

LVIII НАЦИОНАЛНА ОЛИМПИАДА
ПО ХИМИЯ И ОПАЗВАНЕ НА ОКОЛНАТА СРЕДА

Национален кръг, 20 март 2021 год.

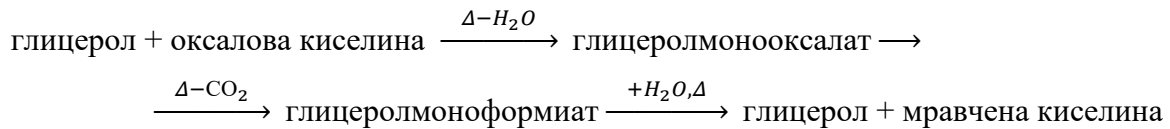
Група V

ВЪПРОСИ И ЗАДАЧИ

V Група

Задача 1

Лабораторен метод за получаване на мравчена киселина може да се представи със схемата:



Целият процес се извършва при 110 °C и накрая мравчената киселина се отделя чрез дестилация с водна пара. Ако превръщането не е пълно, в дестилата ще премине и нереагиралата оксалова киселина.

1 Изразете с химични уравнения представените на схемата превръщания.

Дестилатът е разделен на две части, като едната има 4 пъти по-малък обем от другата. Към по-голямата част е добавена сярна киселина и е нагривана, при което се получава вода и се отделя смес от въглеродни оксиди. Ако газовата смес се пропусне през разтвор на натриева основа, обемът ѝ намалява с 3,8%. По-малката част от дестилата е разрежена с вода и 1/10 част от получения разтвор е титрувана с 6,72 mL 0,108 mol/L натриева основа.

2 Изразете с химични уравнения химичните процеси, които протичат при описаните обработки на дестилата.

3 Определете колко е масовото отношение на мравчена и оксалова киселина в дестилата, и колко е била масата на изходния кристалохидрат на оксалова киселина*, подложена на обработка.

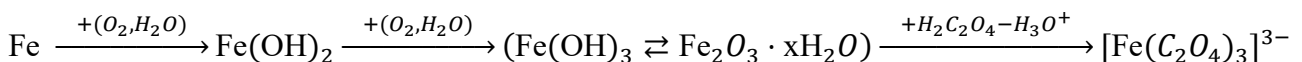
*Оксаловата киселина кристализира като дихидрат.

При нагриване в кисела среда в присъствие на платина, мравчената киселина се разлага, като се отделя водород. На базата на това превръщане, мравчената киселина се разглежда като „резервоар“, в който може да се съхранява повече водород при нормално (атмосферно) налягане, отколкото в бутилка със състен газ.

4 а) Изразете с химично уравнение разлагането на мравчена киселина до водород.

б) Колко литра при 350 bar и 20 °C е водородът, който може да се получи от 1 литър мравчена киселина?

Основно приложение на оксаловата киселина е за почистване от ръжда на изделия от желязо. Това се дължи на образуването на стабилна водоразтворима комплексна сол $Na_3Fe(C_2O_4)_3$. Ако приемем, че ръждата е със състав $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$, получаването ѝ и следващото ѝ отстраняване може да се изрази със следната схема:



5 Изразете с химични уравнения процесите от схемата.

$$R = 0,08314 \text{ L bar K}^{-1} \text{ mol}^{-1}; \rho(\text{HCOOH}) = 1,220 \text{ kg/L}$$

Задача 2

Съединение (1) е включено в списъка с топ 200 от най-продаваните лекарства за 2010 година.

На *Схема 1* е описано получаването на съединение (1) като рацемат.

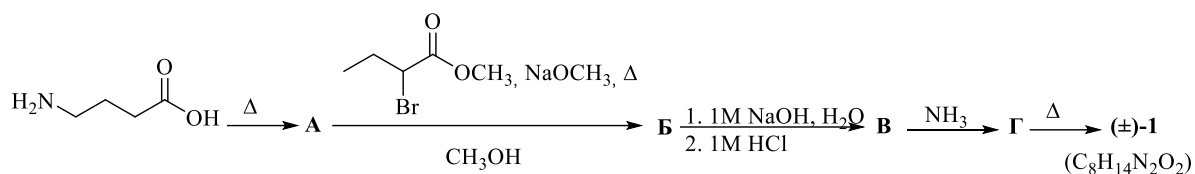


Схема 1

От двата изомера на съединение (1), изомерът (S)-(1) е с по-висока активност. За първи път (S)-(1) е изолиран като индивидуален изомер, както е описано в *Схема 2*:

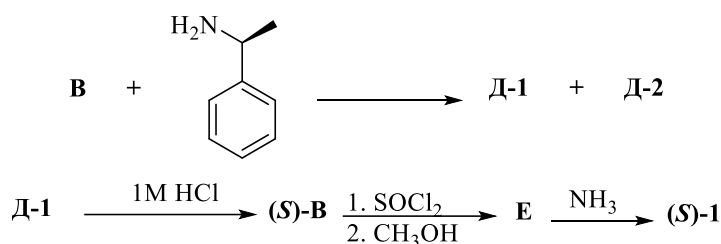


Схема 2

На *Схема 3* е представен първият описан в литературата метод за синтез на изомера (S)-(1):

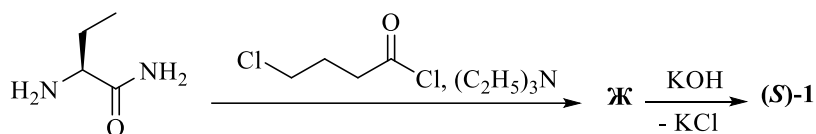


Схема 3

На *Схема 4* е представен нов метод за синтез на (S)-(1):

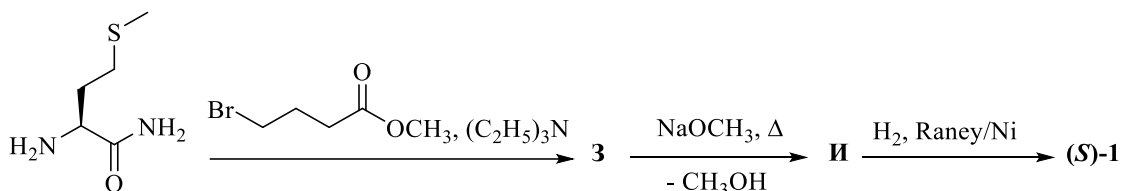


Схема 4

За реакциите и реагентите от схемите е известно, че:

- ✓ Съединенията А – И и продуктът (1) са органични.
- ✓ Получаването на съединението А и преходите $\Gamma \rightarrow (\pm)\text{-1}$; $\text{Ж} \rightarrow (\text{S})\text{-1}$ и $\text{З} \rightarrow \text{И}$ са вътрешномолекулни процеси.
- ✓ Съединенията Д-1 и Д-2 са изомерни кристални продукти, които са разделени чрез прекристализация.
- ✓ Преходът $\text{И} \rightarrow (\text{S})\text{-1}$ е каталитично десулфуриране.

- 1 Напишете химичните уравнения от схеми 1 - 4. За преходите от схеми 2 - 4 използвайте клиновидни формули.
- 2 Означете каква е абсолютната конфигурация на стереоцентровете в съединенията Д-1 и Д-2.

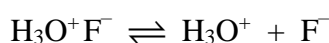
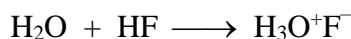
Задача 3

Флуорът проявява значителни различия в химичните си свойства в сравнение с останалите халогенните елементи. Една от разликите се изразява в силата на киселините на водородните халогениди в разреден воден разтвор. В таблицата са дадени pK_a на тези киселини при 25° С.

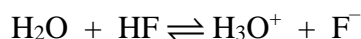
Киселина	HF	HCl	HBr	HI
pK_a	3,17	-6,1	-8,9	-9,3

1 Изчислете стойността на K_a на HF.

Слабата киселинност на HF се дължи на образуване на стабилни йонни асоциати след протонирането на водата, при което свободните H_3O^+ йони са с понижена концентрация.



Практически, дисоциацията може да се изрази и чрез уравнението:



или по-простото уравнение:



Поради слабата киселинност на HF, солите ѝ претърпяват хидролиза.

- 2 Изразете с химично уравнение хидролизата на флуориди. Запишете израз за равновесната константа на този процес и изчислете нейната стойност.
- 3 Пресметнете pH на воден разтвор на KF с концентрация 0,10 mol/L.
- 4 Пресметнете pH на воден разтвор на KF с концентрация $2,0 \times 10^{-4}$ mol/L.

В концентрирани разтвори, както и в чисто състояние, HF се проявява като силна киселина.

- 5 Съставете уравнение на процес, обясняващ по-високата сила на HF в концентрирани разтвори, използвайки йонния асоциат от разредените разтвори.

За разлика от останалите три халогеноводородни киселини, HF образува и водороден соли, съдържащи йона HF_2^- . Той съществува и в концентрирани разтвори на киселината, както и в газова фаза.

- 6 Каква е дължината на връзката H-F в HF_2^- в сравнение с тази в киселината HF?

Подобно на водата, чистият HF също претърпява автопротолиза.

- 7 Запишете уравнението на автопротолиза на HF.

Задача 4

Съединението **K** е сравнително нов препарат, който се използва като анестетик при кратковременни хирургични интервенции и влиза в състава на някои обезболяващи лекарства. Наименованието му по IUPAC е (\pm)-2-(2-хлорофенил)-2-(метиламино)циклохексанон.

Съединението **K** се получава от 2-хлоробензонитрил в хода на следните превръщания:

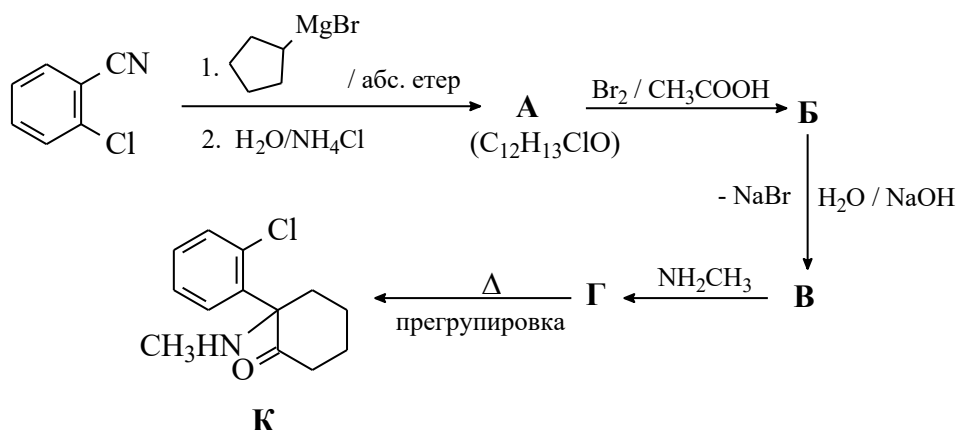


Схема 1

- 1 Напишете уравнения на реакциите от *Схема 1*, като използвате структурни формули за съединенията **A**, **B**, **B** и **Г**.

Исходното съединение може да се получи от бензен по схемата:

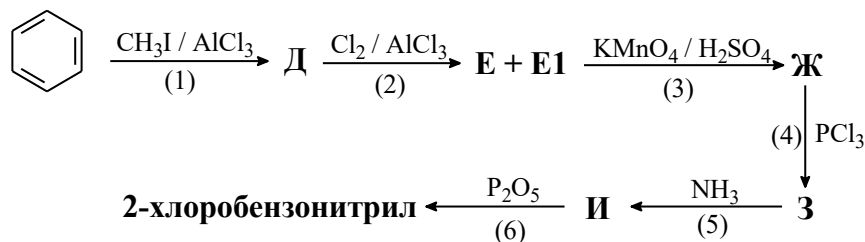


Схема 2

- 2 Напишете уравнения за взаимодействията от *Схема 2*, като имате предвид, че в преход (3) участва съединението **E**.

Съединението **K** се използва като рацемична смес.

- 3 Обозначете стереогенния център в структурата на **K** със звездичка и запишете със стереоформули двата му енантиомера.

Задача 5

Сулфиден минерал има химична формула M_2S_x . В повечето свои съединения металът **M** е в степен на окисление +1 или +2. При обработка на 40,00 g от минерала с излишък на кислород при висока температура се получава твърдо вещество и се отделя газ **Г**. За тези продукти разполагате със следните експериментални данни:

- I.** Газът е пропуснат през бромна вода. След пълното му поглъщане от бромната вода, към получения разтвор е добавен разтвор на бариев дихлорид в излишък. Образува се бяла утайка с маса 58,35 g.
- II.** Твърдото вещество е разтворено напълно в необходимото количество 40 %-на азотна киселина. При разтварянето не се наблюдава отделяне на газ. Получава се разтвор на сол с масова част на солта 47,53 %.

- 1 Запишете с изравнени химични уравнения взаимодействието на минерала M_2S_x с кислород и взаимодействията, описани в експериментите **I** и **II**.
- 2 Определете кой е металът **M** и каква е химичната формула на минерала M_2S_x . Обосновете отговора си с изчисления.

Към получения в експеримент **II** разтвор е добавен излишък от калиев йодид. Протича окислително-редукционен процес. Получава се бяла утайка и кафяв разтвор.

- 3 Запишете с изравнено химично уравнение окислително-редукционния процес и изчислете масата на бялата утайка. Запишете с изравнено химично уравнение реакцията, на която се дължи кафявият цвят на получения разтвор.

Проведен е кинетичен експеримент за изучаване на скоростта на взаимодействие на газа **Г** с кислород при различни съотношения на началните концентрации c_0 на реагентите. Измерените начални скорости v_0 са представени в таблицата по-долу. Мерната единица на скоростната константа k на реакцията е $\text{mol}^{-2} \text{L}^2 \text{s}^{-1}$.

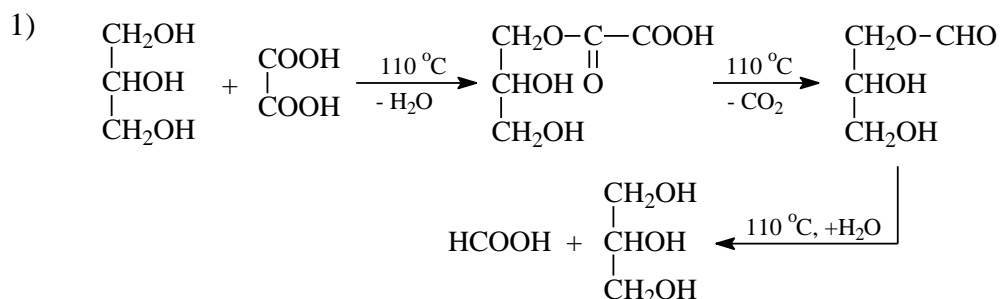
№ на опита	1	2	3	4	5	6	7
$c_0(\text{Г})/c_0(\text{O}_2)$	1:4	1:3	1:2	1:1	2:1	3:1	4:1
$v_0 (\text{mol L}^{-1}\text{s}^{-1})$	0,032	0,047	0,074	0,125	?	?	0,128

- 4 Определете частните порядъци на реакцията по отношение на газа **Г** и на кислорода (като ги означите съответно с **m** и **n**), и попълнете пропуските в таблицата без да изчислявате стойността на скоростната константа.
- 5 При какво съотношение $c_0(\text{Г})/c_0(\text{O}_2)$ скоростта на реакцията е максимална?

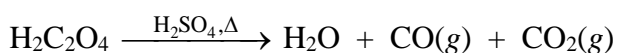
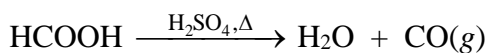
ПРИМЕРНИ ОТГОВОРИ И РЕШЕНИЯ НА ЗАДАЧИТЕ

V Група

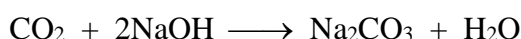
Задача 1



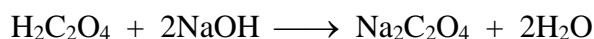
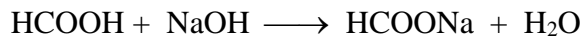
- 2) • Нагриване с H_2SO_4 :



- Пропускане на газа през разтвор на NaOH



- Титруване на киселинната смес с NaOH



$$3) \frac{n(\text{CO})}{n(\text{CO}_2)} = \frac{96,2}{3,8}$$

$$n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = n(\text{CO}_2) = 0,0395n(\text{CO})$$

$$n(\text{HCOOH}) = n(\text{CO}) - n(\text{CO}_2) = 0,9605n(\text{CO})$$

$$n(\text{NaOH}) = n(\text{HCOOH}) + 2n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,9605n(\text{CO}) + 2 \times 0,0395n(\text{CO}) = 1,0395n(\text{CO})$$

$$n(\text{CO}) = \frac{n(\text{NaOH})}{1,0395} = \frac{0,108 \text{ mol/L} \times 0,00672 \text{ L} \times 5 \times 10}{1,0395} = 0,0349 \text{ mol}$$

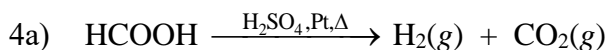
$$n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,0395 \times 0,0349 \text{ mol} = 1,38 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n(\text{HCOOH}) = 0,9605 \times 0,0349 \text{ mol} = 3,35 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$\frac{m(\text{HCOOH})}{m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)} = \frac{(nM)_{(\text{HCOOH})}}{(nM)_{(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}} = \frac{3,35 \times 10^{-2} \text{ mol} \times 46,03 \text{ g/mol}}{1,38 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 90,03 \text{ g/mol}} = \frac{12,41}{1} = 0,0806$$

$$n_0(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = n(\text{HCOOH}) + n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = n(\text{CO}) = 0,0349 \text{ mol}$$

$$m_0(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 0,0349 \text{ mol} \times 126,07 \text{ g/mol} = 4,400 \text{ g}$$

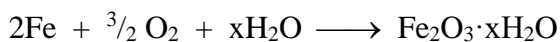
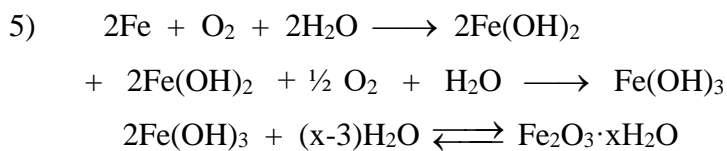


- б) 1,000 L HCOOH

$$n(\text{H}_2) = n(\text{HCOOH}) = \left(\frac{V\rho}{M} \right)_{(\text{HCOOH})} = \frac{1,000 \text{ L} \times 1220 \text{ g/L}}{46,03 \text{ g/mol}} = 26,50 \text{ mol}$$

От $pV = nRT$: при 350 bar и 20 °C

$$V = 26,50 \text{ mol} \times \frac{0,08314 \text{ L bar K}^{-1}\text{mol}^{-1} \times 293 \text{ K}}{350 \text{ bar}} = 1,8 \text{ L}$$



Задача 2

1 и 2) **Схема 1**

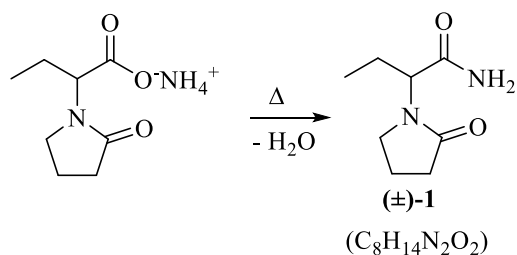
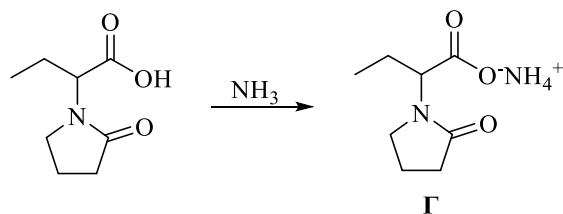
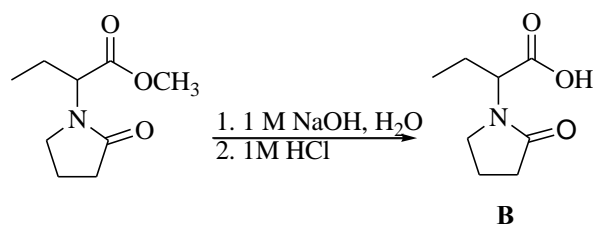
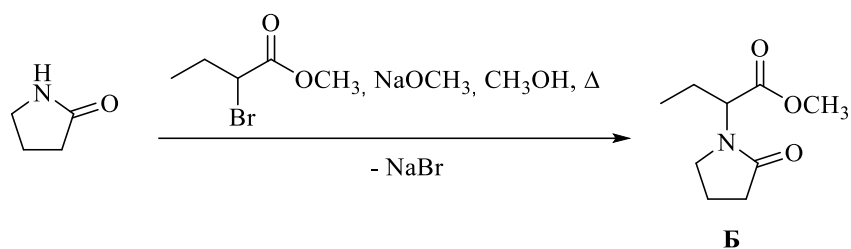
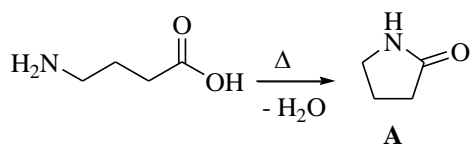


Схема 2

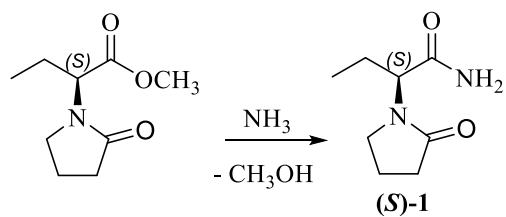
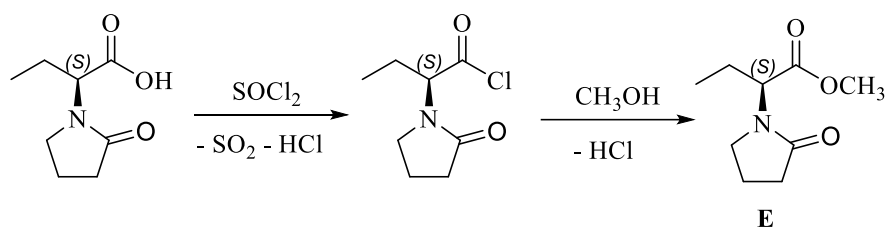
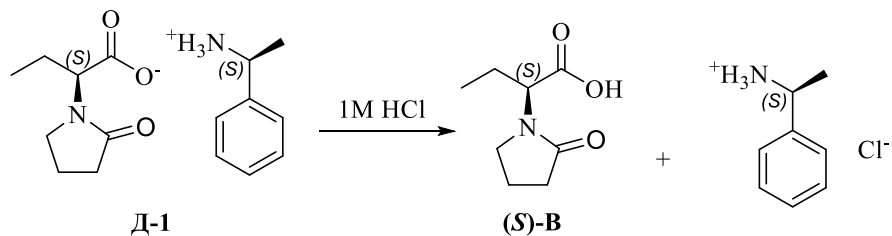
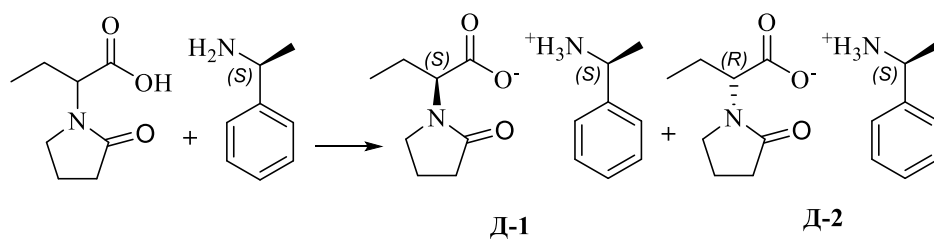


Схема 3

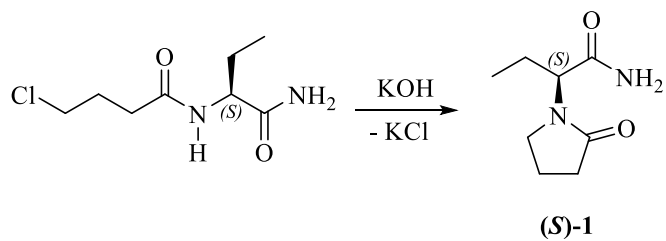
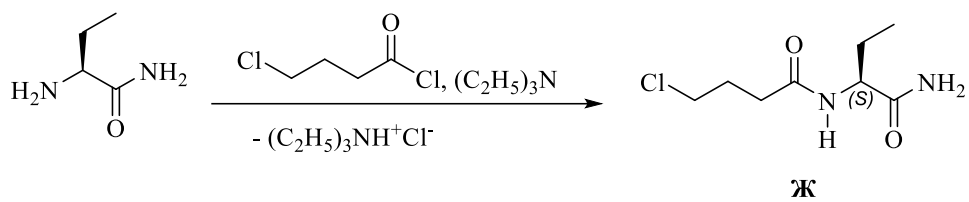
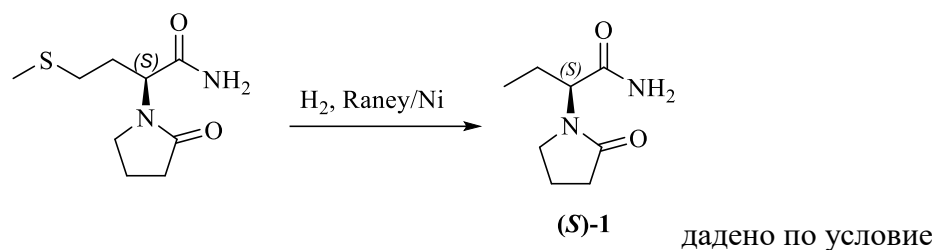
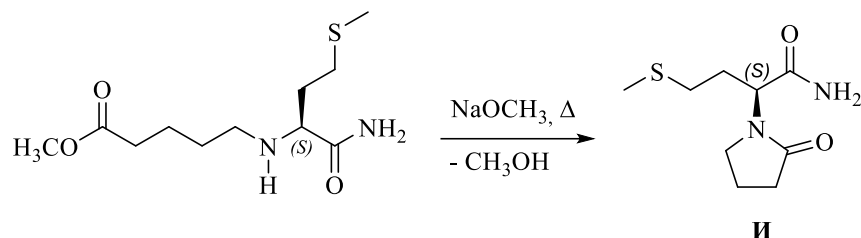
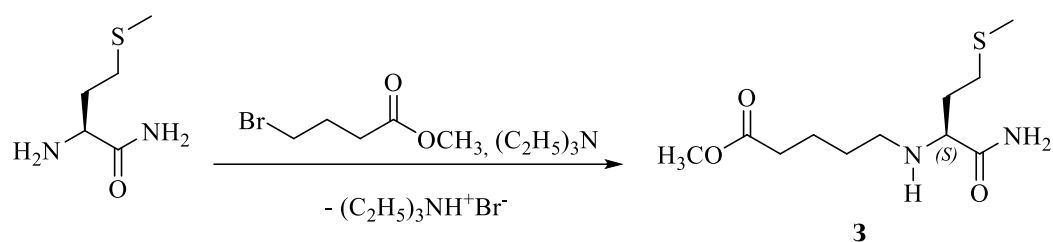
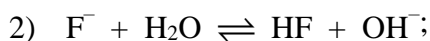


Схема 4



Задача 3

1) $K_a = 10^{-pK_a} = 6,8 \times 10^{-4}$



$$K_h = \frac{[HF] \times [OH^-]}{[F^-]} = \frac{[HF] \times [OH^-]}{[F^-]} \times \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]} = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1,00 \times 10^{-14}}{6,76 \times 10^{-4}} = 1,5 \times 10^{-11}$$

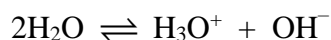


	[F ⁻]	[HF]	[OH ⁻]
Начална концентрация	0,1	0	0
Концентрация при равновесие	0,1-x	x	x

$$K_h = \frac{x^2}{0,1 - x} \cong \frac{x^2}{0,1} = 1,5 \times 10^{-11}$$

$$[OH^-] = \sqrt{0,10 \times K_h}; \quad pH = 14,00 + \log\left(\sqrt{0,10 \times 1,5 \times 10^{-11}}\right) = 8,09$$

- 4) При петстотинкратно по-разреден разтвор концентрацията на OH⁻ се определя не само от хидролизата на солта, а и от автопротолизата на водата.



От баланса на зарядите: $[K^+] + [H_3O^+] = [F^-] + [OH^-]$

и от $[F^-] = 2,0 \times 10^{-4} \text{ mol/L} - [HF]$; $[K^+] = 2,0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$

$$2,0 \times 10^{-4} + [H_3O^+] = 2,0 \times 10^{-4} - [HF] + [OH^-]$$

$$[H_3O^+] + [HF] = [OH^-] \quad (1)$$

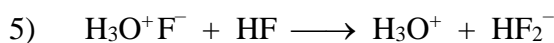
От израза $K_h = \frac{[\text{HF}] \times [\text{OH}^-]}{2,0 \times 10^{-4}}$ за $[\text{HF}]$ след кратки преобразувания получаваме

$$[\text{HF}] = \frac{2,0 \times 10^{-4} \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a}$$

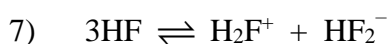
Замества се $[\text{HF}]$ в (1) и след кратки преобразувания се получава

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 \times (K_a + 2,0 \times 10^{-4}) = K_w \times K_a$$

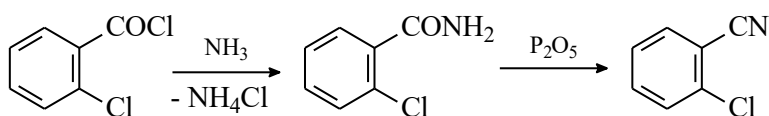
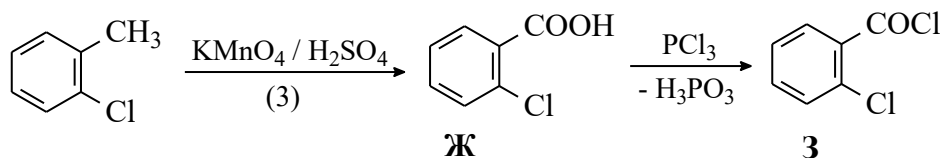
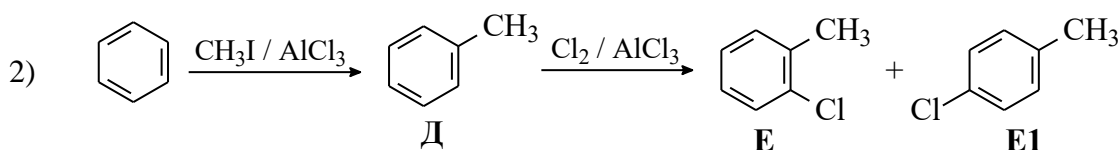
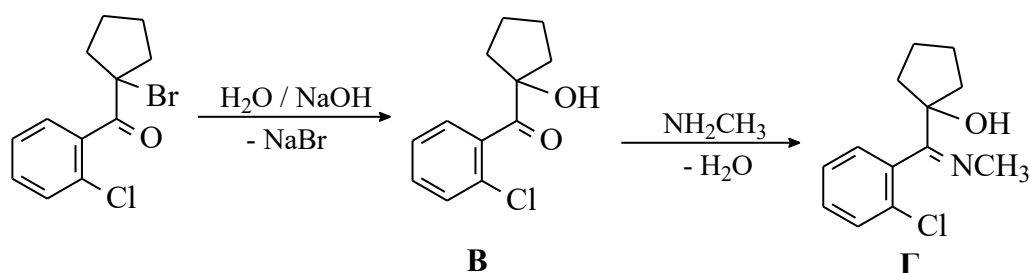
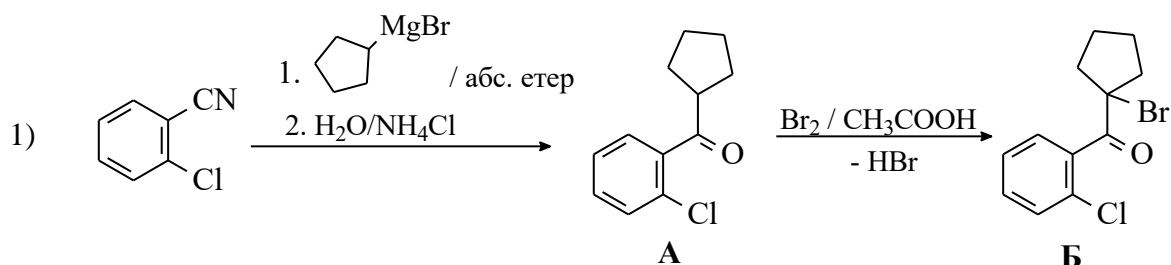
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{1,0 \times 10^{-14} \times 6,8 \times 10^{-4}}{6,8 \times 10^{-4} + 2,0 \times 10^{-4}}} = 8,78 \times 10^{-8}; \quad \text{pH} = 7,06$$

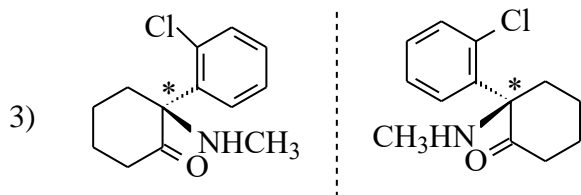


6) Химичните връзки Н–F в йона HF_2^- са по-дълги в сравнение с тази в HF.

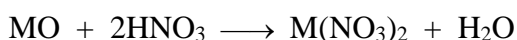
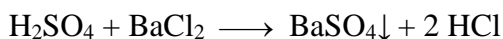
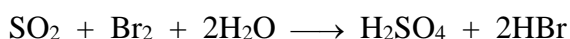
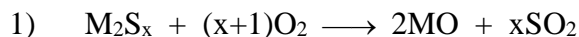


Задача 4





Задача 5



(по условие при тази реакция не се отделя газ, което потвърждава, че при първата реакция се е образувал MO , а не M_2O)

2) $n(SO_2) = n(H_2SO_4) = n(BaSO_4) = \left(\frac{m}{M}\right)_{BaSO_4} = \frac{58,35}{233,39} = 0,25 \text{ mol}$

$$n(M_2S_x) = \frac{n(SO_2)}{x} = \frac{0,25}{x}$$

$$n(MO) = n(M(NO_3)_2) = 2n(M_2S_x) = \frac{0,50}{x}$$

$$n(HNO_3) = 2n(MO) = 2 \times \frac{0,50}{x} = \frac{1,00}{x}$$

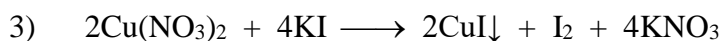
$$m(\text{p-p } HNO_3) = n(HNO_3) \times \left(\frac{m}{w}\right)_{HNO_3} = \frac{1,00 \times 63,01}{x \times 0,40} = \frac{157,5}{x}$$

$$w(M(NO_3)_2) = \frac{(nM)_{M(NO_3)_2}}{(nM)_{MO} + m(\text{p-p } HNO_3)} = \frac{0,50/x \cdot (M(M) + 124,00)}{0,50/x \cdot (M(M) + 16,00) + 157,5/x} = 0,4753$$

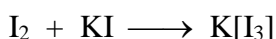
$$\Rightarrow \frac{M(M) + 124,00}{(M(M) + 16,00) + 315,0} = 0,4753; \quad \Rightarrow \quad M(M) = 63,51 - \text{металът е мед}$$

$$n(Cu_2S_x) = \frac{m(CuS_x)}{M(CuS_x)} = \frac{40}{2 \times 63,55 + 32,07 \times x} = \frac{0,25}{x}; \quad \Rightarrow \quad x = 0,994 \approx 1$$

– Минералът е Cu_2S .



$$n(CuI) = n(Cu(NO_3)_2) = n(CuO) = 0,50; \quad m(CuI) = (nM)_{CuI} = 0,50 \times 190,45 = 95,23 \text{ g}$$



Сравнявайки мерните единици на v и k , определяме общия порядък:

$$\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1} = \text{mol}^{-2} \text{ L}^2 \text{ s}^{-1} \text{ mol}^m \text{ L}^{-m} \text{ mol}^n \text{ L}^{-n}; \quad \Rightarrow \quad m + n = 3 \quad (\text{ур. 1})$$

Нека по-ниската концентрация на реагент в който и да е опит е x , а по-високата е y .

От кинетичните данни за *опити* 1 и 7, за които $x/y = 1/4$, следва:

$$\frac{0,032}{0,128} = \frac{k \times x^m \times y^n}{k \times y^m \times x^n}; \quad \frac{1}{4} = \frac{\left(\frac{x}{y}\right)^m}{\left(\frac{x}{y}\right)^n}; \quad \frac{1}{4} = \left(\frac{x}{y}\right)^{m-n} = \left(\frac{1}{4}\right)^{m-n}$$
$$\Rightarrow m - n = 1 \quad (\text{ур. 2})$$

От ур. (1) и (2): $m = 2, n = 1$

От кинетичните данни за *опити* 3 и 5, за които $x/y = 1/2$, следва:

$$\frac{0,074}{v_{05}} = \frac{k \times x^2 \times y}{k \times y^2 \times x}; \quad \frac{0,074}{v_{05}} = \frac{x}{y};$$
$$\Rightarrow v_{05} = 0,074 \times 2 = 0,148 \text{ mol L}^{-1}\text{s}^{-1}$$

От кинетичните данни за *опити* 2 и 6, за които $x/y = 1/3$, следва:

$$\frac{0,047}{v_{06}} = \frac{k \times x^2 \times y}{k \times y^2 \times x}; \quad \frac{0,047}{v_{06}} = \frac{x}{y};$$
$$\Rightarrow v_{06} = 0,047 \times 3 = 0,141 \text{ mol L}^{-1}\text{s}^{-1}$$

- 5) Изчислените порядъци по отношение на Γ и O_2 в кинетичното уравнение на реакцията съответстват на стехиометричните коефициенти ($2SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3$). Следователно скоростта на реакцията е максимална при **стехиометрично съотношение на реагентите**, което се вижда и от попълнените данни в таблицата.