

МОН, XXXVI НАЦИОНАЛНА ОЛИМПИАДА ПО ХИМИЯ – 2004 година

Национален кръг, 27 – 28 март

Теоретични задачи

Задача 1. В минерала хаусманит е открит неизвестен елемент Е. След преработка и почистване е отделен оксид на този елемент, от който при редукция с водород е получен сиво-бял метал. За да се изследват химичните свойства на метала, от него са приготвени четири проби с еднаква маса и:

- Едната проба е залята със солна киселина, при което се отделят 407.7 mL (н.у.) водород.
 - Втората проба е загрята в кислородна атмосфера и масата ѝ се увеличава с 0.5825 g.
 - От останалите две проби са изработени катод и анод, които са потопени в разтвор на калиева основа и е проведена електролиза. При големина на тока 1 А анодът се разтваря напълно за 3 часа и 25 минути; на катода се отделя водород, а масата му не се променя.
1. Какъв обем водород (в mL при н.у.) ще се изразходва за редукцията до метал на получения оксид?
 2. Какъв обем водород (в mL при н.у.) се отделя при електролизата?
 3. Какви са формулите на хлорида, оксида и калиевата сол на образуваната оксокиселина на елемента Е? Напишете общите уравнения на протичащите процеси и изразете електронните преходи като използвате буквени означения. Какви са степените на окисление на този елемент в посочените съединения?
 4. Към коя група в периодичната система се отнася елементът Е? Напишете електронните структури на последния (n) и на предпоследния (n-1) електронен слой на атома. Към кой тип химични елементи спада изследвания елемент?
 5. Какъв тип са химичните връзки в получените съединения?
 6. Къде се намира този елемент в реда на относителна активност на металите?

Забележка: При решаване на задачата не е необходимо да се определи кой е металът Е.

Задача 2. За да се предпазят от вредното влияние на околната среда, железните изделия се обработват при висока температура с водна пара. В резултат на протичащия процес се получават трижелезен четириоксид и водород, като инертният Fe_3O_4 покрива плътно повърхността и предпазва желязото от корозия. Реакцията на процеса е обратима и равновесна. За да се изследва химичното равновесие, в затворен съд с обем 1 L са поставени 5.000 g желязо на прах и 0.900 g вода и съдът е загрят до висока температура. Установено е, че след достигане на равновесие масата на желязото се е увеличила с 0.600 g.

1. Напишете и изравнете химичното уравнение на реакцията.
2. Напишете равновесната константа на процеса и я пресметнете.

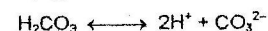
3. Как ще се изменят равновесните концентрации и налягането в системата, ако в съда се добавят още 0.900 g вода? Обяснете защо.

Задача 3. Известно е, че стомашният сок съдържа солна киселина. Основни компоненти на лекарствения препарат *Dr Stom*, прилаган при висока киселинност на стомашен сок, са NaHCO_3 и лимонена киселина H_3Cit . Препаратът може да се приема в прахообразно състояние или предварително разтворен във вода.

1. Изчислете pH на стомашен сок, ако 20 cm³ от него реагират с 13.5 cm³ 0.1M разтвор на NaOH.
2. За двата възможни приема на лекарствения препарат изчислете колко g NaHCO_3 трябва да съдържа всяка доза, за да се неутрализира 0.35 g от солната киселина, която се съдържа в стомашния сок.

Водните разтвори на NaHCO_3 имат слабо основна реакция (pH = 8.3).

3. Като направите обосновани приближения, изчислете константата на дисоциация на въглеродната киселина по схемата:



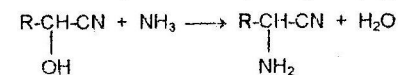
В българския препарат против стомашни киселини *Stopacid* се съдържа CaCO_3 . Значението на pH в наситен воден разтвор на CaCO_3 при 20 °C е 9.9.

4. Като вземете предвид хидролизата на солта и направите обосновани приближения, изчислете разтворимостта (в mol/L) и произведението на разтворимост K_s на CaCO_3 .

Задача 4. Съединението X принадлежи към наситените двуфункционални производни на въглеводородите. То:

- Съдържа една карбонилна група.
- Гори, като продуктите на горене са въглероден диоксид и вода.
- Присъединява водород и се превръща в съединението Y – 1.2 g от X присъединяват 448 mL водород (н.у.). Съединението Y реагира с натрий – 1.86 g от Y с излишек от натрий отделят 672 mL водород (н.у.).
- Окислява се от слаби окислителни, например меден дихидросид в алкална среда – получава се съединение, което при нагряване се превръща в продукт със състав $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$.

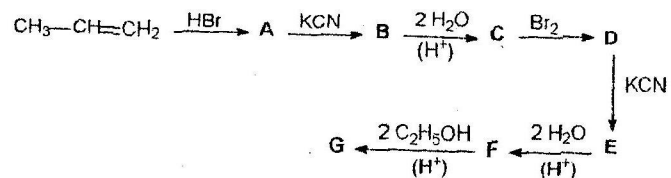
Съединението X е използвано като изходно вещество за получаване на α -аминокиселина. В химичната схема, по която тя се получава, една от реакциите е:



1. Изразете структурите на съединенията X и Y.
2. Изразете структурата на продукта със състав $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ и получаването му от съединението X.
3. Направете предположение коя α -аминокиселина е получена от X и изразете получаването ѝ.
4. Наименовайте по номенклатурата на IUPAC съединенията X и Y и α -аминокиселината.

- Колко са стереоизомерите, под формата на които може да съществува тази α -аминокиселина?
- Изразете получаването на съединението Y от достъпен въглеродород по схема, която е в основата на индустриален метод за неговото производство.

Задача 5. Дадена е следната синтетична схема:



- Напишете химичните уравнения, структурните формули и наименованията на всички органични вещества в схемата. Определете вида на химичните процеси в отделните етапи.
- Каква е подвижността на бромния атом в молекулата на продукта A в сравнение с подвижността му в молекулата на бромобензен?
- Посочете характеристичните ивици в ИЧ-спектрите на продуктите C и F. По какво си приличат и по какво се различават двете вещества и техните спектри?
- Характеризирайте процеса, изразяващ прехода $\text{F} \longrightarrow \text{G}$.

Полезни данни

$$m = M \frac{It}{zF}$$

m – маса (g) отделено вещество на катода или анода;

M – моларна маса (g/mol) на веществото;

I – големина на тока (A);

t – време на електролиза (s);

z – брой отдадени или приети електрони;

F – константа на Фарадей ($F = 96500 \text{ A s mol}^{-1}$)

Дисоциационни константи:

на H_3Cit по I степен $K_{a,1} = 7.4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$,

на H_2CO_3 по II степен $K_{a,2} = 5.6 \cdot 10^{-11} \text{ mol/L}$, като $K_{a,2} \ll K_{a,1}$;

Моларни маси (g/mol):

$\text{NaHCO}_3 = 84.0$, $\text{HCl} = 36.5$

Характеристични честоти на трептене на някои функционални групи

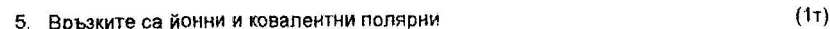
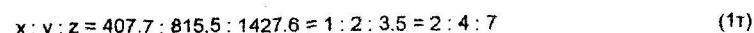
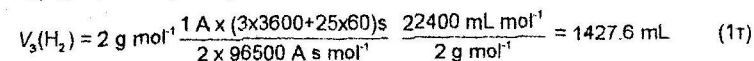
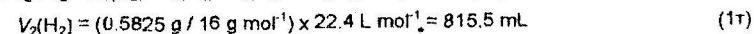
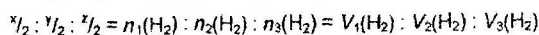
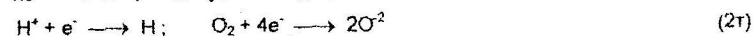
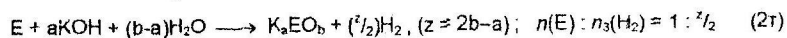
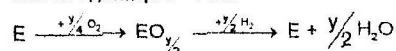
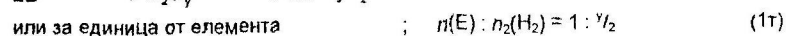
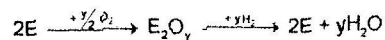
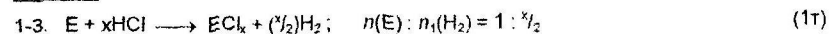
Функционална група	Област на поглъщане, cm^{-1}
–OH във H_2O	3710
–OH полиасоцирана	3400 – 2500
–CH ₃	2960 и 2870
–CH ₂ –	2925 и 2850
(CH ₃) ₂ CH–	1370
–C=C–	1600 и 1500
–COOH	1750 – 1700
–C ₆ H ₅	1600 и 1500
–NH ₂	1640 и 1500
–N=O	1680 – 1480

Национален кръг, 27 – 28 март

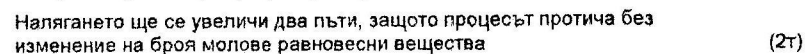
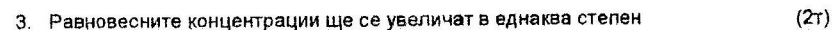
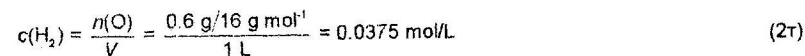
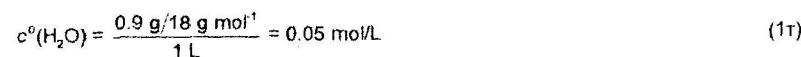
Примерни решения и оценка на теоретични задачи

Освен представените решения за вярно се приема и всяко друго решение, което е логично обосновано и води до същия (цифров или фактически) резултат.

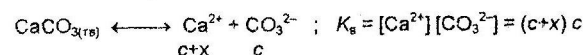
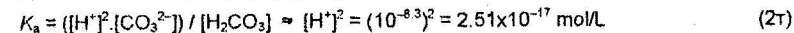
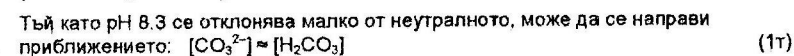
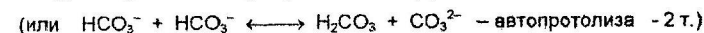
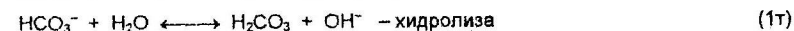
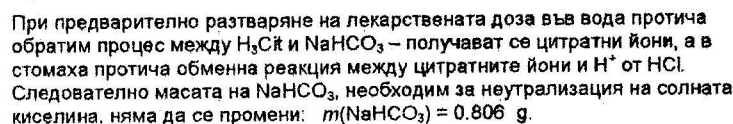
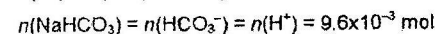
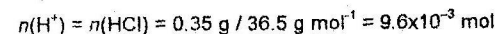
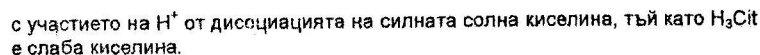
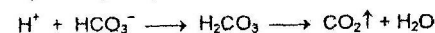
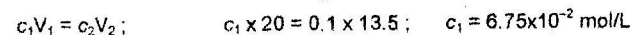
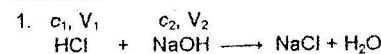
Задача 1 – 15 точки



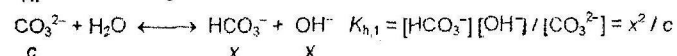
Задача 2 – 15 точки



Задача 3 – 15 точки



- хидролиза на CO_3^{2-}



Хидролизата на HCO_3^- може да се пренебрегне:

$$K_{h,2} = K_w / K_{a,1}; \quad K_{h,1} = K_w / K_{a,2}; \quad K_{a,2} \ll K_{a,1}, \text{ следователно } K_{h,2} \ll K_{h,1} \quad (1\text{т})$$

$$x = c(\text{OH}^-) = 10^{-14} / c(\text{H}^+) = 10^{-14} / 10^{-\text{pH}} = 10^{-14+9.9} = 10^{-4.1} = 7.94 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \quad (1\text{т})$$

$$K_{h,1} = x^2 / c = K_w / K_{a,2}; \quad K_w / K_{a,2} = x^2 / c; \quad c = x^2 K_{a,2} / K_w$$

$$c = [\text{CO}_3^{2-}] = (7.94 \times 10^{-5})^2 \times 5.6 \times 10^{-11} / 10^{-14} = 3.53 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \quad (1\text{т})$$

Разтворимостта на CaCO_3 е равна на $[\text{Ca}^{2+}]$:

$$[\text{Ca}^{2+}] \approx c + x = (3.53 + 7.94) \times 10^{-5} = 1.15 \times 10^{-4} \text{ mol/L} \quad (1\text{т})$$

$$K_s = (c + x) c = 1.15 \times 10^{-4} \times 3.53 \times 10^{-5} = 4.06 \times 10^{-9} \text{ mol}^2/\text{L}^2 \quad (1\text{т})$$

Задача 4 – 15 точки

1. X е HOCH_2CHO ; Y е $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

Доказване на структурите:

• От наличието на $>\text{C}=\text{O}$ и продуктите на горене: $\text{X} = \text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$

• От окислението: X съдържа $-\text{CHO}$

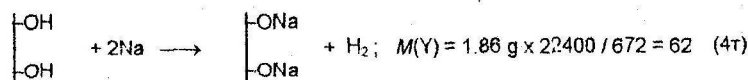
• От хидрирането: $-\text{CHO} + \text{H}_2 \longrightarrow -\text{CH}_2\text{OH}$:

$$M(\text{X}) = 1.2 \text{ g} \times 22400 / 448 = 60; \quad M(\text{Y}) = 62$$

• От реакцията с Na: $2-\text{OH} + 2\text{Na} \longrightarrow 2-\text{ONa} + \text{H}_2$;

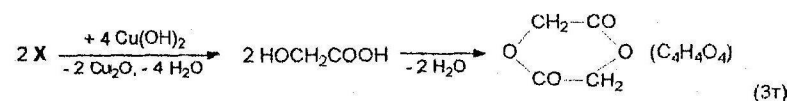
$$M(\text{Y}) = 1.86 \text{ g} \times 22400 / (2 \times 672) = 31$$

$M(\text{Y}) = 31$ не е възможно. Предполага се, че в X има OH -група. При наличие на $-\text{CHO}$ ($M(\text{CHO}) = 29$); в X не може да има $-\text{COOH}$ ($M(\text{COOH}) = 45$):

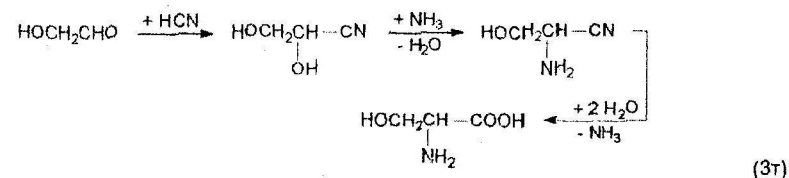


2. От слаби окислителни алдехидите се окисляват до карбоксилни киселини.

При нагряване на 2-хидроксиетанова киселина протича междумолекулна дехидратация – образува се цикличен диестер:



3. α -Аминокиселината е *серин*. Получава се от α -аминонитрила чрез хидролиза, а той – от α -хидроксинитрил. α -Хидроксинитрилите са продукти на присъединителна реакция на алдехидите с циановодород. Следователно:

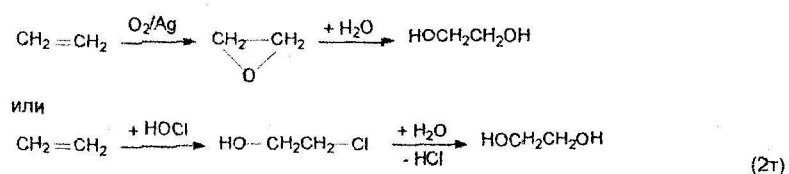


4. X – 2-хидроксиетанал; Y – 1,2-етандиол;

серин – 2-амино-3-хидроксипропанова киселина (1т)

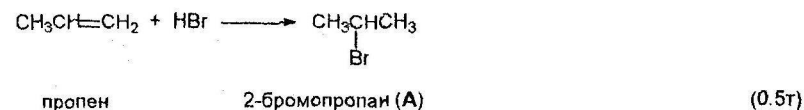
5. Киселината е с един хирален център, който предполага два енантиомера (R и S). При присъединителната реакция между алдехида и HCN образуването на двата енантиомера е еднакво вероятно – получават се двата стереоизомера. (2т)

6.

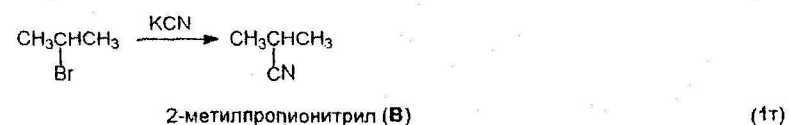


Задача 5 – 15 точки

I. Реакция на присъединяване на полярна молекула към несиметричен алкен по правилото на Марковников. (1т)



II. Реакция на заместване. (0.5т)



Процесът е възможен поради полярния характер на връзката $\text{C}-\text{Br}$ (атоми с различна електроотрицателност). Подвижността на Br -атом в молекулата на бромобензена е понижена значително поради ефекта на спрягане на необобщената електронна двойка от Br -атом с π -секстета на ароматното ядро. В резултат на това, връзката $\text{C}-\text{Br}$ се превръща от проста в частично двойна и за разкъсването ѝ е необходимо по-голямо количество енергия. (1т)

III. Хидролиза – метод за получаване на карбоксилни киселини. (0.5т)

