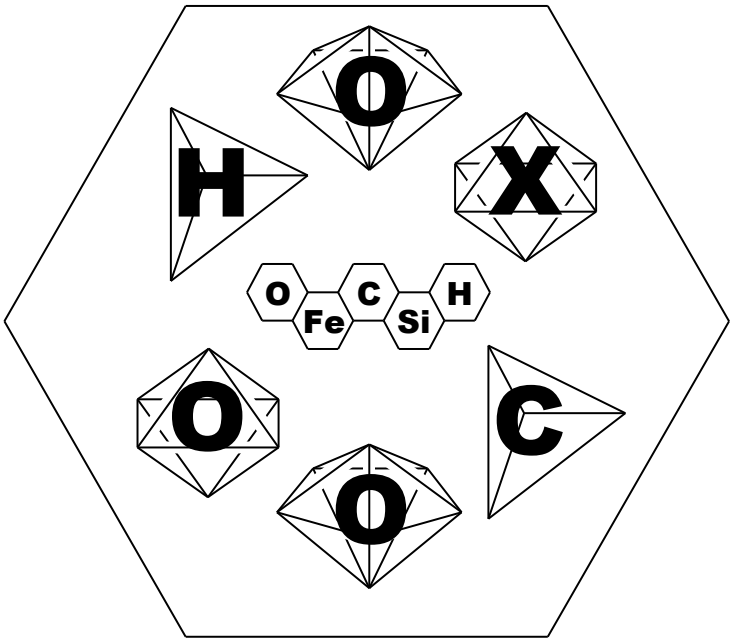


LVIII НАЦИОНАЛНА ОЛИМПИАДА

ПО ХИМИЯ И ОПАЗВАНЕ НА ОКОЛНАТА СРЕДА

Национален кръг, 21 – 22 март 2026 г.

Група V

ВЪПРОСИ И ЗАДАЧИ

ТЕОРИЯ

Задача 1

Бяло кристално вещество **X** (кристалохидрат) с молна маса $M(\mathbf{X}) < 180$ g/mol се разлага под действие на концентрирана сярна киселина при нагряване по изравненото уравнение (**1**):

$$\mathbf{X} \rightarrow a\ \mathbf{H_2O} + b\ \mathbf{Y} + b\ \mathbf{Z} \qquad (a, b - \text{цели числа}) \qquad (\mathbf{1})$$

В реакционен съд, запълнен с 1,00 L концентрирана сярна киселина (с масова част на H_2SO_4 96,5 %), е поставена проба от **X** с маса 3,15 g и сместа е загрята до 323 K. От реакционния съд се отделя газова смес от два оксида **Y** и **Z** с молни маси $M(\mathbf{Y}) < M(\mathbf{Z})$. Плътността на газовата смес, измерена при налягане 748 mm Hg и температура 290 K, е 1,489 g/L. В края на експеримента е установено, че количеството вещество на H_2SO_4 в реакционния съд е непроменено. Обемът на реакционната смес също остава практически непроменен в хода на реакцията.

1. Изчислете средната молна маса на газовата смес и определете химичните формули на **Y** и **Z**.
2. Каква е ролята на концентрираната сярна киселина в този процес?

Кинетиката на реакция **(1)** е проследена чрез вземане на проба с обем 1,00 mL от реакционния съд в даден момент t в хода на реакцията и титруване на пробата с разтвор на $KMnO_4$ с концентрация $1{,}00\times10^{-3}$ mol/L. Резултатите от кинетичния експеримент са представени в Таблица 1.

Таблица 1. Резултати от анализа на реакционната смес

***t*, min**	0	300	600	900	1200
***V*(KMnO₄), mL**	10,00	6,55	4,10	2,65	1,80

3. Като използвате данните от Таблица 1 за началния момент ($t = 0$), изчислете молната маса и определете химичната формула на кристалохидрата **X**.
4. Изразете с изравнено химично уравнение химичната реакция, която е в основата на кинетичния експеримент.
5. Изчислете молната концентрация на **X** в реакционния съд във всеки момент t и попълнете числовите стойности на $c_t(\mathbf{X})$ в празните клетки на таблицата, която ви е предоставена в листа за отговори.
6. Покажете графично на предоставената ви в листа за отговори милиметрова хартия, че изследваната реакция (**1**) се подчинява на кинетично уравнение на реакция от първи порядък по отношение на **X.**
7. От графиката изчислете скоростната константа k на реакцията.

Необходима информация:

Универсална газова константа: R = 8,3145 J/(mol·K) = 62364 (mL·mm Hg)/(mol·K)

Интегрално кинетично уравнение на реакция от първи порядък: $\ln c_t = -kt + \ln c_0$

c_0 – начална молна концентрация на реагент

c_t – молна концентрация на реагент в момент t

t – реакционно време

k – скоростна константа на реакцията

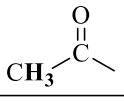
Задача 2

Ядрено-магнитният резонанс (ЯМР) е един от най-често използваните недеструктивни методи за структурна идентификация в органичната химия. Исторически първото изследвано ядро е това на водорода (^{1}H) и досега то е най-често използваното. Въпреки че този метод изучава ядрата на съответните атоми в молекулата, електроните също оказват голямо въздействие върху сигналите.

Каква информация може да бъде получена от един протонен спектър?

Водородни атоми, в структурата на органичните съединения, се различават по електронната плътност около ядрата си и затова имат различни стойности на величината химично отместване. Тази разлика се предизвиква от наличието на различни функционални групи чрез техните индукционни и мезомерни ефекти. Химичното отместване се измерва в милионни части (ppm), а неговите характеристични стойности за различни видове протони се дават в таблици.

Таблица 1. Характеристични интервали на химичното отместване на ^{1}H в ЯМР

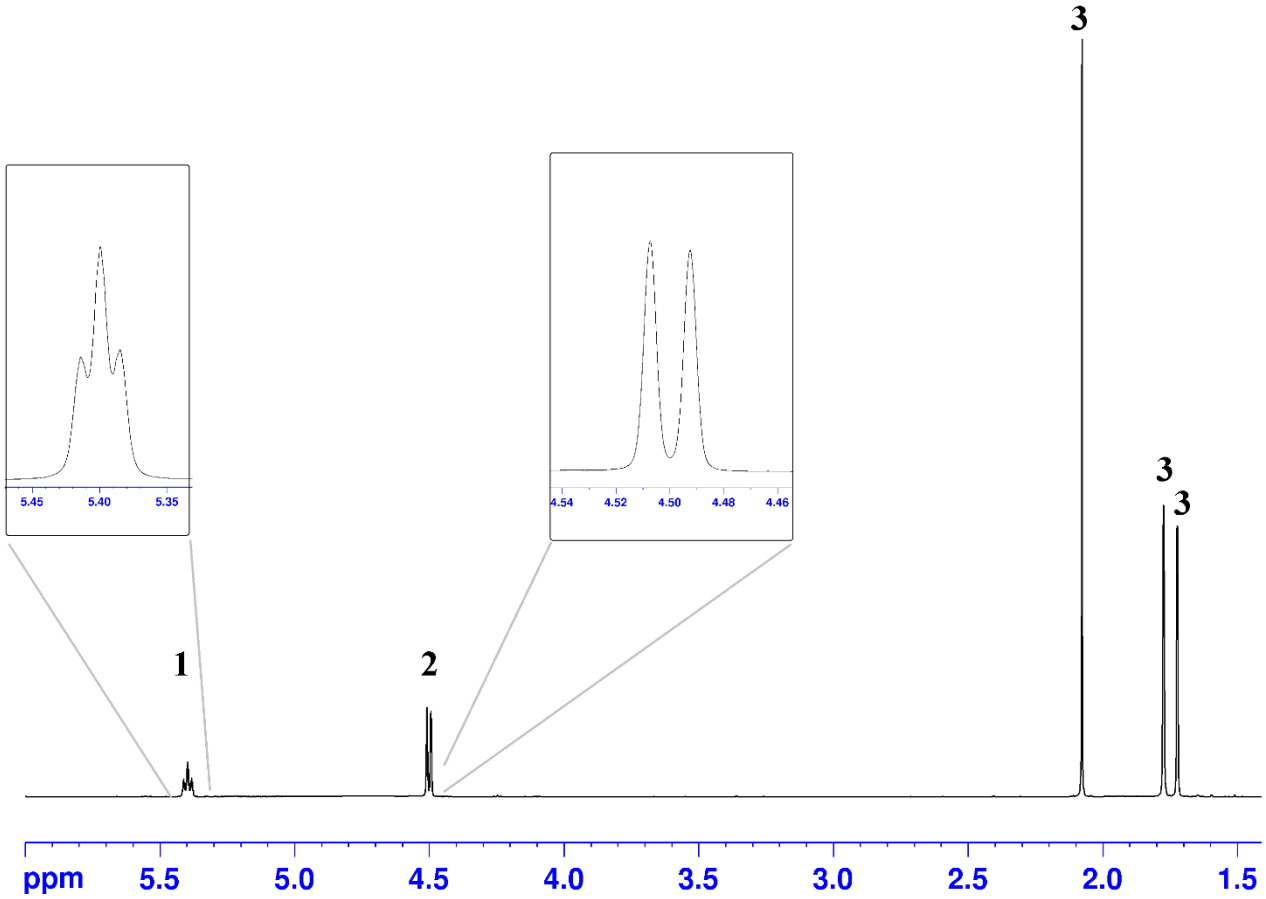
Видове водородни атоми	Химично отместване (ppm)	Видове водородни атоми	Химично отместване (ppm)	Видове водородни атоми	Химично отместване (ppm)
—C**H**$_3$ —C**H**$_2$—	0,9 - 1,5		1,5 - 2,0		2 - 2,6
≡C**H**	2,3 - 3,0	R-C**H**$_2$X (X= N, O, халоген) (R= H, алкил)	2,5 - 5,0		5,0 - 8,0
Ароматни **H**	6,0 - 8,5	R-O**H** или Ar-O**H**	1,0 - 10,0		9,0 - 11,0

Площта на всеки сигнал, а не височината му, е пропорционална на броя водородни атоми, за които сигналът се отнася. Тази величина се нарича интегрален интензитет и за ваше улеснение стойностите ѝ са написани над съответните сигнали в спектъра.

Често сигналите за протоните са разцепени от наличието на близко разположени магнитно-активни ядра, като ^{19}F или ^{31}P, но най-често са други ^{1}H атоми, свързани за съседните въглеродни атоми. Разцепването зависи от броя на съседните ^{1}H ядра (n), като на колко ще бъде разделен даден сигнал се определя по формулата n + 1. Тоест, ако в съседство на протоните, чийто сигнал ни интересува, има само един протон, то сигналът ще е разцепен на две части.

Пренилацетат (**I**) е моноестер на едновалентен алкохол, който се е използвал като заместител на маслото от лавандула, а днес намира широко приложение в козметиката. Молната маса на **I** е 128,17 g/mol и е установено, че молекулата на **I** съдържа само C, H и O.

Като използвате предоставената информация, анализирайте ^{1}H ЯМР спектъра на съединението пренилацетат (**I**), показан на Фигура 1, и отговорете на поставените въпроси.



Фигура 1.

1. Определете молекулната формула на **I**, като подкрепите отговора си с подходящи изчисления.
2. Запишете със структурни формули всички ацетатни естери с разклонена ациклична въглеродна верига, които отговарят на молекулната формула на **I**.
3. Определете структурата на алкохола от **I** и го наименувайте по IUPAC.
4. Изразете **I** със структурна формула, като запишете до всеки вид протони химичното отместване (ppm) на техния сигнал в ^{1}H ЯМР спектъра.

Задача 3

Пирогрозденатa ($C_3H_4O_3$; PyrH) и млечната ($C_3H_6O_3$; LacH) киселини, както и техните соли – пируват (Pyr^-) и лактат (Lac^-), са важни метаболити в процесите на анаеробна гликолиза и цикъла на Кори.

1. Изчислете енталпиите на горене ($\Delta_c H^o$) на PyrH и на LacH при стандартни условия (298 K и 1 bar). Запишете получените стойности в kcal/g.
2. Воден разтвор съдържа PyrH и LacH, всяка от които е с концентрация 0,100 mol/L. Пресметне pH на този разтвор.

Пояснение: Автопротолизата на водата при тези условия е пренебрежима.

3. Изчислете степента на дисоциация на PyrH и на LacH във водни разтвори с pH = 7.

При анаеробни процеси при pH = 7 протичат следните редокс полуреакции.

$Pyr^- + 2H^+ + 2e^- \rightarrow Lac^-$ $\qquad E_1'^o = -0{,}185$ V

$NAD^+ + H^+ + 2e^- \rightarrow NADH$ $\qquad E_2'^o = -0{,}320$ V

Пояснение: Електродните потенциали E'^o са записани при стандартни биологични условия (pH = 7 и 310 K). Стойностите на всички термодинамични величини отчитат $[H^+]$, а изразите за тях не съдържат $[H^+]$.

4. Изразете редокс процеса, при който Pyr^- се превръща в Lac^-, запишете неговата равновесна константа K' и я пресметнете.
5. Изчислете равновесното отношение $[NAD^+]/[NADH]$ в мускулна тъкан при покой, ако знаете, че $[Lac^-]/[Pyr^-] = 10$.
6. Изчислете равновесното отношение $[NAD^+]/[NADH]$ в мускулна тъкан при хипоксия (след интензивно натоварване), ако знаете, че $[Lac^-]/[Pyr^-] = 100$.
7. Какво е равновесното отношение $[NAD^+]/[NADH]$ в черния дроб, при което 99% от Lac^- се превръща в Pyr^- (цикъл на Кори)?

Необходима информация: $\qquad$ 1 cal = 4,184 J

$R = 8{,}3145$ J/(mol·K) $\qquad$ $F = 96\,485$ C/mol

$\Delta_f H^o$ означават стандартните енталпии на образуване на съответните вещества

$\Delta_f H^o(PyrH_{(l)}) = -588{,}5$ kJ/mol $\qquad$ $\Delta_f H^o(LacH_{(s)}) = -694{,}1$ kJ/mol

$\Delta_f H^o(CO_{2(g)}) = -393{,}5$ kJ/mol $\qquad$ $\Delta_f H^o(H_2O_{(l)}) = -285{,}8$ kJ/mol

$pK_a(PyrH) = 2{,}50$ $\qquad$ $pK_a(LacH) = 3{,}86$

$\Delta G'^o = -\nu F \Delta E'^o$ $\qquad$ $\Delta G'^o = -RT \ln K'$

Задача 4

Съединение (**1**) има противовъзпалителни и антиоксидантни свойства и е компонент на зехтина. На **Схема 1** и **Схема 2** са представени два метода за синтез на съединение (**1**):

Схема 1

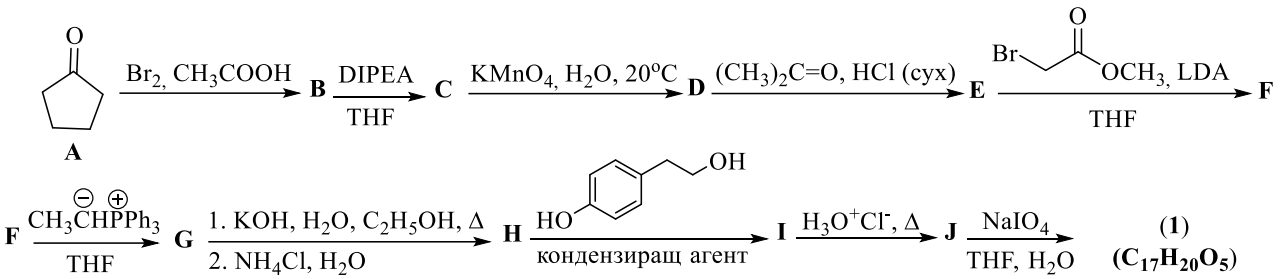
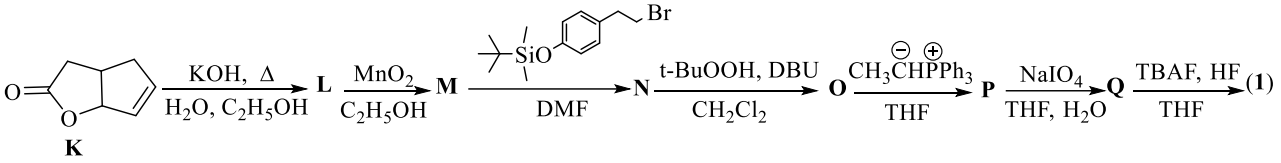
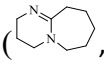
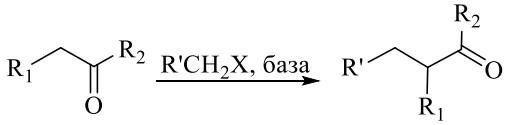


Схема 2

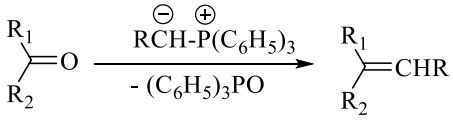


За реакциите и реагентите от **Схеми 1** и **2** е известно, че:

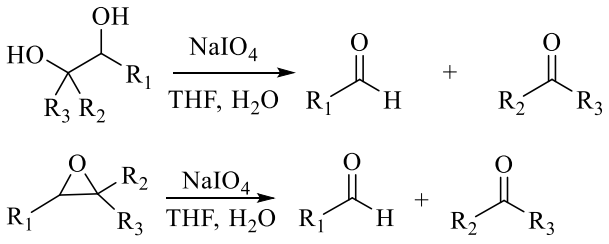
- Съединенията, означени с букви в схемите, и продуктът (**1**) са органични.
- Съединението **A** и Br_2 реагират в молно отношение 1:1.
- DIPEA (етилдиизопропиламин), LDA (литиев диизопропиламид) и DBU (, 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ен) са ненуклеофилни бази.
- Карбонилните съединения, които имат α-водородни атоми, участват в реакции на заместване с алкилхалогениди в присъствие на силни бази:



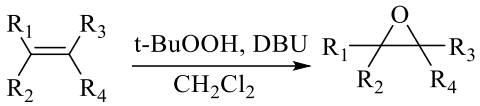
- При взаимодействие на карбонилни съединения с фосфорни илиди се получават алкени:



- Вициналните диоли и оксираните реагират с $NaIO_4$ по схемите:



- MnO_2 е окислител, който не окислява двойна връзка въглерод-въглерод.
- Съединенията, съдържащи двойна връзка въглерод-въглерод, участват в реакция с *t*-BuOOH ($(CH_3)_3COOH$) по схемата:



R_1, R_2, R_3, R_4 = H, алкил-

- THF (тетрахидрофуран), DMF (диметилформамид) са разтворители.
- TBAF – тетрабутиламониев флуорид

1. Напишете структурните формули на съединенията **B – Q** и на продукта (**1**) от **Схеми 1** и **2** без да отчитате стереохимията на продуктите.
2. Напишете стереоизомерите на продукта (**1**). За стереоцентровете използвайте клиновидни формули.

ПРАКТИКА

(качествен анализ)

На статива пред вас има шест номерирани епруветки. В четири от тях има индивидуални водни разтвори на натриева основа, азотна киселина и две соли (**X** и **Y**). В другите две епруветки разтвор на солта **X** е смесен в обемно отношение 1:1 с някой от останалите три индивидуални разтвора (различен за всяка от двете епруветки). Солите, от които са приготвени разтворите, съдържат йони от приложената таблица за разтворимост. В индивидуалните разтвори молните концентрации на натриева основа и на азотна киселина са около десет пъти по-високи от тези на солите.

1. При добавяне на излишък от разтвор на натриева основа към разтвори на соли на кои от катионите в таблицата за разтворимост може да се получи бистър разтвор? За кой/и от тези йони има значение дали основата е карбонизирала?
2. Определете веществата, които се съдържат във всяка от шестте епруветки чрез взаимно смесване[1] на разтворите и с помощта на допълнителен реактив (разтвор на Na_2SO_4). За откриване на веществата ще ви помогне попълването на таблицата в ПРОТОКОЛА (*Таблицата НЯМА да се оценява!*)
3. Изразете с изравнени съкратени йонни уравнения[2] **всички** взаимодействия, протичащи при смесване на разтворите един с друг, както и с разтвора на Na_2SO_4, за които има визуална промяна.

[1] В някои случаи има значение редът на смесване на разтворите!
Добавянето на втория разтвор да става внимателно на малки порции!
Получаването на утайка зависи от конкретните условия: концентрация на йоните, pH на средата и др.!

[2]Реакции за йони, които не са открити, НЕ се оценяват!

Отговорите си записвайте <u>на указаното място</u> в ПРОТОКОЛА.

Протоколът е неразделна част от заданието на практическата част. В него участниците попълват отговорите си в подходяща форма според условието.

РЕД НА ОТНОСИТЕЛНА АКТИВНОСТ

Li	K	Ba	Ca	Na	Mg	Al	H_2+2OH^-	Zn	Fe	Ni	Pb	**H_2**	Sn^{2+}		Cu	$4OH^-$	Ag	Hg	$2H_2O$	Au^+		$2Cl^-$	Au	Au
Li^+	K^+	Ba^{2+}	Ca^{2+}	Na^+	Mg^{2+}	Al^{3+}	$2H_2O$	Zn^{2+}	Fe^{2+}	Ni^{2+}	Pb^{2+}	**$2H^+$**	Sn^{4+}		Cu^{2+}	O_2+2H_2O	Ag^+	Hg^{2+}	O_2+4H^+	Au^{3+}		Cl_2	Au^{3+}	Au^+

Разтворимост във вода на соли, хидроксиди и киселини

анион / катион	OH^-	NO_3^-	Cl^-	I^-	S^{2-}	SO_4^{2-}	PO_4^{3-}	CO_3^{2-}	CrO_4^{2-}
H^+					**Г**			**Г**	
Na^+									
Mg^{2+}	**МР**						**МР**	**МР**	
Ca^{2+}	**СР**					**СР**	**МР**	**МР**	
Ba^{2+}	**(†)**					**МР**	**МР**	**МР**	**МР**
Al^{3+}	**МР***				**ВВ**		**МР**	**ВВ**	
Pb^{2+}	**МР***		**СР**	**МР**	**МР**	**МР**	**МР**	**МР**	**МР**
Ag^+	**$МР^{2}$***		**$МР^{2}$***	**МР**	**МР**	**СР**	**МР**	**МР**	**МР**
Cu^{2+}	**$МР^{2}$***			**МР§**	**МР**		**МР**	**МР**	**МР**
Zn^{2+}	**$МР^{3}$***				**МР**		**МР**	**МР**	**МР**
Fe^{2+}	**МР**				**МР**		**МР**	**МР**	**МР**
Fe^{3+}	**МР**			§	**МР**		**МР**	**ВВ**	**ВВ**

Веществото е разтворимо:
- * в алкална основа,
- ^{2}* в амоняк,
- ^{3}* в алкална основа и в амоняк

(†) може да се получи утайка от $BaCO_3$

§ протича окислително-редукционно взаимодействие

	– Разтворимо вещество	**СР**	– Средно разтворимо вещество[&]
ВВ	– Взаимодействие с вода (хидролиза)	**Г**	– Газ
МР	– Малко разтворимо вещество		

[&] ***Средно разтворимите утайки обикновено се образуват бавно!***

ПЕРИОДИЧНА ТАБЛИЦА НА ХИМИЧНИТЕ ЕЛЕМЕНТИ

Период	1 IA																	18 VIIIA
	1 H 1,0080	2 IIA	← Група →										13 IIIA	14 IVA	15 VA	16 VIA	17 VIIA	2 He 4,0026
1																		
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 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
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)

ПРИМЕРНИ ОТГОВОРИ И РЕШЕНИЯ НА ЗАДАЧИТЕ

ТЕОРИЯ

Задача 1

1. $p = (\rho_{ср}/M_{ср})RT$

   $M_{ср}$= (1,489×10^{-3}×62364×290)/748 = **36,0 g/mol**

   Означаваме молната маса на оксида **Y** с M_1 и на оксида **Z** - с M_2.

   Тъй като сместа от газове е еквимолна, то:

   0,5×M_1 + 0,5×M_2 = $M_{ср}$

   M_2 = 72,0 – M_1 (g/mol) (M_1 < 36,0 g/mol)

   Y е газ при дадената температура и съдържа елемент с молна маса под 20 g/mol. Следователно **Y** може да бъде CO или NO.

Ако **Y** ≡ NO, M_2 = 72,0 – 30,006 = 42,0 g/mol – няма такъв оксид

Ако **Y** ≡ **CO**, M_2 = 72,0 – 28,010 = 44,0 g/mol – **Z ≡ CO₂** (M = 44,009 g/mol)

2. Концентрираната сярна киселина е дехидратиращ агент/катализатор.

3. От титруването на пробата в момент t = 0, може да се изчисли молната маса на **X**.

   Масата на **X** в проба с обем 1 mL е m(**X**) = 3,15×10^{-3} g.

   Количеството вещество на **X** в пробата е:

   n(**X**) = m(**X**)/M(**X**) = 3,15×10^{-3}/M(**X**) mol

   Количеството вещество на $KMnO_4$, реагирал с пробата, съдържаща **X**, е:

   $n(KMnO_4) = c(KMnO_4)\times V(KMnO_4)$ = 1,00×10^{-3}×10^{-2} = 1,00×10^{-5} mol

   В кисела среда протича редукция на MnO_4^- до Mn^{2+}

   с обмяна на 5e$^-$ за 1 mol $KMnO_4$.

   Означаваме с **Q** (цяло число) обменения брой e$^-$ за 1 mol **X.**

   Молното отношение по уравнението на взаимодействието на **X** с $KMnO_4$ е:

   n(**X**)/$n(KMnO_4)$ = 5/**Q**

   3,15×10^{-3}/ (M(**X**)×1,00×10^{-5}) = 5/**Q**

   M(X) = 63,0×**Q**

   От уравнение **(1)**:

   M(X) = **a**$M(H_2O)$ + **b**(M(CO) + $M(CO_2)$); **a**, **b** - цели числа

   Следователно: M(X) = 63,0×**Q** = **a**$M(H_2O)$ + **b**(M(CO) + $M(CO_2)$)

   При **Q** = 1, M(X) = 63,0 g/mol, откъдето **b** < 0 – невъзможно.

   При **Q** = 2, M(X) = 126,0 g/mol, откъдето **a** = 3 и **b** = 1.

   При **Q** ≥ 3, M(X) > 180 g/mol, невъзможно.

   Тогава молекулната формула на **X** е **$H_6C_2O_6$**.

Химичната формула на **A** е **$H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$.**

4. $5\ H_2C_2O_4 + 2\ KMnO_4 + 3\ H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + 2\ MnSO_4 + 10\ CO_2 + 8\ H_2O$

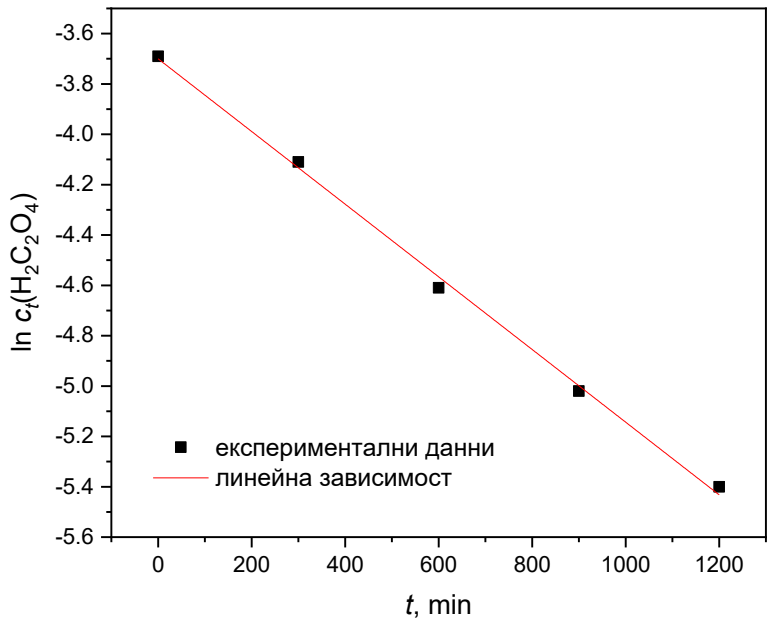
5. От данните за титруването с $KMnO_4$ намираме молните концентрации на $H_2C_2O_4$ в различните моменти:

$c_t(H_2C_2O_4)$, mol/L = $V(KMnO_4) \times c(KMnO_4) \times (5/2) / V_{\text{пробата}} = 2{,}5 \times V(KMnO_4)$

***t*, min**	0	300	600	900	1200
***V*(KMnO₄), L**	0,01000	$6{,}55\times10^{-3}$	$4{,}10\times10^{-3}$	$2{,}65\times10^{-3}$	$1{,}80\times10^{-3}$
***c*$_t$(H₂C₂O₄), mol/L**	0,02500	0,0164	0,0103	$6{,}63\times10^{-3}$	$4{,}50\times10^{-3}$

6. Нека проверим дали получените данни се подчиняват на кинетично уравнение на реакция от първи порядък по отношение на $H_2C_2O_4$:

$$\ln c_t(H_2C_2O_4) = -kt + \ln c_0(H_2C_2O_4)$$



Зависимостта $\ln c_t(H_2C_2O_4)$ от t е линейна, следователно кинетичните данни се подчиняват на реакция от **първи порядък**.

7. $\text{tg}\ \alpha = -0{,}00144$

$\text{tg}\ \alpha = -k$

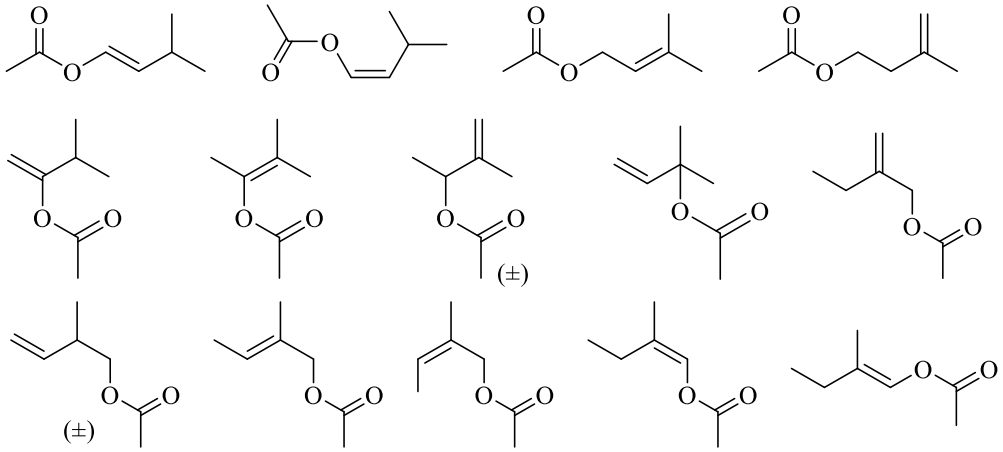
$\boldsymbol{k = 1{,}44\times10^{-3}\ \text{min}^{-1}}$ (Допустима грешка – не повече от 5 %)

Задача 2

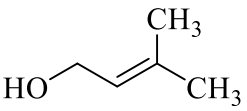
1. Тъй като **I** е моноестер, то в молекулата му най-вероятно има 2 кислородни атома. От ^{1}H ЯМР спектъра се вижда, че броят на протоните е 12. Броят на въглеродните атоми е x.

x×12,011 + 12×1,008 + 2×15,999 = 128,17 => x = 84,076 / 12,011 = 7 => **$C_7H_{12}O_2$**

2.

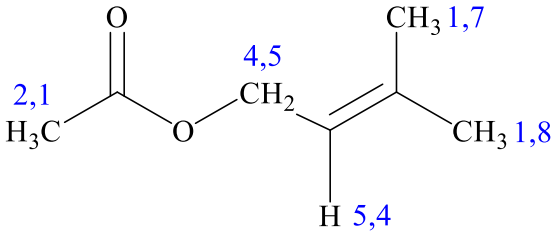


3.



3-метилбут-2-ен-1-ол

4.



Задача 3

1. $C_3H_4O_{3(l)} + 2{,}5O_{2(g)} \rightarrow 3CO_{2(g)} + 2H_2O_{(l)}$

$\Delta_c H^o(PyrH_{(l)}) = 3\Delta_f H^o(CO_{2(g)}) + 2\Delta_f H^o(H_2O_{(l)}) - \Delta_f H^o(PyrH_{(l)})$

= –1163,6 kJ/mol = **–3,158 kcal/g** (= –1163,6/4,184/88,062)

$C_3H_6O_{3(s)} + 3O_{2(g)} \rightarrow 3CO_{2(g)} + 3H_2O_{(l)}$

$\Delta_c H^o(LacH_{(s)}) = 3\Delta_f H^o(CO_{2(g)}) + 3\Delta_f H^o(H_2O_{(l)}) - \Delta_f H^o(LacH_{(s)})$

= –1343,8 kJ/mol = **–3,566 kcal/g** (= –1343,8/4,184/90,078)

2. c(PyrH) = [PyrH] + [Pyr$^-$] и c(LacH) = [LacH] + [Lac$^-$] (масови баланси)

   [PyrH] = [H$^+$][Pyr$^-$]/K_a(PyrH) и [LacH] = [H$^+$][Lac$^-$]/K_a(LacH)

   [H$^+$] = [Pyr$^-$] + [Lac$^-$] (баланс на зарядите)

   [H$^+$] = K_a(PyrH)c(PyrH)/([H$^+$] + K_a(PyrH)) + K_a(LacH)c(LacH)/([H$^+$] + K_a(LacH))

   Тъй като c(PyrH) >> K_a(PyrH) и c(LacH) >> K_a(LacH), т.е. [PyrH] ≈ c(PyrH) и [LacH] ≈ c(LacH), е в сила приближението:

   [H$^+$] ≈ (K_a(PyrH)c(PyrH) + K_a(LacH)c(LacH))$^{1/2}$ → **pH ≈ 1,74 (= 1,78)**

3. α(PyrH) = [Pyr$^-$]/([PyrH] + [Pyr$^-$]) = K_a(PyrH)/([H$^+$] + K_a(PyrH)) **≈ 100%**

   α(LacH) = [Lac$^-$]/([LacH] + [Lac$^-$]) = K_a(LacH)/([H$^+$] + K_a(LacH)) **≈ 99,9%**

4. Pyr$^-$ + H$^+$ + NADH ⇌ Lac$^-$ + NAD$^+$, $\Delta E'^{o} = 0{,}135$ V

   $\ln K' = \nu F \Delta E'^{o} / (RT)$ → ***K′* = [Lac$^-$][NAD$^+$]/([Pyr$^-$][NADH]) = 2,45×10^4**

5. [NAD$^+$]/[NADH] = K'/([Lac$^-$]/[Pyr$^-$]) = **2,45×10^3**

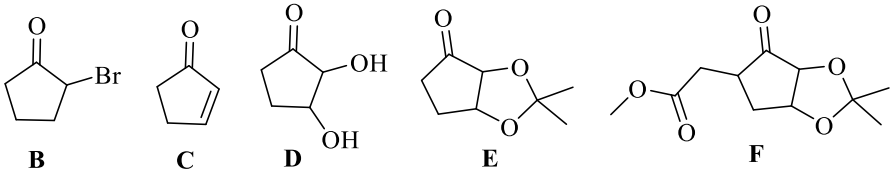
6. [NAD$^+$]/[NADH] = K'/([Lac$^-$]/[Pyr$^-$]) = **2,45×10^2**

7. [Lac$^-$]/[Pyr$^-$] = 0,01/0,99 = 0,010

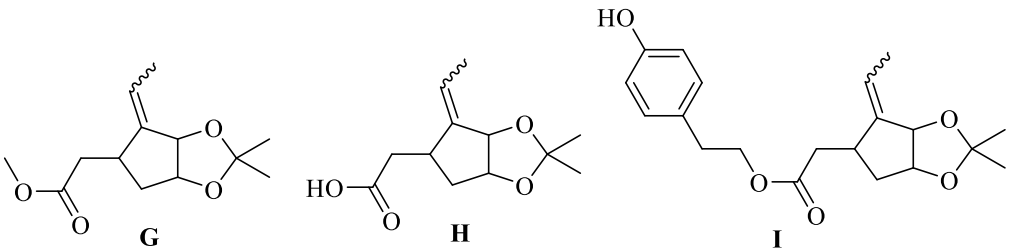
   [NAD$^+$]/[NADH] = K'/([Lac$^-$]/[Pyr$^-$]) = **2,45×10^6**

Задача 4

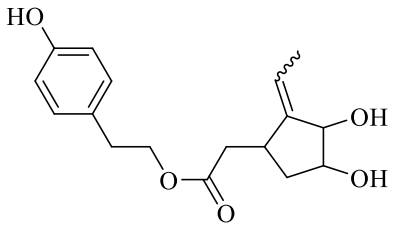
1. **Схема 1**



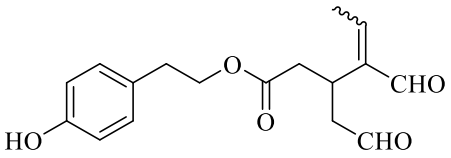
B **C** **D** **E** **F**



G **H** **I**

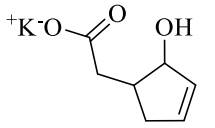


J

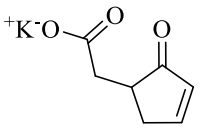


(1)
($C_{17}H_{20}O_5$)

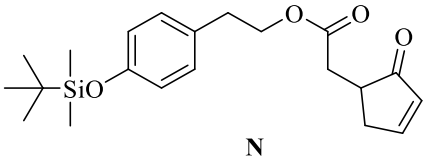
Схема 2



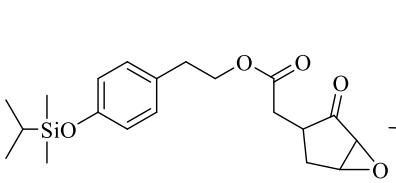
L



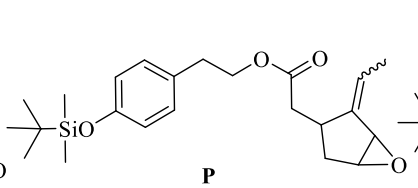
M



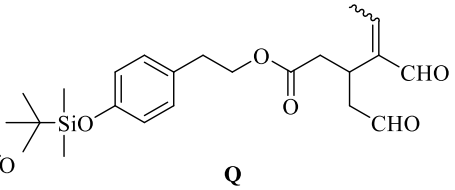
N



O

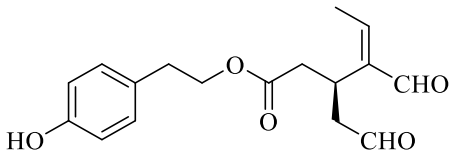


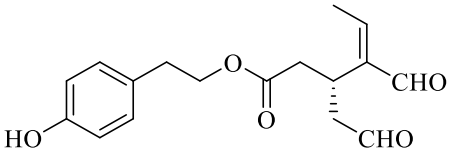
P

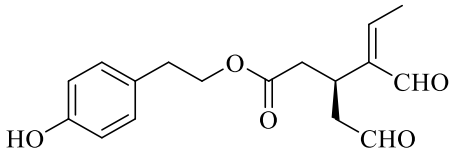


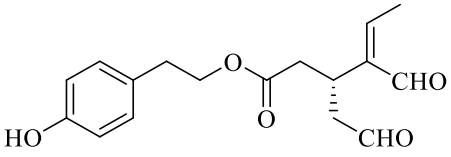
Q

2. Стереоизомери на (**1**):









ПРАКТИКА

А. Примерно решение

Означаваме разтворите в шестте епруветки съответно с Р1, Р2, Р3, Р4, Р5 и Р6. При взаимното им смесване (като **Разтвор Б** се добавя към **Разтвор А**) и при добавяне към тях на разтвора на Na_2SO_4, се наблюдават показаните в таблицата визуални промени:

Разтвор Б / **Разтвор А**	Р1	Р2	Р3	Р4	Р5	Р6	Na_2SO_4
Р1		-	бяла ↓*	бяла ↓*	-	-	бяла ↓
Р2	-		бяла ↓**	бяла ↓**	-	-	бяла ↓
Р3	бяла ↓	бяла ↓		-	бяла ↓	бяла ↓*	-
Р4	бяла ↓	бяла ↓	-		бяла ↓	-	-
Р5	-	-	бяла ↓	бяла ↓		-	-
Р6	-	-	бяла ↓*	-	-		-

↑ - отделяне на газ; ↓ - утайка

* - утайката е разтворима в излишък от **Разтвор Б**

** - утайката е частично разтворима в излишък от **Разтвор Б**

Възможните комбинации за разтвор, получен при смесване на разтвор на една от солите с един от останалите три разтвора, са:

- две соли;
- сол (ако не е карбонат или сулфид) и азотна киселина;
- сол (на катион от амфотерен хидроксид) и излишък от натриева основа, при което се получава хидроксидокомплексът на този катион;
- бариева сол и натриева основа (ако не е карбонизирала).
- натриева сол и натриева основа

При добавяне на разтвор на азотна киселина не би трябвало да се получи утайка с другите разтвори, освен в случай, че имаме хидроксидокомплекс. В таблицата се вижда, че с всеки разтвор се получават утайки, като единствено Р6 дава само една утайка (с Р3), която е разтворима както в Р3, така и в Р6;

- ✓ Р3 е получен чрез смесване на разтвор на NaOH и разтвор на сол на катион, означен с **А**, чийто хидроксид има амфотерни свойства (Pb^{2+}, Zn^{2+} или Al^{3+}). Следователно Р3 съдържа хидроксидокомплекс и NaOH.

➢Р6 е HNO_3

- ✓ един от останалите разтвори съдържа само сол на **А**, а друг от разтворите съдържа смес от същата сол на **А** с друга сол или киселина.

При добавяне на разтвори Р3 и Р4:

- <u>само към един от разтворите</u> (Р1) се получава бяла утайка, разтворима в Р3 и Р4;
  - ✓ потвърждава се, че Р3 съдържа хидоксидокомплекс на **А** и NaOH;
  - ✓ Р4 е NaOH, а Р1 е индивидуалният разтвор на солта на **А**.

➢Р4 е NaOH

- към Р2 се получава бяла утайка, частично разтворима (неразтворима) в Р3 и Р4, а към Р5 се получава бяла утайка, неразтворима в Р3 и Р4;
  - ✓ Р5 и Р2 съдържат индивидуален разтвор на втората сол на катион, означен с **Б** (на Mg^{2+}, Ca^{2+} или Ba^{2+} (ако основата е карбонизирала)) и смес от сол на **А** и **Б**;

При добавяне на разтвора на Na_2SO_4:

- <u>само към два от разтворите</u> (Р1 и Р2) <u>веднага</u> се получават бели утайки (може да са само $PbSO_4$ или $BaSO_4$, не може да са $CaSO_4$, защото е средно разтворима); **Б** не може да е Ba^{2+}, защото не се получава утайка и с Р5.
  - ✓ Р2 е смес на оловна сол (може да е само нитрат) със сол на **Б** (която също може да е само нитрат).

➢Р1 съдържа само $Pb(NO_3)_2$

➢Р3 съдържа $Na_2[Pb(OH)_4]$ и NaOH

- с Р5 (и с останалите) не се получава утайка (дори след изчакване);
  - ✓ Р5 е индивидуалният разтвор на **Б**; **Б** не може да е Ca^{2+};

➢Р5 е $Mg(NO_3)_2$

➢Р2 съдържа $Pb(NO_3)_2$ и $Mg(NO_3)_2$

При взаимното смесване на разтвори Р1, Р2 и Р5 не се получават утайки;
  - ✓ потвърждава се, че това са двата индивидуални разтвора на соли и смес от оловен нитрат и магнезиев нитрат.

Солите **X** и **Y** са съответно соли на катионите **А** и **Б**.

Б. Отговори съгласно въпросите в условието

1. Бистър разтвор може да се получи при добавяне на излишък от разтвор на натриева основа към разтвори на соли от: Na^+, Ba^{2+}, Al^{3+}, Pb^{2+}, Zn^{2+}

Дали основата е карбонизирала има значение за: Ba^{2+}

2. Веществата в 5-те епруветки са:

Р1 – $Pb(NO_3)_2$

Р2 – $Pb(NO_3)_2$ и $Mg(NO_3)_2$

Р3 – $Na_2[Pb(OH)_4]$ и NaOH

Р4 – NaOH

Р5 – $Mg(NO_3)_2$

Р6 – HNO_3

3. Възможни реакции:

$Pb^{2+} + 2OH^- \longrightarrow Pb(OH)_2\downarrow$(б)

$Pb(OH)_2 + 2OH^- \rightleftharpoons [Pb(OH)_4]^{2-}$

(или $Pb^{2+} + 4OH^- \rightleftharpoons [Pb(OH)_4]^{2-}$)

$[Pb(OH)_4]^{2-} + 2H_3O^+ \rightleftharpoons Pb(OH)_2\downarrow$(б) $+ 4H_2O$

$Pb(OH)_2 + 2H_3O^+ \rightleftharpoons Pb^{2+} + 4H_2O$

$[Pb(OH)_4]^{2-} + Pb^{2+} \rightleftharpoons 2Pb(OH)_2\downarrow$(б)

$Pb^{2+} + SO_4^{2-} \longrightarrow PbSO_4\downarrow$(б)

$Mg^{2+} + 2OH^- \rightleftharpoons Mg(OH)_2\downarrow$(б)