



**МОН, XLIX НАЦИОНАЛНА ОЛИМПИАДА ПО ХИМИЯ
И ОПАЗВАНЕ НА ОКОЛНАТА СРЕДА**

Национален кръг, 18 – 19 март 2017 г.
Учебно съдържание X-XII клас
Теоретичен кръг

Задача 1

Желязото е смес от четири изотопа с молни маси (g/mol): 53,940, 55,935, 56,935 и 57,933. Масовата част на единия изотоп е над 90%, а масовата част на два от тях, които са със съседни масови числа, е общо по-малка от 2,5%.

- Запишете четирите изотопа на желязото като ги означите с масовите им числа. Подредете ги по намаляване на съдържанието им и обясните кратко този ред.

Най-разпространеният оксид на желязото е Fe_3O_4 , който се разглежда като смесен оксид.

- В кои степени на окисление е желязото в този оксид? Запишете формулата на оксида като съобразите степените на окисление на желязото в него.

Смес от Al и Fe_3O_4 на прах е нагрята в отсъствие на въздух до висока температура, при което протича бурна реакция.

- Изразете реакцията с химично уравнение. Изравнете уравнението по метода на електронния баланс.

Получената при реакцията смес е разделена на две равни части. Едната част е обработена с разтвор на разредена натриева основа, а другата – с разтвор на солна киселина, като и в двета случая се отделя газ.

- Изразете с химични уравнения процесите, които протичат при двете обработки. Кой е газът, който се отделя при всяка от тях?
- Сравнете алюминия и желязото по устойчивост на корозия и обясните разликата (ако има такава).

Задача 2

При конверсия на метан с въглероден диоксид се получава газова смес от въглероден оксид и водород. Тя се нарича синтез-газ и има важно технологично приложение като газово гориво.

На конверсия е подложена смес от метан и въглероден диоксид в молно отношение 1:1, при налягане 1 bar и температура 600 K. Установена е степен на превръщане, равна на 50,0 %.

- Изчислете равновесната константа K_p на процеса на конверсия на метан до синтез-газ.

Въглероден оксид, водород и етен се образуват при нагряване на 100 g ацетон в затворен съд при 510 °C. Установено е, че при протичане на този процес в продължение на 12,5 минути се погълща 83,6 kJ топлина.

Данините за разлагане на ацетон при тази температура се подчиняват на кинетично уравнение на реакция от първи порядък:

$$c_t = c_0 e^{-kt},$$

където: c_0 е началната концентрация на ацетон в реакционната смес; c_t е концентрацията на ацетон в момента t от началото на реакцията; t е реакционното време; k е скоростната константа на реакцията.

В таблицата по-долу са дадени топлините на образуване ($Q_{обр.}$, kJ/mol) на ацетон, етен и въглероден оксид при дадените условия:

| Вещество | $\text{CH}_3\text{COCH}_3(\text{g})$ | $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$ | $\text{CO}(\text{g})$ |
|---------------------|--------------------------------------|----------------------------------|-----------------------|
| $Q_{обр.}$, kJ/mol | 235,6 | - 40,7 | 110,8 |

- Изразете с термохимично уравнение протичащата реакция и изчислете топлинния ѝ ефект Q (в kJ/mol).
- Изчислете скоростната константа k на реакцията. Означете мерната ѝ единица.
- Изведете математически израз за изчисляване на презполовителното време $t_{1/2}$, като използвате даденото кинетично уравнение на реакцията и дефиницията за презполовително време*. Изчислете стойността на $t_{1/2}$ за дадената реакция.
- Изчислете колко топлина (в kJ) се погъща при тази реакция за 50,0 минути реакционно време.

Необходими данни:

*Презполовително време ($t_{1/2}$) е времето, за което началната концентрация на ацетон намалява наполовина.

Молна маса на ацетон: 58,1 g/mol

Задача 3

Фосфорната киселина (H_3PO_4) е средна по сила триосновна киселина. Нейните соли имат важно значение за химичните и биотехнологии, например в литиевоионни батерии ($LiFePO_4$), при буфериране на хранителни среди (PBS буфер) и др.

- Напишете с химични уравнения протолизните равновесия във воден разтвор на фосфорна киселина и изразете с формули съответните равновесни константи.
- Пресметнете pH и равновесната концентрация на фосфатните йони в 0,10 mol/L воден разтвор на H_3PO_4 .

При пресмятането на pH дисоциацията на киселината по втора и трета степен може да се пренебрегне.

- Пресметнете pH и равновесната концентрация на фосфатните йони в 0,10 mol/L воден разтвор на Na_2HPO_4 .

Отчетете равновесията, свързани с (1) дисоциация, (2) хидролиза и (3) автопротолиза на HPO_4^{2-} . Предпочитано протича процесът с най-голяма равновесна константа.

Един от типовете литиевоионни батерии съдържа $LiFePO_4$ като катод. При получаването на $LiFePO_4$ продуктът често съдържа примеси от Li_2HPO_4 .

- Ако се смесят 10 mL 0,20 mol/L H_3PO_4 и 10 mL 0,60 mol/L $LiCl$, ще се получи ли утайка от Li_2HPO_4 и/или от Li_3PO_4 ? Обосновете отговора си с пресмятания!

Използвайте пресмятанията от т. 2.

- Ако се смесят 10 mL 0,20 mol/L Na_2HPO_4 и 10 mL 0,60 mol/L $LiCl$, ще се получи ли утайка от Li_2HPO_4 и/или от Li_3PO_4 ? Обосновете отговора си с пресмятания!

Използвайте пресмятанията от т. 3.

Справочни данни:

Константи на степенна дисоциация на фосфорната киселина:

$$K_{a1} = 6,9 \times 10^{-3}$$

$$K_{a2} = 6,2 \times 10^{-8}$$

$$K_{a3} = 4,8 \times 10^{-13}$$

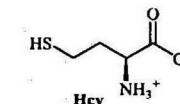
Произведения на разтворимост:

$$K_{sp}(Li_2HPO_4) = 2,0 \times 10^{-1}$$

$$K_{sp}(Li_3PO_4) = 2,4 \times 10^{-11}$$

Задача 4

Хомоцистеин (Hey) е непротеиногенна α-аминокиселина, която участва в биохимичния цикъл на метионина (Met).



На схема 1 е представен първият лабораторен метод за синтез на хомоцистеин:

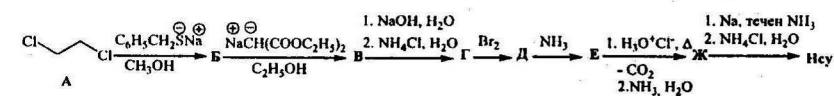


Схема 1

- Напишете химичните уравнения за всички реакции от схема 1.
- Ще бъде ли оптичноактивен хомоцистеинът, който се получава по тази схема, и защо?

На схема 2 е представен съвременен метод за синтез на хомоцистеин:

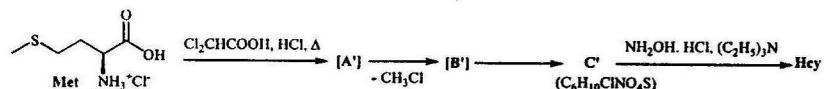


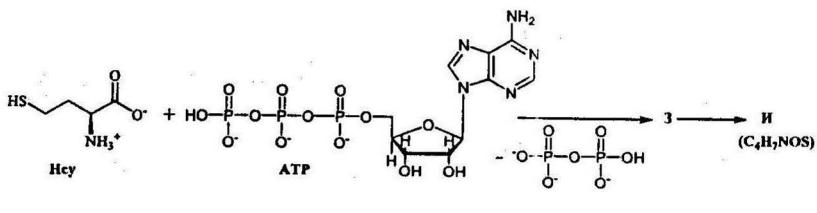
Схема 2

В хода на взаимодействията се получават реактивоспособните интермедиати **A'** и **B'**, които не са изолирани.

- Напишете химичните уравнения за получаване на **A'**, **B'** и **C'** от схема 2. Ще бъде ли оптичноактивен **Hey**, който се получава по тази схема, и защо?

Хората приемат хомоцистеин чрез храната. Установено е, че високи нива на аминокиселината има в хляба, приготвен с мая. Екип от български учени е доказал, че хомоцистеин се получава и в процеса на ферментация на гроздeto при производството на вино. В червеното вино количеството на **Hey** е няколко пъти по-високо, отколкото в бялото.

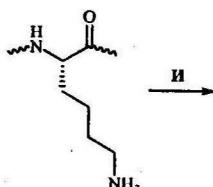
На схема 3 е показано взаимодействието на **Hey** с аденоципритрифосфат (ATP) във физиологични условия – получава се съединението **3** (реактивоспособно производно на карбоксила киселина), което се превръща в продукта **I**.



4. Напишете уравненията от схема 3. Определете към кой клас съединения принадлежи съединението И.

Съединението И е много реактивоспособно и модифицира неензимно белъците в органите, като взаимодейства с ε-аминогрупата на аминокиселината лизин (Lys). Хомоцистеин се натрупва в сърцето и другите органи, като високите нива на Hcy причиняват увреждане на органите.

5. Изразете с химично уравнение взаимодействието на И с белък, който съдържа Lys.



Допълнителна информация:

Тиоалкоолите (RSH) и тиоестерите (R_2S) са серни аналоги на алкохолите и етерите. Тиоестерите се алкилират с алкилхалогениди и се получават сулфониеви соли:

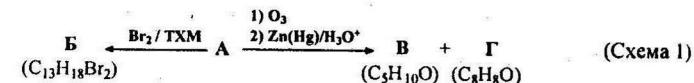


$X = Cl, Br, I$

Задача 5

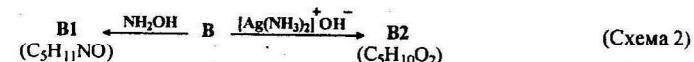
При хроматографски анализ на етерично масло е изолиран въглеводородът (A). Молекулната му формула, определена с помощта на массспектрометрия, е $C_{13}H_{18}$. За да установите структурната формула на (A) използвайте информацията:

- Съединението (A) има асиметричен въглероден атом и участва в следните превръщания:

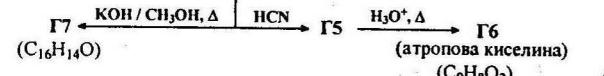
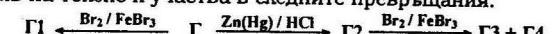


Анализът на съединенията (B) и (Г) показва, че:

- съединението (B) има асиметричен въглероден атом, взаимодейства с хидроксиламин (NH_2OH), при което се получава (B1) и с реактив на Толенс до (B2) – реакция „сребърно огледало“.



- съединението (Г) няма асиметричен въглероден атом, не взаимодейства с реактив на Толенс и участва в следните превръщания:



(Схема 3)

- Напишете структурните формули на B и Г. С клиновидни или Фишерови проекционни формули напишете структурите на стереоизомерите на B. Определете и означете абсолютната им конфигурация.
- Напишете уравненията на реакциите от схема 2 и схема 3. Напишете наименованието на атроповата киселина по IUPAC.
- Напишете структурната формула на A, без да отчитате стереоизомерите (геометрични и оптични). Напишете уравненията от схема 1.



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

Национален кръг, 18 – 19 март 2017 г.

Учебно съдържание X-XII клас

Теоретичен кръг

Примерни решения и оценка на задачите

Задача 1 (15 точки – 15 %)

1. Изотопите са ^{54}Fe , ^{56}Fe , ^{57}Fe и ^{58}Fe .

1 т.

Тъй като $M(\text{Fe}) = 55,847 \text{ g/mol}$ е най-близо до, но по-малка от 56 (g/mol), изотопът ^{56}Fe е в най-голямо количество, а тъй като $M(\text{Fe}) < 56 \text{ (g/mol)}$, минорни са изотопите ^{57}Fe и ^{58}Fe – те са единствени съседи по масово число от останалите.

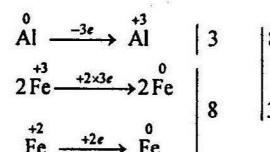
Следователно: $^{56}\text{Fe} \gg ^{54}\text{Fe} > (^{57}\text{Fe} + ^{58}\text{Fe})$



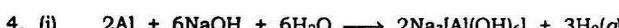
$2 \times 1 = 2$ т.



1 т.



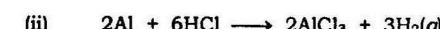
2 т.



1 т.



1 т.



1 т.



1 т.



1 т.

1 т.

И при двата процеса се отделя газ водород.

5. Алуминият е много по-устойчив на корозия от желязото. На повърхността на Al се образува плътен слой от Al_2O_3 , който го предпазва от по-нататъшно окисление; повърхността на Fe се покрива с рохкав слой от хидратиран Fe_2O_3 , който не предотвратява по-нататъшното окисление.

1 т.

Задача 2 (30 точки – 15 %)

1. Нека означим броя молове на всеки от реагентите в изходната реакционна смес с n_0 :

| | CH_4 | CO_2 | \rightleftharpoons | 2H_2 | $+ 2\text{CO}$ |
|------------------------------------|--------------------|--------------------|----------------------|------------------|------------------|
| В началото, mol | n_0 | n_0 | | 0 | 0 |
| Изменение в хода на реакцията, mol | $-0,5 \times n_0$ | $-0,5 \times n_0$ | | $+ n_0$ | $+ n_0$ |
| При равновесие, n_t , mol | $0,5 \times n_0$ | $0,5 \times n_0$ | | n_0 | n_0 |
| Парциални налягане, p_i , bar | $1 \times (0,5/3)$ | $1 \times (0,5/3)$ | | $1 \times (1/3)$ | $1 \times (1/3)$ |

$$16 \times 0,5 = 8 \text{ т.}$$

При равновесие:

$$\text{Общ брой молове: } n_{\text{total}} = 3 \times n_0$$

$$\text{Парциалното налягане на компонента } i \text{ в реакционната смес е: } p_i = P \times (n_i / n_{\text{total}})$$

Равновесната константа K_p :

$$K_p = \frac{p^2(\text{H}_2) p^2(\text{CO})}{p(\text{CH}_4) p(\text{CO}_2)} = \frac{(1/3)^4}{(1/6)^2} = 0,444 \quad 2 \text{ т.}$$



В съответствие със закона на Хес:

$$Q = Q_{\text{обр.}}(\text{CO}(\text{g})) + Q_{\text{обр.}}(\text{H}_2(\text{g})) + Q_{\text{обр.}}(\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})) - Q_{\text{обр.}}(\text{CH}_3\text{COCH}_3(\text{g})) \quad 1 \text{ т.}$$

$$Q = 110,8 + 0 - 40,7 - 235,6 = - 165,5 \text{ kJ/mol} \quad 1 \text{ т.}$$

3. Началното количество ацетон в реакционната смес е:

$$n_0 = m_0 / M = 100 / 58,1 = 1,72 \text{ mol}$$

1 т.

Нека означим реагиралото количество ацетон с $n_{\text{реаг.}}$ mol.

За 12,5 min реакционни време се отделят 83,6 kJ топлина. Като се използва изчисленият в т. 2. топлинен ефект, количеството реагирал ацетон може да се изчисли от отношението:

$$1 \text{ mol CH}_3\text{COCH}_3(\text{g}) / (-165,5) \text{ kJ} = n_{\text{реаг.}} \text{ mol CH}_3\text{COCH}_3(\text{g}) / (-83,6) \text{ kJ} \Rightarrow n_{\text{реаг.}} = 0,505 \text{ mol} \text{ реагирал CH}_3\text{COCH}_3(\text{g}) \quad 1 \text{ т.}$$

Наличното количество ацетон в реакционната смес в 12,5-та минута от началото на реакцията е:

$$n_{12,5} = n_0 - n_{\text{реаг.}} = 1,72 - 0,505 = 1,22 \text{ mol}$$

1 т.

Реакцията протича в затворен съд, следователно реакционният обем е постоянен. Тогава:

$$n_{12,5} / n_0 = C_{12,5} / C_0$$

1 т.

Като се използва кинетичното уравнение може да се запише:

$$C_{12,5} / C_0 = n_{12,5} / n_0 = e^{-kt} \Rightarrow 1,22 / 1,72 = e^{-12,5k}$$

$$\ln(1,22 / 1,72) = -12,5k \Rightarrow k = -\ln(1,22 / 1,72) / 12,5 = 2,75 \times 10^{-2}$$

3 т.

4. В съответствие с дадената дефиниция за презполовително време

$$c_t = c_0/2$$

Заместваме в кинетичното уравнение:

$$c_0/2 = c_0 \exp(-kt_{1/2}) \Rightarrow 2^{-1} = \exp(-kt_{1/2})$$

2 т.

Логаритмуваме двете страни на уравнението:

$$\ln(2^{-1}) = \ln(\exp(-kt_{1/2})) \Rightarrow -\ln 2 = -kt_{1/2} \Rightarrow t_{1/2} = \ln 2 / k$$

$$t_{1/2} = \ln 2 / (2,75 \times 10^{-2}) = 25,2 \text{ min}$$

2 т.

1 т.

5. Като се използва кинетичното уравнение може да се запише:

$$c_{50} / c_0 = n_{50} / n_0 = e^{-0,0275 \times 50}$$

2 т.

Следователно, наличното количество ацетон в реакционната смес в 50-та минута е:

$$n_{50} = 1,72 \times e^{-0,0275 \times 50} = 0,435 \text{ mol}$$

1 т.

$$n_{\text{реаг}} = n_0 - n_{50} = 1,72 - 0,435 = 1,29 \text{ mol} \text{ реагирал ацетон.}$$

1 т.

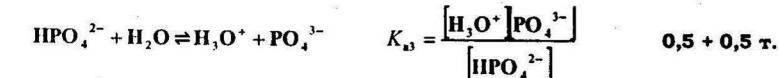
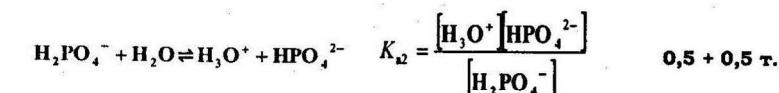
Като се използва изчисленият в т. 2. топлинен ефект, може да се запише отношението:

$$1 \text{ mol } \text{CH}_3\text{COCH}_3(\text{g}) / (-165,5) \text{ kJ} = 1,29 \text{ mol } \text{CH}_3\text{COCH}_3(\text{g}) / Q \text{ kJ}$$

1 т.

$$\Rightarrow Q = 1,29 \times (-165,5) = -213 \text{ kJ}$$

Задача 3 (30 точки - 15 %)



2. Пренебрежвайки дисоциацията на киселината по втора и трета степен, имаме:

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{c(\text{H}_3\text{PO}_4) - [\text{H}_3\text{O}^+]} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{-K_{a1} + \sqrt{K_{a1}^2 + 4K_{a1}c(\text{H}_3\text{PO}_4)}}{2} \quad 1 + 1 \text{ т.}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 2,3 \times 10^{-2} \text{ mol/L} \Rightarrow \text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,64 \quad 1 \text{ т.}$$

$$c(\text{PO}_4^{3-}) = [\text{PO}_4^{3-}] \left\{ \frac{[\text{H}_3\text{PO}_4]}{[\text{PO}_4^{3-}]} + \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{PO}_4^{3-}]} + \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{PO}_4^{3-}]} + 1 \right\} \quad 1 \text{ т.}$$

$$[\text{PO}_4^{3-}] = \frac{c(\text{PO}_4^{3-})}{\left\{ \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a1}K_{a2}K_{a3}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a2}K_{a3}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a3}} + 1 \right\}} = 1,3 \times 10^{-18} \text{ mol/L} \quad 2 \text{ т.}$$

3. Процесът с най-голяма равновесна константа е автопротолизата на Na_2HPO_4 .



$$K = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-] [\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]^2} = \frac{K_{a3}}{K_{a2}} = 7,7 \times 10^{-6}, \quad 1 \text{ т.}$$

$$\text{където } \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a2}} \text{ и } \frac{[\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = \frac{K_{a3}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \quad 1 + 1 = 2 \text{ т.}$$

От стехиометрията на реакцията следва:

$$\frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = \frac{[\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} \Rightarrow \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a2}} = \frac{K_{a3}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \quad 1 + 1 = 2 \text{ т.}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_{a2}K_{a3}} = 1,7 \times 10^{-10} \Rightarrow \text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = 9,76 \quad 1 \text{ т.}$$

$$c(\text{PO}_4^{3-}) = \frac{c(\text{PO}_4^{3-})}{\left\{ \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^3}{K_{a1}K_{a2}K_{a3}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{a2}K_{a3}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a3}} + 1 \right\}} = 2,8 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

1 т.

4. При смесване на двета разтвора общият им обем става 20 mL.

$$c_0(\text{PO}_4^{3-}) = 0,10 \text{ mol/L} \text{ и } c(\text{Li}^+) = 0,30 \text{ mol/L}$$

1 + 1 = 2 т.

От пресмятането в т. 2 имаме:

$$c(\text{PO}_4^{3-}) = 1,3 \times 10^{-18} \text{ mol/L} \text{ и } c(\text{HPO}_4^{2-}) = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a3}} [\text{PO}_4^{3-}] = 6,2 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$$

0,5 + 1,5 = 2 т.

$$c(\text{Li}^+)^2 c(\text{HPO}_4^{2-}) = 5,6 \times 10^{-9} < K_{sp}(\text{Li}_2\text{HPO}_4) \Rightarrow \text{не пада утайка от Li}_2\text{HPO}_4.$$

1 т.

$$c(\text{Li}^+)^3 c(\text{PO}_4^{3-}) = 3,5 \times 10^{-20} < K_{sp}(\text{Li}_3\text{PO}_4) \Rightarrow \text{не пада утайка от Li}_3\text{PO}_4.$$

1 т.

5. При смесване на двета разтвора общият им обем става 20 mL.

$$c_0(\text{PO}_4^{3-}) = 0,10 \text{ mol/L} \text{ и } c(\text{Li}^+) = 0,30 \text{ mol/L}$$

1 + 1 = 2 т.

От пресмятането в т. 3 имаме:

$$c(\text{PO}_4^{3-}) = 2,8 \times 10^{-4} \text{ mol/L} \text{ и } c(\text{HPO}_4^{2-}) = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a3}} [\text{PO}_4^{3-}] = 9,9 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

0,5 + 1,5 = 2 т.

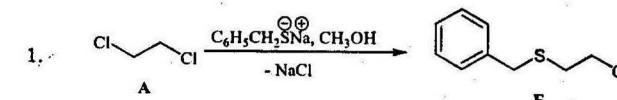
$$c(\text{Li}^+)^2 c(\text{HPO}_4^{2-}) = 8,9 \times 10^{-3} < K_{sp}(\text{Li}_2\text{HPO}_4) \Rightarrow \text{не пада утайка от Li}_2\text{HPO}_4.$$

1 т.

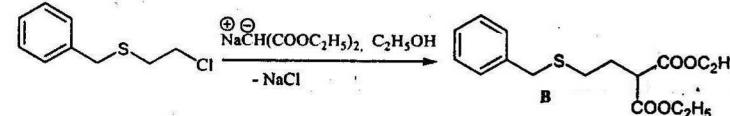
$$c(\text{Li}^+)^3 c(\text{PO}_4^{3-}) = 7,6 \times 10^{-6} > K_{sp}(\text{Li}_3\text{PO}_4) \Rightarrow \text{пада утайка от Li}_3\text{PO}_4.$$

1 т.

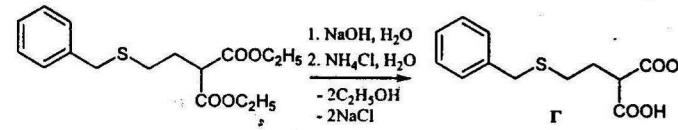
Задача 4 (30 точки – 15 %)



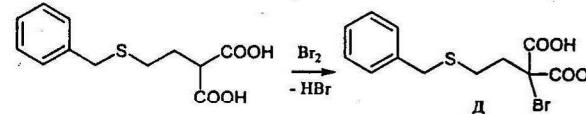
1 т.



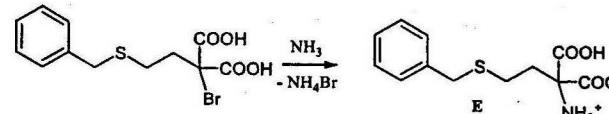
1 т.



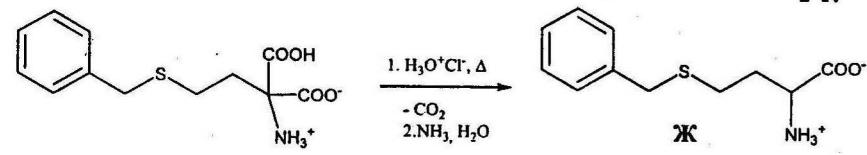
1 т.



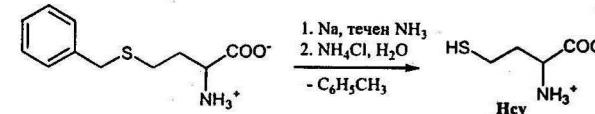
1 т.



1 т.



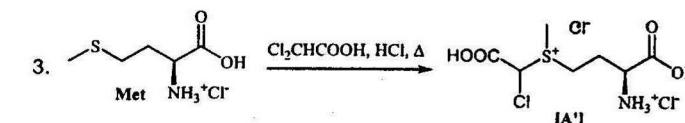
1 т.



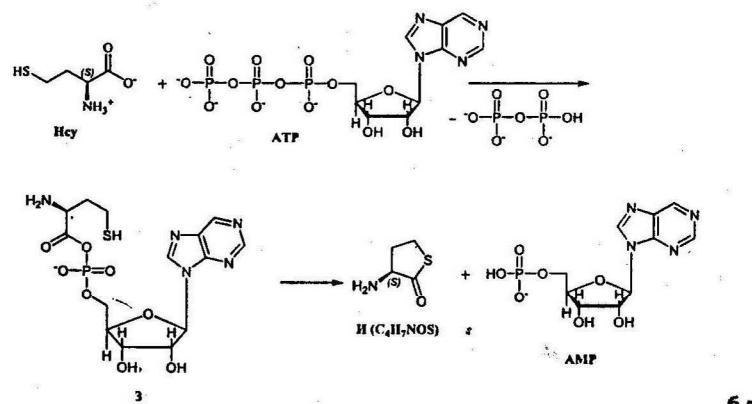
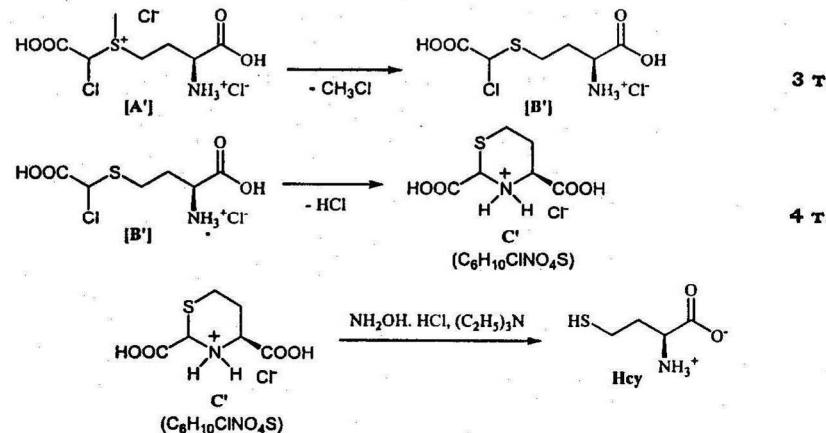
1 т.

2. Продуктът, който се получава няма да е оптичноактивен, тъй като в хода на взаимодействията не се използват хирални агенти.

1 т.

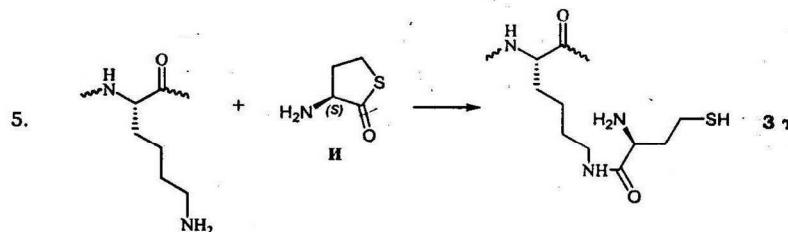


3 т.



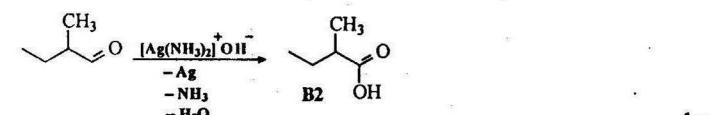
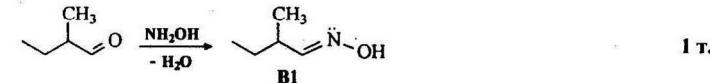
1 т.

Съединението **I** е тиолактон (тиоестер, цикличен естер).



Задача 5 (15 точки – 15 %)

1. Взаимодействията, в които участва съединението **B**, показват, че е алдехид. Молекулната му формула и фактът, че има асиметричен въглероден атом, ни позволяват да запишем следната структурна формула:



- Взаимодействията, в които участва съединението **Г**, показват, че е ароматен кетон. Молекулната му формула и фактът, че няма асиметричен въглероден атом, ни позволяват да запишем следната структурна формула:

