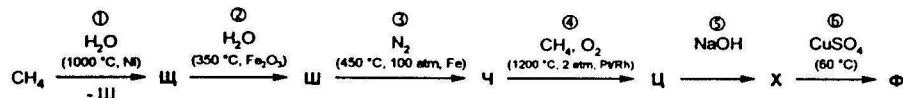


МОН, XLVII НАЦИОНАЛНА ОЛИМПИАДА ПО ХИМИЯ И
ОПАЗВАНЕ НА ОКОЛНАТА СРЕДА
2015 година

Национален кръг – Ямбол, 21 – 22 март
Учебно съдържание IX клас

Задача 1



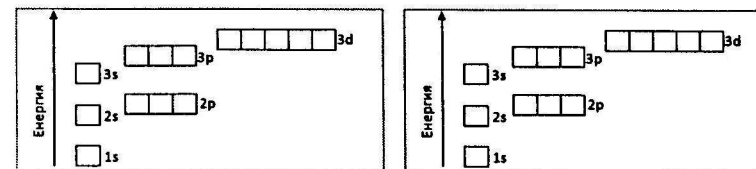
За дадения преход разполагате със следните данни:

- Веществото Щ е оксид.
 - Реакция Ф е основният промишлен метод за свързване на атмосферния азот.
 - По реакция ④ Ч и CH_4 реагират в молно отношение 1:1. При пълно превръщане на 1 mol Ч по нея се получават само вода и 27,026 g Ц. При нормални условия Ц е леснолетлива силно отровна течност.
 - Реакция Ф протича във воден разтвор, окислително-редукционна е, като окислител са медните йони. Продуктите на реакцията са три. Веществото Ф е газ при нормални условия и в молекулата му има връзка между два въглеродни атома. Другите продукти са соли. Едната е неразтворима във вода, а другата е добре разтворима във вода. В състава на една от солите анйонът е същият като в Х.
 - Съединенията Ц, Х и Ф съдържат една и съща група от атоми, която по някои свойства наподобява халогените. Заради това подобие такива групи от атоми се наричат „псевдохалогени“.
- Изразете с химични уравнения шестте реакции от прехода и определете кои са веществата Щ, Ш, Ч, Ц, Х и Ф. Обосновайте се. Запишете с уравнения електронния баланс при реакция ⑥.
 - Коя е „псевдохалогенната“ група от атоми в съединенията Ц, Х и Ф? Наименувайте я. Наименувайте и съединението Ц. Напишете структурната формула на Ф.
 - Изразете с химично уравнение реакцията на Ф с натриева основа.
 - Каква маса CH_4 (в g) е необходима за синтез на 27,026 g Ц по дадения преход, ако приемем, че всяка от реакциите от Ф до ④ протича с пълно превръщане? Имайте предвид, че за синтеза на Ч също е необходим CH_4 .

Задача 2

Разпределението на електроните на даден химичен елемент по слоеве и подслоеве лесно се онагледява с т.нар. енергетични диаграми. Те представляват графично изобразяване на разпределението на електроните в обвивката на атома.

- Като използвате дадените по-долу енергетични диаграми, запишете електронните конфигурации на основното състояние на атомите ^{16}O и ^{18}O и ги сравнете.



Дадени са четири вещества със следните свойства:

- Вещество I:** висока твърдост; висока температурата на топене; не провежда ел. ток, включително и над температурата на топене; неразтворимо във вода.
- Вещество II:** относително висока твърдост; висока температура на топене; в твърдо състояние не провежда ел. ток; в стопилка провежда ел. ток; разтворимо във вода, като разтворът му провежда ел. ток.
- Вещество III:** висока твърдост; висока температурата на топене; в твърдо състояние провежда ел. ток; в стопилка провежда ел. ток; неразтворимо във вода.
- Вещество IV:** газообразно при нормални условия; в газообразно състояние не провежда ел. ток; много разтворимо във вода; водният му разтвор провежда ел. ток и има алкално рН.
- На база на изброените свойства класифицирайте четирите вещества по характер на химичната връзка: ковалентна неполярна, ковалентна полярна, йонна, метална.
 - За кой/кои от описаните четири вещества не могат да се използват молекулни формули?
 - Каква е основната разлика между понятията емпирична и молекулна формула?
 - Напишете по един пример за всяко от предложените четири вещества, като използвате съответен химичен символ.
 - В кои от предложените четири вещества химичните връзки са: (а) локализирани, (б) насочени, (в) наситени?

Борният нитрид има химична формула $(\text{BN})_n$.

- Въз основа на електронния строеж на атомите В и N определете: валентността на елементите, типа на образуваните връзки и механизма, по който са образувани.

Оксаловата киселина има химична формула $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

- Определете степените на окисление на всеки от изграждащите я атоми.
- Сравнете химичните връзки (ковалентни неполярни, ковалентни полярни, йонни) и степените на окисление на атомите в NaHC_2O_4 спрямо тези в оксаловата киселина.

Задача 3

^1H Ядреният Магнитен Резонанс (^1H ЯМР) е един от най-често използваните методи за структурна идентификация на органични съединения.

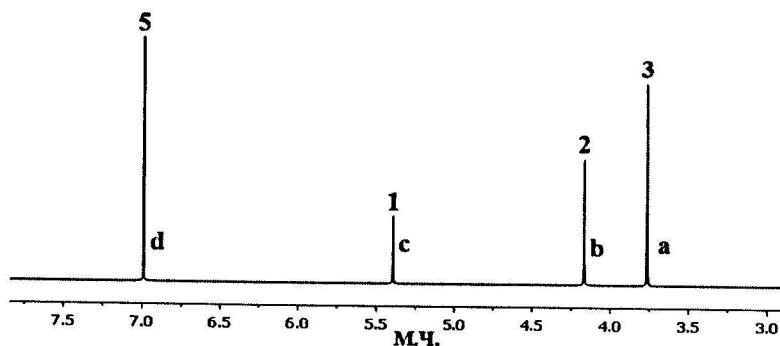
В ^1H ЯМР спектрите:

- Различните видове водородни атоми, в състава на молекулата, притежават различни стойности на величината химично отместване. Химичното отместване се измерва в милионни части (м.ч.), а неговите характеристични стойности за различни видове протони са дадени в таблицата:

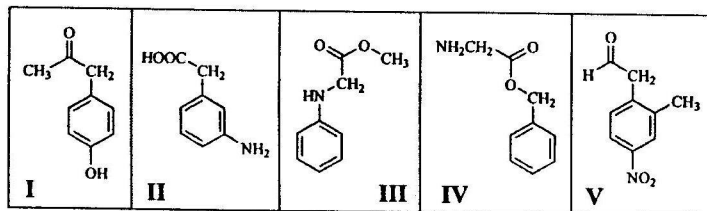
Видове водородни атоми	Химично отместване (м.ч.)	Видове водородни атоми	Химично отместване (м.ч.)	Видове водородни атоми	Химично отместване (м.ч.)
>NH	5 - 5.5	$\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\text{—}$	2 - 2.7	$\text{CH}_3\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{—}$	2 - 2.2
$\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}\text{—}$	9 - 10	Ароматни Н	6 - 8.5	—CH_3	0.9 - 1.5
$\text{—NCH}_2\text{—}$	4 - 4.5	Фенолна OH	7.5 - 12	$\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{—OCH}_3$	3.7 - 4.1

- Площта под съответния пик е пропорционална на количеството водородни атоми от един и същи вид, за които пикът се отнася.

По-долу е даден ^1H ЯМР спектър на веществото X. Броят на водородните атоми от един и същи вид са написани над съответните сигнали.

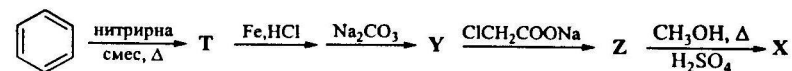


- На кое от следните вещества принадлежи показаният спектър?



- Напишете структурната формула на X, като за всеки вид водородни атоми означите със съответната буква на кой сигнал от спектъра отговаря. За целта използвайте буквите от ^1H ЯМР спектъра.

Веществото X може да се получи с помощта на следната синтетична схема.

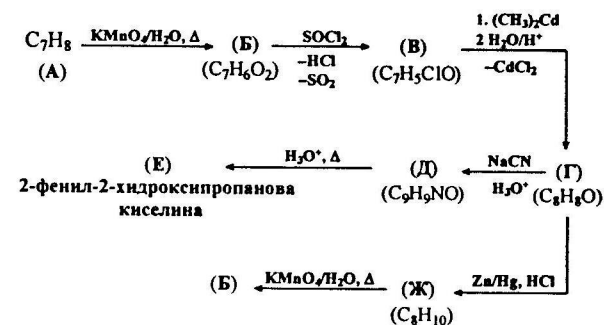


- Представете всички преходи с химични уравнения.

Задача 4

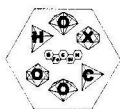
Въглеводородът A с молекулна формула C_7H_8 реагира с Br_2 , както в присъствие на AlCl_3 , така и при облъчване с UV светлина (hv). Съединението A се получава при преработка на нефтопродукти и намира широко приложение като разтворител и суровина в органичния синтез.

Въглеводородът A се използва за получаване на 2-фенил-2-хидроксипропанова киселина по следната схема:



Съединението Г не дава положителна реакция „сребърно огледало“.

- Напишете структурната формула на съединението A и уравнения на реакциите от схемата.
- Наименувайте органичните съединения от А до Ж по IUPAC.
- Като използвате клиновидни формули напишете структурите на двата енантиомера на продукта Е.



МОН, XLVII НАЦИОНАЛНА ОЛИМПИАДА ПО ХИМИЯ И
ОПАЗВАНЕ НА ОКОЛНАТА СРЕДА
2015 година

Национален кръг, 21 – 22 март
Учебно съдържание IX клас

Примерни решения и оценка на задачите

Задача 1 (20 точки)

- Основният метод за свързване на атмосферния азот е синтезът на амоняк от азот и водород. Водород се получава както при получаването на оксида **III**, така и при взаимодействието на **III** с вода. Този оксид може да е само **CO**.

$$\text{① } \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{1000^\circ\text{C}, \text{Ni}} \text{CO} + 3\text{H}_2 \quad \text{III} \equiv \text{CO} \quad 2 \text{ т.}$$

$$\text{② } \text{CO} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{350^\circ\text{C}, \text{Fe}_2\text{O}_3} \text{CO}_2 + \text{H}_2 \quad \text{III} \equiv \text{H}_2 \quad 2 \text{ т.}$$

$$\text{③ } 3\text{H}_2 + \text{N}_2 \xrightarrow{450^\circ\text{C}, 100 \text{ atm}, \text{Fe}} 2\text{NH}_3 \quad \text{IV} \equiv \text{NH}_3 \quad 2 \text{ т.}$$

(Процес на Хабер-Босх.)¹

- Азот и въглерод се съдържат само в **II**, като и двата са в количество 1 mol,
 $\Rightarrow m(\text{C+N в II}) = 26,018 \text{ g}, M(\text{CN}) = 26,018 \text{ g/mol}$
 $\Rightarrow$ остават 1,008 g за други елементи $\Rightarrow \text{II} \equiv \text{HCN}$

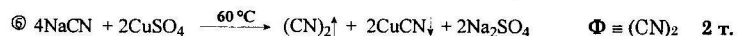
$$\text{④ } 2\text{NH}_3 + 2\text{CH}_4 + 3\text{O}_2 \xrightarrow{1200^\circ\text{C}, 2 \text{ atm}, \text{Pt/Rh}} 2\text{HCN} + 6\text{H}_2\text{O} \quad 2 \text{ т.}$$
(Реакцията е известна като „реакция на Андрусов“ и е основен метод за промишлено получаване на HCN.)¹

$$\text{⑤ } \text{HCN} + \text{NaOH} \longrightarrow \text{NaCN} + \text{H}_2\text{O} \quad \text{X} \equiv \text{NaCN} \quad 2 \text{ т.}$$

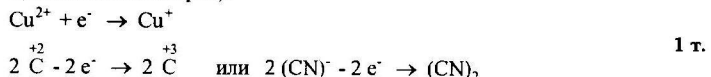
Cu^{2+} е окислител, но никой от продуктите не е метална мед. $\Rightarrow \text{Cu}^{2+}$ се редуцира до Cu^+ .

В единия от продуктите анионната част е като в NaCN, $\Rightarrow$ това е CuCN. Разтворимият продукт е Na_2SO_4 .

Във **Φ** се съдържа същата псевдохалогенна група от атоми, както в HCN и NaCN, която трябва да е претърпяла окисление и да съдържа два въглеродни атома $\Rightarrow$ аналогично на халогените, това е $(\text{CN})_2$.



(Лабораторен метод за получаване на $(\text{CN})_2$. Тази реакция също е пример за псевдохалогенното поведение на CN, аналогично на взаимодействието на Cu^{2+} с I⁻. **Φ** може да бъде наименуван по IUPAC като етандинитрил или като бис(нитридовъглерод)(C—C), а други разпространени наименования са дициан, цианоген и оксалонитрил.)¹



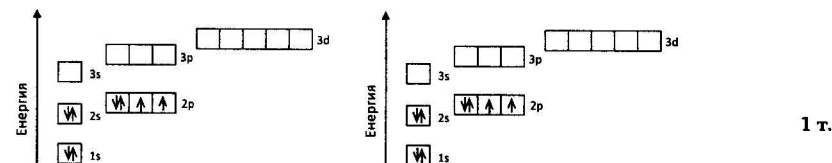
- CN – циано група. 1 т.
II – водороден цианид (приема се и циановодород) 1 т.
 $\text{N} \equiv \text{C} - \text{C} \equiv \text{N}$ 1 т.

¹ Допълнителна информация. Не се изисква от участниците.

- $(\text{CN})_2 + 2\text{NaOH} \longrightarrow \text{NaCN} + \text{NaOCN} + \text{H}_2\text{O} \quad 2 \text{ т.}$
- $n(\text{HCN}) = 1 \text{ mol} \Rightarrow n(\text{CH}_4 \text{ по реакция 4}) = 1 \text{ mol}, n(\text{NH}_3) = 1 \text{ mol}$
За 1 mol NH_3 са нужни $\frac{3}{2} \text{ mol H}_2$ (по реакция 3).
За $\frac{3}{2} \text{ mol H}_2$ са нужни $\frac{3}{8} \text{ mol CH}_4$ (по реакции 1 и 2)
 $\Rightarrow n(\text{CH}_4 \text{ общо}) = \frac{11}{8} \text{ mol} \Rightarrow m(\text{CH}_4) = \frac{11}{8} \text{ mol} \times 16,043 \text{ g/mol} = 22,059 \text{ g} \quad 2 \text{ т.}$

Задача 2 (20 точки)

1.



И двата изотопа на кислорода имат еднакъв брой електрони и еднакви енергетични диаграми. 1 т.

- Вещество I – ковалентни неполярни, т.к. при стапяне няма йони. 1 т.
Вещество II – йонна връзка, т.к. се разтваря, а разтворът и стопилката му провеждат ел. ток. 1 т.
Вещество III – метална връзка, т.к. в твърдо състояние и в стопилка провежда ел. ток. 1 т.
Вещество IV – ковалентна полярна, т.к. при н.у. е газ, който не провежда ел. ток 1 т.
- За вещества I, II и III не могат да се използват молекулни формули. 1 т.
- Емпиричните формули показват най-простото количествено отношение между атомите или йоните на елементите в кристалната решетка, докато молекулните формули – с колко атома участва всеки елемент в молекулата. 1 т.
- * Вещество I – напр. C (диамант) 0,5 т.
Вещество II – напр. NaCl 0,5 т.
Вещество III – напр. Ti 0,5 т.
Вещество IV – напр. NH_3 0,5 т.

*Всички коректно предложени примери се приемат за верни

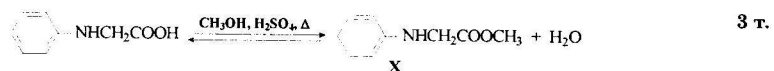
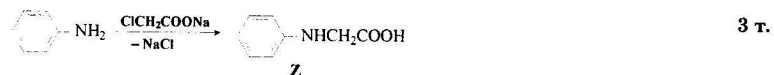
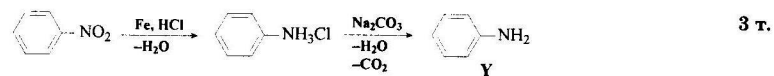
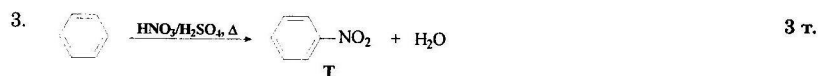
- (а) локализирана – Вещества I, II и IV 1 т.
(б) насочена – Вещества I и IV 1 т.
(в) наситена – Вещества I и IV 1 т.

7. бор – 4та валентност, азот – 4та валентност. Съединението $(\text{BN})_n$ има четири ковалентни полярни връзки, едната от които образува по донорно-акцепторен механизъм. 2 т.
8. Степени на окисление: водород +1; кислород -2; въглерод +3; 1 т.
9. В $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ всички връзки са ковалентни полярни с изключение на връзката C-C, която е ковалентна неполярна. 1 т.
- В NaHC_2O_4 връзките са ковалентни полярни, включително и C-C. Има и една йонна връзка между натрия и хидрогеноксалата. 2 т.
- Степени на окисление: водород +1; кислород -2; въглерод +3; натрий -1 1 т.

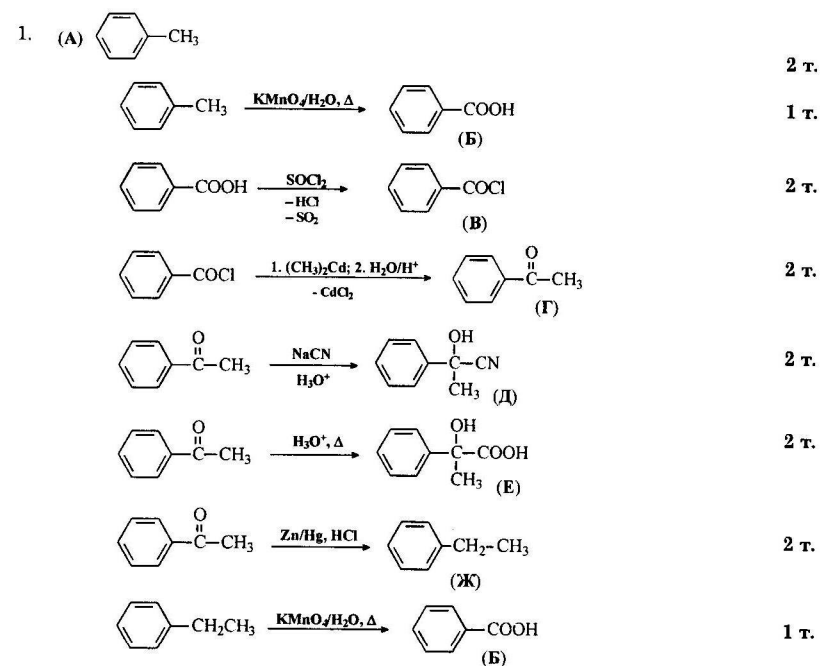
Задача 3 (20 точки)

^1H Ядреният Магнитен Резонанс се основава на поведението на ядрата на водородните атоми, когато те бъдат поставени във външно магнитно поле. При прилагане на магнитното поле ядрата, които имат различен спин, започват да се различават по енергия. Тази енергетична разлика е такава, че ако се облъчат тези ядра с радиочестотни вълни, част от ядрата сменят своя спин. При връщането си в равновесно състояние отделената енергия се регистрира от ЯМР спектрометъра. Енергията, отделена от различните по вид водородни атоми в съединението е различна и е основна тяхна характеристика. Мерна единица за големината на тези енергия е величината химичното отместване. Тя се измерва в милионни части (м.ч.).

1. Въз основа на стойностите за химичното отместване и интегралния интензитет на сигналите се разбира, че веществото X притежава формула III. 4 т.



Задача 4 (20 точки)



2. А – толуен
Б – бензоена киселина
В – бензоилхлорид
Г – 1-фенил-1-етанон или метилфенилкетон (ацетофенон)
Д – 2-фенил-2-хидроксипропаннитрил
Ж – етилбензен 6 × 0,5 = 3 т.

