



Шифр учасника (заповнюється журі)



II дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2021

Квітень, 2021

8 клас Очний тур Листи відповідей

Оцінки за задачі (заповнюється журі)

Номер задачі	Максимальна кількість балів	Оцінка	Прізвище, ініціали	Підпис
1	10			
2	10			
3	10			
4	10			
5	10			
6	10			
Сума	60			

II дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2021

Пам'ятка учаснику олімпіади

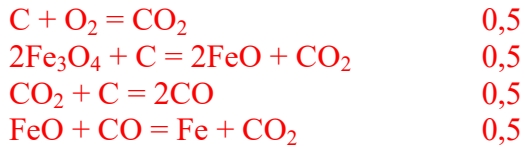
1. Всі результати повинні бути записаними лише у відведених для цього полях. Все, що написано в будь-якому іншому місці, не оцінюється.
2. При виборі одного з варіантів, позначку (хрестик чи галочку) слід ставити у відповідному місці ліворуч від тексту варіанта.
3. Якщо із тексту запитання не впливає інше, серед запропонованих варіантів відповіді може бути декілька правильних.
4. Повно та аргументовано відповідайте на питання, поставлені в умові задачі. Правильні твердження, що не мають відношення до поставлених у задачі питань, не оцінюються.
5. Викладайте розв'язки завдань зручною для вас мовою. Граматичні помилки не впливають на оцінку роботи.
6. Якщо в умові задачі не сказано інше, при розрахунках використовуйте значення молярних мас елементів з двома знаками після коми.

Таблиця періодичної системи елементів

1 H 1.008																	2 He 4.003
3 Li 6.941	4 Be 9.012											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.07	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.64	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.96	43 Tc [98]	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
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)
87 Fr (223)	88 Ra 226.0	89 Ac (227)	104 Rf (261)	105 Ha (262)													
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				
90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np 237.05	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (254)	100 Fm (257)	101 Md (256)	102 No (254)	103 Lr (257)				

8 клас, очний тур, листи відповідей

5. Запишіть рівняння хімічних реакцій, які відбуваються при виплавленні заліза.



Завдання 2. Різноманітний гідроген

Оцінка за задачу (заповнюється журі)

Питання	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	2-7	Сума
Перевірка	1,25	0,75	3	1	1	2,5	0,5	10

1. Обчисліть молярні частки (%) нуклідів у природному гідрогені.

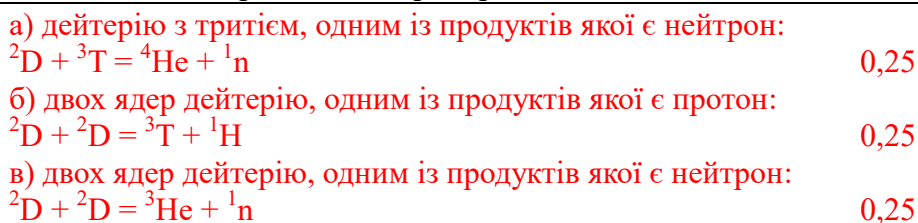
Нехай x – це молярна частка 1H у природному гідрогені, тоді $(1-x)$ – молярна частка 2D .

$$x \cdot 1,00783 + (1-x) \cdot 2,01410 = 1,00794$$

$$x = 0,99989 \qquad \qquad \qquad 0,25$$

Відповідь: 1H : 99,99, 2H : 0,01 2*0,5

2. Запишіть рівняння ядерної реакції:



Корисно також записувати заряд ядра лівим нижнім індексом, хоча при наявності символу хімічного елемента це надлишкова інформація.

II дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2021 5
8 клас, очний тур, листи відповідей

3. Обчисліть питоме виділення енергії (Дж на 1 кг реагентів) у ядерних реакціях з п. 2а та п. 2в.

1 а.о.м. чисельно відповідає 1 г/моль чи 0,001 кг/моль.

2а) $\Delta m = 1,00867 + 4,00260 - (2,01410 + 3,01605) = -0,01888$ а.о.м. 1,0

$E = (\Delta m) \cdot c^2 = 0,01888 \cdot 0,001 \cdot (3 \cdot 10^8)^2 = 1,699 \cdot 10^{12}$ (Дж) виділяється

$M(\text{реаг}) = 2,01410 + 3,01605 = 5,03015$ (г/моль)

$E_{\text{пит}} = \frac{1,699 \cdot 10^{12}}{5,03015 \cdot 0,001} = 3,38 \cdot 10^{14}$ (Дж/кг)

2в) $\Delta m = -0,0035$ а.о.м. 1,0

$E = 3,15 \cdot 10^{11}$ Дж

$M(\text{реаг}) = 4,02820$ г/моль

$E_{\text{пит}} = 7,82 \cdot 10^{13}$ Дж/кг

Відповідь: в реакції п.2а $\frac{0,5 \text{ б.}}{3,38 \cdot 10^{14}}$ Дж/кг, в реакції п.2в $\frac{0,5 \text{ б.}}{7,82 \cdot 10^{13}}$ Дж/кг

4. Обчисліть, у скільки разів вихід енергії в ядерній реакції п. 2в вищий, ніж в хімічній реакції спалювання водню.

$\frac{7,82 \cdot 10^{13}}{1,418 \cdot 10^8} = 551000$

Відповідь: у 551000 разів. 1,0

5. Який із цих типів двигуна має вищий ККД, тобто повніше використовує енергію реакції? Відповідь поясніть.

Вищий ККД має двигун електричного типу, оскільки:

двигун внутрішнього згоряння втрачає частину енергії (яка відповідає випаровуванню води) у вигляді водяної пари

6. Впорядкуйте ці сполуки за ефективністю зберігання гідрогену, умовно прийнявши, що вдається виділити увесь гідроген, який входить до складу сполуки.

II дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2021 6
8 клас, очний тур, листи відповідей

Слід обчислити масові частки гідрогену. В %:

MgH₂: 7,69 по 0,25 за масову частку
 LiAlH₄: 10,62
 NaBH₄: 10,69
 LiNH₂: 8,78
 LiH: 12,5

Точніші обчислення, із 2 знаками після коми, знадобилися у випадках LiAlH₄ та NaBH₄, висновок про те, що вони однакові, невірний.

по 0,25 за правильну позицію речовини в ряді
 За зростанням ефективності: MgH₂, LiNH₂, LiAlH₄, NaBH₄, LiH

7. Сформулюйте дві вимоги до твердих сполук, придатних для зберігання гідрогену.

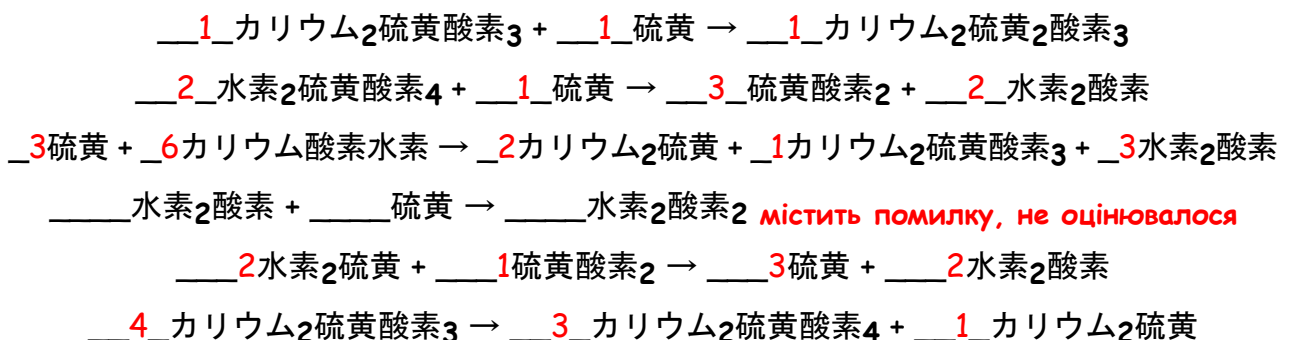
- | | |
|--|------|
| 1. невисока реакційна здатність | 0,25 |
| 2. здатність оборотно приєднувати водень | 0,25 |
- найвища масова частка водню, який можна вивільнити, тощо

Завдання 3. В Японії

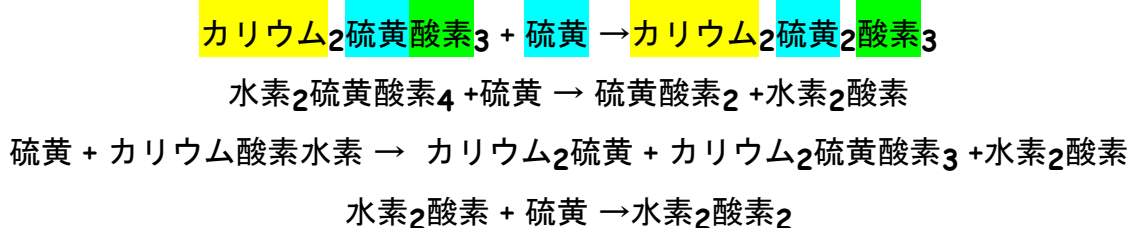
Оцінка за задачу (заповнюється журі)

Питання	3-1	3-2	3-3	3-4	3-5	Сума
Перевірка	2,5	3,75	1	0,75	2	10

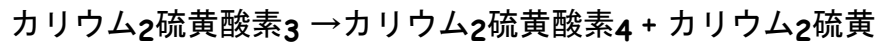
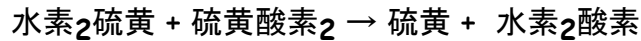
1. Зрівняйте ці схеми реакцій. 5x0,5=2,5



2. Розшифруйте схему перетворень. Окресліть ієрогліфи окремих елементів.



II дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2021 7
8 клас, очний тур, листи відповідей

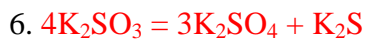
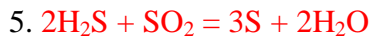


Можливо, при рішенні є сенс переписати схему звичним способом, латиницею.

Рівняння реакцій: $5 \times 0,75 = 3,75$



4. _____ містить помилку друку, не оцінювалося _____



3. Зобразіть та опишіть просторову будову молекули одної з простих речовин, утвореної елементом, який вивчали школярі.

молекула сірки (ромбічної чи моноклінної) S_8 – "корона" чи квадратна антипризма

4. Яка сполука цього елемента має найважливіше значення в хімічній промисловості?

H_2SO_4 1,0

5. В якому вигляді знаходиться цей елемент у природі? Вкажіть формули речовин.

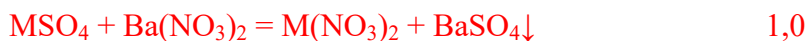
S , FeS_2 , CuS , Na_2SO_4 (у воді) тощо 0,5x речовину = 2

Завдання 4. Той самий розчин

Оцінка за задачу (заповнюється журі)

Питання	4-1	4-2	4-3	4-4	4-5	4-6	Сума
Перевірка	1	4	1	1	1	2	10

1. Запишіть рівняння взаємодії розчинів із розчином барій нітрату. Невідомий наразі метал позначте літерою М (його валентність візьміть довільну).



8 клас, очний тур, листи відповідей

2. Визначте речовини А і Б. Відповідь мотивуйте розрахунками.

Обмеження розчинності значить, що солі містять спільний щонайменше або катіон, або аніон, або спільні й той, і інший.

Дослідимо найпростіший останній випадок. Йдеться, радше за все, про кристалогідрат (1,0 б.). Нехай в Б масова частка води складає w . Розчинність безводної солі А в обох випадках однакова, що записуємо у вигляді рівняння:

$$\frac{100 + 153 \cdot (1 - w)}{900 + 153w} = \frac{366 \cdot (1 - w)}{1000 + 366w}$$

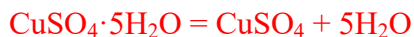
Після перетворень це рівняння виявляється навіть не квадратним, а лінійним, і легко розв'язується, $w=0,359$. (1,0 б.)

Далі розрахунковим шляхом просунутися неможливо, можна лише перебрати знайомі кристалогідрати й обчислити в них масову частку води, порівнявши її з w . Для $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ця масова частка складає 0,361, що збігається з нашою відповіддю в межах похибки.

Відповідь: А: CuSO_4 , Б: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 2x1,0=2,0 б.

Будь-який хід розв'язку, в якому обчисленнями перевірялася розчинність, було зараховано.

3. Чи можливо перетворити А на Б і навпаки? Якщо так, опишіть способи цього перетворення, при необхідності запишіть рівняння реакцій.



Пряме перетворення (0,5 б.): висушування, при нагріванні чи під водовіднімаючими агентами; можливо, вдасться видалити не всю воду.

Зворотнє перетворення (0,5 б.): розчинення у воді й обережна (без нагрівання) кристалізація.

4. Як змінюватиметься розчинність речовини А в воді при зростанні температури?

Взагалі-то, CuSO_4 не є винятком і з підвищенням температури його розчинність зростає, оскільки в рівновазі з насиченим розчином знаходиться саме кристалогідрат, який розчиняється з поглинанням тепла. Якщо не брати це до уваги (не пояснювати), принцип ле Шательє вимагає в даному випадку дати відповідь: зменшиться (1,0 б.).

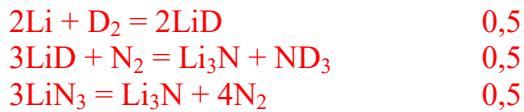
5. Які функції можуть виконувати хімічні речовини, застосовувані в сільському господарстві?

Добрива, інсектициди, гербіциди, фунгіциди тощо. 0,5*функцію = 1,0

6. Обчисліть масу бордоської рідини, яку людина масою 50 кг має вдихнути, аби отримати шанс смертельно отруїтися.

II дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2021 10
8 клас, очний тур, листи відповідей

2. Напишіть рівняння згаданих реакцій.



3. Охарактеризуйте властивості газу **В**. Яке він може мати застосування?

D_2 "важкий" водень.
 — всі хімічні властивості водню [0,5 б], зокрема, відновник (відновлення оксидів металів у лабораторії) [0,5 б]; екологічне пальне [0,5 б], зокрема, в автомобілях (майже сьогодення перспектива)
 — як дейтерій, для створення термоядерної бомби та в перспективі у термоядерній енергетиці [1,0 б]

4. Перелічіть типи хімічного зв'язку. Наведіть по одному прикладу речовин, утворених в реакціях газу **В**, яким притаманні інші типи зв'язку, ніж наявний у сполуці **С**.

ковалентний, H_2S (приміром, $\text{H}_2 + \text{S} = \text{H}_2\text{S}$) 1,0
 металічний, Cu (приміром, $\text{CuO} + \text{H}_2 = \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$) 1,0
 іонний — наявний у сполуці **С**

Завдання 6. Електронегативність за Полінгом

Оцінка за задачу (заповнюється журі)

Питання	6-1	6-2	6-3	6-4	6-5	6-6	6-7	Сума
Перевірка	1	1	1	1,5	2	2	1,5	10

1. Наведіть визначення електронегативності.

Електронегативність – це здатність атома притягувати електрони (як чужі, так і власні, що важливо). 1,0

"здатність притягувати спільну електронну пару" теж було зараховано

2. Який тип зв'язку враховує кожен доданок в правій частині формули?

$\frac{E(\text{AA})+E(\text{BB})}{2}$ _ковалентний_ зв'язок (в A_2 та B_2 зв'язки не можуть бути іонними) 0,5

$C(\chi_A - \chi_B)^2$ _іонний_ зв'язок (пов'язано з різницею електронегативностей) 0,5

3. Яким елементам неможливо приписати значення електронегативності за Полінгом?

благородним газам (тим із них, які не утворюють сполук) 0,5

Приклади елементів: He, Ne, Ar 0,5

II дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2021 11
8 клас, очний тур, листи відповідей

4. Оцініть енергію зв'язку Н-Вг.

$$E(\text{H-Br}) = \frac{436+190}{2} + 100 \cdot (2,20 - 2,96)^2 = 371 \text{ (кДж/моль)}$$

Відповідь: $E(\text{H-Br}) =$ _____ **371** _____ кДж/моль **1,5 б**

5. Спираючись на значення електронегативностей та енергій зв'язків Н-Н і О-Н, оцініть енергію зв'язку ОО, яку було застосовано при обчисленні електронегативності оксигену. Як і чому вона відрізняється від табличних значень $E(\text{O=O})$, $E(\text{O-O})$?

$$E(\text{O-N}) = \frac{E(\text{OO}) + E(\text{H-N})}{2} + 100 \cdot (3,44 - 2,20)^2$$

Підставивши $E(\text{O-N})$ та $E(\text{H-N})$ із таблиці, отримуємо $E(\text{OO})=186$ кДж/моль.

Відповідь: $E(\text{OO}) =$ _____ **186** _____ кДж/моль **1,5 б**

У молекулі кисню зв'язок подвійний. Якщо мати на увазі середню енергію зв'язку, то її можна оцінити з табличних даних як $(E(\text{O-O})+E(\text{O=O}))/3 = 215$ кДж/моль (на 3, оскільки маємо 2 внески σ -зв'язку і 1 внесок π -зв'язку), що дещо схоже на обчислене значення 186 кДж/моль.

0,5 б

6. Обчисліть тепловий ефект реакції згоряння водню в кисні з утворенням водяної пари.



$$4E(\text{O-N}) - \{2E(\text{H-N}) + E(\text{O=O})\} = 489 \text{ кДж/моль}$$

Відповідь: $Q =$ _____ **489** _____ кДж/моль **2,0**

7. Вкажіть, який із графіків відповідає кожній величині. Відповідь обґрунтуйте.

ряд1 (синій): _____ **електронегативність** _____ **0,5**

ряд2 (червоний): _____ **перша енергія іонізації** _____ **0,5**

На першій енергії іонізації відбивається структура електронної оболонки, зокрема, особлива стійкість конфігурацій r^3 та r^6 . До речі, електронегативність змінюється монотонно, тому вона дещо зручніша у практичному використанні. **0,5**



Шифр учасника (заповнюється журі)



II дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2021

Квітень, 2021

10 клас
II тур

Умови та розв'язки

Оцінки за задачі (заповнюється журі)

Номер задачі	Максимальна кількість балів	Оцінка	Прізвище, ініціали	Підпис
1				
2				
3				
4				
5				
6				
7				
Сума				

II дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2021

Пам'ятка учаснику олімпіади

1. Всі результати повинні бути записаними лише у відведених для цього полях. Все, що написано в будь-якому іншому місці, не оцінюється.
2. Повно та аргументовано відповідайте на питання, поставлені в умові задачі. Правильні твердження, що не мають відношення до поставлених у задачі питань, не оцінюються.
3. Викладайте розв'язки завдань зручною для вас мовою. Граматичні помилки не впливають на оцінку роботи.
4. Якщо в умові задачі не сказано інше, при розрахунках використовуйте значення молярних мас елементів з двома знаками після коми.

Таблиця періодичної системи елементів

1																	18																												
1 H 1.008												13	14	15	16	17	2 He 4.003																												
3 Li 6.941	2 4 Be 9.012											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18																												
11 Na 22.99	12 Mg 24.31	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.07	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95																												
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.64	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80																												
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.96	43 Tc [98]	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																												
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)																												
87 Fr (223)	88 Ra 226.0	89 Ac (227)	104 Rf (261)	105 Ha (262)																																									
<table style="width: 100%; border-collapse: collapse; text-align: center;"> <tr> <td style="border: 1px solid black; padding: 2px;">58 Ce 140.12</td> <td style="border: 1px solid black; padding: 2px;">59 Pr 140.91</td> <td style="border: 1px solid black; padding: 2px;">60 Nd 144.24</td> <td style="border: 1px solid black; padding: 2px;">61 Pm (145)</td> <td style="border: 1px solid black; padding: 2px;">62 Sm 150.36</td> <td style="border: 1px solid black; padding: 2px;">63 Eu 151.96</td> <td style="border: 1px solid black; padding: 2px;">64 Gd 157.25</td> <td style="border: 1px solid black; padding: 2px;">65 Tb 158.93</td> <td style="border: 1px solid black; padding: 2px;">66 Dy 162.50</td> <td style="border: 1px solid black; padding: 2px;">67 Ho 164.93</td> <td style="border: 1px solid black; padding: 2px;">68 Er 167.26</td> <td style="border: 1px solid black; padding: 2px;">69 Tm 168.93</td> <td style="border: 1px solid black; padding: 2px;">70 Yb 173.05</td> <td style="border: 1px solid black; padding: 2px;">71 Lu 174.97</td> </tr> <tr> <td style="border: 1px solid black; padding: 2px;">90 Th 232.04</td> <td style="border: 1px solid black; padding: 2px;">91 Pa 231.04</td> <td style="border: 1px solid black; padding: 2px;">92 U 238.03</td> <td style="border: 1px solid black; padding: 2px;">93 Np 237.05</td> <td style="border: 1px solid black; padding: 2px;">94 Pu (244)</td> <td style="border: 1px solid black; padding: 2px;">95 Am (243)</td> <td style="border: 1px solid black; padding: 2px;">96 Cm (247)</td> <td style="border: 1px solid black; padding: 2px;">97 Bk (247)</td> <td style="border: 1px solid black; padding: 2px;">98 Cf (251)</td> <td style="border: 1px solid black; padding: 2px;">99 Es (254)</td> <td style="border: 1px solid black; padding: 2px;">100 Fm (257)</td> <td style="border: 1px solid black; padding: 2px;">101 Md (256)</td> <td style="border: 1px solid black; padding: 2px;">102 No (254)</td> <td style="border: 1px solid black; padding: 2px;">103 Lr (257)</td> </tr> </table>																		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	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np 237.05	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (254)	100 Fm (257)	101 Md (256)	102 No (254)	103 Lr (257)
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																																
90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np 237.05	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (254)	100 Fm (257)	101 Md (256)	102 No (254)	103 Lr (257)																																

II дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2021

10 клас, заочний тур, умови та розв'язки

Листи відповідей

Завдання 1. Emancipatio

Оцінка за задачу (заповнюється журі)

Питання	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-8	1-9	Сума
Перевірка										
Апеляція										

Оцінювання

1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9
X – 1 бал A-B по 0,5			3x0,5 (якщо X – At у п. 1, то за Г = MgAt ₂ , Д = HAt по 0,5 бали)				Правильна відповідь – 1,5 бали Без урахування w _A (X) – 1 бал Неправильний порядок – -0,25 балу	Правильна відповідь – 1,5 бали Без урахування w _A (X) – 0,75 бали Неправильний порядок – -0,25 балу
2,5	0,5	0,5	1,5	0,5	0,5	1	1,5	1,5

Елемент X отримав свою назву на честь батьківщини науковиці, яка його відкрила. На відміну від сусідів по підгрупі, проста речовина елемента X досить легко розчиняється в розведений хлоридній кислоті з утворенням рожевого розчину, що містить сполуку А (w(X)=74,76%). Через деякий час розчин сильно розігрівається й починає швидко випаровуватися, а також виділяється певна кількість газоподібної речовини В (D_{повітря}(В)=0,138). Одночасно з цим забарвлення розчину змінюється на жовте: коли розчин остаточно випарується, у твердому залишку можна буде знайти речовину В, яка має такий самий якісний склад, як і А, але ступінь окиснення елемента X в ній удвічі більший.

1) **Розшифруйте** елемент X, а також речовини А-В

<p>Одразу можемо розрахувати M(B)=4,00 г/моль. Це відповідає He або D₂. При розчиненні в розведений соляній кислоті утворюється, скоріш за все, хлорид. За такого припущення можемо розрахувати M(X). Нехай А – XCl_n. Тоді $M(X) + 35,45 \cdot n = M(X) / 0,7476$ $M(X) = 105,00 \cdot n$ При n=1 M(X) = 105 г/моль, що не відповідає жодному елементу. При n=2 M(X) = 210 г/моль, що вказує на Po, At або інші ізотопи важких елементів. При n=3 M(X) занадто велика, щоб відповідати якомусь елементу. На користь важких елементів, що часто є схильними до радіоактивного розпаду, свідчить також той факт, що під час досліду виділяється газ із молярною масою 4,00 г/моль – Гелій (продукт α-розпаду). Отже, враховуючи склад утвореного хлориду XCl₂, а також те, що X названо на честь країни, отримуємо, що X - ²¹⁰Po. Тоді А - PoCl₂. Оскільки ступінь окиснення X у сполуці В удвічі більший, ніж в А, то це PoCl₄.</p>			
X - Po	A - PoCl₂	B - He	B - PoCl₄

2) **Вкажіть** на честь якої **країни** елемент X отримав свою назву?

Польща – батьківщина Марії Склодовської-Кюрі, яка його відкрила

II дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2021

10 клас, заочний тур, умови та розв'язки

- 3) **Який процес** зумовлює утворення **В**? Чому розчин так сильно розігрівається?

Відповідь **поясніть**.

Утворення **He** зумовлене α -розпадом частини **Po**, що міститься у зразку. Радіоактивний розпад важких ядер зазвичай є дуже екзотермічним процесом, тому розчин і розігрівається настільки сильно.

Цікавий факт (це не потрібно було вказувати у відповіді): в утворенні PoCl_4 окисником є не кисень повітря. α -промені, що виділяються при розпаді **Po**, мають настільки високу енергію, що іонізують воду, і вже вона окиснює PoCl_2 до PoCl_4 .

Все ж, **X** має і спільні властивості зі своїми сусідами по підгрупі. Наприклад, взаємодія із магнієм при нагріванні дає сполуку **Г**. Взаємодія ж **X** із магнієм у кислому середовищі призводить до утворення рідини **Д**. У підгрупі **X** є лише один елемент, для якого речовина складу, аналогічного до **Д**, є рідиною за стандартних умов (речовина **Е**).

- 4) **Розшифруйте** речовини **Г-Е**.

Взаємодія Халькоген+метал дає халькогенід, отже, **Г** – MgPo . При відновленні в кислому середовищі варто очікувати утворення H_2Po . Дійсно, з усіх сполук такого складу для інших елементів підгрупи **Po** лише H_2O є рідиною за стандартних умов. Отже, **Д** - H_2Po , **Е** - H_2O .

Г – MgPo

Д - H_2Po

Е - H_2O

- 5) **Запишіть** формулу сполуки **Є**, якщо заряди ядер елементів, що її утворюють, відрізняються на 2. Відповідь **поясніть**.

У попередніх пунктах ми з'ясували, що **Po** схильний до α -розпаду. Різниця зарядів у 2 одиниці означає, що другий елемент, який входить до складу бінарної сполуки – продукт α -розпаду **Po**, тобто, **Pb**. Тоді сполука **Є** – PbPo (Плюмбум полонід).

- 6) **Напишіть** рівняння реакції, яка зумовлює утворення цієї сполуки.



Незважаючи на те, що з точки зору хімії елемент **X** не є токсичним, в історії все одно відомо кілька випадків його застосування як потужної отрути.

- 7) **Чим** шкідливий елемент **X** для людського організму?

Po небезпечний своєю радіоактивністю.

Шляхом дослідів на лабораторних мишах встановлено, що доза **X**, рівна 168 нг на 1 кг маси тіла, спричинює смерть миші в середньому через 3 тижні після введення в організм.

- 8) **Розрахуйте** масу **A**, яку необхідно додати у сніданок миші масою 20 г для досягнення зазначеної дози **X** для її організму.

Маса **X** в організмі миші: $m_k(\text{X}) = 168 \text{ нг/кг} * 0,02 \text{ кг} = 3,36 \text{ нг}$

Тоді необхідну $m(\text{A})$ можемо розрахувати, якщо використати значення масової частки **X** у цій сполуці із першого пункту задачі ($w(\text{X})=74,76\%$):

$m(\text{A}) = m_0(\text{X}) * 100\% / 74,76\% = 3,36 \text{ нг} / 0,7476 = 4,49 \text{ нг}$.

- 9) За припущення, що організми людини й миші однаково сприйнятливі до **X**, **розрахуйте**, середню кількість людей, яку може смертельно отруїти 1 г сполуки **A**. Вважайте, що маса середньостатистичної людини становить 70 кг.

Якщо миші масою 20 г потрібно 4,49 нг **A**, то людині масою 70 кг потрібно

$m = 4,49 \text{ нг} / 0,02 \text{ кг} * 70 \text{ кг} = 15,7 \text{ мкг}$.

Тоді 1 г цієї сполуки вистачить на

$N = 1 / 15,7 * 10^{-6} = 63,7 * 10^3$, тобто, на 63,7 тис людей!

II дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2021
10 клас, заочний тур, умови та розв'язки
Завдання 2. Розчинити нерозчинне

Оцінка за задачу (заповнюється журі)

Питання	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	2-7	Сума
Перевірка								
Апеляція								

Оцінювання

1. 1 б

- Аналітична концентрація $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ та Na_2SO_4 : 0.2 б кожна, усього 2 pt
 - Рівняння для розрахунку рівноважної концентрації Ba^{2+} та SO_4^{2-} : 1 pt кожне, усього 2 pt
 - Значення рівноважних концентрацій Ba^{2+} та SO_4^{2-} : 0.5 pt кожне, усього 1 pt
- Усього 5 pt

2. 1 б

- Кількість речовини осаду: 2 pt
 - Розчинність BaSO_4 у воді: 2 pt
 - Об'єм води: 1 pt
- Усього 5 pt

3. 1 б

- Пояснення (у кислому і лужному середовищі переважають різні форми тасгора): 3 pt
 - Оптимальне середовище: 2 pt
- Усього 5 pt

4. 2 б

- Визначено переважаючу рівновагу/рівноваги: 2 pt
 - Рівняння для розрахунку pH: 5 pt
 - кінцеве значення pH: 3 pt
- Усього: 10 pt

5. 2 б

- Рівняння матеріального балансу: 3 pt
 - Підстановка констант: 4 pt
 - Концентрації $[\text{тасгора}^{2-}]$, $[\text{тасгораH}^-]$, $[\text{тасгораH}_2]$: 1 pt за кожний йон, усього 3 pt
- Усього 10 pt

6. 2 б

- Рівняння для розчинності, матеріального балансу тасгора, рівноваги комплексоутворення та розчинення осаду: 1 pt кожне, усього 4 pt
- Рівняння, що пов'язує константи рівноваги, аналітичну концентрацію ліганду та рівноважну концентрацію будь-якого одного типу частинок у системі (наприклад, $\text{Ba}(\text{тасгора})$): 4 pt

II дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2021

10 клас, заочний тур, умови та розв'язки

- Кінцева відповідь 2 рт

Усього 10 рт

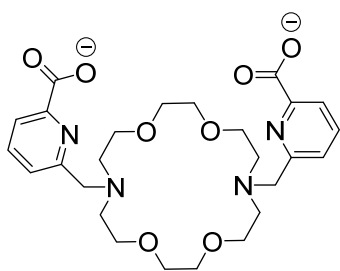
7. 16

- Розраховано розчинність BaSO_4 в розчині Б: 3 рт
- Висновок щодо повноти розчинення: 2 рт

Усього 3 рт

Під час видобування нафти та газу, на обладнанні свердловин та промислових комунікаціях часто відкладаються нерозчинні солі, зокрема, BaSO_4 . Видалення цих відкладень становить значну проблему, і пошук ефективних реагентів все ще триває.

У 2018 році група вчених з Корнелльського університету запропонувала розчинити BaSO_4



за допомогою похідної діазакраунетеру (масгора²⁻), зображеної на малюнку. Цей ліганд утворює з йонами Ba^{2+} надзвичайно стійкий комплекс BaL (константа стійкості $\lg\beta_{\text{BaL}}=11,11$) та комплекс BaHL^+ ($\lg\beta_{\text{BaHL}}^+=3,76$)

Щоб отримати зразок BaSO_4 , до 5,00 мл розчину $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ з концентрацією $9,06 \cdot 10^{-3}$ М, додали 5,00 мл $26,96 \cdot 10^{-3}$ М розчину Na_2SO_4 .

1. **Розрахуйте** рівноважну концентрацію йонів Ba^{2+} та SO_4^{2-} в розчині над осадом. $K_s(\text{BaSO}_4) = 1,084 \cdot 10^{-10}$

$$n(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2) = 5.00 \cdot 9.06 / 10.00 = 4.53 \text{ мМ}$$

$$n(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 5.00 \cdot 26.96 / 10.00 = 13.48 \text{ мМ}$$

Na_2SO_4 у значному надлишку порівняно з $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, тому рівноважна концентрація сульфат-йонів буде визначатись надлишком Na_2SO_4

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 13.48 - 4.53 = 8.95 \text{ мМ} = 8.95 \cdot 10^{-3} \text{ М}$$

$$[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = K_s$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = 1.0842 \cdot 10^{-10} / (8.95 \cdot 10^{-3}) = 1.21 \cdot 10^{-8} \text{ М}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \mathbf{8.95 \cdot 10^{-3} \text{ М}}$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = \mathbf{1.21 \cdot 10^{-8} \text{ М}}$$

Осад, що утворився, відфільтрували та промили (**осад А**)

2. **Розрахуйте** мінімальний об'єм води (л), необхідний, щоб повністю розчинити **осад А**.

$$\text{Кількість речовини осаду } \text{BaSO}_4: n(\text{BaSO}_4) = 5.00 \text{ мл} \cdot 9.06 \text{ мМ} = 0.0453 \text{ ммоль}$$

$$\text{Розчинність } \text{BaSO}_4 \text{ у чистій воді: } s = \sqrt{K_s}, s = 1.041 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

$$\text{Об'єм води } V(\text{H}_2\text{O}) = 0.0453 \cdot 10^{-3} / (1.041 \cdot 10^{-5}) = 4.35 \text{ л}$$

$$V(\text{H}_2\text{O}) = \mathbf{4.35 \text{ л}}$$

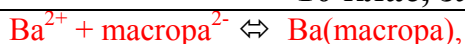
Ліганд масгора²⁻ може приєднувати від 1 до 4 йонів H^+ . Цим процесам відповідають наступні ступінчаті константи протонування: $\lg(K_{\text{H1}}) = 7,41$, $\lg(K_{\text{H2}}) = 6,90$, $\lg(K_{\text{H3}}) = 3,23$, $\lg(K_{\text{H4}}) = 2,45$.

3. **Укажіть**, в якому середовищі (кислому чи лужному) масгора²⁻ найкраще розчинить BaSO_4 ? Відповідь **поясніть**.

Розчинення BaSO_4 відбувається завдяки утворенню стійкого комплексу $\text{Ba}(\text{масгора})$. В кислому середовищі рівновага

II дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2021

10 клас, заочний тур, умови та розв'язки



буде зсунута вліво, адже у кислому середовищі переважають протоновані форми ліганду (в залежності від рН, масгораH_2 , масгораH_3^+ або масгораH_4^{2+}), а рівноважна концентрація масгора^{2-} буде низькою. У лужному середовищі конкуруючі кислотно-основні процеси не будуть заважати утворенню хелату.

оптимальне середовище: лужне

4. **Оцініть** рН розчину **Б**. Несуттєвими рівновагами знехтуйте. Ступінчаті константи протонування CO_3^{2-} : $\lg K_{H1} = 10.33$, $\lg K_{H2} = 6.35$

Na_2CO_3 та NaHCO_3 взято в значному надлишку порівняно з $\text{Na}_2(\text{масгора})$, а константа протонування CO_3^{2-} майже на 3 порядки більше ніж масгора^{2-} . Крім того, йони CO_3^{2-} та HCO_3^- утворюють буферну систему. Тому рН в розчині буде визначатись рівновагою $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HCO}_3^-$

і може бути оцінений за рівнянням

$$\text{pH} = \lg K_{H1} + \lg \frac{c(\text{CO}_3^{2-})}{c(\text{HCO}_3^-)}$$

$$\text{pH} = 10.33 + \lg(6.00/10.00) = 10.1$$

$$\text{pH} = \mathbf{10,1}$$

5. **Розрахуйте** рівноважні концентрації $[\text{масгора}^{2-}]$, $[\text{масгораH}^-]$ та $[\text{масгораH}_2]$ у розчині **Б**. Якщо ви не змогли розрахувати рН розчину в пункті 4, використовуйте значення 9,5

Рівняння матеріального балансу (Тут і далі позначатимемо масгора як L)

$$c(L) = [L^{2-}] + [LH^-] + [LH_2] + [LH_3^+] + [LH_4^{2+}]$$

$$K_{H1} = \frac{[LH^-]}{[L^{2-}][H^+]}, K_{H2} = \frac{[LH_2]}{[LH^-][H^+]}, K_{H3} = \frac{[LH_3^+]}{[LH_2][H^+]}, K_{H4} = \frac{[LH_4^{2+}]}{[LH_3^+][H^+]}$$

Якщо виразити усі доданки в рівнянні матеріального балансу через $[L^{2-}]$, отримуємо

$$c(\text{масгора}) = [L^{2-}](1 + K_{H1}[H^+] + K_{H1}K_{H2}[H^+]^2 + K_{H1}K_{H2}K_{H3}[H^+]^3 + K_{H1}K_{H2}K_{H3}K_{H4}[H^+]^4)$$

$$[L^{2-}] = c(L)/(1 + K_{H1}[H^+] + K_{H1}K_{H2}[H^+]^2 + K_{H1}K_{H2}K_{H3}[H^+]^3 + K_{H1}K_{H2}K_{H3}K_{H4}[H^+]^4)$$

(У лужному середовищі останніми двома доданками у знаменнику можна було відразу знехтувати)

$$c(L) = 4.00 \cdot 50 / 20.00 = 10.0 \text{ мМ} - \text{сумарна концентрація усіх форм ліганду.}$$

$$[L^{2-}] = 10.0 \text{ мМ} / 1.002 = 9.98 \text{ мМ} \approx c(\text{масгора})$$

$$[L^{2-}] = 9.98 \cdot 10^{-3} \text{ М}$$

$$[\text{масгора}^{2-}] = \mathbf{9.98 \cdot 10^{-3} \text{ М}}$$

$$[\text{масгораH}^-] = \mathbf{2.04 \cdot 10^{-5} \text{ М}}$$

$$[\text{масгораH}_2] = \mathbf{1.29 \cdot 10^{-8} \text{ М}}$$

Розчин **Б** додали до осаду **А**, і в результаті одержали суміш **С**.

6. **Розрахуйте** розчинність BaSO_4 в розчині **Б**.

Підказка: Тут і далі знехтуйте протонованими формами масгора^{2-}

$$\text{Розчинність } S = [\text{Ba}^{2+}] + [\text{BaL}] = [\text{SO}_4^{2-}]$$

$$\text{Припустимо, } [\text{Ba}^{2+}] \ll [\text{BaL}]$$

$$\text{Тоді } S = [\text{SO}_4^{2-}] \approx [\text{BaL}].$$

Рівняння матеріального балансу для масгора

II дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2021

10 клас, заочний тур, умови та розв'язки

$$c(L) = [L^{2-}] + [BaL] \Rightarrow [L^{2-}] = c(L) - [BaL]$$

Рівновага комплексоутворення:

$$[BaL] = \beta_{L_{Ba}}[Ba^{2+}][L^{2-}] \Rightarrow [Ba^{2+}] = [BaL]/(\beta_{BaL}[L^{2-}])$$

Умова рівноваги з осадом:

$$K_s = [Ba^{2+}][L^{2-}]$$

Підставляємо останні три рівняння у визначення розчинності:

$$s = [BaL] = \frac{K_s \beta_{BaL} (c(L) - [BaL])}{[BaL]}$$

$$[BaL]^2 + K_s \beta_{BaL} [BaL] - K_s \beta_{BaL} (c(L)) = 0$$

Це квадратне рівняння має єдиний позитивний корінь

$$[BaL] = \frac{-K_s \beta_{BaL} + \sqrt{(K_s \beta_{BaL})^2 + 4K_s \beta_{BaL} (c(L))}}{2}$$

Тоді $[BaL] = [SO_4^{2-}] = s \approx 0.01$ М, тобто розчинність фактично дорівнює концентрації ліганду у вихідному розчині.

Перевіримо правильність припущення. $[Ba^{2+}] \ll [BaL]$:

$$[Ba^{2+}] = K_s/[SO_4^{2-}] = 1.084 \cdot 10^{-10}/0.01 = 1.084 \cdot 10^{-8} \text{ М} \ll 0.005 \text{ М}$$

7. **Чи повністю** розчиниться осад в суміші С? Відповідь **підтвердіть** розрахунком.

Розчинність $BaSO_4$ в розчині Б: 0.01 М, максимальна кількість речовини, що може розчинитися $0.01 \text{ М} \cdot 20 \cdot 10^{-3} \text{ л} = 2.0 \cdot 10^{-4}$ моль

Кількість речовини осаду $n(BaSO_4) = 0.0453 \text{ ммоль} = 4.53 \cdot 10^{-5}$ моль $< 2.0 \cdot 10^{-4}$ моль

Отже, осад повністю розчиниться.

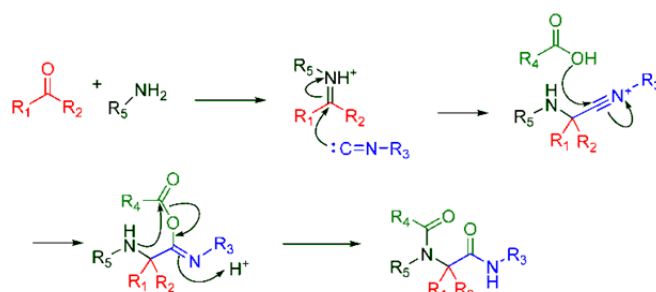
II дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2021
10 клас, заочний тур, умови та розв'язки

Завдання 3. Угі не тільки для зими...

Оцінка за задачу (заповнюється журі)

Питання	3-1	3-2	3-3	3-4	3-5	Сума
Перевірка						
Апеляція						

Синтез нових структурних елементів молекул з подальшою їх модифікацією для створення нових ліків є дуже популярною темою досліджень сучасної органічної хімії. Одним з найкращих інструментів для таких цілей є **багатокомпонентні реакції** (БКР). Так у 2011 році було синтезовано та ухвалено новий синтетичний противірусний препарат з групи інгібіторів протеази гепатиту С - Телапревір. Однією з основних реакцій у синтезі цієї сполуки була чотирьохкомпонентна реакція Угі. Механізм цієї взаємодії наведено нижче:



Вам пропонується розшифрувати наступну схему синтезу та встановити структуру Телапревіру:

Декілька підказок:

EDC - Використовується для активації карбоксильної групи для подальшого зв'язування первинного аміну з утворенням амідного зв'язку

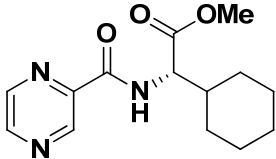
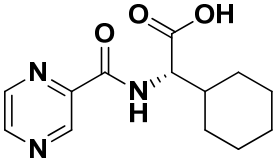
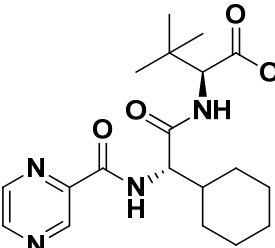
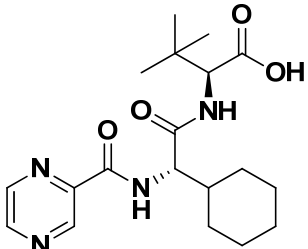
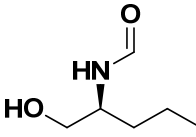
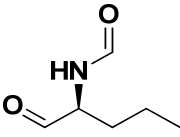
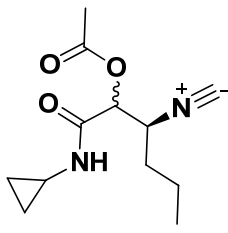
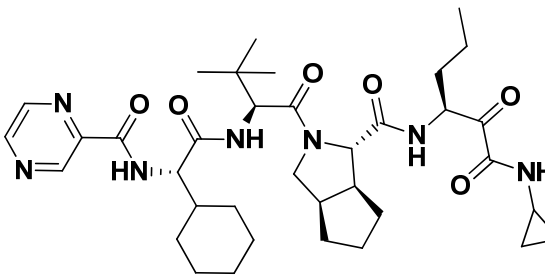
ВОР – Також використовується для синтезу амідів з кислот та амінів в одну стадію.

II дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2021
10 клас, заочний тур, умови та розв'язки

HOAt - Допоміжний реагент для реакцій утворення амідів. Знижує рацемізацію реакційної суміші та запобігає утворенню побічних продуктів.

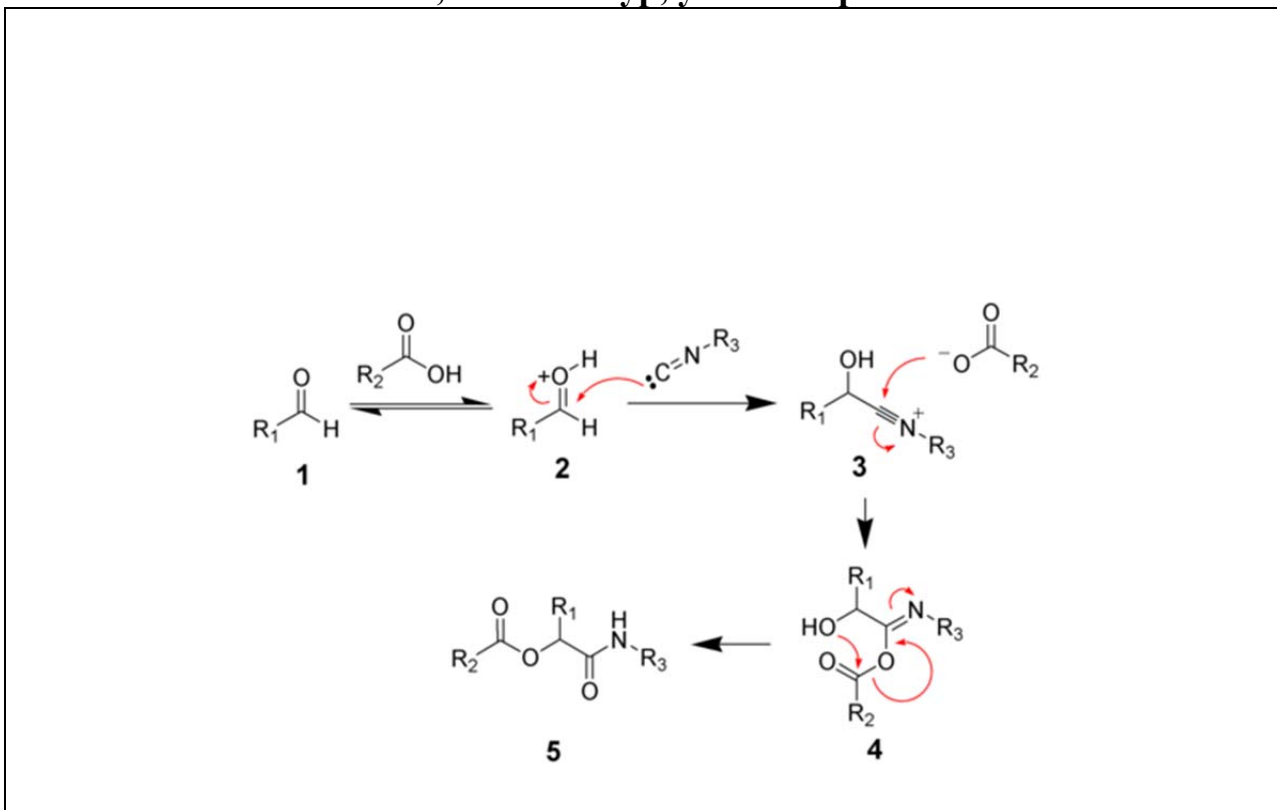
DMP - Використовується в синтетичній органічній хімії як реагент для селективного окиснення первинних спиртів до альдегідів, а також вторинних спиртів до кетонів.

1) **Розшифруйте** сполуки A-G та **зобразіть** структуру TELAPREVIR, враховуючи їх стереохімічні особливості. **За кожен правильну сполуку з правильно зображеною будовою стереоцентрів – 0.5 балів (в сумі = 4 бали)**

<p>A</p> 	<p>B</p> 	<p>C</p> 
<p>D</p> 	<p>E</p> 	<p>F</p> 
<p>G</p> 	<p align="center">TELAPREVIR</p> 	

2) **Напишіть повний механізм** перетворення сполуки F у (3S)-1-(циклопропіламіно)-3-формамідо-1-оксогоксан-2-іл ацетат, знаючи що він майже повністю співпадає з механізмом реакції Угі. **За цілком правильний механізм – 1 бал**

II дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2021
10 клас, заочний тур, умови та розв'язки



3) **Встановіть та позначте** абсолютну конфігурацію усіх хіральних центрів в молекулі **TELAPREVIR** та розрахуйте можливу кількість оптичних ізомерів молекули **TELAPREVIR**

За кожну правильно встановлену конфігурацію – 1/3 балу (в сумі = 2 бали)

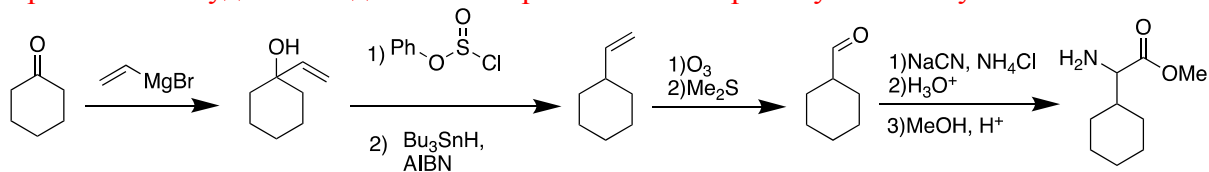
За правильно вказану кількість оптичних ізомерів – 0.5 балів



4) **Запропонуйте** метод синтезу вихідної сполуки **метил-2-аміно-2-циклогексилацетату** виходячи з циклогексанону та органічних і неорганічних речовин. **За хімічно правильний синтез вихідної сполуки – 1.5 бали**

II дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2021
10 клас, заочний тур, умови та розв'язки

Приймається будь-який адекватний варіант. Можна пропонувати наступний:



5) **Вкажіть, до яких класів сполук** відносяться речовини які вступають в реакцію Угі?

За кожен правильно вказаний клас сполук по 0.25 балів (в сумі = 1 бал)

Карбонільна сполука, амін, кислота та ізоціанід (ізонітрил)

II дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2021

10 клас, заочний тур, умови та розв'язки

Завдання 4. Аурихальцит

Оцінка за задачу (заповнюється журі)

Питання	4-1	4-2	4-3	4-4	4-5	4-6	4-7	4-8	4-9	4-10	pt	Бали
Перевірка	2	5	3	4	3	4	3	1	6	3	34	10
Апеляція												

Назва цього рідкісного і красивого мінералу - аурихальцит походить від латинського слова aurum (золото) і грецького слова halkos (бронза). Мінерал був названий дослідником природи Боттгером (Bottger), який в своїх дослідженнях, проведених в 1839 році, зрозумів, що аурихальцит має відношення до металу А. Даючи таку назву, автор мав на увазі містичний метал орихалк (авріхальк), з якого, згідно із записами давньогрецького поета Гесіода, був зроблений щит



Геракла. Мінерал аурихальцит добувають у родовищах на Сардинії, у Росії, у Франції та в Південній Африці. 1 г мінералу аурихальциту розчинили в 84 мл 0.1785 М сульфатної кислоти (розчин X), спостерігалося виділення газу без запаху, розчин набув блакитного забарвлення. Розчин X було відтитровано 16 мл 0,36 М натрій гідроксиду до pH = 7.

Отримали розчин Y.

1) **Розрахуйте** pH розчину X. Зміною об'єму при розчиненні знехтуйте.



$$n(\text{OH}^-) = c(\text{NaOH})V(\text{NaOH}) = 5,76 \cdot 10^{-3} \text{ M} = [\text{H}^+]$$

$$\text{pH} = 1,16$$

Рівняння реакції та формули – 1 pt

Кінцева відповідь – 1 pt

Усього – 2 pt

До аліквоти з розчину Y додали розчин натрій гідроксиду, випав світло-блакитний осад, який при додаванні надлишку натрій гідроксиду набув більш інтенсивного синього кольору.

2) **Встановіть** метали А і Б, що входять до складу мінералу, якщо А має заряд ядра на одиницю більший, ніж Б.

Світло-блакитний осад утворений $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Тому другий метал – нікель або цинк. При додаванні надлишку луку білий $\text{Zn}(\text{OH})_2$ розчиняється, тому осад стає більш синім.

Метали – **Cu, Zn.**

Кожен метал по - 2 pt

Будь-яке пояснення - 1 pt

Усього - 5 pt

3) **Напишіть** рівняння реакцій з пункту 2.



Рівняння – 1 pt

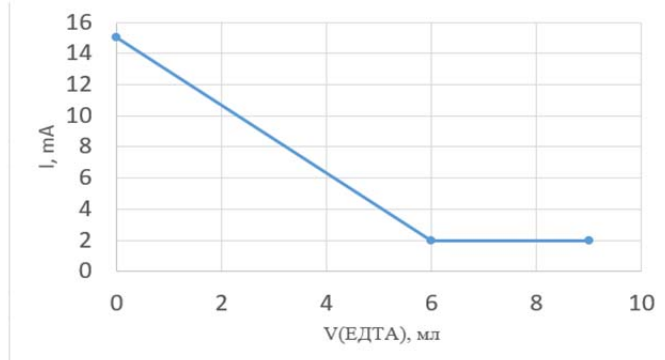
Неправильні коефіцієнти – 0,5 pt

Усього – 3 pt

II дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2021

10 клас, заочний тур, умови та розв'язки

Із розчину Y відібрали аліквоту 10 мл, додали 3 мл розчину калій ціаніду, 5 мл ацетатного буферу, невелику кількість формальдегіду та отримали безбарвний розчин, який відтитрували амперометрично 0,0308 М розчином ЕДТА. Електрод порівняння – каломельний, а в розчин поміщали електрод, виготовлений з одного з металів. Графік залежності дифузійного струму від об'єму ЕДТА наведено справа.



4) **Поясніть** вигляд графіку.

За зміною забарвлення визначаємо, що ціанід-йони зв'язали йони купруму. Тому електрод виготовлений з цинку і дифузійний струм буде прямо пропорційний концентрації йонів цинку в розчині. При титруванні концентрація цинку зменшується, струм зменшується. Після точки еквівалентності концентрація цинку практично не змінюється.

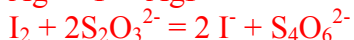
Повне пояснення про цинк та струм - 4 pt

Пояснення з використанням електрохімічних процесів без вказання металу – 3 pt

Пояснення через точку еквівалентності в точці 6 мл без вказання природи процесів – 2 pt

Іншу аліквоту розчину Y об'ємом 10 мл обробили 5 мл р-ну KI, надлишкові йодид-йони видалили титруванням розчином аргентум нітрату. На видалення надлишку йодиду пішло 2 мл розчину аргентум нітрату. Розчин відфільтрували, осад промили 3 мл води. Фільтрат відтитрували 0,062 М розчином натрій тіосульфату. Було витрачено 11,9 мл титранту.

5) **Напишіть** рівняння реакцій, що протікали при обробці другої аліквоти.

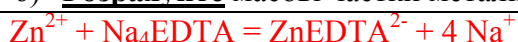


Рівняння – 1 pt

Неправильні коефіцієнти – 0,5 pt

Усього – 3 pt

6) **Розрахуйте** масові частки металів А і Б в ауріхальциті.



$$c(\text{Zn}^{2+}) = C(\text{EDTA})V(\text{EDTA})/V_{\text{al}} = 0,01848 \text{ M}$$

$$w(\text{Zn}) = M(\text{Zn})c(\text{Zn}^{2+})V_Y/m_0 = 12\%$$

$$n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = n(\text{Cu}^{2+})$$

$$c(\text{Cu}^{2+}) = C(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})V(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})/V_{\text{al}} = 0,07378 \text{ M}$$

$$w(\text{Cu}) = M(\text{Cu})c(\text{Cu}^{2+})V_Y/m_0 = 46,9\%$$

Масова частка металу – 2 pt

Написані формули, математична помилка – 1 pt

Усього – 4 pt

7) **Розрахуйте** константу рівноваги реакції, що протікає при титруванні натрій тіосульфатом за температури 298 К.

$$\text{Довідка: } E_{\text{I}_2/2\text{I}^-}^0 = 0,535 \text{ V, } E_{\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}^0 = 0,08 \text{ V}$$

$$-RT\ln K = \Delta G = -nFE^\circ$$

$$E^\circ = E_{\text{I}_2/2\text{I}^-}^0 - E_{\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}^0 = 0,455 \text{ V}$$

II дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2021

10 клас, заочний тур, умови та розв'язки

$$K = 2,46 \cdot 10^{15}$$

Правильна відповідь – 3 pt

8) Оцініть потенціал точки еквівалентності цієї реакції.

В точці еквівалентності $E_{I_2/2I^-} = E_{S_4O_6^{2-}/2S_2O_3^{2-}}$

$$E_{I_2/2I^-}^o - \frac{0,059}{2} \lg \left(\frac{[I^-]^2}{[I_2]} \right) = E_{S_4O_6^{2-}/2S_2O_3^{2-}}^o - \frac{0,059}{2} \lg \left(\frac{[S_2O_3^{2-}]^2}{[S_4O_6^{2-}]} \right)$$

$$E_{I_2/2I^-}^o - E_{S_4O_6^{2-}/2S_2O_3^{2-}}^o = \frac{0,059}{2} \lg \left(\frac{[I^-]^2 [S_4O_6^{2-}]}{[I_2] [S_2O_3^{2-}]^2} \right)$$

Оскільки ми знаходимося в точці еквівалентності, то для визначення концентрацій продуктів просто вважатимемо, що реакція пройшла на 100%.

Об'єм кінцевого розчину дорівнює $10 + 5 + 3 + 2 = 20$ мл

$$[S_4O_6^{2-}] = C(S_2O_3^{2-})V(S_2O_3^{2-})/V = 0,03689 \text{ M}, [I^-] = 0,07378 \text{ M}$$

Очевидно, що в точці еквівалентності співвідношення концентрацій як реагентів, так і продуктів співпадає зі співвідношенням стехіометричних коефіцієнтів.

Тому можемо позначити $[I_2] = x$, $[S_2O_3^{2-}]^2 = 4x^2$, матимемо рівняння

$$E_{I_2/2I^-}^o - E_{S_4O_6^{2-}/2S_2O_3^{2-}}^o = \frac{0,059}{2} \lg \left(\frac{[I^-]^2 [S_4O_6^{2-}]}{4x^3 \cdot 1} \right)$$

$$x = 2,67 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

Підставимо x в будь-яке рівняння для знаходження потенціалу та визначимо

$$E = 0,408 \text{ В}$$

Правильна відповідь – 1 pt

1 г аурихальциту нагріли до температури 600°C . Отримана газова суміш займала об'єм 335 мл за тиску 2 бар і 600°C . Цю суміш повністю поглинув розчин вапняної води, при цьому випав осад масою 369 мг.

9) Визначте формулу мінералу, якщо відомо, що він не містить кристалізаційної води.

Сумма молей газів за рівнянням Менделєєва-Клапейрона:

$$n = pV/RT = 9,23 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

Осадом може бути лише CaCO_3 , так як при розчиненні в сульфатній кислоті газ, який виділюється, не мав запаху, а якби в аурихальциті знаходилися йони інших оксигеновмісних кислот, то при нейтралізації в осад випали б відповідні солі цинку та купруму.

$n(\text{CaCO}_3) = 3,69 \cdot 10^{-3}$ моль, тобто не весь газ складався з CO_2 . Іншим компонентом може бути вода. Тоді розкладемо мінерал на оксиди: $a\text{CuO} \cdot b\text{ZnO} \cdot c\text{CO}_2 \cdot d\text{H}_2\text{O}$.

$$n(\text{CuO}) = n(\text{Cu}) = w(\text{Cu})/M(\text{Cu})m_0 = 7,39 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

$$n(\text{ZnO}) = n(\text{Zn}) = w(\text{Zn})/M(\text{Zn})m_0 = 1,85 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

$$n(\text{CO}_2) = n(\text{CaCO}_3) = 3,69 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = n_{\text{газів}} - n(\text{CO}_2) = 5,54 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

Отримаємо співвідношення $a:b:c:d = 4:1:2:3$, тобто $4\text{CuO} \cdot \text{ZnO} \cdot 2\text{CO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ або однією формулою

II дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2021
10 клас, заочний тур, умови та розв'язки



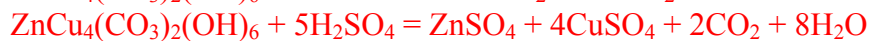
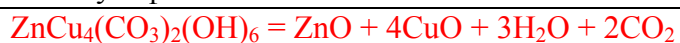
За наявність CO_2 – 2 pt

За наявність OH – 2 pt

За кінцеву відповідь – 2 pt

Усього – 6 pt

10) **Напишіть** рівняння реакцій термічного розкладу аурихальциту та його взаємодії з сульфатною кислотою.



Рівняння – 1,5 pt

Неправильні коефіцієнти – 1 pt

Усього – 3 pt

II дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2021
10 клас, заочний тур, умови та розв'язки
Завдання 5. Збовтати, але не змішувати!

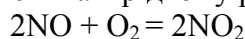
Оцінка за задачу (заповнюється журі)

Питання	5-1	5-2	5-3	5-4	5-5	5-6	Сума
Перевірка							
Апеляція							

Завдання 5. Збовтати, але не змішувати!

1. **0,5 б**
2. ΔH , ΔS , ΔG по 0,5 сумарно за 2-х температур (без «double punishment» для ΔG). Якщо виведена формула для розрахунку ΔS не зовсім правильна, але пов'язана з ізотермічним нагріванням то +0,25 замість +0,5. Загалом – **1,5 б**.
3. ΔH , ΔS , ΔG по +0,5 окремо за 2-х температур. Загалом - **3 б**.
4. Правильне відносне розташування G реагентів та продуктів, форми діаграм, позначення стану рівноваги для кожної температури, пояснення різниці у формі діаграм по +0,25. Загалом – **1,75 б**.
5. Правильний вираз для K_p +0,5. Концентрації/тиски виражені через ступінь перебігу реакції +0,5. Правильний остаточний вираз для K_p , де наявні лише загальний тиск, числа та ступінь перебігу реакції +0,5. Правильна відповідь на питання у який бік зміщується рівновага +0,5. Правильне чисельне значення різниці перебігу реакції +0,5. Загалом – **2,5 б**.
6. Правильна оцінка +0,2. Кожна правильна причина +0,1. Якщо наявне правильне обґрунтування, яке відрізняється від запропоновано в авторському розв'язку то воно оцінюється повною кількістю балів. Загалом – **0,5 б**.

NO є важливим проміжним продуктом хімічної промисловості, бо здатен швидко реагувати з киснем, утворюючи NO_2 , який застосовується при виробництві сульфатної та нітратної кислот, а також в якості окисника в рідкому ракетному паливі.



Розглянемо два досліди, коли змішали за загального стандартного тиску та за сталих температур 1) $T_1 = 298\text{K}$ 2) $T_2 = 1000\text{K}$ 2 моль NO та 1 моль O_2 .

До початку реакції відбувається процес змішування реагентів, для якого також можна порахувати зміни термодинамічних функцій.

- 1) **За яких умов** зміна ентальпії еквівалентна теплоті?

За сталого тиску

- 2) **Розрахуйте** зміни ентропії, ентальпії та енергії Гіббса за 298 K та за 1000 K для процесу змішування реагентів до початку реакції, вважаючи гази ідеальними та нехтуючи ван-дерваальсовими взаємодіями між молекулами.

II дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2021
10 клас, заочний тур, умови та розв'язки

Процес змішування ідеальних газів можна розглядати як ізотермічне розширення кожного з них ($\Delta T=0$, що було наголошено в умові)

$$\Delta H_{298} = \Delta H_{1000} = n c_p \Delta T = 0 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta S_{298 \text{ mix}} = \Delta S_{1000 \text{ mix}} = \sum \Delta S = n_{NO} R \ln \frac{V_{NO_2} + V_{O_2}}{V_{NO_2}} + n_{O_2} R \ln \frac{V_{NO_2} + V_{O_2}}{V_{O_2}} = 2R \ln(3/2) + R \ln 3 = 15,88 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}$$

$$\Delta G_{298} = -\Delta S_{298} * T = -4,73 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta G_{1000} = -\Delta S_{1000} * T = -15,88 \text{ кДж/моль}$$

- 3) **Розрахуйте** зміни ентропії, ентальпії та енергії Гіббса для реакції окиснення NO у NO₂ з урахуванням залежності цих функцій від температури.

Використовуйте довідкові дані, розміщені в кінці задачі.

$$\Delta H_{298} = 2\Delta_f H^0(NO_2) - 2\Delta_f H^0(NO) = -114,14 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta S_{298} = 2S^0(NO_2) - 2S^0(NO) - S^0(O_2) = -146,43 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}$$

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298} - T\Delta S_{298} = -70,5 \text{ кДж/моль}$$

ΔH_{1000} та ΔS_{1000} будуть відрізнятися від відповідних значень при $T = 298\text{K}$ через різницю в теплоємностях між реагентами та продуктом. Це можна врахувати за допомогою $\Delta H = n c_p \Delta T$ для реагентів та продуктів:

$$\Delta H_{1000} = \Delta H_{298} + \Delta c_p (T_2 - T_1) = -124,39 \text{ кДж/моль}$$

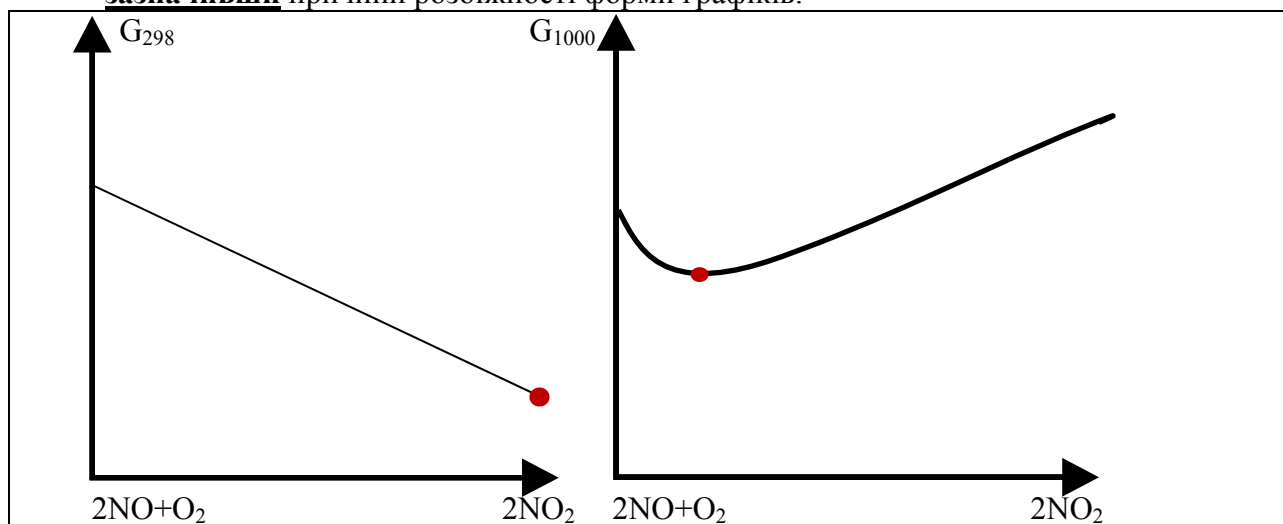
Для ΔS_{1000} :

$$\Delta S = n c_p \ln \frac{T_{1000}}{T_{298}} \text{ для кожного газу}$$

$$\text{Загалом отримуємо } \Delta S_{1000} = \Delta S_{298} + \Delta c_p * \ln \frac{T_2}{T_1} = -164,11 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}$$

$$\Delta G_{1000} = \Delta H_{1000} - T\Delta S_{1000} = 39,7 \text{ кДж/моль}$$

- 4) **Намалюйте** та порівняйте графіки залежності зміни енергії Гіббса від мольної частки NO₂ в інтервалі від 0 до 100%, додатково **позначивши** стан рівноваги та **зазначивши** причини розбіжності форми графіків.



Стан рівноваги позначений червоною крапкою. Для 298 К стан рівноваги відповідає майже повній конверсії в NO₂, а для 1000 К ближче до реагентів (можна перевірити розрахувавши K_p та відповідні ступені перебігу). Суттєвою відмінністю 2 графіків є те що при 298 К це пряма, а при 1000К це вигнута крива. Пояснюється це тим що ΔG_{mix} має достатній ефект тільки при 1000К (порівняйте розраховані значення ΔG у другому та третьому пунктах). Якщо б не ΔG_{mix} , то усі подібні графіки були у формі прямих, а

II дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2021

10 клас, заочний тур, умови та розв'язки

рівновага була би повністю на стороні реагентів або продуктів реакції.

- 5) **У який бік** буде зміщуватися рівновага цієї реакції при підвищенні тиску? Доведіть це, **обчисливши** різницю ступенів перебігу реакції для стандартного тиску та тиску $p = 10$ бар при $T = 298$ К.



n_0	2	1	0
Δn	-2x	-x	2x
n_k	2-2x	1-x	2x

$n = 2 - 2x + 1 - x + 2x = 3 - x$ - загальна кількість

$$K_p = \frac{p_{\text{NO}_2}^2}{p_{\text{NO}}^2 \cdot p_{\text{O}_2}} = \frac{p^2 x_{\text{NO}_2}^2}{p^2 x_{\text{NO}}^2 p x_{\text{O}_2}} = \frac{1 \cdot x^2 \cdot (3-x)}{p \cdot (1-x)^3}$$

$$K_p \gg 1 \quad x \approx 1 \quad 3-x \approx 2$$

$$K_p = \frac{1}{p} \cdot \frac{2}{(1-x)^3}$$

$$x = 1 - \left(\frac{2}{p K_p}\right)^{1/3}$$

$$\Delta x = \left(\frac{2}{p K_p}\right)^{1/3} - \left(\frac{2}{10 p K_p}\right)^{1/3} = 5,11 \cdot 10^{-5}$$

Рівновага буде зміщуватися у бік утворення продукту, що й логічно за принципом Ле-Шательє.

- 6) **Передбачте** приблизне значення c_p для O_3 , використовуючи наведені в умові задачі дані. **Вкажіть** щонайменше 3 обґрунтування, на яких базується ваше передбачення.

$C_p(\text{O}_2) \approx C_p(\text{NO})$, тому логічно запропонувати, що $C_p(\text{O}_3) \approx C_p(\text{NO}_2)$. 1) однакова кількість атомів 2) атоми-сусіди 3) майже однакова форма молекул 4) однакова кількість ступенів свободи.

Довідкові дані:

II дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2021

10 клас, заочний тур, умови та розв'язки

$\Delta\Delta H = n c_p \Delta T$ - для ізобарного нагрівання ідеального газу

$\Delta S = n c_p \ln \frac{T_2}{T_1}$ - для ізобарного нагрівання ідеального газу

$\Delta S = n R \ln \frac{V_2}{V_1}$ - для ізотермічного розширення ідеального газу

$\Delta_f H^0(\text{NO}_2) = 33,18 \text{ кДж/моль}$

$\Delta_f H^0(\text{NO}) = 90,25 \text{ кДж/моль}$

$S^0(\text{NO}_2) = 239,95 \text{ Дж/(моль*К)}$

$S^0(\text{NO}) = 210,65 \text{ Дж/(моль*К)}$

$S^0(\text{O}_2) = 205,03 \text{ Дж/(моль*К)}$

$C_p(\text{NO}) = 29,8 \text{ Дж/(моль*К)}$

$C_p(\text{NO}_2) = 37,2 \text{ Дж/(моль*К)}$

$C_p(\text{O}_2) = 29,4 \text{ Дж/(моль*К)}$

II дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2021
10 клас, заочний тур, умови та розв'язки

Завдання 6. Дванадцять стільців

Оцінка за задачу (заповнюється журі)

Питання	5-1	5-2	5-3	5-4	Pts	Бали
Перевірка	24	12	2	4	42	10
Апеляція						

Елементи **A** та **B** утворюють неймовірну кількість бінарних сполук. Деякі з них знайшли застосування в органічному синтезі, деякі – у побуті, інші просто є цікавим об'єктом досліджень вчених. Кожну з бінарних сполук **X1-X12** окремо розчинили в концентрованій нітратній кислоті з утворенням кислот **C** та **D**, отримані розчини нейтралізували натрій гідроксидом, та розділили навпіл. До першої половини додали надлишок барій нітрату, з розчину випала біла суміш осадів (осад **1**), яку відфільтрували, просушили та зважили. До другої половини розчину додали розчин аргентум нітрату з утворенням осаду індивідуальної сполуки жовтого кольору (осад **2**), який також відфільтрували, просушили та зважили. Відношення мас осадів занесли в таблицю.

$\frac{m(\text{осад } 1)}{m(\text{осад } 2)}$	0,994	1,134	1,273	1,412	1,551
Сполуки	X1	X2	X3-X4	X5-X6	X7-X12

- 1) **Визначте** елементи **A**, **B**, сполуки **C**, **D**, якісний склад осадів **1** та **2**, а також брутто-формули сполук **X1-X12**, якщо кожна з них містить однакову кількість атомів **A**.

Підтвердіть відповідь розрахунком. **Наведіть** загальне рівняння реакції сполук **X1-X12** з нітратною кислотою, використовуючи змінні замість деяких індексів та коефіцієнтів.

Для початку визначимо склади осадів. Осади є солями оксигеновмісних кислот, одна з яких утворює жовтий осад з аргентумом, а інша утворює лише білий осад з барієм. Під умову підходять лише ортофосфатна та сульфатна кислота, сполуки – сульфід фосфору, осади – $\text{BaSO}_4 + \text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ та Ag_3PO_4 .

Нехай вихідна сполука має вигляд P_xS_y . Тоді співвідношення мас осадів дорівнює

$$r = \frac{233y + 601x/2}{416x}; \frac{x}{y} = \frac{233}{416r - 300,5}$$

$$x = 2-6$$



Склади осадів – **3 pt**

Елементи та кислоти – **1 pt**

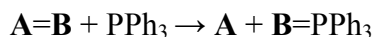
Брутто-формули – **2 pt**

Рівняння – **4 pt**

Усього **24 pt**

A P	B S	C H₂SO₄	D H₃PO₄	осад 1 BaSO₄ + Ba₃(PO₄)₂	осад 2 Ag₃PO₄
X1 P₄S₂	X2 P₄S₃	X3-X4 P₄S₄	X5-X6 P₄S₅	X7-X12 P₄S₆	

Сполуки **X1-X12** є каркасними, тому при їх описі головною є структурна формула. Перетворення між сполуками **X1-X12** включають в себе однотипну реакцію з надлишком трифенілфосфіну (PPh_3). Загальна схема реакції подвійного зв'язку $\text{A}=\text{B}$ з PPh_3 наведена нижче:



При реакції надлишку червоної простої речовини, утвореною **A**, з простою речовиною **B** утворюється переважно сполука **X2**. **X2** при реакції з іншою простою речовиною,

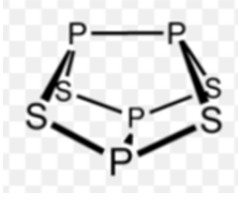
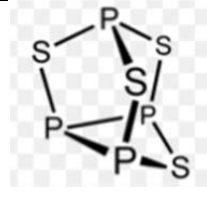
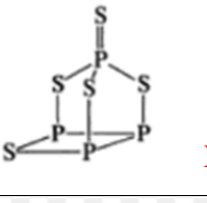
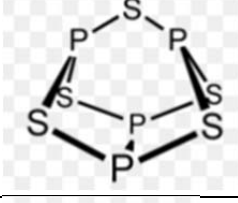
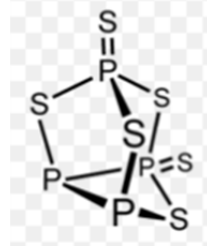
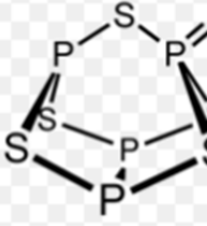
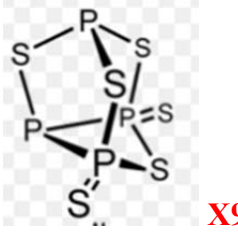
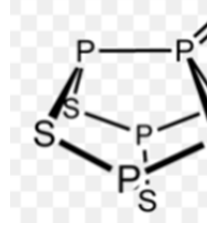
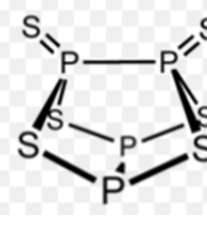
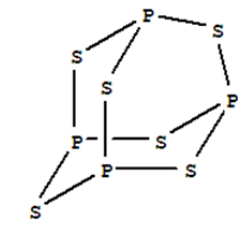
II дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2021

10 клас, заочний тур, умови та розв'язки

утвореною А, при -20°C відновлюється до X1, що розкладається при незначному нагріванні на вихідні реагенти. Сполука X2 містить трьохчленний цикл з атомів А, а при додаванні в цей цикл атома В отримуємо X4. У сполуці X3 усі атоми А є еквівалентними. Також відомо, що:

- сполуки X1-X4, X6 та X12 не реагують з PPh_3
- сполуки X5, X7 та X9 при реакції з PPh_3 утворюють X4
- сполуки X8 та X10 при реакції з PPh_3 утворюють X6
- сполука X11 при реакції з PPh_3 утворює X3
- тільки у сполуках X5, X7, X8 та X10 є лише один атом А, який пов'язаний тільки з чотирма атомами В
- сполука X11 не має енантіомерів
- сполука X6 містить лише один зв'язок А-А
- сполука X9 містить три атоми А, що пов'язані з трьома атомами В
- у сполуці X7 немає двох еквівалентних атомів А
- у сполуці X1 лише один з атомів А пов'язаний з двома атомами В
- лише в сполуках, що є похідними X4, міститься чотиричленний цикл
- у сполуках X1-X12 відсутній зв'язок В-В.

2) **Наведіть будову** сполук X1-X12. Кожна структура – 1 рт

X1	X2	 X3
 X4	 X5	 X6
 X7	 X8	 X9
 X10	 X11	 X12

3) **Поясніть** причину перебігу реакцій деяких сполук із трифенілфосфіном. **Оцініть** значення константи рівноваги цієї реакції.

Оскільки формально реакція має рівняння $\text{P}=\text{S} + \text{P} \rightarrow \text{P} + \text{P}=\text{S}$, її константа рівноваги буде близька до 1. Вирішальним фактором буде використання надлишку трифенілфосфіну.

II дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2021
10 клас, заочний тур, умови та розв'язки

Оцінка константи та пояснення по 1 pt
Усього – 2 pt

- 4) **Наведіть приклад**, де в побуті можна зустріти одну з бінарних сполук, утворених А та Б.

Сульфіди фосфору зустрічаються на сірникових упаковках у якості запалювальної суміші, яка нанесена на ребро упаковки.
Будь-який правильний приклад – 4 pt

II дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2021

10 клас, заочний тур, умови та розв'язки

Завдання 7. І знову ліки...

Оцінка за задачу (заповнюється журі)

Питання	7-1	7-2	7-3	7-4	7-5	Сума
Перевірка	2	2,25	4	0,5	1,25	10
Апеляція						

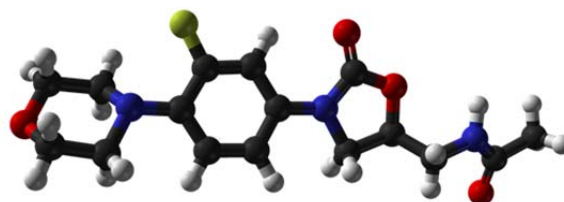
Незважаючи на епідеміологічну ситуацію у всьому світі, пов'язану зі спалахом вірусу Covid19, все ще існує небезпека з боку інших мікроорганізмів, що атакують організм людини. Одними з них є бактерії.

На щастя, люди вже давно ведуть боротьбу з ними, створюючи

кожен раз все більш ефективні та безпечні лікарські препарати. Одним з них є *Лінезолід* - антибіотик, що використовується для лікування важких інфекційних захворювань, викликаних грампозитивними бактеріями, які стійкі до інших антибіотиків.

На малюнку ви можете побачити модель молекули *Лінезоліду*, що була отримана за допомогою методу рентгенівської дифракції. Відомо також, що розчин 5,060 г цього препарату в 100 г CCl_4 ($T_{пл}(CCl_4) = -22,920^\circ C$) замерзає при $-23,367^\circ C$. Кріоскопічна константа CCl_4 дорівнює $2,980 \text{ кг}\cdot\text{K}/\text{моль}$.

1) Виходячи з експериментальних даних, **знайдіть** брутто-формулу препарату *Лінезоліду*. **Зобразіть будову** цієї молекули.



Модель молекули Лінезоліду, отримана за допомогою методу рентгенівської дифракції

Подивимося на модель молекули: чорні атоми утворюють здебільш 4 зв'язки і їх найбільша кількість, робимо висновок – це атоми карбону, сині – 3 зв'язки – це атоми нітрогену, червоні – 2 зв'язки – атоми оксигену. Єдиним невідомим є жовтий атом – який скоріше за все галоген. Знайдемо його з даних експерименту кріоскопії.

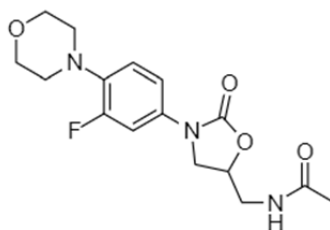
$$\Delta T = K * m = K * \frac{n(X)}{m(CCl_4)} = K * \frac{m(X)}{M(X) * m(CCl_4)}$$

$$M(X) = K * \frac{m(X)}{\Delta T * m(CCl_4)} = 2.980 * \frac{5.060}{0.1 (-22,920 - (-23,367))} = 337,3 \text{ г/моль}$$

Виходячи з моделі молекули отримуємо таку брутто-формулу – $C_{16}H_{20}O_4N_3X$.
 $M(C_{16}H_{20}O_4N_3X) = 318,3 + x = 337,3$; $x = 19 \Rightarrow F$

Брутто формула: $C_{16}H_{20}O_4N_3F$ – 1 бал

Структурна формула: – 1 бал



2) Чи є молекула *Лінезоліду* хіральною? Якщо так, **скільки** вона має стереоізомерів? **Наведіть** їх формули, кожен **назвіть** за R/S номенклатурою.

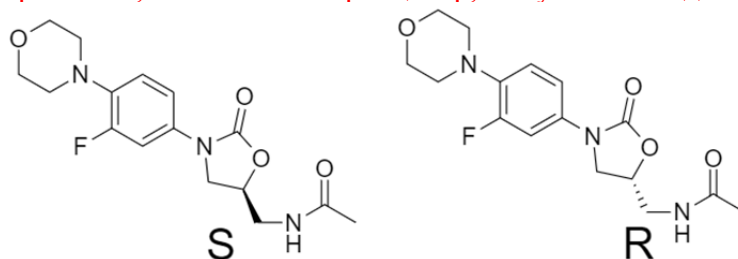
Правильно вказана кількість стереоізомерів – 0.25 балів

II дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2021

10 клас, заочний тур, умови та розв'язки

Правильні структурні формули ізомерів та назви за R/S номенклатурою – по 1 балів (0.5 за структуру ізомеру та 0.5 за назву за R/S номенклатурою) (2 ізомери – 2 бали);

Так, молекула є хіральною, вона має 1 стереоцентр, тому можливі два стереоізомери:



3) **Наведіть** структурну формулу 1,2-дифтор-4-нітробензену. **Розшифруйте** невідомі речовини А-Е, G та III. **Кожна сполука по 0.5 балів;**

A 	B 	C
D 	E 	G
III 	1,2-дифтор-4-нітробензен 	

4) **Оберіть** серед наведених умов правильні для стадій F та H. **Позначте** в другому стовпчику таблиці назву стадії, для якої підходять відповідні умови.

Кожна правильна відповідь – 0.25 балів

Умови	Назва стадії
Ac ₂ O, TEA	H
Na, NH ₃ , EtOH	
AcOH, NaOH/H ₂ O	
LiAlH ₄ , n-C ₆ H ₁₄	
H ₂ , 5% Pd/C, EtOH	F
H ₂ SO ₄	
AcOEt, EtOH	
KMnO ₄ , H ₂ O	

5) **Назвіть** та **наведіть** механізм перетворення D→E. **Чи буде** сполука E оптично активною, якщо вихідна сполука D оптично активна?

Правильна назва механізму – 0.25 балів;

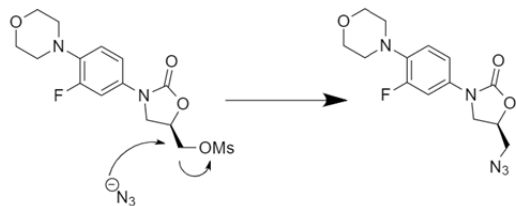
Правильно наведений механізм – 0.75 балів;

II дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2021

10 клас, заочний тур, умови та розв'язки

Правильне пояснення щодо оптичної активності E – 0.25 балів

Перетворення D→E – нуклеофільне заміщення S_N2



E буде оптично активним, бо атака йде не на хіральний атом Карбону



Шифр учасника (заповнюється журі)



II дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2021

28 березня 2021 року

11 клас

II тур

Розв'язки, умови і листи відповідей

Оцінки за задачі (заповнюється журі)

Номер задачі	Максимальна кількість балів	Оцінка	Прізвище, ініціали	Підпис
1	10			
2	10			
3	10			
4	10			
5	10			
6	10			
7	10			
8	10			
Сума				

II дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2021

Пам'ятка учаснику олімпіади

1. Всі результати повинні бути записаними лише у відведених для цього полях. Все, що написано в будь-якому іншому місці, не оцінюється.
2. Повно та аргументовано відповідайте на питання, поставлені в умові задачі. Правильні твердження, що не мають відношення до поставлених у задачі питань, не оцінюються.
3. Викладайте розв'язки завдань зручною для вас мовою. Граматичні помилки не впливають на оцінку роботи.
4. Якщо в умові задачі не сказано інше, при розрахунках використовуйте значення молярних мас елементів з двома знаками після коми.

Таблиця періодичної системи елементів

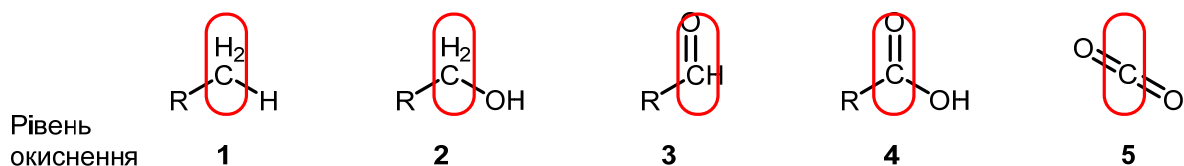
1																	18
1 H 1.008	2											13	14	15	16	17	2 He 4.003
3 Li 6.941	4 Be 9.012											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.07	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.64	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.96	43 Tc [98]	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
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)
87 Fr (223)	88 Ra 226.0	89 Ac (227)	104 Rf (261)	105 Ha (262)													
		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		
		90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np 237.05	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (254)	100 Fm (257)	101 Md (256)	102 No (254)	103 Lr (257)		

II дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2021 4
11 клас, II тур, умови, листи відповідей

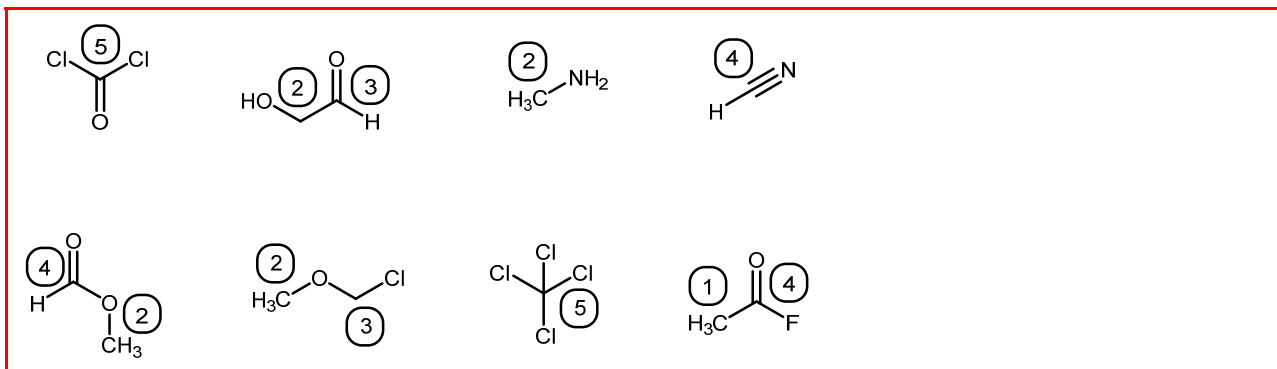
Завдання 1. Окиснення-відновлення.

Перетворення функціональних груп – важливий клас органічних реакцій, які можна знайти майже в кожній схемі синтезу більш-менш складної органічної речовини. Серед таких перетворень окиснення та відновлення посідають чільне місце оскільки є одними з найпоширеніших перетворень в сучасній органічній хімії.

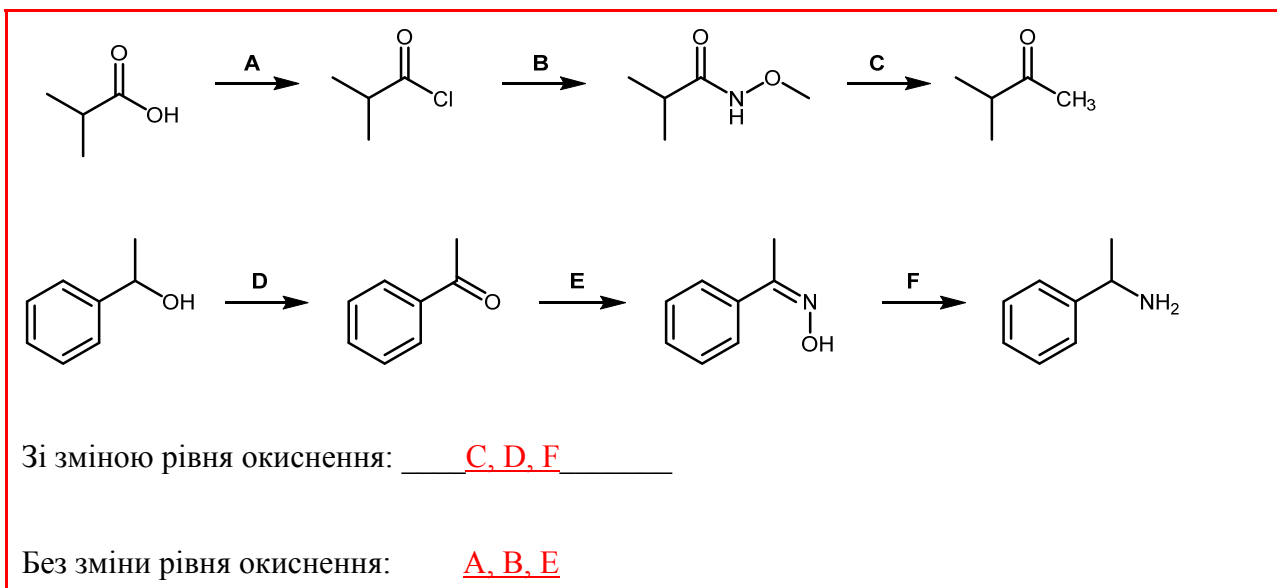
Для розуміння цих реакцій зручно використовувати поняття ступеню окиснення (рівня окиснення) карбону в складі функціональних груп. Всього їх існує п'ять: рівень алкану (1), спирту (2), альдегіду (3), карбонової кислоти (4) та рівень вуглекислого газу (5). В межах одного рівня окиснення функціональні групи можуть перетворюватись одна на одну без використання відновника або окисника. І навпаки, перехід між рівнями окиснення обов'язково потребує проведення окисно-відновлювальної реакції.



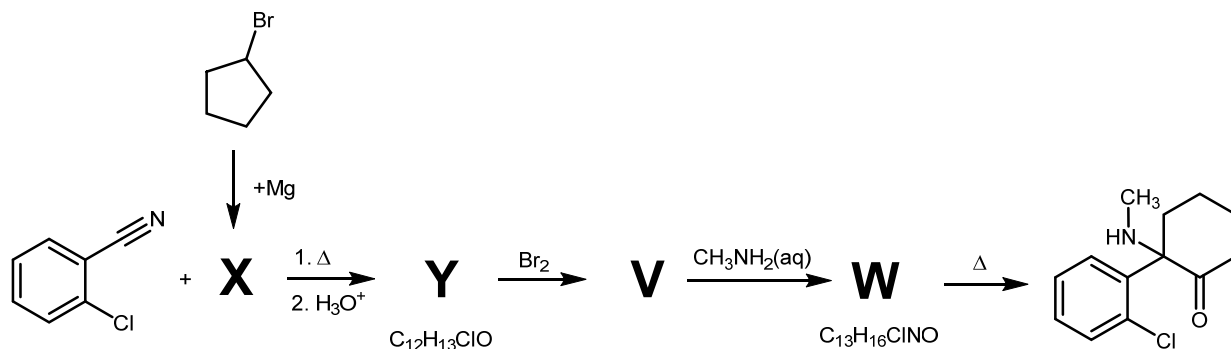
1.1. Позначте відповідними числами (впишіть цифри 1-5 у відповідні місця) рівень окиснення для всіх атомів карбону в наведених молекулах.



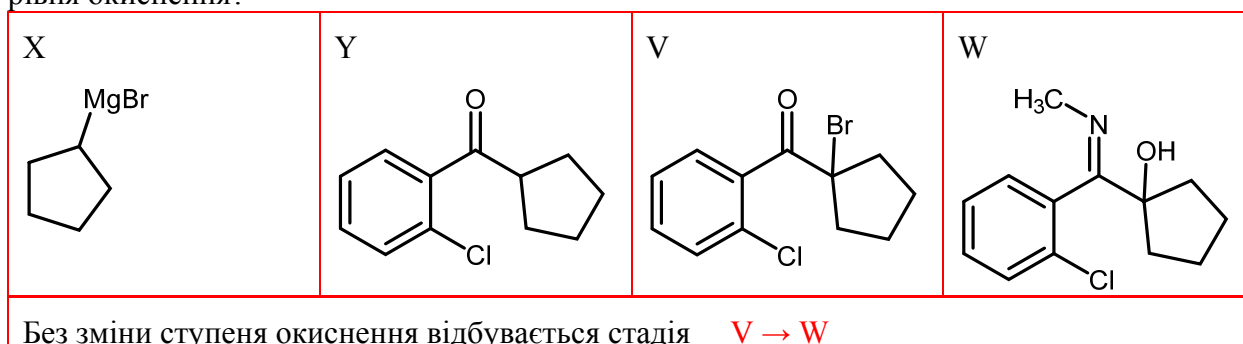
1.2. Для перетворень **A-F**, вкажіть які з них відбуваються зі зміною рівня окиснення, а які – без.



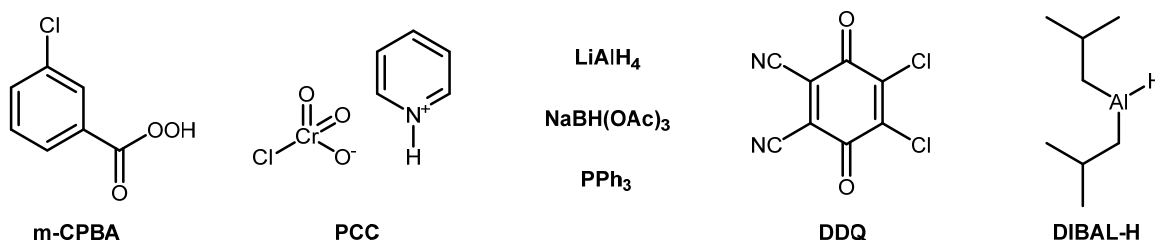
Нижче наведено схему синтезу відомого анестетику кетаміну, примітну тим, що в ній більшість стадій синтезу (крім однієї) є окисно-відновними реакціями:



1.3. Розшифруйте сполуки X, Y, V, W. Вкажіть яка саме стадія відбувається без зміни рівня окиснення?



Деякі окисники та відновники, що широко використовуються в лабораторній практиці, зображені нижче (для структурних формул під формулою також наведено аббревіатуру):



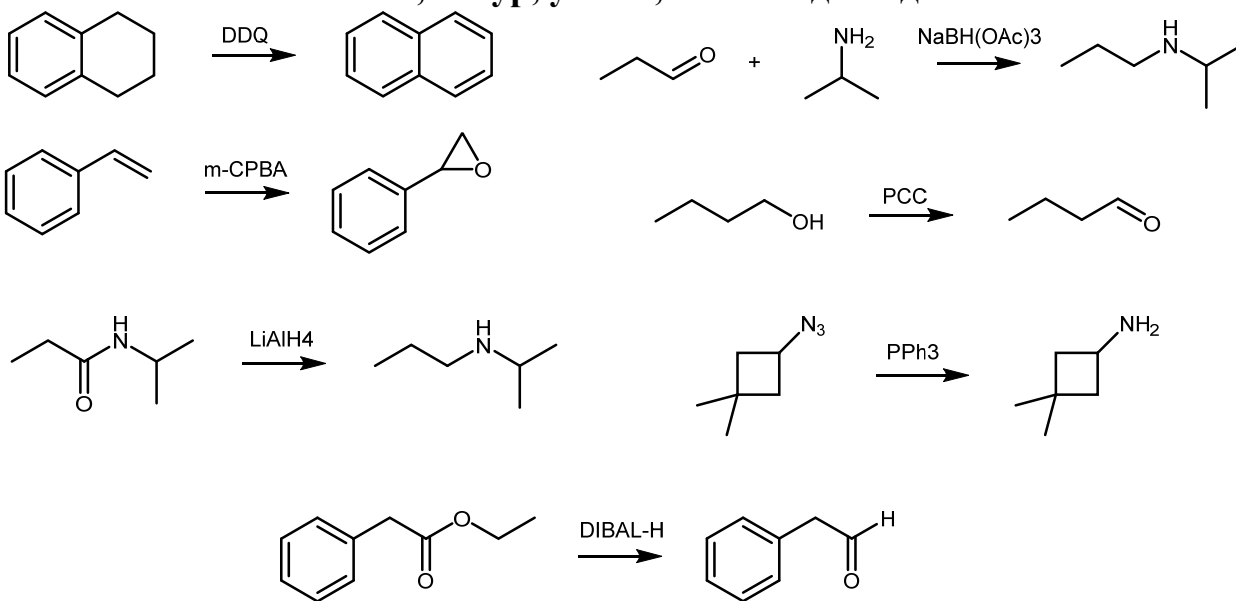
1.4. Вкажіть які з реагентів є окисниками, а які – відновниками.

Окисники: m-CPBA, PCC, DDQ

Відновники: $LiAlH_4$, $NaBH(OAc)_3$, PPh_3 , DIBAL-H

1.5. Для кожного перетворення, наведеного нижче, запишіть над стрілкою один найбільш вдалий реагент (з попереднього пункту), що може бути використаний для препаративного отримання речовин. Кожен з реагентів повинен бути використаний лише один раз.

II дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2021 6
11 клас, II тур, умови, листи відповідей



Критерій оцінювання:

- 1.1. 0,15*12
- 1.2. 0,25*6
- 1.3. 0,45*4 + 0,3
- 1.4. 0,25*7
- 1.5. 0,4*7

Завдання 2. Дезінфектант.

Діоксид хлору останнім часом активно використовується для дезактивації шкідливих патогенів, навіть таких як антракс (сибірка). Він досить повільно розкладається водою у нейтральному середовищі, однак цей процес значно пришвидшується у лужному середовищі. Тому вивчення кінетики цього процесу виявилось важливим завданням. Перетворення ClO_2 у лужному середовищі відбувається за реакцією:



У таблиці наведено експериментальні дані, одержані при дослідженні кінетики цього процесу:

Експеримент	$[\text{ClO}_2]_0$, моль/л	$[\text{OH}^-]_0$, моль/л	Початкова швидкість (моль/(л·с))
1	0,005	0,01	$5,75 \cdot 10^{-5}$
2	0,01	0,01	$2,30 \cdot 10^{-4}$
3	0,01	0,005	$1,15 \cdot 10^{-4}$

2.1. Визначте порядок реакції по ClO_2 .

З першого та другого дослідів можна побачити, що збільшення концентрації ClO_2 у 2 рази призводить до збільшення швидкості реакції у 4 рази.

2 порядок за ClO_2 .

2.2. Визначте порядок реакції по OH^- .

З другого та третього дослідів можна побачити, що зменшення концентрації OH^- у 2 рази призводить до зменшення швидкості реакції у 2 рази.

1 порядок за OH^- .

2.3. Наведіть вираз для швидкості цієї реакції.

$$v = k[\text{ClO}_2]^2[\text{OH}^-]$$

2.4. Визначте константу швидкості цієї реакції та наведіть її розмірність.

З виразу у п.3 і, наприклад, даних з дослідів 1 можна розрахувати k:

$$k = \frac{v}{[\text{ClO}_2]^2[\text{OH}^-]} = 230 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$$

2.5. Оцініть, за який час концентрація ClO_2 зменшиться вдвічі у розчині який було отримано 10 кратним розведенням насиченого розчину ClO_2 у воді 0,1 М розчином NaOH . Розчинність ClO_2 у воді 0,8 г/л.

$$c(\text{ClO}_2)_{\text{насичений}} = 0,01185 \text{ M}$$

$$[\text{ClO}_2]_0 = 0,001185 \text{ M}$$

$$[\text{OH}^-]_0 = 0,09 \text{ M}$$

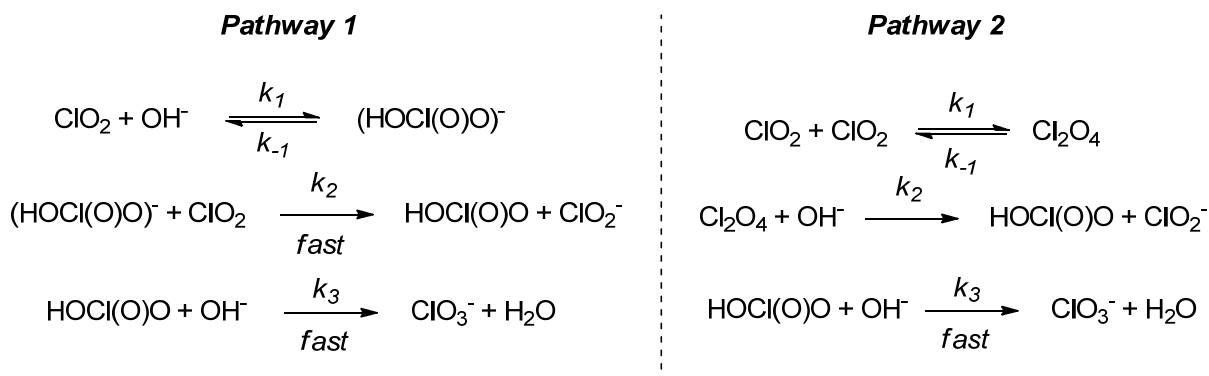
Зміною концентрації гідроксид іону можна знехтувати, тоді:

$$v = k[\text{OH}^-]_0[\text{ClO}_2]^2 = k_{\text{obs}}[\text{ClO}_2]^2 \quad k_{\text{obs}} = 20,7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

Треба не забути врахувати, що $\frac{d[\text{ClO}_2]}{dt} = -2k_{\text{obs}}[\text{ClO}_2]^2$ (коефіцієнт 2), тоді отримаємо:

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{2k_{\text{obs}}[\text{ClO}_2]_0} = 20,38 \text{ c}$$

Нижче наведено два можливих механізми розкладу ClO_2 у лужному середовищі.



2.6. Виведіть кінетичні рівняння для обох варіантів механізму. Якщо потрібно використайте квазістаціонарне наближення.

Pathway 1

З урахуванням того, що друга стадія механізму швидка, то накопичення інтермедіату в реакційній суміші не відбувається, тоді:

$$v_1 = k_1[\text{ClO}_2][\text{OH}^-]$$

$$v = v_1$$

Pathway 2

$$\frac{d[\text{Cl}_2\text{O}_4]}{dt} = k_1[\text{ClO}_2]^2 - (k_{-1} + k_2[\text{OH}^-])[\text{Cl}_2\text{O}_4] = 0$$

$$[\text{Cl}_2\text{O}_4] = \frac{k_1[\text{ClO}_2]^2}{k_{-1} + k_2[\text{OH}^-]}$$

$$v_2 = k_2[\text{OH}^-][\text{Cl}_2\text{O}_4] = \frac{k_1 k_2 [\text{ClO}_2]^2 [\text{OH}^-]}{k_{-1} + k_2 [\text{OH}^-]}$$

Якщо, $k_{-1} \gg k_2[\text{OH}^-]$, то $v = v_2 = \frac{k_1 k_2 [\text{ClO}_2]^2 [\text{OH}^-]}{k_{-1}}$ – отриманий результат відповідає експериментальним даним

11 клас, II тур, умови, листи відповідей

2.7. На основі отриманих Вами кінетичних рівнянь та експериментальних даних зробіть висновок який саме механізм реалізується (вірну відповідь відмітьте). Відповідь аргументуйте у відведеному для цього полі у п.6.

Pathway 1 _____ Pathway 2 _____ + _____

2.8. Патогенна бактерія *Micobacterium avium*, що часто є збудником захворювань дихальних шляхів і є резистентною до більшості антибактеріальних засобів, може зустрічатись у воді басейнів. Тому, для її знешкодження використовують обробку води ClO_2 . Було визначено, що при 5°C константа швидкості дезактивації патогена складає $0,267 \text{ л}/(\text{мг}\cdot\text{хв})$, а при 30°C $3,45 \text{ л}/(\text{мг}\cdot\text{хв})$. Розрахувати енергію активації цього процесу.

Розділивши рівняння Арреніуса для $T = 303,15 \text{ K}$ на рівняння для $T = 278,15 \text{ K}$ і прологорифмувавши, отримаємо:

$$\ln \frac{k_{303}}{k_{278}} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{278,15} - \frac{1}{303,15} \right)$$

Звідки $E_a = 71,76 \text{ кДж/моль}$

Критерій оцінювання:

2.1. 0,75 бали

2.2. 0,75 бали

2.3. 0,75 бали

2.4. 0,75 бали (0,5 бали – число; 0,25 бали – розмірність)

2.5. 2 бали (по 0,25 бали розрахунок початкових концентрацій, 0,5 бали – сформовано наближення про постійність концентрації гідроксид іону, 0,5 бали – формула розрахунку; 0,5 бали – відповідь; -0,5 бали від максимуму, якщо пропущено коефіцієнт 2 при розв'язку)

2.6. 2,5 бали (1 бал – 1ий механізм; 1,5 бали – другий)


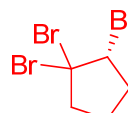
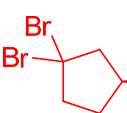
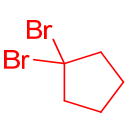
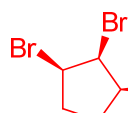
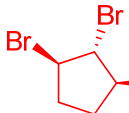
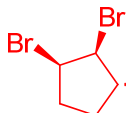
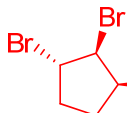
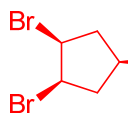
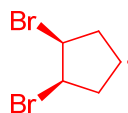
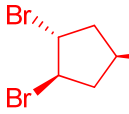
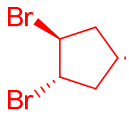
2.7 1 бал (0,5 бали – правильний механізм; 0,5 бали – сформовано твердження, що за $k_{-1} \gg k_2[\text{OH}^-]$ другий механізм має постійний (перший) порядок за гідроксидом)

2.8 1,5 бали

II дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2021 10
11 клас, II тур, умови, листи відповідей

Завдання 3. Трибromoциклопентани.

3.1. Скільки існує ізомерних трибromoциклопентанів? Наведіть їх структурні формули з вказанням абсолютної конфігурації (зверніть увагу, що не обов'язково усі клітинки мають бути заповненими).

1 	2 	3 	4 	5 
6 	7 	8 	9 	10 
11 	12 	13	14	15
16	17	18	19	20
Кількість ізомерів: <u> 12 </u>				

3.2. Які з наведених Вами сполук не є оптично активними? Наведіть їх номери.

5, 6, 9, 10

3.3. Серед наведених Вами сполук співставте номери пар енантіомерів

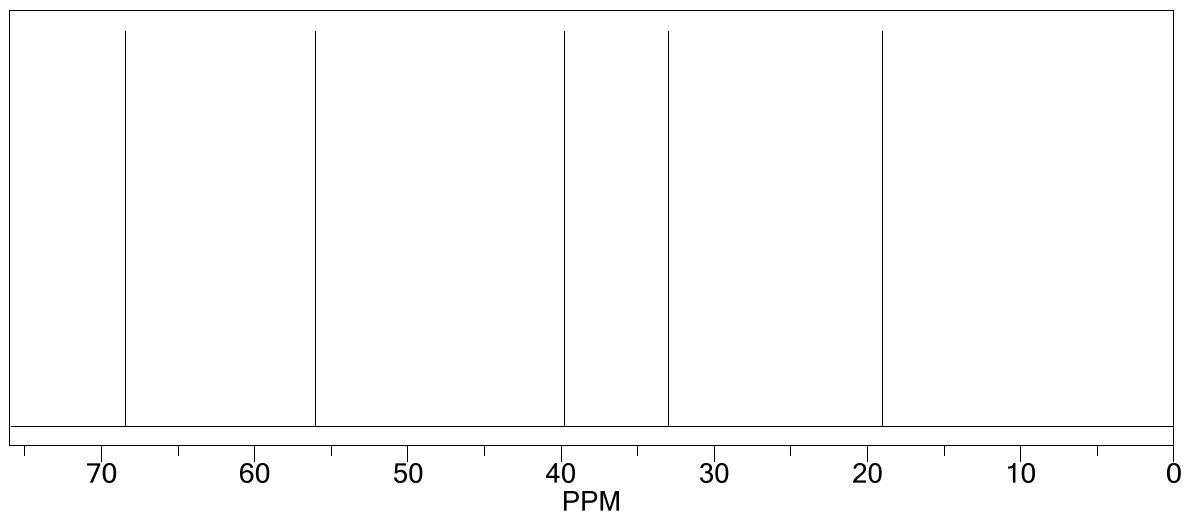
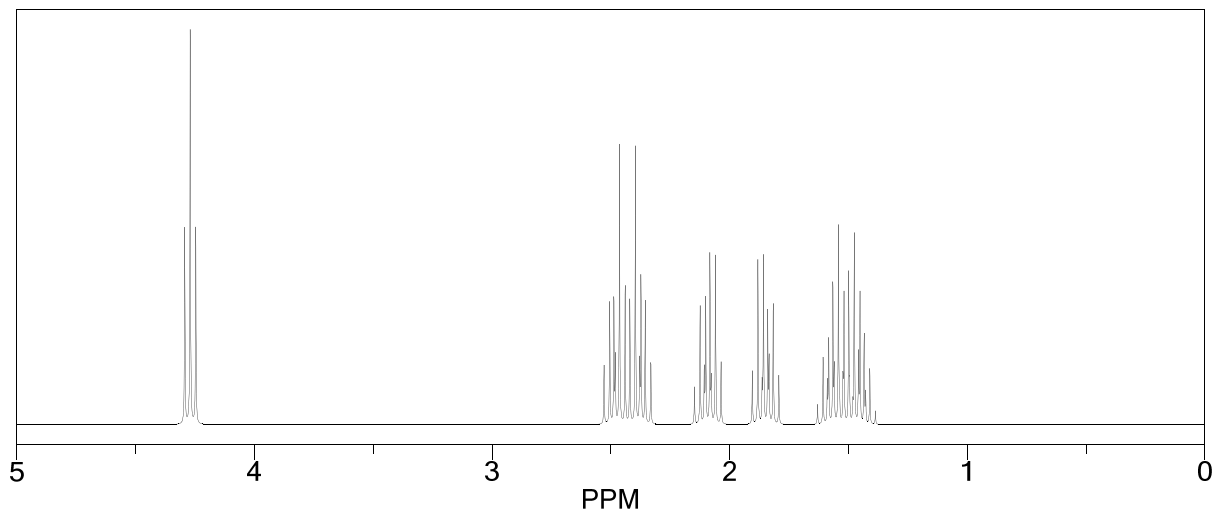
1, 2	3, 4	7, 8	11, 12	
-------------	-------------	-------------	---------------	--

II дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2021 11
11 клас, II тур, умови, листи відповідей

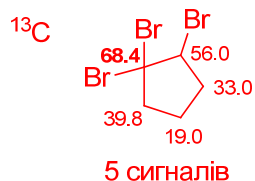
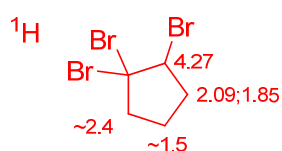
--	--	--	--

3.4. Нижче наведено ^1H та ^{13}C ЯМР спектри деяких із трибромоциклопентанів. Яким із наведених Вами ізомерів вони можуть відповідати? Для кожного набору спектрів **наведіть** номери хоча б двох сполук, якщо це можливо. Намалуйте структурні формули цих сполук.

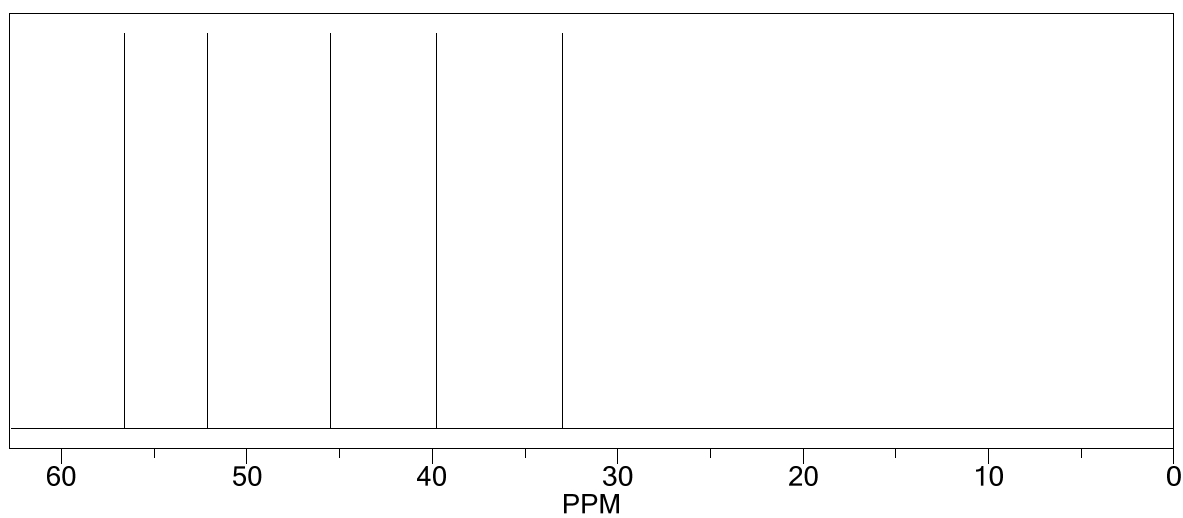
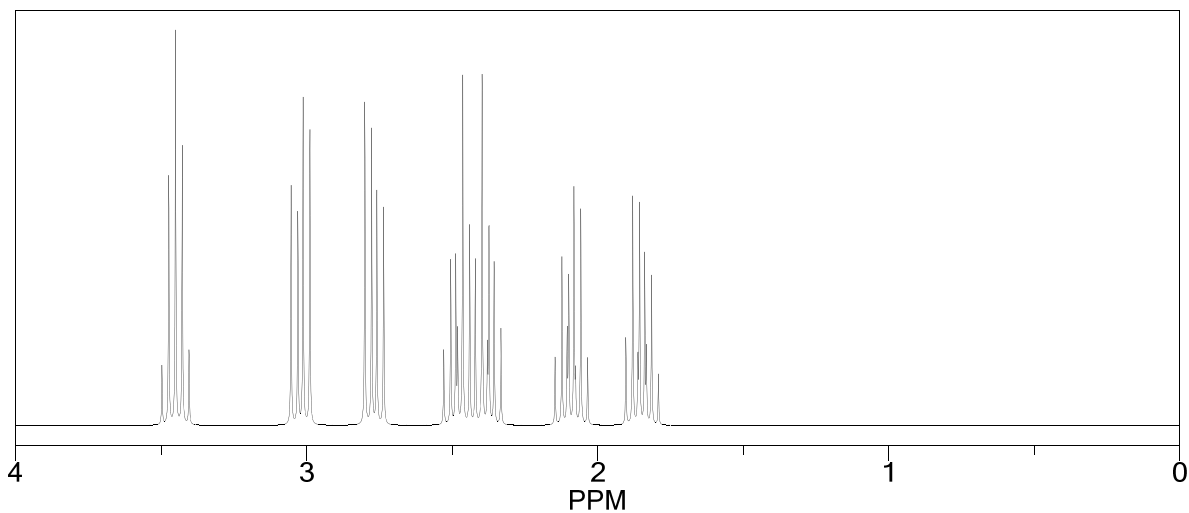
Співвіднесіть сигнали ^1H та ^{13}C ЯМР на малюнках структурних формул.



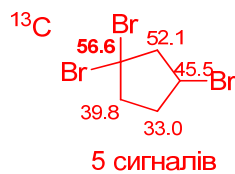
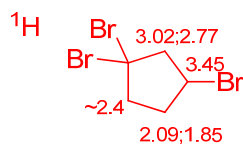
Можливі варіанти сполуки: 1, 2



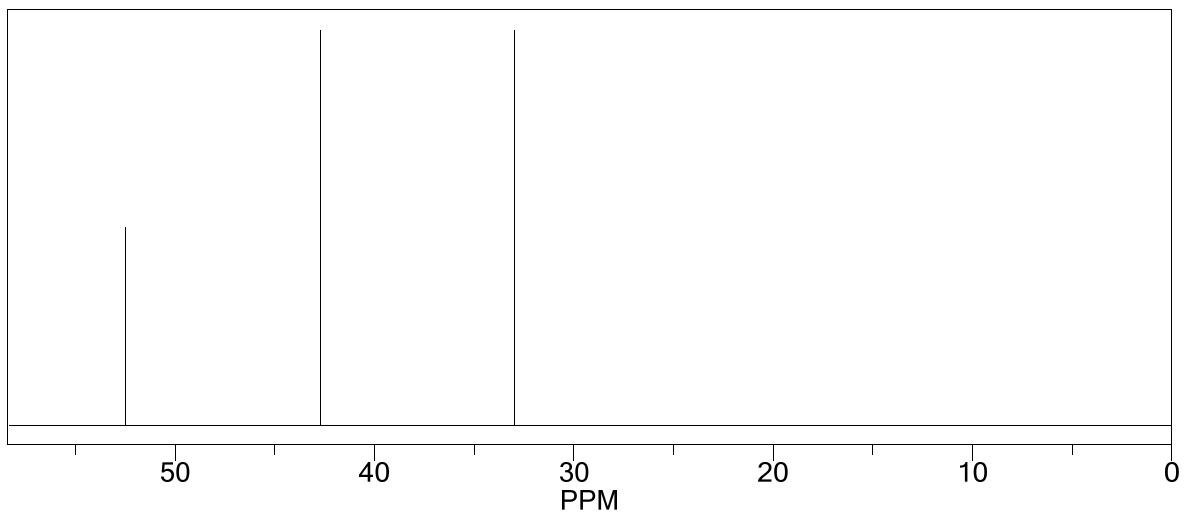
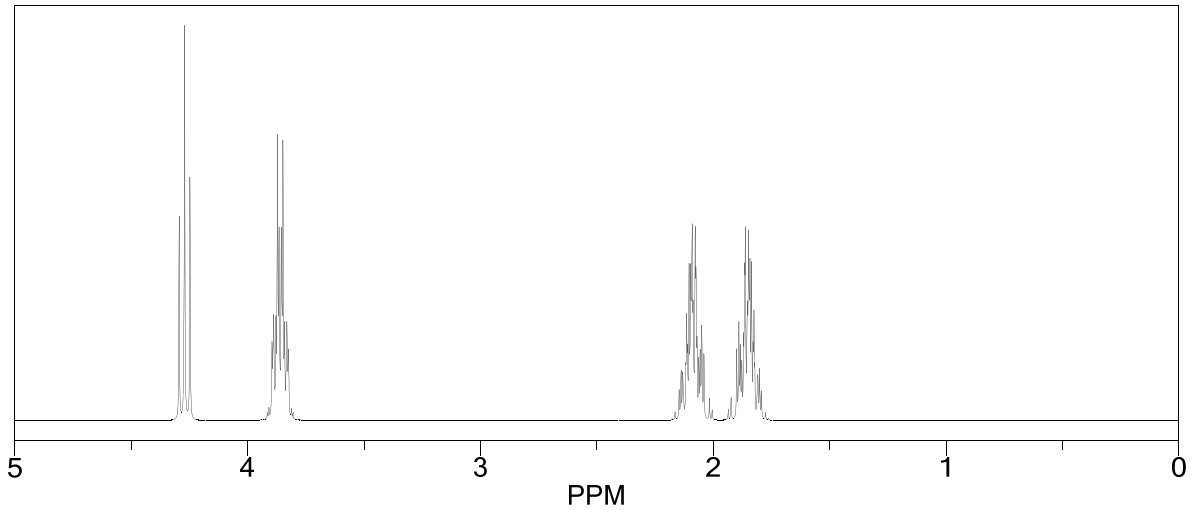
II дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2021 12
11 клас, II тур, умови, листи відповідей



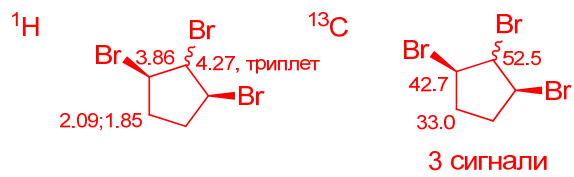
Можливі варіанти сполуки: 3.4



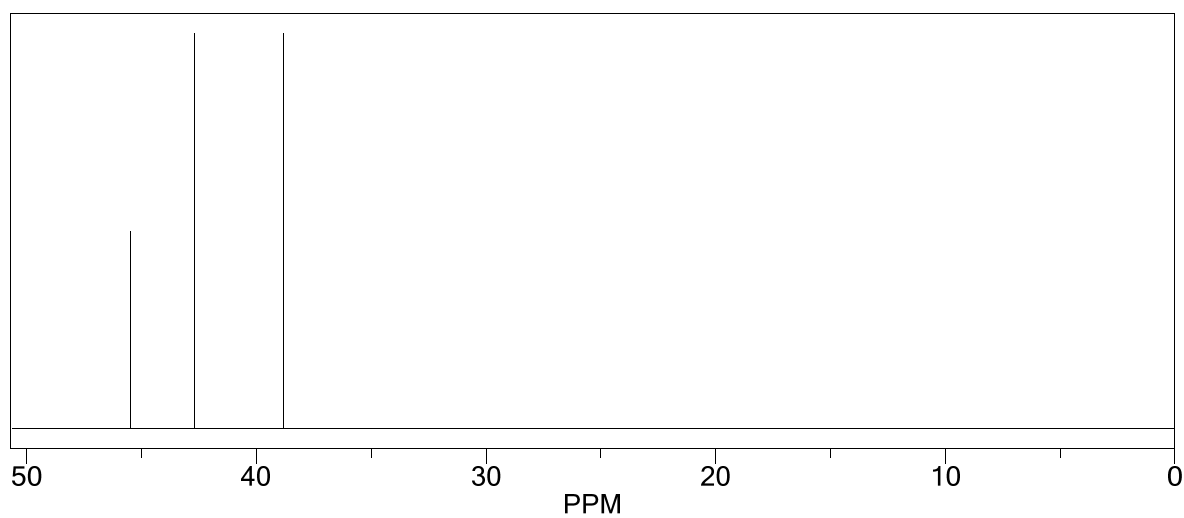
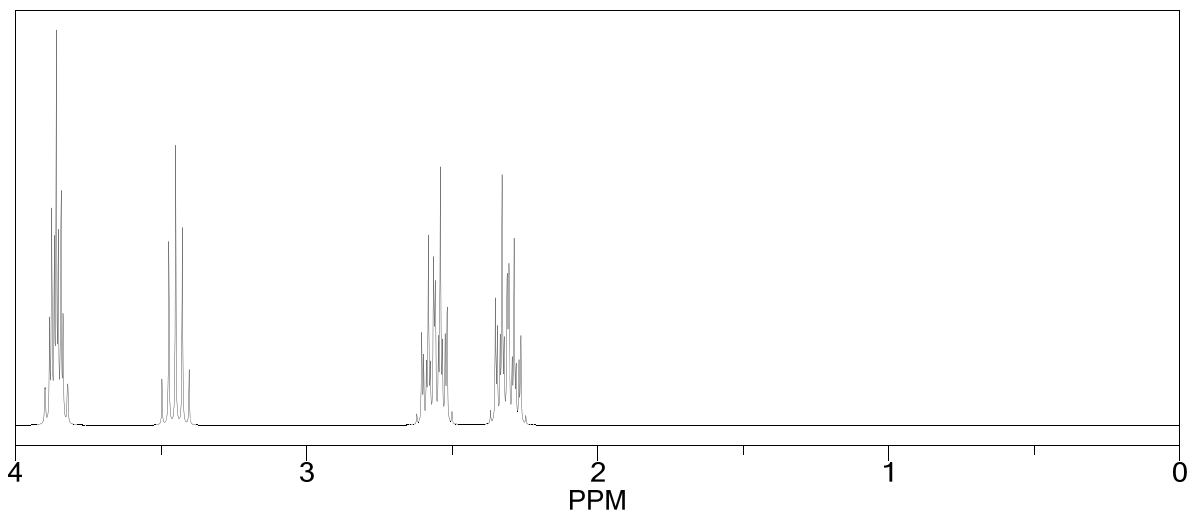
II дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2021 13
11 клас, II тур, умови, листи відповідей



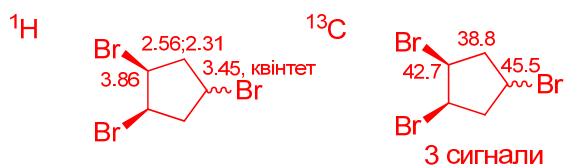
Можливі варіанти сполуки: 5.6



II дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2021 14
11 клас, II тур, умови, листи відповідей



Можливі варіанти сполуки: 9, 10



Критерій оцінювання:

- 3.1. 4,2
- 3.2. 0,8
- 3.3. 1
- 3.4. 4

Завдання 4. Дещо про солі літію.

Карбонат літію широко використовується для отримання літію або його регенерації з відпрацьованих матеріалів, зокрема з літій-іонних акумуляторів. Використовуючи дані, наведені нижче, поясніть деякі особливості цієї солі у порівнянні з карбонатами інших лужних металів, зокрема натрію.

Сполука	Li ₂ CO ₃	Li ₂ O	Na ₂ O	CO ₂	Li ⁺ _(gas)	Na ⁺ _(gas)	CO ₃ ²⁻ _(gas)	Na ₂ CO ₃
$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж·моль ⁻¹	-1215,5	-597,9	-414,8	-393,5	685,7	609,6	-146,4	$E_{lat} = 2202,0$

4.1. Знайдіть енергію кристалічної решітки E_{lat} для Li₂CO₃.

Енергія кристалічної решітки Li₂CO₃ – це ентальпія реакції $Li_2CO_3 = 2Li^+_{(gas)} + CO_3^{2-}_{(gas)}$

$$E_{lat} = 2 \Delta_f H(Li^+_{(gas)}) + \Delta_f H(CO_3^{2-}_{(gas)}) - \Delta_f H(Li_2CO_3) = 2440,5 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$$

4.2. Розрахуйте ентальпію утворення Na₂CO₃.

$$\Delta_f H(Na_2CO_3) = 2 \Delta_f H(Na^+_{(gas)}) + \Delta_f H(CO_3^{2-}_{(gas)}) - E_{lat}(Na_2CO_3) = -1129,2 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$$

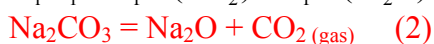
4.3. Поясніть, чому, незважаючи на високу стабільність кристалічної ґратки Li₂CO₃ порівняно з іншими карбонатами лужних металів, Li₂CO₃ розкладається при температурі плавлення (723 °C), тоді як інші карбонати плавляться без розкладу при значно вищих температурах. Відповідь підтвердіть розрахунками.

Запишемо дві реакції і порівняємо для них ΔG : $\Delta G_f \approx \Delta H_{298} - T\Delta S_{298}$.

Можна очікувати, що ΔS для цих двох реакцій приблизно однакові за рахунок виділення газу, тому достатньо порівняти ΔH для цих реакцій.



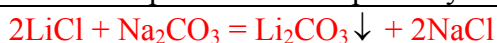
$$\Delta_f H_1 = \Delta_f H(CO_2) + \Delta_f H(Li_2O) - \Delta_f H(Li_2CO_3) = -393,5 - 597,9 + 1215,5 = 224,1 \text{ кДж}$$



$$\Delta_f H_2 = \Delta_f H(CO_2) + \Delta_f H(Na_2O) - \Delta_f H(Na_2CO_3) = -393,5 - 414,8 + 1129,2 = 320,9 \text{ кДж}$$

Незважаючи на більшу термодинамічну стабільність Li₂CO₃ порівняно з Na₂CO₃, реакція (1) є менш ендотермічною, ніж (2) за рахунок, в основному, більшої стабільності Li₂O порівняно з Na₂O. Тому вона починає самочинно відбуватися за нижчих температур.

4.4. Розчинність карбонату літію у воді при температурі 0 °C становить 1,54 г/100 г води, а при 25 °C – 1,29 г/100 г води. Запишіть реакцію, на якій засновано виділення літій-вмісних сполук із розчинів сумішей хлоридів чи сульфатів лужних металів. Як можна пояснити зниження розчинності карбонату літію з температурою?



Згідно з принципом Ле-Шательє зниження розчинності з температурою означає, що процес розчинення карбонату літію у воді є екзотермічним.

4.5. Наближено оцініть ентальпію розчинення Li₂CO₃ у воді, вважаючи, що активності гідратованих іонів дорівнюють їх молярним концентраціям, а густина розчинів Li₂CO₃ становить приблизно 1,01г/мл.

Знаходимо молярні концентрації розчинів Li₂CO₃ при двох заданих температурах.

$$M_r(\text{Li}_2\text{CO}_3) = 6,94 \cdot 2 + 12,00 + 16,00 \cdot 3 = 73,88$$

$$c_{\text{нас } 273} = \frac{1,54 / 73,88}{(100 / 1,01) \cdot 10^{-3}} = \frac{0,02084}{0,099} = 0,21 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$$

$$c_{\text{нас } 298} = \frac{1,29 / 73,88}{(100 / 1,01) \cdot 10^{-3}} = \frac{0,01746}{0,099} = 0,18 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$$

Реакцію розчинення карбонату запишемо як: $\text{Li}_2\text{CO}_3(\text{тв}) = 2\text{Li}^+(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$

Константу рівноваги цієї реакції можемо записати як: $K_s = [\text{Li}^+]^2 [\text{CO}_3^{2-}]$

$$K_{s \ 273} \approx 4 \cdot 0,21^2 \cdot 0,21 = 0,037$$

$$K_{s \ 298} \approx 4 \cdot 0,18^2 \cdot 0,18 = 0,023$$

Ентальпію розчинення можна наближено оцінити, використовуючи вираз залежності константи рівноваги реакції від температури:

$$\ln \frac{K_{s \ 298}}{K_{s \ 273}} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{273} - \frac{1}{298} \right); \Delta H \approx \ln \frac{0,029}{0,037} \cdot 8,31 \cdot \frac{273 \cdot 298}{25} = -12,86 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

4.6. Оцініть ентропію розчинення Li_2CO_3 . Як можна пояснити отриманий результат?

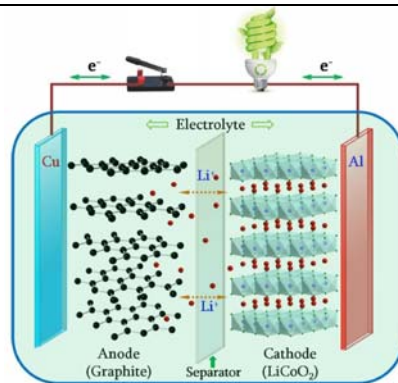
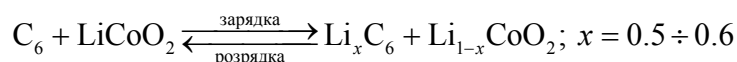
Для процесу розчинення можна записати: $\Delta G = -RT \ln K_s = \Delta H - T\Delta S$.

$$\text{Звідки } \Delta S = \frac{\Delta H + RT \ln K_s}{T} = \frac{-12860 + 8,31 \cdot 298 \cdot \ln 0,023}{298} = -74,5 \text{ Дж} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Доволі неочікуваний результат із від'ємним значенням ентропії при розчиненні солі у воді можна пояснити дуже малим радіусом катіона літію, і відповідно тим, що маленький іон літію чинить сильну поляризуючу дію, впорядковуючи навколо себе велику кількість молекул води у сольватній оболонці.

Завдяки особливим властивостям іону літію сполуки літію знайшли широке застосування у виготовленні літій-іонних акумуляторів, за розробку яких вченим Дж. Гуденафу, С. Уїтінгему та А. Йошино присуджено Нобелівську премію з хімії 2019 року. Загальну схему літій-іонного акумулятора наведено на рисунку.

Реакція, яка у ньому відбувається, може бути записана таким чином:



4.7. Для ефективної експлуатації акумулятор повинен мати набір характеристик, частину з яких перелічено у таблиці. Заповніть клітинки таблиці, позначивши, які саме особливості іону Li^+ відповідають на ваш погляд за ту чи іншу характеристику.

Характеристики акумулятора	іону літію		
	Малий радіус	Мала маса	Малий заряд
Можливість інтеркаляції (включення в структуру матеріалу катоду чи аноду) великої кількості літію	+		
Висока енергоємність на одиницю маси		+	
Не дуже велика енергія зв'язку з іонами кисню катоду			+

II дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2021 17
11 клас, II тур, умови, листи відповідей

Швидка дифузія іонів літію, що сприяє значній потужності акумулятора	+		
Мінімальні структурні зміни матеріалу аноду і катоду при інтеркаляції/деінтеркаляції Li^+ , щоб акумулятор витримав багато циклів розрядки/зарядки без погіршення його характеристик.	+		

Критерій оцінювання:

4.1. 1

4.2. 1

4.3. 1,5

4.4. 1,25

4.5. 2,5

4.6. 1,5

4.7. 1,25

Завдання 5. Цемент.

Цементи – група будівельних матеріалів, широко застосованих у сучасному будівництві. Склад цементу можна наближено описати як суміш оксидів: CaO, MgO, Al₂O₃, Fe₂O₃ та SiO₂.

Їх співвідношення у вихідному клінкері визначає характеристики міцності майбутнього бетону, тому вміст кожного компонента необхідно контролювати. Нижче наведено результати низки аналізів, за якими можна визначити склад цементу. Розрахуйте вміст кожного з оксидів в початковому зразку за результатами аналізів в % по масі.



	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂
%	65,1	5,2	4,9	4,0	20,7

Наважку цементу масою 0,5000 г обробили 10 мл гарячої хлоридної кислоти, потім додали розчин желатину, осад, що утворився (**Осад 1**), відфільтрували, промили, перенесли до платинового тигля і прожарили. Маса тигля склала 54,1468 г. До тигля додали 10 мл фторидної кислоти, знову прожарили до постійної маси і зважили. Маса тигля склала 54,0433 г. Фільтрат та промивні води зібрали і довели до 250 мл у мірній колбі (**Фільтрат 1**).

5.1. Встановіть компонент та розрахуйте його вміст.



Фактично кварц перетворюється на леткі сполуки, і його маса дорівнює зміні маси тиглю. Інші домішки не є леткими.

$$m(\text{SiO}_2) = 54,1468 - 54,0433 = 0,1035 \text{ г}; \omega(\text{SiO}_2) = \frac{0,1035}{0,5} \times 100 = 20,7\%$$

З **Фільтрату 1** відібрали аліквоту 50,00 мл, додали розчин NH₃ до pH = 9 та прокип'ятили. Осад, що випав (**Осад 2**) відфільтрували, промили, об'єм фільтрату (**Фільтрат 2**) довели до 250 мл у мірній колбі.

З **Фільтрату 2** відібрали аліквоту 50,00 мл, додали 20 мл розчину 3,5 М КОН, кілька крапель розчину індикатора Еріохром чорний Т і титрували 0,01М розчином Трилону Б до переходу забарвлення з винно-червоного в синє. Середній об'єм Трилону Б становив 23,2 мл.

5.2. Встановіть компонент та розрахуйте його вміст.

На першій стадії під дією амоніаку відбувається відділення Алюмінію та Феруму у вигляді гідроксидів. У розчині залишаються Кальцій та Магній. Останній випадає в осад при дії луку, Кальцій залишається у розчині. Знайдемо його кількість:

$$n(\text{Ca}) = \frac{23,2 \times 0,01}{1000} = 0,000232 \text{ моль. Вихідний розчин, утворений при розчиненні наважки цементу було розведено в 5 та ще раз в 5 разів. Таким чином кількість Кальцію у зразку } n(\text{Ca})_{\text{заг}} = 0,000232 \times 25 = 0,0058 \text{ моль; } m(\text{CaO}) = 0,0058 \times 56,1 = 0,32538 \text{ г.}$$

$$\omega(\text{CaO}) = \frac{0,32538 \times 100}{0,5} = 65,076\%$$

II дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2021 19 11 клас, II тур, умови, листи відповідей

З Фільтрату 2 відібрали аліквоту 50,00 мл, додали 50 мл аміачного буфера, кілька крапель розчину індикатора Еріохром чорний Т і титрували 0,01М розчином Трилону Б до переходу забарвлення з винно-червоного в синє. Середній об'єм Трилону Б становив 25,8 мл.

5.3. Встановіть компонент та розрахуйте його вміст.

У слабо лужних умовах титрування Трилоном Б визначають суму Ca^{2+} та Mg^{2+} :

$$\begin{aligned}n(\text{Ca}+\text{Mg}) &= \frac{25,8 \times 0,01}{1000} = 0,000258 \text{ моль}; \text{ у зразку } n(\text{Ca}+\text{Mg})_{\text{зар}} = 0,000258 \times 25 = 0,00645 \\ \text{моль}; n(\text{Mg})_{\text{зар}} &= 0,00645 - 0,0058 = 0,00065 \text{ моль}. m(\text{MgO}) = 0,00065 \times 40,3 = 0,026195 \\ \text{г. } \omega(\text{MgO}) &= \frac{0,026195 \times 100}{0,5} = 5,2\%\end{aligned}$$

З Фільтрату 1 відібрали аліквоту 25,00 мл, додали 10 мл концентрованої нітратної кислоти і прокип'ятили. До холодного розчину додали 10 мл 3М розчину тіоціанату калію, довели об'єм у мірній колбі до 100 мл і виміряли оптичну густину отриманого розчину (довжина хвилі 450 нм, шлях 10 мм), яка склала 0,64. Оптична густина розчину (аналогічні умови), приготованого таким же чином з 10,00 мл еталонного розчину (отриманого розчиненням 0,0890 г солі Мора $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в мірній колбі на 100 мл) склала 0,58.

5.4. Встановіть компонент та розрахуйте його вміст.

Наявний у зразку Ферум кількісно переводять до Fe^{3+} та визначають його концентрацію фотометрично. Співвідношення оптичних густин досліджуваного та еталонного розчинів дорівнює співвідношенню їх концентрацій.

$$\begin{aligned}C(\text{Fe})_{\text{еталон}} &= \frac{0,089\text{г}}{392,1\text{г/моль}} / 0,1 = 0,00227 \text{ моль/л, відповідно концентрація } \text{Fe}^{3+} \text{ після} \\ \text{підготовки дорівнює } &0,000227 \text{ моль/л;} \\ C(\text{Fe})_{\text{зразок}} &= 0,000227 \times 0,64 / 0,58 = 0,00025. \text{ Відповідно } C(\text{Fe})_{\text{Фільтрат1}} = 0,001 \text{ моль/л} \\ n(\text{Fe})_{\text{Фільтрат1}} &= 0,00025 \text{ моль}; m(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 0,00025 \times 159,7/2 = 0,0199625 \\ \omega(\text{Fe}_2\text{O}_3) &= \frac{0,0199625 \times 100}{0,5} = 4,0\%\end{aligned}$$

З Фільтрату 1 відібрали аліквоту 25,00 мл, додали 10 мл концентрованої нітратної кислоти і прокип'ятили. До холодного розчину додали розчин амоніаку до рН = 2, 3 краплі розчину тіоціанату калію (індикатор) і титрували розчином Трилону Б до зникнення червоного забарвлення. Потім до отриманого розчину додали ще 10 мл 0,01 М Трилону Б, нагріли до кипіння, додали 10 мл ацетатного буферного розчину. Охолодили і титрували до появи червоного забарвлення 0,0098 М розчином $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2$, об'єм якого склав 5,3 мл.

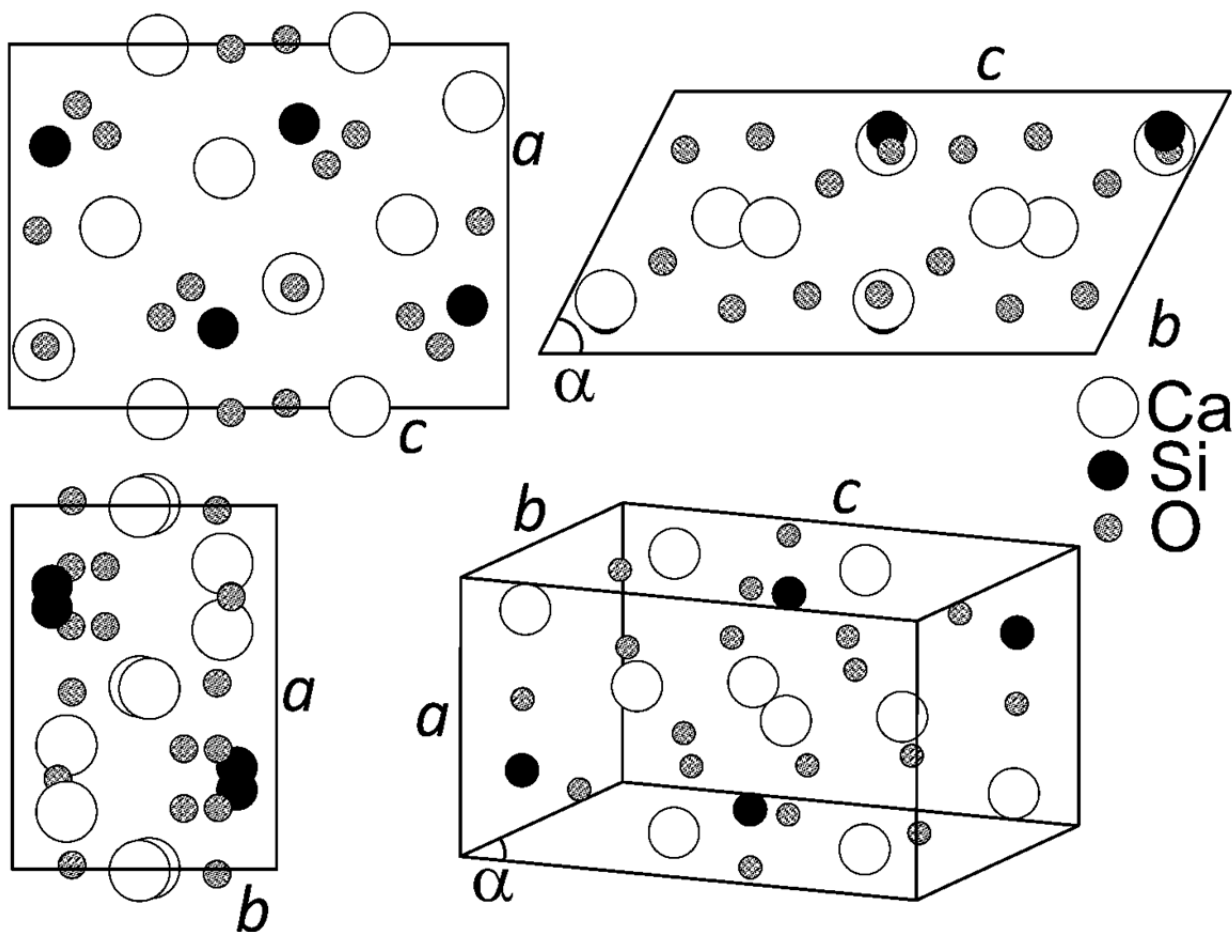
5.5. Встановіть компонент та розрахуйте його вміст.

Наявний у зразку Ферум кількісно переводять до Fe^{3+} та маскують зв'язуючи в стійкий комплекс, Алюміній в цих умовах комплекс майже не утворює. У середовищі ацетатного буферу відбувається селективне утворення комплексу Al^{3+} з Трилоном Б, Кальцій та Магній в цих умовах комплексів не утворюють, зв'язаний Ферум також не

II дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2021 20
11 клас, II тур, умови, листи відповідей

заважає. Але через низьку швидкість його утворення застосовують зворотне титрування: надлишок Трилону Б відтитрують солями Fe^{3+} .
 $n(Al) = (0,01 \times 0,01) - (0,0053 \times 0,0098) = 0,00004806$ моль; $n(Al)_{\text{Фільтрат}} = 0,0004806$ моль;
 $m(Al_2O_3) = 0,0004806 \times 102/2 = 0,0245106$ г
 $\omega(Al_2O_3) = \frac{0,0245106 \times 100}{0,5} = 4,9\%$

Структура однієї зі сполук, присутніх в цементі, наведена на малюнку у чотирьох проєкціях. Параметри комірки a , b і c дорівнюють 6,81, 5,58 і 10,52 Å, відповідно; кут α дорівнює $62,7^\circ$, два інші - прямі.



5.6. Встановіть формулу сполуки.

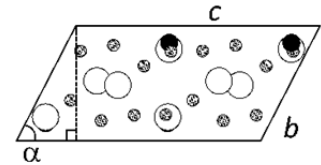
Елементарна комірка містить 10 атомів Ca, з яких 4 вміщуються на 50%, разом 8; 4 атоми Силіцію; 18 атомів Оксигену, з яких 4 також вміщуються на 50%, разом 16. Склад комірки $Ca_8Si_4O_{16}$, формула сполуки Ca_2SiO_4 .

5.7. Розрахуйте густину цієї сполуки.

Якщо вам не вдалося встановити формулу в попередньому пункті, розрахуйте густину метасиліката Кальцію $CaSiO_3$ з тими ж параметрами комірки, прийнявши число формульних одиниць рівним 6.

II дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2021 21
11 клас, II тур, умови, листи відповідей

Об'єм паралелограму можна знайти, помножив площу грані, що утворена двома перпендикулярними ребрами, на відстань до протилежної грані: $V = a \times c \times (b \times \sin \alpha) = 6,81 \times 10,52 \times 5,58 \times 0,888 = 355 \text{ \AA}^3 = 3,55 \cdot 10^{-22} \text{ см}^3$



Одна комірка містить $\text{Ca}_8\text{Si}_4\text{O}_{16}$ або 4 формульні одиниці Ca_2SiO_4 .

Густина Ca_2SiO_4 : $\rho = \frac{40,08 \times 8 + 28,1 \times 4 + 16 \times 16}{6,02 \cdot 10^{23} \times 3,55 \cdot 10^{-22}} = 3,22 \text{ г/см}^3$

Відповідне значення для 6 одиниць CaSiO_3 буде:

$\rho = \frac{40,08 \times 6 + 28,1 \times 6 + 16 \times 18}{6,02 \cdot 10^{23} \times 3,55 \cdot 10^{-22}} = 3,26 \text{ г/см}^3$

Критерій оцінювання:

5.1	
SiO_2	0,5
20,7%	1
5.2	
CaO	0,5
65,1%	1
5.3	
MgO	0,5
5,2%	1
5.4	
Fe_2O_3	0,5
4,0%	1
5.5	
Al_2O_3	0,5
4,9%	1
5.6	
Ca_2SiO_4	1,5
5.7	
3,22	1
3,26	

II дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2021 22
11 клас, II тур, умови, листи відповідей

Завдання 6.

Для вимірювання концентрації іонів металів у розчині можуть бути використані флуоресцентні сенсори – сполуки, які зв'язуються в комплекс з досліджуваним іоном, який змінює інтенсивність флуоресценції. Вони можуть як підсилювати флуоресценцію, так і послаблювати її.

При дослідженні зв'язування деякої молекули **L** з іоном Cu^{2+} спочатку вимірювалась зміна інтенсивності **світлопоглинання**. При цьому у розчині було наявно два комплекси: CuL (K_1 (ступінчаста константа утворення) = $2,5 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}$) та Cu(L)_2 ($K_2 = 1,1 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$). Коефіцієнти екстинкції для **L** позначимо як ϵ_0 , для CuL – ϵ_1 , Cu(L)_2 – ϵ_2 ; вважайте, що іони міді не поглинають світло при досліджуваній довжині хвилі. У всіх пунктах довжину кювети прийміть за 1 см. В усіх пунктах, у яких розв'язок зведено до вирішення рівнянь вищого (більший за другий) порядку та ірраціональних рівнянь оцінюється мінімальною кількістю балів.

6.1. Запишіть вираз для $\Delta A = A_2 - A_1$ (різниця у світлопоглинанні для розчинів з однаковою початковою концентрацією ліганду; при приготуванні другого розчину було додано певну кількість іонів міді таку, що сумарна концентрація форм міді у приготованому розчині склала $c(\text{Cu}^{2+})$). У вираз для ΔA можуть входити лише ступінчасті константи утворення комплексів (K_1, K_2), коефіцієнти екстинкції (ϵ_{0-2}), **рівноважна** концентрація ліганду ($[\text{L}]$), та **сумарна** концентрація усіх форм міді ($c(\text{Cu}^{2+})$).

$$A_1 = \epsilon_0[\text{L}] + \epsilon_0[\text{CuL}] + 2\epsilon_0[\text{CuL}_2] \quad (\text{з матеріального балансу } c(\text{L}) = [\text{L}] + [\text{CuL}] + 2[\text{CuL}_2])$$

$$A_2 = \epsilon_0[\text{L}] + \epsilon_1[\text{CuL}] + \epsilon_2[\text{CuL}_2]$$

$$\Delta A = (\epsilon_1 - \epsilon_0)[\text{CuL}] + (\epsilon_2 - 2\epsilon_0)[\text{CuL}_2]$$

З матеріального балансу за міддю й констант рівноваги маємо:

$$[\text{CuL}] = \frac{K_1[\text{L}]}{1 + K_1[\text{L}] + K_1K_2[\text{L}]^2} c(\text{Cu}^{2+})$$

$$[\text{CuL}_2] = \frac{K_1K_2[\text{L}]^2}{1 + K_1[\text{L}] + K_1K_2[\text{L}]^2} c(\text{Cu}^{2+})$$

$$\Delta A = \frac{(\epsilon_1 - \epsilon_0)K_1[\text{L}] + (\epsilon_2 - 2\epsilon_0)K_1K_2[\text{L}]^2}{1 + K_1[\text{L}] + K_1K_2[\text{L}]^2} c(\text{Cu}^{2+})$$

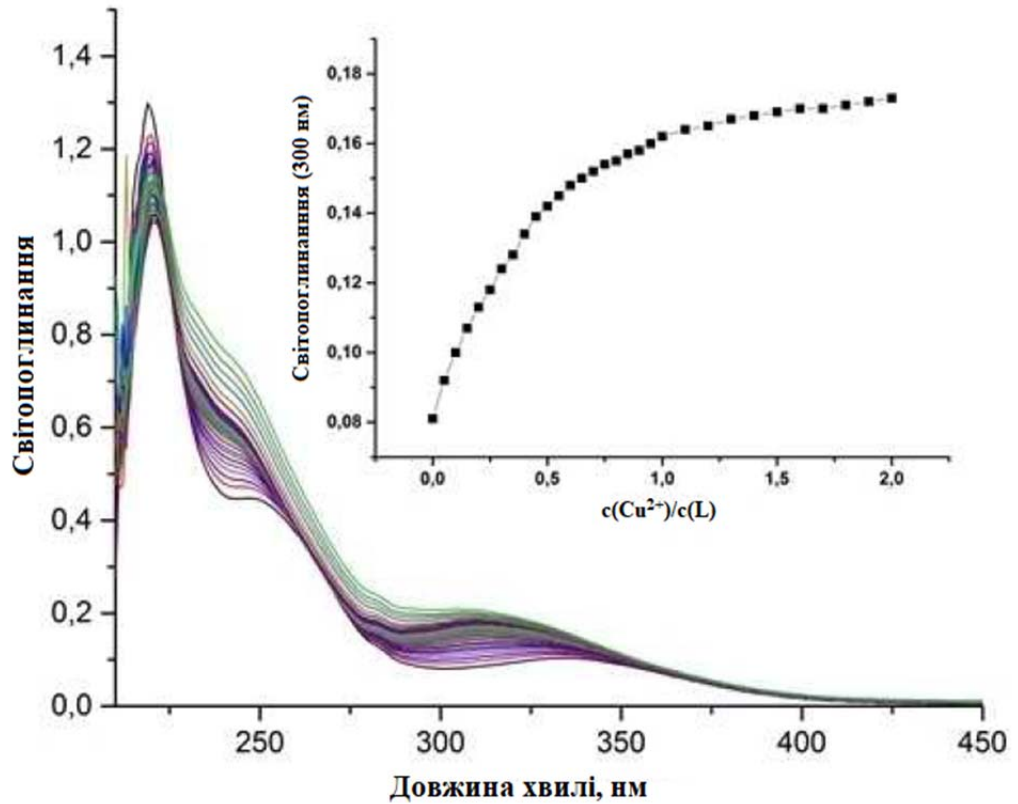
6.2. Покажіть, що при $c(\text{L}) \gg c(\text{Cu}^{2+})$ ΔA прямо пропорційне $c(\text{Cu}^{2+})$.

Якщо, $c(\text{L}) \gg c(\text{Cu}^{2+})$, то $c(\text{L}) = [\text{L}]$.

$$\Delta A = \frac{(\epsilon_1 - \epsilon_0)K_1c(\text{L}) + (\epsilon_2 - 2\epsilon_0)K_1K_2c(\text{L})^2}{1 + K_1c(\text{L}) + K_1K_2c(\text{L})^2} c(\text{Cu}^{2+})$$

На відміну від виразу у п.1 у цьому виразі концентрація міді не впливає на жоден з параметрів. (у п.1 додавання міді впливає на рівноважну концентрацію **L**, але зі зменшенням концентрації Cu^{2+} порівняно з концентрацією ліганду, цей вплив стає меншим)

II дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2021 23
11 клас, II тур, умови, листи відповідей



Для $\lambda > 450$ нм поглинання для ліганду і його комплексів не спостерігається.

6.3. З даних графіків визначте всі коефіцієнти екстинкції за довжини хвилі 300 нм (у подальшому в усіх дослідках $c(\text{L}) = 2,5 \cdot 10^{-5}$ М). Додатково відомо, що при $c(\text{Cu}^{2+}) \gg c(\text{L})$ та $K_1 \cdot c(\text{Cu}^{2+}) \gg 1$, $A = 0,153$.

II дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2021 24
11 клас, II тур, умови, листи відповідей

Визначити коефіцієнт ε_0 найпростіше (у точці з абсцисою 0,0). $\varepsilon_0 = 3200 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$
 Коефіцієнт ε_1 може бути розрахований з додаткового даного з умови задачі. За умов $c(\text{Cu}^{2+}) \gg c(\text{L})$ та $K_1 \cdot c(\text{Cu}^{2+}) \gg 1 \text{ L}$ буде існувати тільки у виді комплексу CuL . Тоді $\varepsilon_1 = 6120 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$

З пункту 2 для $c(\text{L}) \gg c(\text{Cu}^{2+})$ маємо: $\Delta A = k \times c(\text{Cu}^{2+})$. Тобто дотична до графіку у точці з абсцисою 0,0 буде мати тангенс кута нахилу k .

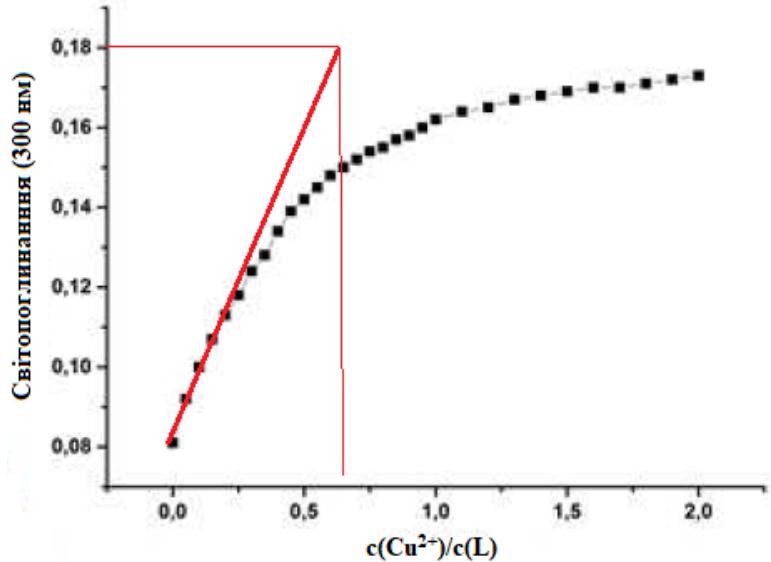
$k = 0,187(\varepsilon_1 - \varepsilon_0) + 0,514(\varepsilon_2 - 2\varepsilon_0)$ – розрахунки з формули у п. 2.

З малюнку знаходимо, що:

$$k = \frac{0,1}{0,65 \times 2,5 \times 10^{-5}} = 6154$$

При розрахунках отримаємо:

$$\varepsilon_2 = 17300 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$$

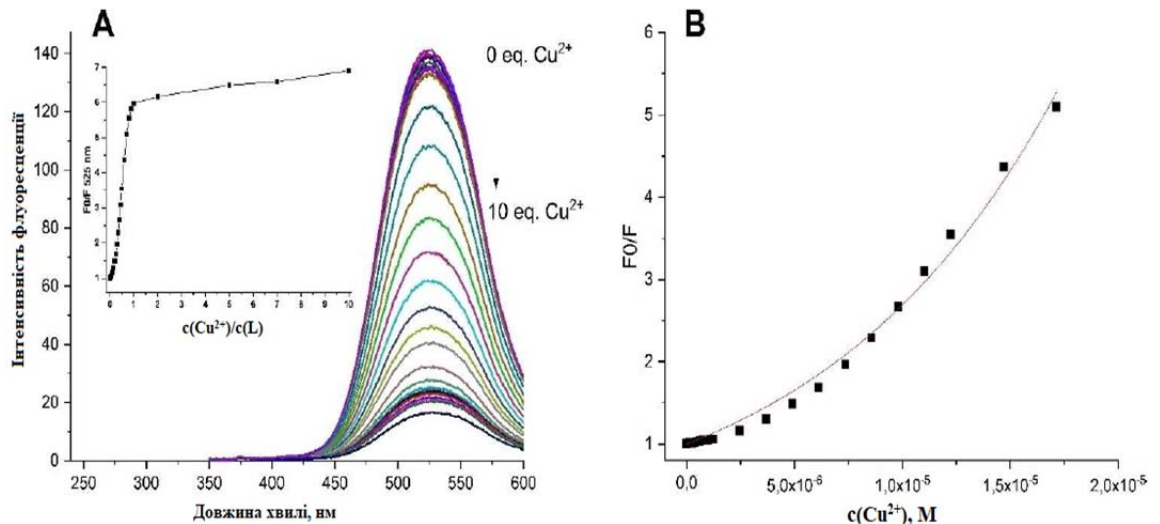


Якщо вам не вдалось розрахувати ε_2 , перечитайте завдання у 2-му пункті.

6.4. З даних умови задачі можна помітити, що функція світопоглинання є зростаючою. Далі при деякій концентрації функція досягне максимуму, а потім утворить асимптоту з $A = 0,153$. Розрахуйте співвідношення $[\text{CuL}_2]/[\text{L}]$ у цьому розчині (при $c(\text{Cu}^{2+}) \gg c(\text{L})$ та $A = 0,153$)

$\frac{[\text{CuL}_2]}{[\text{L}]} = K_2[\text{CuL}] = K_2c(\text{L}) = 2,75$ – при великому надлишку майже увесь ліганд знаходиться у вигляді CuL .

II дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2021 25
11 клас, II тур, умови, листи відповідей



Відомо, що за малих концентрацій іонів міді, зміна інтенсивності флуоресценції описується рівнянням:

$$\frac{F_0}{F} = (1 + K_{sv}c(\text{Cu}^{2+}))e^{a \cdot c(\text{Cu}^{2+})}$$

6.5. Знайдіть значення усіх констант для вище наведеного рівняння (або їх виразів, якщо визначити значення окремо кожної константи неможливо) (нагадаємо, що для графіку справа $c(\text{L}) = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$). Прийміть до уваги, що $K_{sv}c(\text{Cu}^{2+}) \ll 1$. Даний пункт пропонується розв'язати без побудування графіків.

При логарифмуванні отримаємо вираз: $\ln\left(\frac{F_0}{F}\right) = \ln(1 + K_{sv}c(\text{Cu}^{2+})) + a \times c(\text{Cu}^{2+})$ (0,5 бали).

Використаємо спрощення: $\ln(1+x) \approx x$:

$$\ln\left(\frac{F_0}{F}\right) = c(\text{Cu}^{2+})(K_{sv} + a) \quad (0,75 \text{ бали}).$$

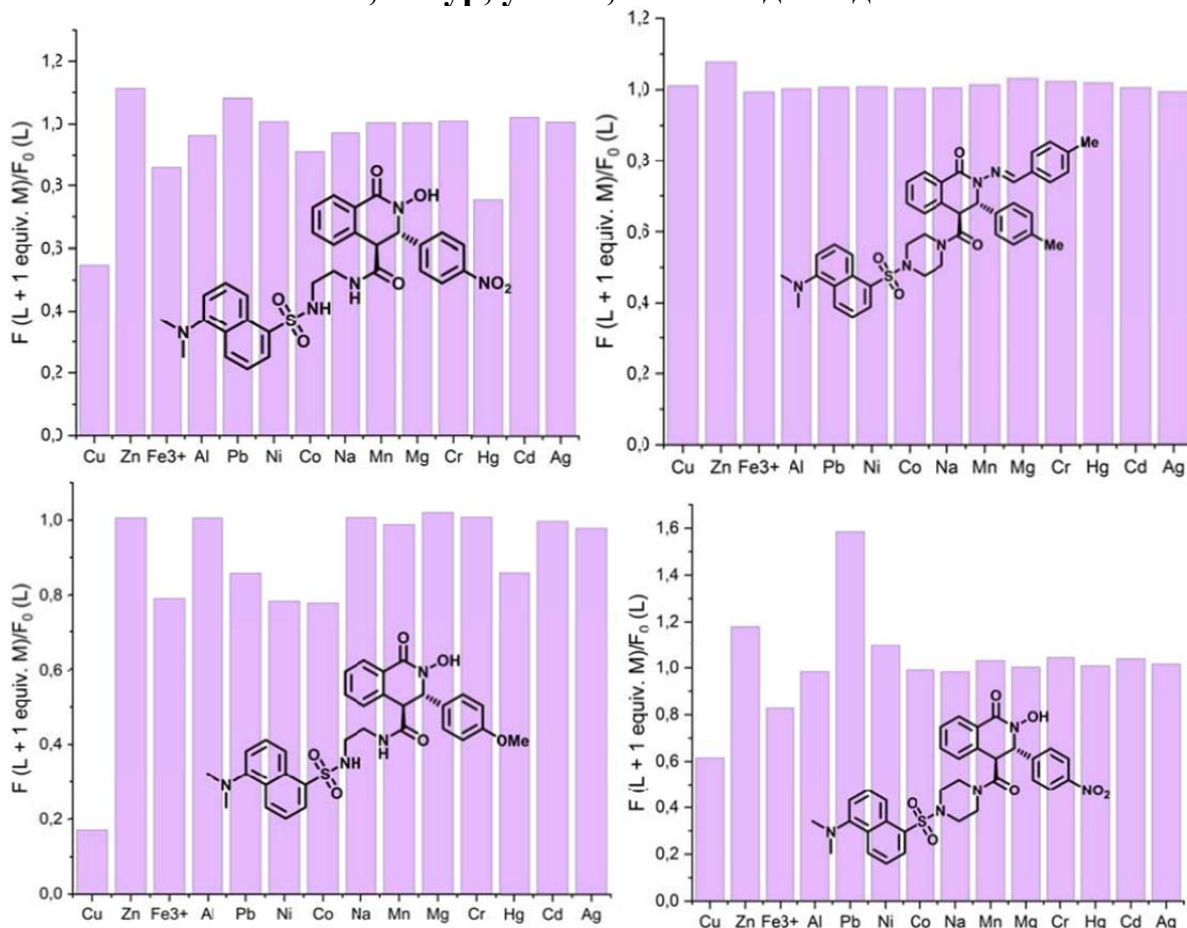
$K_{sv} + a = 1,03 \cdot 10^5$ (0,5 бали) – для розрахунку достатньо взяти дві точки з графіку чи побудувати графік у координатах $\ln\left(\frac{F_0}{F}\right)$, $c(\text{Cu}^{2+})$ для $c(\text{Cu}^{2+}) < 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ (чим більша концентрація, тим більше буде відхилення від лінійної функції).

6.6. Яке забарвлення має розчин, який містить L та Cu²⁺? Якого забарвлення буде випромінюване світло, якщо розчин опромінювати світлом з а) $\lambda = 320 \text{ нм}$, б) $\lambda = 430 \text{ нм}$. На скільки зміниться температура розчину при його опроміненні джерелом світла з $\lambda = 320 \text{ нм}$ і $P = 2,0 \text{ Вт}$ протягом 2 хвилин, якщо 2 поглинутих фотони спричиняють емісію 1 фотона з довжиною хвилі, яка відповідає флуоресценції. Теплоємність розчину з сосудом прийміть за $C = 420 \text{ Дж/К}$.

Вихідний розчин є безбарвним або слабо-блакитним (через наявність іонів міді). $\lambda = 320 \text{ нм}$ – випромінює $\lambda = 525 \text{ нм}$ – зелений колір.

$\lambda = 430 \text{ нм}$ – поглинання і як наслідок випромінювання не відбувається.

Випромінювання відбувається з енергією фотона $E_2 = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} E_1 = 0,61E_1$. Тобто, за рахунок флуоресценції $1 - \eta = \frac{E_2}{2E_1} = 0,305$ – частка енергії, що випромінюється, а $\eta = 0,695$ – частка енергії, що переходить у теплову. Тоді $Q = 120 \text{ с} \cdot 0,695 \cdot 2,0 \text{ Вт} = 166,8 \text{ Дж}$. $\Delta T = \frac{Q}{C} = 0,40 \text{ К}$.

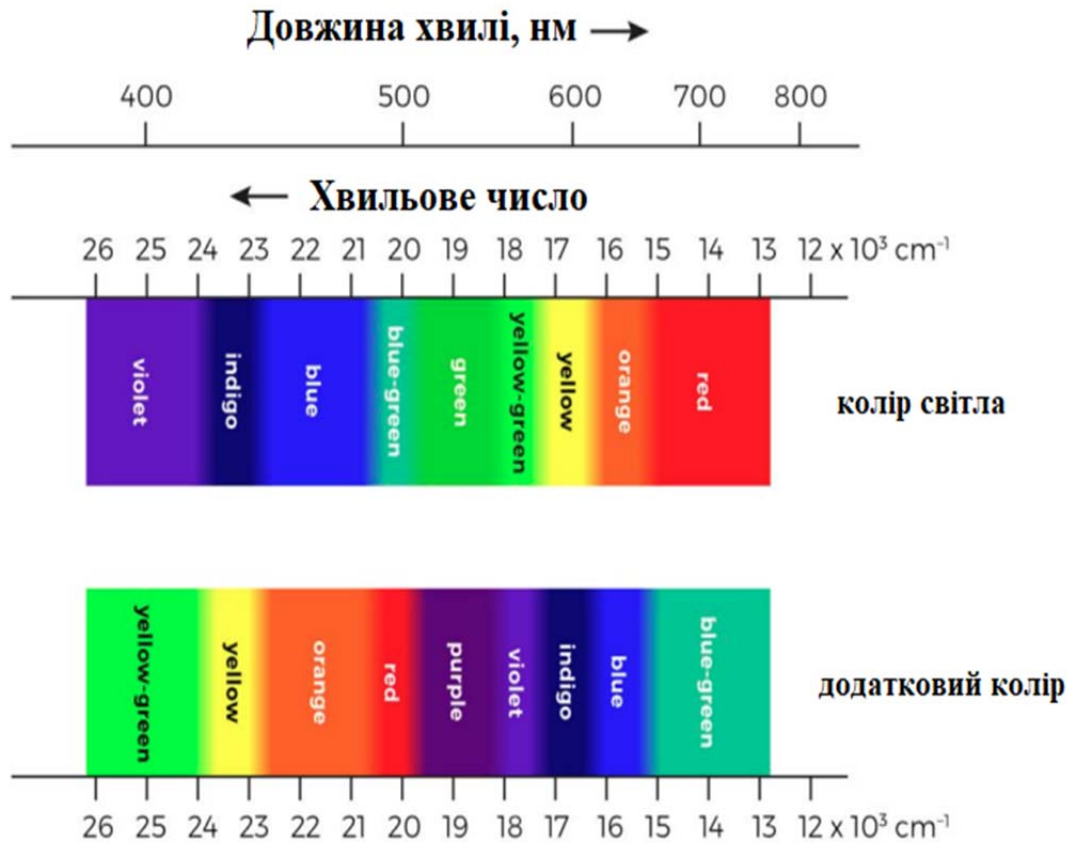


6.7. Вище наведено графіки того, як наявність одного еквіваленту металу порівняно з кількістю ліганду (структури наведеної на графіку) впливає на зміну інтенсивності флуоресценції. Визначте структуру **L** (є найбільш селективною й чутливою серед запропонованих сполук), **L₁** (можна використати для досить селективного визначення іншого іону **M**) та іон **M**.

L	L₁
Можна використати для визначення іону: Cu²⁺	Можна використати для визначення іону (M): Pb²⁺ (за рахунок посилення флуоресценції)

Довідка: Якщо потрібно, прийміть до уваги спрощення: $\ln(1+x) \approx x$, для $x \ll 1$.

II дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2021 27
11 клас, II тур, умови, листи відповідей

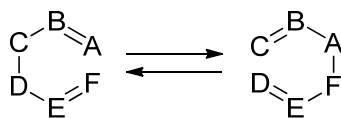


Критерій оцінювання:

- 6.1. 1,5 бали (0,5 бали – вираз ΔA через рівноважні концентрації комплексу; 0,75 бали – вираження з констант рівноваги та матеріального балансу рівноважних концентрацій комплексів; 0,25 бали – кінцевий вираз)
- 6.2. 0,5 бали
- 6.3. 2,75 бали (ϵ_0 – 0,25 бали, ϵ_1 – 0,75 бали, ϵ_2 – 1,75 бали)
- 6.4. 1 бал
- 6.5. 1,75 бали
- 6.6. 1,75 бали (по 0,25 бали три кольори; 1 бал – розрахунок зміни температури)
- 6.7. 0,75 бали (0,25 бали – кожна сполука та іон)

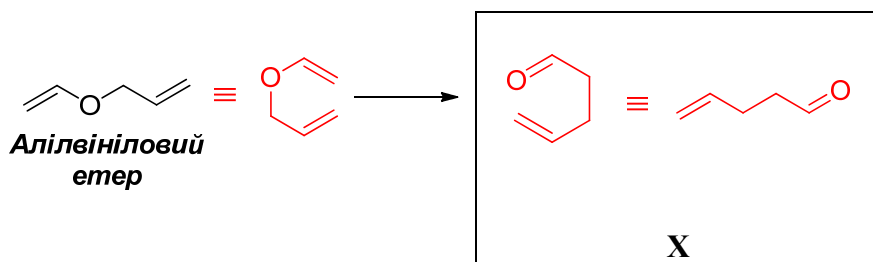
Завдання 7. Сигматропи.

Сигматропні перегрупування – це особливий вид синхронних процесів, що супроводжуються переміщенням σ зв'язку вздовж π -системи з одночасною її реорганізацією. Прикладом є [3.3] сигматропні перегрупування, що дуже часто використовуються в синтезі природних сполук і можуть бути представлені наведеною нижче загальною схемою:



Звісно, що положення наведеної рівноваги залежить від природи атомів А–F та замісників біля них, але за сприятливих умов вона може бути зсунутою в бік потрібного продукту. Така ситуація реалізується, зокрема, у випадку алілвінілових етерів (так зване перегрупування Кляйзена).

7.1. Наведіть будову продукту **X**, що утворюється при термічному [3.3] сигматропному перегрупуванні алілвінілового етеру.



7.2. Чому рівновага утворення **X** з алілвінілового етеру зміщена в бік продукту? Відповідь підтвердьте розрахунками. Енергії зв'язків: C=C – 611 кДж/моль, C=O – 799 кДж/моль, C–C – 347 кДж/моль, C–O – 360 кДж/моль. Знехтуйте ефектом спряження та вважайте зміну ентропії реакції незначною.

Тому що реакція утворення **X** є термодинамічно вигідною, $\Delta G < 0$. Оскільки ΔS є незначним, то

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \approx \Delta H$$

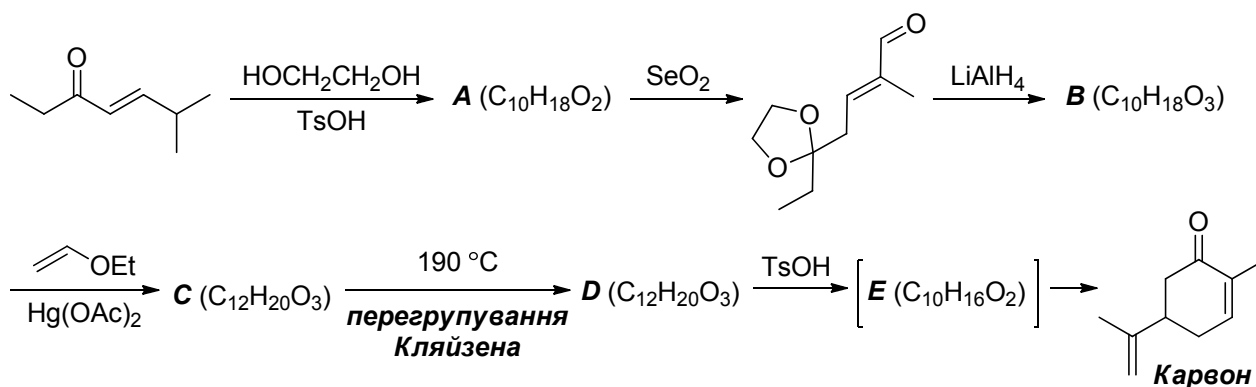
В свою чергу, ΔH можна оцінити як

$$\begin{aligned} \Delta H &= 2E(\text{C}=\text{C}) + 2E(\text{C}-\text{O}) + E(\text{C}-\text{C}) - E(\text{C}=\text{C}) - E(\text{C}=\text{O}) - 3E(\text{C}-\text{C}) = \\ &= E(\text{C}=\text{C}) - E(\text{C}=\text{O}) + 2E(\text{C}-\text{O}) - 2E(\text{C}-\text{C}) = 611 - 799 + 2(360 - 347) = -162 \text{ кДж/моль} \end{aligned}$$

II дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2021 29

11 клас, II тур, умови, листи відповідей

Перегрупування Кляйзена було використано як ключову стадію в синтезі природнього терпеноїду *карвону*, що міститься у великих кількостях в ефірних маслах багатьох рослин, наприклад, кропу. Схему цього синтезу зашифровано нижче (TsOH – *p*-толуенсульфонова кислота):

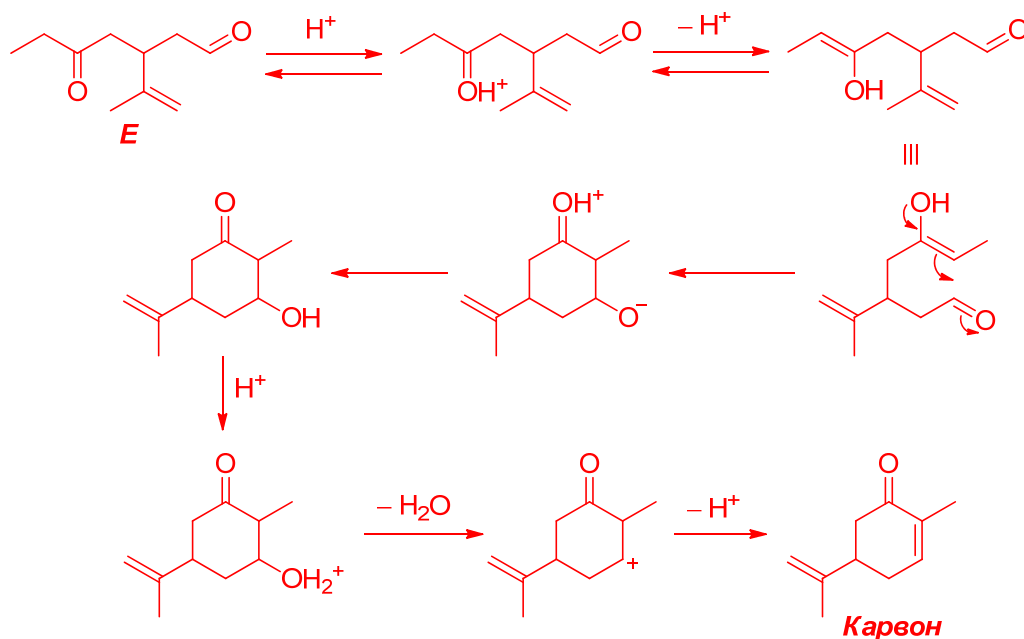


7.3. Наведіть структури речовин **A** – **E**, якщо відомо, що в спектрі ^{13}C ЯМР сполуки **A** в діапазоні 100–150 м.ч. містяться два сигнали, що відповідають третинному та четвертинному атомам Карбону.

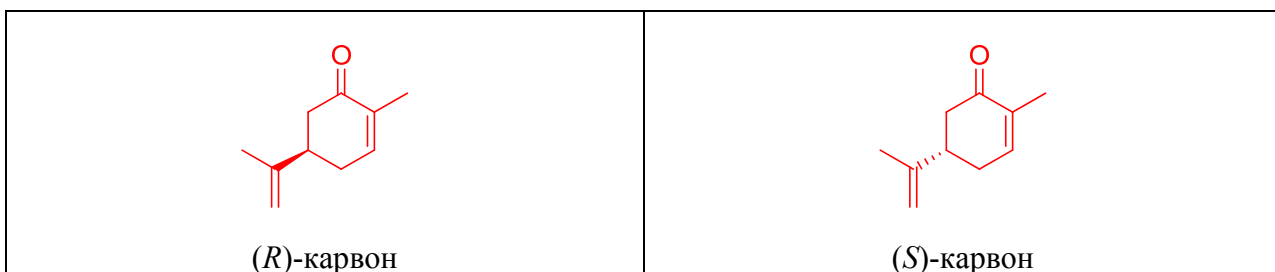
<p style="text-align: center;">A</p>	<p style="text-align: center;">B</p>	<p style="text-align: center;">C</p>
<p style="text-align: center;">D</p>	<p style="text-align: center;">E</p>	

7.4. Наведіть механізм перетворення речовини E на карвон, що відбувається без її виділення в кислих умовах.

Це внутрішньомолекулярна альдольно-кратонова конденсація:



7.5. Природний карвон може бути виділений як у вигляді (R)-, так і (S)-енантіомеру. Наведіть будову обох ізомерів.

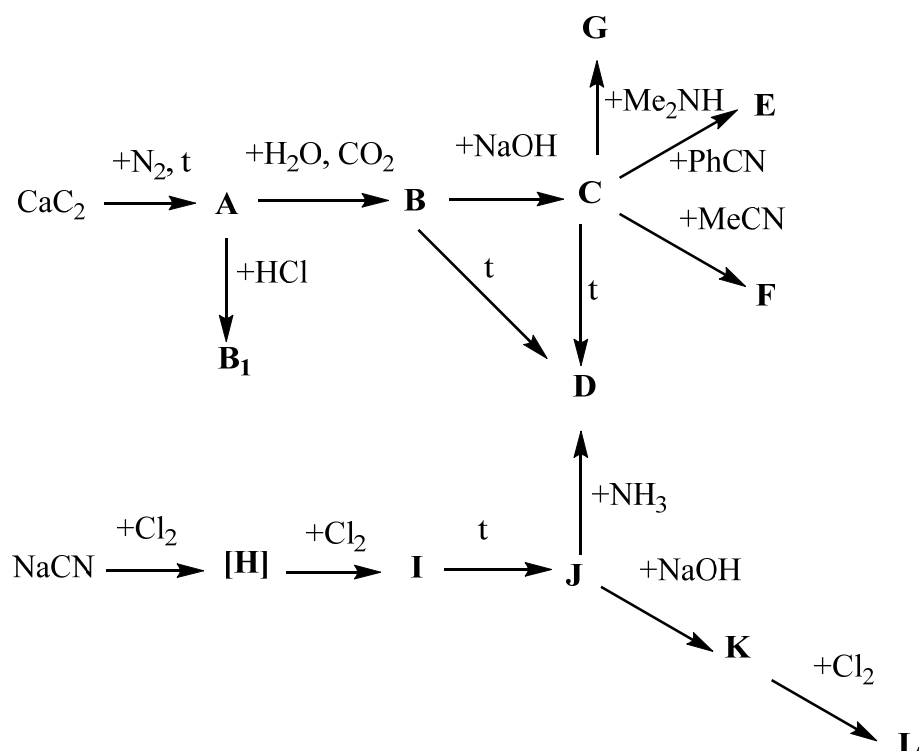


Критерій оцінювання:

- 7.1. 0,5 бала
- 7.2. 1,5 бала
- 7.3. 5 балів
- 7.4. 2 бала
- 7.5. 1 бал

Завдання 8. Ще більше нітрогену!

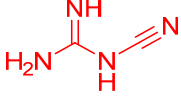
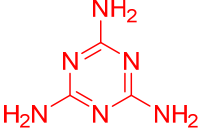
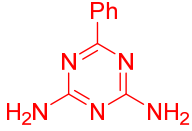
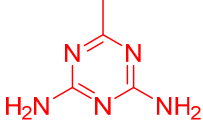
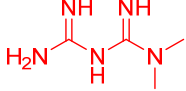

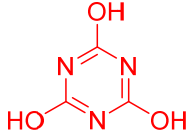
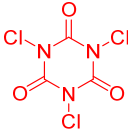
З карбіду кальцію і ціаніду натрію можна отримати цілу низку нітрогеновмісних органічних сполук. Нижче наведено схему їх синтезу.



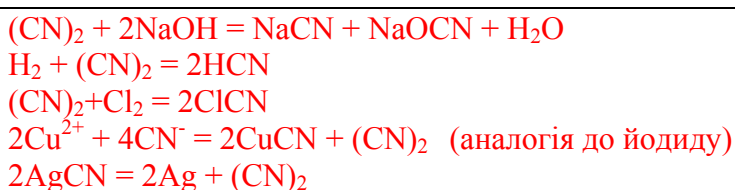
8.1. Наведіть структури усіх невідомих речовин, спираючись на наступні дані:

- Масова частка нітрогену у сполуках **B**, **C**, **D** однакова і складає 66,7%. **C** – димер, а **D** – тример сполуки **B**.
- шість сполук гетероциклічні, серед них є похідні 1,3,5-триазину
- **D**, **J**, **K**, **L** – мають симетрію аналогічну BF_3
- **L** – використовується як якісний реагент у пробі ТСІСА на спирти
- **C** існує у вигляді двох таутомерів
- масова частка нітрогену в **F** – 56,0%
- **B** і **B₁** при нагріванні не утворює карбен, **B₁** можна отримати при нагріванні NH_4OCN
- у наведеній схемі розчинники не позначені

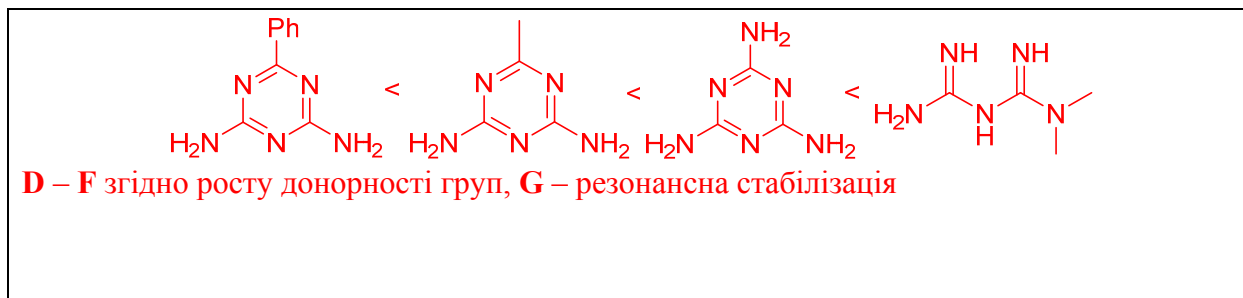
$\text{N}=\text{C}=\text{N}^-$ Ca^{2+}	$\text{H}_2\text{N}-\equiv\text{N}$	
A	B	B₁

 <p>Приймається будь-який таутомер</p>		
C	D	E
	 <p>Приймається будь-який таутомер</p>	$\text{N}\equiv\text{N}$
F	G	H
$\text{N}\equiv\text{Cl}$		
I	J	K
		
L		

8.2. Відомо, що **H** часто порівнюють з галогенами. Наведіть два рівняння хімічних реакцій, які підтверджують цю тезу.



8.3. Розташуйте речовини **D**, **E**, **F**, **G** у порядку зростання основності. Відповідь аргументуйте.



Критерій оцінювання:

8.1 7,8 бали (0,6 бали за кожну з 13 сполук)

8.2 1 бал (0,5 бали за кожну неаналогічну реакцію)

8.3 1,2 бали (0,7 бали послідовність, 0,5 бали аргументування)