

**МОМН, 44^{-та} НАЦИОНАЛНА ОЛИМПИАДА ПО ХИМИЯ И ОПАЗВАНЕ
НА ОКОЛНАТА СРЕДА
Варна – 2012 година**

Национален кръг 24 – 25 март

X^{-ти} - XII^{-ти} клас – теоретичен етап

Задача 1

При загряване на смес от фосфор и воден разтвор на силна основа протича химичен процес и се получават фосфин и сол на една от фосфорните киселини. Ако основата е бариев хидроксид, солта е бариев хипофосфит, който съдържа 23,29% фосфор, 23,93% кислород и 1,50% водород. При взаимодействие на тази сол с H_2SO_4 се получава утайка от BaSO_4 и хипофосфориста киселина, която е едноосновна. Хипофосфористата киселина е нетрайна и се превръща във фосфин и фосфориста киселина, която е двуосновна. При загряване фосфористата киселина се превръща във фосфин и фосфорна киселина.

1. Определете формулата на хипофосфористата киселина.
2. Напишете и изравнете уравненията на изброените по-горе четири химични процеса, като приложите метода на електронния баланс.
3. Изразете структурните формули на фосфина и трите фосфорни киселини. Определете степените на окисление на фосфора в четирите съединения. Какъв е типа хибридизация на фосфорния атом в тях.

Хипофосфористата киселина е силен редуктор и редуцира метални йони до свободни метали, при което се окислява до фосфорна киселина.

5. Запишете с химично уравнение взаимодействието на хипофосфориста киселина с воден разтвор на сребърен нитрат, като изравните уравнението по метода на електронния баланс.

Задача 2

Едни от широко използваните халогениди на желязото (в лабораторни синтеси и различни производства - на органични багрила и печатни платки) са железните хлориди. Смес от тези соли във воден разтвор е получена при разтваряне на магнетит в солна киселина. Йоните Fe^{3+} в този воден разтвор частично са редуцирани до Fe^{2+} с Sn^{2+} . Проведен е кинетичен експеримент, при който са получени следните кинетични данни:

- началната скорост на реакцията нараства 27 пъти при трикратно повишаване на началната молна концентрация на Fe^{3+} и на Sn^{2+} ;

- началната скорост на реакцията нараства 4 пъти при непроменена начална молна концентрация на Sn^{2+} и двукратно повишаване на началната молна концентрация на Fe^{3+} .

1. Изразете с изравнено химично уравнение разтварянето на магнетит в солна киселина.
2. Изразете със съкратено йонно уравнение окислително-редукционния процес. Определете частните порядъци на реакцията спрямо всеки от реагентите и общия порядък на реакцията. Напишете кинетичното уравнение на тази реакция и направете извод за механизма на процеса: едностадийен или сложен механизъм.

Водният разтвор, получен след частичната редукция на Fe^{3+} до Fe^{2+} и отстраняването на продукта на окисление на Sn^{2+} , съдържа железен дихлорид и железен трихлорид с обща маса 2,895 g. При електролиза на този разтвор, проведена при подходящо подбрани условия, на един от електродите се отделя 1,120 g метал*. Електролизата се провежда до пълно отделяне на желязото.

3. Напишете електронно-йонните уравнения на реакциите, които протичат на електродите. Изчислете молното отношение на солите в разтвора, подложен на електролиза.
4. Изчислете масовия процентен състав на солите в сместа, чийто разтвор е подложен на електролиза.

След пълна редукция на йоните Fe^{3+} е получен воден разтвор на Fe^{2+} с молна концентрация 0,1 mol/L. През този разтвор е пропуснат газообразен сероводород, при което 90 % от железните йони в разтвора са утаени.

5. Изчислете при каква стойност на pH е извършен процесът на утаяване.

Необходими данни:

Дисоциационна константа на сероводород: $K_D(\text{H}_2\text{S}) = 1,1 \times 10^{-22}$

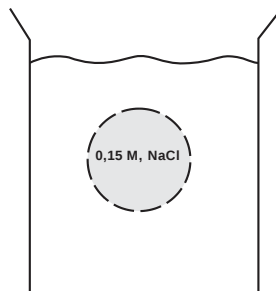
Произведение на разтворимост: $K_S(\text{FeS}) = 5,0 \times 10^{-18}$

Наситен воден разтвор на сероводород съдържа 3,4 g/L сероводород.

* Поради високото свръхнапрежение на водорода (затруднено отделяне на H_2 върху някои електроди, напр. цинкови, железни, калаени и др.) е възможно отделянето на метал при електролиза на негови соли във воден разтвор.

Задача 3

В стъклен съд са смесени 80 μL воден разтвор на KBr със състав 1,19 мас.% и 20 μL воден разтвор на $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ с концентрация $0,240 \text{ mol.dm}^{-3}$.



Новополученият разтвор се филтрува, след което в него се потапя моделна клетка с диаметър 54 μm . Обемът на клетката е изпълнен с физиологичен разтвор с концентрация 0,150 M NaCl . Мембраната ѝ е двупосочно пропусклива само по отношение на молекулите на разтворителя.

1. Какъв процес ще протече при потапяне на моделната клетка във филтрата?
2. Изчислете осмотичното налягане на клетката (в Pa) след потапянето ѝ във филтрата, при 25°C и 1 atm.
3. Ще се разруши ли клетката при условие, че тя запазва целостта си при увеличение на обема с до 30% спрямо изходния? Направете необходимите изчисления.
4. Представете си, че в стъкления съд вместо една се внасят $9,8 \times 10^4$ клетки. При разрушаване (лизис) на всички клетки, тяхното съдържание се смесва с разтвора в стъкления съд. Ще протече ли химичен процес? обосновете отговора си с необходимите химични уравнения и изчисления.

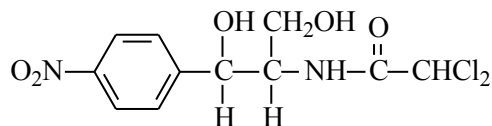
Необходими данни:

Произведения на разтворимост: $\text{PbBr}_2 - 9,0 \cdot 10^{-6}$; $\text{PbCl}_2 - 1,5 \cdot 10^{-5}$;

Универсална газова константа: $8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$;

Задача 4

Антибиотикът хлорамфеникол е изолиран за първи път през 1947 г. от щама *Streptomyces venezuelae* и в последствие синтезиран през 1949 г. По данни от литературата това е първият напълно синтетичен антибиотик във фармацевтичната мрежа.

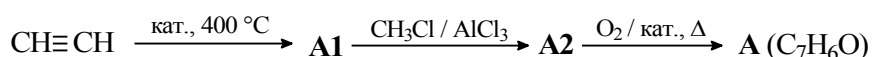


хлорамфеникол

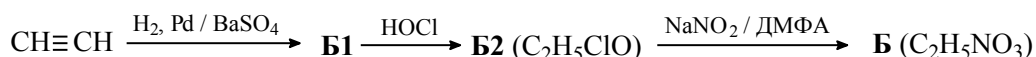
Има силно антибиотично действие спрямо грамтрицателни микроорганизми и някои щамове киселиннорезистентни бактерии. Той е мощен инхибитор на белтъчния синтез при някои микроорганизми.

Промеждутъчен продукт при синтез на този антибиотик е съединението **2-амино-1-фенилпропан-1,3-диол**. Един от възможните начини за получаването му е взаимодействието на съединенията **А** и **Б** в алкална среда (присъствие на алкална основа като катализатор) до получаването на съединението **В** ($C_9H_{11}NO_4$), което след обработка с $(NH_4)_2S$ се превръща в **2-амино-1-фенилпропан-1,3-диол**. Всяко едно от съединенията **А** и **Б** може да се получи от ацетилен (етин).

Съединението **А** се получава при следната последователност от взаимодействия:



Съединението **Б** се получава по схемата:

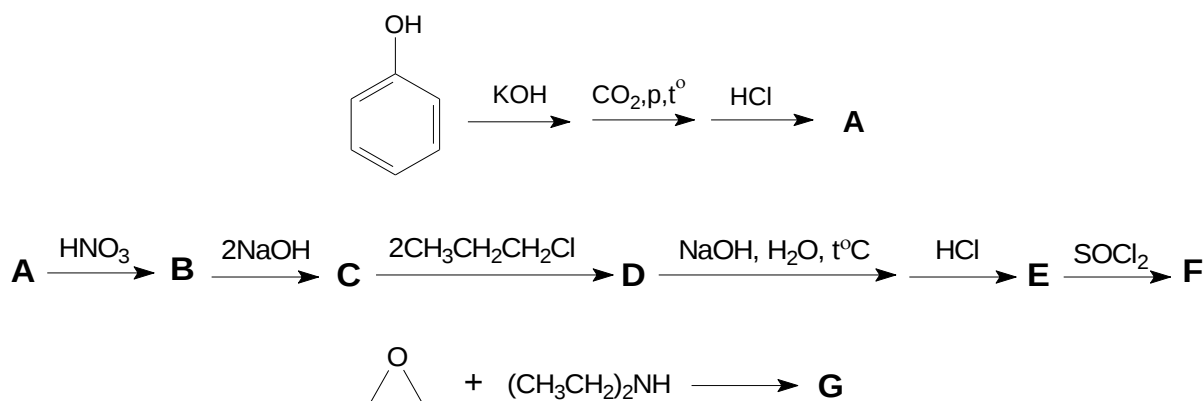


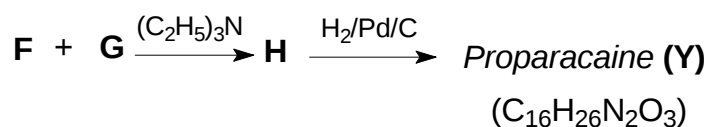
ДМФА (диметилформамид) е полярен разтворител, често използван в органичния синтез.

1. Изразете с химични уравнения превръщанията на ацетилена в **А** и съответно в **Б**. Наименувайте получаващите се органични продукти по IUPAC.
2. Изразете с химично уравнение взаимодействието на **А** и **Б** до получаването на **В**, и наименувайте **В** по IUPAC.
3. Изразете с химично уравнение взаимодействието на **В** с $(NH_4)_2S$.
4. Колко стереогенни (асиметрични) въглеродни атома има в структурата на **2-амино-1-фенилпропан-1,3-диола**? Означете го/ги със звездичка. Напишете една двойка изомери (с Фишера или с клиновидна проекционна формула) и напишете какъв вид пространствени изомери са те.

Задача 5

Proparacaine (**Y**) е лекарствен продукт, използван като локален анестетик. По-долу е представена схема за получаването на *Proparacaine*:





За съединението **A** е известно, че:

в ИЧ спектъра му има характеристични ивици на поглъщане в областите:

3385, 2500 - 3100, 1685, 810 cm^{-1} ;

не се образува вътрешномолекулна водородна връзка.

Съединението **B** е продукт на мононитрин.

За съединението **Y** е известно, че:

реагира с разреден разтвор на солна киселина;

не дава виолетово оцветяване при взаимодействие с разтвор на FeCl_3 .

1. Напишете уравненията за получаване на съединението **A**.
2. Напишете уравнението за взаимодействие на **A** с 1-пропанол в присъствие на концентрирана сярна киселина при нагряване.

Полученото съединение се нарича пропилпарабен, принадлежи към групата на парабените, които се използват като консерванти в козметиката.

3. Напишете уравненията за превръщане на съединението **A** в *Proparacaine* (съединението **Y**).
4. Какви функционални групи се съдържат в съединението **Y**?

Като използвате данните от таблицата посочете интервалите на поглъщане в ИЧ спектъра на **Y**.

За да се превърне във водоразтворима форма *Proparacaine* се обработва с разреден разтвор на солна киселина.

5. Напишете уравнението за взаимодействието на 1 mol *Proparacaine* (съединението **Y**) с 1 mol разреден разтвор на солна киселина.

Функционална група

Област на поглъщане, cm^{-1}

О-Н (фенолна, свързана с водородна връзка)	3550-3200
N-H (първична аминогрупа в ароматен амин)	3520-3450; 3420-3390
О-Н (от карбоксилна група, димер)	3300-2500
C=O (естерна)	1740-1715
C=O (карбоксилна киселина, димер)	1720-1680
C=O (амидна)	1700-1680
бензенови ядра (скелетни трептения)	1600, 1500, 1450
C-N (в първичен ароматен амин)	1340-1210
C-N (в третичен алифатен амин)	1250-1020
C-O (ароматни етери с алкокси група)	1310-1210
C-H (<i>o</i> -дизаместени бензенови ядра)	760-740
C-H (<i>m</i> -дизаместени бензенови ядра)	790-770; 705-680
C-H (<i>p</i> -дизаместени бензенови ядра)	830-800