

LVII НАЦИОНАЛНА ОЛИМПИАДА
ПО ХИМИЯ И ОПАЗВАНЕ НА ОКОЛНАТА СРЕДА

Национален кръг, 22-23 март 2025 год.

Група V

ВЪПРОСИ И ЗАДАЧИ

ТЕОРИЯ

Задача 1

Солта **Z** е смесено-валентно координационно съединение с молна маса $M = 873 \text{ g/mol}$, в състава на което участват три елемента: цезий – 30,5 мас. %, злато – 45,1 мас. % и един от халогенните елементи. При електролитна дисоциация на **Z** във воден разтвор по първата дисоциационна степен се получават три вида еднозарядни йони, от които два са комплексни.

1. Кой е халогенният елемент в състава на **Z**? Определете емпиричната формула на **Z**. Обосновете отговора си с изчисления (работете с три значещи цифри).
2. Кой елемент е комплексообразувателят и какви са степените му на окисление в двата комплексни йона на солта **Z**? Запишете химичната формула на **Z**, като означите комплексните йони, и наименувайте съединението по IUPAC.
3. Означете с химичен знак комплексообразувателя във всеки комплексен йон на **Z** и запишете електронната му конфигурация със съкратена електронна формула.
4. Определете хибридацията на валентните орбитали на комплексообразувателите в комплексните йони на **Z**, като имате предвид, че единият комплексен йон има линейна, а другият - равнинна структура. Изобразете комплексните йони със структурни формули.
5. Направете предположение за електропроводимостта на **Z** в твърдо състояние при атмосферно налягане и във воден разтвор? Обяснете кратко отговора си.

Във воден разтвор единият от комплексните йони на **Z** може да диспропорционира и реакцията е обратима при подходящи условия.

6. Какъв е видът на този процес? Изразете го с изравнено химично уравнение.

Окислително-редукционни реакции с участието на комплексните йони протичат и при:

- (i) пропускане на излишък от окислителен агент Cl_2 през разтвор на **Z**;
- (ii) прибавяне на редуциращ агент SnCl_2 към подкислен разтвор на **Z**.

7. Изразете реакциите (i) и (ii) с изравнени химични уравнения.

Термичното разлагане на съединението **Z** в инертна атмосфера е окислително-редукционен процес с два окислителя и един редутор.

8. Предложете химично уравнение на реакцията.

Задача 2

Olopatadine, съединение (**1**), е антиалергичен препарат, селективен антагонист на тип H1 хистаминови рецептори.

На Схема 1 е представен един от методите за синтез на (**1**):

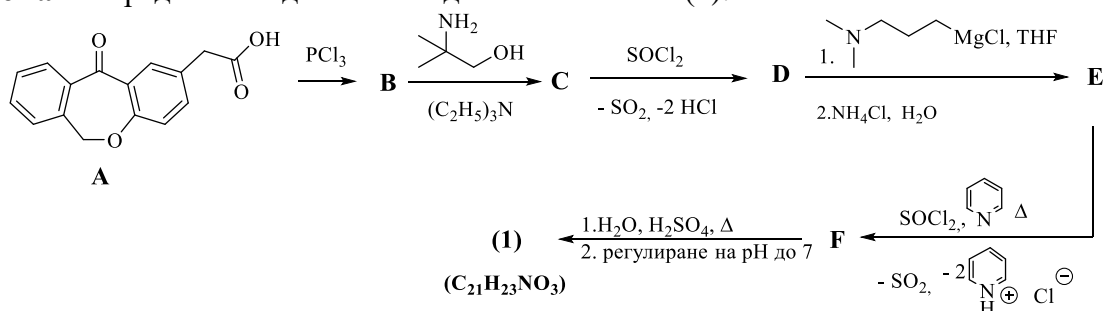


Схема 1

За реакциите и реагентите от **Схема 1** е известно, че:

- Съединенията, означени с букви от схемата, и продуктът (**1**) са органични.
- Преходът **B** → **C** протича в присъствие на еквимолно количество от триетиламин като база. Нуклеофилността на неметалите от втори период на Периодичната таблица в структурата на органични съединения намалява с нарастване на атомния им номер.
- Преходът **C** → **D** е вътрешномолекулен процес.
- Съединенията **F** и (**1**) се получават като смес от стереоизомери.

Реагентът **X**, който се използва за синтеза на съединение (**1**) съгласно **Схема 3**, се получава по **Схема 2**.

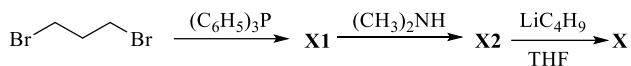


Схема 2

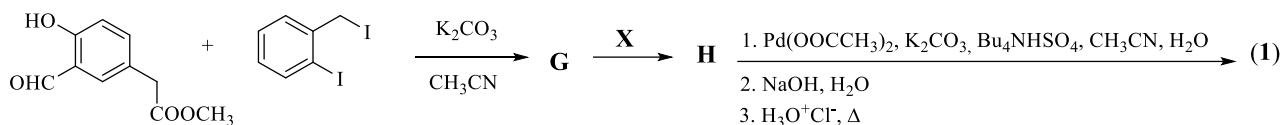
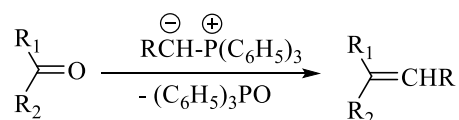


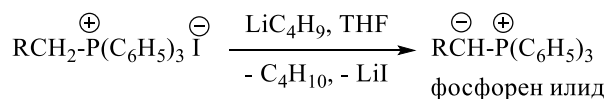
Схема 3

За реакциите и веществата от **Схеми 2** и **3** е известно, че:

- Фосфините (R_3P) са фосфорни аналози на амините. При получаването на **X1** изходните съединения реагират в молно отношение 1:1.
- Преходът **X1** → **X2** се извършва в излишък от $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$.
- При взаимодействие на карбонилни съединения с фосфорни илиди се получават алкени:



Илидите се получават по реакцията:



THF (*тетрахидрофуран*) и CH_3CN са разтворители, използвани в **Схеми 1 – 3**.

- 1 Напишете структурните формули на съединенията **B – F** и на продукта (**1**) от **Схема 1**.
- 2 Напишете структурните формули на съединенията **X1, X2, X, G** и **H** от **Схеми 2** и **3**.
- 3 Напишете стереоизомерите на продукта (**1**). Какъв вид стереоизомери са те?

Задача 3

Оцетната киселина се разтваря в протонни (вода) и апротонни (бензен) разтворители. Във вода оцетната киселина се дисоциира, докато в бензен димеризира.

Процесът на електролитна дисоциация на оцетна киселина във воден разтвор се характеризира с енталпия ΔH_a и равновесна константа K_a , зависещи от абсолютната температура T :

$$\Delta H_a = a + bT + cT^2 \quad \text{и} \quad \ln K_a = -\frac{a}{RT} + \frac{b \ln T}{R} + \frac{cT}{R} + 43,00,$$

където $a = 28\,730 \text{ J/mol}$, $b = -54,12 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$, и $c = -0,1470 \text{ J/(mol}\cdot\text{K}^2)$.

1 Изчислете ΔH_a и K_a , както и ентропията на дисоциация ΔS_a при 0°C .

Оцетна киселина с маса 60,0 g е разтворена в 1000 g вода.

2 Пресметнете рН на получения разтвор при 0°C .

3 Изчислете температурата на замръзване T_f на разтвора, отчитайки дисоциацията на оцетната киселина.

4 Пресметнете осмотичното налягане на разтвора спрямо чиста вода при 0°C , като отчетете дисоциацията на оцетната киселина.

Оцетна киселина с маса 60,0 g е разтворена в 1000 mL бензен. Равновесната константа на димеризация K_d на оцетна киселина е 10,0 при 80°C .

5 Изчислете молните концентрации на мономерите и димерите на оцетна киселина в разтвора при 80°C .

6 Пресметнете температурата на кипене T_b на разтвора, отчитайки димеризацията на оцетната киселина.

Допускане: При изчисляване на молна концентрация, приемете, че обемът на разтвора съвпада с обема на разтворителя.

Необходима информация:

$$0^\circ\text{C} = 273,15\text{ K}$$

$$R = 8,314\text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$$

$$\rho(\text{H}_2\text{O}, 0^\circ\text{C}) = 1,000\text{ g}/\text{cm}^3$$

$$K_f(\text{H}_2\text{O}) = 1,853\text{ K}\cdot\text{kg}/\text{mol}$$

$$\rho(\text{бензен}, 80^\circ\text{C}) = 0,814\text{ g}/\text{cm}^3$$

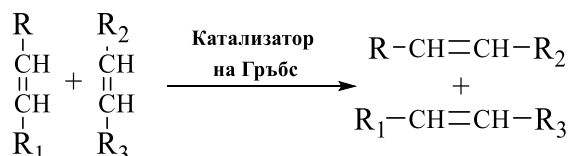
$$K_b(\text{бензен}) = 2,525\text{ K}\cdot\text{kg}/\text{mol}$$

$$T_b(\text{бензен}) = 80^\circ\text{C}$$

K_f и K_b обозначават съответните криоскопска и ебулиоскопска константи.

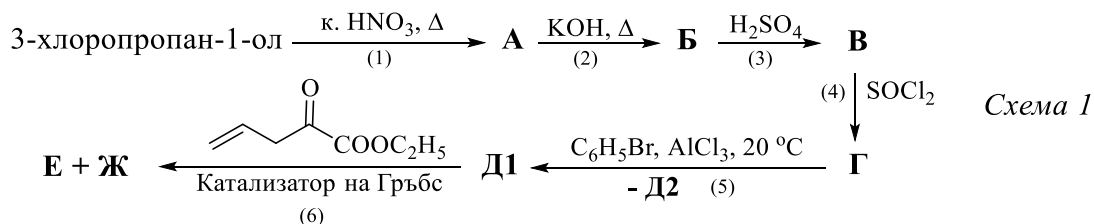
Задача 4

Олефиновата метатеза е реакция, при която се разменят заместители между различни алкени по схемата:



В лабораторни условия метатезата се използва често в междумолекулни реакции на съединения с крайни винилови групи, $-\text{CH}=\text{CH}_2$, (кръстосана метатеза) или за затваряне на пръстени от диени с крайни винилови групи (вътрешномолекулна метатеза). Тези реакции са възможни благодарение на използването на хомогенни катализатори, базирани на Ru(II), наречени катализатори на Гръбс.

Схема 1 е пример за кръстосана метатеза, използвана за синтез на полифункционалното съединение Е.



Всички вещества от схемата, означени с букви, са органични. Съединения Д1 и Д2 са позиционни изомери, като Д1 е стерично по-малко запреченият изомер. Е е по-стабилният конфигурационен изомер.

1. Запишете със структурни формули веществата А–Ж. Наименувайте по IUPAC съединенията А–Д.

Сключването на пръстени с повече от шест атома е предизвикателство поради неблагоприятния ентропийен фактор. Въпреки това вътрешномолекулната метатеза, наречена още метатеза за сключване на пръстени, може да преодолее това ограничение. Пример за това е представен на Схема 2.

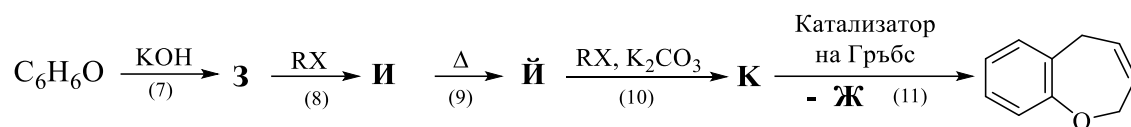
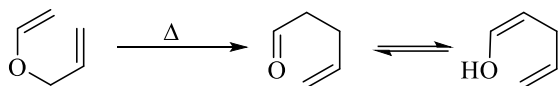


Схема 2

В Схема 2 всички съединения, означени с букви, са органични. Халогенидът RX е един и същ в реакции (8) и (10). Преход (9) е сигматропна прегупировка на алилвинилови етери, наречена Клайзенова прегупировка. Продукт Й е термодинамично по-стабилният тавтомер.

2. Запишете с изравнени уравнения процесите (7) – (11) от Схема 2.

Полезна информация: Прегупировката на алилвинилови етери протича по схемата:



ПРАКТИКА

(качествен анализ)

На статива пред вас има пет номерирани епруветки с водни разтвори на пет неорганични вещества. Всяко от веществата се дисоциира във воден разтвор до един вид катион и един вид анион от приложената таблица за разтворимост.

- 1 Определете разтвореното вещество във всяка от епруветките чрез взаимно смесване* на разтворите, като допълнително разполагате само с 1 M NH₃.
- 2 Изразете с изравнени съкратени йонни уравнения всички възможни взаимодействия между откритите вещества, както и тези с NH₃.

** В някои случаи има значение редът на смесване на разтворите!*

Реакции за йони, които не са открити, НЕ се оценяват!

Отговорите на всички въпроси записвайте НА УКАЗАНОТО МЯСТО в ПРОТОКОЛА.

ПЕРИОДИЧНА ТАБЛИЦА НА ХИМИЧНИТЕ ЕЛЕМЕНТИ

Период	1																18	
	IA																VIII A	
1	1 H 1,0080	← Група →										13	14	15	16	17	2	
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 IIIB	4 IVB	5 VB	6 VIB	7 VIIB	← VIII B →		11 IB	12 IIB	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

Cs < K < Na < Ba < Li < Ca < Mg < Zn < Al < Fe < Cu < Ag < Ni < Si < P < H < I < C < S < Br < Cl < N < O < F

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, хидроксиди и киселини

анион катион	OH ⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	S ²⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	CO ₃ ²⁻	CrO ₄ ²⁻
H ⁺	X								Г	
NH ₄ ⁺	Г								Г	
Na ⁺										
Mg ²⁺	MP							MP	MP	
Ca ²⁺	CP						CP	MP	MP	
Ba ²⁺	(†)						MP	MP	MP	MP
Al ³⁺	MP*					BB		MP	BB	
Pb ²⁺	MP*		CP	CP	MP	MP	MP	MP	MP	MP
Ag ⁺	MP ^{2*}		MP ^{2*}	MP ^{2*}	MP	MP	CP	MP	MP	MP
Cu ²⁺	MP ^{2*}				MP [§]	MP		MP	MP	MP
Zn ²⁺	MP ^{3*}					MP		MP	MP	MP
Fe ²⁺	MP					MP		MP	MP	MP
Fe ³⁺	MP				§	MP		MP	BB	BB



– Разтворимо вещество,



– Средно разтворимо вещество[&],



– Малко разтворимо вещество



– Взаимодействие с вода (хидролиза)



– Газ

& Средно разтворимите утайки обикновено се образуват бавно!

(†) може да се получи утайка от BaCO₃

§ - протича окислително-редукционно взаимодействие

Веществото е разтворимо:

* в алкална основа,

2* в амоняк,

3* в алкална основа и в амоняк

ПРИМЕРНИ ОТГОВОРИ И РЕШЕНИЯ НА ЗАДАЧИТЕ

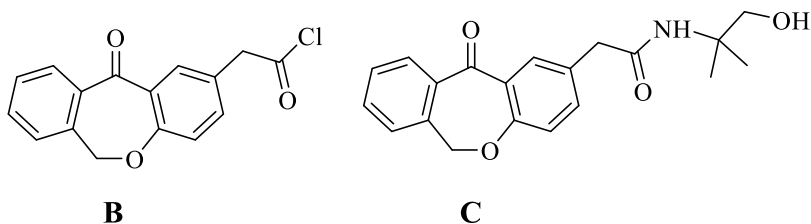
ТЕОРИЯ

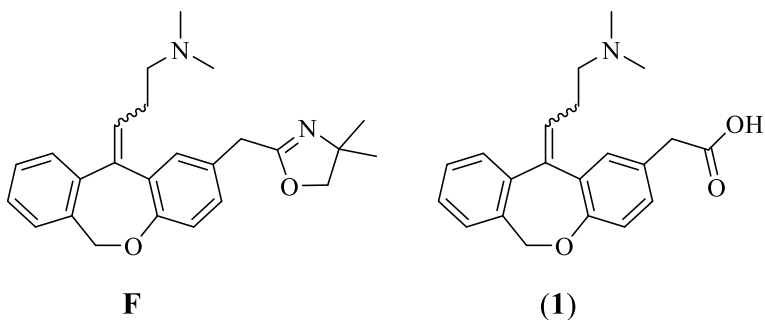
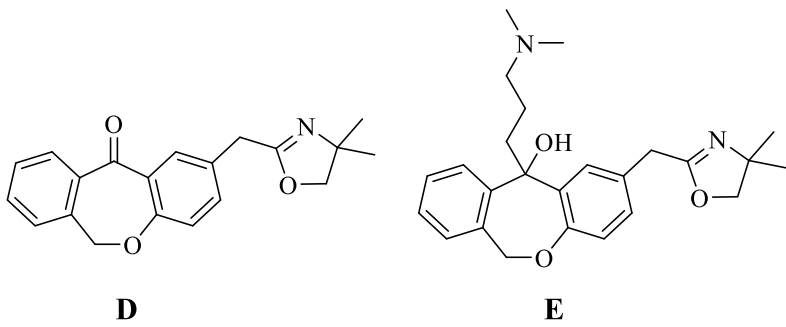
Задача 1

- Означаваме емпиричната формула на солта: $Cs_xAu_yX_z$
 $x : y : z = (30,5/133) : (45,1/197) : (24,4/M(X))$
 $x : y : z = 0,229 : 0,229 : (24,4/M(X))$
 $x : y : z = 1 : 1 : (106,6/M(X))$
 $z = 1, M(X) = 106,6 \text{ g/mol}; z = 2, M(X) = 53,3 \text{ g/mol}$ – няма такива халогени
 $z = 3, M(X) = 35,5 \text{ g/mol}$ – халогенът е хлор, $X \equiv Cl$
 Емпирична формула - $CsAuX_3$
- Комплексообразувателят е злато в степени на окисление +1 и +3
 Действителна формула - $Cs_2Au_2X_6$; съответства на $M(Cs_2Au_2X_6) = 873 \text{ g/mol}$
 Химична формула - $Cs_2[AuCl_2][AuCl_4]$
 (ди)цезиев дихлоридаурат(I) тетрахлоридаурат(III)
- $Au^+ \quad [Xe]4f^{14}5d^{10}$
 $Au^{3+} \quad [Xe]4f^{14}5d^8$
- $[AuCl_2]^-$ sp – хибридикация $[Cl - Au - Cl]^-$
 $[AuCl_4]^-$ dsp^2 – хибридикация $\begin{bmatrix} Cl & & Cl \\ & \diagdown & / \\ & Au & \\ & / & \diagdown \\ Cl & & Cl \end{bmatrix}^-$
- В твърдо състояние: много ниска (практически няма) електропроводимост;
 йонна кристална решетка, йоните са неподвижни
 В разтвор: висока електропроводимост, поради електролитна дисоциация
 и свободно движение на йоните - Cs^+ , $[AuCl_2]^-$, $[AuCl_4]^-$
- Окислително-редукционен
 $3 [AuCl_2]^- \rightleftharpoons [AuCl_4]^- + 2 Au + 2 Cl^-$
- Окисление на $AuCl_2^-$:
 $[AuCl_2]^- + Cl_2 \rightarrow [AuCl_4]^-$
 Редукция на $AuCl_4^-$:
 $[AuCl_4]^- + SnCl_2 \rightarrow [AuCl_2]^- + SnCl_4$
 или $2 [AuCl_4]^- + 3 SnCl_2 \rightarrow 2 Au(s) + 3 SnCl_4 + 2 Cl^-$
- $Cs_2[AuCl_2][AuCl_4] \rightarrow 2 CsCl + 2 Au(s) + 2 Cl_2(g)$

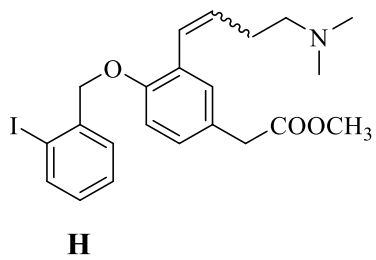
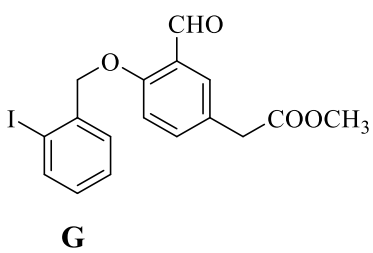
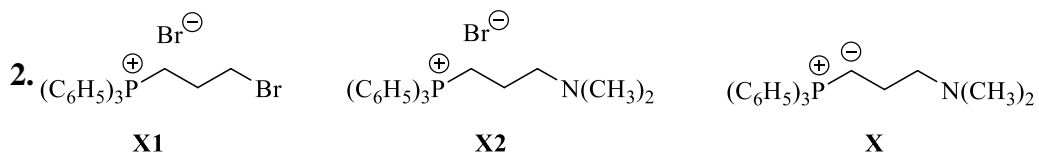
Задача 2

1.

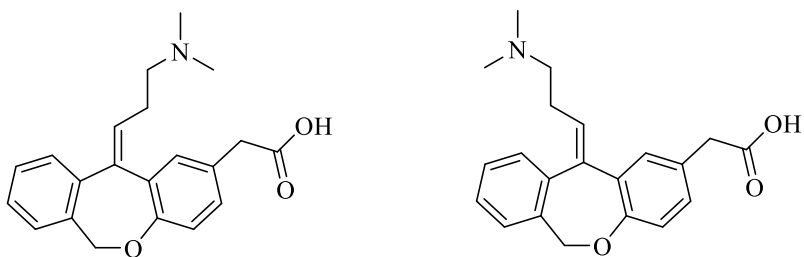




(C₂₁H₂₃NO₃)



3. Стереизомери на (1):



π-Диастереомери

Задача 3

1. $\Delta H_a = 2\,979 \text{ J/mol}$ и $\ln K_a = -11,00 \Rightarrow K_a = 1,67 \times 10^{-5}$

$$\Delta G_a = \Delta H_a - T\Delta S_a = -RT \ln K_a \Rightarrow \Delta S_a = \Delta H_a/T + R \ln K_a$$

$$\Delta S_a = 10,906 - 91,454 = -80,55 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$$

2. $n(\text{AcOH}) = m(\text{AcOH})/M(\text{AcOH}) = 60,0/60,052 = 0,999 \text{ mol}$

$$V_{\text{p-p}} = V(\text{H}_2\text{O}) = m(\text{H}_2\text{O})/\rho(\text{H}_2\text{O}) = 1000/1,000 = 1000 \text{ mL} = 1,000 \text{ L}$$

$$c(\text{AcOH}) = n(\text{AcOH})/V_{\text{p-p}} = 0,999/1,000 = 0,999 \text{ M}$$

$$K_a = [\text{H}^+]^2 / c(\text{AcOH}) \Rightarrow [\text{H}^+] = \sqrt{K_a c(\text{AcOH})} = 4,08 \times 10^{-3}$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = 2,39$$

3. $i = ([\text{H}^+] + c(\text{AcOH})) / c(\text{AcOH}) = 1,004$

$$c_m(\text{AcOH}) = n(\text{AcOH})/m(\text{H}_2\text{O}) = 0,999/1,000 = 0,999 \text{ mol/kg}$$

$$\Delta T_f = i c_m(\text{AcOH}) K_f(\text{H}_2\text{O}) = 1,86 \text{ }^\circ\text{C}, \text{ т.е. } T_f = -1,86 \text{ }^\circ\text{C}$$

4. $\pi = i c(\text{AcOH}) RT = 2\,280 \text{ kPa} = 2,28 \text{ MPa}$

5. $c(\text{AcOH}) = n(\text{AcOH})/V_{\text{p-p}} = 0,999/1,000 = 0,999 \text{ M}$

Нека [M] и [D] са молните равновесни концентрации на мономерите и димерите.

$$[\text{M}] + 2[\text{D}] = c(\text{AcOH}) - \text{масов баланс}$$

$$K_d = [\text{D}] / [\text{M}]^2 \Rightarrow [\text{D}] = K_d [\text{M}]^2 - \text{равновесие}$$

От масовия баланс и равновесието получаваме следното квадратно уравнение:

$$2K_d [\text{M}]^2 + [\text{M}] - c(\text{AcOH}) = 0 \Rightarrow [\text{M}] = \left(-1 + \sqrt{1 + 8K_d c(\text{AcOH})} \right) / (4K_d)$$

$$[\text{M}] = 0,200 \text{ M} \text{ и } [\text{D}] = 0,3995 \text{ M}$$

6. $i = ([\text{M}] + [\text{D}]) / c(\text{AcOH}) = 0,600$

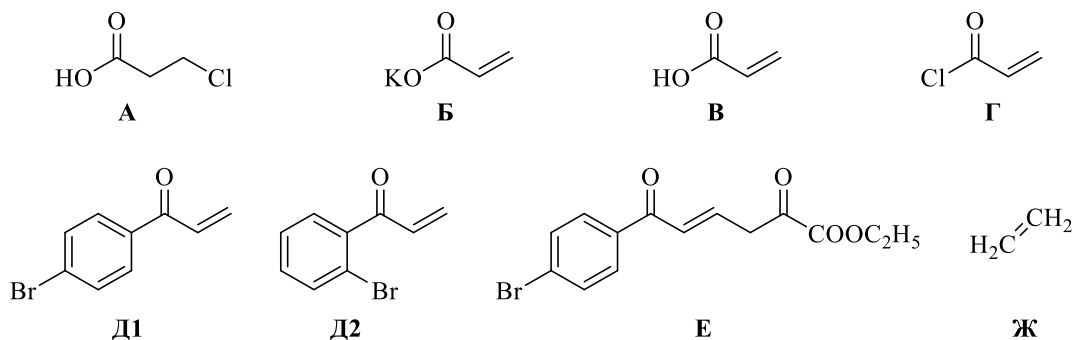
$$m(\text{бензен}) = \rho(\text{бензен}) V(\text{бензен}) = 814 \text{ g} = 0,814 \text{ kg}$$

$$c_m(\text{AcOH}) = n(\text{AcOH})/m(\text{бензен}) = 0,999/0,814 = 1,23 \text{ mol/kg}$$

$$\Delta T_b = i c_m(\text{AcOH}) K_b(\text{бензен}) = 1,86 \text{ }^\circ\text{C}, \text{ т.е. } T_b = 81,86 \text{ }^\circ\text{C}$$

Задача 4

1.



А – 3-хлоропропанова киселина

Б – калиев проп-2-еноат

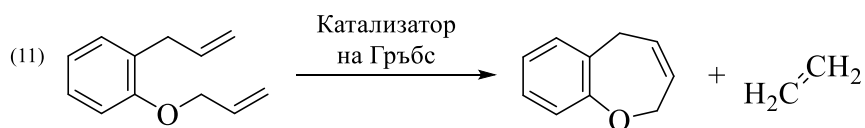
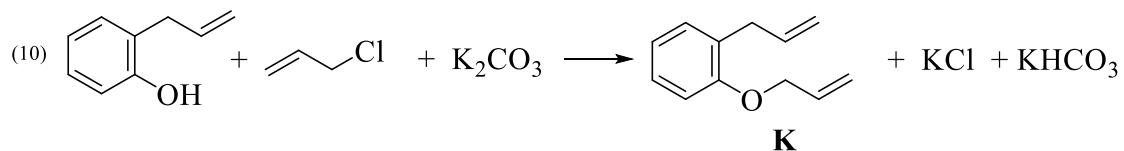
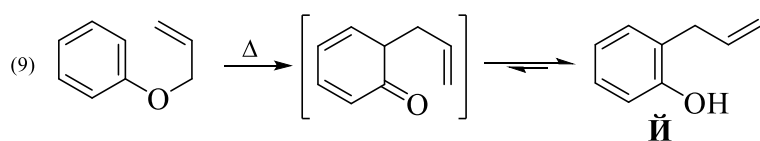
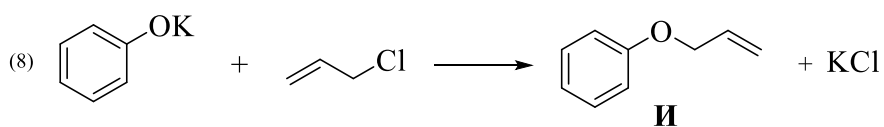
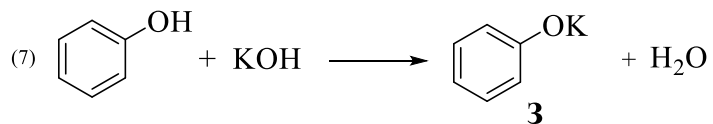
В – проп-2-енова киселина

Г – проп-2-еноилхлорид

Д1 – 1-(4-бромобензил)проп-2-ен-1-он

Д2 – 1-(2-бромобензил)проп-2-ен-1-он

2.



ПРАКТИКА

Нека означим разтворите в петте епруветки с P1, P2, P3, P4 и P5.

При добавяне на разтвор P1 и NH₃ към:

- разтвор P2 и P3 се получават бели аморфни утайки, разтворими в излишък от P1, но неразтворими в NH₃
 - ✓ P2 и P3 съдържат един от йоните Pb²⁺ (оловната сол може да е само нитрат) или Al³⁺ (нитрат, сулфат или халогенид);

➤ P1 е NaOH

- разтвор P4 се получава бяла аморфна утайка, разтворима в излишък от P1 (NaOH) и в NH₃;
 - P4 съдържа Zn²⁺ (нитрат, сулфат или халогенид);

Вариант I (ако NaOH и NH₃ са карбонизирали)

- разтвор P5 се получава бяла утайка, неразтворима в P1 (NaOH) и в NH₃;
 - P5 съдържа Ca²⁺ (нитрат или халогенид), Ba²⁺ (нитрат или халогенид) или Mg²⁺ (нитрат, сулфат или халогенид)

Вариант II (ако NaOH и NH₃ не са карбонизирали)

- разтвор P5 не се получава утайка;
 - P5 съдържа Ba²⁺ (нитрат или халогенид), Na⁺ или NH₄⁺.

При взаимното смесване на разтворите P2, P3, P4 и P5:

- бели утайки се образуват веднага при смесване на P2 с P4 и на P4 с P5 (тези утайки са съответно PbSO₄ и BaSO₄); (CaSO₄ е CP и не се образува веднага.)

➤ P2 е Pb(NO₃)₂

➤ P4 е ZnSO₄

- P5 съдържа сол на Ba²⁺.
- в останалите случаи не се образуват утайки;
 - P3 и P5 са нитрати (съответно на Al³⁺ и Ba²⁺).

➤ P3 е Al(NO₃)₃

➤ P5 е Ba(NO₃)₂

Веществата в 5-те епруветки са:

P1 – NaOH

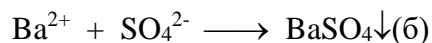
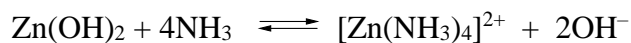
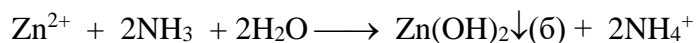
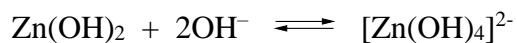
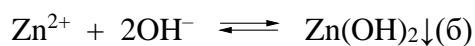
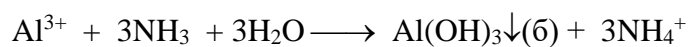
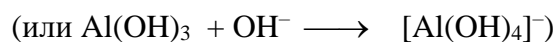
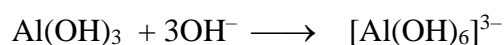
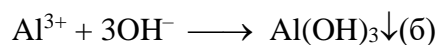
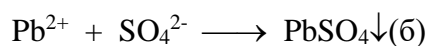
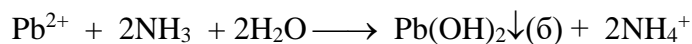
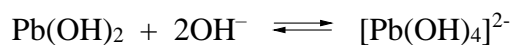
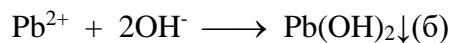
P4 – ZnSO₄

P2 – Pb(NO₃)₂

P5 – Ba(NO₃)₂

P3 – Al(NO₃)₃

Възможни взаимодействия:



Вариант I

