

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

Национален кръг, Ямбол 21 – 22 март
Учебно съдържание X – XII клас

Задача 1

Минералът пираргирит е стехиометрично съединение, което е от основните суровини са получаване на сребро. Пираргиритът се състои от три елемента: Ag (в +1 степен на окисление), S (в –2 степен на окисление) и неизвестния елемент Z (в +3 степен на окисление). Масовото съотношение между Ag и Z в минерала е $m(\text{Ag}):m(\text{Z}) = 2,6578$. Освен това, е известно, че елементът Z образува два сулфида, като Z е в +3 степен на окисление в единия и Z е в +5 степен на окисление в другия.

1. Определете кой е елементът Z и напишете емпиричната формула на минерала пираргирит. Обосновете отговора си с изчисления.
2. Напишете електронната конфигурация на валентния слой на атома на елемента Z. Въз основа на електронната конфигурация определете от коя група и период е Z.
3. Напишете електронната конфигурация на валентния слой на атом Ag в основно състояние и на йона Ag^+ .

Среброто намира приложение като катализатор на редица химични реакции, например за производството на етиленоксид и формалдехид. Среброто е особено активно в наноразмерно състояние, като типичният радиус на сребърна наночастица е 1 nm.

4. Ако приемете наночастицата за кълбо с радиус 1 nm, пресметнете колко Ag атома има на повърхността ѝ. Металният радиус на Ag атом е 0,144 nm.

Каталитичната способност на сребърните наночастици зависи от съотношението между броя на атомите на повърхността на частицата към общия брой атоми. Колкото по-голямо е това съотношение, толкова по-активна е наночастицата.

5. Намерете каква част от общия брой атоми са на повърхността на наночастицата с радиус 1 nm. Повторете това пресмятане за частица с радиус 10 nm. Коя от двете наночастици очаквате да е каталитично по-активна?

Упътване: При изчисленията в т. 4 и т. 5 пренебрегнете наличието на празни пространства между атомите.

Задача 2

Магнезиев хидроксид, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, е малко разтворимо съединение, с произведение на разтворимост $K_s = 1,8 \times 10^{-11}$.

Смесени са 2,64 g магнезиев нитрат хексахидрат и 40,0 mL разтвор на натриева основа с концентрация 0,515 mol/L и сместа е разрежена с вода до 100,0 mL.

1. Изразете с химично уравнение процеса, който протича.

2. а) Изчислете pH на разтвора, който е в равновесие с получената се утайка.
б) Колко ще стане pH, ако към сместа се добавят 100,0 mL вода?
3. а) Кое от следните вещества: амониев хлорид, натриев хлорид или натриев хидрогенкарбонат трябва да се добави към тази смес, за да се разтвори утайката (не да се превърне в друга!). Обяснете отговора си, като използвате и химично уравнение.
б) Колко е минималното количество (в g), което трябва да се добави от това вещество за пълно разтваряне на утайката?
4. а) Колко е pH на получения се разтвор, след разтваряне на утайката?
б) С колко ще се промени pH на разтвора, ако се разрези 2-кратно с вода? Обяснете отговора си.

Задача 3

Обвивката на мидите се състои основно от калциев карбонат. Тя е стабилна и нейните съставни части са в равновесие с околната среда. Само при защита или растеж, мидите биха могли да я разграждат или изграждат. Това става главно при промяна на pH на водата, което е резултат от абсорбция на газове от въздуха и главно от абсорбция на въглероден диоксид.

1. Изразете с химични уравнения четири равновесия, които описват влиянието на CO_2 от въздуха върху pH на водата. В коя област (<7 , >7 , $=7$) е това pH?
2. Обяснете защо устойчивостта на карбонатния йон и на съответстващата му киселина се различават съществено.

Вода, контактувала достатъчно дълго време с въздух, е поставена в контакт със следните газови смеси (съставът им е даден в mol %):

- (i) 90% Ar, 10% CO_2
- (ii) 80% Ar, 10% CO_2 , 10% NH_3
- (iii) 80% Ar, 10% CO_2 , 10% Cl_2

3. Изразете с химични уравнения всички равновесия, които се установяват. Подредете газовите смеси (i), (ii), (iii) по нарастваща тенденция за разтваряне на CO_2 във водния разтвор. Обяснете кратко отговора.

След анализ на водата в мидената плантация е установена стойност на pH 6,20.

4. Изразете с химични уравнения равновесията във водния разтвор и запишете равновесните им константи. Хидролизни процеси по втора степен да се пренебрегнат.
5. Изведете математически израз за зависимостта на концентрацията на Ca^{2+} йони от концентрацията на H_3O^+ във водата в мидената плантация при предположение, че в нея няма Ca^{2+} йони от други източници, освен от обвивката на мидите.
6. Изчислете концентрацията на Ca^{2+} йони в тази вода.

Задача 4

Енкефалините са естествени опиоидни пептиди, които се синтезират в тялото. Те потискат болката и предизвикват еуфория.

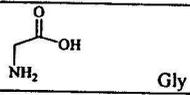
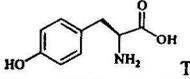
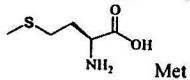
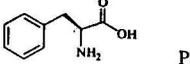
За един от енкефалините е известно, че:

- Молната му маса е 573,671 g/mol.
- При пълна хидролиза на енкефалина с 6M HCl при нагряване се получават α -аминокиселините глицин (Gly), метонин (Met), тирозин (Tyr) и фенилаланин (Phe).
- След частична ензимна хидролиза на енкефалина с аминопептидаза е изолирана N-крайната α -аминокиселина. При взаимодействие на тази α -аминокиселина с разтвор на FeCl₃, се наблюдава виолетово оцветяване.
- При частична хидролиза на енкефалина под действие на ензима химотрипсин се получават две свободни α -аминокиселини с молни маси 181,191 g/mol и 149,214 g/mol.

Допълнителна информация:

Химотрипсинът е протеиназа, който хидролизира пептидна връзка в пептиди и белтъци след ароматни аминокиселини: фенилаланин, тирозин и триптофан.

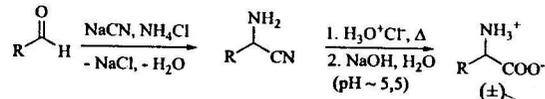
Данни за α -аминокиселините, влизащи в състава енкефалина:

α -Аминокиселина	Молна маса, g/mol	α -Аминокиселина	Молна маса, g/mol
 Gly	75,067	 Tyr	181,191
 Met	149,214	 Phe	165,192

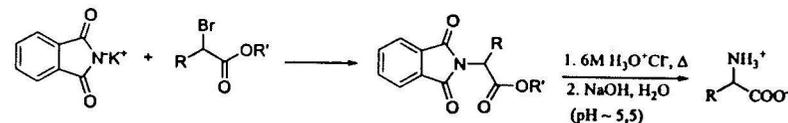
1. Определете и напишете структурната формула на енкефалина без да отчетите стереохимията на стереоцентровете на α -аминокиселините. При записване на формулата му, в лявата част запишете N-крайната α -аминокиселина (със свободна аминогрупа), а в дясната – C-крайната α -аминокиселина (със свободна карбоксилна група). Обосновайте отговора си с необходимите изчисления и обяснения.

Често използвани методи за получаване на α -аминокиселини са синтезите на Щрекер (α -аминокиселините се получават като рацемати) и на Габриел.

Синтез на Щрекер:



Синтез на Габриел



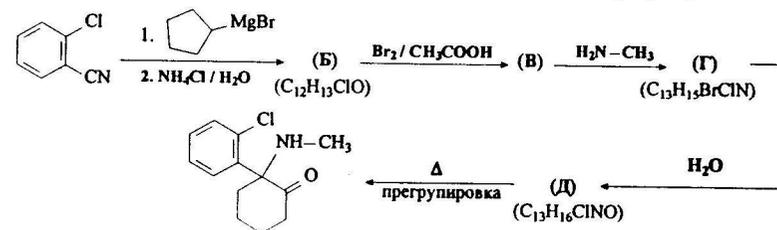
2. Напишете химичните уравнения за получаване на метонин и тирозин, като използвате синтеза на Щрекер.
3. Напишете химичните уравнения за получаване на фенилаланин, в който азотният атом от аминогрупата е ¹⁵N, по метода на Габриел.
4. Напишете Фишевите проекционни формули на изомерите на метонин, фенилаланин и тирозин с относителна конфигурация L.

Задача 5

Кетамин е търговското наименование на един сравнително нов препарат, който се използва като анестетик при кратковременни хирургични интервенции и влиза в състава на някои обезболяващи лекарства.

Систематичното наименование по IUPAC на съединението е (±)-2-(2-хлорофенил)-2-(метиламино)циклохексанон.

Кетамин се получава от 2-хлоробензонитрил в хода на следните превръщания:

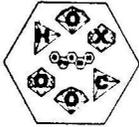


1. Като използвате бензен за изходно съединение, получите 2-хлоробензонитрил. Напишете съответните уравнения, назовавайте по IUPAC междинните органични продукти, които се получават в хода на взаимодействията.
- Съединението Б присъединява натриев цианид но не реагира с реактив на Толенс (не дава положителен резултат за реакция сребърно огледало).
2. Напишете всички уравнения на реакциите от схемата, като използвате структурни формули за съединенията Б, В, Г и Д.
- Кетаминът представлява рацемична смес.
3. Обозначете стереоцентричния център в структурата на кетамин със звезда.

Необходима справочна информация:

$$V = \frac{4}{3}\pi R^3 \text{ (обем на кълбо); } S = 4\pi R^2 \text{ (лице на сфера); } S = \pi R^2 \text{ (лице на кръг).}$$

$$K_b(NH_3) = 1,76 \times 10^{-5}; \quad K_s(CaCO_3) = 3,4 \times 10^{-9}; \quad K_a(H_2CO_3) = 4,8 \times 10^{-11};$$



Примерни решения и оценка на задачите

Задача 1 (30 точки)

- Пираргиритът има следната формула $Ag_xZ_yS_z$.
От баланс на степента на окисление имаме, че $x+3y=2z$
или $x=2z-3y$.
 $\frac{m(Ag)}{m(Z)} = \frac{xM(Ag)}{yM(Z)} = 2.6578$, от където $M(Z) = \frac{xM(Ag)}{y \cdot 2.6578} = 40.586 \frac{2z-3y}{y}$
Тъй като x, y и z са естествени числа, имаме:
 $z=2 \Rightarrow x=1, y=1$ и $M(Z) = 40.586 \text{ g/mol} \Rightarrow$ няма такъв химичен елемент,
 $z=3 \Rightarrow x=3, y=1$ и $M(Z) = 121.76 \text{ g/mol} \Rightarrow$ елементът Z е Sb .
Емпиричната формула на минерала пираргирит е Ag_3SbS_3 .
Електронната конфигурация на атома Sb е $[Kr]4d^{10}5s^25p^3$.
 Sb е от пети период (запълва се петият електронен слой).
 Sb е от 15 (VA) група (във валентния му слой има 5 електрона).
Електронната конфигурация на атома Ag е $[Kr]4d^{10}5s^1$
Електронната конфигурация на йона Ag^+ е $[Kr]4d^{10}$
Площта на сребърната наночастица е $S_p(R_p = 1 \text{ nm}) = 4\pi R_p^2 = 12.6 \text{ nm}^2$
Сечението на Ag атом е кръг с площ $s_{Ag} = \pi R_{Ag}^2 = \pi \times 0.144^2 = 0.0651 \text{ nm}^2$
Броят на атомите на повърхността на частицата е $N_s = \frac{S_p}{s_{Ag}} = \frac{12.6}{0.0651} \approx 193$
- Обемът на сребърната наночастица е $V_p(R_p = 1 \text{ nm}) = \frac{4}{3}\pi R_p^3 = 4.19 \text{ nm}^3$
Обемът на Ag атом е $v_{Ag} = \frac{4}{3}\pi R_{Ag}^3 = \frac{4}{3}\pi \times 0.144^3 = 0.0125 \text{ nm}^3$
Общият брой атоми в наночастицата е $N = \frac{V_p}{v_{Ag}} = \frac{4.19}{0.0125} \approx 335$
Съотношението на Ag атомите на повърхността към общия брой атоми в наночастицата се дава с $SV(R_p = 1 \text{ nm}) = \frac{N_s}{N} = \frac{193}{335} \approx 0.576$
Площта на голямата Ag наночастица е $S_p(R_p = 10 \text{ nm}) = 4\pi R_p^2 = 1260 \text{ nm}^2$
Броят на атомите на повърхността на частицата е $N_s = \frac{S_p}{s_{Ag}} = \frac{1260}{0.0651} \approx 19300$
Обемът на голямата Ag наночастица е $V_p(R_p = 10 \text{ nm}) = \frac{4}{3}\pi R_p^3 = 4190 \text{ nm}^3$

Общият брой атоми в наночастицата е $N = \frac{V_p}{v_{Ag}} = \frac{4190}{0.0125} \approx 335000$ 1 т.

Съотношението на Ag атомите на повърхността към общия брой атоми в голямата Ag наночастица се дава с $SV(R_p = 10 \text{ nm}) = \frac{N_s}{N} = \frac{19300}{335000} \approx 0.0576$. 1 т.

Както се вижда, каталитично по-активна е по-малката наночастица, защото е в сила неравенството $SV(R_p = 1 \text{ nm}) > SV(R_p = 10 \text{ nm})$ 1 т.

Задача 2 (20 точки)

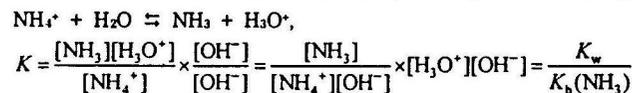
- $Mg^{2+} + 2OH^- \rightleftharpoons Mg(OH)_2(s)$ 1 т.
- $n(Mg^{2+}) = \left(\frac{m}{M}\right)_{Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O} = \frac{2.64 \text{ g}}{256.391 \text{ g/mol}} = 0.0103 \text{ mol}$ 1 т.
 $n(OH^-) = (0.040 \text{ L}) \times (0.515 \text{ mol/L}) = 0.0206 \text{ mol} (=2n(Mg^{2+}))$ 1 т.
– в разтвора над утайката, освен $NaNO_3$, има само Mg^{2+} и OH^- от разтварянето на утайката 1 т.
- а) $Mg(OH)_2(s) \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2OH^-$ 1 т.
От: $K_s = [Mg^{2+}][OH^-]^2 = \frac{1}{2}[OH^-][OH^-]^2 = 0.5[OH^-]^3 = 1.8 \times 10^{-11}$
 $[OH^-] = \sqrt[3]{2K_s} = \sqrt[3]{2 \times 1.8 \times 10^{-11}} = 3.3 \times 10^{-4} = 10^{-3.48} \text{ mol/L}$; $pH = 10.52$ 1 т.
 $[Mg^{2+}] = 3.30 \times 10^{-4} / 2 = 1.15 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$
- б) В разтвора, след разреждането:
 $n(Mg^{2+}) = (1.15 \times 10^{-4} \text{ mol/L}) \times (0.2 \text{ L}) = 2.30 \times 10^{-5} \text{ mol}$ 1 т.
В утайката, след разреждането:
 $n(Mg^{2+}) = 1.03 \times 10^{-2} - 2.30 \times 10^{-5} \approx 1.03 \times 10^{-2} \text{ mol}$ 1 т.
Следователно, има утайка: разтворът над нея е наситен, концентрациите $[Mg^{2+}]$ и $[OH^-]$ са непроменени; $\Rightarrow pH$ не се променя 1 т.
- а) Хидроксидната утайка се разтваря в кисела среда – Mg^{2+} не образува комплекси; само NH_4Cl – сол на силна киселина (HCl) и слаба основа (NH_3), може да направи основната среда кисела 1 т.
- б) $Mg(OH)_2(s) + 2NH_4^+ \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2NH_3 + 2H_2O$ 1 т.
 $K = \frac{[Mg^{2+}][NH_3]^2}{[NH_4^+]^2} \times \frac{[OH^-]^2}{[OH^-]^2} = [Mg^{2+}][OH^-]^2 \times \frac{[NH_3]^2}{[NH_4^+]^2[OH^-]^2} =$
 $= \frac{K_s}{K_b^2(NH_3)} = \frac{1.8 \times 10^{-11}}{(1.76 \times 10^{-5})^2} = 5.81 \times 10^{-2}$ 1 т.
При пълно разтваряне на утайката: $[Mg^{2+}] = \frac{0.0103 \text{ mol}}{0.200 \text{ L}} = 5.15 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 1 т.
От израза за K : $\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = \sqrt{\frac{K}{[Mg^{2+}]}} = \sqrt{\frac{5.81 \times 10^{-2}}{5.15 \times 10^{-2}}} = 1.06$ 1 т.
От уравнението на разтваряне: $[NH_3] = 2[Mg^{2+}] = 0.103 \text{ mol/L}$ 1 т.

$$n(\text{NH}_4\text{Cl}) = ([\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+]) \times 0.200 \text{ L} = (0.103 + 0.103/1.06) \times 0.200 = 4.00 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$m(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0.040 \times 53.486 \text{ g/mol} = 2.14 \text{ g}$$

4 а) Освен MgCl_2 (0.05 mol/L) и NaNO_3 (0.1 mol/L), в разтвора има

NH_3 (0.10 mol/L) и NH_4Cl (-0.10 mol/L) – рН се определя от NH_3 -буфер 1 т.



$$\text{И } \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} [\text{H}_3\text{O}^+] = 1.06 [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{K_b(\text{NH}_3)}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{1.76 \times 10^{-5} \times 1.06} = 5.36 \times 10^{-10} = 10^{-9.27} \text{ mol/L; } \text{pH} = 9.27 \quad 1 \text{ т.}$$

б) рН няма да се промени, защото буферният разтвор се разрежда малко (2 пъти) 1 т.

Задача 3 (30 точки)

- (1) $\text{CO}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(\text{aq})}$ 1 т.
 (2) $\text{CO}_{2(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_{3(\text{aq})}$ 1 т.
 (3) $\text{H}_2\text{CO}_{3(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ 1 т.
 (4) $\text{HCO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ 1 т.
 Водният разтвор е кисел, $\text{pH} < 7$ 1 т.

2. sp^2 – хибридация на валентните атомни орбитали на С-ния атом 1 т.
 3 бр. σ -локализирана връзки и 1 бр. π -делокализирана връзка 0,5+0,5 т.
 равностойни връзки С-О и равнинна структура, равностранен триъгълник което определя по-високата стабилност на CO_3^{2-} в сравнение с H_2CO_3 0,5+0,5 т.

3. NH_3 е газ, чийто воден разтвор има основен характер:
 $\text{NH}_{3(\text{g})} \rightleftharpoons \text{NH}_{3(\text{aq})}$ 0,5 т.
 $\text{NH}_{3(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$ 1 т.

В резултат на неутрализация на $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$, получени по ур. 3 и 4,
 $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ 1 т.
 преимуществено протичат реакциите надясно в равновесията (1) - (4), което увеличава тенденцията за разтваряне на CO_2 от въздуха. 1 т.

Cl_2 е газ, чийто воден разтвор има киселинен характер:
 $\text{Cl}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons \text{Cl}_{2(\text{aq})}$ 0,5 т.
 $\text{Cl}_{2(\text{aq})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) + \text{HOCl}_{(\text{aq})}$ 1 т.

В резултат на увеличаване на концентрацията на $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ йони, преимуществено протичат реакциите наляво в равновесията (1) - (4), което намалява тенденцията за разтваряне на CO_2 от въздуха. 1 т.

Следователно, тенденцията за разтваряне на атмосферен CO_2 следва реда:
 газова смес (iii) < газова смес (i) < газова смес (ii) 3 т.

4. Като се има предвид, че обвивката на мидите се състои основно от CaCO_3 , може да се запишат следните равновесия, които се установяват в наситен воден разтвор на CaCO_3 , със съответните равновесни константи:



$$K_2 = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \quad 1 \text{ т.}$$

5. От изразите за равновесните константи на равновесията (5) и (6) следва:

$$K_2 = \frac{K_s[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Като се има предвид, че $K_{a2} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCO}_3^-]}$

$$\Rightarrow K_2 = K_s / K_{a2} = 3,4 \times 10^{-9} / 4,8 \times 10^{-11} = 70,8 \quad 2 \text{ т.}$$

Означаваме: $[\text{Ca}^{2+}] = x_1$ и $[\text{CO}_3^{2-}] = x_1$ в ур. (5)

$[\text{Ca}^{2+}] = x_2$ и $[\text{HCO}_3^-] = x_2$ в ур. (6)

Тогава: (8) $K_s = (x_1 + x_2)x_1$ и (9) $K_2 = \frac{(x_1 + x_2)x_2}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$

От уравнения (8) и (9) следва:

$$[\text{Ca}^{2+}] = x_1 + x_2 = \sqrt{K_2[\text{H}_3\text{O}^+] + K_s} \quad 4 \text{ т.}$$

6. От данните за рН на водата: $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-6.20}$ 1 т.

$$[\text{Ca}^{2+}] = \sqrt{70,8 \times 10^{-6.2} + 4,9 \times 10^{-9}} = \sqrt{4,5 \times 10^{-5} + 4,9 \times 10^{-9}} = 6,7 \times 10^{-3} \quad 2 \text{ т.}$$

*равновесие (6) може да се запише и като:



или $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^-(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$

Задача 4 (30 точки)

1. От данните в условието следва, че енкефалинът е изграден поне от 4 α -аминокиселини, свързани с три пептидни връзки.

$$M_{\text{пептид}} - [(M_{\text{Глу}} + M_{\text{Гли}} + M_{\text{Phe}} + M_{\text{Met}}) - 3M_{\text{H}_2\text{O}}] =$$

$$= 573,671 - [570,664 - 3 \times 18,015] = 57,052 \text{ g/mol.}$$

Според тази разлика единствената α -аминокиселина, която се повтаря е тази с маса 57,052 + 18,015 = 75,067 g/mol, т. е. α -аминокиселината е Gly.

Енкефалинът е пентапептид, който съдържа аминокиселините Gly:Met:Phe:Тур в молно отношение 2:1:1:1. 5 т.

Определяне на α -аминокиселинната последователност:

От данните от химотрипсиновата хидролиза и от качествената реакция за N-крайната аминокиселина следва, че:

Тур е N-крайна аминокиселина;

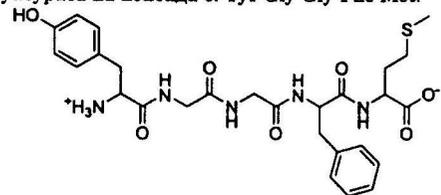
Met е C-крайна аминокиселина;

Phe и Gly са свързани като Gly-Gly-Phe, тъй като пептидната връзка между

Phe и Met се хидролизира под действие на химотрипсин. (за обосновка) 5 т.

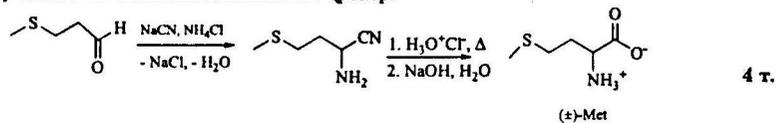
(Ако последователностите са Phe-Gly-Gly- или Gly-Phe-Gly- не може да се обясни отделянето на свободен Met.) не се присъждат точки

Структурата на пептида е: Tyr-Gly-Gly-Phe-Met.

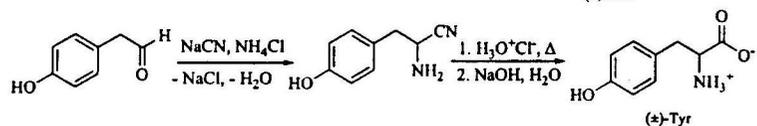


(за формула) 4 т.

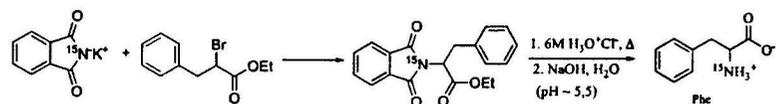
2. Получаване на аминокиселините по Щрекер:



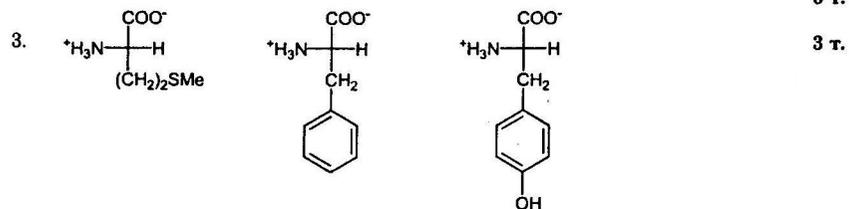
4 т.



4 т.

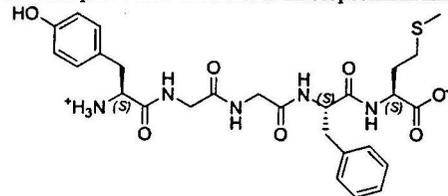


5 т.



3 т.

Формула на енкефалина с използване на стереохимични формули.



Задача 5 (30 точки)

