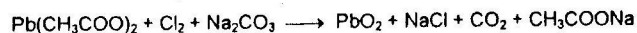


МОН, XXXV НАЦИОНАЛНА ОЛИМПИАДА ПО ХИМИЯ – 2003 година

Областен кръг, 15 март

IX - XII клас

Задача 1. Оловен диоксид се получава чрез пропускане на газообразен хлор през воден разтвор на смес от оловен ацетат и натриев карбонат. Протича реакцията:



като необходимият хлор се получава при взаимодействие на твърд калиев перманганат с концентрирана солна киселина:



1. Изравнете химичните уравнения, като използвате метода на електронния баланс.
2. Колко грама калиев перманганат са необходими за получаване на 20 g оловен диоксид, ако пропуснатият хлор трябва да е с 10 % повече от теоретичното количество, а получените 20 g оловен диоксид са 83.6 % от теоретичното количество?

(Моларни маси в g/mol: PbO_2 – 239.2, KMnO_4 – 158, Cl_2 – 71, $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ – 325.3)

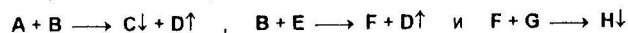
Задача 2. Веществото А е кристалохидрат на метален хлорид. Масовата част на метала в това вещество е 28.09 %, а на водата – 36.25 %.

Веществото В е алкална сол, която намира приложение в хлебопекарството, а също и като лечебно средство при стомашни проблеми.

При смесване на водни разтвори от А и В се получава зелена утайка С и се отделя газ D, а при смесване на разтвори от В и халогеноводородната киселина Е се образува солта F и се отделя газ D. Газът D е без цвят и мирис, има леко кисел вкус, не гори и не поддържа горенето.

При добавяне на излишък от разтвор на солта G към разтвор съдържащ 1.000 g от солта F се получава 1.825 g светла утайка H, която под действие на светлината става сива, а след това черна.

1. Определете кои са веществата А, В, С, D, E, F, G и H?
2. Изразете с изравнени химични уравнения следните взаимодействия:



3. В хлебопекарството веществото В се добавя към тестото преди изпичането му. Изразете с химично уравнение какви промени настъпват с веществото В при печенето на хляба и предположете кое качество на това вещество е причина за използването му.

Задача 3. Съединението А е въглеродород. Чрез едностадийни синтези от него могат да се получат два алкохола. За единия от тези алкохоли е известно: че парите му са 2.14 пъти по-тежки от въздуха, а проба от него с маса 3.8750 g при реакция с натрий взет в излишък отделя 1.4 dm³ водород при нормални условия.

1. Установете химичния състав и строежа на въглеродорода А.
2. Изразете с уравнения едностадийните синтези, чрез които двата алкохола се получават.

3. В миналото единият от алкохолите се е използвал за производство на въглеродорода А. Изразете този процес.
4. Днес, освен двата алкохола, от въглеродорода А се произвеждат още: органичен разтворител с разнообразна употреба, използван и като изходно вещество за синтези; мономер за полимера на една от най-използваните пластмаси; полимеризационен полимер; и халогенопроизводно с приложение в медицината. Изразете с химични реакции получаването на тези вещества.
5. Едностадийният синтез на единия от алкохолите е неподходящ като технически метод. Предложете друга химична схема, по която той би могъл да се произвежда. За какво се изразходват в практиката големи количества от този алкохол?
6. Посочете един основен източник, чрез който в промишления органичен синтез се осигуряват потребностите от въглеродорода А.

Задача 4. Монозахаридът А е алдохексоза, която се различава от глюкозата по конфигурацията на четвъртия въглероден атом.

1. Напишете монозахарида А и глюкозата като използвате формули с отворена верига.
2. Изразете:
 - а) Редукцията на А, проведена с водород в присъствие на катализатор платина и назовете получения продукт.
 - б) Взаимодействието на А с амониачен разтвор на сребърен оксид и назовете получения продукт.
 - в) Взаимодействието на А с циановодород и определете към кой клас съединения принадлежи полученият продукт.

При следващите три условия (от 3 до 5) използвайте пръстенни перспективни формули (формули на Хауърд).

3. Изразете цикличните форми на А и на глюкозата и обяснете как става образуването им.
4. А и глюкозата образуват дизахарида Б, в който β-формата на А се свързва посредством гликозидната си хидроксилна група с хидроксилната група при четвъртия въглероден атом на глюкозата. Напишете дизахарида Б.
5. Напишете взаимодействието на Б с оцетен анхидрид, като глюкозния остатък изразете в β-форма.
6. Ще реагира ли дизахаридът Б с амониачен разтвор на сребърен оксид? Обяснете защо.

МОН, XXXV НАЦИОНАЛНА ОЛИМПИАДА ПО ХИМИЯ – 2003 година

Примерни решения и оценка на задачите за IX - XII клас от областния кръг

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

Задача 1 - 25 точки

- $$\text{Pb}^{2+} - 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Pb}^{4+} \quad | \quad 1$$

$$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Cl}^- \quad | \quad 1$$

$$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{Cl}_2 + 2\text{Na}_2\text{CO}_3 \longrightarrow \text{PbO}_2 + 2\text{NaCl} + 2\text{CO}_2 + 2\text{CH}_3\text{COONa} \quad - 3 \text{ т.}$$

$$\text{Mn}^{2+} + 5\text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}^{7+} \quad | \quad 2$$

$$2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cl}_2 \quad | \quad 5$$

$$2\text{KMnO}_4 + 16\text{HCl} \longrightarrow 2\text{KCl} + 2\text{MnCl}_2 + 5\text{Cl}_2 + 8\text{H}_2\text{O} \quad - 3 \text{ т.}$$

$$n(\text{Cl}_2) : n(\text{PbO}_2) = 1 : 1, \quad n(\text{KMnO}_4) : n(\text{Cl}_2) = 2 : 5, \quad n(\text{KMnO}_4) = n(\text{PbO}_2) \cdot 2/5 \quad - 1+1+2 \text{ т.}$$

$$m_r(\text{PbO}_2) = 20 / 0.836 = 23.92 \text{ g} \quad - 2 \text{ т.}$$

$$m(\text{KMnO}_4) = (n_r(\text{PbO}_2) \cdot 2/5) \cdot M(\text{KMnO}_4) = (23.92 / 239.2) \cdot (2 / 5) \cdot (158) = 6.32 \text{ g} \quad - 4 \text{ т.}$$

За да се получи с 10 % повече Cl_2 , трябва да се използва 10 % повече KMnO_4 : $6.32 \text{ g} \cdot (1 + 0.1) = 6.95 \text{ g} \quad - 3 \text{ т.}$

Задача 2 - 25 точки

- $\text{A} = \text{MCl}_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$, където z е степента на окисление на M

(i) $M(\text{A}) = M(\text{M}) + z \cdot M(\text{Cl}) + n \cdot M(\text{H}_2\text{O})$

От $M(\text{M}) / M(\text{A}) = 0.2809$ и $n \cdot M(\text{H}_2\text{O}) / M(\text{A}) = 0.3625$

$M(\text{A}) = 3.56 M(\text{M})$ и (ii) $n \cdot M(\text{H}_2\text{O}) = 1.29 M(\text{M})$

Уравнение (i) става

$$3.56 M(\text{M}) = M(\text{M}) + 35.5 z + 1.29 M(\text{M}) \quad \text{и} \quad M(\text{M}) = 27.95 z$$

z	1	2	3	4
$M(\text{M})$	27.95	55.90	83.85	111.80 (g/mol)
M	/	Fe	/	/

От (ii) $n = 1.29 M(\text{M}) / M(\text{H}_2\text{O}) = 1.29 \cdot 55.85 / 18.02 = 4$

A е $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \quad - 1 \text{ т.}$

H е сребърен халогенид AgX : $M(\text{AgX}) = M(\text{Ag}) + M(\text{X})$

G е сребърна сол $- 1 \text{ т.}$

F е алкален халогенид AlkX : $M(\text{AlkX}) = M(\text{Alk}) + M(\text{X})$

От $\text{Ag}^+ + \text{X}^- \longrightarrow \text{AgX}$, $n(\text{AlkX}) = n(\text{AgX})$ и

$$1.000 / (M(\text{Alk}) + M(\text{X})) = 1.825 / (107.9 + M(\text{X})), \quad M(\text{Alk}) = 59.123 - 0.452 M(\text{X})$$

X	M(X)	M(Alk)	Alk
Cl	35.5	43.1	/
Br	79.9	23.0	Na
I	126.9	1.76	/

- E е HBr , F е NaBr , H е $\text{AgBr} \quad - 1+1+1 \text{ т.}$
- D е CO_2 и B е $\text{NaHCO}_3 \quad - 1+1 \text{ т.}$
- (B не може да е Na_2CO_3 , защото CO_2 се отделя и при взаимодействие с A (FeCl_3))
- C е FeCO_3 (зел.) $- 2 \text{ т.}$
- $$\text{Fe}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- \longrightarrow \text{FeCO}_3 \downarrow (\text{з.}) + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O} \quad - 2 \text{ т.}$$

$$\text{Na}^+ + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ + \text{Br}^- \longrightarrow \text{Na}^+ + \text{Br}^- + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O} \quad - 1 \text{ т.}$$

$$\text{Br}^- + \text{Ag}^+ \longrightarrow \text{AgBr} \downarrow (\text{св.ж.}) \quad - 1 \text{ т.}$$
 - При нагряване NaHCO_3 се разлага:

$$2\text{NaHCO}_3 \xrightarrow{(t)} \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O} \quad - 2 \text{ т.}$$

и отделения CO_2 действа като набухвател. $- 1 \text{ т.}$

Задача 3 - 25 точки.

- $M_r(\text{алкохол}) = d \cdot M_r(\text{въздух}) = 2.14 \cdot 29 = 62$

Валентността на алкохола не е посочена. Затова:

$$\text{R}(\text{OH})_n + n \text{Na} \longrightarrow \text{R}(\text{ONa})_n + n/2 \text{H}_2$$

$$n(\text{R}(\text{OH})_n) : n(\text{H}_2) = 1 / (n/2) \quad \text{или} \quad m(\text{R}(\text{OH})_n) / M_r(\text{R}(\text{OH})_n) : V(\text{H}_2) / M_r(\text{H}_2) = 2 / n,$$

$$n = 2 \frac{m(\text{R}(\text{OH})_n) V(\text{H}_2)}{M_r(\text{R}(\text{OH})_n) M_v(\text{H}_2)} = 2 \frac{62 \text{ g} \cdot 1.4 \text{ dm}^3}{3.875 \text{ g} \cdot 22.4 \text{ dm}^3} = 2$$

$$M_r(\text{R}(\text{OH})_2) = M_r(\text{R}) + 2 M_r(\text{OH}) = 62; \quad \text{R} = \text{C}_2\text{H}_4$$

Алкохолът е $\text{HO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$. Получава се от етен при умерено окисление с разреден разтвор на KMnO_4 или H_2O_2 при стайна температура. От етен чрез хидратация се получава и етанол. Следователно A е етен. $- 9 \text{ т.}$
- $$\text{CH}_2 = \text{CH}_2 + \text{O} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{KMnO}_4 / \text{H}_2\text{O}_2} \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$$

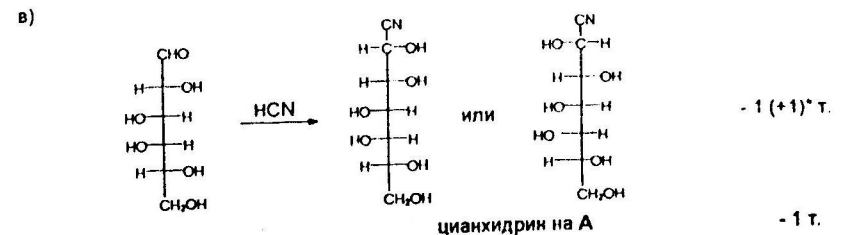
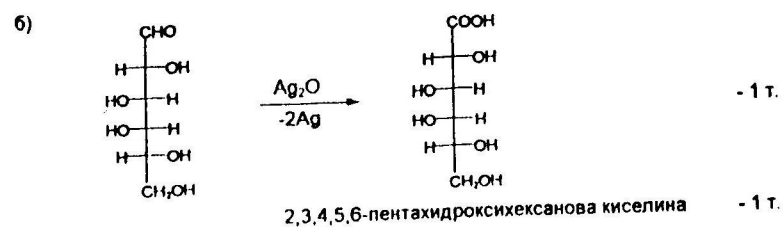
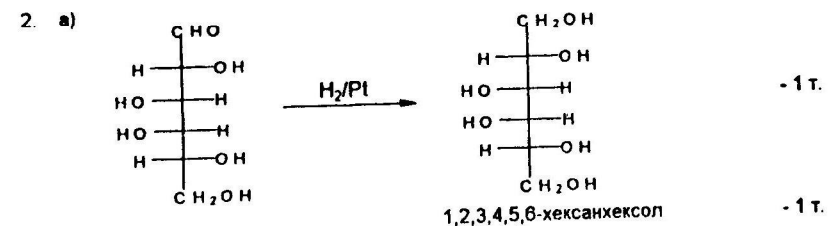
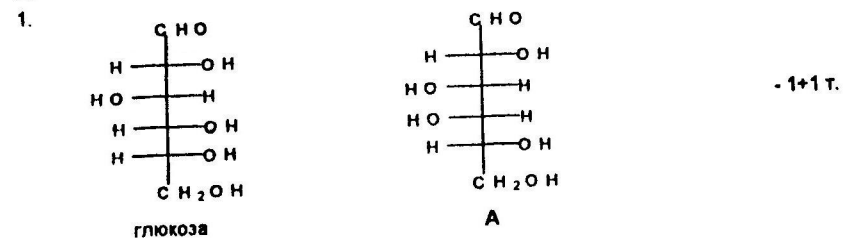
$$\text{CH}_2 = \text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{t}^\circ, \text{P, kat}} \text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{OH}$$
- $$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \longrightarrow \text{CH}_2 = \text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} \quad - 1 \text{ т.}$$
- $$\text{CH}_2 = \text{CH}_2 + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{Cl} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{Cl} \quad (\text{разтворител}) \quad - 2 \text{ т.}$$

$$\text{CH}_2 = \text{CH}_2 + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl} \xrightarrow[\text{-KCl, -H}_2\text{O}]{\text{алк. KOH}} \text{CH}_2 = \text{CHCl} \quad (\text{мономер}) \quad - 2 \text{ т.}$$

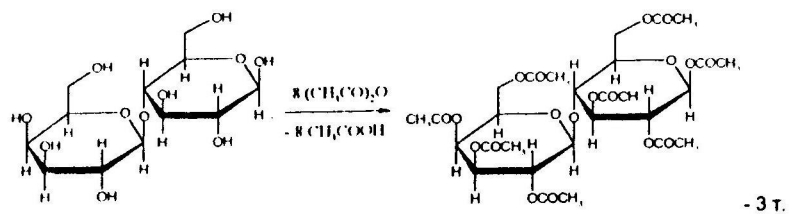
$$n \text{CH}_2 = \text{CH}_2 \longrightarrow \text{-(CH}_2 - \text{CH}_2\text{)}_n \quad (\text{полимер}) \quad - 2 \text{ т.}$$

- $\text{CH}_2 = \text{CH}_2 + \text{HCl} \longrightarrow \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{Cl}$ (халогенопроизводно) - 2 т.
5. $\text{CH}_2 = \text{CH}_2 \xrightarrow{+\text{Cl}_2} \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl} \xrightarrow[+\text{H}_2\text{O}]{+\text{OH}^-} \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ - 2 т.
 или $2 \text{CH}_2 = \text{CH}_2 \xrightarrow{+\text{O}_3 (t^\circ, \text{кат})} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \xrightarrow{+\text{H}_2\text{O}} 2 \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
- Използва се за приготвяне на антифриз - 1 т.
6. Крекинг- или пиролизни газове от крекинга (пиролизата) на нефтопродукти. - 2 т.

Задача 4 - 25 точки.



5.



6. Да, защото при първия въглероден атом на глюкозния остатък в дизахарида **Б** има свободна гликозидна хидроксилна група, т. е. този въглероден атом не е свързан с въглероден атом от другия монозахариден остатък. Наличието на свободна гликозидна хидроксилна група позволява преминаването на дизахарида в равновесна ациклическа форма, съдържаща карбонилна група.

- 2 т.

(Монозахаридът **А** е галактоза, а дизахаридът **Б** е лактоза – млечна захар).

* втората (+1) точка за условия 2в и 4 се дава, ако са написани и двата изомера и то само, когато общият брой точки е по-малък от максимума.