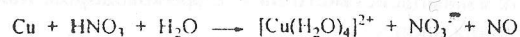
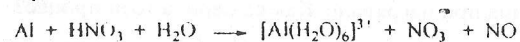


МОП, XXXIX НАЦИОНАЛНА ОЛИМПИАДА ПО ХИМИЯ И ОНАЗВАНЕ НА
ОКОЛНАТА СРЕДА – 2007 година

Национален кръг, 31 март – 1 април
Теоретичен кръг

Задача 1

В авиационната техника най-много се използва сплав от Al и Cu (дуралуминий). Проба от тази сплав с маса 2 g е разтворена в концентрирана HNO_3 . Протичат процесите:



Към получения светлосин разтвор е добавен излишък от воден разтвор на амониак. Получава се бяла утайка, а цветът на разтвора става тъмносин. Утайката е отделена и загрята до висока температура. Полученото бяло, твърдо вещество има маса 3.4 g.

1. Като използвате метода на електронния баланс изравнете двете уравнения.
2. Напишете уравненията на процесите, протичащи при добавянето на амониак.
3. Каква е пространствената структура на получените комплексни йони?
4. Какъв тип е хибридизацията на комплексообразователите?
5. Какъв вид са химичните връзки между лигандите и централния атом?
6. Колко от тези връзки са образувани по донорноакцепторен механизъм?
7. Пресметнете масовия процентен състав на сплавта.

Задача 2

За дезинфекция питейната вода се обработва с хлор, при което част от разтворения хлор взаимодейства с водата. Стойността на равновесната константа на процеса при 25°C е $K_c = 5.40 \times 10^{-4} \text{ mol}^2/\text{L}^2$. Наситеният разтвор на хлор във вода при 25°C има $\text{pH} = 1.50$.

1. Изразете с йонно химично уравнение равновесието, което се установява. Запишете израза за равновесната константа K_c на процеса.
2. Като направите обосновани приближения, изчислете равновесните моларни концентрации на всички частици, участващи в равновесието.
3. Изчислете разтворимостта s (в mol/L) на хлор във вода при 25°C . (Переходните под условие 3 могат да приемат, че разтворимостта на хлор във вода при 25°C е 0.0900 mol/L .)

Към 1 L наситен разтвор на хлор са прибавени 7.000 g NaOH (промяната на обема при смесването да се пренебрегне).

4. Как влияе върху равновесието в хлорната вода внасянето на NaOH? Изразете с йонно химично уравнение равновесието, което определя pH на получения разтвор и изчислете стойността на равновесната константа на това равновесие.
5. Изчислете pH на получения разтвор.

Задача 3

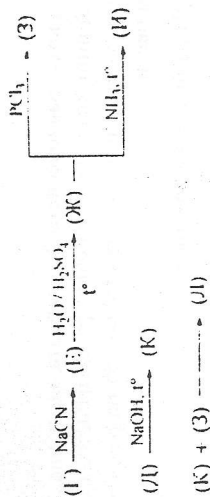
Конструирана с диафрагмена електрохимична клетка с протонпроводима мембрана, катод- Ni, анод- Cu, като католитът (електролитът в катодното пространство) и анолитът (електролитът в анодното пространство) са $2 \times 10^{-2} \text{ M}$ HNO_3 с обеми по 0.1 L.

1. Опишете с електронно-йонни уравнения процесите, протичащи на анода, катода и от двете страни на диафрагмата.
2. Изчислете количествените промени в състава на католита и анолита, ако е пропускан ток със сила 1 A в продължение на 144.6 s.
3. Изчислете осмотичното налягане между католита и анолита след завършване на електрохимичния процес. ($t = 25^\circ\text{C}$, $\alpha = 100\%$).

Задача 4

Съединението (A), се получава след взаимодействие на 1,1-дибромпропан с алкохолен разтвор на KOH, взет в излишък при нагряване. От (A) в присъствие на катализатор и нагряване се получават две изомерни съединения (Б) и (В) с молекулна формула C_9H_{12} , в приблизително съотношение 1:1. Веществата (Б) и (В), взети поотделно, взаимодействат с бром, както при облъчване с UV светлина, така и при катализиране на процеса с FeBr_3 . Тези взаимодействия протичат, така че (Б) дава само по едно монобромно производно, а (В) дава по три монобромни производни и в двата случая на bromиране.

1. Напишете уравненията, по които се получават веществата (A), (Б) и (В), като използвате структурните им формули и ги наименувайте по системата на IUPAC;
2. Напишете уравнението, по което протича взаимодействието на (Б) с 1 мол бром при облъчване с UV светлина, в резултат на което се получава монобромното производно (Г);
3. Напишете уравнението, по което протича взаимодействието на (Б) с 1 мол бром и катализатор FeBr_3 , в резултат на които се получава монобромното производно (Д);
4. Напишете уравненията, по които протичат взаимодействията, включени в следната схема:

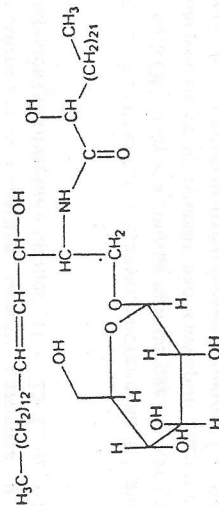


Напишете структурните формули на органичните съединения (Г), (Д), (Е), (Ж), (З), (И), (К) и (Л), получаващи се в хода на процесите и ги наименувайте по системата на IUPAC.

Задача 5

Цереброзилите са природни съединения, които принадлежат към групата на липидите. Срещат се в мозъка.

Структурата на цереброзида **phrenozine c**:



При хидролизата на този цереброзид, проведена с воден разтвор на солна киселина при нагряване, се получават съединенията: А (монозахарид), В (диол) и С.

1. Напишете структурните формули на А, В и С, като А изразите с перспективна пръстенна формула (формула на Хауърд). Кой е монозахаридът А? Кой изомер на А участва в молекулата на **phrenozine**?
2. Напишете конституционната формула (Фишера проекционна формула т.е. формулата за ацикличната форма) на А и конституционната формула на енантиомера му.
3. Като използвате формулата за ацикличната форма на А, изразете взаимодействието на А с:
 - а) Амонячен разтвор на сребърен оксид и наименувайте получения продукт. Какъв е видът на протичащия процес?
 - б) Циановодород. Какъв вид изомери се получават?
 - в) Като използвате перспективна пръстенна формула изразете структурата на дигзахарид, който се образува при взаимодействието на две молекули от изомера на А, влизащ в състава на **phrenozine**, с

отделение на молекула вода. Имайте пред вид, че монозахаридните остатъци са свързани посредством гликозидните си хидроксилни групи. Ще взаимодейства ли този дизахарид с амонячен разтвор на сребърен оксид? Обосновайте отговора си.

4) Какъв вид връзка се разкъсва при получаването на В и С? Напишете възможните геометрични изомери на В и опишете конфигурацията им. Отбележете със звездичка асиметричните въглеродни атоми в един от неометричните изомери на В.

5) а) Изразете взаимодействието на С с излизник от бензлов алкохол (фенилметанол) в присъствие на каталитични количества сярна киселина при нагряване. Как се нарича този процес?

б) Изразете взаимодействието на С с бромоводород. Какъв е видът на протичащия процес?

Необходими данни:

Молярни маси (g/mol): Al = 27, H = 1, Na = 23, O = 16

Дисоциационна константа на HOCI: $K_D = 3 \times 10^{-8}$ mol/L

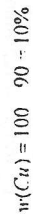
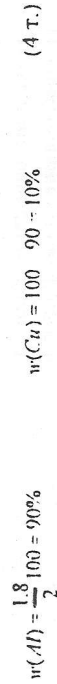
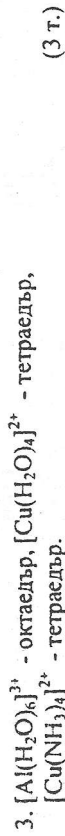
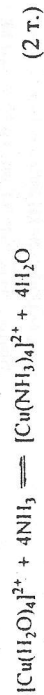
Константа на Фарадей: $F = 9.64 \times 10^4$ C

Национален кръг. 31 март – 1 април

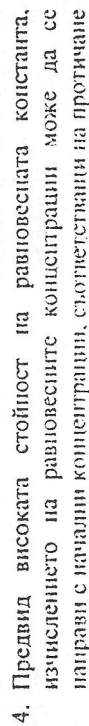
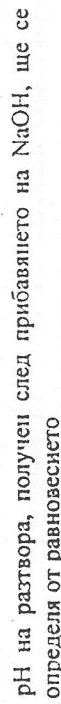
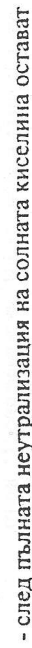
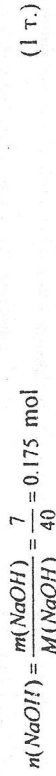
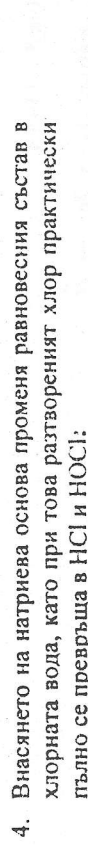
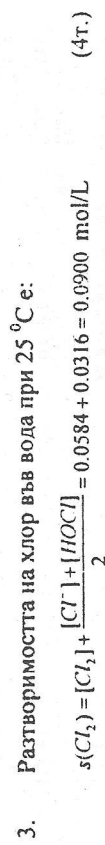
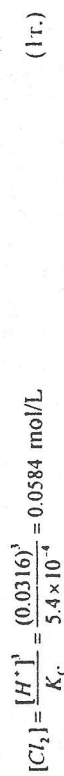
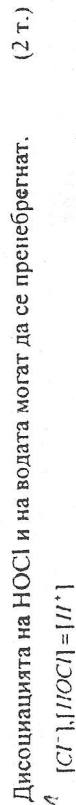
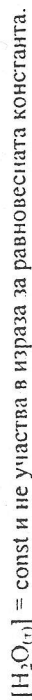
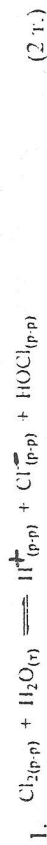
Теоретичен кръг

Примерни решения на задачите

Задача 1 (30 т.)



Задача 2 (30 т.)



на неутрализацията на хипохлоритната киселина практически напълно надясно, като се отбележи, че остава персатерала хипохлоритна киселина:



Начални конц.	0	0.090	0.085	
При реакцията	+x	+x	-x	
При равновесие	x	0.005 + x	0.085 - x	

$$\frac{0.085 - x}{x \times (0.005 + x)} = 3 \times 10^6$$

Ако $x \ll 0.005$, то:

$$\frac{0.085}{x \times 0.005} = 3 \times 10^6 \Rightarrow x = 5.67 \times 10^{-6}$$

$$[\text{OH}^-] = 5.67 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{5.67 \times 10^{-6}} = 1.76 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\lg([\text{H}^+]) = -\lg(1.76 \times 10^{-9}) = 8.75$$

Задача 3 (30 т.)

1. (1) Катод: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$
(2) Анод: $\text{Cu}^0 - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^{2+}$
(3) Католит $\text{H}^+ \leftarrow \text{M} \leftarrow \text{H}^+$ Анолит

$$(1+1+1=3 \text{ т.})$$

2. Пропуснатото количество електричество е: $1\text{A} \times 144.6\text{ s} = 144.6\text{ A s}$, което съответствува на $144.6 / 96400 = 1.5 \times 10^{-3} \text{ mol}$ промени във веществата.

Католитът губи това количество вещество H^+ по уравнение (1), по го взетаноява в еквивалентна степен по уравнение (3). Като краен резултат след електролизата съставът на католита се запазва ($2 \times 10^{-2} \text{M HNO}_3$).

Анолитът губи същото количество вещество H^+ по уравнение (3), като в него постъпва еквивалентно количество Cu^{2+} по уравнение (2). В резултат след електролизата съставът на анолита се изменя както следва: HNO_3 намалява толкова колкото са напуснали H^+

$$2 \times 10^{-2} \text{ mol/l (HNO}_3) - 0.1 / 1.5 \times 10^{-3} \text{ mol} = 5 \times 10^{-3} \text{ M (HNO}_3)$$

и се заменя с еквивалентно количество $\text{Cu(NO}_3)_2$

$$\frac{1.5 \times 10^{-3} \text{ mol}}{2 \times 0.1\text{ l}} = 7.5 \times 10^{-3} \text{ M Cu(NO}_3)_2$$

$$(6 \text{ т.})$$

3. Състав на католита: $2 \times 10^{-2} \text{M HNO}_3$;
състав на анолита: $5 \times 10^{-3} \text{M HNO}_3 + 7.5 \times 10^{-3} \text{M Cu(NO}_3)_2$;

$$\Delta \mu = \pi_A - \pi_B = RT \left[\ln \frac{c_{\text{HNO}_3, \text{A}}}{c_{\text{HNO}_3, \text{B}}} + \ln \frac{c_{\text{Cu(NO}_3)_2, \text{B}}}{c_{\text{Cu(NO}_3)_2, \text{A}}} \right] 1000 =$$

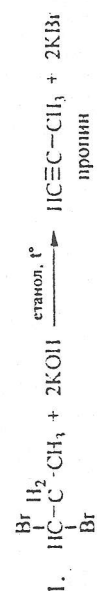
$$(3+3+3=9 \text{ т.})$$

$$-8.314 \times 298 \left[2 \times 10^{-2} \times 10^{-3} \times 10^3 + 3 \times 7.5 \times 10^{-3} \times 10^3 \right] \times 1000 =$$

$$-8.314 \times 298 \times 7.5 \times 10^{-3} \times 1000 = -18582 \text{ J/mol}$$

$$(2 \text{ т.})$$

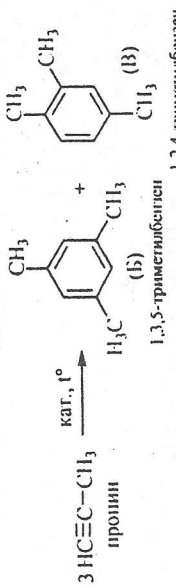
Задача 4 (30 т.)



за правилно написано уравнение:
за наименованието на продукта

$$(2.5 \text{ т.})$$

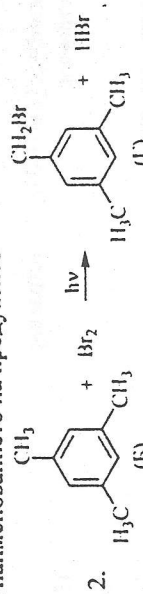
$$(0.5 \text{ т.})$$



за правилно написано уравнение:
за наименованието на продуктите

$$(2 \text{ т.})$$

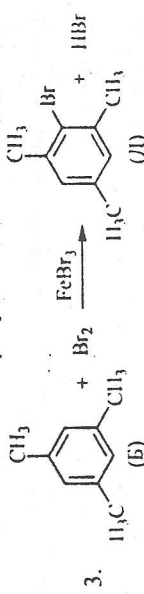
$$(2 \times 0.5 = 1 \text{ т.})$$



за правилно написано уравнение:
за наименованието на продукта

$$(2.5 \text{ т.})$$

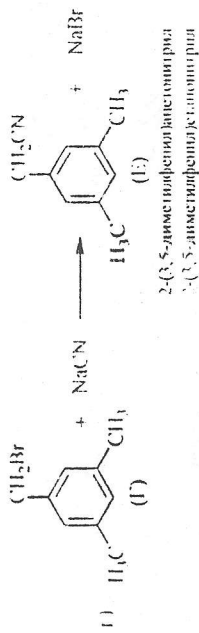
$$(0.5 \text{ т.})$$



за правилно написано уравнение:
за наименованието на продукта

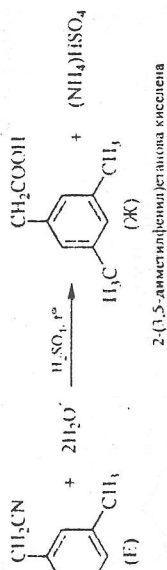
$$(2.5 \text{ т.})$$

$$(0.5 \text{ т.})$$



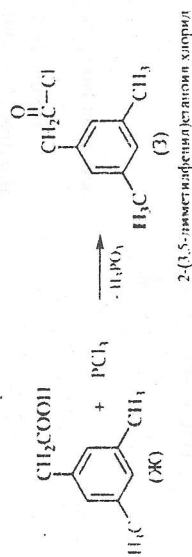
за правилно написано уравнение:
за наименованието на продукта

(2.5 т.)
(0.5 т.)



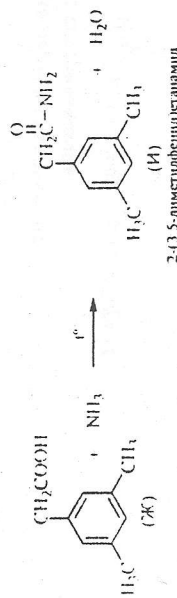
за правилно написано уравнение:
за наименованието на продукта

(2.5 т.)
(0.5 т.)



за правилно написано уравнение:
за наименованието на продукта

(2.5 т.)
(0.5 т.)



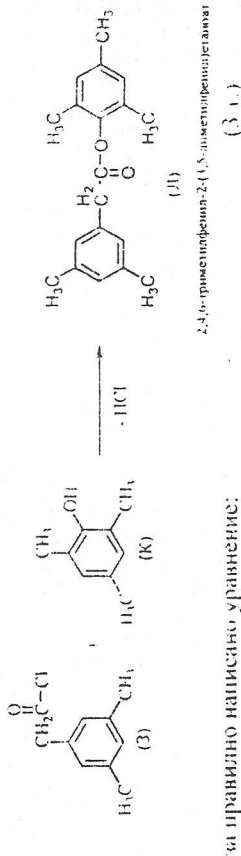
за правилно написано уравнение:
за наименованието на продукта

(2.5 т.)
(0.5 т.)



за правилно написано уравнение:
за наименованието на продукта

(2.5 т.)
(0.5 т.)

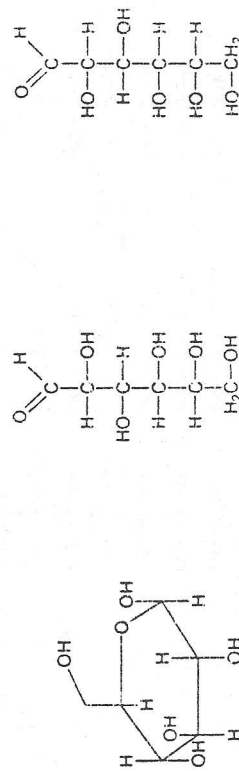


за правилно написано уравнение:

(3 т.)

Задача 5 (30 т.)

1) и 2) При киселинната хидролиза на **phlegozine** се получават съединения А, В и С. Съединението А е D-глюкоза, като в посочения цереброзил участва β-изомерът (β-D-глюкоза):
(1 + 1 = 2 т.)



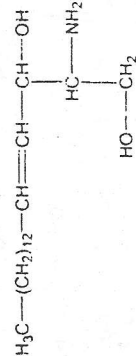
(формула на Хауърд)

енантиомер на А

(Фишера проекционна формула)

(2 + 1 + 2 = 5 т.)

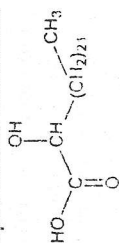
Съединението В е диол, който съдържа аминогрупа (аминоалкохол):



за формула

(2 т.)

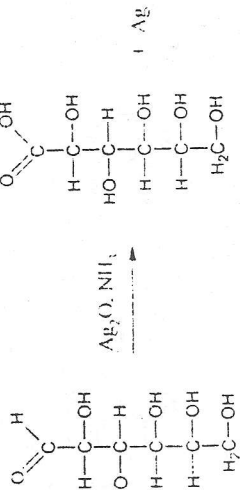
Съединението С е хидроксикарбоксилна киселина:



за формула

(2 т.)

а) Взаимодействието на А с амониачен разтвор на сребърен оксид:

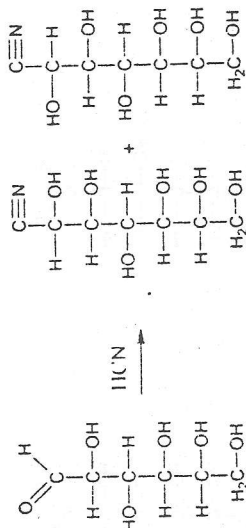


1 Ag

за формула на киселината
процесът е окисление
глюконова киселина

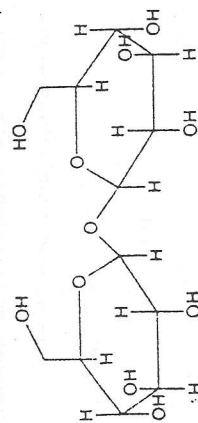
(1 т.)
(0.5 т.)
(0.5 т.)

б) При взаимодействието на А с циановодород се получават два диастереоизомера (създава се нов стереогенен център)



(2 x 1.5 = 3 т.)
(1 т.)

за всяка формула
съединенията са диастереоизомери
в) структурата на дизахарида е:



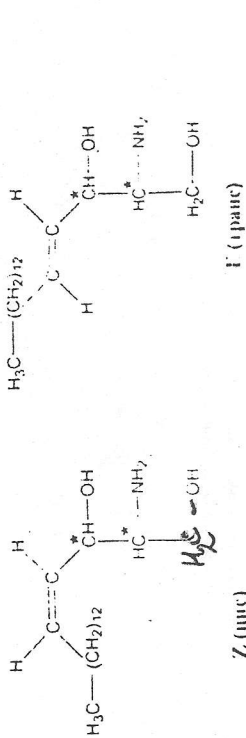
за формула

(3 т.)

Този дизахарид няма да взаимодейства с амониен разтвор на сребърен оксид, защото в него няма свободна алдехидна група.

д) За да се получи на В и С при хирозина на ribonozine се разтваря амидна връзка.

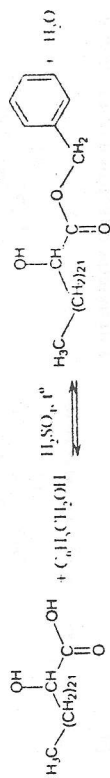
Геометричните изомери на В са:



за всяка формула по 1 т.
за всеки център по 0.5 т.

(2 x 1 = 2 т.)
(2 x 0.5 = 1 т.)

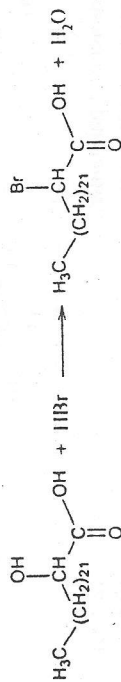
5) а)



за правилно написано уравнение:
процесът е естерификация

(2 т.)
(0.5 т.)

б) Взаимодействие с бромоводород:



за правилно написано уравнение:
процесът е естерификация

(2 т.)
(0.5 т.)

НУК МОЖЕ И ДА СЪБЛЕЖЕ

XXXIX НАЦИОНАЛНА ОЛИМПИАДА ПО ХИМИЯ И ОПАЗВАНЕ НА ОКОЛНАТА СРЕДА – 2007 година

Национален кръг, 31 март -1 април

Експериментална задача

В една от петте номерирани епруветки има воден разтвор на 1М амоняк. В останалите четири има разтвори на соли на силни киселини – като една от тези соли е калиева. Катионите и анионите, влизащи в състава на тези соли могат да бъдат само от представените в таблицата за разтворимост йони.

Определете състава на солите без да използвате допълнителни реактиви и отговорете на въпросите в протокола.

Запишете отговорите си на указаното място в протокола.

ПРОТОКОЛ №

1. Веществата са:

епр. 1

епр. 4

епр. 2

епр. 5

епр. 3

2. Изразете с изравнени химични уравнения всички възможни взаимодействия, които протичат при тези условия между йоните на откритите вещества. Запишете уравненията на химичните реакции на гърба на този лист.

Реакции за йони, които не са открити няма да се оценяват!

3. Единият от разтворите, с които разполагате е цветен. На какво се дължи цвета на разтвора? Оградете верния отговор

- а) на взаимодействие между катиона и разтворителя
- б) на взаимодействие между аниона и разтворителя
- в) на взаимодействие между катиона и аниона
- г) само на разтворителя
- д) на нито едно от изброените

4. Как се нарича в практиката солта, от която е приготвен цветния разтвор и за какво се използва? Напишете отговора на гърба на листа.

Разтворимост на някои соли, хидроксиди и киселини във вода

Група в ПС*) →		IV A	V A		VI A		VII A	
↓	йон	CO_3^{2-}	NO_3^-	PO_4^{3-}	OH^-	SO_4^{2-}	Cl^-	I^-
I A	H^+	↑						
	K^+							
	Na^+							
V A	NH_4^+				↑			
I B	Ag^+	↓		↓	↓	↓	↓	↓
	Cu^{2+}	↓		↓	↓			↓
II A	Ba^{2+}	↓		↓		↓		
	Ca^{2+}	↓		↓	↓	↓		
	Mg^{2+}	↓		↓	↓			
II B	Zn^{2+}	↓		↓	↓			
III A	Al^{3+}			↓	↓			
IV A	Pb^{2+}	↓		↓	↓	↓	↓	↓
VIII B	Fe^{2+}	↓		↓	↓			
	Fe^{3+}			↓	↓			

*) При сложните йони се отнася за елемента, чийто символ е записан на първо място.



Разтворимо
вещество



Малко / Средно
разтворима утайка



Газ



Взаимодействие
с вода

Предложение за решение и оценка на експерименталната задача
от Националния кръг на Олимпиада Химия'2007

А. Примерно решение

Нека разтворът на амоняк е P1, а останалите разтвори са P2, P3, P4 и P5.

1) Солите са на силни киселини от таблицата за разтворимост

- Солите могат да са – NO₃⁻, SO₄²⁻, Cl⁻, I⁻.

2) Един от разтворите (напр. P2) е оцветен в синьо – това е разтвора на Cu²⁺. При смесване на този разтвор с всеки от останалите се открива:

- къде е разтворът на NH₃ (P1); образува се светло синя утайка от Cu(OH)₂, която в излишък от NH₃ се разтваря до интензивно син разтвор на комплексния йон [Cu(NH₃)₄]²⁺.
- с един от другите разтвори (P3) пада белезникава утайка и разтворът се оцветява в кафяво – от данните в таблицата се вижда, че Cu²⁺ дава утайки с йоните: CO₃²⁻, PO₄³⁻ и I⁻. Първите два аниона са на слаби киселини, освен това и утайките им са синьо-зелени. Единственият възможен анион остава I⁻ – P3 е разтвор на йодид.
- с друг от разтворите (P4) пада бяла утайка, която не може да е от съединение на Cu²⁺, а е от аниона на медната сол – медната сол не е нитрат (може да бъде SO₄²⁻, Cl⁻).

3) При смесване на разтвора на йодидни йони (P3) с един от другите разтвори (P4) се получава ярка жълта утайка, която може да бъде само PbI₂ – PbCl₂ е с кристален вид, цвят, но CrO₄²⁻ не са посочени в таблицата.

- така се открива присъствието на Pb²⁺ в P4 – оловната сол може да бъде само нитрат.
 - така се потвърждават и I⁻ аниони в P3.
- 4) При смесване на разтвора на Pb(NO₃)₂ (P4) с разтвора на Cu²⁺ (P2) и с последния разтвор (P5), падат две различни по вид бели утайки – те могат да бъдат само PbSO₄ и PbCl₂. По вида и свойствата на тези две утайки – PbCl₂ е с кристален вид, получава се след престояване на разтвора и частично се разтваря в излишък от Cl⁻, се различават анионите в двете епруветки:

- медната сол в P2 е сулфат
 - P5 е хлорид
- 5) При добавяне на разтвора на амоняк (P1) към разтвора на хлорид (P5) пада бяла утайка, която се разтваря в излишък от амоняк
- солта в P5 е цинкова (ZnCl₂)
- 6) Единственият неоткрит катион остава калиевият, който може да е само при I⁻
- така се доказва KI в P3.

Б. Оценка - 25 точки.

1. За веществата - 10 точки

NH₃ – 1 т. ZnCl₂ – 1+1 т.

CuSO₄ – 1+1 т. KI – 1+2 т.

Pb(NO₃)₂ – 1+1 т.

2. За реакциите - 13 точки

NH₃ + H₂O ⇌ NH₄⁺ + OH⁻ - 1 т.

Cu²⁺ + 2OH⁻ → Cu(OH)₂↓ - 1 т.

(или Cu²⁺ + 2 NH₃ + 2 H₂O → Cu(OH)₂↓ + 2 NH₄⁺ - 1 т.)

Cu(OH)₂ + 4NH₃ → [Cu(NH₃)₄]²⁺ + 2OH⁻ - 2 т.

Pb²⁺ + 2Cl⁻ → PbCl₂↓ - 1 т.

PbCl₂ + 2Cl⁻ → [PbCl₄]²⁻ - 1 т.

Pb²⁺ + 2OH⁻ → Pb(OH)₂↓ - 1 т.

(или Pb²⁺ + 2 NH₃ + 2 H₂O → Pb(OH)₂↓ + 2 NH₄⁺ - 1 т.)

Pb²⁺ + 2I⁻ → PbI₂↓ - 1 т.

PbI₂ + 2I⁻ → [PbI₄]²⁻ - 1 т.

Pb²⁺ + SO₄²⁻ → PbSO₄↓ - 1 т.

Zn²⁺ + 2OH⁻ → Zn(OH)₂↓ - 1 т.

(или Zn²⁺ + 2 NH₃ + 2 H₂O → Zn(OH)₂↓ + 2 NH₄⁺ - 1 т.)

Zn(OH)₂ + 4NH₃ → [Zn(NH₃)₄]²⁺ + 2OH⁻ - 2 т.

Бонус точки –

2Cu²⁺ + 4I⁻ → 2CuI↓ + I₂ - 1 т.

Cu²⁺ + 1e⁻ → Cu⁺ | x2
2I⁻ - 2e⁻ → I₂

- 1 т.

3. Верен отговор - а)

- 1 т.

4. CuSO₄·5H₂O в практиката се нарича син камък и се използва за обеззаразяване на селскостопански насаждения

- 1 т.

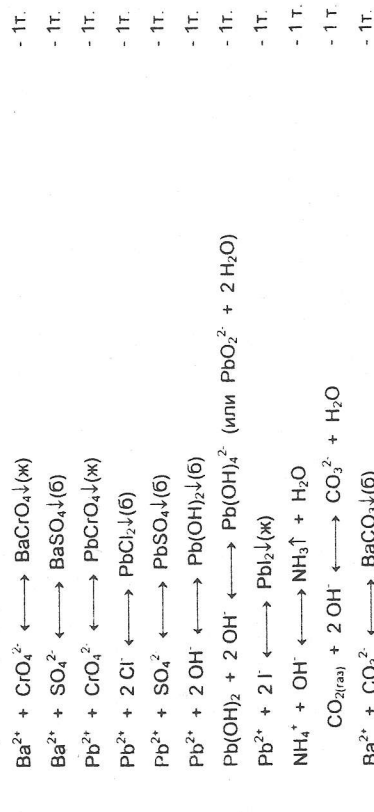
ПРИМЕРНО РЕШЕНИЕ И ОЦЕНКА НА ЕКСПЕРИМЕНТАЛНАТА ЗАДАЧА ОТ
НАЦИОНАЛНИЯ КРЪГ НА XXXVIII НОХООС – 2006

Общо: 25 % (30 точки)

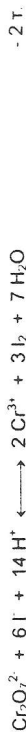
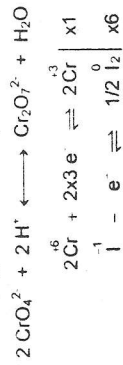
1. Солите могат да са хлориди, йодиди, сулфати или нитрати на NH_4^+ , K^+ , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Pb^{2+} и Al^{3+} .
С K_2CrO_4 се получават две (жълти) утайки – BaCrO_4 и PbCrO_4 . Оловната сол може да е само нитрат, а бариевата – хлорид, йодид или нитрат.
При смесване на оловната и бариевата сол се получава (след известно време) бяла (еднокристална) утайка (PbCl_2) – бариевата сол е хлорид.
При добавяне на NaOH към останалите две епруветки, протича реакция само в едната, като се отделя газообразно вещество, което променя цвета на (навлажнен) лакмус от червен в син – газът е амоняк, а солта е амониева.
При добавяне на амониевата сол към останалите три епруветки, се получават бели утайки с бариевата и оловната сол (BaSO_4 и PbSO_4) – амониевата сол е сулфат.

Разтворът в последната епруетка не взаимодейства с CrO_4^{2-} , OH^- и SO_4^{2-} – катионът е на алкален метал (ако е Ca^{2+} ще помътнее с NaOH) – K^+ .
Калиевата сол взаимодейства само с $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, при което се получава жълта утайка (PbI_2) – солта е KI .
- $4x(1+1) = 8 \text{ т.}$

2. Оценявани реакции



3. От реда на относителната активност:
 Cr(VI) може да окисли само I^- до I_2 , при което се редуцира до Cr(III) .
В кисела среда:



4. Воден разтвор на Na_2CO_3 има основна реакция:

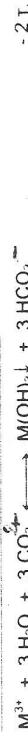


За взаимодействие с Fe(III) и Al(III) се конкурират CO_3^{2-} и OH^- :



Получават се хидроксиди защото са по-малко разтворими.

Взаимодействието може да се изрази по следния начин:



$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$
 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
 BaCl_2
 KI

XXXVIII НАЦИОНАЛНА ОЛИМПИАДА ПО ХИМИЯ И ОПАЗВАНЕ НА ОКОЛНАТА СРЕДА – 2006 година

Национален кръг, 31 март – 1 април

Теоретични задачи

Задача 1

Най-често използваният азотен тор в селското стопанство е чилска селитра. Това е химическо съединение, което се получава по следната схема:



1. Изразете с химични уравнения реакциите включени в схемата, като имате предвид, че първата реакция е равновесен екзотермичен процес.

2. Напишете израза за равновесната константа K_c и K_p на този процес.

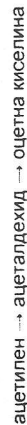
3. Какви ще бъдат стойностите (по-големи, по-малки, няма да се променят) на равновесната константа K_p , равновесната концентрация на амониак ($c(NH_3)$), общият брой мола в системата (n) и скоростта на обратната реакция (V), когато в системата се установи равновесие, след като

- при постоянна температура се повиши налягането;
- при постоянно налягане се повиши температурата;
- се внесе катализатор?

4. Колко килограма водород и колко килограма азот трябва да се съдържат в изходната смес ($N_2 + 3 H_2$) за да се получат 200 kg чилска селитра, ако при определени условия (температура и налягане) в равновесната смес се съдържат 25 % (об.) амониак?

Задача 2

В дървесната оцетна киселина се е получавала чрез оцетнокисела ферментация – процес който протича под действието на ензими съдържащи се в оцетнокиселите бактерии. При съвременното технологично производство на оцетна киселина, като суровина се използва ацетилен, който се превръща по следната схема:



От 1155 m³ газ ацетилен ($t = 21^\circ C$, $p = 1.05 \text{ atm}$) са получени 1500 kg разтвор на оцетна киселина ($\rho = 1.059 \text{ g/cm}^3$). Проба от този разтвор (разтвор А) с обем 2.5 mL е разреден точно до 1 L pH на получения разтвор (разтвор В) е 3.20.

- Изчислете моларната концентрация и масовата част на оцетна киселина в разтвор А
- Пресметнете каква част от изходното количество ацетилен се е превърнало в оцетна киселина, т.е. степента на превръщане на ацетилена

Разтвор С е приготвен като са смесени 90 mL от разтвор В и 10 mL 0.100 M NaOH.

- Колко е pH на разтвор С?

Разтвор D е приготвен, като разтвор С е разреден двукратно с вода

- Определете pH на разтвор D.

Задача 3

По физико-химични характеристики (радиус на йоните, йонизационни енергии, координационни числа и др.) стронций и барий са сходни с калция. Попадайки в човешкия организъм в големи количества, те могат да заместят калциевите йони. Една от причините за токсичността на бариевите йони е образуването в костните тъкани, нервните клетки и мозъчното вещество на практически неразтворимия $Ba_3(PO_4)_2$.

Барий с маса 0.0412 g е разтворен в 0.3 dm³ дестилирана вода при 25 °C, като температурата се поддържа постоянна до края на процеса. Получава се разтвор А. Част от бариевите йони в този разтвор са утаени като $Ba_3(PO_4)_2$. Получава се реакционна смес Б, в която концентрацията на неутрализираните бариеви йони е $1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$.

1. Изразете термодинамичното уравнение за взаимодействието на барий с вода и изчислете какво количество топлина Q (в J) се отделя при описания процес за стандартни условия. Това топлина на образуване ли е?

2. Изчислете концентрацията (в mol/L), pH и осмотичното налягане (в kPa) на разтвор А.

3. Изчислете разтворимостта (в mol/L) на $Ba_3(PO_4)_2$ в реакционната смес Б (S_0) и в чиста вода (S), като не отчитате хидролизата на солта. Приемерете $\alpha = 100\%$.

4. Изчислете pH на изолиран от утайката наситен разтвор на $Ba_3(PO_4)_2$ в чиста вода, като вземете предвид дисоциацията на водата и хидролизата на солта, и направите обосновани приближения.

Задача 4

Въглеродородът А е с брутна формула C_3H_{10} . Това съединение:

- обезцветява бромна вода;
- окислява се от концентриран разтвор на $KMnO_4$ в присъствие на H_2SO_4 при нагряване до бензоена киселина;
- при окисление с 2 % разтвор на $KMnO_4$ на студено се получава 3-фенил-1,2-пропандиол.

1. Кое е съединението А? Напишете структурната му формула и го наменувайте по IUPAC?

2. Изразете с химични уравнения взаимодействието на А: а) с бром (в хлороформ); б) с 2 % $KMnO_4$; и в) с концентриран $KMnO_4$. Наменувайте по IUPAC всички органични съединения.

3. Какъв тип изомерия е възможен при продуктите от взаимодействия 2а) и 2б)? Обяснете защо. По какво се различават тези изомери помежду си?

4. Подредете заместителите при продуктите получени от взаимодействия 2а) и 2б) по намаляващо старшинство съгласно системата на Кан-Инголд-Прелог.

Необходими данни

Молярни маси (g/mol): H – 1, C – 12, N – 14, O – 16, Ba – 137.33

Дисоциационни константи:

на CH_3COOH : $K = 1.75 \times 10^{-5}$;

на H_3PO_4 : $K_1 = 7.6 \times 10^{-3}$, $K_2 = 6.2 \times 10^{-8}$, $K_3 = 4.2 \times 10^{-13}$

Стандартни топлини на образуване Q^0 (kJ/mol):

$\text{Ba}(\text{OH})_{2(18)} = 941$, $\text{H}_2\text{O}_{(1)} = 285.83$

Степени на електролитна дисоциация на $\text{Ba}(\text{OH})_2$

$\alpha_1 = 100\%$, $\alpha_2 = 50\%$

Произведение на разтворимост на $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$: $K_s = 6 \times 10^{-39}$

Универсална газова константа $R = 8.314 \text{ J/(mol K)}$

Абсолютна температура T (K) = $273.15 + t$ ($^{\circ}\text{C}$)

1 atm = 101325 Pa

Характеристични ивици на поглъщане на някои групи

Група	Област на поглъщане, cm^{-1}
ОН (алкохолна, свързана с водородна връзка)	3400-3200
C—H	3000-2800
C=O (анхидрид)	1820, 1750
C=O (естерна)	1730-1715
C=C	1680-1600
C_6H_5	1600 и 1500
N-H	1570-1515

Задача 5

Феромоните са вещества, отделяни от живите организми и предизвикващи специфични отговорни реакции у възприемащите ги индивиди от същия вид.

Веществото А е феромон, отделен от плодоявния молец (*Carposarsa pomonella*). При хетерогеннокаталитичната редукция на един мол от феромона А, проведена в присъствие на катализатор никел, се поглъщат два мола водород. А се получава 3-етил-7-метил-1-деканол (Б). В ИЧ-спектъра на А има следните характеристични ивици на поглъщане: широк ивица при 3300 cm^{-1} и ивици при 2910 cm^{-1} и 1670 cm^{-1} .

При нагряване на А с воден разтвор на калиев перманганат в присъствие на разрежена сярна киселина протича деструкция на молекулата, съпроводено с окисление, при което се получават 2-пентанон, 4-оксохексанова киселина (4-кетохексанова киселина) и оксалова киселина (етандиова киселина). (Последната се окислява до въглероден диоксид и вода в условията на реакцията.)

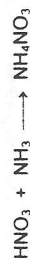
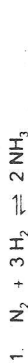
1. Напишете формулите на съединението Б и на продуктите на деструкция на А. Без да отчитате възможността за геометрична изомерия, напишете формулата на А. Като използвате таблицата, посочете на кои функционални групи се дължат характеристичните ивици на поглъщане в А.
2. Изразете взаимодействието на А с излишък от бром в среда от тетрафлорометан и наименувайте получения продукт по IUPAC.
3. Изразете хидратацията на А, проведена в присъствие на сярна киселина и наименувайте получения продукт по IUPAC.
4. Напишете структурните формули на възможните геометрични изомери на А.

Нитрат - Софус

Примерни решения и оценка на теоретични задачи от националния кръг

на XXXVIII НОХООС – 2006 год.

Задача 1 – 15 % (30 точки)



2. $K_c = \frac{c^2(NH_3)}{c(N_2) c^3(H_2)} ; K_p = \frac{p^2(NH_3)}{p(N_2) p^3(H_2)}$

3. I K_p – не се променя, $c(NH_3)$ – по-голяма, n – по-малък, $\bar{V}$ – по-голяма

II K_p – по-малка, $c(NH_3)$ – по-малка, n – по-голям, r $\bar{V}$ – по-голяма

III K_p , $c(NH_3)$ и n – не се променят, r $\bar{V}$ – по-голяма

4. За 200 kg чиста селитра са необходими

$n(N_2) = n(NH_4NO_3) = (200 \text{ kg}) / (80 \text{ g/mol}) = 2.5 \text{ kmol}$

$n(H_2) = 3n(N_2) = 7.5 \text{ kmol}$

В равновесната смес $n(NH_3) = 2n(N_2) = 5 \text{ kmol}$.

От $\%(\text{об}) = V/V = n/n$, общ брой мола N_2 , H_2 и NH_3 $n = 5/0.25 = 20 \text{ kmol}$

Нереагирал азот и водород в равновесната смес:

$n(N_2) = (20 - 5)/4 = 3.75 \text{ kmol}; n(H_2) = 3 \times 3.75 = 11.25 \text{ kmol}$

В изходната смес:

$n(N_2) = 3.75 + 2.5 = 6.25 \text{ kmol}; m(N_2) = 6.25 \text{ mol} \times 28 \text{ g/mol} = 175 \text{ kg}$

$n(H_2) = 11.25 + 7.5 = 18.75 \text{ kmol}; m(H_2) = 18.75 \text{ mol} \times 2 \text{ g/mol} = 37.5 \text{ kg}$

Задача 2 – 15 % (30 точки)

1. Оцетната киселина ($AcOH = CH_3COOH$) е слаб електролит и в разтвор В се установява равновесие:



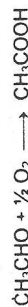
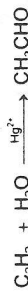
$c_R - x$ x x – равновесни концентрации

$K_a = \frac{c(AcO^-) c(H^+)}{c(AcOH)} = \frac{x^2}{c_R - x} \approx \frac{x^2}{c_R} \quad (c_R \gg x)$

- 1 т.

$pH = -\lg[H^+], [H^+] = 10^{-pH}; \Rightarrow x = 10^{-3.90} = 6.31 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$
 $c_R = x^2/K_a = (6.31 \times 10^{-4})^2 / (1.75 \times 10^{-5}) = 0.023 \text{ mol/L}$
 $c_A = c_R V_R / V_A = (0.023 \text{ mol/L} \times 1 \text{ L}) / (0.0025 \text{ L}) = 9.2 \text{ mol/L}$
 $w(AcOH) = c_A M(AcOH) / (1000 \rho) = 0.5212 = 52.12 \%$

2. От схемата на производство:



$n(C_2H_2) = n(AcOH)$

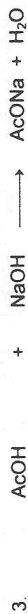
От $w(AcOH) = \frac{n(AcOH) M(AcOH)}{m(p-p)}$

$n(AcOH) = 0.5212 \frac{1500 \times 10^3 \text{ g}}{60 \text{ g/mol}} = 13.03 \text{ kmol}$

От $pV = nRT$

$n(C_2H_2) = \frac{(1.05 \times 10^{13} 25 \text{ Pa}) (1155 \text{ m}^3)}{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) (294.15 \text{ K})} = 50.25 \text{ kmol}$

$\chi(C_2H_2) = 13.03 / 50.25 = 0.2593 = 25.93 \%$



$n_{AcOH} = 2.07 (90 \times 0.023) = 1.00 (10 \times 0.100) / \text{ (mmol)}$

$n = 1.07 (2.07 - 1.00) / \text{ (mmol)}$

$c_0 = 0.0107 / \text{ (mol/L)}$

$AcOH \rightleftharpoons AcO^- + H^+, K_a = 1.75 \times 10^{-5} \ll 1; \Rightarrow [H^+] \ll 0.0100 \text{ mol/L}$

$c(AcO^-) = c_0(AcONa) + [H^+] = 0.0100 + [H^+] \approx 0.0100 \text{ mol/L}$

$c(AcOH) = c_0(AcOH) - [H^+] = 0.0107 - [H^+] \approx 0.0107 \text{ mol/L}$

$[H^+]_c = 1.75 \times 10^{-5} \frac{0.0107}{0.0100} = 1.87 \times 10^{-5} \text{ mol/L}; pH_c = 4.73$

4. Разтвор С е буфер и разреждането не променя pH – в израза за $[H^+]$ участва отношението $[AcOH]/[AcO^-]$, което не се променя при разреждане:

$[H^+]_b = 1.75 \times 10^{-5} \frac{0.0107/2}{0.0100/2} = 1.87 \times 10^{-5} \text{ mol/L}; pH_b = pH_c = 4.73$

- 1 т.

- 1 т.

Задача 3 – 15 % (30 точки)



$n(Ba) = (0.0412 \text{ g}) / (137.33 \text{ g/mol}) = 0.0003 \text{ mol}$

$n(H_2O) = (300 \text{ g}) / (18 \text{ g/mol}) = 16.67 \text{ mol}$

Стехиометрични съотношения:

$$n(\text{H}_2\text{O}) = 2n(\text{Ba}) = 0.0006 \text{ mol}$$

$$n(\text{Ba}(\text{OH})_2) = n(\text{H}_2) = n(\text{Ba}) = 0.0003 \text{ mol}$$

$$Q = n(\text{Ba}(\text{OH})_2) \times Q^0(\text{Ba}(\text{OH})_{2(\text{aq})}) + n(\text{H}_2) \times Q^0(\text{H}_{2(\text{g})}) - n(\text{Ba}) \times Q^0(\text{Ba}_{(\text{aq})}) - n(\text{H}_2\text{O}) \times Q^0(\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}) = 0.0003 \times 941 + 0.0003 \times 0 - 0.0003 \times 0 - 0.0006 \times 285.83 = 0.1108 \text{ kJ} = 110.8 \text{ J}$$

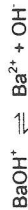
Q не е топлина на образуване.

2. Тъй като водата е в голям излишок, обемът на разтвора A $V \approx 0.3 \text{ dm}^3$

$$c(\text{Ba}(\text{OH})_2) = n(\text{Ba}(\text{OH})_2)/V = 0.0003/0.3 = 1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$



$$\alpha_1 = 100\%: c_1(\text{OH}^-) = c_0(\text{BaOH}^+) = c(\text{Ba}(\text{OH})_2) = 1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$



$$\alpha_2 = 50\%: c_2(\text{OH}^-) = c(\text{Ba}^{2+}) = \alpha_2 c_0(\text{BaOH}^+) = 5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$c(\text{BaOH}^+) = c_0(\text{BaOH}^+) - c_2(\text{OH}^-) = 5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

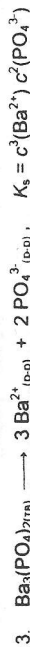
$$c(\text{OH}^-) = c_1(\text{OH}^-) + c_2(\text{OH}^-) = 1.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$c(\text{H}^+) = K_w/c(\text{OH}^-) = 6.67 \times 10^{-12} \text{ mol/L}; \text{ pH} = -\lg(c(\text{H}^+)) = 11.2$$

$$P = cRT$$

$$c = c(\text{OH}^-) + c(\text{Ba}^{2+}) + c(\text{BaOH}^+) = 2.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L} = 2.5 \text{ mol/m}^3$$

$$P = 2.5 \times 8.314 \times 298.15 = 6197 \text{ Pa} = 6.197 \text{ kPa}$$



$$S = c(\text{Ba}^{2+})/3 = c(\text{PO}_4^{3-})/2$$

В реакционната смес Б:

$$c(\text{Ba}^{2+}) = 1 \times 10^{-4} + 2.7 \times 10^{-8} \approx 1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$K_s = (1 \times 10^{-4})^3 (2S)^2 = 4 \times 10^{-12} S^2$$

$$S = (K_s/4 \times 10^{-12})^{1/2} = (6 \times 10^{-39}/4 \times 10^{-12})^{1/2} = 3.9 \times 10^{-14} \text{ mol/L}$$

В чиста вода:

$$K_s = (3S)^3 (2S)^2 = 108 S^5$$

$$S = (K_s/108)^{1/5} = (6 \times 10^{-39}/108)^{1/5} = 8.9 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$$

$$c(\text{Ba}^{2+}) = 3(8.9 \times 10^{-9}) = 2.7 \times 10^{-8} \text{ mol/L} \text{ и } c(\text{PO}_4^{3-}) = 2(8.9 \times 10^{-9}) = 1.8 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$$

4. $K_3 \ll K_2 \ll K_1$

$$K_{11} = K_w/K_2 = 10^{-14}/4.2 \times 10^{-13} = 2.38 \times 10^{-2}$$

$K_{12} = K_w/K_2 = 1.6 \times 10^{-7}$. Тъй като $K_{11} \gg K_{12}$, хидролизата на PO_4^{3-} протича практически само по първата степен.

От $\alpha_1 = 100\%$ и $\alpha_2 = 50\%$ за $\text{Ba}(\text{OH})_2$ – хидролизата по катион може да се пренебрегне

$$\text{PO}_4^{3-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-} + \text{OH}^-; K_h = \frac{c(\text{HPO}_4^{2-}) c_1(\text{OH}^-)}{c(\text{PO}_4^{3-})} = \frac{(c-x)^2}{x}$$

$$x \quad c-x \quad c-x \quad c-x \quad (\text{равновесни концентрации})$$

От $x \ll c$ следва: $x = c^2/K_h$; $x = 1.33 \times 10^{-14} \text{ mol/L}$

$$c_1(\text{OH}^-) = 1.8 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$$

$$\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-; c_2(\text{OH}^-) = K_w^{1/2} = 1 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

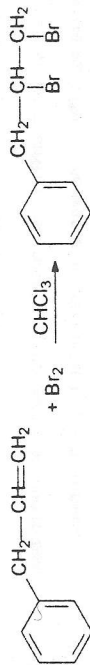
$$c(\text{OH}^-) = c_1(\text{OH}^-) + c_2(\text{OH}^-) = 1.18 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

$$c(\text{H}^+) = K_w/c(\text{OH}^-) = 8.5 \times 10^{-8} \text{ mol/L}; \text{ pH} = -\lg(8.5 \times 10^{-8}) = 7.07$$

Задача 4 – 15 (20 точки)

1,2. Взаимодействието с бром и окислението с 2% KMnO_4 до 1,2-диол показват наличие на сложна връзка, а получаването на бензоена киселина при енергично окисление е указание, че А е алкилбензен с права С-верига. От диола, който се получава следва, че А е 3-фенилпропен.

2а) С бром

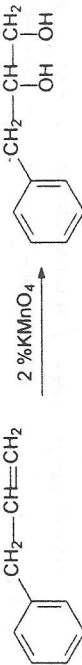


3-фенилпропен

1,2-дибромо-3-фенилпропан

• – взаимодействието с бром е качествена реакция за доказване на кратна (двойна или тройна) връзка в молекулата на съединението

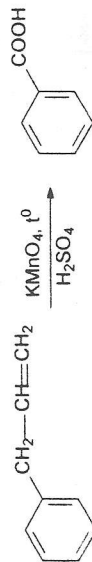
2б) С 2% KMnO_4



3-фенил-1,2-пропандиол

– умереното окисление на въглерода и особено продуктът на окислението е еднозначно доказателство за наличие на двойна връзка в молекулата.

2в) С концентриран KMnO_4



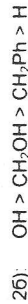
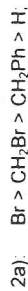
бензоена киселина

– при енергично окисление на алкил- или алкилбензени с права С-верига се получава бензоена киселина като независимо от дължината на страничната верига се окислява въглеродният атом, непосредствено свързан с бензеновото ядро

3. В молекулите на 1,2-дибромо-3-фенилпропан и на 3-фенил-1,2-пропандиол има стереогенен център, т.е. асиметричен С-атом – въглерод свързан с 4 различни заместители. Наличието на стереогенен център обуславя съществуването на енантиомерия (оптична изомерия). Енантиомерите се различа-

ват по посоката на въртене на плоскополяризирана светлина. Те се отнасят помежду си като предмет и огледалния му образ (лявата и дясната ръка)

4. Намаляващо старшинство на заместителите при:

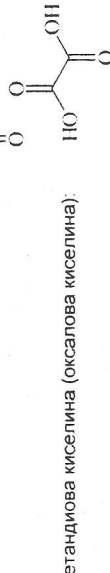
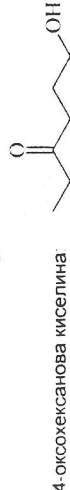


Задача 5 – 15 % (30 точки)

1. Съединението А съдържа две π-връзки ($n(\text{A}) : n(\text{H}_2) = 1 : 2$). От ИЧ-спектъра следва, че в молекулата на А се съдържат въглерод-въглеродна двойна връзка и хидроксилна група.

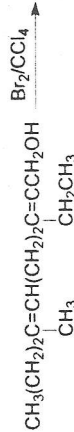
Характеристичните ивици на поглъщане на А са:
3300 cm^{-1} (алкохолна О-Н група, свързана с водородна връзка);
2910 cm^{-1} (С-Н), 1670 cm^{-1} (C=C).

Продуктите на деградация на А са:



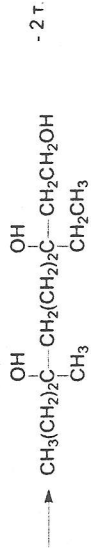
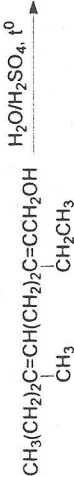
(3-етил-7-метил-дека-2,6-диен-1-ол)

2. Взаимодействие на А с бром:



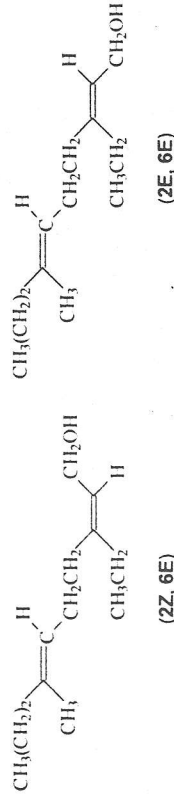
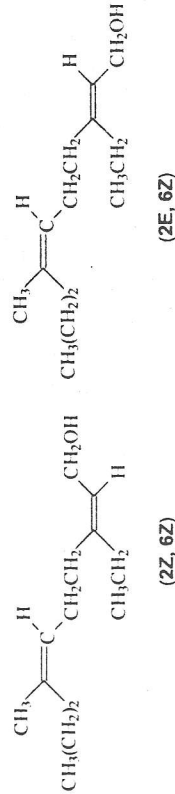
2,3,6,7-тетрабромо-3-етил-7-метил-1-деканол

3. Хидратация на А:



3-етил-7-метил-1,3,7-декантриол

4. Възможните геометрични изомери на А са:



- 4x3 = 12 т.

формат сат
Нисегай В.
Миния Т.

**МОН, XXXVII НАЦИОНАЛНА ОЛИМПИАДА ПО ХИМИЯ И ОПАЗВАНЕ
НА ОКОЛНАТА СРЕДА – 2005 година**

Национален кръг, 25 – 27 март

Теоретични задачи – 5 часа

Знае

Задача 1

Някои комплексни съединения на платина имат важно практическо приложение. Два такива комплекса, съдържащи платина – **А** и **Б**, са подложени на изследване и е установено, че водните разтвори и на двата не провеждат електрически ток. При загряване, както на **А**, така и на **Б** в поток от водород, се отделят газове и остава чист метал платина. Водният разтвор на отделените газове има слабо кисел характер. Ако към него се добави разтвор на натриева основа, се отделя газ с остра миризма, който променя цвета на навлажнен с вода лакмус от червен в син. Ако към водния разтвор на отделените газове се добави излишък от сребърен нитрат се отделя бяла утайка, която посивява от светлината.

При такава обработка на 0.4500 g от комплекса **А** се получава 0.2926 g чиста платина и 0.4305 g от бялата утайка, а при обработка на 0.6000 g от комплекса **Б**, се получава 0.3900 g платина и 0.5740 g утайка.

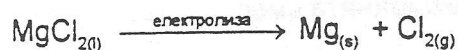
1. Определете:

- а) Качествения и количествения състав на двата комплекса.
- б) Техните формули.
- в) Степента на окисление на платина в тях.
- г) Координационното число на комплексообразувателя.
- д) Вида на хибридизация на платина.
- е) Пространствения строеж на комплексите.
- ж) Вида на тези комплексни съединения.
- з) Какъв тип изомерия се наблюдава при тези два комплекса?

2. Напишете структурите и наименованията на комплексите **А** и **Б**.

Задача 2

Метален магнезий е компонент на леки сплави, използвани в самолетостроенето. Намира приложение като редуктор в производството на уран, титан и други метали. Изолира се от морска вода в следната последователност от превръщания (aq – воден разтвор, s – твърда фаза, l – течна фаза):



1. Колко килограма калциев оксид са необходими, за да се утай 93.5% от магнезия в 1.00×10^3 L морска вода с плътност 1.026 kg/L, съдържаща 1275 ppm магнезий(II)?
 2. Към 1.00 L 0.10 M разтвор на магнезиев хлорид е прибавен 1.00 L 0.10 M разтвор на амоняк. Ще се образува ли утайка? Подкрепете отговора си с необходимите изчисления.
- Утайка от никелов дихидроксид (зелен) е суспендирана в дестилирана вода и след филтруване е отделен бистрият разтвор над нея – разтвор S. Утайка от магнезиев хидроксид е суспендирана в дестилирана вода и суспензията е разделена в два съда (A и B), на равни по обем части. При двукратно разреждане на суспензията в съда A с дестилирана вода утайката не се разтваря. А при двукратно разреждане на суспензията в съда B с разтвора S, бялата утайка придобива зелен оттенък.
3. Колко е pH на водния разтвор над утайката в съда A преди и след разреждането?
 4. Коя е причината за наблюдаваното явление в съда B? Аргументирайте отговора си с необходимите пресмятания.

Задача 3

Към 0.263 g метален хидрид са прибавени 4 L разтвор на силна едноосновна киселина с концентрация 0.01 mol/L. Полученият разтвор има pH = 2.3 и се намира при стандартни условия. (Приемете степента на електролитна дисоциация на киселината $\alpha = 100\%$.)

1. Изразете с химично уравнение протеклото взаимодействие и определете формулата на металния хидрид, като пренебрегнете хидролизния процес.
2. Като направите обосновани приближения, изчислете осмотичното налягане (π в Pa) на получения разтвор. (За степента на електролитна дисоциация на реакционния продукт, приемете $\alpha = 100\%$.)

Скоростта v на протеклия химичен процес се изразява с кинетичното уравнение

$$v = k 10^{-\text{pH}},$$

като мерната единица на скоростната константа k е min^{-1} .

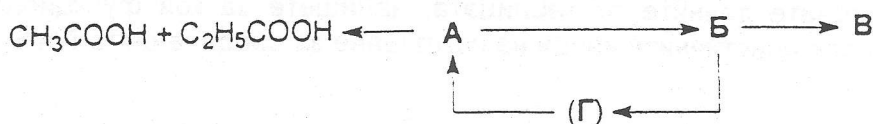
Съотношението между скоростните константи на реакцията за две температури: $t_1 = 25^\circ\text{C}$ и $t_2 = 35^\circ\text{C}$, е $k_1 / k_2 = 0.25$.

3. Като използвате два подхода (от даденото кинетично уравнение и от размерността на k) и направите съответните изчисления, определете порядъка на реакцията по отношение на киселината.
4. Изчислете активиращата енергия на процеса (в J/mol).
5. Отбележете с "x" вярно или грешно е твърдението:

	Вярно	Грешно
5.1. Молярната концентрация на разтвор е величина, която не зависи от температурата.	☐	☐
5.2. Еквимоларните разтвори на натриев хлорид и глюкоза са изотонични.	☐	☐
5.3. Активиращата енергия на химичната реакция не зависи от температурата на реакционната смес.	☐	☐
5.4. Скоростта на хетерогенен процес расте при увеличаване на повърхността на твърдия реагент.	☐	☐

Задача 4

Дадена е схемата, в която А, Б, В и Г са органични вещества:



- Веществото А е с брутна формула $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$ и сместа от карбоксилни киселини се получава при енергичното му окисление.
- Веществото Б е със състав $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{N}$ и се получава от взаимодействието на А с амоняк при висока температура и катализатор Al_2O_3 .
- Веществото В се получава при взаимодействие на Б със солна киселина.
- Веществото Г е междинен продукт от обработката на Б с азотиста киселина (воден разтвор на натриев нитрит и солна киселина при ниска температура). При разпадането на Г се отделя азот.

Определете:

- Строежа на веществото А и обяснете как се получава сместа от карбоксилни киселини.
- Към кой клас съединения принадлежи Б и обяснете причината за взаимодействието му със солна киселина.

Изразете всички превръщания от схемата с химични уравнения и наменувайте съединенията А, Б и В по IUPAC.

Характеристични ивици на кои функционални групи присъстват в ИЧ-спектрите на веществата А, Б и на карбоксилните киселини?

Задача 5

При последователно взаимодействие на съединението А с натриев амид и с метилйодид, се получава съединението Б. Хидратацията на А в присъствие на живачен сулфат в сярохисела среда води до получаването на В като единствен органичен продукт. При взаимодействието на В с йод в присъствие на воден разтвор на натриева основа пада жълта утайка. При подкиселяване на водната фаза, след отделяне на утайката, се получава съединението Г. Характеристичните ивици на поглъщане в ИЧ-спектъра на Г са: широка абсорбционна ивица с максимум при 3424 cm^{-1} , както и ивици при 1704 cm^{-1} и 1240 cm^{-1} . В ^1H ЯМР спектъра на Г има сигнали за два типа протони.

Съединението В:

- реагира с 4-метилбензалдехид в присъствие на разреден воден разтвор на натриева основа и нагряване, при което се получава съединението Д, което има молекулна формула $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}$.
- реагира с метилов естер на (S)-аланина (метилов естер на (S)-2-аминопропановата киселина), при което се получава съединението Е и се отделя вода. В ИЧ-спектъра на Е има характеристични ивици на поглъщане при 1725 и 1605 cm^{-1} .

1. Напишете уравненията на всички протичащи реакции и наменувайте съединенията А – Д по IUPAC.
2. Каква нова връзка се образува в съединението Е? Каква ще бъде неговата абсолютна конфигурация и защо? Подредете по намаляващо старшинство

заместителите при стереогенния център в съединението Е по системата на Кан-Инголд-Прелог.

3. Като използвате данните от таблицата, напишете за кои функционални групи се отнасят характеристичните ивици на поглъщане за съединенията Г и Е.

Необходими данни

Универсална газова константа $R = 8.314 \text{ J/(mol K)}$

Равновесни константи:

$$K_s(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 1.8 \times 10^{-11}$$

$$K_s(\text{Ni}(\text{OH})_2) = 6.3 \times 10^{-18}$$

$$K_b(\text{NH}_3) = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$1 \text{ ppm} = 1 \times 10^{-6} \text{ g}$$

Характеристични ивици на поглъщане на някои групи

Група	Област на поглъщане, cm^{-1}	Група	Област на поглъщане, cm^{-1}
О-Н-свързана - от алкохол - от карбоксилна група	3400-3200 3450-2500	C=O (амидна) C=N	1700-1680 1610-1600
Алкини	3340-3270	NH ₂	1640-1500
NH ₃ ⁺	3100-2600	C ₆ H ₅	1600 и 1500
C=O (киселина, димер)	1720-1700	(C-C) от C(CH ₃) ₃	1235-1255
C=O (естерна)	1730-1715	(C-C) от CH(CH ₃) ₂	1140-1175

Примерни решения и оценка на теоретични задачи от националния кръг

на XXXVII НОХиООС – 2005 год.

Задача 1 – 15 % (30 точки)

- 1 а) Двете съединения имат еднакъв качествен състав: освен платина, съдържат амониак и хлор (бялата утайка е AgCl)

$$\text{За А: } m(\text{Cl}) = \frac{0.4305 \text{ g}}{143.5 \text{ g mol}^{-1}} \cdot 35.5 \text{ g mol}^{-1} = 0.1065 \text{ g}$$

$$m(\text{NH}_3) = 0.4500 - 0.2926 = 0.1574 \text{ g} = 0.0509 \text{ g}$$

$$n(\text{Pt}):n(\text{Cl}):n(\text{NH}_3) = \frac{0.2926}{195.1} : \frac{0.1065}{35.5} : \frac{0.0509}{17} = (1.5:3:3) \times 10^{-3} \approx 1:2:2$$

$$\text{За Б: } m(\text{Cl}) = \frac{0.574 \text{ g}}{143.5 \text{ g mol}^{-1}} \cdot 35.5 \text{ g mol}^{-1} = 0.1420 \text{ g}$$

$$m(\text{NH}_3) = 0.6000 - 0.3900 = 0.2100 \text{ g} = 0.0680 \text{ g}$$

$$n(\text{Pt}):n(\text{Cl}):n(\text{NH}_3) = \frac{0.3900}{195.1} : \frac{0.1420}{35.5} : \frac{0.0680}{17} = (2:4:4) \times 10^{-3} \approx 1:2:2$$

⇒ Двата комплекса имат еднакъв количествен състав

- б) Формула на комплексите: $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$
 в) Степен на окисление на платина: +2
 г) Координационно число на комплексобразувателя (Pt): 4
 д) Хибридизация на платина: dsp^2
 е) Пространствен строеж на комплексите: плоско-квадратен
 ж) Тъй като водните разтвори на комплексите не провеждат ел. ток, те имат молекулна структура, т.е. комплексите са неутрални
 з) При комплексите се наблюдава геометрична изомерия



цис-дихлородиамин платина транс-дихлородиамин платина

Задача 2 – 15 % (18 точки)

1. $n(\text{морска вода}) = \rho \cdot V = 1026 \text{ kg}$

$$\text{ppm}(\text{Mg}^{2+}) = \frac{m_0(\text{Mg}^{2+})}{m(\text{м. вода})} \cdot 10^6$$

$$m_0(\text{Mg}^{2+}) = (1275 \text{ ppm}) \times (1026 \text{ kg}) / 10^6 = 1.31 \text{ kg}$$

$$n(\text{Mg}^{2+}) = 1.31 \times 0.935 = 1.22 \text{ kg} \quad -1\tau$$



$$m(\text{CaO}) = m(\text{Mg}) \cdot \frac{M(\text{CaO})}{M(\text{Mg})} = 1.22 \text{ kg} \cdot \frac{56 \text{ g/mol}}{24.3 \text{ g/mol}} = 2.81 \text{ kg} \quad -2\tau$$

2. Ако се допусне, че не се образува утайка, то от разреждането (след смесването на двата разтвора):

$$[\text{Mg}^{2+}] = 5 \times 10^{-2} \text{ mol/L} \quad \text{и} \quad [\text{NH}_3] = 5.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L} \quad -1\tau$$

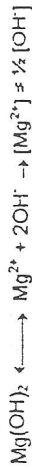


$$[\text{OH}^-]^2 = K_b [\text{NH}_3] = 9.0 \times 10^{-7} \quad -2\tau$$

$$[\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 5 \times 10^{-2} \cdot 9.0 \times 10^{-7} = 4.5 \times 10^{-8} > K_s(\text{Mg}(\text{OH})_2)$$

Следователно: ще се образува утайка (от $\text{Mg}(\text{OH})_2$)

Във водната суспензия на $\text{Mg}(\text{OH})_2$



$$K_s(\text{Mg}(\text{OH})_2) = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = \frac{1}{4} [\text{OH}^-]^3 \quad -1\tau$$

Преди разреждането:

$$[\text{OH}^-]_0 = \sqrt[3]{2 \cdot 1.8 \times 10^{-11}} = 3.3 \times 10^{-4} \text{ mol/L} \quad -2\tau$$

$$\text{pH} \approx 14 - (-\lg[\text{OH}^-]_0) = 10.52 \quad -1\tau$$

След разреждането в системата има утайка и концентрацията на йоните в разтвора (вкл. на OH^-) не се променя: $\Rightarrow \text{pH} = 10.52$

4. Получава се утайка от никелов дихидроксид.

Разтворът S е наситен на Ni^{2+} и OH^- от



$$K_s(\text{Ni}(\text{OH})_2) = [\text{Ni}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = \frac{1}{4} [\text{OH}^-]_0^3 \quad -1\tau$$

$$[\text{OH}^-]_0 = \sqrt[3]{2 \cdot 6.3 \times 10^{-16}} = 2.3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

След разреждането:

$$[\text{Ni}^{2+}]_0 = (2.3 \times 10^{-5} / 2) / 2 = 5.8 \times 10^{-7} \text{ mol/L} \quad -1\tau$$

$$[\text{OH}^-]_0 = ([\text{OH}^-]_0 + [\text{OH}^-]_0) / 2 = 1.7 \times 10^{-4} \text{ mol/L} \quad -1\tau$$

$$[\text{Ni}^{2+}]_0 [\text{OH}^-]_0^2 = 5.8 \times 10^{-7} (1.7 \times 10^{-4})^2 = 1.7 \times 10^{-14} > K_s(\text{Ni}(\text{OH})_2) \quad -1\tau$$

– образува се утайка от $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и утайката придава зелен оттенък

Задача 3 – 15 % (40 точки)

Забележка: С долен индекс "0", "1" и "2" са означени съответно обща, нереагираща и реагираща концентрация (количество вещество).

1. $\text{MeNH}_x + x\text{H}^+ \longrightarrow \text{Me}^{x+} + x\text{H}_2$ -1τ

$$c_0(\text{H}^+) = \alpha \times c_0(\text{HA}) = 1 \times 0.01 \text{ mol/L} = 0.01 \text{ mol/L}$$

$$n_0(\text{H}^+) = c_0(\text{H}^+) V(\text{HA}) = 0.01 \text{ mol/L} \times 4 \text{ L} = 0.04 \text{ mol} \quad -2\tau$$

Може да се предположи, че рН на получения разтвор се определя от концентрацията на нереагиралата киселина:

$$c_1(\text{H}^+) = 10^{-2.3} = 5.01 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$n_1(\text{H}^+) = c_1(\text{H}^+) V(\text{HA}) = 5.01 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \times 4 \text{ L} = 0.02 \text{ mol}$$

$$n_2(\text{H}^+) = n_0(\text{H}^+) - n_1(\text{H}^+) = 0.04 - 0.02 = 0.02 \text{ mol}$$

$$n(\text{MeH}_2) = m(\text{MeH}_2) / M(\text{MeH}_2) = 0.263 / (A(\text{Me}) + 1x)$$

$$n(\text{MeH}_2) = n_2(\text{H}^+) / x = 0.02 / x;$$

$$\Rightarrow 0.263 / (A(\text{Me}) + x) = 0.02 / x$$

$$A(\text{Me}) = 12.15x; \text{ за } x = 2, A(\text{Me}) = 24.3 \text{ g/mol}$$

Металът е магнезий, хидриден е MgH_2

2. В получения разтвор (обем V и маса m) се съдържат солта MgA_2 и нереагиралата киселина HA .

Приблизения:

$$V \approx V(\text{HA}) = 4 \text{ L},$$

$$\text{защото: } m(\text{MgH}_2) = 0.263 \text{ g} \ll m(\text{HA}) \approx 4 \text{ kg}, (\rho(\text{HA}) \approx 1 \text{ kg/L})$$

$$m(\text{H}_2) = 0.02 \text{ mol} \times 2 \text{ g/mol} = 0.02 \text{ g} \ll m \approx 4 \text{ kg}$$

$$c(\text{MgA}_2) = n(\text{MgA}_2) / V = \frac{1}{2} n_2(\text{H}^+) / V = 0.01 \text{ mol} / 4 \text{ L} = 0.0025 \text{ mol/L}$$

$$c_1(\text{HA}) = n_1(\text{H}^+) / V = 0.02 \text{ mol} / 4 \text{ L} = 0.005 \text{ mol/L}$$

Стандартни условия: $T = 298 \text{ K}$; $p = 101325 \text{ Pa}$

$$p, \text{ kPa} = (c(\text{MgA}_2) c(\text{MgA}_2) + i(\text{HA}) c(\text{HA})) RT$$

$$c(\text{MgA}_2) = 100 \%, i(\text{MgA}_2) = 3; \quad c(\text{HA}) = 100 \%, i(\text{HA}) = 2$$

$$p = (3 \times 0.0025 \text{ mol/L} + 2 \times 0.005 \text{ mol/L}) \times 8.314 \text{ J/(mol K)} \times 298 \text{ K} = 43.358 \text{ kPa}$$

3. От кинетичното уравнение на реакцията:

$$v = k \cdot 10^{-pH} = k \cdot 10^{-(\text{pH})} = k \cdot c(\text{H}^+) = k \cdot c(\text{HA})$$

Реакцията е от I порядък по отношение на киселината.

От мерната единица на скоростната константа:

$$v = k \cdot c^2(\text{HA}); \quad c(\text{MgA}_2) \text{ не участва в кинетичното уравнение, тъй като } \text{MgA}_2 \text{ е твърда фаза в този хетерогенен процес.}$$

$$-dc(\text{HA})/dt = k \cdot c^2(\text{HA})$$

$$\text{mol}^2 \text{ L}^{-1} \times \text{min}^{-1} = \text{min}^{-1} \times \text{mol}^2 \text{ L}^{-2} \rightarrow \text{mol}^2 \text{ L}^{-1} = \text{mol}^2 \times \text{L}^{-2}$$

$$a=1, \Rightarrow \text{реакцията е от I порядък по отношение на киселината.}$$

4. По уравнението на Арениус:

$$(i) \lg k_1 = \lg k_0 - E_a / (2.3 RT_1)$$

$$(ii) \lg k_2 = \lg k_0 - E_a / (2.3 RT_2)$$

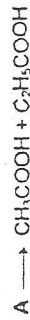
След почленно изваждане на (i) от (ii):

$$\lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2.3R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

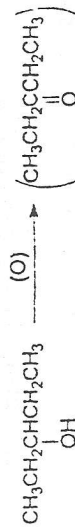
$$E_a = 2.3R \lg \frac{k_2}{k_1} / \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{2.3 \times 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times \lg 4}{(1/298 - 1/308) \text{ K}^{-1}} = 105668 \text{ J/mol}$$

5. (1) – грешно; (2) – грешно; (3) – вярно; (4) – грешно

Задача 4 – 15 % (30 точки)



Смес от карбоксилни киселини се получава при енергично окисление на вторични алкохоли ($\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$) или кетони ($\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$). А не е кетон. От продуктите на окисление следва, че А е симетричен вторичен алкохол. При окислението той се дехидрогенира до кетон, след което С-веригата се къса в съседство с карбонилната група:



А: 3-пентанол

(3-пентанон)



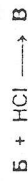
етанова к-на пропанова к-на



Б: 3-амин-2-пентанол



Б: 1-етилпропиламин (или 3-аминопентан)

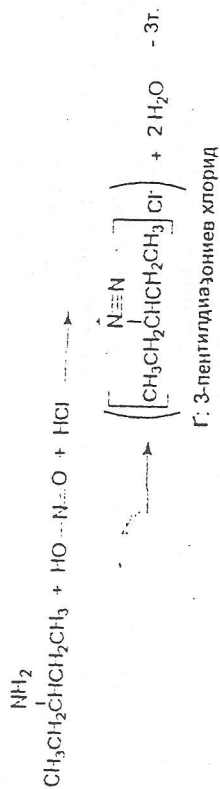


Масните амини взаимодействат с минерални киселини, като протонът от киселината се свързва с необобщената електронна двойка при азотния атом от амино групата и се образува амониева сол.



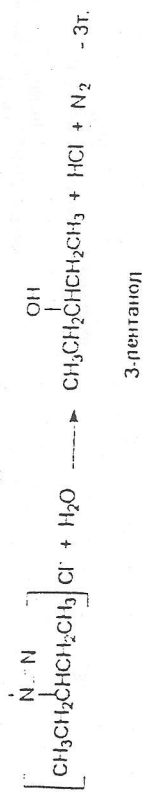
В: 3-пентиламониев хлорид

Обработването на мастни амини с азотиста киселина^а при ниска температура (около 0 °С) води до получаването на нетрайни диазониеви соли:



а) Азотистата киселина е нетрайна. Тя се получава в момента на приложението ѝ при смесване на натриев нитрит с минерална (солна или сярна) киселина.

Диазониевите соли се разпадат до кислородсъдържащи продукти -- в случая 3-пентанол (А), като се отделя азот.



Функционални групи в ИЧ-спектъра:

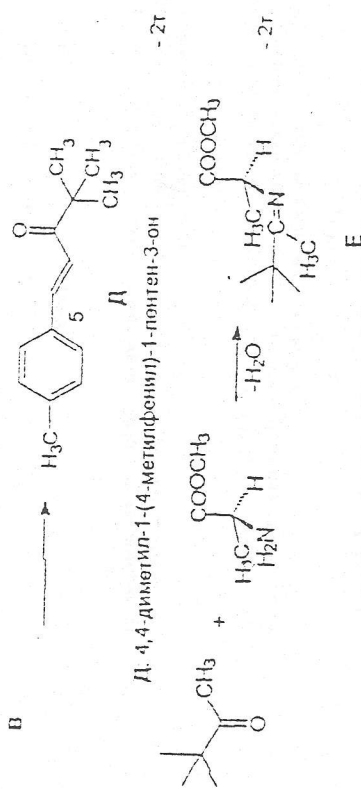
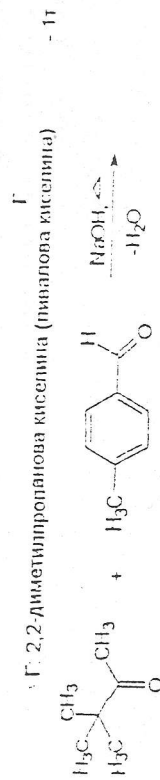
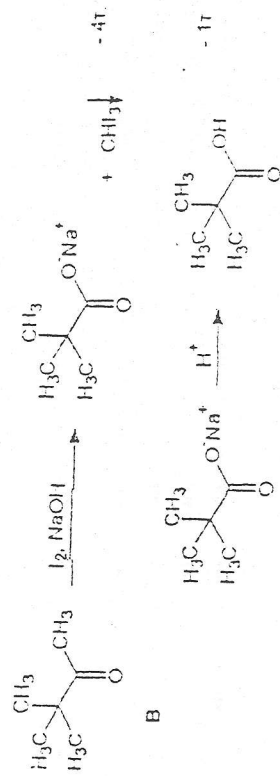
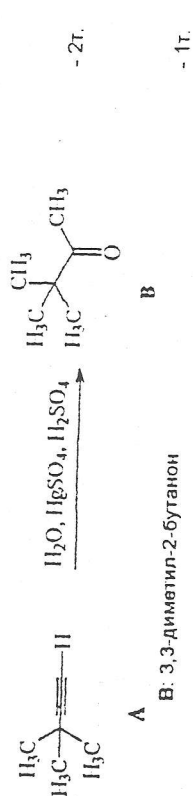
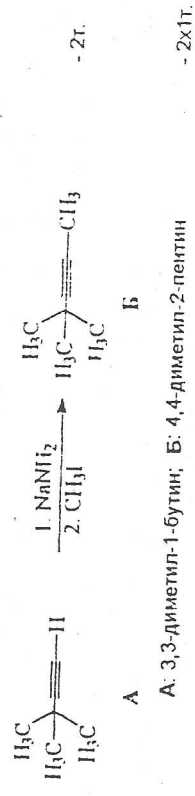
на А: —ОН от алкохол;

на Б: —NH₂;

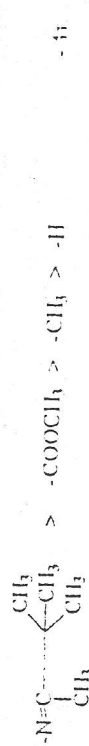
на киселините: >C=O (от киселина) и —ОН от карбоксилна група.

Задача 5 — 15 % (30 точки)

1. А е алкин с крайна тройна връзка — депротонира се от натриев амид и получената сол реагира с метилиодид. При хидратацията му се получава метилкетон (В), който дава йодоформна реакция. В реакцията с 4-метилбензалдехид в присъствие на воден разтвор на натриева основа, при което протича алдолна кондензация и се получава Д (C₁₄H₁₆O).



2. В съединението Е се образува азометинова връзка. Неговата конфигурация е (S), защото стереогенният център не се засяга в хода на реакцията.



3. ИЧ-спектър на Г: ивицата при 3424 cm⁻¹ е за хидроксилна група; при 1704 cm⁻¹ — за карбонилната група от карбоксилната киселина и при 1240 cm⁻¹ — за трет-бутиловата група.

(В ¹H ЯМР спектъра има сигнали за два вида протони — един за трите метилови групи, които са магнитно еквивалентни и за H от COOH. Жълтата умика е йодоформ.)

ИЧ-спектър на Е: ивицата при 1725 cm⁻¹ е за (C=O)-естерна а при 1605 cm⁻¹ — азометинова група.

1	$MgCl_2$ и $Pb(NO_3)_2$	да	не	$Pb(NO_3)_2$ и $FeCl_3$	да	не	-1т
	$MgCl_2$ и NH_4Cl	да	не	Na_2CO_3 и $NaOH$	да	не	-1т
	$MgCl_2$ и $ZnSO_4$	да	не	$FeCl_3$ и $NaOH$	да	не	-1т
	$Pb(NO_3)_2$ и $ZnSO_4$	да	не	$ZnSO_4$ и CH_3Cl	да	не	-8х1т

2. С лавкуса се откриват два основни разтвора ($NaOH$ и Na_2CO_3) при добавяне на всеки от тях към останалите

-	Тъ се различават	-1т
-	$NaOH$ дава утайки	-1т
-	Na_2CO_3 отделя $CO_2 \uparrow$	-1т
-	Открива се	-1т
-	NH_4Cl - отделя се $NH_3 \uparrow$ и	-1т
-	Li_3PO_4 - отделя $CO_2 \uparrow$ от Na_2CO_3	-1т

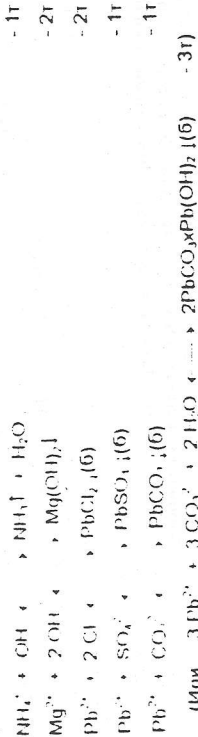
При добавяне на MgO към епруветката с NH_4Cl , освен амониак, се получава и била, неразтворима в излишък от основата, утайка. Това може да е само $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

$$3. \text{NH}_4\text{Cl} + \text{MgCl}_2$$

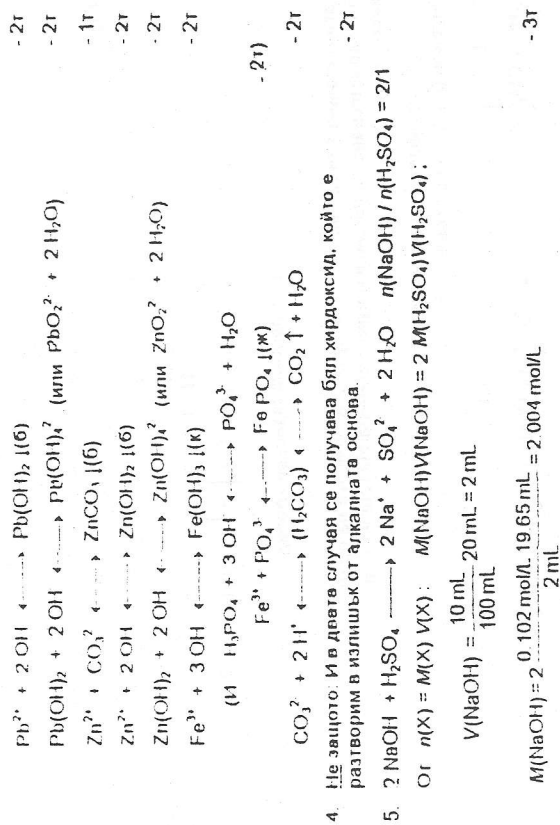
✓ При добавяне на NaOH към епруветката с H_2PO_4^- , се получава жълто-кафява утайка, която с излишек от основата става кафява, но не се разтваря. Това може да е само $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

$$3 \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{FeCl}_3 \quad - 2\text{r}$$

Ионни уравнения на химичните реакции, при които се получава или раз-
наря утайка, или се получава газообразно вещество


$$3\text{Rb}^{2+} + 3\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{RbCO}_3\text{Rb}(\text{OH})_2 + (\text{b}) - 3\text{r})$$

2



XXXVII НАЦИОНАЛНА ОЛИМПИАДА ПО ХИМИЯ И ОПАЗВАНЕ НА ОКОЛНАТА СРЕДА – 2005 година

Национален кръг, 24 – 27 март

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЗАДАЧА

В шестте номерирани епруветки се съдържат разтвори на следните вещества: амониев хлорид, динатриев карбонат, железен(III) хлорид, магнезиев хлорид, оловен нитрат, цинков сулфат, натриева основа и фосфорна киселина, като нито едно от тях не се повтаря.

Определете мястото на всяко едно от веществата като смесвате разтворите и използвате червен лакмус. Изразете с йонни уравнения химичните реакции между веществата в епруветките и отговорете на следните въпроси на указаното място.

ПРОТОКОЛ No

1. Кои от следните двойки вещества могат (да) и кои не могат (не) да са в един разтвор? Подчертайте (или оградете) верния отговор.

FeCl_3 и NaOH	да	не
ZnSO_4 и NH_4Cl	да	не
MgCl_2 и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	да	не
MgCl_2 и NH_4Cl	да	не
MgCl_2 и ZnSO_4	да	не
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и ZnSO_4	да	не
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и FeCl_3	да	не
Na_2CO_3 и NaOH	да	не

2. Посочете кои са разтворените вещества в епруветките:

Епр. 1.....

Епр. 4.....

Епр. 2.....

Епр. 5.....

Епр. 3.....

Епр. 6.....

3. Йонни уравнения на химичните реакции, при които се получава или разтваря утайка, или се получава газ. Запишете реакциите на отделен лист.

4. Може ли да се различат оловната и цинковата сол с разтвора на натриева основа? Обяснете отговор си.

5. Колко е моларната концентрация на разтвора на натриева основа, ако: 10.0 mL от него са разредени до 100.0 mL с вода и за титруване на 20.00 mL от получения разтвор са изразходвани 19.63 mL сярна киселина с концентрация 0.103 mol/L? Обосновете отговора си с изчисления.

Мон - София МОН, XXXVI НАЦИОНАЛНА ОЛИМПИАДА ПО ХИМИЯ – 2004 година

Национален кръг, 27 – 28 март
Теоретични задачи

Задача 1. В минерала хаусманит е открит неизвестен елемент Е. След преработка и очистване е отделен оксид на този елемент, от който при редукция с водород е получен сиво-бял метал. За да се изследват химичните свойства на метала, от него са приготвени четири проби с еднаква маса:

- Едната проба е залята със солна киселина, при което се отделят 407.7 mL (н.у.) водород.
- Втората проба е загрята в кислородна атмосфера и масата ѝ се увеличава с 0.5825 g.
- От останалите две проби са изработени катод и анод, които са потопени в разтвор на калиева основа и е проведена електролиза. При голямина на тока 1 А анодът се разтваря напълно за 3 часа и 25 минути; на катода се отделя водород, а масата му не се променя.

1. Какъв обем водород (в mL при н.у.) ще се изразходва за редукцията до метал на полученния оксид?
2. Какъв обем водород (в mL при н.у.) се отделя при електролизата?
3. Какви са формулите на хлорида, оксида и калиевата сол на образуваната оксиселена на елемента Е? Напишете общите уравнения на протичащите процеси и изразете електронните преходи като използвате буквени означения. Какви са степените на окисление на този елемент в посочените съединения?
4. Към коя група в периодичната система се отнася елементът Е? Напишете електронните структури на последния (n) и на предпоследния (n-1) електронен слой на атома. Към кой тип химични елементи спада изследвания елемент?
5. Какъв тип са химичните връзки в получените съединения?
6. Къде се намира този елемент в реда на относителна активност на металите?

Забележка: При решаване на задачите не е необходимо да се определи кой е металът Е.

Задача 2. За да се предпазят от вредното влияние на околната среда, железните изделия се обработват при висока температура с водна пара. В резултат на протичащия процес се получават трижелезен четироксид и водород, като инертният Fe_3O_4 покрива плътна повърхността и предпазва желязото от корозия. Реакцията на процеса е обратима и равновесна. За да се изследва химичното равновесие, в затворен съд с обем 1 L са поставени 5.000 g желязо на прах и 0.900 g вода и съдът е загрят до висока температура. Установено е, че след достигане на равновесие масата на желязото се е увеличила с 0.600 g.

1. Напишете и изравнете химичното уравнение на реакцията.
2. Напишете равновесната константа на процеса и я пресметнете.

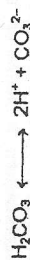
3. Как ще се изменят равновесните концентрации и налягането в системата, ако в съда се добавят още 0.900 g вода? Обяснете защо.

Задача 3. Известно е, че стомашният сок съдържа солна киселина. Основни компоненти на лекарствения препарат *Dr. Stoml*, прилаган при висока киселинност на стомашен сок, са $NaHCO_3$ и лимонена киселина H_3Cit . Препаратът може да се приема в прахообразно състояние или предварително разтворен във вода.

1. Изчислете pH на стомашен сок, ако 20 cm³ от него реагират с 13.5 cm³ 0.1M разтвор на NaOH.
2. За двата възможни приема на лекарствения препарат изчислете колко g $NaHCO_3$ трябва да съдържа всяка доза, за да се неутрализира 0.35 g от солната киселина, която се съдържа в стомашния сок.

Водните разтвори на $NaHCO_3$ имат слабо основна реакция (pH = 8.3).

3. Като направите обосновани приближения, изчислете константата на дисоциация на въглеродната киселина по схемата:



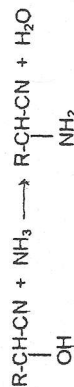
В българския препарат против стомашни киселини *Storacid* се съдържа $CaCO_3$. Значението на pH в наситен воден разтвор на $CaCO_3$ при 20 °C е 9.9.

4. Като вземете предвид хидролизата на солта и направите обосновани приближения, изчислете разтворимостта (в mol/L) и произведението на разтворимост K_s на $CaCO_3$.

Задача 4. Съединението X принадлежи към наситените двуфункционални производни на въглеродородите. То:

- Съдържа една карбонилна група.
- Гори, като продуктите на горене са въглероден диоксид и вода.
- Присъединява водород и се превръща в съединението Y – 1.2 g от X присъединяват 448 mL водород (н.у.). Съединението Y реагира с натрий – 1.86 g от Y с излък от натрий отделят 672 mL водород (н.у.).
- Окислява се от слаби окислители, например меден дихидросид в алкална среда – получава се съединение, което при нагряване се превръща в продукт със състав $C_4H_4O_4$.

Съединението X е използвано като изходно вещество за получаване на α -аминокиселина. В химичната схема, по която тя се получава, една от реакциите е:

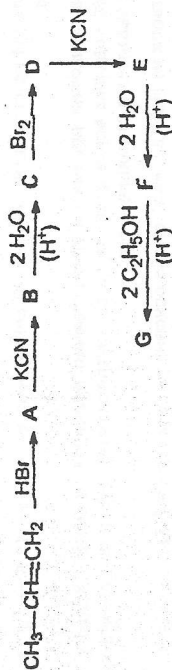


1. Изразете структурите на съединенията X и Y.
2. Изразете структурата на продукта със състав $C_4H_4O_4$ и получаването му от съединението X.
3. Направете предположение коя α -аминокиселина е получена от X и изразете получаването ѝ.
4. Наименовайте по номенклатурата на IUPAC съединенията X и Y и α -аминокиселината.

5. Колко са стереоизомерите, под формата на които може да съществува тази α -аминокиселина?

6. Изрежете получаването на съединението Y от достъпен въглеродород по схема, която е в основата на индустриален метод за неговото производство.

Задача 5. Дадена е следната синтетична схема:



- Напишете химичните уравнения, структурните формули и наименованията на всички органични вещества в схемата. Определете вида на химичните процеси в отделните етапи.
- Каква е подвижността на бромния атом в молекулата на продукта A в сравнение с подвижността му в молекулата на бромобензен?
- Посочете характеристичните ивици в ИЧ-спектрите на продуктите C и F. По какво си приличат и по какво се различават двете вещества и техните спектри?
- Характеризирайте процеса, изразяващ прехода $\text{F} \rightarrow \text{G}$.

Полезни Данни

$$m \approx M \frac{It}{zF}$$

m – маса (g) отделено вещество на катода или анода;
 M – моларна маса (g/mol) на веществото;
 I – големина на тока (A);
 t – време на електролиза (s);
 z – брой отдадени или приети електрони;
 F – константа на Фарадей ($F = 96500 \text{ A s mol}^{-1}$)

Дисоциационни константи:

на H_3Cit по I степен $K_{a,1} = 7.4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$,
 на H_2CO_3 по II степен $K_{a,2} = 5.6 \cdot 10^{-11} \text{ mol/L}$, като $K_{a,2} \ll K_{a,1}$;

Моларни маси (g/mol):

$\text{NaHCO}_3 = 84.0$, $\text{HCl} = 36.5$

Характеристични честоти на трептене на някои функционални групи

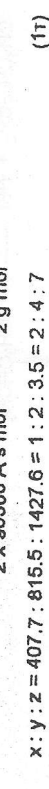
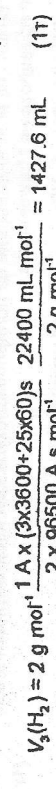
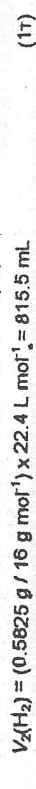
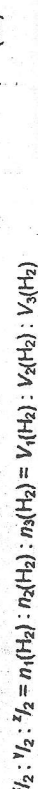
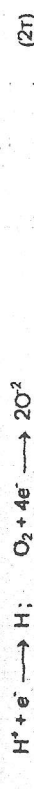
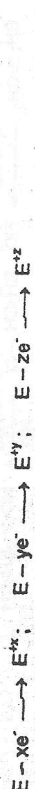
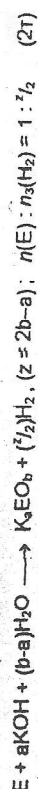
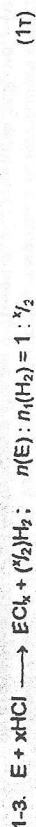
Функционална група	Област на поглъщане, cm^{-1}
-OH във H_2O	3710
-OH полиасоцирана	3400 – 2500
-CH ₃	2960 и 2870
-CH ₂ -	2925 и 2850
(CH ₃) ₂ CH-	1370
-C≡C-	1600 и 1500
-COOH	1750 – 1700
-C ₆ H ₅	1600 и 1500
-NH ₂	1640 и 1500
-N=O	1680 – 1480

Национален кръг, 27 – 28 март

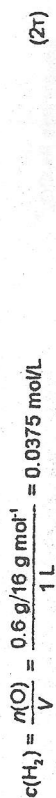
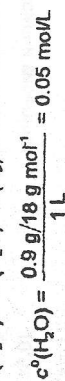
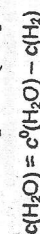
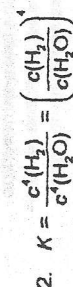
Примерни решения и оценка на теоретични задачи

Освен представените решения за вярно се приема и всяко друго решение, което е логично обосновано и води до същия (цифров или фактически) резултат.

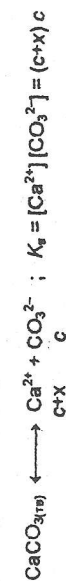
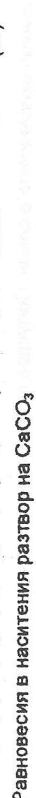
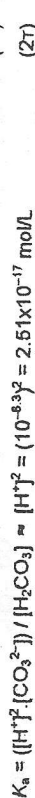
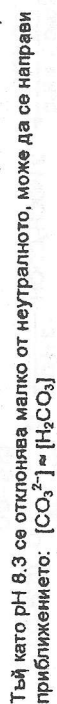
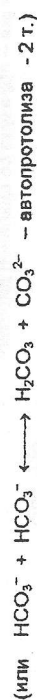
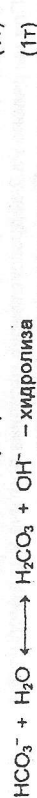
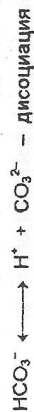
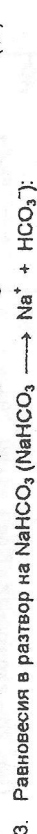
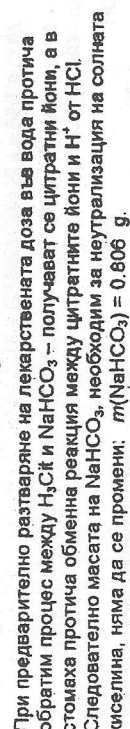
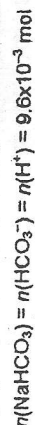
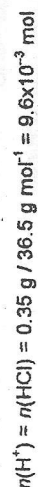
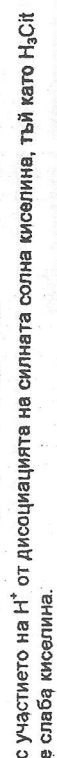
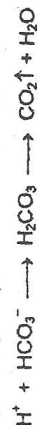
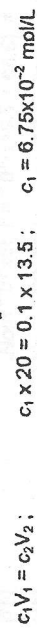
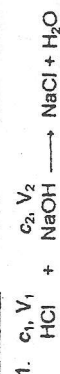
Задача 1 – 15 точки

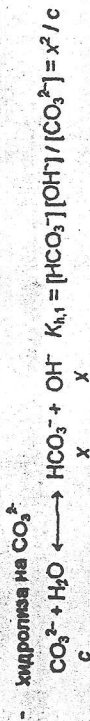


Задача 2 – 15 точки



Задача 3 – 15 точки





Хидролизата на HCO_3^- може да се пренебрегне:

$$K_{h,2} = K_w / K_{a,1}; \quad K_{h,1} = K_w / K_{a,2}; \quad K_{a,2} \ll K_{a,1}, \text{ следователно } K_{h,2} \ll K_{h,1} \quad (1\tau)$$

$$x = c(\text{OH}^-) = 10^{-14} / c(\text{H}^+) = 10^{-14} / 10^{-4} = 10^{-10} \text{ mol/L} \quad (1\tau)$$

$$K_{h,1} = x^2 / c = K_w / K_{a,2}; \quad K_w / K_{a,2} = x^2 / c; \quad c = x^2 K_{a,2} / K_w \quad (1\tau)$$

$$c = [\text{CO}_3^{2-}] = (7.94 \times 10^{-6})^2 \times 5.6 \times 10^{-11} / 10^{-14} = 3.53 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

Разтворимостта на CaCO_3 е равна на $[\text{Ca}^{2+}]$

$$[\text{Ca}^{2+}] \approx c + x = (3.53 + 7.94) \times 10^{-6} = 1.15 \times 10^{-4} \text{ mol/L} \quad (1\tau)$$

$$K_s = (c + x)c = 1.15 \times 10^{-4} \times 3.53 \times 10^{-5} = 4.06 \times 10^{-9} \text{ mol}^2/\text{L}^2 \quad (1\tau)$$

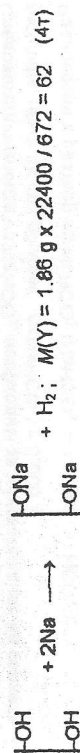
Задача 4 – 15 точки

1. X е HOCH_2CHO ; Y е $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

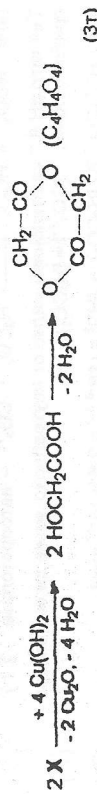
Доказване на структурите:

- От наличието на >C=O и продуктите на горене: X е $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$
- От окисленето: X съдържа -CHO
- От хидрирането: $\text{-CHO} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{-CH}_2\text{OH}$;
 $M(X) = 1.2 \text{ g} \times 22400 / 448 = 60$; $M(Y) = 62$
- От реакцията с Na: $2 \text{-OH} + 2\text{Na} \longrightarrow 2 \text{-ONa} + \text{H}_2$;
 $M(Y) = 1.86 \text{ g} \times 22400 / (2 \times 672) = 31$

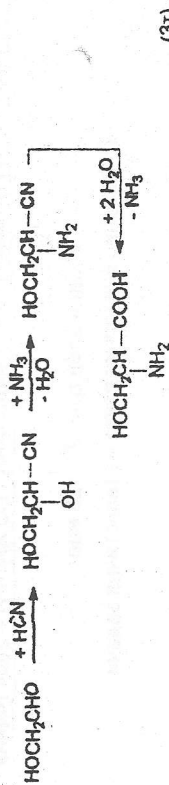
$M(Y) = 31$ не е възможно. Предполага се, че в X има OH -група. При наличане на -CHO ($M(\text{CHO}) = 29$), в X не може да има -COOH ($M(\text{COOH}) = 45$):



2. От слаби окислителни алдехидите се окисляват до карбоксилни киселини. При нагряване на 2-хидроксиетанова киселина протича междумолекулна дехидратация – образува се цикличен диестер:



3. α -Аминокиселината е серин. Получава се от α -амионитрила чрез хидролиза, а той – от α -хидроксинитрил. α -Хидроксинитрилите са продукти на присъединителна реакция на алдехидите с циановодород. Следователно:

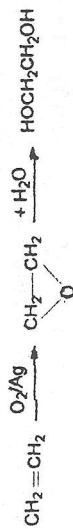


4. X – 2-хидроксиетанал; Y – 1,2-етандиол;

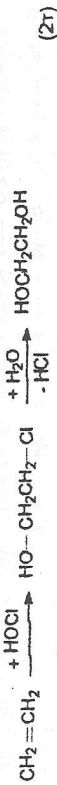
серин – 2-амино-3-хидроксипропанова киселина

5. Киселината е с един хирален център, който предполага два енантиомера (R и S). При присъединителната реакция между алдехида и HCN образуването на двата енантиомера е еднакво вероятно – получават се двата стереоизомера. (2 τ)

6.

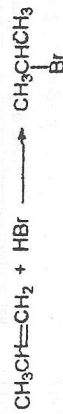


или



Задача 5 – 15 точки

- I. Реакция на присъединяване на полярна молекула към несиметричен алкен по правилото на Марковников.



пропен

2-бромпропан (A)

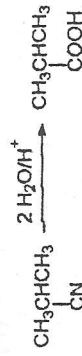
- II. Реакция на заместване.



2-метилпропионитрил (B)

Процесът е възможен поради полярния характер на връзката C—Br (атоми с различна електроотрицателност). Подвижността на Br-атом в молекулата на бромобензен е понижена значително поради ефекта на спрягане на неособената електронна двойка от Br-атом с π -сектета на ароматното ядро. В резултат на това, връзката C—Br се превръща от проста в частично двойна и за разкъсването ѝ е необходимо по-голямо количество енергия.

- III. Хидролиза – метод за получаване на карбоксилни киселини.



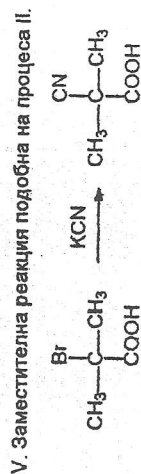
2-метилпропанова киселина (C)

ИЧ-спектрални данни: $-\text{OH} - 3300-3100 \text{ cm}^{-1}$; $-\text{CH}_3 - 2900-2800 \text{ cm}^{-1}$;
 $-\text{C=O}$ (от карбоксилна група) $- 1725 \text{ cm}^{-1}$;
 ивица за изопропилова група $- 1370 \text{ cm}^{-1}$

IV. Заместителна реакция – в случая се замества водороден атом, свързан със съседен на карбоксилната група въглероден атом.



2-бromo-2-метилпропанова киселина (D)



2-метил-2-цианопропанова киселина (E)

VI. Хидролиза, както при процеса III.

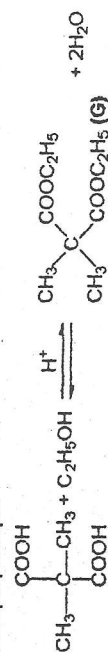


2,2-диметил-1,3-пропандиова киселина (F)

ИЧ-спектрални данни: $-\text{OH} - 3300-3100 \text{ cm}^{-1}$; $-\text{CH}_3 - 2900-2800 \text{ cm}^{-1}$;
 $-\text{C=O}$ (от карбоксилна група) $- 1740$ и 1725 cm^{-1} ;

Докато в С има една карбоксилна група (монокарбоксилна киселина) и изопропилова група, в F карбоксилните групи са две (дикарбоксилна киселина); затова в ИЧ-спектъра на F има една допълнителна ивица.

VII. Естерификация



Диетил естер на 2,2-диметилпропандиова (2,2-диметилмалонова) киселина (G)

Естерификацията е бавен, молекулен, обратим процес, катализиран от минерални киселини.

Примерно решение и оценка на експерименталната задача

При смесване на разтворите помежду им се открива:

• Епруветката с Na_2CO_3 – с киселините се отделя газ CO_2 (1т)



• Епруветката с $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ – получават се три утайки (1т)



• Епруветките с 4-те киселини – отделят CO_2 от Na_2CO_3 (4т)

Различаване на HCl от H_2SO_4

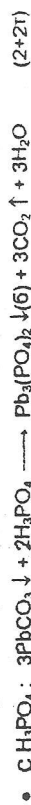
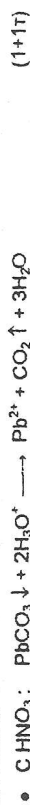
При смесване с разтвора на $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и двете киселини дават бели утайки от PbCl_2 и PbSO_4 , съответно. Оловният дихлорид е кристална илеста утайка, която се получава сравнително бавно и частично се разтваря в излишък от HCl.



Оловният сулфат е "аморфна" утайка, значително по-обемна от PbCl_2 и не се разтваря в излишък от H_2SO_4 .

Откриване на HNO_3 и H_3PO_4

Фосфатните утайки, вкл. $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$, са разтворими в киселини – при смесване на $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и H_3PO_4 не се образува утайка. Затова: Получава се утайка от PbCO_3 в две епруветки и внимателно към всяка от тях се добавят двете киселини:



Утайката от PbCO_3 се превръща в PbCl_2 и PbSO_4 при взаимодействието със HCl и H_2SO_4 , съответно:



Утайката от $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ се разтваря в азотна киселина:



Общо: 25 точки

$4\text{HNO}_3 - 2\text{M}$

МОН, XXXVI НАЦИОНАЛНА ОЛИМПИАДА ПО ХИМИЯ – 2004 година

Национален кръг, 27 – 28 март

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЗАДАЧА

В епруветки с номера от 1 до 6 се съдържат разредени разтвори на четири киселини: солна, азотна, сярна и фосфорна и на две соли: динатриев карбонат и оловен нитрат.

1. Определете мястото на всяко едно от веществата без да използвате допълнителни реактиви.
2. Обяснете кратко, как различихте четирите киселини.
3. Изразете с изравнени уравнения всички възможни химични реакции между тези вещества.

Резултатите напишете в протокола:

ПРОТОКОЛ No

Разположение на веществата в епруветките:

Епр. 1.....

Епр. 4.....

Епр. 2.....

Епр. 5.....

Епр. 3.....

Епр. 6.....

Химични реакции и обяснения:

МОН, XXXV НАЦИОНАЛНА ОЛИМПИАДА ПО ХИМИЯ – 2003 година

Национален кръг 19 – 20 април

Теоретични задачи

Задача 1. При 20 °C сярата се разтваря в органични разтворители.

- Пресметнете колко атома сярата се съдържат в (колко атома е) молекулата й, ако 50 mL разтвор на 0.512 g сярата в сяротоглерод има осмотично налягане 97.44 kPa.
- Температурата на кипене на сярата е 444 °C. Пресметнете колко атома сярата се съдържат в молекулата й при 500 °C, ако 1 L газообразна сярата при налягане 25.7 kPa има маса 0.512 g.
- Напишете електронната конфигурация на сярата в основно състояние.
- Какви степени на окисление проявява сярата в съединенията си. Посочете по един пример.
- Изразете чрез електронни формули разпределението на валентните електрони (от най-външния електронен слой) в атома на сярата за различните степени на окисление.

$$(M(S) = 32 \text{ g/mol}, R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}; pV = nRT, \pi = i c R T)$$

Задача 2. Флуорът и неговите съединения са отровни. Ето защо отпадъчните води, които съдържат флуоридни йони трябва да се пречистват. За тази цел към замърсената вода се добавят калциевите съединения в голям излишък, при което се утаява малко разтворимият CaF_2 ($K_s = 4 \cdot 10^{-11}$). Смята се, че концентрацията на флуорид в наситения разтвор над твърд CaF_2 е в границите на допустимото.

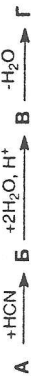
- Кое от следните твърди вещества: CaCO_3 ($K_s = 4.8 \cdot 10^{-9}$), CaSO_4 ($K_s = 2 \cdot 10^{-5}$) и Ca(OH)_2 ($K_s = 5.5 \cdot 10^{-6}$), бихте избрали за пречистване на вода от флуоридни йони, ако pH на пречистената вода не трябва да надвишава 7. Докажете твърдението си чрез съответни пресметания.
- Най-сериозен замършител на околната среда с флуор са фреоните (смесени флуор-хлор въглероди). Опишете какво е въздействието на фреоните върху атмосферата.

Задача 3. Към 0.100 L 0.1 mol/L разтвор на оцетна киселина са прибавени 0.050 L 0.1 mol/L разтвор на натриева основа. Полученият разтвор е разделен на две равни части – разтвор (1) и разтвор (2). Към разтвор (1) са прибавени 0.050 L 0.01 mol/L разтвор на сярна киселина, а към разтвор (2) са прибавени 0.020 L 0.05 mol/L разтвор на натриева основа. Температурата по време на опита е 298 K и след смесването не се наблюдава промяна на обема. Стойността на дисоциационната константа на оцетната киселина при посочената температура е $1.8 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$.

- Изчислете изменението на pH на изходния разтвор на оцетна киселина при десеткратното му разреждане.

- Изведете израз за равновесната концентрация на водородните йони в буферен разтвор с $\text{pH} < 7$.
- Изчислете pH на разтвора преди разделянето му на две равни части. Как ще се промени тази стойност при десеткратно разреждане на този разтвор? Обосновайте отговора.
- Изчислете количеството вещество на оцетната киселина и натриевия ацетат в разтворите (1) и (2) след прибавяне съответно на сярна киселина и натриева основа.
- Изчислете изменението на pH на разтворите (1) и (2) след прибавяне съответно на сярна киселина и натриева основа.

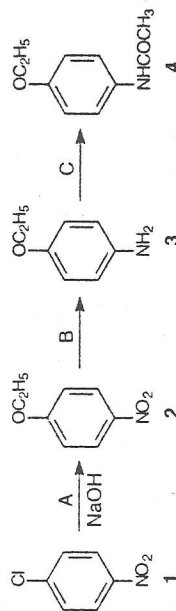
Задача 4. Съединението A е получено при енергично окисление на алкен със състав C_8H_{16} . От един мол от алкена се получават два мола A. Съединението A е използвано като изходно вещество в химично превръщане, изразено със схемата:



При съединението G е възможна геометрична изомерия. От него при каталитично хидриране се получава смес от енантиомери, а при присъединителна реакция с бром – друга смес от стереоизомери.

- Изразете структурата на алкена C_8H_{16} и го наименовайте.
- Заместете буквите в горната схема с рационалните формули и наименованията на съединенията, които те изразяват.
- Напишете формулите на геометричните изомери на съединението G. Наименовайте изомерите.
- Изразете структурата на енантиомерите, които се получават при хидриране на съединението G.
- Колко стереоизомера се образуват при присъединителната реакция на G с бром? Посочете отговора си.
- Изразете строежа на стереоизомерите получавани при реакцията с бром, с проекционни формули (формули на Фишер), номерирайте ги и посочете енантиомер и диастереомер на стереоизомера, който сте означили с номер 1.

Задача 5. Хлорният атом в молекулата на p-нитрохлоробензен (1), под влияние на нитрогрупата проявява значителна подвижност и способност да се замества с други атоми и атомни групи. Напишете уравненията на следния преход:



- Определете реагентите A, B и C.
- Предложете схема за получаване на изходното вещество от бензен.
- Посочете характеристикните ивици в ИЧ-спектъра на крайния продукт като използвате приложената таблица.

- 4 Обяснете значителната подвижност на хлорния атом в p-нитрохлоробензен в сравнение с хлоробензена, с електронните ефекти на заместителите в ароматното ядро.
- 5 Напишете наименованията на всички вещества по IUPAC.

Функцион. група	Област на поглъщане, cm^{-1}	Функцион. група	Област на поглъщане, cm^{-1}
$-\text{NH}_2$ и $>\text{NH}$	3500 – 3300	$>\text{C}=\text{N}-$	1695 – 1640
$=\text{CH}_2$	3100 – 3000	$>\text{C}=\text{N}^{\oplus}$	1670 – 1600
$=\text{CH}$	3300 – 3200	$-\text{C}_6\text{H}_5$	~1660 и ~1500
$-\text{CH}_2-$	2925 и 2850	$-\text{N}=\text{O}$	1680 – 1480
$-\text{CH}_3$	2960 и 2870	$>\text{C}=\text{N}-\text{OH}$	1685 – 1650
$>\text{NCH}_3$	2800 – 2700	Алкохоли и феноли	1200 – 1100
$>\text{C}=\text{O}$	1950 – 1600	Етери и ацетали	1200 – 1040

Примерни решения и оценка на задачите от теоретичния кръг на Националния етап от Олимпиада Химия '2003

Задача 1 - 15 точки

1. $\pi = cR$; $c = \pi / (RT) = 97.44 \cdot 10^3 / (8.314 \cdot 293) = 40 \text{ mol/m}^3 = 0.04 \text{ mol/L}$
 $\pi = cV = 0.04 \cdot 0.05 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol S}_x$; $M(S_x) = 0.512 / 2 \cdot 10^{-3} = 256 \text{ g/mol}$
 $x = 256 / 32 = 8$, $\Rightarrow S_8$ - 1 т.
2. $pV = nRT$; $n = pV / (RT) = 25.7 \cdot 10^3 / (8.314 \cdot 773) \cdot 10^{-3} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol S}_x$
 $M(S_x) = 0.512 / 4 \cdot 10^{-3} = 128 \text{ g/mol}$; $x = 128 / 32 = 4$, $\Rightarrow S_4$ - 1+1 т.
3. $1.5^2 2.5^2 3^2 3^2 3^2$ - 1 т.
4. (2) - Na_2S ; (0) - S_8 ; (+2) - SO_2 ; (+4) - SO_2 ; (+6) - SO_3 - 2.5 т.
5. (2), (0) и (+2): $3S^2 3p^4$; (+4): $3s^2 3p^3 3d^1$; (+6): $3s^2 3p^3 3d^2$ - 2.5 т.

Задача 2 - 15 точки

1. Концентрацията на F^- в наситен разтвор на CaF_2 зависи от концентрацията на Ca^{2+} в разтвора:



За чиста вода: $\alpha(Ca^{2+}) = \frac{1}{2} \alpha(F^-)$, $K_s = \alpha(Ca^{2+}) (2 \alpha(Ca^{2+}))^2 = 4 \alpha^3(Ca^{2+})$

$$\alpha(Ca^{2+}) = \sqrt[3]{4 \cdot 10^{-11} / 4} = 2.15 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

Подходящо за целта е това от съединенията, в наситения разтвор на което $\alpha(Ca^{2+}) \geq 2.2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$.

За $CaCO_3$: $K_s = \alpha(Ca^{2+}) \alpha(CO_3^{2-})$, $\alpha(Ca^{2+}) = \alpha(CO_3^{2-})$

$$\alpha(Ca^{2+}) = \sqrt[3]{4.8 \cdot 10^{-9}} = 6.9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$6.9 \cdot 10^{-3} < 2.2 \cdot 10^{-4}$ - $CaCO_3$ е неподходящ

За $CaSO_4$: $K_s = \alpha(Ca^{2+}) \alpha(SO_4^{2-})$, $\alpha(Ca^{2+}) = \alpha(SO_4^{2-})$

$$\alpha(Ca^{2+}) = \sqrt[3]{2 \cdot 10^{-5}} = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L} > 2.2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$CaSO_4$ е сол на силна киселина ($pH < 7$) и следователно е подходящ

За $Ca(OH)_2$: $K_s = \alpha(Ca^{2+}) \alpha^2(OH^-)$, $\alpha(Ca^{2+}) = \frac{1}{2} \alpha(OH^-)$ и $K_s = 4 \alpha^3(OH^-)$

$$\alpha(Ca^{2+}) = \sqrt[3]{5.5 \cdot 10^{-6} / 4} = 1.1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L} > 2.2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

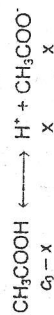
но $\alpha(OH^-) = \sqrt{5.5 \cdot 10^{-6} / 1.1 \cdot 10^{-2}} = 2.2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$

$$\alpha(H^+) = 1 \cdot 10^{-14} / 2.2 \cdot 10^{-2} = 4.5 \cdot 10^{-13} \text{ mol/L}, pH = 12.3 > 7$$

2. Въз високите слоеве на атмосферата, под действието на слънчевите лъчи фреоните се разлагат, като се отделят флуорни атоми. Те разрушават озона - появяват се т.нар. "озоновни дупки". През тях преминават UV-лъчи с малка дължина на вълната. Тези лъчи са опасни за живите организми, тъй като под тяхно действие клетките умират.

Задача 3 - 15 точки

1. $\alpha(H^+)$ - равновесна концентрация на H^+ ; c_0 - начална концентрация на CH_3COOH



Ако се пренебрегне концентрацията на H^+ , получени при дисоциацията на водата и $\alpha(H^+) = x$, то:

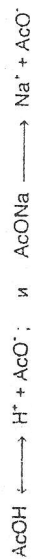
$$K_s = x^2 / (c_0 - x); c_0 \gg x \Rightarrow K_s = x^2 / c_0 \text{ и } x = \sqrt{c_0 K_s}$$

$$\alpha(H^+) = \sqrt{0.1 \cdot 1.8 \cdot 10^{-5}} = 1.34 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}; pH = -\lg \alpha(H^+) = 2.87 \approx 2.9$$

След десеткратно разреждане на изходния разтвор: $c_0 = 0.01 \text{ mol/L}$ - 1 т.

$$\alpha(H^+) = \sqrt{0.01 \cdot 1.8 \cdot 10^{-5}} = 4.24 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}; pH = 3.37 \approx 3.4; \Delta pH = 0.5$$

2. Буферен разтвор на слаба киселина и нейна сол, напр. оцетна киселина $AcOH$ и натриев ацетат $AcONa$, поддържа $pH < 7$. В такъв разтвор:



$$\text{От } K_s = \frac{\alpha(H^+) \alpha(AcO^-)}{\alpha(AcOH)} \text{ следва } \alpha(H^+) = K_s \frac{\alpha(AcOH)}{\alpha(AcO^-)}$$

За разтвор на слаба киселина $\alpha(AcOH) = c_0(AcOH)$,

а за разтвор на силно дисоцииращ се електролит $\alpha(CH_3COO^-) = c_0(AcONa)$.

$$(*) \alpha(H^+) = K_s \frac{c_0(AcOH)}{c_0(AcO^-)}$$

3. Преди смесване: 0.01 mol 0.005 mol 0 mol



След смесване: 0.005 mol 0 mol 0.005 mol - 1 т.

Получава се 0.15 L буферен разтвор от CH_3COOH и CH_3COONa

$$\alpha(H^+) = 1.8 \cdot 10^{-5} (0.005 / 0.005) = 1.8 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}; pH = 4.74 \approx 4.7$$

При разреждане на буф. разтвор pH не се променя, тъй като съставно формулата (*). $\alpha(H^+)$ зависи от отношението $\alpha(AcOH) / \alpha(AcO^-)$, което се запазва.

4. Преди прибавянето на H_2SO_4 и $NaOH$ разтворите (1) и (2) съдържат:

$$n(CH_3COOH) = 0.005 / 2 = 0.0025 \text{ mol}$$

$$n(CH_3COONa) = 0.005 / 2 = 0.0025 \text{ mol}$$

След прибавяне на H_2SO_4 към разтвор (1):



$$n(CH_3COOH) = 0.0025 + 2 \cdot 0.01 \cdot 0.050 = 0.0025 + 0.001 = 0.0035 \text{ mol}$$

$$n(CH_3COONa) = 0.0025 - 2 \cdot 0.01 \cdot 0.050 = 0.0025 - 0.001 = 0.0015 \text{ mol}$$

След прибавяне на $NaOH$ към разтвор (2):



$$\eta(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0.0025 - 0.05 \cdot 0.020 = 0.0025 - 0.001 = 0.0015 \text{ mol}$$

$$\eta(\text{CH}_3\text{COONa}) = 0.0025 + 0.05 \cdot 0.020 = 0.0025 + 0.001 = 0.0035 \text{ mol}$$

5. За разтвор (1):

$$\alpha(\text{H}^+) = 1.8 \cdot 10^{-5} (0.0035 / 0.0015) = 4.2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}; \text{ pH} = 4.38 \approx 4.4$$

$$\Delta \text{pH} = 4.7 - 4.4 = 0.3$$

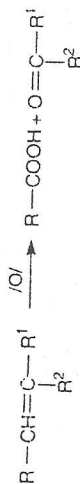
За разтвор (2):

$$\alpha(\text{H}^+) = 1.8 \cdot 10^{-5} (0.0015 / 0.0035) = 7.7 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}; \text{ pH} = 5.11 \approx 5.1$$

$$\Delta \text{pH} = 4.7 - 5.1 = -0.4$$

Задача 4 – 15 точки

1. Енергичното окисление на алкени протича с разкъсване на двойната C – C връзка:



Продукти са карбоксилни киселини или кетони (ако въглеродната верига е разклонена при въглеродните атоми от двойната връзка).

След като при окисление на 1 mol C_6H_{10} се получават 2 mol A, то алкенът е със симетрично построена молекула и двойна връзка в средата на въглеродната верига, а съединението A е с 4 въглеродни атома (C_4).

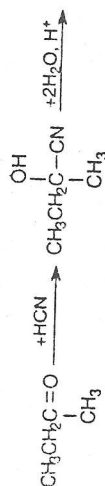
A присъединява HCN –

следователно A е кетон (C_4): $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCCH}_3$ – бутанон,

а алкенът е $\text{CH}_3\text{CH}_2 - \text{C} = \text{C} - \text{CH}_2\text{CH}_3$ – 3,4-диметил-3-хексен

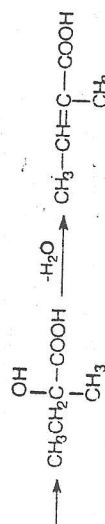
- 2+2 т.

2.



A, б, азон B, цианхидрин на бутанона

- 3 т.



B, 2-метил-2-хидрокси-бутанова киселина Г, 2-метил-2-бутенова киселина

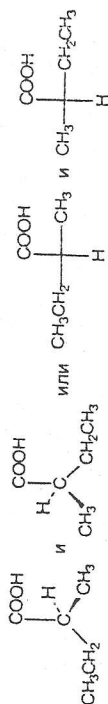
- 2 т.



цис-2-метил-2-бутенова киселина

6

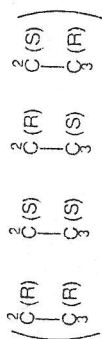
4.



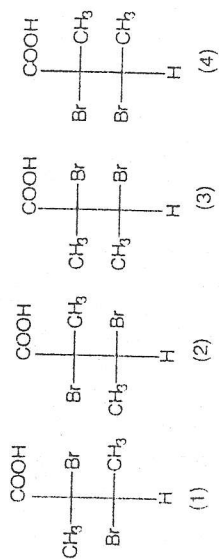
- 2 т.

5. Четири (2^2) стереоизомера. Конфигурацията на всеки от двата различно построени асиметрични въглеродни атома може да е R или S и четирите възможни комбинации от тях определят броя на стереоизомерите.

- 2т.



6.



- 1 т.

Енантиомери: (1) и (2) или (3) и (4)

- 0.5 т.

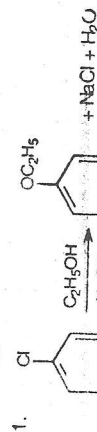
(При съединения с два различно построени асиметрични въглеродни атома съществуват две двойки енантиомери).

Диастериомери: (1) и (3) или (1) и (4), (2) и (3), (2) и (4)

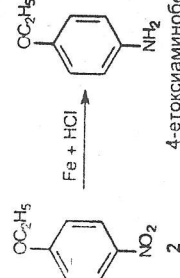
- 0.5 т.

(Сtereoизомерите от една двойка енантиомери са σ -диастереомери на стереоизомерите от другата двойка).

Задача 5 – 15 точки



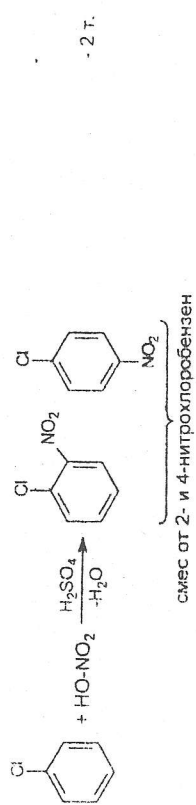
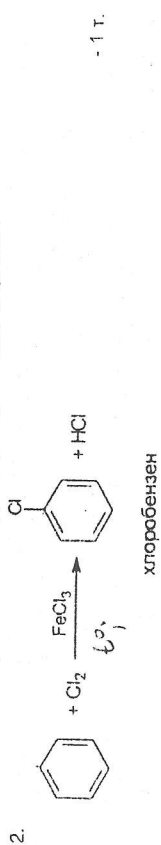
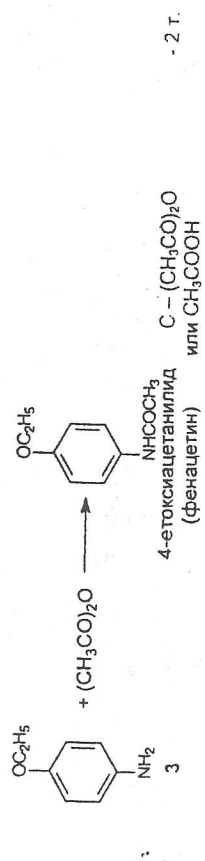
4-етоксинитробензен (4-нитрофенетол) A – $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$



4-етоксиаминобензен (p-фенетидин) B – Fe/HCl

- 2 т.

7



(Ако първоначално бензенът се нитрира, а след това се подложи на халогениране, продуктът ще е 3-нитрохлоробензен.)

3. Характеристични ивици:

$\text{C}-\text{H}_2-\text{CH}_3$: 2925 – 2850 cm^{-1} ; 2960 – 2870 cm^{-1}
 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ (етерна връзка) : 1200 – 1040 cm^{-1}
 $\text{NH}-\text{CO}$ (амиди) : 3500 – 3300 cm^{-1}
 Ароматно ядро: 3100 – 3000 cm^{-1}

4. Подвижността на хлорния атом в молекулата на хлоробензена е незначителна. Хлорният атом е свързан с въглерод (sp^2 -хидридно състояние) от ароматното ядро, подобно на винилхлорида. Той проявява отрицателен индукционен ефект (-I) и положителен ефект на спрегане (мезомерен ефект) (+M). Тъй като $|M| > |I|$, връзката $\text{C}-\text{Cl}$ е частично двойна и това определя трудното заместване на хлорния атом в молекулата на хлоробензен.

Въвеждането на нитро-група в p-положение спрямо хлорния атом силно променя подвижността му. Нитрогрупата проявява -I и -M-ефект и в значителна степен понижава електронната плътност на ароматното ядро. В резултат на това здравината на връзката $\text{C}-\text{Cl}$ намалява и заместителните реакции се осъществяват лесно.

- 4 т.

МОН, XXXV НАЦИОНАЛНА ОЛИМПИАДА ПО ХИМИЯ – 2003 година

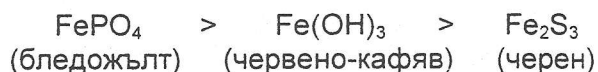
Национален кръг, 19 – 20 април

Експериментална задача

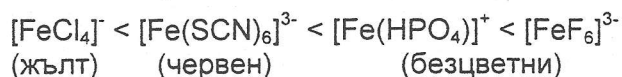
Съединенията на Fe(III) хидролизират във воден разтвор и имат ясно изразен кисел характер. При хидролизата аква-комплексът $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ под формата на който се намира Fe(III) в разтвора, отделя последователно протони като се получават хидроксо-комплекси $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$ и т.н. Ако в разтвора има акцептор на протони, процесът на хидролиза протича докрай, при което се получава кафяво-червена утайка от хидратиран оксид на желязото $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, който обикновено се изразява с формулата $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Като акцептори на протони могат да действат амоняк, алкална основа, алкален карбонат и други вещества с основен характер.

- 1 Изразете с химични уравнения последователните етапи на взаимодействие между воден разтвор на желязна сол и разтвор на амоняк.

За откриване на желязо(III) в разтвор се използва утаяването му като характерни утайки. Разтворимостта на по-важните утаечни съединения на желязото намалява в реда:



Друга възможност за откриване на желязо(III) йони е чрез свързването им в характерни комплекси. За да се различи Fe(III) от Fe(II), важни за практиката са комплексите на Fe(III) с вещества, които не образува комплексни съединения с Fe(II). Такива са комплексите на желязо(III) с хлоридни, флуоридни, фосфатни, тиоцианатни (SCN^-) йони и др. Стабилността на тези комплекси нараства в реда:



От значение за практиката е и способността на желязо(III) лесно да се редуцира до желязо(II) в кисела среда със сероводород, йодидни йони, калай(II) йони и други.

В шестте номерирани епруветки има разтвори на: сол на желязо(III), натриева основа, фосфорна киселина, двунатрев карбонат, двунатриев водороден фосфат и калиев йодид.

- 2 Като смесвате разтворите помежду им, определете в коя епруветка кое вещество се намира.
- 3 Изразете с химични уравнения протичащите реакции между тези вещества.
- 4 Опишете накратко как открихте разтвора на калиев йодид. Щеше ли да е по-лесно откриването му, ако разполагате с разтвор на скорбяла? Обяснете защо.
- 5 Ако концентрацията на натрий в разтворите на натриева основа и двунатриев карбонат е еднаква, то вярно ли е твърдението, че ако към даден обем от разтвора на желязо(III) се добави един и същи обем от разтвора на основата или на карбоната, резултатът няма да се различава. Обосновете отговора си.

Запишете резултатите в протокола.

Предложение за решение и оценка на експерименталната задача
от Националния кръг на Олимпиада Химия'2003

- 1 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{NH}_3 \longleftrightarrow [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+} + \text{NH}_4^+$
 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+} + \text{NH}_3 \longleftrightarrow [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+ + \text{NH}_4^+$
 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+ + \text{NH}_3 \longrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3\downarrow + \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$
 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 3\text{NH}_3 \longrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{NH}_4^+ + 6\text{H}_2\text{O}$ - 2 т.
- 2 Жълтият разтвор е на желязната сол – FeCl_3 ($[\text{FeCl}_4]^-$). - 1 т.
- При добавяне на FeCl_3 (ж) към останалите се получава:
- от NaOH и Na_2CO_3 : $\text{Fe}(\text{OH})_3\downarrow$ (чв-к) – две утайки - 1+1 т.
 - от Na_2HPO_4 : $\text{FePO}_4\downarrow$ (бл-ж) – една утайка - 1 т.
 - от H_3PO_4 : $[\text{Fe}(\text{HPO}_4)]^+$ – безцветен разтвор - 1 т.
 - от KI : $\text{Fe}(\text{II}) + \text{I}_2(\text{к})$ – разтвора става по-жълт - 1 т.
- Освен FeCl_3 , единственият кисел разтвор е този на H_3PO_4 .
- За различаване на NaOH и Na_2CO_3 към тях се добавя от разтвора на H_3PO_4 – само от Na_2CO_3 се отделя газ (CO_2). - 1 т.
 - $\text{FePO}_4\downarrow$ се получава само с Na_2HPO_4 , тъй като тази утайка се разтваря в разтвора, който отделя CO_2 от разтвора на Na_2CO_3 . - 1 т.
- 3 (i) $\text{FeCl}_4^- + 3\text{OH}^- \longrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3\downarrow (\text{чв-к}) + 4\text{Cl}^-$ - 1 т.
- $\text{FeCl}_4^- + \text{H}_3\text{PO}_4 \longrightarrow [\text{Fe}(\text{HPO}_4)]^+ + 2\text{H}^+ + 4\text{Cl}^-$ - 1 т.
- $\text{FeCl}_4^- + 2\text{HPO}_4^{2-} \longrightarrow \text{FePO}_4\downarrow (\text{бл-ж}) + \text{H}_2\text{PO}_4^- + 4\text{Cl}^-$ - 1 т.
- $\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{OH}^- + \text{H}_2\text{CO}_3 (\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O})$
- $\text{FeCl}_4^- + 3\text{OH}^- \longrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3\downarrow (\text{чв-к}) + 4\text{Cl}^-$
- (ii) $2\text{FeCl}_4^- + 3\text{CO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{Fe}(\text{OH})_3\downarrow (\text{чв-к}) + 3\text{CO}_2 + 8\text{Cl}^-$ - 2 т.
- $2\text{FeCl}_4^- + 2\text{I}^- \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2(\text{к})$ - 1 т.
- $\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}_3\text{PO}_4 \longrightarrow \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{PO}_4^-$ - 1 т.
- $\text{FePO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4 \longrightarrow [\text{Fe}(\text{HPO}_4)]^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$ - 1 т.
- 4 При смесване:
- $\text{Fe}(\text{III}) + \text{I}^- + \text{H}_3\text{PO}_4$ се получава не избледняващо жълто-кафяво оцветяване (от I_2) - 1 т.
 - $\text{Fe}(\text{III}) + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{I}^-$ бавно се получава жълто оцветяване (от I_2) - 1 т.
- Йод, но не йодид образува със скорбяла синьо съединение. - 1 т.
- 5 От реакции (i) и (ii) следва, че за едно и също количество $\text{Fe}(\text{III})$:
 $n(\text{NaOH}) / n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 2 : 1$ - 1 т.
- По условие $c(\text{NaOH}) / c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 2 : 1$ и от $n = c V$ се получава:
 $V(\text{NaOH}) = V(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ - 1 т.
- Но NaOH е по-силна основа от Na_2CO_3 и при еднаква концентрация на двете вещества рН на NaOH е по-високо. Следователно,
- твърдението е вярно, ако $n(\text{Na}_2\text{CO}_3) \gg n(\text{Fe})$ - 1 т.
- Ако $n(\text{Na}_2\text{CO}_3) \approx 1.5 n(\text{Fe})$, е необходимо $V(\text{Na}_2\text{CO}_3) > V(\text{NaOH})$. - 1 т.

1. Взаимодействие между желязо(III) и амоняк:

2. Разпределение на веществата в епруветките:

епр. 1

епр. 4

епр. 2

епр. 5

епр. 3

епр. 6

3. Химични реакции между веществата в епруветките:

4. Откриване на калиев йодид

5. Взаимодействие на Fe(III) с натриева основа и карбонат с еднаква концентрация на натрия:

МОН, XXXIV НАЦИОНАЛНА ОЛИМПИАДА ПО ХИМИЯ – 2002 ГОДИНА

Национален етап 10-11 май

Теоретичен кръг

Изчислените в задачите да се извършват с точност до втория знак след десетичната точка, като числата по-малко от 0.01 да се представят във вида $\times 10^x$.

Задача 1. Медна руда съдържа SiO_2 и минерал, съставен от Cu, Fe и S. Образец от рудата с маса 2.00 g е изгорена в поток от кислород. Отделеният газ е погълнат напълно в разтвор на KOH , след което излишната калиева основа се неутрализира със сярна киселина, разтворът се подкиселява с допълнително количество H_2SO_4 и се разрежда с вода до 100.00 mL. Проба от този разтвор с обем 50.00 mL обезцветява напълно 21.80 mL 0.100 M KMnO_4 – протича взаимодействието:



Твърдият остатък от изгарянето се обработва с излишък от концентрирана сярна киселина, при което част от него се разтваря. Неразтвореният остатък се отстранява чрез филтруване и към филтрат се добавя излишък от амоняк – получава се кафява утайка и синьо оцветен разтвор. Тази утайка се филтрува, изсушава и нагрява при температура не по-висока от 600°C – полученният продукт е червен прах с маса 0.435 g.

Филтратът се неутрализира със сярна киселина, разрежда се с вода до 100.00 mL и към 20.00 mL от него се добавя разтвор на калиев йодид – отделя се йод, който оцветява разтвора в кафяво:



За пълно обезцветяване на този разтвор са необходими на 21.80 mL 0.050 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$:



1. Изравнете уравненията на протеклите процеси като използвате, където е необходимо, метода на електронния баланс.

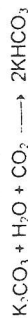
2. Определете емпиричната формула на минерала.

3. Какво е процентното съдържание на минерала в рудата?

4. Напишете и изравнете уравнението, което показва взаимодействието на минерала с кислород при температура под 600°C , като ползвате метода на електронния баланс.

($M(\text{Cu}) = 63.55 \text{ g/mol}$, $M(\text{Fe}) = 55.88 \text{ g/mol}$, $M(\text{S}) = 32.07 \text{ g/mol}$, $M(\text{O}) = 16.00 \text{ g/mol}$)

Задача 2. Калиев хидрогенкарбонат се получава като през наситен за 20°C воден разтвор на K_2CO_3 се пропуска CO_2 до пълно взаимодействие:



Поради по-малката си разтворимост, част от получения KHCO_3 се отделя като кристали, които се филтруват и сушат.

1. Колко грама K_2CO_3 и колко милилитра вода са необходими, та след края на процеса да се отделят 100 g кристали от KHCO_3 ?

2. Обяснете защо във воден разтвор KHCO_3 се разлага до K_2CO_3 , H_2O и CO_2 още при 70°C , а в твърдо състояние този процес протича над 200°C ?

3. Защо дори при продължително загряване на воден разтвор, K_2CO_3 е стабилен и не се разлага?

Разтворимостта при 20°C на K_2CO_3 е 110.5 g сол в 100 g вода, а на KHCO_3 – 33.3 g сол в 100 g вода.

($M(\text{K}_2\text{CO}_3) = 138 \text{ g/mol}$, $M(\text{KHCO}_3) = 100 \text{ g/mol}$, $K_a(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4.5 \cdot 10^{-7}$, $K_a(\text{HCO}_3^-) = 4.8 \cdot 10^{-11}$)

Задача 3. Проба от неизвестна едноосновна киселина с маса 0.8286 g е разтворена във вода и обемът на разтвора е доведен до 100.00 mL. Този разтвор при 20°C има осмотично налягане 170.52 kPa и $\text{pH} = 2.0$. Определете:

1. Молярната маса на киселината,

2. Нейната дисоциационна константа,

3. Степента ѝ на електролитна дисоциация в 0.1M разтвор.

4. Към кой тип електролити принадлежи тя?

5. Определете границите, в които се движат степените на електролитна дисоциация, ако тя се измерва за 1 M разтвори на слаби, силни и средно силни електролити.

($R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $1 \text{ J} = \text{Pa} \cdot \text{m}^3$)

Задача 4. При взаимодействието на съединенията X и Y по реакцията:



се получава оптически активният естер А. След хидролиза на естера А с излишък от алкална основа реакционният разтвор се дестилира – получава се дестилат, който не проявява оптична активност и дестилационен остатък, който е оптически активен.

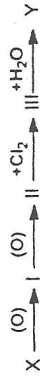
За съединението X е известно:

• Принадлежи към еднофункционалните производни на въглеродородите;

• Реагира с натрий като се отделя водород, количеството на който е два пъти по-малко от количеството реагирало вещество X.

От 1.5 g X и излишък на натрий се получават 280 cm^3 водород (н.у.).

Съединението Y може да се получи от X по схемата:



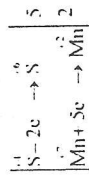
1. Определете строежа на естера А. Напишете структурните формули на съединенията X, Y и А и ги наименувайте.

2. Изразете пространствените изомери на естера А.

3. Ако не съществуваше условието, че X може да се превърща в Y по горната схема, посочете съединенията, които биха могли да бъдат веществото X, въз основа на другите му свойства, чрез които то е характеризирано.

Примерни решения и оценка на задачите от теоретичния кръг на Националния етап от Олимпиада Химия '2002

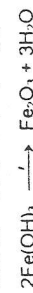
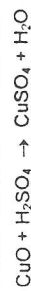
Задача 1 – 15 точки

1. Формулата на минерала е $\text{Cu}_x\text{Fe}_y\text{S}_z$.

$$2. n(\text{K}_2\text{SO}_4) = n(\text{S}); n(\text{S}) : n(\text{KMnO}_4) = 5 : 2$$

$$n(\text{K}_2\text{SO}_4) = 5/2 \cdot 0.1 \text{ mol/L} \cdot 0.0218 \text{ L} \cdot 2 = 1.09 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

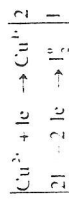
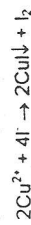
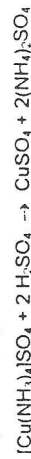
$$m(\text{S}) = 0.35 \text{ g}$$

В H_2SO_4 ще се разтворят CuO и Fe_2O_3 , а неразтвореният остатък е SiO_2 .

$$n(\text{Fe}) : n(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 2 : 1$$

$$n(\text{Fe}) = 2 \cdot 0.435 \text{ g} / (159.76 \text{ g/mol}) = 5.45 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$m(\text{Fe}) = 0.30 \text{ g}$$



$$n(\text{Cu}^{2+}) = n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$$

$$n(\text{Cu}^{2+}) = 0.05 \text{ mol/L} \cdot 0.0218 \text{ L} \cdot 5 = 5.45 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

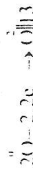
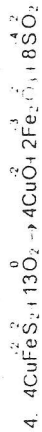
$$m(\text{Cu}) = 0.35 \text{ g}$$

$$n(\text{Cu}) : n(\text{Fe}) : n(\text{S}) = 5.45 \cdot 10^{-3} : 5.45 \cdot 10^{-3} : 1.09 \cdot 10^{-2} = 1 : 1 : 2$$

Минералът е CuFeS_2 – халкопирит

$$3. m(\text{CuFeS}_2) = 5.45 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 183.57 \text{ g/mol} = 1.00 \text{ g}$$

$$w(\text{CuFeS}_2) = \frac{1.00}{2.00} \cdot 100 = 50\%$$



Задача 2 – 15 точки

1. От уравнението следва $n(\text{KHCO}_3) = 2n(\text{K}_2\text{CO}_3)$

$$m(\text{KHCO}_3) = 2m(\text{K}_2\text{CO}_3) / M(\text{KHCO}_3) / M(\text{K}_2\text{CO}_3) = 2m(\text{K}_2\text{CO}_3) \cdot 100/138$$

$$m(\text{KHCO}_3) = 1.45m(\text{K}_2\text{CO}_3) \quad (\text{I})$$

Масата на водата в наситения разтвор на K_2CO_3

$$m_1(\text{H}_2\text{O}) = m(\text{K}_2\text{CO}_3) \cdot 100/110.5 = 0.905m(\text{K}_2\text{CO}_3) \quad (\text{II})$$

Масата на участващата в процеса вода

$$m_2(\text{H}_2\text{O}) = m(\text{K}_2\text{CO}_3) \cdot 18/138 = 0.13m(\text{K}_2\text{CO}_3)$$

Масата на водата след реакцията

$$m_{\text{прв}}(\text{H}_2\text{O}) = m_1(\text{H}_2\text{O}) - m_2(\text{H}_2\text{O}) = (0.905 - 0.13)m(\text{K}_2\text{CO}_3) = 0.775m(\text{K}_2\text{CO}_3) \quad (\text{III})$$

Получената хетерогенна система се състои от наситен разтвор на KHCO_3 и 100 g твърд KHCO_3 . Общата маса KHCO_3 в тази система е

$$m(\text{KHCO}_3) = m_{\text{прв}}(\text{KHCO}_3) + 100$$

От (I), (II) отнесено за KHCO_3 и (III) следва:

$$1.45m(\text{K}_2\text{CO}_3) = m_{\text{прв}}(\text{H}_2\text{O}) \cdot 33.3/100 + 100 = 0.775m(\text{K}_2\text{CO}_3) \cdot 0.333 + 100$$

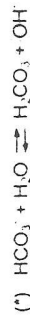
$$m(\text{K}_2\text{CO}_3) = 83.9 \text{ g}$$

Масата на водата в изходния разтвор може да се определи от (II)

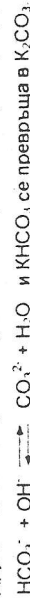
$$m_1(\text{H}_2\text{O}) = 0.905 \cdot 83.9 = 75.9 \text{ g}$$

2. За да се разложи твърдият KHCO_3 е необходимо да се разруши йонната кристална решетка и да се разкъсат ковалентните полярни връзки в HCO_3^- .

В разтвор хидрогенкарбонатните йони са свободни и частично хидролизирани



Образуваната въглеродна киселина е нестабилна и леко се разпада

С повишаване на температурата, разтворимостта на CO_2 във вода намалява и CO_2 се отделя от разтвораДруга част от HCO_3^- взаимодейства с получените по реакция (*) OH^- 

Н. Николаев

МОН, XXXIV НАЦИОНАЛНА ОЛИМПИАДА ПО ХИМИЯ – 2002 година

Национален кръг, 10-12 май

Експериментална задача

В шестте номерирани епруветки има разтвори на неорганични соли – нитрати, хлориди и сулфати. В три от тях има амониева, калциева и магнезиева сол; в две – смеси на две от тези соли и в една – оловна сол. Всички разтвори, в които се съдържа дадена сол, концентрацията ѝ е една и съща.

Разполагате и с разтвор на натриева основа с концентрация 2 mol/L.

1. Определете състава на разтворените вещества във всяка една от епруветките.
2. Изразете с изравнени химични уравнения всички взаимодействия между откритите вещества, които протичат при тези условия.

Запишете резултатите в протокола.

ПРОТОКОЛ №

1. Веществата са:

епр. 1

епр. 4

епр. 2

епр. 5

епр. 3

епр. 6

2. Химични реакции

Предложение за решение и оценка на експерименталната задача
от Републиканския кръг на Олимпиада Химия 2002

А. Примерно решение

Внимание! След като всички разтвори са бистри, а има сулфатни йони, то няма условия за получаване на утайка от CaSO_4 . Следователно, калциевата сол може да е сулфат.

1) При добавяне на NaOH към всеки от разтворите се открива:

- къде е оповната сол ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) – $\text{Pb}(\text{OH})_2 \downarrow \rightarrow \text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$;
- къде е амониевата сол – отделя се NH_3 без да се образува утайка;
- къде има смес с участие на амониева сол – отделя се NH_3 и се получава утайка.

В останалите епруветки се получава утайка, но не се отделя амоняк – в тях се намират калциевата сол, магнезиевата сол (и сместа от тях). Тези утайки са с еднакъв цвят, но имат различен вид.

В амониевата сол (тя е кисела!) се разтваря най-лесно само една от тези утайки (CaCO_3 – отделят се мехурчета газ), с което се определя къде е индивидуалната калциева сол. От вида на останалите две утайки може да се определи коя е $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и коя – $\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{CaCO}_3$.

2) При добавяне на оповната сол към останалите пет разтвора се установява:

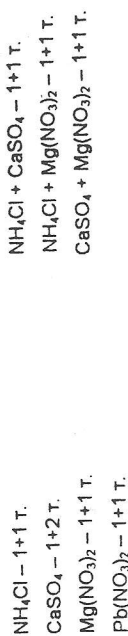
- че амониевата сол е хлорид – PbCl_2 е характерна по вид утайка;
- че магнезиевата сол е нитрат – не се получава утайка;
- и (о ужас!), че калциевата сол е сулфат – образува се утайка, различна по вид от PbCl_2 .

3) Двете смеси с участие на амониевата сол могат да се различат

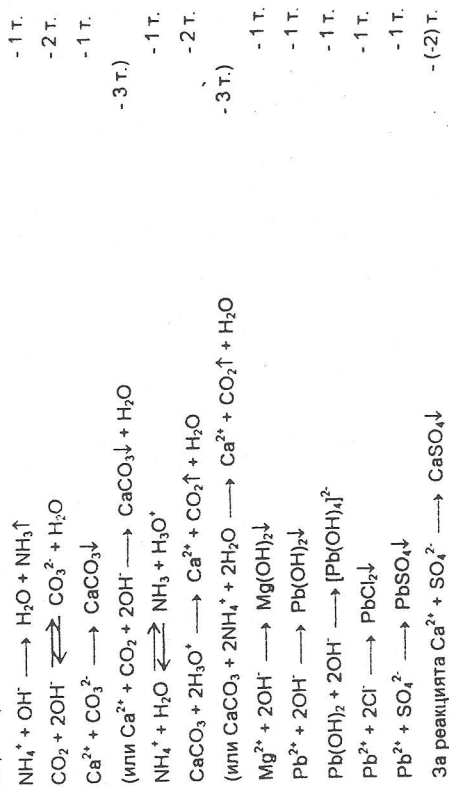
- като се сравнят на вид получени с NaOH утайки, с утайките (получени с NaOH) на индивидуалните калциева и магнезиева сол;
- по разтворимостта им в чистата амониева сол – CaCO_3 се разтваря по-лесно и се отделя CO_2 .

Б. Оценка - 25 точки.

1. За веществата - 13 точки



2. За реакциите - 12 точки



МОН, XXXIII НАЦИОНАЛНА ОЛИМПИАДА ПО ХИМИЯ, 2001 година

Национален етап, 4-7 май

Теоретичен кръг

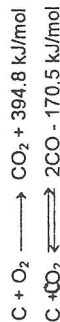
Задача 1. Много химични процеси са съпроводени с отделяне на вредни за здравето газове: въглероден оксид, амоняк, азотен оксид, серен диоксид, хлороводород и други. В промишлени условия се вземат специални мерки за да не попадат подобни газове в атмосферата. Понякога обаче, в резултат на промишлени аварии във въздуха се изхвърлят вредни газове, което води до затруднено дишане, дразнене в гърлото, сълзене и зачервяване на очите и др. От практиката са установени минимални количества от вредните газове, наречени пределно допустими концентрации (ПДК), които не трябва да се надвишават при нормална работа на промишлените инсталации. ПДК за SO_2 е 13 mg/m^3 , а за HCl е 7 mg/m^3 .

Съдържанието на тези газове в атмосферата се определя, като определен обем въздух се пропуска през разтвор на калиева основа, в която се разтварят SO_2 , HCl и CO_2 .

През 100.0 mL разтвор на KOH с концентрация 0.5 mol/L е пропуснат 1 m^3 (н.у.) въздух, в резултат на което масата на разтвора се е увеличила с 0.7490 g . Проба от този разтвор с обем 20.00 mL е неутрализирана при индикатор метилоранж с 9.60 mL 0.50 M H_2SO_4 . Друга проба от разтвора (с обем 20.00 mL) е подкислена със сярна киселина и е установено, че тя обезцветява точно 2 mL 0.01 M разтвор на KMnO_4 .

1. Определете колко пъти съдържанието на серен диоксид и хлороводород в изследвания въздух надвишават ПДК за тези газове.
2. Колко е съдържанието на въглероден диоксид (в обемни %) във въздуха?
3. Може ли вместо метилоранж, който променя цвета си от рН 3.1 до рН 4.4, да се използва фенолфталеин, който променя цвета си в рН-интервала 8.0 - 9.8? Обяснете защо.

Задача 2. Газификацията на въглища се осъществява чрез непълното им горене. При това протичат няколко процеса, от които най-съществени са следните:



Вторият процес е равновесен (Будуардово равновесие) и при 1000°C има $K_p = 1.9 \cdot 10^5$ Ра. (K_p е равновесна константа изразена чрез парциалните налягания на газовете в една равновесна газова смес).

1. Определете обемния процентен състав на равновесната смес, ако при 1000°C към излишък от въглерод е добавен чист кислород с налягане $P = 10^5$ Ра. В практиката се използва въздух ($21\% \text{ O}_2$ и $79\% \text{ N}_2$), така че в получения въздушен генераторен газ се съдържат въглероден диоксид, въглероден оксид и азот.
2. Определете обемния процентен състав на този генераторен газ, ако при 1000°C към излишък от въглерод е добавен въздух с налягане $P = 10^5$ Ра.
3. Определете топлинния ефект на процеса във втория случай.

Задача 3. В 100.0 mL 0.20 M оцетна киселина е поставено късче магнезий и е установено, че отделеният през първата минута водород е 16.8 mL (н.у.).

1. Пресметнете колко милилитра водород ще се отделят през втората минута.
2. Колко пъти се е променила скоростта на реакцията, ако скоростопределеният етап е

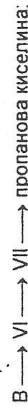


Скоростната константа в двата случая има една и съща стойност.

Изчислената да се извършват с точност до втория знак след десетичната точка, като числата се представят във вида $a \cdot 10^n$

(Дисоциационна константа на оцетна киселина $K_a = 1.8 \cdot 10^{-5}$)

Задача 4. При крекинг на алкана X са получени въглеродородите А, Б, В и Г, които са съседни хомолози от два хомоложни реда. От въглеродородът А е получен полиформалдехид, от Б - диетилов етер, от В - пропанова киселина и от Г - 2-метилпропенова киселина, по схемите:



За алкана X е известно, че се превръща в наситен мастен едновалентен алкохол D по схемата:

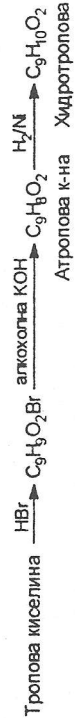


Алкохолът D при умерено окисление (с KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и др.) не се окислява, а при заместителна реакция с бром е възможно да се получи само едно монобромпроизводно.

1. Кой е алканът X?
2. Кои са въглеродородите А, Б, В и Г?
3. Заместете във всяка от горните схеми буквите, цифрите и наименованията с рационалните формули на съединенията, които те изразяват.
4. За всеки от въглеродородите А, Б, В и Г посочете с наименование и формула по един продукт (да не е съединение от горните схеми) с практическо приложение, който се произвежда от съответния въглеродород чрез едностайния синтез.

Задача 5. Троповата киселина ($\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$) се получава от алкалоида атропин, намиращ се в растението *Atropa belladonna*.

При енергично окисление на тропова киселина се получава бензоена киселина, а при умерено окисление се получава киселина, съдържаща алдехидна група. Троповата киселина се превръща в хидротропова киселина по следната схема:



Въз основа на тези данни предложете структури за хидротроповата, троповата и атроповата киселини. Изразете с химични уравнения горните превръщания. Дайте названия по IUPAC на образуваните се киселини.

Задача 4 - 15 точки.

1. От данните в условието и прилагане на подхода за обратен синтез се кои са въглеводородите А, Б, В и Г.

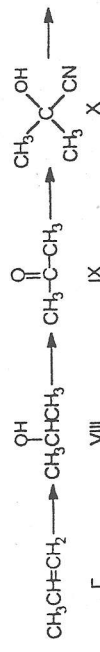
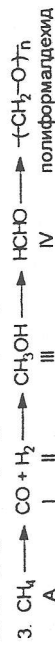
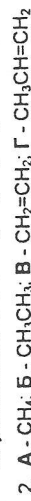
От схемата, по която протича крекинг на алкани се установява, че метан, пропен, и етан могат да се получат от алкан с четири въглеродни атома. Например: $\text{C}_4\text{H}_{10} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_4$ или $\text{C}_4\text{H}_{10} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{C}_3\text{H}_6$.

По същия извод може да се достигне и от данните за алкохола:

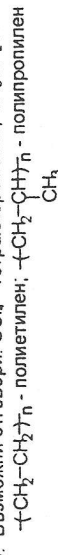
Ле $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{OH}$, а от схемата за неговото получаване:



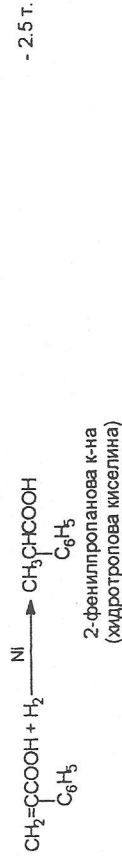
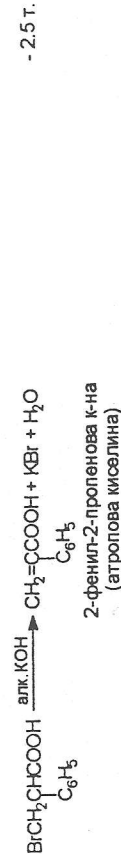
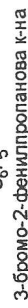
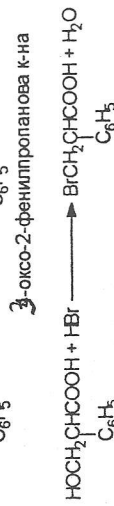
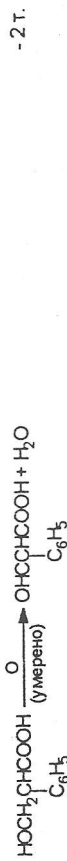
се установява, че X е $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.



4 Възможни отговори: CCl_4 - тетрахлорометан; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ - хлоретан;



Задача 5 - 15 точки.



Решение и оценка на експерименталната задача от Олимпиада 2001

А. Примерно решение

1) Определяне на разтворените вещества. $K_2Cr_2O_7$ + HNO_3 - не настъпва промяна;

+ $NaOH$ - (ор) $\rightarrow$ (ж)

2) Определяне на твърдите вещества.

Във вода

• три от тях се разтварят напълно - нитрати и хлориди (но не $PbCl_2$);

• и две образуват млечно бели смеси (CaO и ZnO).

Изследване на получените водни разтвори:

• С $K_2Cr_2O_7$ се получава една жълта утайка - $BaCrO_4$ или $PbCrO_4$.

• При смесване помежду им не се получава утайка (от $PbCl_2$) - жълтата утайка е от $BaCrO_4$; разтворимите соли не съдържат олово.

• Към двата непознати разтвора се добавя:

• $NaOH$ и се получават две бели утайки - едната се разтваря в излишък от основата ($Al(OH)_3$ или $Zn(OH)_2$), а другата не се разтваря ($Mg(OH)_2$);

• NH_3 и се получават две неразтворими в амоняк утайки - разтворимата в излишък от $NaOH$ утайка е $Al(OH)_3$, а неразтворимата наистина е $Mg(OH)_2$.

$\Rightarrow$ Едната от водоразтворимите соли е бариева, другата - алуминиева, а третата - магнезиева.

$\Rightarrow$ Неразтворимите във вода вещества са оксиди на калций, цинк и олово.

3) Идентифициране на оксидите.

• в $NaOH$ частично се разтварят два от тях (ZnO и PbO) - третият е CaO ;

• и трите се разтварят в HNO_3 .

Изследване на получените (в HNO_3) разтвори.

• Полученият от CaO разтвор образува с $NaOH$ бяла утайка ($Ca(OH)_2$), но не образува утайка с NH_3 . При стоеие амонячният разтвор помътнява ($CaCO_3$) - потвърждава се, че това е CaO .

• Разтворите съдържат Pb^{2+} и Zn^{2+} се обработват с NH_3 - получава се една неразтворима в амоняк утайка ($Pb(OH)_2$) и една разтворима в амоняк утайка ($Zn(OH)_2 \rightarrow Zn(NH_3)_2^{2+}$), с което се различават PbO и ZnO .

4) Определяне анионния състав на водоразтворимите соли.

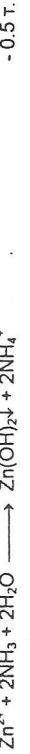
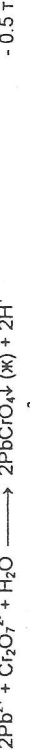
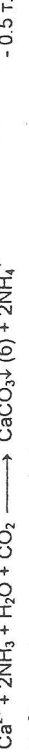
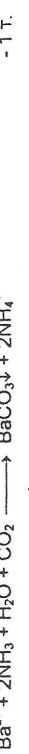
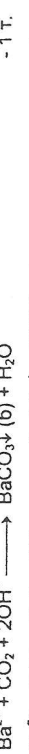
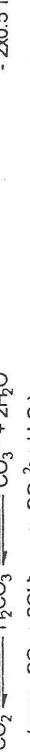
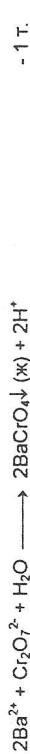
Киселият разтвор съдържащ Pb^{2+} се добавя към водните разтвори на трите соли. Получава се една характерна бяла утайка (от $PbCl_2$). Следователно две от солите са нитрати, а една е хлорид.

Б. Оценка - 25 точки.

1. За веществата - 9 точки (по 1 т. за всяко):

HNO_3	$Al(NO_3)_3 / AlCl_3$	CaO
$NaOH$	$Ba(NO_3)_2 / BaCl_2$	PbO
$K_2Cr_2O_7$	$Mg(NO_3)_2 / MgCl_2$	ZnO

2. За реакциите - 16 точки



п. химия

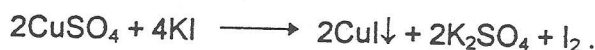
Т. Ангелов

МОН, XXXII НАЦИОНАЛНА ОЛИМПИАДА ПО ХИМИЯ 2000 година

Републикански етап, 5-8 май, 2000г., гр. Бургас

ТЕОРИТИЧЕН КРЪГ

Задача 1. В природата се срещат минерали на медта представляващи основни медни карбонати с обща формула $x\text{CuCO}_3 \cdot y\text{Cu}(\text{OH})_2$. Азуритът е минерал от тази група. При нагряване (до постоянна маса) на 1.000 g предварително изсушена руда, която освен азурит съдържа и минералите доломит ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) и кварц (SiO_2), се отделят 0.036 g вода. Останалото след нагряването вещество е разтворено в сярна киселина и към получения разтвор е добавен излишък от калиев йодид:



Отделеният йод реагира напълно с 30 ml 0.2 M разтвор на натриев тиосулфат ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$):



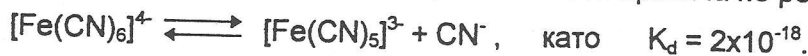
- Определете формулата на минерала азурит съдържащ се в анализираната руда.
- Защо йоните на мед(II) образуват с хлоридни и бромидни йони CuCl_2 и CuBr_2 , съответно, докато с йодидни йони се образува CuI ?
- Посочете метод за получаване поне на още едно съединение на мед(I).
- Под влияние на атмосферата чиста медна повърхност бързо се покрива със светлозелен слой от малахит ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$). Посочете един случай в който се наблюдава това явление.

Задача 2. При образуване на дъждовните капки водата се насища с въглероден диоксид, който присъства във въздуха.

- Какъв обем (н.у.) CO_2 е разтворен в 1 l дъждовна вода с $\text{pH}=5.5$ ($c(\text{H}^+)=3.16 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$), ако се вземе предвид само първата степен на дисоциация на въглеродна киселина ($K_1=4.5 \times 10^{-7}$)? Когато дъждовната вода премине през варовикови скали, калциевият карбонат се разтваря, при което се получават пещери и други карстови образувания.
- За колко години ще се образува пещерна кухня с обем 1 m^3 , ако средногодишните валежи са 1000 l/m^2 и се приеме, че процесите протичат напълно?
($M(\text{CaCO}_3) = 100 \text{ g/mol}$, $\rho(\text{CaCO}_3(\text{тв.})) = 2.9 \text{ g/cm}^3$)?

Задача 3. Циановодородът и неговите соли са силно отровни. Пределно допустимата (масова) концентрация на KCN в природни води е 0.1 mg/l . Тъй като HCN е слаба киселина ($K_a = 5 \times 10^{-10}$), нейните соли във воден разтвор са силно хидролизирани.

- Определете степента на хидролиза β на KCN при посочените условия.
 β = (брой хидролизирани частици) : (общ (изходен) брой частици) = c/c_0 .
Дисоциацията на хексацианоферат(II) йона по първата степен протича по реакцията:



- Отровен ли е наситен разтвор на $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ($c_0=0.08 \text{ mol/l}$)?

Задача 4. Органичното съединение X има молна маса 125.5 g/mol и елементен състав: 28.69 % C, 6.37 % H, 28.29 % Cl, 11.15 % N и 25.50 % O. Това съединение е сол на неорганична киселина и е получено от изходното вещество Y, което е едно от съединенията, от които се синтезират полифенолформалдехиди.

При кипене в разрежена солна киселина от съединението **X** се получават веществата **A** и **B**. Веществото **A** е летливо и при дестилация дестилира, докато **B** остава в разтвора. Веществото **A**, чиито пари са 1.1 пъти по-тежки от въздуха, проявява слабо изразени киселинен и основен характер.

а) Определете структурата на съединенията **X**, **A** и **B**.

б) Предложете химична схема за получаване на **X** от изходното вещество **Y**, в която веществото **A** да е междинен продукт, получаван на един от етапите в последователността от процеси за превръщане на **Y** в **X**.

в) Изразете с уравнения по една реакция на веществото **A**, в която то проявява киселинния и основния си характер.

Задача 5. Новокаинът е най-широко използваният препарат от групата на локаланестетиците. Той представлява хлороводородна сол на диетиламиноетиловия естер на 4-аминобензоената киселина.

а) Напишете структурната формула на новокаина.

б) Предложете схема за неговото получаване.

в) По какъв начин могат да се получат изходните материали за синтез на новокаин.

г) Кой от двата азотни атома в молекулата на новокаин проявява по-силно изразени базични свойства и участва в образуването на хлороводородна сол?

Изразете всички процеси с химични уравнения

МОН, XXXIII НАЦИОНАЛНА ОЛИМПИАДА ПО ХИМИЯ, 2001 година

Национален етап, 4-7 май

Експериментален кръг

В трите номерирани епруветки има разтвори на азотна киселина и натриева основа с концентрация 2 mol/L, и на калиев дихромат.

Шестте твърди вещества са оксиди, нитрати и хлориди на алуминий, барий, калций, магнезий, олово и цинк.

Разполагате и с разтвор на амониак с концентрация 2 mol/L.

1. Определете състава и мястото на всяко едно от твърдите вещества, и местото на разтворените вещества.
2. Изразете с химични уравнения всички взаимодействия между тези вещества.

Резултатите запишете в протокола.

ПРОТОКОЛ №

1. Твърди вещества:

1

4

2

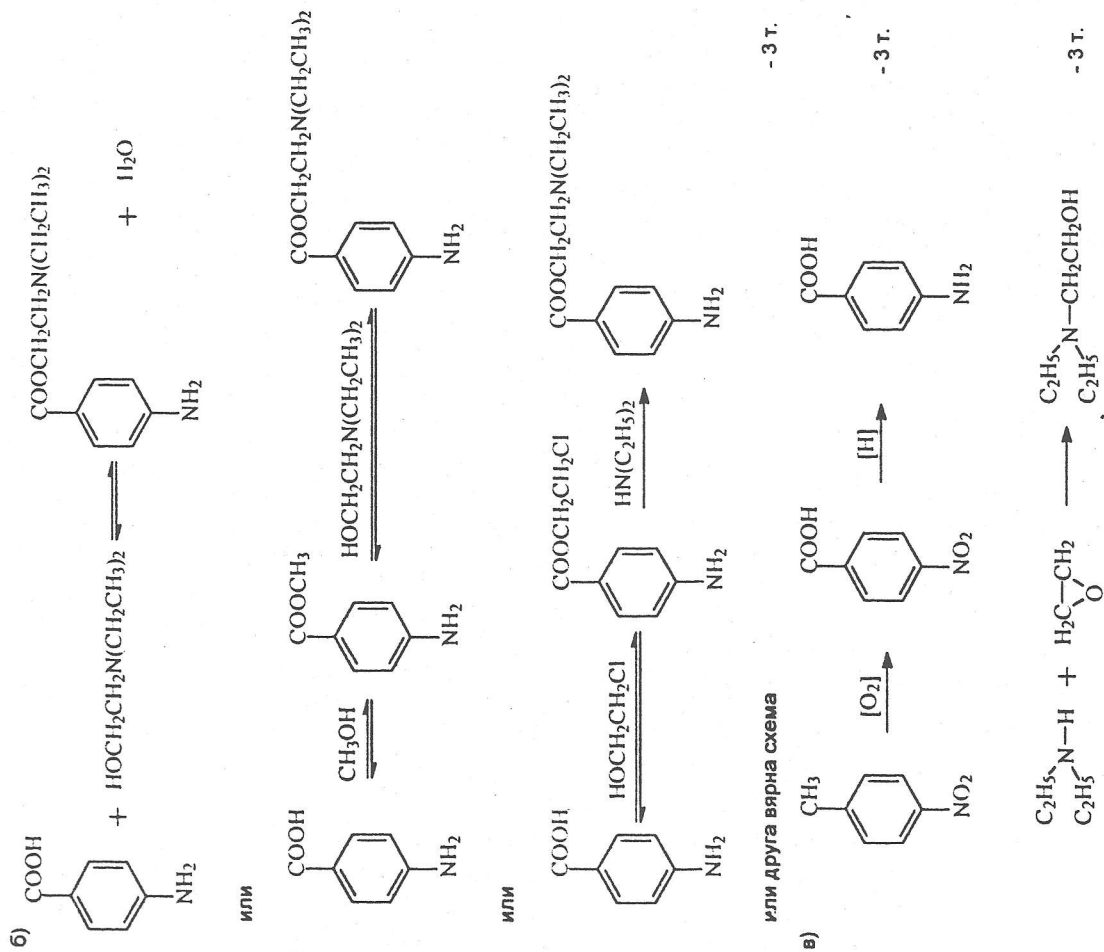
5

3

6

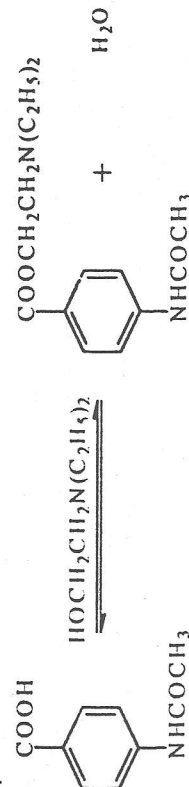
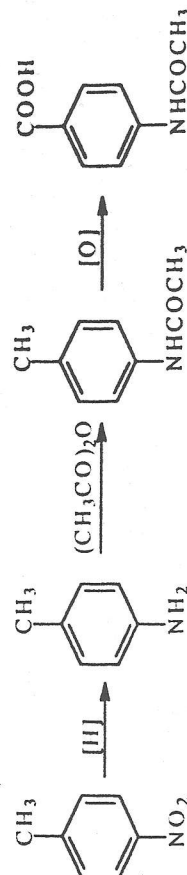
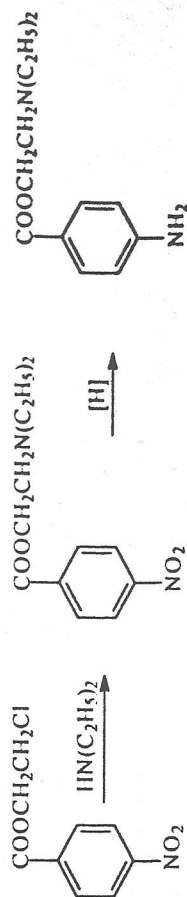
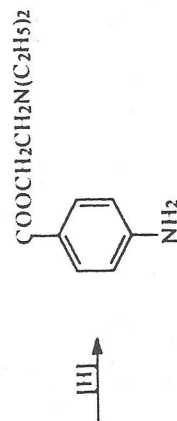
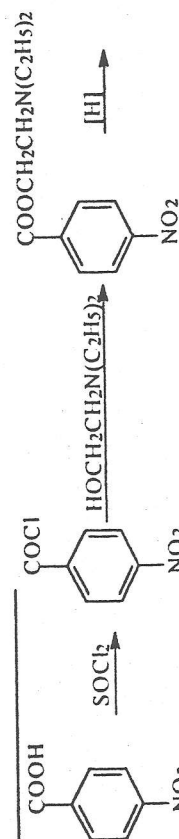
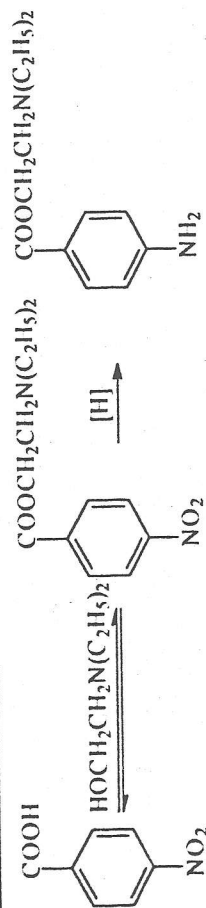
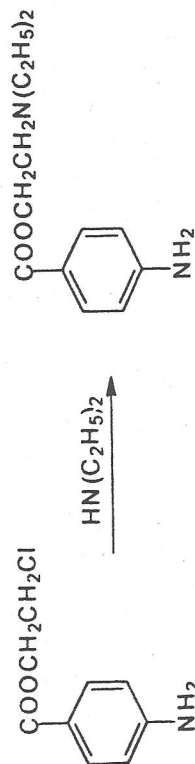
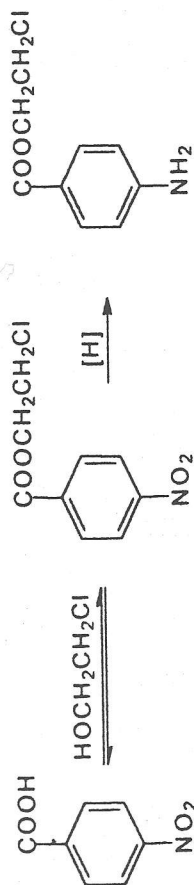
	HNO_3	NaOH	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
Епруветка №			

2. Химични реакции

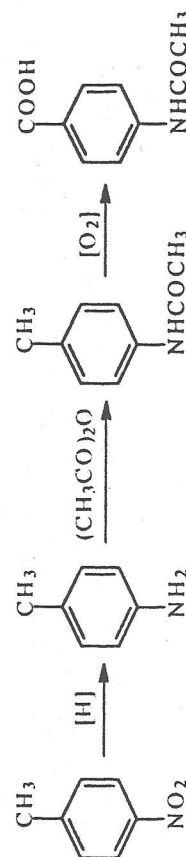


Допълнение към решението на Задача 5

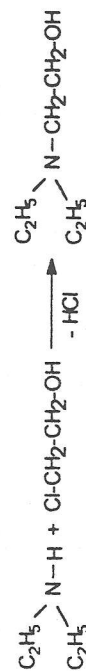
Други начини за синтез на новокаи:



Получаването на изходните материали може да се представи и със следните уравнения:
p-Аминобензоената киселина:



Диетиламиноетанол:



МОН, XXXII НАЦИОНАЛНА ОЛИМПИАДА ПО ХИМИЯ 2000 година

Републикански етап, 5-8 май, гр.Бургас

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЗАДАЧА

В седемте номерирани епруветки има разредени водни разтвори на азотна киселина, фосфорна киселина и натриева основа, и на прости неорганични соли съдържащи следните йони:

катиони: NH_4^+ , Zn^{2+} , Ba^{2+} ; аниони: Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- .

- Определете разтвореното вещество във всяка от седемте епруветки, като освен разтворите в тях разполагате и с червен лакмус.
- Обяснете накратко как открихте фосфорната киселина.
- Изразете със съкратени йонни уравнения всички взаимодействия между разтворените вещества, които могат да се използват за тяхното доказване.

Работно място №

а) Разтворено вещество в епруветка #:

1

5

2

6

3

7

4

б) Как открихте фосфорната киселина? Обяснете накратко.

в) Химични реакции:

(използвайте обратната страна на листа)

