

LVI НАЦИОНАЛНА ОЛИМПИАДА

ПО ХИМИЯ И ОПАЗВАНЕ НА ОКОЛНАТА СРЕДА

Областен кръг, 10 февруари 2024 год.

Група V

ВЪПРОСИ И ЗАДАЧИ

Задача 1

В състава на неизвестно съединение **Z** участват три елемента. Проба от това съединение с маса 10,800 g внимателно е обработена с газообразен хлор. Протича химичен процес, при който се образуват два хлорида с обща маса 50,00 g и хлороводород, от който е получена солна киселина с маса 400,0 g и масова част на хлороводорода в нея 10,40 %. Масовата част на единия елемент в **Z** е 18,29 %, а масовата част на същия елемент в образувания хлорид е 16,37 %.

1. Изчислете масата на отделения хлороводород.
2. Изчислете масите на образуваните два хлорида.
3. Определете кои са елементите, влизащи в състава на **Z**, и запишете формулите на двата хлорида.
4. Определете молното отношение на трите елемента в неизвестното съединение **Z** и запишете химичната му формула.
(химичната формула на **Z** съвпада с емпиричната формула).
5. Изразете описания процес с химично уравнение и го изравнете с електронен баланс.

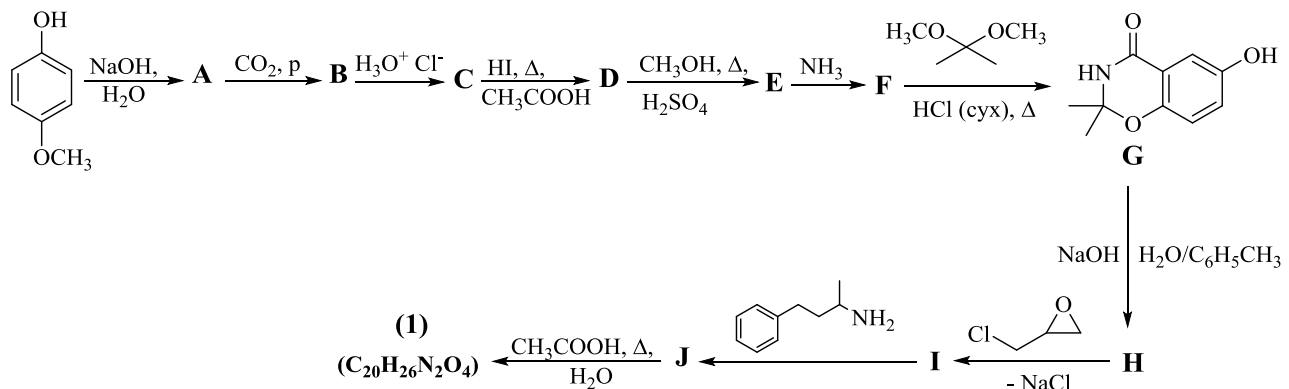
Съединението **Z** е бяло кристално вещество, практически неразтворимо във въглеводороди, но разтворимо в диетилов етер, тетраhydroфуран, диоксан. То реагира бурно с вода – протича хидролизна реакция. Стандартните енталпии на образуване на реагиращите вещества и продуктите (**D**, **E** и **L**) на тази реакция са следните: $\Delta_f H^\circ(\mathbf{Z}_{(тв)}) = -116,30 \text{ kJ/mol}$; $\Delta_f H^\circ(\mathbf{H}_2\mathbf{O}_{(т)}) = -285,83 \text{ kJ/mol}$; $\Delta_f H^\circ(\mathbf{D}_{(p-p)}) = -508,48 \text{ kJ/mol}$; $\Delta_f H^\circ(\mathbf{E}_{(тв)}) = -1277,0 \text{ kJ/mol}$; $\Delta_f H^\circ(\mathbf{L}_{(г)}) = 0 \text{ kJ/mol}$.

6. Предложете начин да се предотврати прекалено бурната реакция на **Z** с вода.
7. Изразете с термохимично уравнение реакцията на **Z** с вода и изчислете реакционната енталпия $\Delta_r H^\circ$ при стандартни условия (в kJ/mol).

Задача 2

Съединението (**1**) е аналог на лекарствен препарат от групата на β -блокери.

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

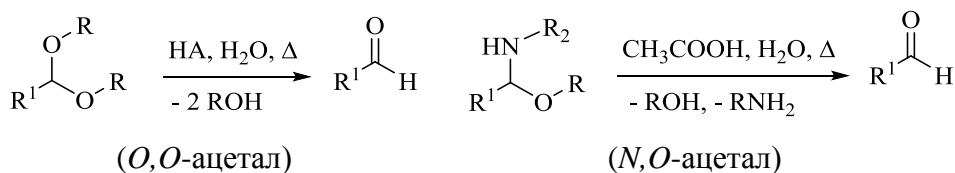


За веществата и реакциите от схемата е известно:

- ✓ Съединенията **A** – **J** и продуктът (**1**) са органични.
- ✓ Преходът **A** → **B** (реакция на Колбе) е реакция на монокарбосилиране.
- ✓ Оксираниите са тричленни циклични етери, които са високо реактивоспособни в реакции с нуклеофили. При несиметрични оксирани в основна среда нуклеофилът се свързва с по-малко заместения въглероден атом, а в кисела среда – с по-заместения въглероден атом.



- ✓ Ацеталите са производни на карбонилните съединения и хидролизират в кисела среда:



1. Напишете взаимодействията от схемата за получаване на съединението (**1**).
2. Означете със звездичка стереоцентъра(овете) в (**1**).
3. Като използвате клиновидни формули, напишете стереоизомерите на (**1**). Означете какъв вид стереоизомери са един спрямо друг.

Задача 3

Смес от два метала – един, образуващ двузаряден и един, образуващ тризаряден йон – с маса 23,98 g е обработена с концентрирана азотна киселина и е получен нитрат с двузарядния метален йон, азотен диоксид и твърд остатък.

Азотният диоксид е пропуснат през разтвор на калиева основа, при което се получават две соли. При термично разлагане едната сол се превръща в другата и се отделят 2,84 L кислород.

Неразтвореният твърд остатък се разтваря, както в неокисляващи киселини, така и в основи. При неговото взаимодействие с хлороводород се получават 40,00 g сол и се отделят 10,22 L водород.

Бележка. За обемите на газовете при 0 °C и 1 bar $V_m = 22,711 \text{ L/mol}$.

1. Изразете с изравнени химични уравнения следните взаимодействия:
 - на изходната метална смес с конц. азотна киселина, на получения азотен диоксид с калиева основа и термичното разлагане на едната от получените при това соли;
 - на неразтворения в азотната киселина остатък от изходната смес с газ хлороводород и разтварянето му в конц. натриева основа.

Определете кои са металите в изходната смес и колко е масата на всеки от тях.

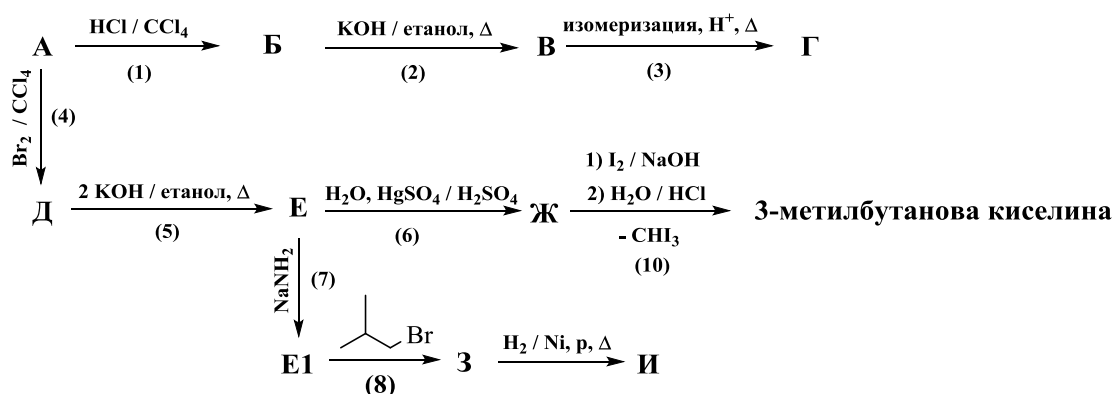
2. Ще се повиши, ще се понижи или няма да се промени рН на разтвора на калиева основа след пропускането на азотния диоксид през него? Обяснете.
3. Колко трябва да е обемът на 10% разтвор на калиева основа ($\rho = 1,091 \text{ g/mL}$), за да се улови напълно азотният диоксид от взаимодействието с азотната киселина, ако за сигурно улавяне на газа, количеството на основата уловител трябва да е в 25% излишък?

Задача 4

За определяне молекулната формула на съединението **A** са изгорени 250 mg от него в атмосфера на чист кислород. В резултат са събрани 784 mg CO₂ и 321 mg H₂O. Молната маса на съединението, определена чрез маспектрометрия, е 84,162 g/mol.

1. Определете молекулната формула на **A**, като обосновете отговора си със съответните пресмятания.

Структурната формула на **A** може да се определи, като се използва следната последователност от превръщания:



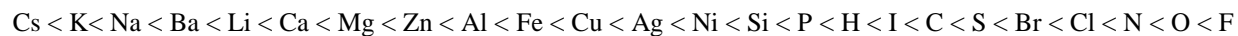
- Съединенията **A** и **B** са изомери. В резултат на процес (1) се получава съединението **B** като главен продукт.
 - При обработка на **B** с киселина, процес (3), се получава съединението **Г**, изомер на **A** и **B**, който няма геометрични изомери.
2. Напишете уравненията на взаимодействията от схемата. Всички съединения от **A** до **И** са органични. Наименувайте съединенията **Д**, **Е**, **Ж** и **З** по IUPAC.
 3. Напишете структурната формула на съединението **A** и го наименувайте по IUPAC.
 4. Напишете структурните формули на геометричните изомери на **B** и ги наименувайте по IUPAC, с отчитане стереохимията им в съответните наименования.

ПЕРИОДИЧНА ТАБЛИЦА НА ХИМИЧНИТЕ ЕЛЕМЕНТИ

Период	1	←————— Група —————→															18	
	IA											IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA	
1	1 H 1,0080																2 He 4,0026	
2	3 Li 6,94	4 Be 9,0122											5 B 10,81	6 C 12,011	7 N 14,007	8 O 15,999	9 F 18,998	10 Ne 20,180
3	11 Na 22,990	12 Mg 24,305	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26,982	14 Si 28,085	15 P 30,974	16 S 32,06	17 Cl 35,45	18 Ar 39,95
4	19 K 39,098	20 Ca 40,078	21 Sc 44,956	22 Ti 47,867	23 V 50,942	24 Cr 51,996	25 Mn 54,938	26 Fe 55,845	27 Co 58,933	28 Ni 58,693	29 Cu 63,546	30 Zn 65,38	31 Ga 69,723	32 Ge 72,630	33 As 74,922	34 Se 78,971	35 Br 79,904	36 Kr 83,798
5	37 Rb 85,468	38 Sr 87,62	39 Y 88,906	40 Zr 91,224	41 Nb 92,906	42 Mo 95,95	43 Tc (97)	44 Ru 101,07	45 Rh 102,91	46 Pd 106,42	47 Ag 107,87	48 Cd 112,41	49 In 114,82	50 Sn 118,71	51 Sb 121,76	52 Te 127,60	53 I 126,90	54 Xe 131,29
6	55 Cs 132,91	56 Ba 137,33	57 La 138,91	72 Hf 178,49	73 Ta 180,95	74 W 183,84	75 Re 186,21	76 Os 190,23	77 Ir 192,22	78 Pt 195,08	79 Au 196,97	80 Hg 200,59	81 Tl 204,38	82 Pb 207,2	83 Bi 208,98	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)
7	87 Fr (223)	88 Ra (226)	89 Ac (227)	104 Rf (267)	105 Db (268)	106 Sg (269)	107 Bh (270)	108 Hs (269)	109 Mt (277)	110 Ds (281)	111 Rg (282)	112 Cn (285)	113 Nh (286)	114 Fl (290)	115 Mc (290)	116 Lv (293)	117 Ts (294)	118 Og (294)

лантаноиди	57 La 138,906	58 Ce 140,12	59 Pr 140,91	60 Nd 144,24	61 Pm (145)	62 Sm 150,36	63 Eu 151,96	64 Gd 157,25	65 Tb 158,93	66 Dy 162,50	67 Ho 164,93	68 Er 167,26	69 Tm 168,93	70 Yb 173,05	71 Lu 174,97
актиноиди	89 Ac (227)	90 Th 232,04	91 Pa 231,04	92 U 238,03	93 Np (237)	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (252)	100 Fm (257)	101 Md (258)	102 No (259)	103 Lr (262)

РЕД НА ЕЛЕКТРООТРИЦАТЕЛНОСТ



РЕД НА ОТНОСИТЕЛНА АКТИВНОСТ

Li	K	Ba	Ca	Na	Mg	Al	H ₂ +2OH ⁻	Zn	Fe	Ni	Pb	H ₂	Cu	4OH ⁻	Ag	Hg	2H ₂ O	2Cl ⁻	Au
Li ⁺	K ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	2H ₂ O	Zn ²⁺	Fe ²⁺	Ni ²⁺	Pb ²⁺	2H ⁺	Cu ²⁺	O ₂ +2H ₂ O	Ag ⁺	Hg ²⁺	O ₂ +4H ⁺	Cl ₂	Au ³⁺

Разтворимост във вода на соли, хидроксида и киселини

катиони аниони	H ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Na ⁺	Ag ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Zn ²⁺	Cu ²⁺	Pb ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Al ³⁺
OH ⁻	X	Г			MP		CP	MP	MP	MP	MP	MP	MP	MP
Cl ⁻					MP						CP			
Br ⁻					MP						CP			
Г					MP					MP*	MP		*	
S ²⁻	Г				MP				MP	MP	MP	MP	MP	BB
SO ₃ ²⁻	Г				CP	MP	MP	CP	CP		MP	CP		
SO ₄ ²⁻					CP	MP	CP				MP			
NO ₃ ⁻														
PO ₄ ³⁻					MP	MP	MP	MP	MP	MP	MP	MP	MP	MP
CO ₃ ²⁻	Г				MP	MP	MP	MP	MP	MP	MP	MP	BB	BB
CrO ₄ ²⁻					MP	MP			MP	MP	MP	MP	MP	

Г – Газ

MP – Малко разтворимо вещество

* – Протича редокс реакция

CP – Средно разтворимо вещество

BB – Взаимодействия с вода

MP* – Малко разтворимо вещество, образувано след редокс реакция

ПРИМЕРНИ ОТГОВОРИ И РЕШЕНИЯ НА ЗАДАЧИТЕ

Задача 1

1. $m(\text{HCl}) = m(\text{p-p на HCl}) \times w(\text{HCl}) = 400,0 \times 0,1040 = \mathbf{41,60 \text{ g}}$

2. Означаваме хлорида на елемента **X** с XCl_d , а хлорида на елемента **Y** с YCl_f

$$m(\text{X}) = m(\text{Z}) \times w(\text{X в Z}) = 10,800 \times 0,1829 = 1,975 \text{ g}$$

$$m(\text{XCl}_d) = m(\text{X}) / w(\text{X в XCl}_d) = 1,975 / 0,1637 = \mathbf{12,06 \text{ g}}$$

$$m(\text{YCl}_f) = m(\text{двата хлорида}) - m(\text{XCl}_d) = 50,00 - 12,06 = \mathbf{37,94 \text{ g}}$$

3. При реакцията се образува **хлороводород**.

Следователно единият елемент в състава на **Z** е **водород, H**

$$m(\text{H}) = n(\text{HCl}) \times M(\text{H}) = (m(\text{HCl}) / M(\text{HCl})) \times M(\text{H}) = (41,60 / 36,458) \times 1,008 = 1,150 \text{ g}$$

Означаваме молните маси на двата неизвестни елемента с $M(\text{X})$ и $M(\text{Y})$.

За XCl_d :

$$w(\text{X}) = M(\text{X}) / (M(\text{X}) + d \times M(\text{Cl}))$$

$$M(\text{X}) = d \times M(\text{Cl}) \times w(\text{X}) / (1 - w(\text{X}))$$

$$M(\text{X}) = d \times 35,45 \times 0,1637 / (1 - 0,1637)$$

$$M(\text{X}) = d \times 6,939$$

За $d = 1$, $M(\text{X}) = \mathbf{6,939 \text{ g/mol}}$; **X е Li; XCl_d е LiCl**

$$m(\text{Y}) = m(\text{Z}) - m(\text{Li}) - m(\text{H}) = 10,800 - 1,975 - 1,150 = 7,675 \text{ g}$$

За YCl_f :

$$w(\text{Y}) = m(\text{Y}) / m(\text{YCl}_f) = M(\text{Y}) / (M(\text{Y}) + f \times M(\text{Cl}))$$

$$7,675 / 37,94 = M(\text{Y}) / (M(\text{Y}) + f \times 35,45); \quad M(\text{Y}) = f \times 8,990$$

За $f = 1$, $M(\text{Y}) = \mathbf{8,990 \text{ g/mol}}$; **Y може да е Be; YCl_f е BeCl – не съществува.**

За $f = 2$, $M(\text{Y}) = \mathbf{17,98 \text{ g/mol}}$; **няма такъв елемент.**

За $f = 3$, $M(\text{Y}) = \mathbf{26,97 \text{ g/mol}}$; **Y е Al; YCl_f е AlCl₃.**

4. Означаваме химичната формула на **Z** с $\text{Li}_a\text{Al}_b\text{H}_c$.

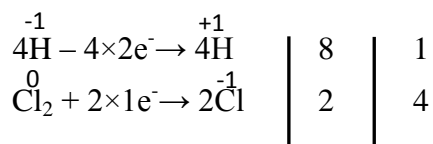
$$a:b:c = (1,975/6,94):(7,675/26,982):(1,150/1,008)$$

$$a:b:c = 0,2846:0,2844:1,141$$

$$a:b:c \text{ 1:1:4}$$

Химичната формула на **Z** е **LiAlH₄**

5. $\text{LiAlH}_4 + 4\text{Cl}_2 \rightarrow \text{LiCl} + \text{AlCl}_3 + 4\text{HCl}$



6. За да се предотврати прекалено бурната реакция, към водата се добавя органичен разтворител (диетилов етер, тетраhydroфуран или диоксан).

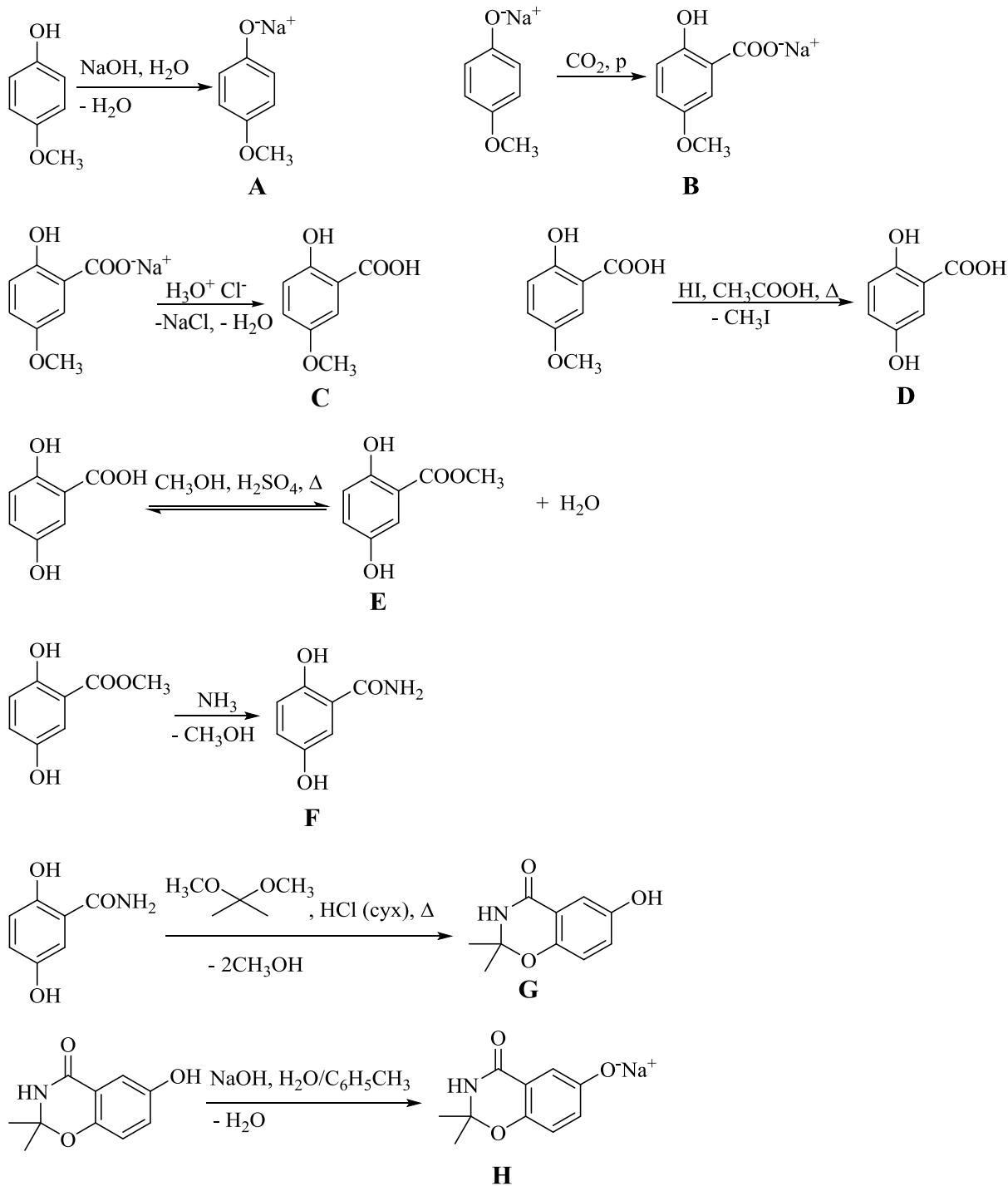


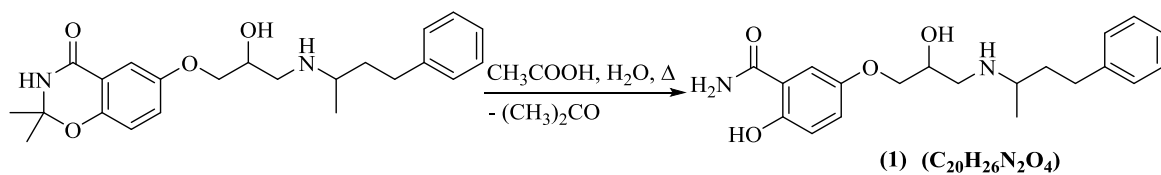
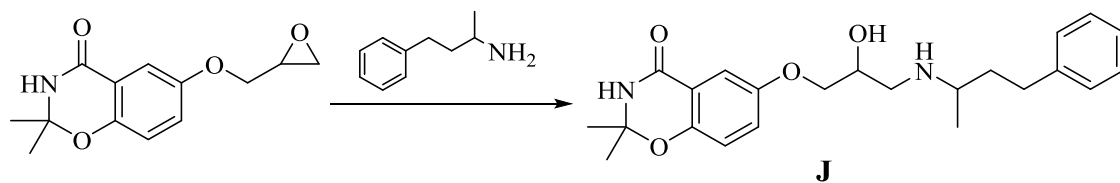
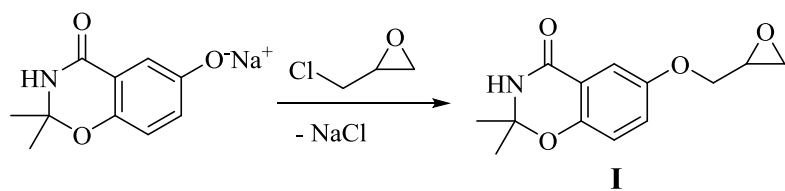
$$\Delta_r H^0 = \Delta_f H^0(\text{LiOH}(\text{p-p})) + \Delta_f H^0(\text{Al}(\text{OH})_3(\text{TB})) - \Delta_f H^0(\text{LiAlH}_4(\text{TB})) - 4 \times \Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}(\text{T}))$$

$$\Delta_r H^0 = -508,48 - 1277,0 - (-116,3) - 4 \times (-285,83) = -525,86 \text{ kJ/mol}$$

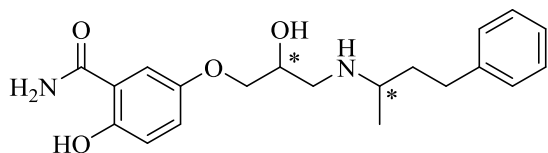
Задача 2

1.

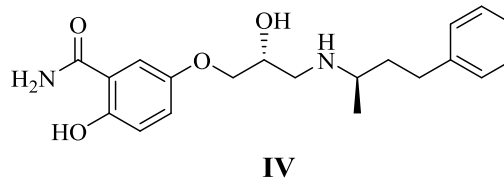
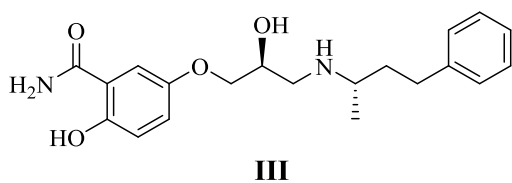
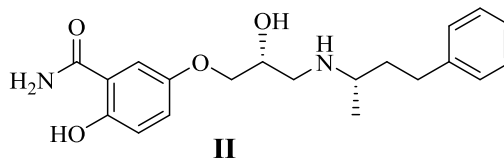
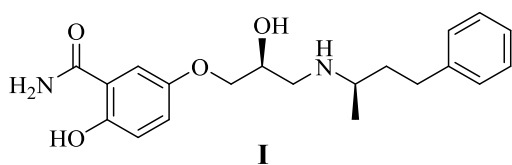




2. Стерецентрове в **(1)**:



3. Стереизомери на **(1)**:



Енантиомери

I и **II** **I** и **III**

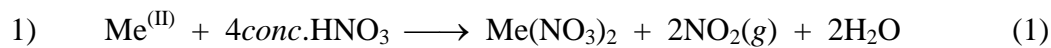
III и **IV** **I** и **IV**

σ-Диастереомери

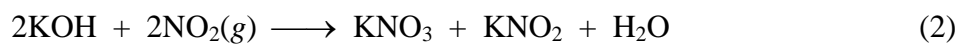
II и **III**

II и **IV**

Задача 3



$$n(\text{Me}^{(\text{III})}) = \frac{1}{2} n(\text{NO}_2)$$



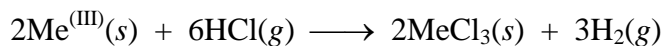
$$n(\text{NO}_2) = 2n(\text{KNO}_2)$$



$$n(\text{KNO}_2) = 2n(\text{O}_2) = 2 \times \frac{2,84 \text{ L}}{22,711 \text{ L/mol}} = 0,25(0) \text{ mol}$$

От (1), (2) и (3):

$$(*) \quad n(\text{Me}^{\text{III}}) = 0,5 \times 2 \times 0,250 \text{ mol} = 0,25(0) \text{ mol}$$



$$n(\text{Me}^{\text{III}}) = n(\text{MeCl}_3) = \frac{2}{3}n(\text{H}_2) = \frac{2}{3} \times \frac{10,22 \text{ L}}{22,711 \text{ L/mol}} = 0,30(0) \text{ mol}$$

$$m(\text{MeCl}_3) = 0,300 \text{ mol} \times (M(\text{Me}) + 3 \times 35,45 \text{ g/mol}) = 40,00 \text{ g}$$

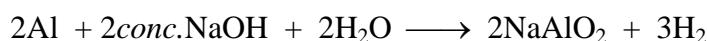
$$M(\text{Me}^{\text{III}}) = 26,98(3) \text{ g/mol}, \quad \Rightarrow \quad \text{Me}^{\text{III}} - \text{Al}$$

$$m(\text{Al}) = 0,300 \text{ mol} \times 26,983 \text{ g/mol} = 8,095 \text{ g}$$

$$m(\text{Me}^{\text{III}}) = 23,98 - 8,095 = 15,885 \text{ g}$$

$$\text{От } (*): \quad M(\text{Me}^{\text{III}}) = \frac{15,885 \text{ g}}{0,250 \text{ mol}} = 63,54 \rightarrow 63,5 \text{ g/mol} \quad \Rightarrow \quad \text{Me}^{\text{III}} - \text{Cu}$$

Разтваряне на алуминий в конц. NaOH:



- 2) Съгласно уравнение (2) от 2 мола силна основа (KOH, pH >> 7) се получават: 1 мол KNO₃ (pH = 7) – понижава се основността и 1 мол KNO₂ (pH > 7) – компенсира понижението, но недостатъчно, защото няма ефекта на силна основа. Краен резултат: pH на калиевата основа се понижава, но разтворът остава основен (няма киселинен агент).
Или: 1 мол KNO₃ (pH = 7) и 1 мол KNO₂ (pH > 7). Това понижава pH на разтвора на основата

- 3) От (1) и (*): $n(\text{NO}_2) = 2n(\text{Me}^{\text{III}}) = 0,500 \text{ mol}$

Необходимата KOH за поглъщане на NO₂ е: $n(\text{KOH}) = 0,500 \text{ mol} \times 125\% = 0,625 \text{ mol}$

$$c(\text{KOH}) = w(\text{KOH}) \times \frac{\rho}{M(\text{KOH})} \times 1000 \frac{\text{mL}}{\text{L}} = \frac{10 \text{ g}}{100 \text{ g}} \times \frac{1,091 \text{ g/mL}}{56,105 \text{ g/mol}} \times 1000 \frac{\text{mL}}{\text{L}} = 1,945 \text{ mol/L}$$

$$V(\text{KOH}) = \frac{0,625 \text{ mol}}{1,945 \text{ mol/L}} = 0,32 \text{ L}$$

Задача 4

$$1. \quad w(\text{C})\% = \frac{m_{(\text{CO}_2)} \times A_{(\text{C})}}{M_{(\text{CO}_2)} \times m} \times 100 = \frac{0,784 \times 12,011}{44,009 \times 0,250} \times 100 = 85,6\% \text{ C}$$


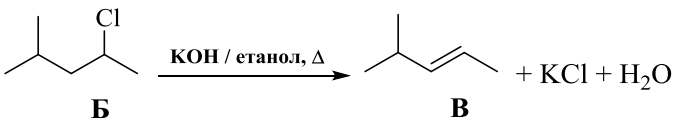
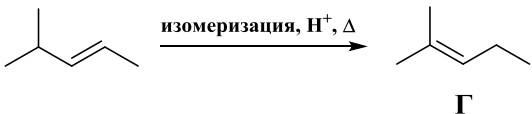
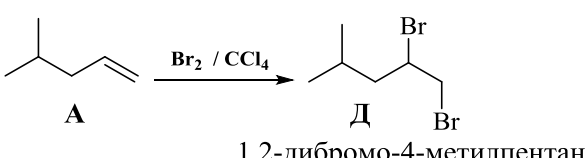
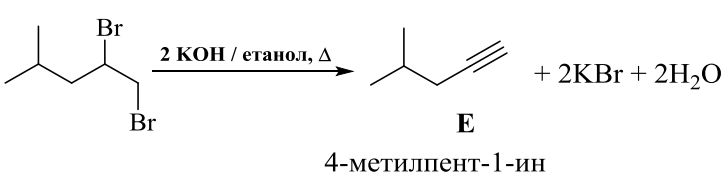
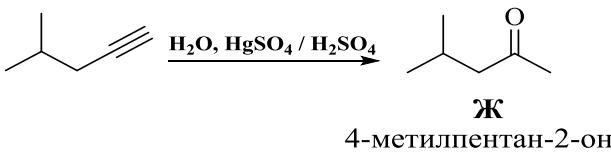
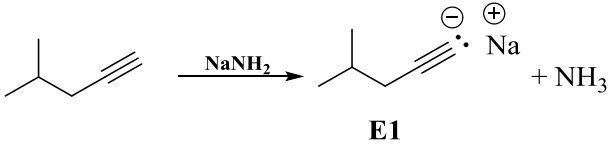
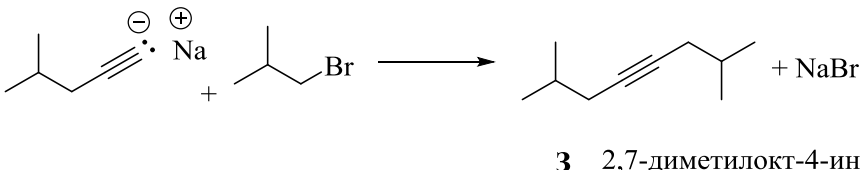
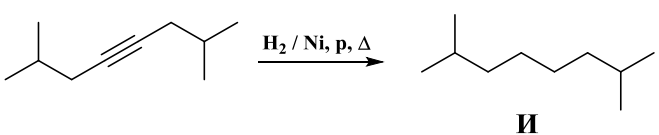
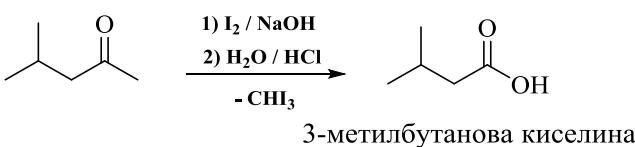
$$w(\text{H})\% = \frac{m_{(\text{H}_2\text{O})} \times 2 \times A_{(\text{H})}}{M_{(\text{H}_2\text{O})} \times m} \times 100 = \frac{0,321 \times 2 \times 1,008}{18,015 \times 0,250} \times 100 = 14,4\% \text{ H}$$

$$\frac{85,6}{12,011} : \frac{14,4}{1,008} = 7,1 : 14,3 = 1 : 2$$

От молната маса се определя броя въглеродни атоми:

$$84,162 = x \times 2,011 + 2x \times 1,008 \Rightarrow x = \frac{84,162}{12,011 + 2 \times 1,008} = \frac{84,162}{14,027} = 6$$

Молекулната формула на **A** е **C₆H₁₂**

2. (1)  **A** $\xrightarrow{\text{HCl} / \text{CCl}_4}$ **B**
- (2)  **B** $\xrightarrow{\text{KOH} / \text{етанол}, \Delta}$ **B** + KCl + H₂O
- (3)  $\xrightarrow{\text{изомеризация}, \text{H}^+, \Delta}$ **Г**
- (4)  **A** $\xrightarrow{\text{Br}_2 / \text{CCl}_4}$ **Д**
1,2-дибромо-4-метилпентан
- (5)  $\xrightarrow{2 \text{ KOH} / \text{етанол}, \Delta}$ **Е** + 2KBr + 2H₂O
4-метилпент-1-ин
- (6)  $\xrightarrow{\text{H}_2\text{O}, \text{HgSO}_4 / \text{H}_2\text{SO}_4}$ **Ж**
4-метилпентан-2-он
- (7)  $\xrightarrow{\text{NaNH}_2}$ **Е1** + NH₃
- (8)  $\xrightarrow{+ \text{Br-CH}_2\text{-C(CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3}$ **З** 2,7-диметилокт-4-ин + NaBr
- (9)  $\xrightarrow{\text{H}_2 / \text{Ni}, \text{p}, \Delta}$ **И**
- (10)  $\xrightarrow[1) \text{ I}_2 / \text{NaOH}]{2) \text{ H}_2\text{O} / \text{HCl}}$ **3-метилбутанова киселина** - CH₃I

