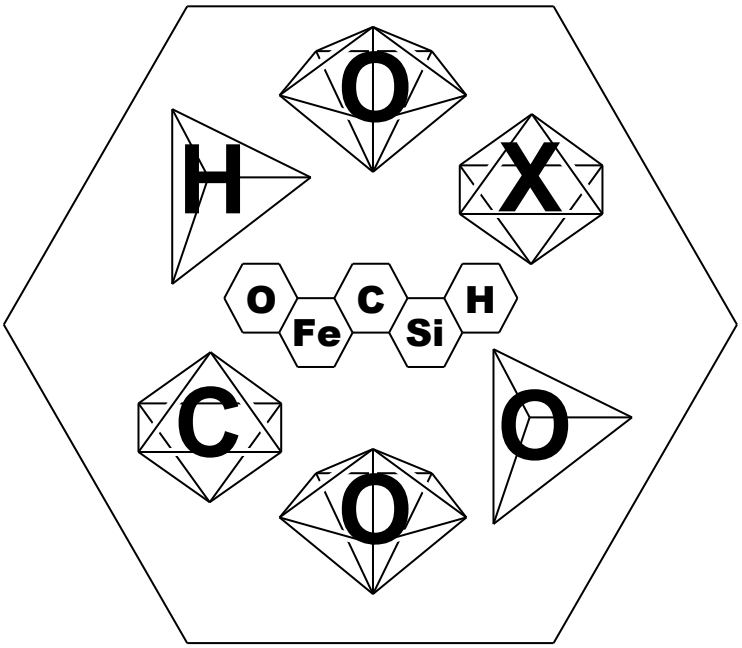


LVII НАЦИОНАЛНА ОЛИМПИАДА

ПО ХИМИЯ И ОПАЗВАНЕ НА ОКОЛНАТА СРЕДА

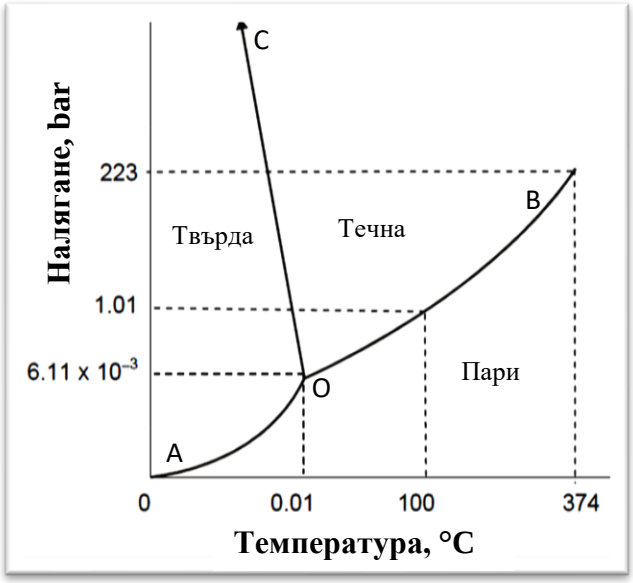
Подборно контролно, 24 – 25 април 2025 год.

ТЕОРИЯ

<u>Задача 1.</u> Вода

A. Фазова диаграма

Водата, често срещано вещество около нас, съществува в три различни фази: твърда (лед), течна и газообразна (пари). (При високи налягания съществуват различни твърди фази на леда, но тук няма да ги разглеждаме.) Фазовата диаграма на водата в координати *налягане-температура* е представена схематично по-долу:



1. При каква температура и налягане трите фази на водата са в равновесие?
2. Как се изменя температурата на кипене на водата и температурата на топене на леда при понижаване на налягането? Обяснете като използвате (i) фазовата диаграма; (ii) уравнението на Клаузиус-Клапейрон.

Кривата на съвместно съществуване на течност и пари завършва в критичната точка (T_c, p_c).

3. **Обяснете** с две изречения какво означава тази точка?
4. В **каква фаза** е водата при:
   (i) T = 300 K, p = 12,0 bar;
   (ii) T = 270 K, p = 1,00 bar?
5. При **какви налягания** ледът може да сублимира?

При зададени температура и налягане за точка от линията на съвместно съществуване на течност и пари, молните обеми вода в двете фази са съответно $V_{m,l}$ = 3,15×10^{-5} m^3 и $V_{m,v}$ = 15,8×10^{-5} m^3.

6. **Определете** обемните части на течната и паровата фази за 1,00 mol вода в съд с обем 0,100 L при зададени температура и налягане.

Автоклавите, използвани за стерилизация на медицински инструменти, работят с вряща вода при температура 120 °C, за да унищожат повечето бактерии.

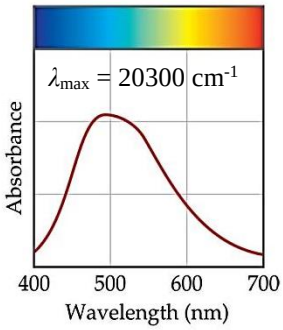
7. **Изчислете** необходимото налягане за постигане на тази цел. Изменението на молната енталпия на изпарение на водата при нормалната температура на кипене е 40,66 kJ mol^{-1}. При какви допускания сте направили изчисленията?

Изменението на молната енталпия на стапяне при нормалната температура на замръзване (273,15 K) е 6008 J mol^{-1}.

8. **Изчислете** налягането, при което течна вода и лед са в равновесие при –0,200 °C. Плътността на леда е 917 kg m^{-3}, а плътността на течната вода е 1000 kg m^{-3}. При какви допускания сте направили изчисленията?

В. Аквакомплекси

Водата образува стабилни аквакомплекси с йоните на металите от първия преходен ред на ПТ. На фигурата вдясно е представен абсорбционният спектър във видимата област на комплекса $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$.



9. От спектралните данни **изчислете** параметъра на разцепване Δ_o (в kJ mol^{-1}). **Какъв** е цветът на комплекса?

10. **Изчислете** стойността на енергията на стабилизация на кристалното поле (CFSE. kJ/mol) за този комплекс.

Разцепването по енергия на d-орбиталите на комплексообразувателя в октаедричното поле на лигандите (водни молекули) стабилизира състоянието на d-електроните. Тази допълнителна стабилност се отразява в експерименталната стойност на такива термодинамични величини като енергиите на хидратация, решетъчните енергии и стандартните редукционни потенциали. В таблицата в листа за отговори на въпроси **11, 12** и **13** са дадени експерименталните стойности за енергията на хидратация на двузарядни йони, ΔH_{hydr}, от първия преходен ред на ПТ, както и получени чрез спектроскопски измервания стойности на параметъра на разцепване, Δ_o, в октаедрично поле на водни лиганди за тези йони.

11. Попълнете празните клетки в таблицата, дадена в листа за отговор на в. 11.

12. Начертайте на предоставената ви милиметрова хартия в листа за отговор на в. 12 графики на двете зависимости: $-\Delta H_{hydr}$ = f(n) и $-(\Delta H_{hydr} - CFSE)$ = f(n) (n – брой на d електрони).

13. Коментирайте хода на двете зависимости с две изречения.

Полезна информация:

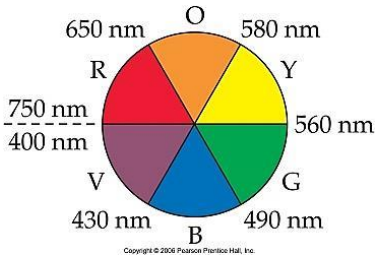
0 °C = 273,15 K; 1 bar = 10^5 Pa $N_A = 6{,}02\times10^{23}$ mol^{-1}

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

$h = 6{,}63\times10^{-34}$ J s; $c = 3{,}00\times10^8$ m s^{-1}

$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$; $\frac{dp}{dT} = \frac{p\Delta H_{vap}}{RT^2}$

$p_2 - p_1 = \frac{\Delta H}{\Delta V} \ln(\frac{T_2}{T_1})$ $\ln\frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H_{vap}}{R}(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2})$



Водата създава *слабо* лигандно поле.

Енергията на хидратация на метален йон се дефинира като изменение на енталпията на следната реакция: $M^{2+}_{(g)} + H_2O_{(l)} \rightarrow M^{2+}_{(aq)}$

ЛИСТ ЗА ОТГОВОРИ

11.

M^{2+}	Ca^{2+}	V^{2+}	Cr^{2+}	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}
Конфигурация на йона, d^n									
Конфигурация на йона, $t_{2g}^{n1}e_g^{n2}$									
CFSE = f(Δ_o)									
Δ_o, kJ mol^{-1}	-	141	167,5	89,7	119,5	119,5	103	155,5	-
CFSE, kJ mol^{-1}									
$-\Delta H_{hydr}$, kJ mol^{-1}	2464	2776	2795	2736	2845	2916	2996	3000	2933
$-(\Delta H_{hydr}$ – CFSE)									

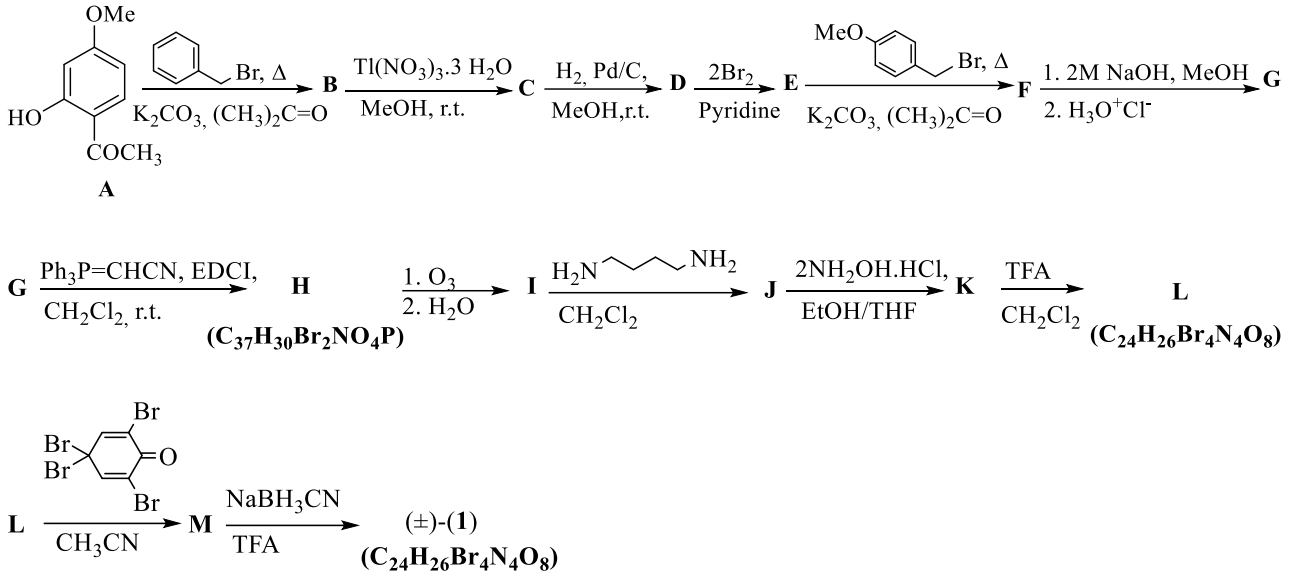
12.

13.

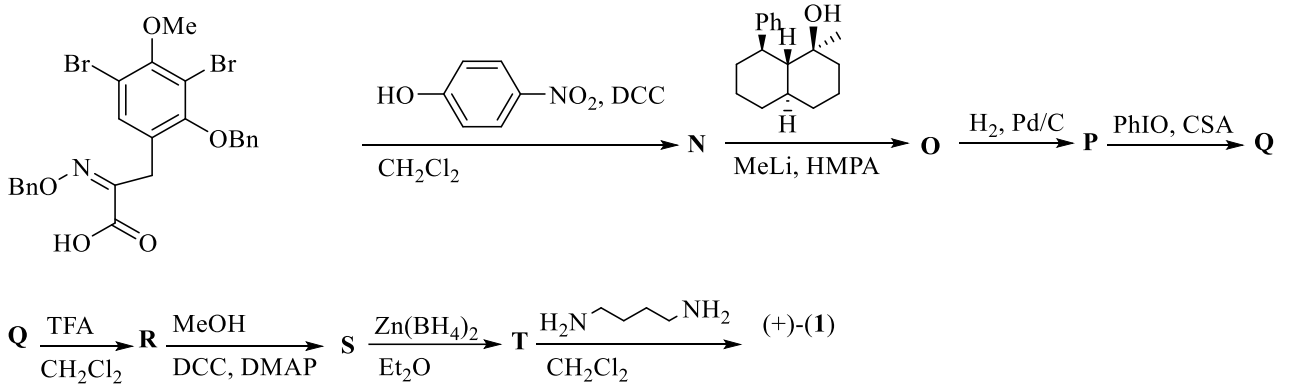
<u>Задача 2.</u> (+)-Aaerothionin

Съединението (+)-*Aaerothionin* [(+)-(**1**)], съдържащо спироизоксазолинови фрагменти, е изолирано от морските гъби *Aplysina aerophoba* и *Verongia thiona*.

На **схема 1** по-долу е представен метод на синтез на (±)-(**1**):



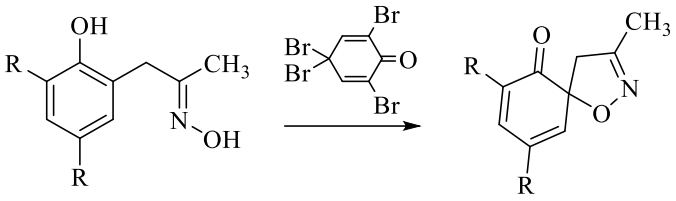
Установено е, че (+)-*Aaerothionin* с (*S*)-конфигурация на въглеродните атом в двата спиро-стереоцентъра, проявява умерена активност срещу туморната клетъчна линия HeLa. На **схема 2** по-долу е представен метод за синтез на (+)-(**1**):



За съединенията и реакциите от схемите е известно, че:

- $Tl(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$ е окислител. Арилметилкетони в среда от метанол (разтворител и реагент) претърпяват окислителна прегрупировка до метиларилацетати.
- EDCI (етил-3-(3-диметиламинопропил)карбодиимид) и DCC (N,N-дициклохексилкарбодиимид) се използват за активиране на карбоксилна група.
- При прехода **I** → **J** съединението **I** и $H_2N(CH_2)_4NH_2$ са в молно отношение 2:1.

- Преходът **L** → **M** е вътрешномолекулен процес. При обработка на *о*-фенолни оксими с 2,4,4,6-тетрабромоциклохексан-2,5-диен-1-он се получават спироизоксазолини:



- HMPA е разтворител.
- Под действие на PhIO в кисела среда протича окислителна циклизация на *о*-фенолни оксими до спироизоксазолини. В **схема 2**, в присъствие на (-)-CSA (камфорсулфонова киселина), реакцията протича с висока диастереоселективност и се получава хирален спироизоксазолин с (*S*)-конфигурация на новосъздадения стереоцентър.
- DMAP (4-(N,N-диметиламино)пиридин) е база.
- При прехода **S** → **T** в **схема 2** главен е продуктът с (*R*)-конфигурация на стереоцентъра.
- При прехода **T** → (+)-(**1**), съединението **T** и $H_2N(CH_2)_4NH_2$ са в молно отношение 2:1.

1. Напишете структурните формули на съединенията от **B** до (±)-(**1**) от **схема 1**.
2. Напишете структурните формули на съединенията от **N** до (+)-(**1**) от **схема 2**. Използвайте клиновидни формули, за да означите конфигурацията на съществуващите или новосъздадените стереоцентрове.
3. Означете конфигурацията на стереоцентровете в съединение (+)-(**1**).
4. Предложете реакционен механизъм за прехода **Q** → **R**.

<u>Задача 3.</u> Лимонена киселина

Лимонената киселина ($H_3Cit = C_6H_8O_7$) и нейните соли са важни метаболити (цикъл на Кребс), редуктори и компоненти в буферни разтвори.

1. Изчислете измененията на енталпията (ΔH_c) и на енергията на Гибс (ΔG_c) за горене на лимонена киселина при стандартни условия (298 K и 1 bar). Запишете получените стойности в kJ/mol и в kcal/g.
2. Сравнете (по екзотермичност и по спонтанност) тези стойности с ΔH_c и ΔG_c за горене на глюкоза при 298 K и 1 bar.
3. Пресметнете pH на 0,100 M разтвор на H_3Cit, отчитайки само първата степен на дисоциация. Покажете, че втората степен на дисоциация може да се пренебрегне.

Приготвени са цитратни буфери, съдържащи лимонена киселина с молна концентрация c_a и тринатриев цитрат с молна концентрация c_s.

4. Пресметнете pH на цитратните буфери, в които (*а*) c_a:c_s = 2:1, (*б*) c_a:c_s = 1:1 и (*в*) c_a:c_s = 1:2, като изведете аналитични изрази за всеки от случаите.

   Обосновани допускания: $[OH^-] << [H^+] << [Na^+]$. *Концентрациите на следните химични форми са пренебрежими:* (*а*) $[Cit^{3-}]$, (*б*) $[Cit^{3-}]$ и $[H_3Cit]$, (*в*) $[H_3Cit]$.

В една от стъпките в цикъла на Кребс, предхождащи получаването на цитрат, се установява равновесен редокс процес, при който L-малат (Mal^{2-}) се превръща в оксалоацетат (Oa^{2-}). Съответните реакции на редукция и техните редокс потенциали при pH = 7 са:

$$Oa^{2-} + 2H^+ + 2e^- \rightarrow Mal^{2-} \qquad E_1^{o\prime} = -0{,}17\ \text{V}$$

$$NAD^+ + H^+ + 2e^- \rightarrow NADH \qquad E_2^{o\prime} = -0{,}32\ \text{V}$$

5. Изчислете отношението на равновесните концентрации $[Oa^{2-}]/[Mal^{2-}]$ при pH = 7, ако знаете, че $[NAD^+]/[NADH] = 200$ в еукариотните клетки при равновесие. *Упътване:* $[H^+] = 10^{-7}$ (pH = 7) *е отчетено в стойностите на редокс потенциалите.*
6. Пресметнете стандартния потенциал (при pH = 0) за редокс двойката H_2Oa/H_2Mal.

Необходима информация (всички термодинамични величини са при 298 K и 1 bar):

$\Delta H_f(H_3Cit_{(s)}) = -1544$ kJ/mol

$\Delta H_f(\text{глюкоза}_{(s)}) = -1273$ kJ/mol

$\Delta H_f(CO_{2(g)}) = -394$ kJ/mol

$\Delta H_f(H_2O_{(l)}) = -286$ kJ/mol

$S(H_3Cit_{(s)}) = 252$ J/(mol·K)

$S(\text{глюкоза}_{(s)}) = 209$ J/(mol·K)

$S(CO_{2(g)}) = 214$ J/(mol·K)

$S(H_2O_{(l)}) = 70$ J/(mol·K)

$S(O_{2(g)}) = 205$ J/(mol·K)

1 cal = 4,184 J

$M(H_3Cit) = 192{,}12$ g/mol

$M(\text{глюкоза}) = 180{,}16$ g/mol

$pK_{a1}(H_3Cit) = 3{,}13$

$pK_{a2}(H_3Cit) = 4{,}76$

$pK_{a3}(H_3Cit) = 6{,}40$

$RT/F = 0{,}0257$ V

$pK_{a1}(H_2Mal) = 3{,}40$

$pK_{a2}(H_2Mal) = 5{,}11$

$pK_{a1}(H_2Oa) = 2{,}55$

$pK_{a2}(H_2Oa) = 4{,}37$

$\text{Ox} + \nu e^- \rightarrow \text{Red},\ E = E^\circ - \frac{RT}{\nu F} \ln \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]}$

ПЕРИОДИЧНА ТАБЛИЦА НА ХИМИЧНИТЕ ЕЛЕМЕНТИ

Период	**1** IA												**13** IIIA	**14** IVA	**15** VA	**16** VIA	**17** VIIA	**18** VIIIA
	1 H 1,0080	**2** IIA	←			**Група**						→						2 He 4,0026
1																		
	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
2																		
	11 Na 22,990	12 Mg 24,305	**3** IIIБ	**4** IVБ	**5** VБ	**6** VIБ	**7** VIIБ	**8**	**9** ← VIIIБ →	**10**	**11** IБ	**12** IIБ	13 Al 26,982	14 Si 28,085	15 P 30,974	16 S 32,06	17 Cl 35,45	18 Ar 39,95
3																		
	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
4																		
	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
5																		
	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)
6																		
	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)
7																		

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)

ПРИМЕРНИ РЕШЕНИЯ НА ЗАДАЧИТЕ

Задача 1

1. Трите фази на водата са в равновесие в т. нар. тройна точка:

$\boldsymbol{T}$ **= 273,16 K;** $\boldsymbol{p}$ **= 6,11×10^{-3} bar**

2. **(i) Крива ОС**: Температурата на топене на леда слабо **се повишава**;

Крива ОВ: Температурата на кипене на водата **се понижава**.

(ii) *За фазовия преход лед - течна вода*:

$\Delta H > 0$; $\Delta V < 0$, защото ледът има по-ниска плътност от течната вода. Следователно $\boldsymbol{\frac{dp}{dT} < 0}$ – **температурата на топене** на леда (слабо) **се повишава** с понижаване на налягането.

За фазовия преход течна вода - пари:

$\Delta H > 0$; $\Delta V > 0$, защото течната вода има по-висока плътност от парите. Следователно $\boldsymbol{\frac{dp}{dT} > 0}$ – **температурата на кипене** на водата **се понижава** с понижаване на налягането.

3. Над критичната температура **няма разграничение между течната и паровата фази** на водата. При и над критичната температура съществува една единствена хомогенна фаза, наречена **свръхкритичен флуид**.

4. (i) **течна фаза**; (ii) **твърда фаза (лед)**

5. При налягания **под 6,11×10^{-3} bar** ледът може да сублимира.

6. Означаваме с χ_l и χ_v молните части на водата в съответно течна и парова фази.

$V = \chi_l \times V_{m,l} + \chi_v \times V_{m,v} = \chi_l \times V_{m,L} + (1 - \chi_l) \times V_{m,v}$

$\chi_l = (V_{m,v} - V)/(V_{m,v} - V_{m,l}) = 0{,}458$

$\boldsymbol{V_l/V} = \chi_l \times V_{m,l}/V =$ **0,144** $\boldsymbol{V_v/V} = 1 - 0{,}145 =$ **0,856**

7. За фазов преход течна вода – пари използваме интегралния вид на ур. на Clausius-Clapeyron:

$\ln\frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H_{vap}}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$; $\ln\frac{p_2}{1{,}01} = \frac{40660}{8{,}314}\left(\frac{1}{373{,}15} - \frac{1}{393{,}15}\right)$; $\boldsymbol{p_2}$ **= 1,97 bar**

Допускания:

1) Идеална парова фаза; 2) Молният обем на кондензираната фаза е незначителен в сравнение с този на паровата фаза; 3) ΔH не зависи от температурата.

8. За равновесие лед-течна вода използваме интегралния вид на уравнението на Clapeyron:

$p_2 - p_1 = \frac{\Delta H}{\Delta V}\ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$ $\Delta V = \left(\frac{1}{1000} - \frac{1}{917}\right) \times 18{,}015 \times 10^{-3} = -1{,}63 \times 10^{-6}$ m^3 mol^{-1}

$p_2 - p_1 = \frac{6008}{-1{,}63\times10^{-6}} \ln\left(\frac{273{,}15-0{,}200}{273{,}15}\right)\frac{1}{10^5} =$ 27,0 bar; $\boldsymbol{p_2}$ = 27,0 + 1,01 = **28,0 bar**

Допускане: За малко изменение на T, $\frac{\Delta H}{\Delta V}$ е константа.

9. $\lambda_{max} = 1/\overline{\nu_{max}} = c/\nu_{max}$ $\quad E = h\times\nu_{max} = h\times c/\lambda_{max} = h\times c\times\overline{\nu_{max}}$

$\Delta_o = N_A\times E = 6{,}02\times10^{23}\times6{,}63\times10^{-34}\times3{,}00\times10^{8}\times2{,}03\times10^{4}\times10^{2}$ = **243 kJ mol^{-1}**

λ_{max} = 493 nm – абсорбирана светлина;

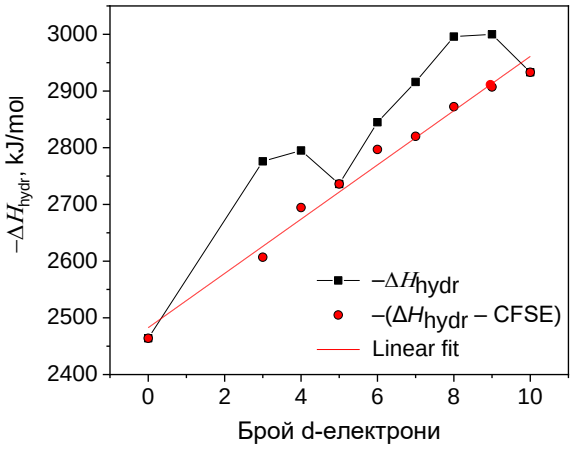
Комплексът се оцветява в допълнителния цвят – **червен**.

10. CFSE = (–2/5)×Δ_o = (–2/5)×243 = **–97 kJ/mol**

11.

M^{2+}	Ca^{2+}	V^{2+}	Cr^{2+}	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}
Конфигурация на йона, d^n	d^0	d^3	d^4	d^5	d^6	d^7	d^8	d^9	d^{10}
Конфигурация на йона, $t_{2g}^{n1}e_g^{n2}$	-	t_{2g}^3	$t_{2g}^3e_g^1$	$t_{2g}^3e_g^2$	$t_{2g}^4e_g^2$	$t_{2g}^5e_g^2$	$t_{2g6}^6e_g^2$	$t_{2g}^6e_g^3$	$t_{2g}^6e_g^4$
CFSE = f(Δ_o)	-	-6/5×Δ_o	-3/5×Δ_o	0	-2/5×Δ_o	-4/5×Δ_o	-6/5×Δ_o	-3/5×Δ_o	0
Δ_o, kJ mol^{-1}	-	141	167,5	89,7	119,5	119,5	103	155,5	-
CFSE, kJ mol^{-1}	-	-169	-100,5	0	-47,8	-95,6	-124	-93,3	0
–ΔH_{hydr}, kJ mol^{-1}	2464	2776	2795	2736	2845	2916	2996	3000	2933
–(ΔH_{hydr} – CFSE)	2464	2607	2694,5	2736	2797	2820	2872	2907	2933

12.

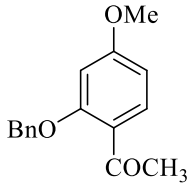


13. Кривата с двата максимума отчита както хидратационната енталпия ΔH_{hydr}, така и енергията на стабилизация на кристалното поле CFSE.

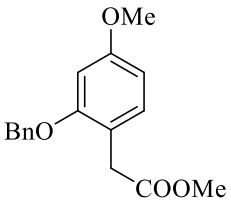
Когато експерименталната стойност на ΔH_{hydr} се коригира с CFSE, се наблюдава линейно изменение с нарастване на атомния номер и намаляване на размера на M^{2+}.

Задача 2

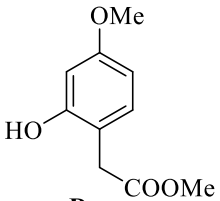
1. Съединения, които се получават по **схема 1:**



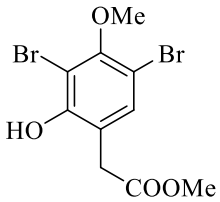
B



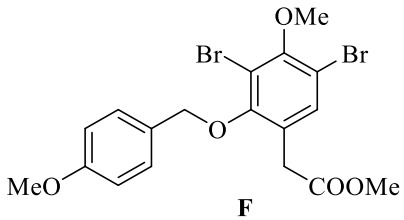
C



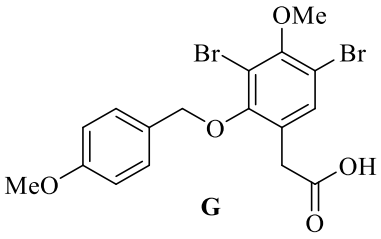
D



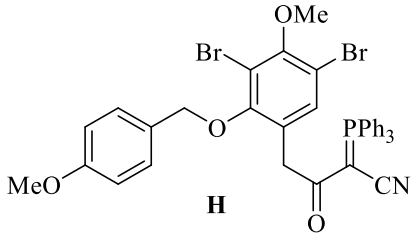
E



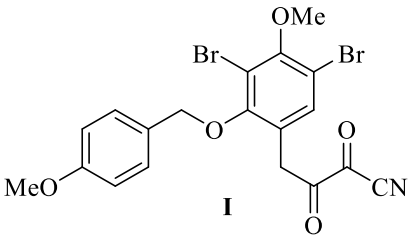
F



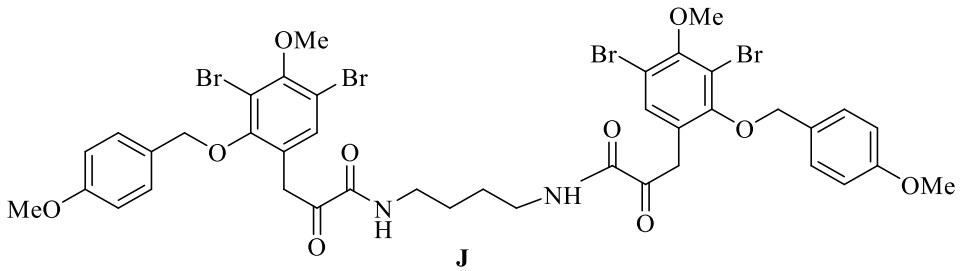
G



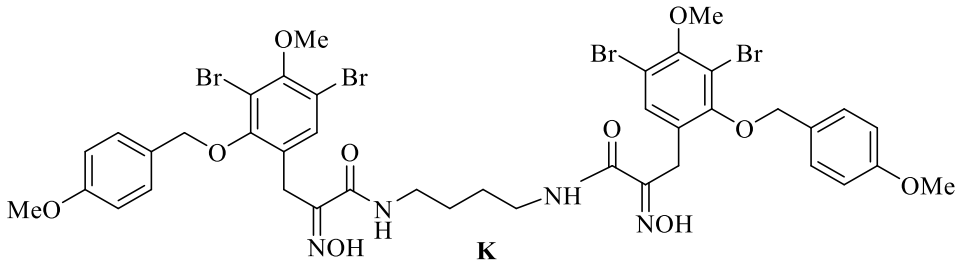
H



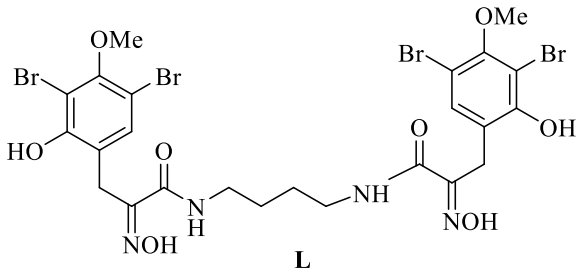
I



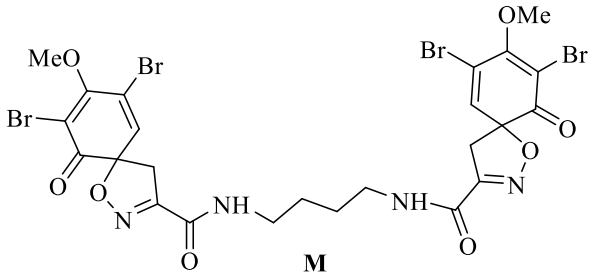
J



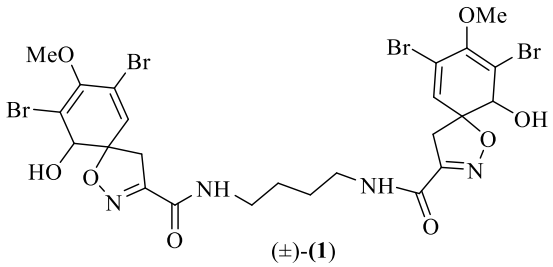
K



L

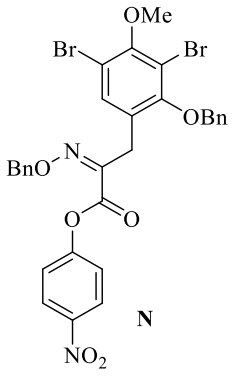


M

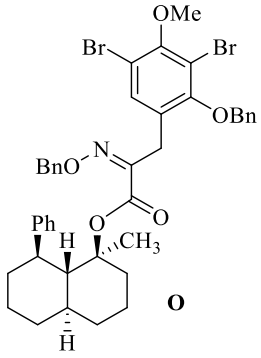


(±)-(**1**)

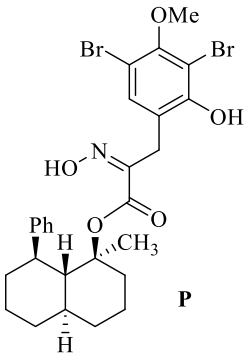
2., 3. Съединения, които се получават по **схема 2:**



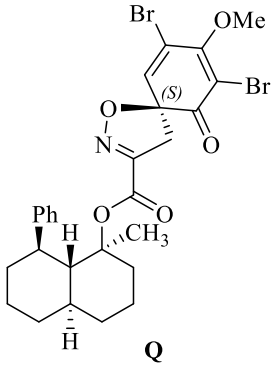
N



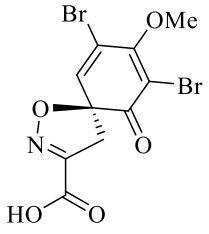
O



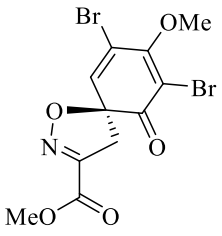
P



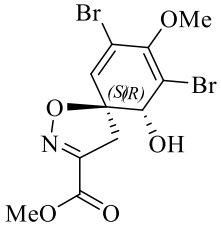
Q



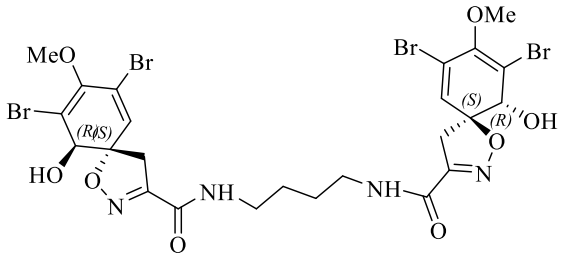
R



S

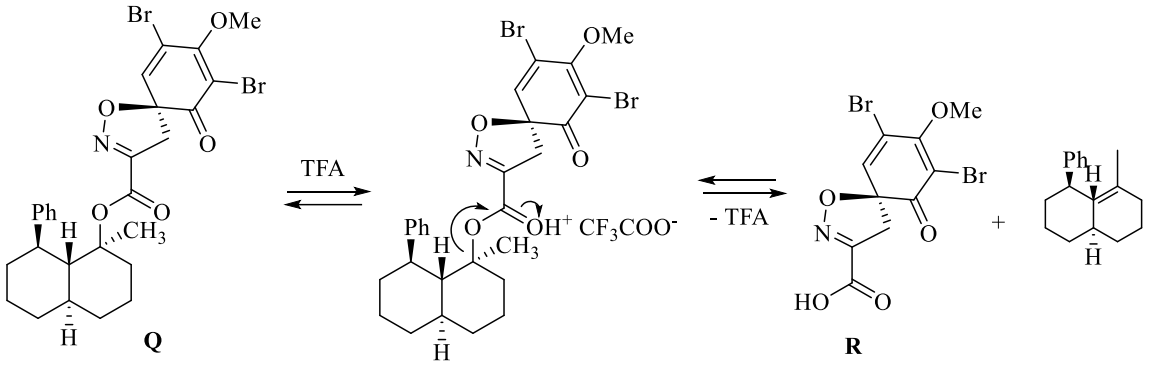


T



(+)-(**1**)

4. Механизъм за прехода **R** → **S:**



Задача 3

1.

$C_6H_8O_{7(s)} + 4{,}5O_{2(g)} \rightarrow 6CO_{2(g)} + 4H_2O_{(l)}$

$\Delta H_c = 6\Delta H_f(CO_{2(g)}) + 4\Delta H_f(H_2O_{(l)}) - \Delta H_f(H_3Cit_{(s)}) = -1964$ kJ/mol = –2,443 kcal/g

$\Delta S_c = 6S(CO_{2(g)}) + 4S(H_2O_{(l)}) - S(H_3Cit_{(s)}) - 4{,}5S(O_{2(g)}) = 389{,}5$ J/(mol·K)

$\Delta G_c = \Delta H_c - T\Delta S_c = -2080$ kJ/mol = –2,588 kcal/g

2.

$C_6H_{12}O_{6(s)} + 6O_{2(g)} \rightarrow 6CO_{2(g)} + 6H_2O_{(l)}$

$\Delta H_c = 6\Delta H_f(CO_{2(g)}) + 6\Delta H_f(H_2O_{(l)}) - \Delta H_f(Glc_{(s)}) = -2807$ kJ/mol = –3,724 kcal/g

$\Delta S_c = 6S(CO_{2(g)}) + 6S(H_2O_{(l)}) - S(Glc_{(s)}) - 6S(O_{2(g)}) = 265$ J/(mol·K)

$\Delta G_c = \Delta H_c - T\Delta S_c = -2886$ kJ/mol = –3,829 kcal/g

Горенето на глюкоза е по-екзотермичен и по-екзергоничен (спонтанен) процес.

3.

$$\left[H^+\right] = \frac{-K_{a1} + \sqrt{K_{a1}^2 + 4K_{a1}c_a}}{2} = 8{,}25\times10^{-3}\ \text{M} \Rightarrow \text{pH} = 2{,}08$$

$$\left[HCit^{2-}\right] \Big/ \left[H_2Cit^-\right] = K_{a2} \Big/ \left[H^+\right] = 2{,}11\times10^{-3} \ll 1$$

4.

$$\left[H_3Cit\right] = \frac{\left[H^+\right]^3}{K_{a1}K_{a2}K_{a3}}\left[Cit^{3-}\right], \left[H_2Cit^-\right] = \frac{\left[H^+\right]^2}{K_{a2}K_{a3}}\left[Cit^{3-}\right], \left[HCit^{2-}\right] = \frac{\left[H^+\right]}{K_{a3}}\left[Cit^{3-}\right]$$

$$\left[\mathrm{H_3Cit}\right]+\left[\mathrm{H_2Cit^-}\right]+\left[\mathrm{HCit^{2-}}\right]+\left[\mathrm{Cit^{3-}}\right]=c_\mathrm{a}+c_\mathrm{s}\quad\text{(масов баланс)}$$

$$\left[\mathrm{H_2Cit^-}\right]+2\left[\mathrm{HCit^{2-}}\right]+3\left[\mathrm{Cit^{3-}}\right]\approx\left[\mathrm{Na^+}\right]=3c_\mathrm{s}\quad\text{(електронеутралност)}$$

Комбинираме горните три реда и опростяваме:

$$\frac{\frac{\left[\mathrm{H^+}\right]^3}{K_{\mathrm{a1}}K_{\mathrm{a2}}K_{\mathrm{a3}}}+\frac{\left[\mathrm{H^+}\right]^2}{K_{\mathrm{a2}}K_{\mathrm{a3}}}+\frac{\left[\mathrm{H^+}\right]}{K_{\mathrm{a3}}}+1}{\frac{\left[\mathrm{H^+}\right]^2}{K_{\mathrm{a2}}K_{\mathrm{a3}}}+2\frac{\left[\mathrm{H^+}\right]}{K_{\mathrm{a3}}}+3}\approx\frac{c_\mathrm{a}+c_\mathrm{s}}{3c_\mathrm{s}}=\frac{1}{3}\left(\frac{c_\mathrm{a}}{c_\mathrm{s}}+1\right)$$

(*а*) $$\frac{\frac{\left[\mathrm{H^+}\right]^3}{K_{\mathrm{a1}}K_{\mathrm{a2}}K_{\mathrm{a3}}}+\frac{\left[\mathrm{H^+}\right]^2}{K_{\mathrm{a2}}K_{\mathrm{a3}}}+\frac{\left[\mathrm{H^+}\right]}{K_{\mathrm{a3}}}}{\frac{\left[\mathrm{H^+}\right]^2}{K_{\mathrm{a2}}K_{\mathrm{a3}}}+2\frac{\left[\mathrm{H^+}\right]}{K_{\mathrm{a3}}}}\approx1\Rightarrow\left[\mathrm{H^+}\right]^2\approx K_{\mathrm{a1}}K_{\mathrm{a2}}\Rightarrow\mathrm{pH}\approx\frac{\mathrm{p}K_{\mathrm{a1}}+\mathrm{p}K_{\mathrm{a2}}}{2}=3,95$$

(*б*) $$\frac{\frac{\left[\mathrm{H^+}\right]^2}{K_{\mathrm{a2}}K_{\mathrm{a3}}}+\frac{\left[\mathrm{H^+}\right]}{K_{\mathrm{a3}}}}{\frac{\left[\mathrm{H^+}\right]^2}{K_{\mathrm{a2}}K_{\mathrm{a3}}}+2\frac{\left[\mathrm{H^+}\right]}{K_{\mathrm{a3}}}}\approx\frac{2}{3}\Rightarrow\left[\mathrm{H^+}\right]\approx K_{\mathrm{a2}}\Rightarrow\mathrm{pH}\approx\mathrm{p}K_{\mathrm{a2}}=4,76$$

(*в*) $$\frac{\frac{\left[\mathrm{H^+}\right]^2}{K_{\mathrm{a2}}K_{\mathrm{a3}}}+\frac{\left[\mathrm{H^+}\right]}{K_{\mathrm{a3}}}+1}{\frac{\left[\mathrm{H^+}\right]^2}{K_{\mathrm{a2}}K_{\mathrm{a3}}}+2\frac{\left[\mathrm{H^+}\right]}{K_{\mathrm{a3}}}+3}\approx\frac{1}{2}\Rightarrow\left[\mathrm{H^+}\right]^2\approx K_{\mathrm{a2}}K_{\mathrm{a3}}\Rightarrow\mathrm{pH}\approx\frac{\mathrm{p}K_{\mathrm{a2}}+\mathrm{p}K_{\mathrm{a3}}}{2}=5,58$$

5.

При равновесие: $E_1=E_2\Rightarrow E_1^{\mathrm{o}\prime}-\frac{RT}{2F}\ln\frac{\left[\mathrm{Mal^{2-}}\right]}{\left[\mathrm{Oa^{2-}}\right]}=E_2^{\mathrm{o}\prime}-\frac{RT}{2F}\ln\frac{\left[\mathrm{NADH}\right]}{\left[\mathrm{NAD^+}\right]}$

$$\frac{\left[\mathrm{Oa^{2-}}\right]}{\left[\mathrm{Mal^{2-}}\right]}=\frac{\left[\mathrm{NAD^+}\right]}{\left[\mathrm{NADH}\right]}\exp\left[\frac{2\left(E_2^{\mathrm{o}\prime}-E_1^{\mathrm{o}\prime}\right)}{RT/F}\right]=1,7\times10^{-3}$$

6.

$$E_1=E_1^{\mathrm{o}}-\frac{RT}{2F}\ln\frac{\left[\mathrm{H_2Mal}\right]}{\left[\mathrm{H_2Oa}\right]\left[\mathrm{H^+}\right]^2}=E_1^{\mathrm{o}}-\frac{RT}{2F}\ln\frac{\left(K_{\mathrm{a1}}K_{\mathrm{a2}}\right)_{\mathrm{H_2Oa}}}{\left(K_{\mathrm{a1}}K_{\mathrm{a2}}\right)_{\mathrm{H_2Mal}}\left[\mathrm{H^+}\right]^2}-\frac{RT}{2F}\ln\frac{\left[\mathrm{Mal^{2-}}\right]}{\left[\mathrm{Oa^{2-}}\right]}$$

$$\Rightarrow E_1^{\mathrm{o}}=E_1^{\mathrm{o}\prime}+\frac{RT}{2F}\ln\frac{\left(K_{\mathrm{a1}}K_{\mathrm{a2}}\right)_{\mathrm{H_2Oa}}}{\left(K_{\mathrm{a1}}K_{\mathrm{a2}}\right)_{\mathrm{H_2Mal}}\left[\mathrm{H^+}\right]^2}=-0,17+\frac{0,0257}{2}\ln\frac{10^{-6,92}}{10^{-8,51}\left(10^{-7}\right)^2}=0,29\ \mathrm{V}$$