синьо
 - P7 съдържа NH_4^+
- При смесване на P1 и P2 – няма реакция
 - потвърждава се, че P1 е NaOH , P2 е NH_3

II. При смесване на P6 (AgNO_3) с:

- P3 се получава бяла утайка, която при престояване на светло потъмнява ($\text{AgCl}\downarrow$)
 - P3 съдържа хлорид, следователно не е оловна, а алуминиева сол
➤P3 е AlCl_3
- P4 (цинкова сол) бавно (след изчакване) се получава бяла утайка, която не потъмнява на светло ($\text{Ag}_2\text{SO}_4\downarrow$ – средно разтворим)
 - P4 (цинковата сол) е сулфат
➤P4 е ZnSO_4

III. При добавяне на P4 към P5 веднага се получава бяла утайка

- P5 съдържа Ba^{2+} (нитрат) – бариевият сулфат е малко разтворим и се получава веднага, без изчакване, за разлика от калциевия (средно разтворим)

IV. При смесването на P5 с P6 не пада утайка

- бариевата сол в P5 е нитрат

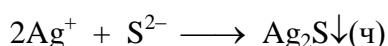
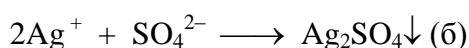
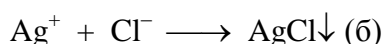
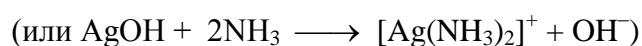
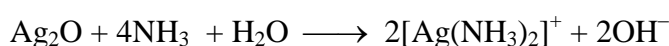
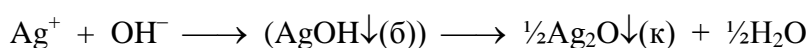
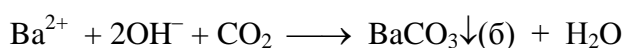
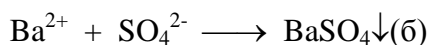
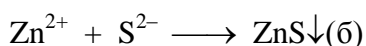
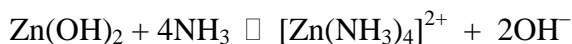
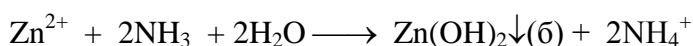
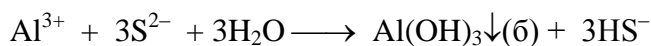
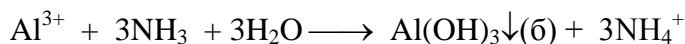
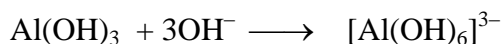
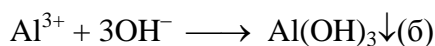
➤P5 е $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$

V. При добавяне на P3 (AlCl_3), P4 (ZnSO_4) и P6 (AgNO_3) към P7 (амониева сол) се получават две бели утайки ($\text{Al}(\text{OH})_3$ и ZnS) и една черна утайка (Ag_2S). P7 няма реакция с P2 (NH_3) и P5 ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$).

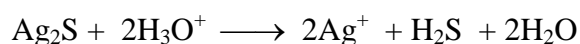
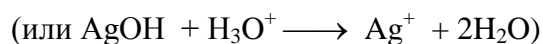
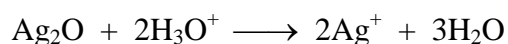
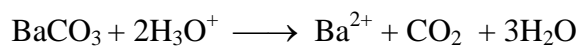
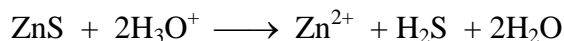
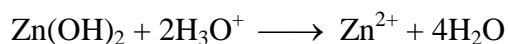
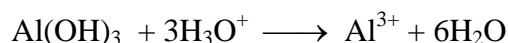
- P7 съдържа S^{2-} (амониев сулфид).

➤P7 е $(\text{NH}_4)_2\text{S}$

2) Аналитични реакции на веществата P1 – P7



3а) В азотна киселина ще се разтворят $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, ZnS , BaCO_3 , Ag_2O , (AgOH) и Ag_2S , защото са хидроксиди и утайки на аниони на слаби киселини.



б) В азотна киселина няма да се разтворят BaSO_4 , Ag_2SO_4 и AgCl , защото са утайки на аниони на силни киселини.

- 4) • Разтвори с $\text{pH} > 7$: NaOH – силна основа, NH_3 – слаба основа, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ – сол на слаба основа (NH_3) и слаба киселина (HS^-), но NH_3 е по-силен протолит от киселината HS^- .
- Разтвори с $\text{pH} < 7$ са соли на силна киселина и слаба основа: ZnSO_4 , AlCl_3 , AgNO_3

- Разтвори с $\text{pH} = 7$: $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ – сол на силна киселина и силна основа

Б. Реален експеримент

5) Ако разтворите в четирите епруветки са E1, E2, E3 и E4, при взаимното им смесване се наблюдават следните промени:

i. При добавяне на E4:

- към E1 и E2 се получават бели аморфни утайки, разтворими в E4

○ E1 и E2 са P3 (AlCl_3) и P4 (ZnSO_4) – без да се знае точното съответствие

➤E4 е NaOH (P1)

- към E3 се получава бяла утайка, неразтворима в E4

➤E3 е $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (P5)

ii. При добавяне на E1:

- към E3 веднага се получава бяла утайка (BaSO_4)

➤E1 е ZnSO_4 (P4), E2 е AlCl_3 (P3)

- към E2 – няма реакция

○ потвърждава се, че E1 е ZnSO_4 (P4) и E3 е AlCl_3 (P3)

	E1	E2	E3	E4
E1	X	/	(б) ↓	(б) ↓*
E2	X	X	/	(б) ↓*
E3	X	X	X	(б) ↓
E4	X	X	X	X
цвят на утайката: (б) – бяла				
↓ – получава се утайка; * – утайката е разтворима в един от разтворите				