



МОН, XLVIII НАЦИОНАЛНА ОЛИМПИАДА ПО ХИМИЯ
И ОПАЗВАНЕ НА ОКОЛНАТА СРЕДА

Национален кръг, 19 – 20 март 2016 г.

Учебно съдържание X-XII клас

Теоретичен кръг

Задача 1

Лимонената киселина (H_3Cit) е слаба триосновна киселина. Тя се съдържа в значителни количества в цитрусовите плодове и е междинен продукт при метаболизма на всички аеробни организми (цикъл на Кребс). При пълното изгаряне на 0,9606 g H_3Cit се получават единствено 743,3 mL въглероден диоксид при стандартни условия ($p = 1 \text{ bar}$, $T = 298 \text{ K}$) и 0,3603 g вода.

1. Въз основа на информацията по-горе, определете молекулната формула на H_3Cit , ако знаете, че тя съвпада с емпиричната формула.
2. Напишете с химични уравнения степенната дисоциация на лимонена киселина във воден разтвор и изразете с формули съответните равновесни константи.
При изчисляване на химичните уравненията, използвайте означението H_3Cit .
3. Пресметнете pH на воден разтвор на 0,010 mol/L H_3Cit .
Дисоциацията на киселината по втора и трета степен може да се пренебрегне.
4. Пресметнете pH на воден разтвор на 0,010 mol/L натриев цитрат (Na_3Cit). Ще се промени ли pH на разтвора, ако той се разрежи 10 пъти?
Отчетете равновесията, свързани с (1) дисоциация, (2) хидролиза и (3) автопротолиза на HCit^{2-} (амфолит). Предпочитано протича процесът с най-голяма равновесна константа.

Лимонената киселина и нейните соли често се използват в химията и биохимията за приготвяне на буфери в pH интервала от 3,0 до 6,2.

5. За приготвяне на хранителна среда за дрожди от хлебна мая е необходим буфер с $\text{pH} = 5,00$. В какво отношение трябва да се смесят 0,10 mol/L H_3Cit и 0,10 mol/L Na_3Cit , за да се приготви този буфер?
Напишете уравненията за масов баланс и за електронеутралност на буфера, както и формулите за равновесните константи на дисоциация на H_3Cit .

Справочни данни:

Газова константа $R = 8,314 \text{ J/(mol.K)}$; $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$;

Константи на дисоциация на лимонена киселина:

$K_{a1} = 7,4 \times 10^{-4}$, $K_{a2} = 1,7 \times 10^{-5}$, $K_{a3} = 4,0 \times 10^{-7}$.

Задача 2

Кристална сол **X** (пентахидрат), използвана във fotografia, има масов процентен състав: 4,060 % водород, 18,53 % натрий, 25,84 % сяра и кислород. Към воден разтвор на тази сол е прибавен излишък на солна киселина. Отделя се газ серен диоксид и се получава колоидно-диспергиран, неразтворим във вода продукт, който е смес от две алотропни модификации **Y** и **Z** на един и същ химичен елемент.

1. Определете химичната формула на кристалната сол **X** със съответните изчисления. Наименувайте солта.
2. Запишете изравнено химично уравнение на взаимодействието на **X** със солна киселина.

От веществата **Y**, **Z** и нафтаден (C_{10}H_8) са приготвени три разтвора в разтворител бензен, с еднаква масова част на разтвореното вещество. За всеки от тези разтвори е измерено понижението на температурата на замръзване на разтвора спрямо тази на чистия разтворител. Резултатите са представени в таблицата по-долу:

$\Delta T_f(\text{Y}_{\text{p-p}})$	$\Delta T_f(\text{Z}_{\text{p-p}})$	$\Delta T_f(\text{C}_{10}\text{H}_8_{\text{p-p}})$
0,019 °C	0,025 °C	0,038 °C

3. Като използвате криоскопските данни, определете молните маси на веществата **Y** и **Z**. Запишете молекулните им формули.
4. Изобразете със структурни формули строежа на веществата **Y** и **Z**, без да отчитате пространственото разположение на атомите.

Ефектът на температурата върху скоростта на химичното взаимодействие от т. 2 е изследван чрез проследяване на кинетиката на реакцията при еднакви начални концентрации на реагентите, при пет различни температури T . При всеки от експериментите е проследен интервалът време Δt между добавянето на солната киселина към разтвора на реагента **A** и достигането на един и същ интензитет на опалесценция (помътняване) на реакционната смес (поради получаване на продукт в колоидно състояние). Резултатите от кинетичното изследване са представени в таблицата по-долу:

№	t , °C	T , K	Δt , s	$1/\Delta t$, s ⁻¹	$1/T$, K ⁻¹	$\ln(1/\Delta t)$
1	14,5		24,0			
2	24,5		16,4			
3	34,5		11,9			
4	44,5		8,8			
5	54,5		6,4			

5. Попълнете числовите стойности на величините в празните колонии на таблицата. Определете как се влияе скоростта на реакцията (се повишава, се понижава, остава непроменена) с повишаване на реакционната температура, като обосновайте отговора си въз основа на данните от таблицата.
6. Запишете в логаритмичен вид уравнението на зависимостта на скоростната константа на реакцията от температурата (уравнение на Арениус).

7. На предоставената ви милиметрова хартия постройте графиката на зависимостта $\ln(1/\Delta t) = f(1/T)$.

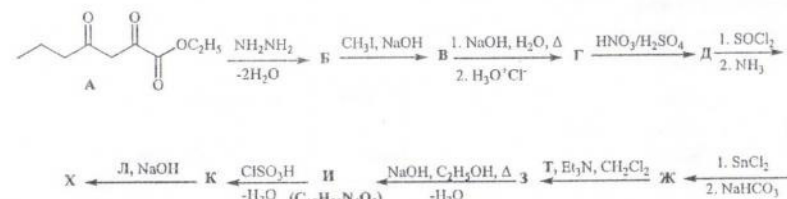
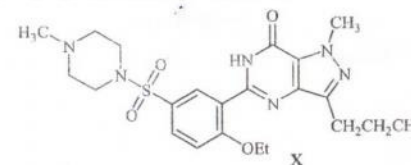
в) $-E_d/R$ като наклон.

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}$$

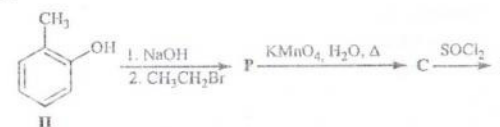
Необходимы данни:

0 °C = 273 K; Газова константа $R = 8,314 \text{ J/(mol.K)}$

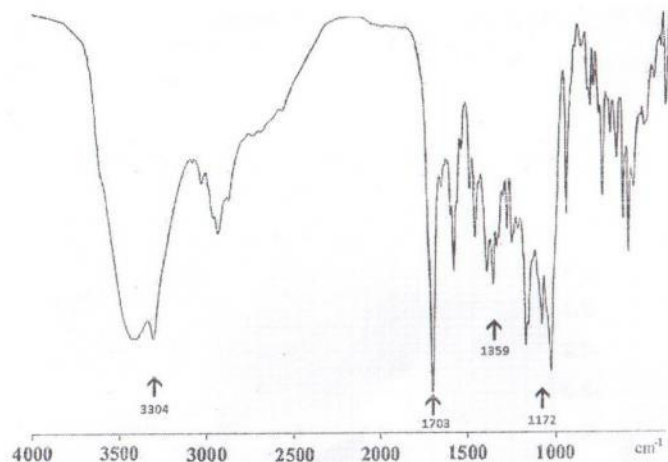
На схемата по-долу е представен синтезът на лекарствения препарат X, който е инхибитор на Гуанозинмонофосфат фосфодиестераза V (PDE V).



- Съединението **Б** се получава на два етапа – междумолекулно взаимодействие на **А** с NH_2NH_2 и следваща циклизация. В ИЧ спектъра на **Б** има ивици на поглъщане при 3524 и 1735 cm^{-1} .
- Превръщането **Б** $\rightarrow$ **В** протича с висока региоселективност. В ИЧ спектъра на **В** има ивица при 1735 cm^{-1} .
- Превръщането **З** $\rightarrow$ **И** протича вътрешномолекулно.
- Съединенията **И**, **К** и **Х** имат по два главни тавтомера (изомера).
- Съединението **Т**, използвано като реагент за прехода **Ж** $\rightarrow$ **З**, се получава по схемата.



1. Напишете уравненията на реакциите за получаване на Т. Наименувайте по IUPAC съединенията П – Т.
 2. Напишете уравненията на всички протичащи реакции за получаване на Х.
 3. Напишете структурната формула на реагента Л.
- * По-долу е показан ИЧ спектър на съединението Х.



4. Като използвате данните от таблицата напишете за кои функционални групи в X се отнасят ивиците, маркирани със стрелки.

Функционална група	Област на поглъщане, cm^{-1}
N-H	3530-3450
N-H (амид)	3320-3260
C=O (естерна)	1740-1715
C=O (карбоксилна киселина, димер)	1720-1680
C=O (циклически амид)	1780-1670
C=O (N-заместен амид)	1700-1670
C=N (азометинова)	1620-1600
бензенови ъдъра (скелетни трептения)	1600, 1500, 1450
S=O (сулфонамид)	1360-1300, 1180-1140

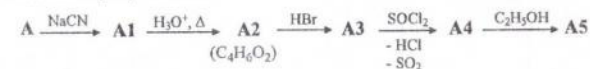
Задача 4

При окисление на кумен (изопропилбензен) се получават съединенията А и Б. Съединението А взаимодейства с I_2/NaOH и след последваща обработка се получава оцетна киселина и йодоформ. Б е ароматно съединение, което взаимодейства и с NaOH , и с Br_2 .

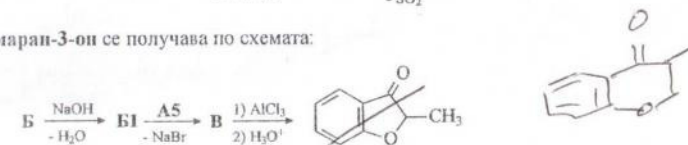
1. Напишете химичните уравнения за окислението на кумен, взаимодействието на А с I_2/NaOH и на Б с излишък на Br_2 .

Съединенията А и Б са изходни вещества за получаването на 2-метилкумаран-3-он, който от своя страна се използва при синтеза на биологично активни вещества.

А участва в следните превръщания:

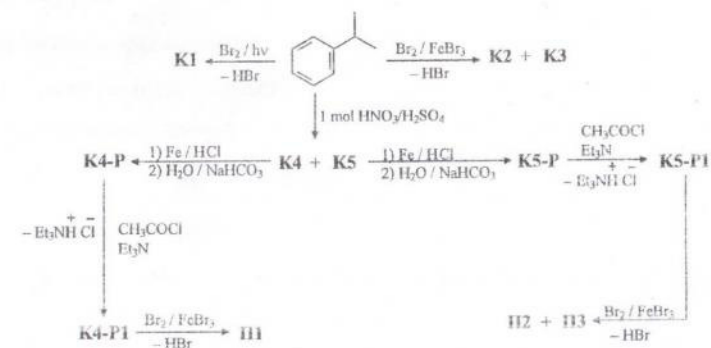


2-метилкумаран-3-он се получава по схемата:



2. Изразете с химични уравнения взаимодействията от двете схеми, в които А и Б участват, като изходни вещества.

Куменът е изходно съединение в следните взаимодействия:



3. Изразете с химични уравнения взаимодействията от схемата. Съединенията K2, K3, K4 и K5 са продукти на монозаместване. Защо при взаимодействието на K4-P1 с $\text{Br}_2/\text{FeBr}_3$ се получава само един продукт – II1, а при K5-P1 се получават два продукта – II2 и II3?

Отговор на въпрос 5 на задача 2

№	$t, ^\circ\text{C}$	T, K	$\Delta t, \text{s}$	$1/\Delta t, \text{s}^{-1}$	$1/T, \text{K}^{-1}$	$\ln(1/\Delta t)$
1	14,5		24,0			
2	24,5		16,4			
3	34,5		11,9			
4	44,5		8,8			
5	54,5		6,4			

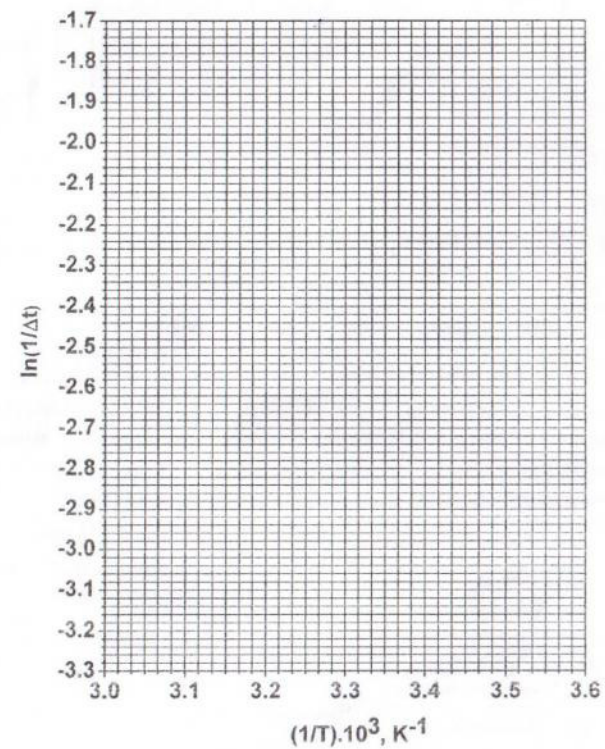
Отговор на въпрос 6 на задача 2

.....

.....

.....

Отговор на въпрос 7 на задача 2



Отговор на въпрос 8

Отговор на въпрос 9

.....

.....

.....



МОН, XLVIII НАЦИОНАЛНА ОЛИМПИАДА ПО ХИМИЯ
И ОПАЗВАНЕ НА ОКОЛНАТА СРЕДА

Национален кръг, 19 – 20 март 2016 г.

Учебно съдържание X-XII клас

Теоретичен кръг

Примерни решения и оценки на задачите

Задача 1 (30 точки – 18,75 %)

- $$n(\text{C}) = n(\text{CO}_2) = \frac{pV}{RT} = \frac{10^5 \times 743,3 \times 10^{-6}}{8,314 \times 298} = 0,03000 \text{ mol} \quad 1 \text{ т.}$$

$$n(\text{H}) = 2n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{2m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{2 \times 0,3603}{18,015} = 0,04000 \text{ mol} \quad 1 \text{ т.}$$

$$m(\text{O}) = m(\text{H}_3\text{Cit}) - m(\text{C}) - m(\text{H}) = 0,9606 - 0,03000 \times 12,011 - 0,04000 \times 1,008 = 0,5600 \text{ g} \quad 1 \text{ т.}$$

$$n(\text{O}) = \frac{m(\text{O})}{A_r(\text{O})} = \frac{0,5600}{15,999} = 0,03500 \text{ mol} \quad 1 \text{ т.}$$

$$n(\text{C}) : n(\text{H}) : n(\text{O}) = 6 : 8 : 7 \Rightarrow \text{H}_3\text{Cit} \equiv \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \quad 1 \text{ т.}$$
- $$\text{H}_3\text{Cit} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{Cit}^- \quad K_{a1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{H}_2\text{Cit}^-]}{[\text{H}_3\text{Cit}]} \quad 0,5 + 0,5 = 1 \text{ т.}$$

$$\text{H}_2\text{Cit}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HCit}^{2-} \quad K_{a2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCit}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{Cit}^-]} \quad 0,5 + 0,5 = 1 \text{ т.}$$

$$\text{HCit}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cit}^{3-} \quad K_{a3} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Cit}^{3-}]}{[\text{HCit}^{2-}]} \quad 0,5 + 0,5 = 1 \text{ т.}$$
- Пренебрегвайки дисоциацията на киселината по втора и трета степен, имаме:

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{Cit}]_0 - [\text{H}_3\text{O}^+]} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{-K_{a1} + \sqrt{K_{a1}^2 + 4K_{a1}[\text{H}_3\text{Cit}]_0}}{2} \quad 1 + 1 = 2 \text{ т.}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 2,4 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \Rightarrow \text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = 2,62 \quad 1 \text{ т.}$$
- Процесът с най-голяма равновесна константа е автопротолизата на HCit^{2-} :

$$\text{HCit}^{2-} + \text{HCit}^{2-} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Cit}^- + \text{Cit}^{3-} \quad 1 \text{ т.}$$

$$K = \frac{[\text{H}_2\text{Cit}^-][\text{Cit}^{3-}]}{[\text{HCit}^{2-}]^2} = \frac{K_{a3}}{K_{a2}} = 2,3 \times 10^{-2}, \quad 1 \text{ т.}$$

където $\frac{[\text{H}_2\text{Cit}^-]}{[\text{HCit}^{2-}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a2}}$ и $\frac{[\text{Cit}^{3-}]}{[\text{HCit}^{2-}]} = \frac{K_{a3}}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$ 1 + 1 = 2 т.

От стехиометрията на реакцията следва:

$$\frac{[\text{H}_2\text{Cit}^-]}{[\text{HCit}^{2-}]} = \frac{[\text{Cit}^{3-}]}{[\text{HCit}^{2-}]} \Rightarrow \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a2}} = \frac{K_{a3}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \quad 1 + 1 = 2 \text{ т.}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_{a2}K_{a3}} = 2,6 \times 10^{-6} \Rightarrow \text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = 5,58 \quad 1 \text{ т.}$$

При 10кратно разреждане на разтвора на Na_2HCit , pH няма да се промени. 1 т.

5. Използвайки условията за равновесие във воден разтвор на H_3Cit и Na_3Cit , имаме:

$$[\text{H}_2\text{Cit}^-] = \frac{K_{a1}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} [\text{H}_3\text{Cit}] \quad 1 \text{ т.}$$

$$[\text{HCit}^{2-}] = \frac{K_{a1}K_{a2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} [\text{H}_3\text{Cit}] \quad 1 \text{ т.}$$

$$[\text{Cit}^{3-}] = \frac{K_{a1}K_{a2}K_{a3}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^3} [\text{H}_3\text{Cit}] \quad 1 \text{ т.}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \quad 1 \text{ т.}$$

Условие за електроненуитралност на буфера:

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_2\text{Cit}^-] + 2[\text{HCit}^{2-}] + 3[\text{Cit}^{3-}] + [\text{OH}^-] \quad 1 \text{ т.}$$

Използвайки това условие, намираме:

$$[\text{Na}_3\text{Cit}]_0 = \frac{1}{3}[\text{Na}^+] = \frac{1}{3} \{ [\text{H}_2\text{Cit}^-] + 2[\text{HCit}^{2-}] + 3[\text{Cit}^{3-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+] \} \quad 1 \text{ т.}$$

Условие за масов баланс:

$$[\text{H}_3\text{Cit}]_0 + [\text{Na}_3\text{Cit}]_0 = [\text{H}_3\text{Cit}] + [\text{H}_2\text{Cit}^-] + [\text{HCit}^{2-}] + [\text{Cit}^{3-}] \quad 1 \text{ т.}$$

Използвайки това условие, намираме:

$$[\text{H}_3\text{Cit}]_0 = \frac{1}{3} \{ 3[\text{H}_3\text{Cit}] + 2[\text{H}_2\text{Cit}^-] + [\text{HCit}^{2-}] + [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-] \} \quad 1 \text{ т.}$$

За търсеното съотношение получаваме:

$$\frac{[\text{H}_3\text{Cit}]_0}{[\text{Na}_3\text{Cit}]_0} = \frac{3 + 2 \frac{K_{a1}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{K_{a1}K_{a2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_w} - \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]}}{\frac{K_{a1}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + 2 \frac{K_{a1}K_{a2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} + 3 \frac{K_{a1}K_{a2}K_{a3}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^3} + \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} - [\text{H}_3\text{O}^+]} = 0,81 \quad 2 \text{ т.}$$

Задача 2 (30 точки – 18,75 %)

1. $n(\text{H}):n(\text{Na}):n(\text{S}):n(\text{O}) = \frac{4,06}{1,008} : \frac{18,53}{22,990} : \frac{25,84}{32,066} : \frac{51,57}{15,999} = 5:1:1:4 = 10:2:2:8$

2 т.

Солта X е $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

1 т.

Натриев тиосулфат пентахидрат.

1 т.



2 т.

3. Веществата Y и Z са алотропни модификации на сяра.

$\Delta T_3(Y_{\text{p-p}})/\Delta T_3(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{p-p}) = c_m(Y_{\text{p-p}})/c_m(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{p-p})$ ур. (1)

1 т.

За разтвори на различни вещества с еднаква масова част на разтвореното вещество молалната им концентрация е обратно пропорционална на молната маса на разтвореното вещество.

1 т.

$c_m(Y_{\text{p-p}})/c_m(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{p-p}) = M(\text{C}_{10}\text{H}_8)/M(Y)$ ур. (2)

1 т.

От ур. (1) и ур. (2) следва:

$M(\text{C}_{10}\text{H}_8)/M(Y) = \Delta T_3(Y_{\text{p-p}})/\Delta T_3(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{p-p})$

1 т.

$M(Y) = \Delta T_3(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{p-p}) \times M(\text{C}_{10}\text{H}_8) / \Delta T_3(Y_{\text{p-p}}) = 0,038 \times 128,174 / 0,019$

$M(Y) = 256,348 \text{ g/mol}$

1 т.

$N(\text{S})_Y = 256,348 / 32,066 = 7,99 \Rightarrow 8 \text{ атома}$

1 т.

Веществото Y е сяра, състояща се от молекули S_8 .

1 т.

Аналогично:

$M(Z) = \Delta T_3(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{p-p}) \times M(\text{C}_{10}\text{H}_8) / \Delta T_3(Z_{\text{p-p}}) = 0,038 \times 128,174 / 0,025$

$M(Z) = 194,824 \text{ g/mol}$

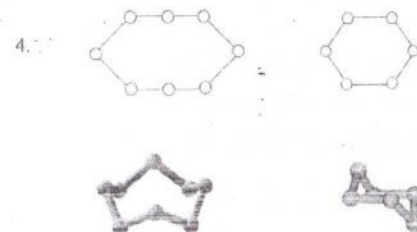
1 т.

$N(\text{S})_Z = 194,824 / 32,066 = 6,08 \Rightarrow 6 \text{ атома}$

1 т.

Веществото Z е сяра, състояща се от молекули S_6 .

1 т.



2 т.

(не се оценява)

5.

№	$t, ^\circ\text{C}$	T, K	$\Delta t, \text{s}$	$1/\Delta t, \text{s}^{-1}$	$1/T, \text{K}^{-1}$	$\ln(1/\Delta t)$
1	14,5	287,5	24,0	0,0417	$3,488 \times 10^{-3}$	-3,178
2	24,5	297,5	16,4	0,0610	$3,360 \times 10^{-3}$	-2,797
3	34,5	307,5	11,9	0,0840	$3,250 \times 10^{-3}$	-2,477
4	44,5	317,5	8,8	0,11	$3,148 \times 10^{-3}$	-2,17
5	54,5	327,5	6,4	0,16	$3,052 \times 10^{-3}$	-1,86

2 т.

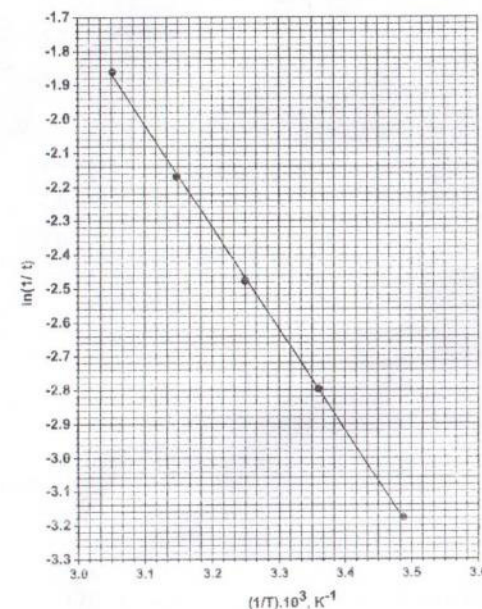
С повишаване на температурата намалява времето за протичане на реакцията и следователно реакционната скорост се повишава.

1 т.

6. $\ln k = \ln A - E_a/RT$

2 т.

7.



3 т.

8. Верният отговор е в).

1 т.

9. $\lg \alpha = -3,01 \times 10^3$

2 т.

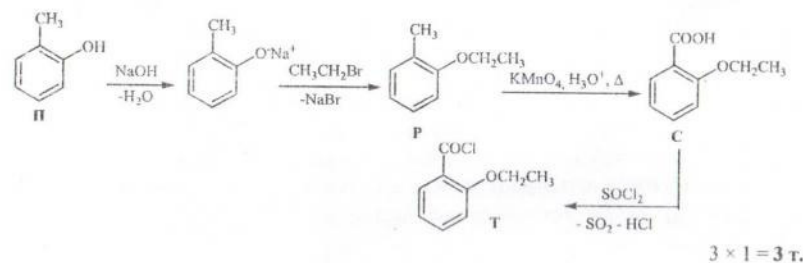
$\lg \alpha = -E_a/R \Rightarrow E_a = -\lg \alpha \times R = 3,01 \times 8,314 \times 10^3 = 25,0 \text{ kJ/mol}$

1 т.

(Допустима грешка – не повече от 5 %)

Задача 3 (30 точки – 18,75 %)

1. Получаване на Т:



II – 2-метилфенол

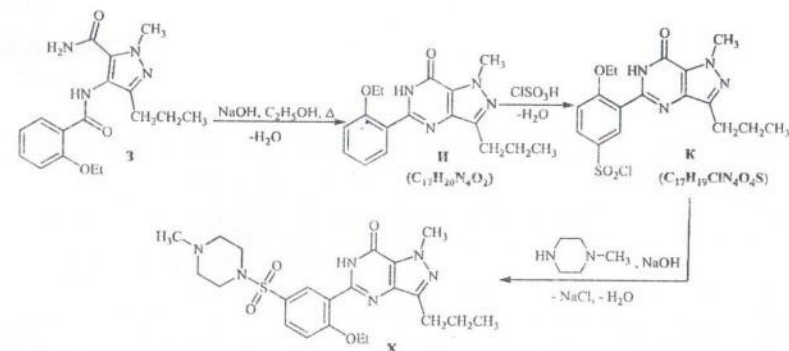
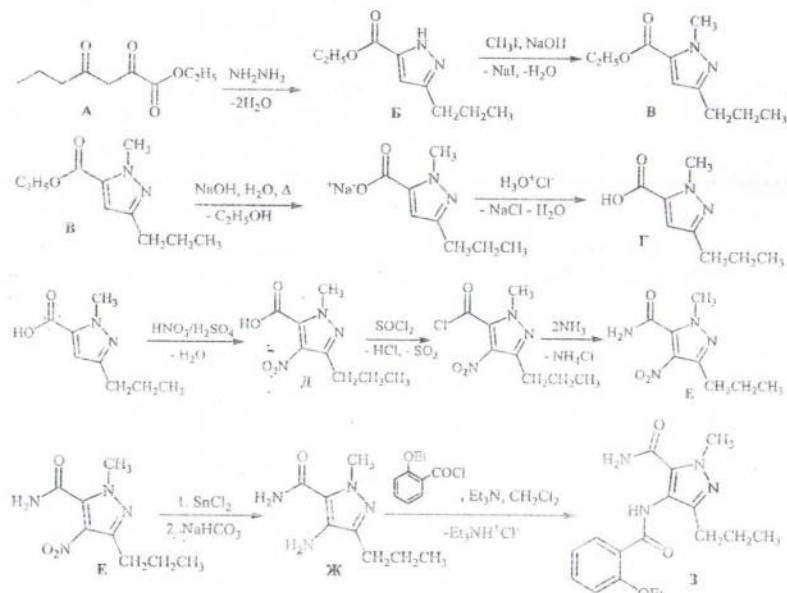
P – 1-етокси-2-метилбензен

C – 2-етоксибензоена киселина

T – 2-етоксибензилхлорид

2. Получаване на X:

$4 \times 0,5 = 2 \text{ т.}$

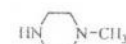


За вярно написани уравнения – 23 т.

(A → B – 3, B → V – 2, V → Г – 2, Г → Д – 2, Д → Е – 3, Е → Ж – 2, Ж → З – 3,

З → И – 4, И → К – 2)

3. Реагентът Л е:



1 т.

4. Данни от ИЧ спектъра на X:

3304 cm^{-1} N-H (амид)

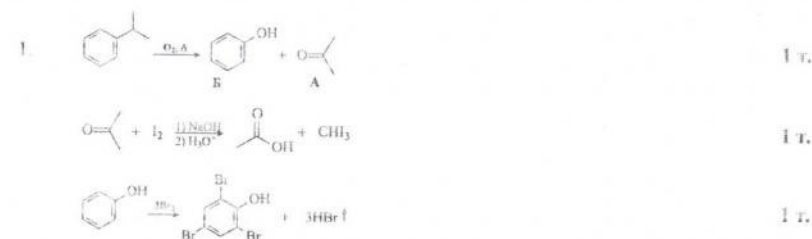
1703 cm^{-1} C=O (циклически амид)

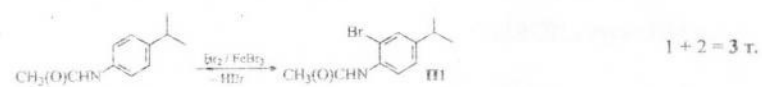
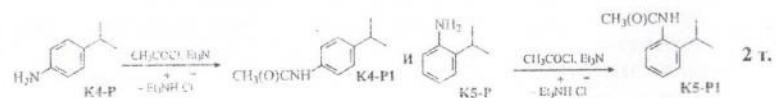
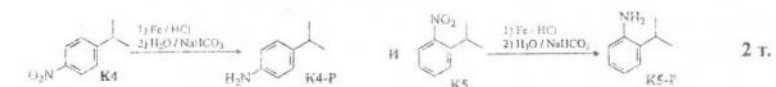
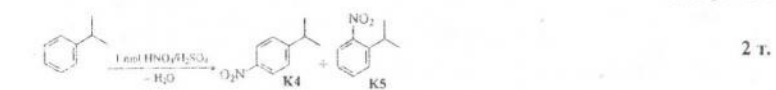
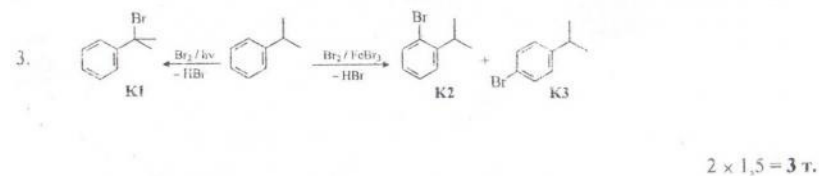
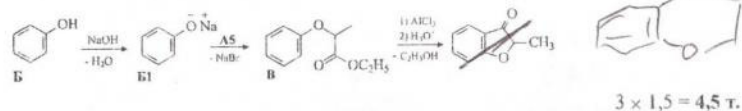
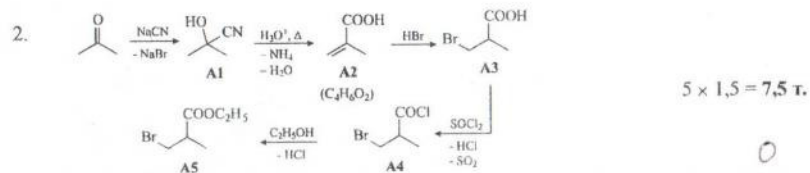
1359, 1172 cm^{-1} S=O (сулфонамид)

$4 \times 0,25 = 1 \text{ т.}$

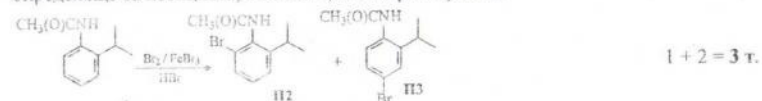
Препаратът X е известен с търговското наименование *SILDENAFIL*. За да се превърне във водоразтворима форма е превърнат в сол на лимонената киселина и се продава като *SILDENAFIL CITRATE* (Viagra). Той е първият синтезиран орален препарат за лечение на еректилна дисфункция.

Задача 4 (30 точки – 18,75 %)





Ацетиламино групата е силно активиращ заместител и нейното влияние е определящо за позицията, в която ще се свърже бромът.



Определящо за позицията, в която ще се свърже бромът, отново е ацетиламино групата, но този път има две възможности.