

ЛІІ НАЦІОНАЛНА ОЛИМПІАДА
ПО ХІМІЯ І ОПАЗВАНЕ НА ОКОЛНАТА СРЕДА

Областен кръг, 16 февруари 2020 год.

Група V

ВЪПРОСИ И ЗАДАЧИ

V Група

Задача 1

Човек при покой вдишва около 7-8 литра въздух за минута и толкова издишва. Въздухът, който се вдишва, съдържа около 21% кислород. В издишания въздух кислородът е с 5% по-малко, като е заменен с въглероден диоксид, обменен с кислорода в алвеолите на белите дробове.

- 1 Ако приемем, че 1/3 от денонощието човек вдишва (и издишва) по 7 L въздух на минута, а през останалото време – по 8 L/min:
 - а) Колко литра въздух е необходим на един човек за едно денонощие?
 - б) Колко кислород консумира той за това време?

Химичен кислороден генератор е устройство, което отделя кислород в резултат на химична реакция. Такива устройства се използват в авиацията, в дихателни апарати за пожарникари и минни спасители, в подводници и др. Източникът на кислород в тези устройства обикновено е метален хлорат, пероксид или перхлорат, които след активиране (с подходяща запалка) се разлагат термично.

В пътническите авиолинии спешен кислород на пътниците се доставя от кислороден генератор, при аварийно понижаване на налягането в салона. За екипажа в пилотската кабина кислородът обикновено се подава от бутилки със сгъстен газ-кислород.

Бутилка за сгъстен газ с обем 10,0 L е напълнена с кислород при 15,0 °C до 187 bar налягане на газа в нея.

- 2 Колко литра кислород ще се освободят от нея при 15,0 °C и външно налягане 1,0 bar?

Активното ядро в генератора за пътниците е натриев хлорат (NaClO_3), с 5% бариев пероксид (BaO_2) и 1% калиев перхлорат (KClO_4). След активиране на процеса контейнерът с реакционната смес се загрява достатъчно за термичното разлагане на всички компоненти на сместа.

- 3
 - а) Изразете с химични уравнения процесите, които протичат при термичното разлагане на компонентите на сместа.
 - б) Контейнер съдържа 1,00 kg от сместа и кислородът от него се подава към 3 кислородни маски – предназначен е за трима души в пътническия салон.
 - (i) Колко литра кислород (при 15,0 °C и 1 bar) ще се получат от един контейнер смес?
 - (ii) За колко време ще се осигурява по 5,0 L/min кислород на всеки от тримата?
- 4 Ще се получи ли повече кислород, ако вместо тази трикомпонентна смес се използва чист натриев хлорат? Обосновете отговора си.

Кислородните генератори обикновено съдържат и абсорбер на въглероден диоксид, като често това е филтър с литиев хидроксид.

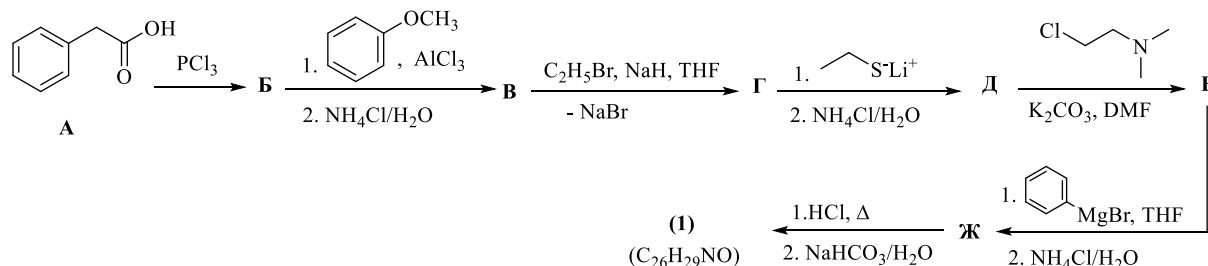
- 5 Изразете с химично уравнение химичния процес, който протича в абсорбер с литиев хидроксид.
- 6 Ако такъв абсорбер е зареден с 0,600 g литиев хидроксид, колко часа той може да очисти от въглероден диоксид въздуха, издишан от един човек?

$$R = 0,08314 \text{ L bar K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, 0 \text{ }^\circ\text{C} = 273,0 \text{ K}$$

Задача 2

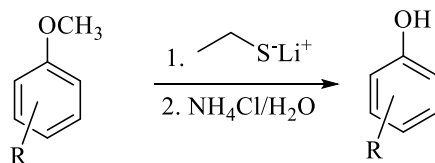
Съединението (1) се използва при лечението на рак на гърдата.

На схемата е представен метод за синтез на съединението (1):



За реагентите и реакциите от схемата е известно:

- ✓ Съединенията А – Ж и продуктът (1) са органични.
- ✓ В прехода (Б) → (В) се получава само по-малко запреченият продукт.
- ✓ В прехода (В) → (Г) NaH е база и съединенията В и етилбромид взаимодействат в молно отношение 1:1. При реакцията се създава σ-връзка въглерод-въглерод.
- ✓ Реагентът C₂H₅S⁻Li⁺ се използва за превръщане на метилфенилови етери във феноли по реакцията:



- ✓ DMF – N,N-диметилформаид и THF – тетраhydroфуран са разтворители.

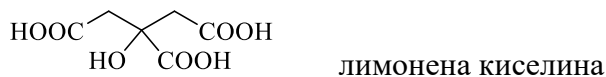
1 Напишете химичните уравнения от схемата.

По схемата съединението (1) се получава като смес от стереоизомери.

2 Напишете стереоизомерите на (1). Какъв вид стереоизомери са те?

3 Могат ли стереоизомерите на съединението (1) да се разделят посредством тънкослойна хроматография? Обосновете отговора си.

Търговският продукт на 1 се продава като цитрат (производно на лимонената киселина).



4 Напишете структурната формула на цитрата на (1)
(молното отношение (1) : лимонена киселина е 1:1).

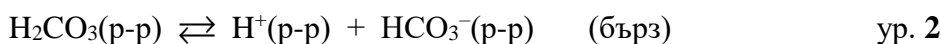
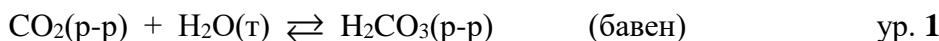
Задача 3

През 2019 г. концентрацията на въглеродния диоксид в атмосферата достига 415 ppm*, което означава, че парциалното налягане на газа ($p(\text{CO}_2(\text{r}))$) е 415×10^{-6} atm. Подобна концентрация на въглероден диоксид в атмосферата е имало в епохата на плиоцена – преди около 3 милиона години. След това нивото на CO₂ се е понижило и е останало под 300 ppm до настъпването на индустриалната революция.

*1 ppm (1 част CO₂ на един милион части въздух)

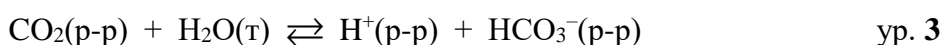
- 1 Като приложите закона на Хенри, изчислете концентрацията (в mol/L) на разтворения в дестилирана вода въглероден диоксид ($[\text{CO}_2(\text{p-p})]$), ако водата е съхранявана в отворен съд (при 1 atm) достатъчно дълго време през 2019 година при 25 °C. Константата на Хенри (K_H) за CO_2 и разтворител вода при 298 K е 0,0343 mol/(L atm).

Малка част от разтворения въглероден диоксид взаимодейства с вода и се образува въглеродна киселина. Взаимодействието е бавно, двустепенно и се установяват равновесия с участието на молекули и йони:



(втората дисоциационна степен на въглеродната киселина е пренебрегната)

Горните равновесия биха могли да се обединят:



Равновесната константа (K_c) на процес **3** е $4,25 \times 10^{-7}$. Стандартните топлини на образуване ($Q_{\text{обр}}^0$) при 298 K на веществата/йоните, участващи в ур. **3**, са дадени в таблицата по-долу:

Вещество/йон	$\text{CO}_2(\text{p-p})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{т})$	$\text{HCO}_3^-(\text{p-p})$	$\text{H}^+(\text{p-p})$
$Q_{\text{обр}}^0$, kJ/mol	412,9	285,8	691,2	0,00

- 2 Изчислете равновесната концентрация на водородните йони и стойността на рН на разтвора от въпрос **1**.
- 3 Изчислете топлинния ефект Q^0 на реакцията между разтворения въглероден диоксид $\text{CO}_2(\text{p-p})$ и водата $\text{H}_2\text{O}(\text{т})$ при 25 °C (ур. **3**). Ендо- или екзотермична е реакцията?
- 4 Ако температурата, за която е достигнато равновесие **3**, се повиши, докато концентрацията на разтворения въглероден диоксид се поддържа постоянна, рН на разтвора може да се промени. Направете оценка в каква посока ще се променят стойностите на K_c и равновесната концентрация на $\text{H}^+(\text{p-p})$, и обяснете дали рН ще се повиши или понижи.

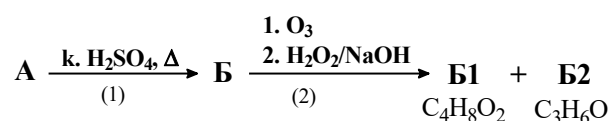
Задача 4

При разработване на растителен екстракт е изолирано съединението **A**, което няма пространствени изомери, не взаимодейства с NaOH и взаимодейства с Na.

За определяне молекулната формула на съединението са използвани данни от елементен анализ и маспектрометрия. За целта 50,0 mg от **A** са изгорени в кислородна атмосфера, при което са отделени 0,1325 g CO_2 и 0,0620 g H_2O . Молната маса на съединението, определена чрез маспектрометрия, е 116,20 g/mol.

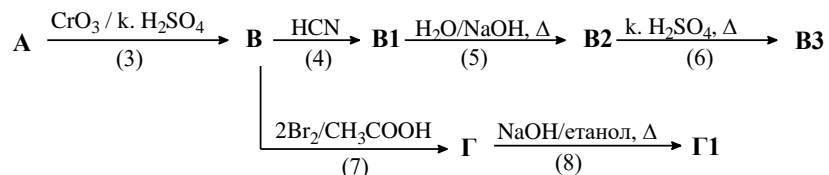
- 1 Определете молекулната формула на **A**, като обосновете отговора си със съответните пресмятания. Запишете към кой клас органични съединения принадлежи **A**, като за целта запишете и формулата на хомоложния ред на този клас съединения.

За определяне на структурната формула на **A** се използва следната последователност от превръщания:



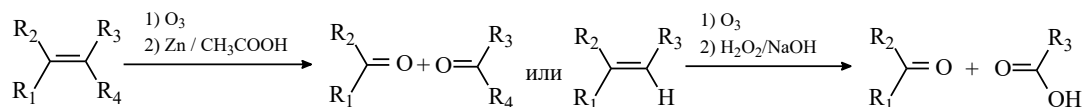
- Съединението **Б** е единствен органичен продукт на преход (1) и взаимодейства с Br_2 в тетрачлорометан.
- 2 Напишете структурните формули на съединенията **Б**, **Б1** и **Б2**. Наименувайте органичното съединение **Б** по IUPAC.
 - 3 Напишете структурната формула на съединението **А** и го наименувайте по IUPAC.

Съединението **А** се окислява от хром(VI) оксид в присъствие на конц. сярна киселина до съединението **В**, което участва в превръщанията от схемата:



- 4 Напишете уравненията на взаимодействията от схемата. Наименувайте органичното съединение **В** по IUPAC.
- 5 Напишете структурните формули на всички изомери на съединението **Б** (без пространствените), които имат в структурата си един четвъртичен въглероден атом.

*За да решите задачата, използвайте информацията: взаимодействието на **Б** с озон се нарича озонлиза и се прилага за „контролирано“ разцепване на двойна C=C връзка, като в зависимост от следващата обработка, се получават карбонилни съединения или карбоксилни киселини.*



$\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3$ и $\text{R}_4 = \text{H}, \text{Alkyl}$:

ПРИМЕРНИ ОТГОВОРИ И РЕШЕНИЯ НА ЗАДАЧИТЕ

V Група

Задача 1

1) а) $(8 \times 60) \text{ min} \times 7 \text{ L/min} + (16 \times 60) \text{ min} \times 8 \text{ L/min} = 11040 \text{ L}$ (въздух за 24 ч.)

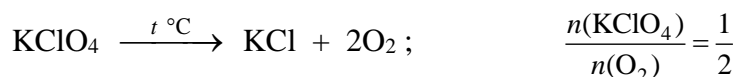
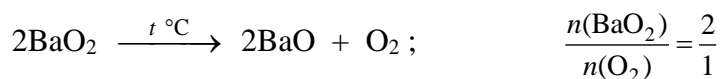
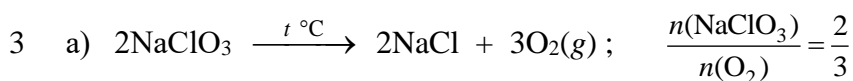
б) $11040 \text{ L} \times 5\% = 552 \text{ L}$ (O_2 за денонощие)

2) При $n, T = \text{const}$: $p_1 V_1 = p_2 V_2$

$$V(\text{O}_2) = \frac{187,0 \text{ bar} \times 10,0 \text{ L}}{1,0 \text{ bar}} = 1870,0 \text{ L}$$

От бутилката ще се освободят: $1870,0 - 10,0 = 1860,0 \text{ L O}_2$

– в „изпразнената“ бутилка (1,0 bar, 15,0 °C) има 10,0 L O_2



бi) От молните отношения (т.3а) и състава на сместа:

$$n(\text{O}_2) = 1,5n(\text{NaClO}_3) + 0,5n(\text{BaO}_2) + 2n(\text{KClO}_4) =$$

$$= 1,5 \times \frac{94\%m(\text{смес})}{M(\text{NaClO}_3)} + 0,5 \times \frac{5\%m(\text{смес})}{M(\text{BaO}_2)} + 2 \times \frac{1\%m(\text{смес})}{M(\text{KClO}_4)}$$

$$n(\text{O}_2) = 1,5 \times \frac{0,94 \times 1,00 \times 10^3 \text{ g}}{106,44 \text{ g/mol}} + 0,5 \times \frac{0,05 \times 1,00 \times 10^3 \text{ g}}{169,33 \text{ g/mol}} + 2 \times \frac{0,01 \times 1,00 \times 10^3 \text{ g}}{138,55 \text{ g/mol}} = 13,54 \text{ mol}$$

$$V(\text{O}_2) = n(\text{O}_2)V_m$$

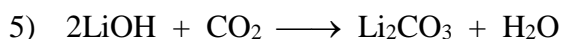
$$V_m = \frac{RT}{p} = \frac{0,08314 \text{ L bar K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 288,0 \text{ K}}{1,0 \text{ bar}} = 23,94 \text{ L/mol}$$

$$V(\text{O}_2) = 13,54 \text{ mol} \times 23,94 \text{ L/mol} = 324,1 \text{ L}$$

бii) $\frac{1}{3} \times \frac{324,2 \text{ L}}{5,0 \text{ L min}^{-1}} = 21,6 \text{ min}$

4) Ако NaClO_3 е 100%: $n(\text{O}_2) = 1,5 \times \frac{1,00 \times 10^3 \text{ g}}{106,45 \text{ g/mol}} = 14,09 \text{ mol} (> 13,54 \text{ mol})$

– Ще се получи повече кислород

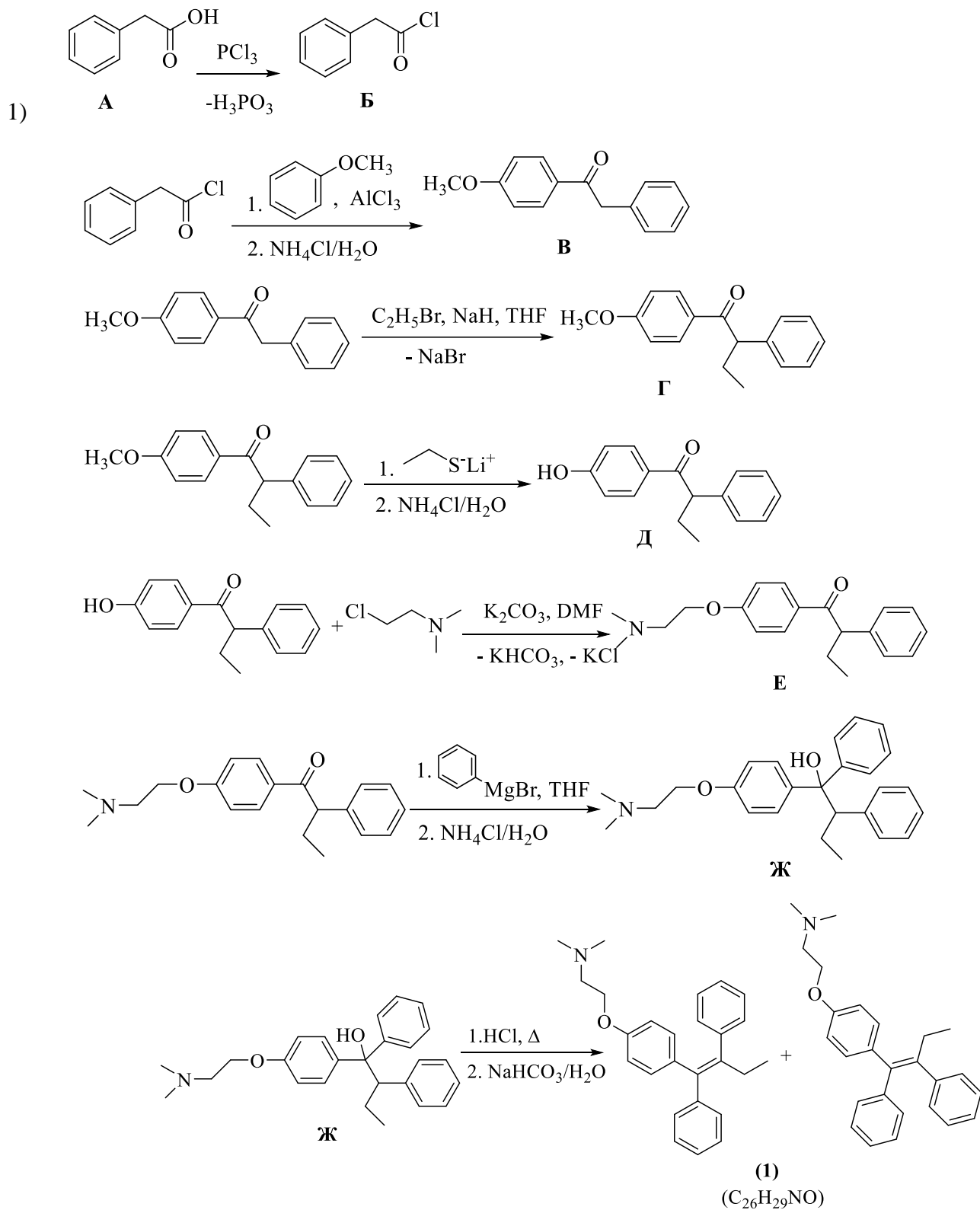


6) $n(\text{CO}_2) = \frac{1}{2}n(\text{LiOH}) = \frac{1}{2} \times \left(\frac{m}{M} \right)_{\text{LiOH}} = \frac{V(\text{CO}_2)}{V_m}$

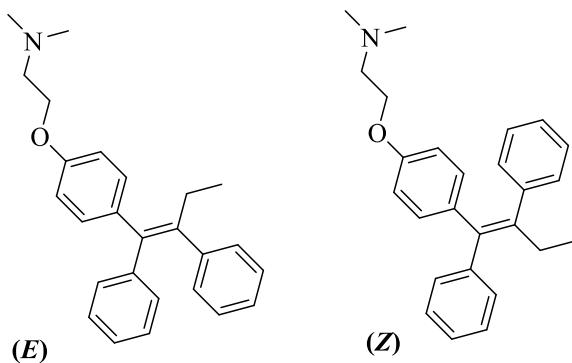
$$V(\text{CO}_2) = \frac{1}{2} \times \frac{600 \text{ g}}{23,95 \text{ g/mol}} \times 23,94 \text{ L/mol} = 299,9 \text{ L}$$

Човек отделя толкова CO_2 , колкото O_2 консумира: 552 L/d (вж. т.1); $\frac{299,9 \text{ L}}{552 \text{ L}/24 \text{ h}} = 13,0 \text{ h}$

Задача 2



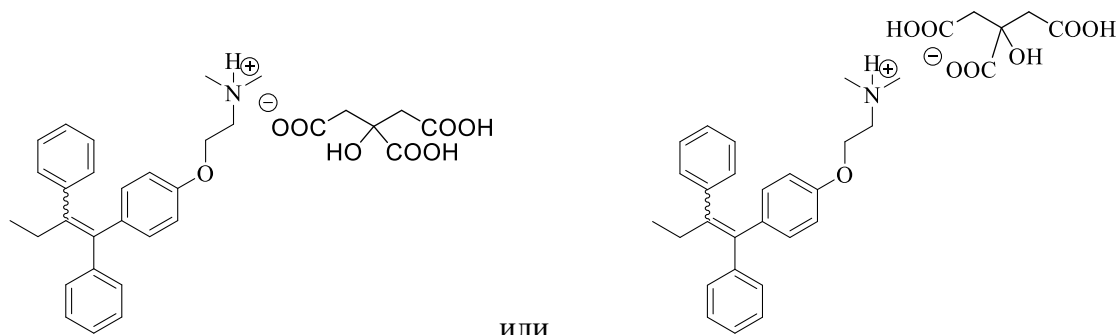
2) Стереизомери на (1):



Съединенията са π-диастереомери.

3) Да. π-диастереомерите имат различни сорбционни свойства и различни R_f стойности.

4) Цитрат на (1):



или

Задача 3

$$1) \quad [\text{CO}_2(\text{p-p})] = K_{\text{H}} \times p(\text{CO}_2(\text{r}))$$

$$[\text{CO}_2(\text{p-p})] = 0,0343 \text{ (mol/L)/atm} \times 415 \times 10^{-6} \text{ atm} = 1,42 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$2) \quad \text{От израза за равновесната константа:} \quad K_c = \frac{[\text{H}^+(\text{p-p})][\text{HCO}_3^-(\text{p-p})]}{[\text{CO}_2(\text{p-p})]}$$

$$\text{От стехиометрията на ур. 3:} \quad [\text{H}^+(\text{p-p})] = [\text{HCO}_3^-(\text{p-p})]$$

$$K_c = \frac{[\text{H}^+(\text{p-p})]^2}{[\text{CO}_2(\text{p-p})]}; \quad [\text{H}^+(\text{p-p})] = \sqrt{K_c [\text{CO}_2(\text{p-p})]}$$

$$[\text{H}^+(\text{p-p})] = \sqrt{4,25 \times 10^{-7} \times 1,42 \times 10^{-5}} = 2,46 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\lg([\text{H}^+(\text{p-p})]) = -\lg(2,46 \times 10^{-6}) = 5,61$$

$$3) \quad Q^0 = Q_{\text{обр}}^0(\text{HCO}_3^-(\text{p-p})) + Q_{\text{обр}}^0(\text{H}^+(\text{p-p})) - Q_{\text{обр}}^0(\text{CO}_2(\text{p-p})) - Q_{\text{обр}}^0(\text{H}_2\text{O}(\text{r})) =$$

$$= 691,2 - 412,9 - 285,8 = -7,5; \quad \Rightarrow \text{реакцията е ендотермична}$$

4) С повишаване на температурата: спонтанно протича правата реакция – K_c нараства, концентрацията на водородните йони $[\text{H}^+(\text{p-p})]$ нараства и pH се понижава.

Задача 4

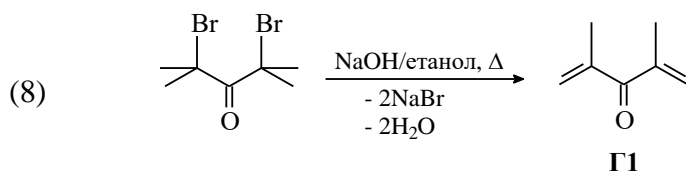
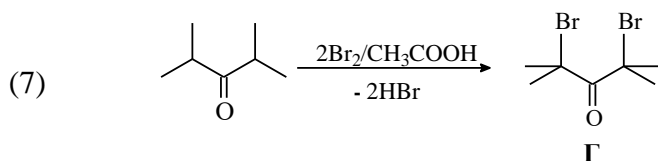
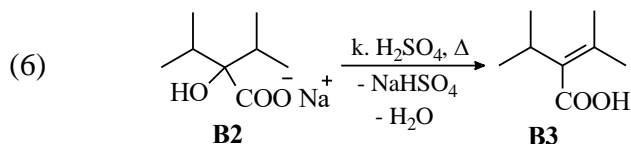
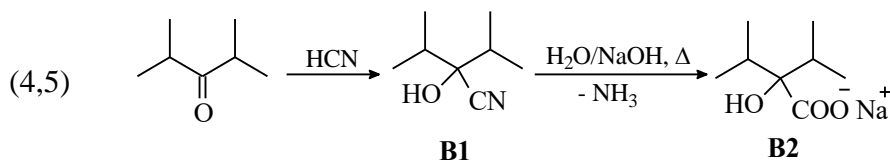
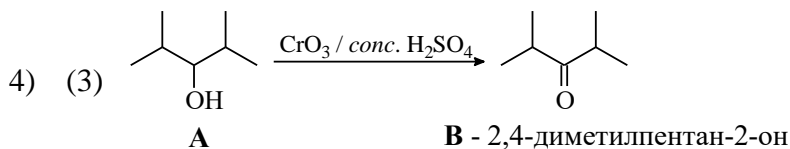
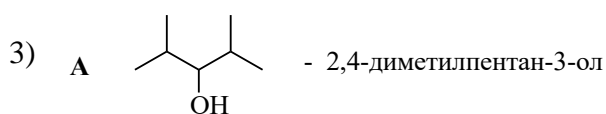
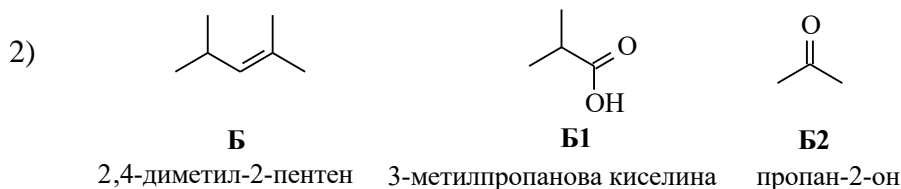
$$1) \quad w(\text{C}) = \frac{m(\text{CO}_2) \times A_r(\text{C})}{M_r(\text{CO}_2) \times m_{(\text{spl.})}} \times 100 = \frac{0,1325 \times 12,011}{44,009 \times 0,0500} \times 100 = 72,32\%$$

$$w(\text{H}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O}) \times 2 \times A_r(\text{H})}{M_r(\text{H}_2\text{O}) \times m_{(\text{spl.})}} \times 100 = \frac{0,0620 \times 2 \times 1,008}{18,015 \times 0,0500} \times 100 = 13,88\%$$

$$\frac{72,32}{12,011} : \frac{13,88}{1,008} : \frac{13,80}{15,999} = 6,021 : 13,77 : 0,863 = 7 : 16 : 1$$

Молекулна формула на **A**: $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}$. Тази формула отговаря на определената молна маса на съединението.

Съединението е наситен алкохол. Формулата на хоможния ред е: $(\text{C}_n\text{H}_{(2n+2)}\text{O})$



5) Изомери на **Б**:

