

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

Областен кръг, 11 март

X – XII клас

Задача 1

През разтвор на калиева основа е пропуснат газ от неизвестен оксид при стайна температура, от който са погълнати 896 cm^3 (н.у.). В разтвора се получават две соли на кислород съдържащи киселини. Солите са отделени от разтвора и са нагряти до висока температура, при което се разлагат до кислород и сол на една безкислородна киселина. Отделеният кислород има обем 1120 cm^3 (н.у.). Солта е разтворена във вода и при добавяне на излишък от сребърен нитрат се получават 5.74 g бяла утайка.

1. Определете формулата на неизвестния газ?
2. Напишете уравненията на протеклите процеси.
3. Подредете всички известни кислород съдържащи киселини на елемента, който образува неизвестния газ по нарастване на тяхната сила.
4. Обяснете защо силата на тези киселини се изменя в посочения от вас ред.

Задача 2

Калмацин (Калций-Магнезий-Цинк) е минерална добавка на фирмата WALMARK за подобряване на организма и предпазването му от някои заболявания. Предлага се под формата на таблетки по 1.44 g всяка.

Стриват са 5 таблетки от препарата и от сместа е претеглена проба с маса 6.000 g. Пробата е разтворена в солна киселина и разтворът е разделен на три равни части.

- Към първата част е добавен разтвор на динатреев карбонат, при което се получава бяла утайка. Утайката е отделена от разтвора и е нагрята при висока температура. Получава се твърдо бяло вещество с маса $m_1 = 0.970 \text{ g}$.
- Към втората част е добавен разтвор на динатреев сулфид, при което се получава бяла утайка. Тя е отделена и разтворът е обработен по същия начин както първата част (с динатреев карбонат и нагряване на получената утайка при висока температура). И в този случай се получава твърдо бяло вещество с маса $m_2 = 0.956 \text{ g}$.
- Към третата част е добавен разтвор на диамониев карбонат. Отново се получава бяла утайка, която след отделяне от разтвора и нагряване при висока температура се превръща в твърдо бяло вещество с маса $m_3 = 0.662 \text{ g}$.

1. Изразете с химични уравнения реакциите, които протичат при обработката на разтвора на пробата.
2. Колко е масовата част на калций, на магнезий и на цинк в препарата калмацин?
3. По колко милиграма калций, магнезий и цинк се приемат с една таблетка калмацин?

Жокер: 1) Сулфидите на s-елементите са разтворими. 2) В присъствие на амониеви иони, магнезий(II) не образува утайки с използвани реагенти.

Задача 3

Предложете структурната формула на въглеводород със състав C_9H_{12} , при окислението на който се получава бензентрикарбоксилна киселина, а при моно-бромирането му в молно отношение 1 : 1 в присъствие на катализатор $FeBr_3$ се получава само един продукт.

1. Кой е изходният въглеводород? Изразете с химични уравнения окислението и бромирането му.
2. Напишете формулите на изомерите му и наименованията им по IUPAC.
- Един от изомерите на изходния въглеводород е сировина за промишлено получаване на фенол и ацетон.
3. Кой е този изомер? Изразете с химично уравнение окислението му. Кои продукти се получават?
4. Какви качествени реакции се използват за доказване на фенол и ацетон?

Задача 4

Съединенията **A** и **B** са изомери с молекулна формула $C_9H_{19}Br$. При нагряването на **A** и **B** с калиев хидроксид в етанол се получава един и същи продукт **B**. Хидрогенирането на **B**, проведено в присъствие на катализатор никел, води до 2,3,3,4-тетраметилпентан. Взаимодействието на **B** с воден разтвор на калиев хидроксид води до получаването на съединението **G**. При нагряването на **G** с воден разтвор на калиев перманганат в сярно-кисела среда се получава съединението **D**. За **D** е известно, че:

- В ИЧ спектъра на **D** има следните характеристични ивици на поглъщане: широка абсорбционна ивица с максимум при 3424 cm^{-1} и ивици на поглъщане при 2900 и 1710 cm^{-1} .
 - Реагира с воден разтвор на натриев хидроксид – получава се съединението **E**.
 - Взаимодейства сベンзилов алкохол (фенилметанол) в присъствие на концентрирана сярна киселина при нагряване, при което се получава съединението **J**.
1. Напишете уравненията на всички взаимодействия и определете типа на протичащите реакции.
 2. Наименувайте по IUPAC съединенията **A** – **J**.
 3. Като използвате таблицата, посочете на кои функционални групи се дължат характеристичните ивици на поглъщане в **D**.

Функционална група	Област на поглъщане, cm^{-1}
O-H-свързана (от карбоксилна група)	3450 - 2500
алкини	3340 - 3270
NH_3^+	3100 - 2600
C-H	3000 - 2800
$C=O$ (киселина, димер)	1720 - 1700
$C=O$ (естерна)	1730 - 1715
$C=O$ (амидна)	1700 - 1680
$C=N^-$	1610 - 1600
C_6H_5	1600 и 1500
(C-C) от $C(CH_3)_3$	1235 - 1255
(C-C) от $CH(CH_3)_2$	1140 - 1175

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

Областен кръг, 11 март

Примерни решения и оценка на задачите за X – XII клас

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.* В оригиналното условие $V(O_2)=896 \text{ mL}$ и задачата няма решение.

1. Неизвестният оксид е E_xO_y . Тъй като $V(O_2) = V(E_xO_y)$, в неговата молекула се съдържат 2 кислородни атома – E_xO_2 и степента на окисление на E е +4. - 2 т.

Неизвестният газ може да е: CO_2 , NO_2 , SO_2 или ClO_2 . - 2 т.

CO_2 и SO_2 образуват с основа соли само на една киселина. NO_2 и ClO_2 образуват с основа по две соли, но от солите на NO_2 (нитрати и нитрити), при висока температура се разлагат само нитратите и то до нитрити.

Следователно неизвестният газ е ClO_2 . - 4 т.

Бялата утайка е $AgCl$: $n(Cl) = n(AgCl) = \frac{5.74 \text{ g}}{143.5 \text{ g/mol}} = 0.04 \text{ mol}$

В ClO_2 : $n(Cl) : n(O) = 1 : 2$, $n(O) = 2n(O_2) = 2 \frac{896 \text{ mL}}{22400 \text{ mL/mol}} = 0.08 \text{ mol}$ - 2 т.

2. $2 ClO_2 + 2 KOH \longrightarrow KClO_3 + KClO_2 + H_2O$ - 2 т.

$2 KClO_3 \longrightarrow 2 KCl + 3 O_2$ - 2 т.

$KClO_2 \longrightarrow KCl + O_2$ - 2 т.

$KCl + AgNO_3 \longrightarrow KNO_3 + AgCl \downarrow$ - 2 т.

3. $HClO < HClO_2 < HClO_3 < HClO_4$ - 2 т.

4. Кислородът има по-голяма електроотрицателност от хлора и с увеличаване броя на кислородни атоми, електронната плътност около хлорния атом намалява. Това води до нарастване на полярността на връзката H–Cl и водородният атом се отдава по-лесно. - 5 т.

Задача 2 – 25 точки

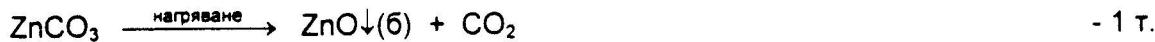
1. $Ca^{2+} + CO_3^{2-} \longrightarrow CaCO_3 \downarrow$ (6) - 1 т.

$Mg^{2+} + CO_3^{2-} \longrightarrow MgCO_3 \downarrow$ (6) - 1 т.

(или $2 Mg^{2+} + 3 CO_3^{2-} + 2 H_2O \longrightarrow (MgOH)_2CO_3 \downarrow$ (6) + $2 HCO_3^-$ - 2 т.)

$Zn^{2+} + CO_3^{2-} \longrightarrow ZnCO_3 \downarrow$ (6) - 1 т.

$CaCO_3 \xrightarrow{\text{нагряване}} CaO \downarrow$ (6) + CO_2 - 1 т.



2 За $\frac{1}{3}$ от пробата (2.000 g):

$$m_1 = m(\text{CaO}) + m(\text{MgO}) + m(\text{ZnO}) = 0.970 \text{ g} \quad - 2 \text{ т.}$$

$$m_2 = m(\text{CaO}) + m(\text{MgO}) = 0.956 \text{ g} \quad - 2 \text{ т.}$$

$$m_3 = m(\text{CaO}) + m(\text{ZnO}) = 0.662 \text{ g} \quad - 2 \text{ т.}$$

$$m(\text{ZnO}) = m_1 - m_2 = 0.014 \text{ g} \quad - 2 \text{ т.}$$

$$m(\text{MgO}) = m_1 - m_3 = 0.308 \text{ g} \quad - 2 \text{ т.}$$

$$m(\text{CaO}) = 0.648 \text{ g} \quad - 2 \text{ т.}$$

$$w(X) = \frac{m(X)}{m(\text{проба})} = \frac{m(X) \frac{M(X)}{M(\text{XO})}}{2.000 \text{ g}} = 0.5m(X) \frac{M(X)}{M(\text{XO})}$$

$$w(\text{Ca}) = 0.324(40.0/56.0) = 0.231 = 23.1 \% \quad - 1 \text{ т.}$$

$$w(\text{Mg}) = 0.154(24.3/40.3) = 0.093 = 9.3 \% \quad - 1 \text{ т.}$$

$$w(\text{Zn}) = 0.007(65.4/81.4) = 0.006 = 0.6 \% \quad - 1 \text{ т.}$$

3 В 1 таблетка:

$$m(\text{Ca}) = 0.231 \times 1440 \text{ mg} = 333 \text{ mg} \quad - 1 \text{ т.}$$

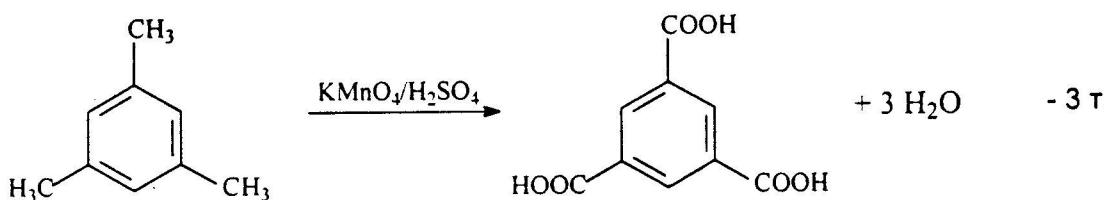
$$m(\text{Mg}) = 0.093 \times 1440 \text{ mg} = 134 \text{ mg} \quad - 1 \text{ т.}$$

$$m(\text{Ca}) = 0.006 \times 1440 \text{ mg} = 9 \text{ mg} \quad - 1 \text{ т.}$$

Задача 3 – 25 точки

1. Изходният въглеводород е алкилбензен. За да се получи бензентрикарбоксилна киселина при окислението му означава да има три алкилови групи. Алкиловите заместители са активиращи о- и р-ориентанти, и при бромиране (в молно отношение 1:1 с участието на катализатор) е възможен само един продукт. Следователно, разположението на заместителите е симетрично. Въглеводородът е 1,3,5-триметиблензен. - 4 т.

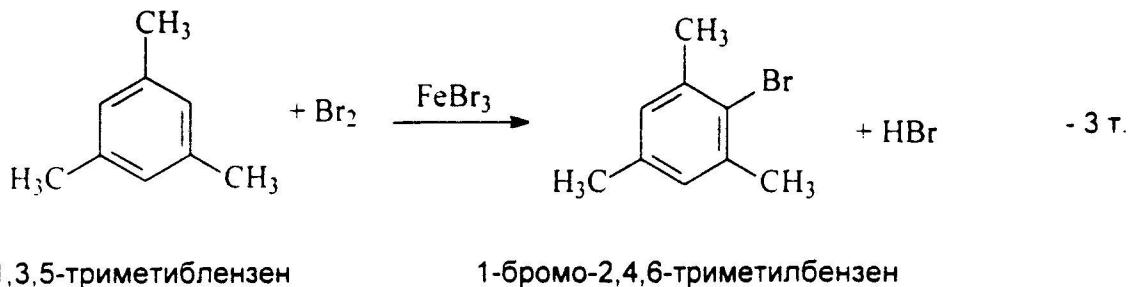
Окисление на 1,3,5-триметиблензен:



1,3,5-триметиблензен

1,3,5-бензентрикарбоксилна киселина

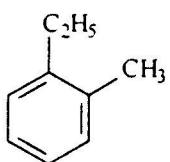
Бромиране на 1,3,5-триметиблензен:



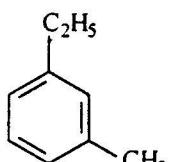
2



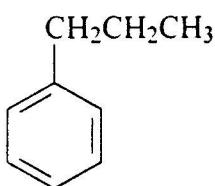
1,2,3-триметилбензен



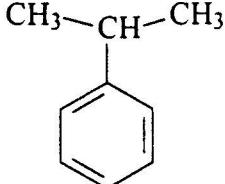
1,2,4-тритилен



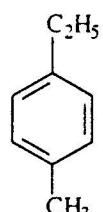
1-етил-2-метилбензен



1-етил-3-метилбензен 1-ethyl-3-methylbenzene



и 1-етил-4-метилбензен



пропилбензен

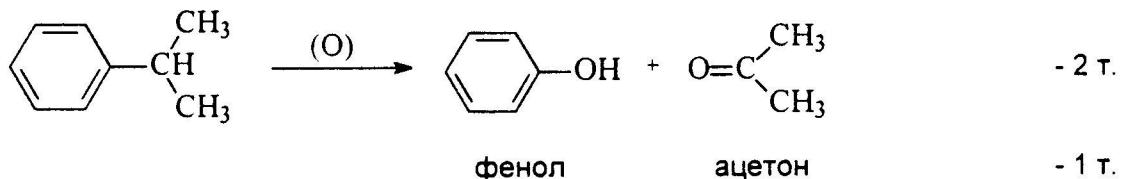
изопропилбензен

- по 1 точка за формулата и наименованието на всеки изомер: - 7 т.

3. Изопропилбензен (кумол, кумен)

- 1 T.

При окисление на кумен в алкална среда се получават фенол и ацетон:



4. Фенол се доказва с железен трихлорид – образува се характерно виолетово оцветяване.

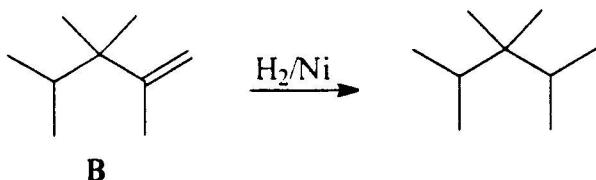
- 2 T.

Кетони (ацетон) се доказват чрез окисление със силни окислители (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) в сярнокисела среда – разтворът се обезцветява.

- 2 -

Задача 4 – 25 точки

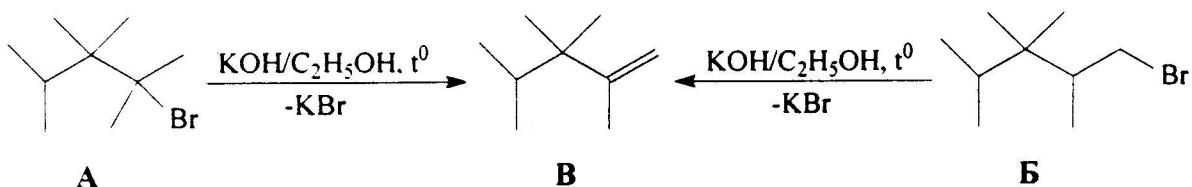
1 и 2. От условието на задачата следва, че **A** и **B** са изомерни алкилхалогениди, които при нагряване с етанолов разтвор на калиев хидроксид претърпяват дехидрохалогениране и се получава алкенът **B**. При хетерогеннокатализитичната редукция на **B** се получава 2,3,3,4-тераметилпентан:



Алкенът **B** е 2,3,3,4-тетраметил-1-пентен

- 1т. за формула на алкана; 1т. за формула на **B**; 1т. за реакция на присъединяване
- 3т.

Двета изомерни алкилхалогениди са:

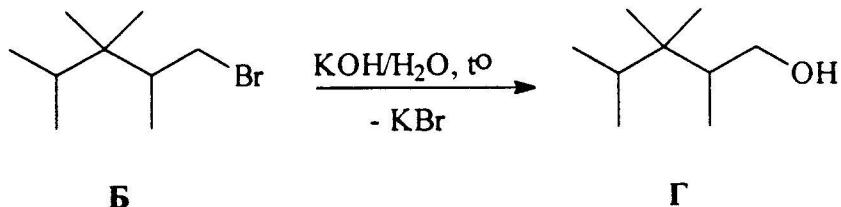


2-бромо-2,3,3,4-тетраметилпентан (**A**) и 1-бромо-2,3,3,4-тетраметилпентан (**B**).

Съединението **B** се получава от **A** и **B** посредством реакция на елиминиране.

- по 1т. за уравнение и по 1т. за име на алкилхалогенидите **A** и **B**;
- 1т. реакция на елиминиране
- 5т.

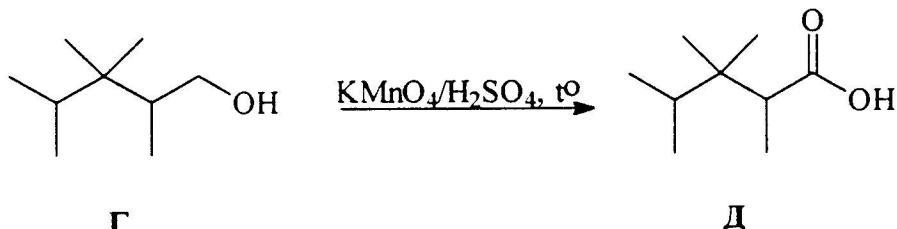
Взаимодействие на **B** с воден разтвор на калиева основа:



G е 2,3,3,4-тетраметил-1-пентанол. Реакция на заместване.

- 1т. за уравнение и 1т. за име на **G**; 1т. за реакция на заместване
- 3т.

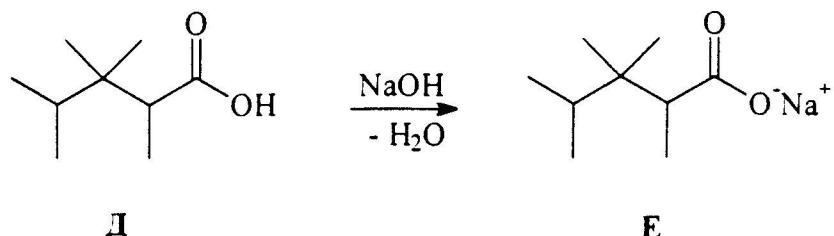
Взаимодействие на **D** с KMnO₄ в среда от H₂SO₄ при нагряване:



D е 2,3,3,4-тетраметилпентанова киселина. Реакция на окисление.

- 2т. за уравнение и 1т. за име на **D**; 1т. реакция на заместване
- 4т.

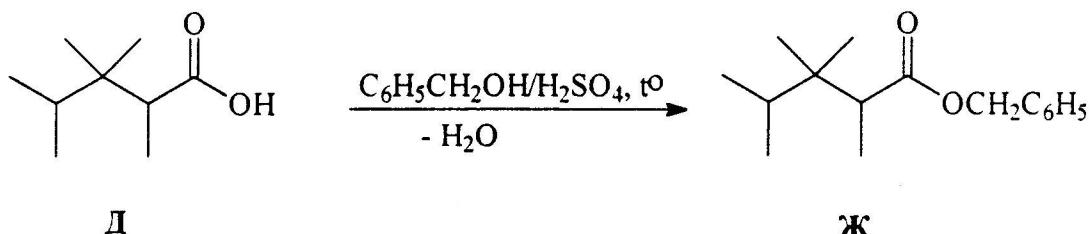
Взаимодействие на **Д** с воден разтвор на натриева основа:



Е е натриев 2,3,3,4-тетраметилпентаноат. Реакция на неутрализация.

- по 1т. за уравнение и за име на **Е**; 1т. реакция на неутрализация - 3т.

Взаимодействие на **Д** сベンзилов алкохол в присъствие на концентрирана сярна киселина при нагряване:



Ж еベンзилов 2,3,3,4-тетраметилпентаноат (**Ж**). Реакция на заместване (естерификация).

- 2т. за уравнение и 1т. за име на **Ж**; 1т. за реакция на естерификация - 4т.

3. Характеристичните ивици на поглъщане в ИЧ спектъра на **Д**:

на О-Н-свързана (от карбоксилна група) – при 3424 см⁻¹;
на С-Н – при 2900 см⁻¹; и на С=О (от карбоксилна киселина) – при 1710 см⁻¹.

- по 1т. за всяка характеристична ивица на поглъщане - 3т.