



Шифр учасника (заповнюється журі)



II дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2021

Квітень, 2021

8 клас Очний тур Умови задач

Оцінки за задачі (заповнюється журі)

Номер задачі	Максимальна кількість балів	Оцінка	Прізвище, ініціали	Підпис
1				
2				
3				
4				
5				
6				
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. 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)																																									
<table border="1"> <tr> <td>58 Ce 140.12</td> <td>59 Pr 140.91</td> <td>60 Nd 144.24</td> <td>61 Pm (145)</td> <td>62 Sm 150.36</td> <td>63 Eu 151.96</td> <td>64 Gd 157.25</td> <td>65 Tb 158.93</td> <td>66 Dy 162.50</td> <td>67 Ho 164.93</td> <td>68 Er 167.26</td> <td>69 Tm 168.93</td> <td>70 Yb 173.05</td> <td>71 Lu 174.97</td> </tr> <tr> <td>90 Th 232.04</td> <td>91 Pa 231.04</td> <td>92 U 238.03</td> <td>93 Np 237.05</td> <td>94 Pu (244)</td> <td>95 Am (243)</td> <td>96 Cm (247)</td> <td>97 Bk (247)</td> <td>98 Cf (251)</td> <td>99 Es (254)</td> <td>100 Fm (257)</td> <td>101 Md (256)</td> <td>102 No (254)</td> <td>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)																																

Завдання 1. Залізне серце



Якщо опустити залізну дротину в розчин, що містить калій тіоціанат (KSCN), гідроген пероксид і хлоридну кислоту, то побачимо утворення червоного «шлейфу» навколо дротини (див. рисунок).

Червоне забарвлення має ферум(III) тіоціанат, що утворюється при взаємодії заліза з речовинами, які містяться в розчині.

1. Напишіть рівняння хімічних реакцій, що призводять до утворення ферум(III) тіоціанату. Вважайте, що він утворюється в результаті трьох послідовних хімічних перетворень.

Під час експерименту на поверхні дротини утворюються бульбашки газу **A** з невеликою домішкою газу **B**. За певних умов **A** і **B** здатні взаємодіяти між собою.

2. Визначте гази **A** і **B**. Відповідь обґрунтуйте рівняннями відповідних хімічних реакцій.

На цьому «сюрпризі» від феруму не закінчуються. Ферум(III) хлорид здатен дивувати деякими хімічними перетвореннями.

3. Напишіть рівняння взаємодії розчину ферум(III) хлориду з розчинами: а) натрій карбонату; б) натрій йодиду; в) калій гексаціаноферату(II) $K_4[Fe(CN)_6]$; г) з металічною міддю.
4. Наведіть формули речовин, які утворюють мінерали феруму (не більше трьох).
5. Запишіть рівняння хімічних реакцій, які відбуваються при виплавленні заліза.

Завдання 2. Різноманітний гідроген



Для гідрогену відомі три нукліди: протій (1H), дейтерій (2H або D) і тритій (3H або T). Природний гідроген складається лише із протію з дейтерієм. Атомні маси A_r деяких нуклідів та масу нейтрону n подано в таблиці. Відносна атомна маса природного гідрогену дорівнює 1,00794.

Нуклід	1H	2H	3H	3He	4He	n
A_r	1,00783	2,01410	3,01605	3,01603	4,00260	1,00867

1. Обчисліть молярні частки (%) нуклідів у природному гідрогені.
2. Запишіть рівняння ядерної реакції:
 - а) дейтерію з тритієм, одним із продуктів якої є нейтрон;
 - б) двох ядер дейтерію, одним із продуктів якої є протон;
 - в) двох ядер дейтерію, одним із продуктів якої є нейтрон.

Дефект маси в ядерній реакції – це різниця між масами продуктів і реагентів. В такій реакції виділяється енергія E , що відповідає дефекту маси m за формулою Ейнштейна $E=mc^2$, де $c=3,00 \cdot 10^8$ м/с – швидкість світла у вакуумі.

II дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2021 4

8 клас, очний тур, умови задач

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

Сьогодні технології нездатні ані утримувати термоядерну реакцію, ані використовувати ту величезну кількість енергії. Водень наразі застосовується лише як хімічне паливо з питомою теплою згоряння 141,80 МДж/кг (до рідкої води при 25°C).

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



В 2019 році на ринку були доступні вже три моделі водневих авто. Двигун у них або внутрішнього згоряння, або електричний. В першому хімічна енергія перетворюється на механічну при спалюванні водню (утворюється водяна пара), в другому – при його електрохімічному окисненні (утворюється рідка вода).

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

Для водневих авто важлива проблема зберігання водню. Одним із способів є утримання гідрогену в твердому стані у складі певної хімічної сполуки, зокрема, гідриду металу. Прикладами таких сполук є MgH_2 , $LiAlH_4$, LiH , $NaBH_4$, $LiNH_2$ тощо.

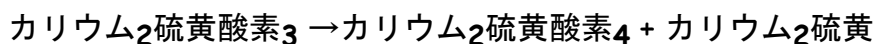
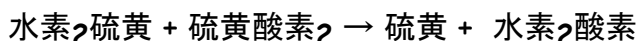
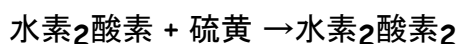
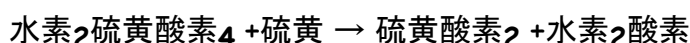
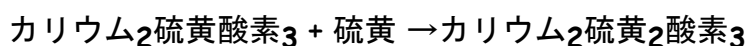
6. Впорядкуйте ці сполуки за ефективністю зберігання гідрогену, умовно прийнявши, що вдається виділити увесь гідроген, який входить до складу сполуки.
7. Сформулюйте дві вимоги до твердих сполук, придатних для зберігання гідрогену.

Завдання 3. В Японії



Цього року Міжнародна хімічна олімпіада проходить в країні східного сонця – Японії, в м.Токіо (на жаль, теж заочно). Японські олімпіадники вже почали серйозну підготовку до неї, щоб гідно представити країну на цій олімпіаді.

Спілкуючись на перерві між складними лекціями, вони пригадали, як три роки тому проходили хімію деякого елемента. В давньому конспекті знайшлися кілька схем реакцій, де задіяні всього чотири хімічні елементи, по одному з кожного з перших чотирьох періодів Періодичної системи (для позначення одного елемента може бути задіяно від одного до шести ієрогліфів):



8 клас, очний тур, умови задач

1. Зрівняйте ці схеми реакцій.
2. Розшифруйте схему перетворень.
3. Зобразіть та опишіть просторову будову молекули одної з простих речовин, утвореної елементом, який вивчали школярі.
4. Яка сполука цього елемента має найважливіше значення в хімічній промисловості?
5. В якому вигляді знаходиться цей елемент у природі? Вкажіть формули речовин.

Завдання 4. Той самий розчин



Дві індивідуальні кристалічні речовини **A** і **B** відрізняються кольором. Якщо кожен з них окремо розчинити у воді, утворюються однаково забарвлені розчини однакового якісного складу, які при додаванні розчину барій нітрату дають дрібнокристалічний білий осад, нерозчинний в кислотах і лугах.

При 20°C у 1000 г водного розчину з масовою часткою солі **A** 10,0% розчиняються тільки 153 г речовини **B**, а в 1000 г води – 366 г речовини **B**.

1. Запишіть рівняння взаємодії розчинів із розчином барій нітрату. Невідомий наразі метал позначте літерою **M** (його валентність візьміть довільну).
2. Визначте речовини **A** і **B**. Відповідь мотивуйте розрахунками.
3. Чи можливо перетворити **A** на **B** і навпаки? Якщо так, опишіть способи цього перетворення, при необхідності запишіть рівняння реакцій.

Відомо, що при розчиненні речовини **A** в воді виділяється тепло.

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

Бордоська рідина готується із речовини **B** та іншої речовини й виявляє властивості контактного фунгіциду. Винайдена в XIX сторіччі, вона досі застосовується для профілактики грибкових уражень культурних рослин у садах, виноградниках, на городах. Типовий її склад 1:1:100 за масою розчинюваних речовин (по 1) і води (100). Для людини речовина **B** помірно отруйна, найменша відома смертельна доза склала 11 мг на кг маси тіла при вдиханні, хоч це й винятковий випадок алергічної реакції.

5. Які функції можуть виконувати хімічні речовини, застосовувані в сільському господарстві?
6. Обчисліть масу бордоської рідини, яку людина масою 50 кг має вдихнути, аби отримати шанс смертельно отруїтися.

Завдання 5. Ці прості речовини

Деякий метал **A** масою 1,344 г повністю окиснився газом **B** (проста речовина, густина за повітрям 0,138) з утворенням речовини **C**. При 500°C сполука **C** горить в газі **D** (проста речовина), утворюються лише бінарна тверда речовину **E** масою 2,24 г та безбарвний газ **F** з густиною за повітрям 0,69 (за тих самих умов), в молекулі якого центральний атом знаходиться в sp^3 -гібризованому стані. Газ **D** можна отримати з речовини **E'** під час

II дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2021 6

8 клас, очний тур, умови задач

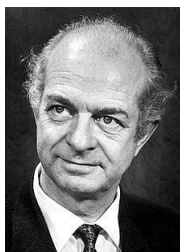
вибухонебезпечного розкладу. Речовини E та E' мають однаковий якісний склад, а масова частка металу в E' менше 15%.

1. Визначте зашифровані речовини. Відповідь підтверджуйте розрахунками.
2. Напишіть рівняння згаданих реакцій.
3. Охарактеризуйте властивості газу B. Яке він може мати застосування?
4. Перелічіть типи хімічного зв'язку. Наведіть по одному прикладу речовин, утворених в реакціях газу B, яким притаманні інші типи зв'язку, ніж наявний у сполуці C.

Завдання 6. Електронегативність за Полінгом

Електронегативність – важлива характеристика хімічного елемента.

1. Наведіть визначення електронегативності.



Математичне визначення електронегативності неможливо сформулювати однозначно, тому існують і досі застосовуються декілька різних підходів. Зокрема, в підході, запропонованому Л.Полінгом ще в 1932 році, значення електронегативності χ_A та χ_B хімічних елементів A та B пов'язані наближеною формулою:

$$E(AB) = \frac{E(AA) + E(BB)}{2} + C(\chi_A - \chi_B)^2$$

Тут E – енергії відповідних зв'язків, так, $E(AB)$ позначає енергію розриву ординарного зв'язку A–B; емпірична стала C коригує розмірність. Якщо енергії зв'язків подано в кДж/моль, то $C \approx 100$ кДж/моль. Ця формула відбиває уявлення про суміш ковалентного і йонного типів зв'язку між атомами різних елементів, A і B; кожен із цих типів дає свій внесок в енергію зв'язку A–B.

2. Який тип зв'язку враховує кожен доданок в правій частині формули?
3. Яким елементам неможливо приписати значення електронегативності за Полінгом?

Значення деяких енергій зв'язків та електронегативностей елементів подано в таблицях нижче.

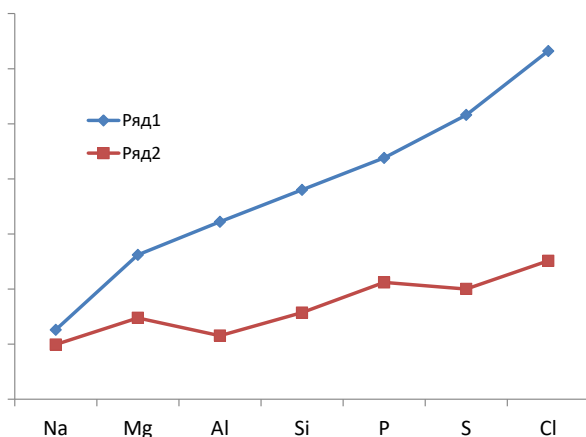
AB	H-H	Br-Br	Cl-Cl	H-Cl	O-O	O=O	O-H
$E(AB)$, кДж/моль	436	190	242	431	146	499	465

A	H	Br	Cl	O	F
χ_A	2,20	2,96	3,16	3,44	3,98

4. Оцініть енергію зв'язку H-Br.
5. Спираючись на значення електронегативностей та енергій зв'язків H-H і O-H, оцініть енергію зв'язку O-O, яку було застосовано при обчисленні електронегативності оксигену. Як і чому вона відрізняється від табличних значень $E(O=O)$, $E(O-O)$?
6. Обчисліть тепловий ефект реакції згоряння водню в кисні з утворенням водяної пари.

II дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2021 7

8 клас, очний тур, умови задач



Перша енергія іонізації – це енергія відщеплення одного електрона від атома елемента.

Ліворуч наведено графіки (у певному масштабі), що демонструють зміну першої енергії іонізації та електронегативності за Полінгом в ряді елементів 3 періоду.

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



Шифр учасника (заповнюється журі)



II дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2021

Квітень, 2021

10 клас
II тур

Умови і листи відповідей

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	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)		

Завдання 1. Emancipatio

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 розведеній хлоридній кислоті з утворенням рожевого розчину, що містить сполуку **A** ($w(\mathbf{X})=74,76\%$). Через деякий час розчин сильно розігрівається й починає швидко випаровуватися, а також виділяється певна кількість газоподібної речовини **B** ($D_{\text{повітря}}(\mathbf{B})=0,138$). Одночасно з цим забарвлення розчину змінюється на жовте: коли розчин остаточно випарується, у твердому залишку можна буде знайти речовину **B**, яка має такий самий якісний склад, як і **A**, але ступінь окиснення елемента **X** в ній удвічі більший.

- 1) **Розшифруйте** елемент **X**, а також речовини **A-B**
- 2) **Вкажіть** на честь якої **країни** елемент **X** отримав свою назву?
- 3) **Який процес** зумовлює утворення **B**? **Чому** розчин так сильно розігрівається?

Відповідь **поясніть**.

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

- 4) **Розшифруйте** речовини **G-E**.

Проста речовина **X** часто містить домішку **C**. Ця бінарна сполука утворюється, навіть якщо взяти наважку чистого **X** і залишити в інертній атмосфері.

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

- 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?

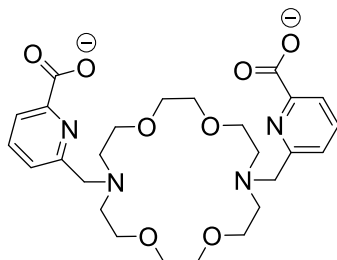
Шляхом дослідів на лабораторних мишах встановлено, що доза **X**, рівна 168 нг на 1 кг маси тіла, спричинює смерть миші в середньому через 3 тижні після введення в організм.

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

Завдання 2. Розчинити нерозчинне

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 розчиняти 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. $K_s(\text{BaSO}_4) = 1,084 \cdot 10^{-10}$
Осад, що утворився, відфільтрували та промили (**осад А**)

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

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 розчинятиме BaSO_4 ? Відповідь **поясніть**.

Щоб провести експеримент з розчинення BaSO_4 , змішали 6,00 мл 1,0 М розчину Na_2CO_3 , 10,00 мл 1,0 М розчину NaHCO_3 та 4,00 мл $50,0 \cdot 10^{-3}$ М розчину $\text{Na}_2(\text{масгора})$ (**розчин Б**).

4. **Оцініть** рН **розчину Б**. Несуттєвими рівновагами знехтуйте. Ступінчаті константи протонування CO_3^{2-} : $\lg K_{\text{H1}} = 10,33$, $\lg K_{\text{H2}} = 6,35$

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

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

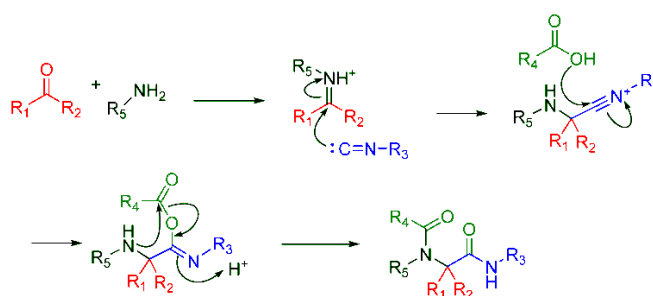
6. **Розрахуйте** розчинність BaSO_4 в **розчині Б**.

Підказка: Тут і далі знехтуйте протонуваними формами $[\text{масгора}^{2-}]$

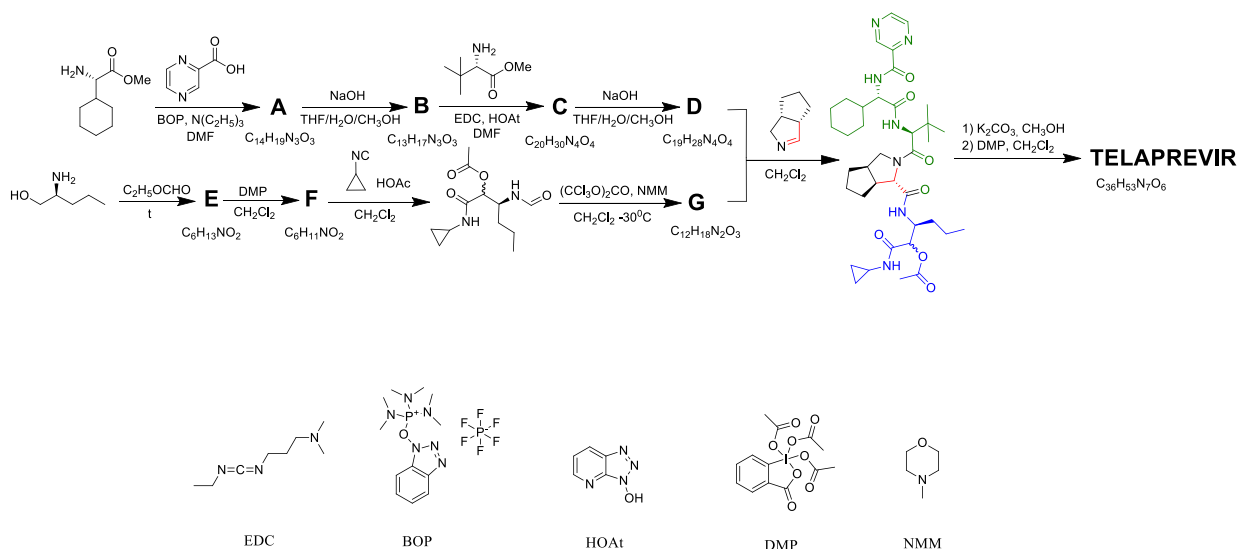
7. **Чи повністю** розчиниться осад в суміші **С**? Відповідь **підтвердіть** розрахунком.

Завдання 3. Угі не тільки для зими...

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

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

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.

II дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2021 7

10 клас, заочний тур, листи відповідей

- 2) **Напишіть повний механізм** перетворення сполуки **F** у **(3S)-1-(циклопропіламіно)-3-формамідо-1-оксогексан-2-іл ацетат**, знаючи що він майже повністю співпадає з механізмом реакції Угі.
- 3) **Встановіть та позначте** абсолютну конфігурацію усіх хіральних центрів в молекулі **TELAPREVIR** та розрахуйте можливу кількість оптичних ізомерів молекули **TELAPREVIR**
- 4) **Запропонуйте** метод синтезу вихідної сполуки **метил-2-аміно-2-циклогексилацетату** виходячи з циклогексанону та органічних і неорганічних речовин.
- 5) **Вкажіть, до яких класів сполук** відносяться речовини які вступають в реакцію Угі?

Завдання 4. Аурихальцит

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), спостерігалось виділення газу без запаху, розчин набув блакитного забарвлення. Розчин X було відтитровано 16 мл 0,36 М розчину натрій гідроксиду до рН = 7. Отримали розчин Y.

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

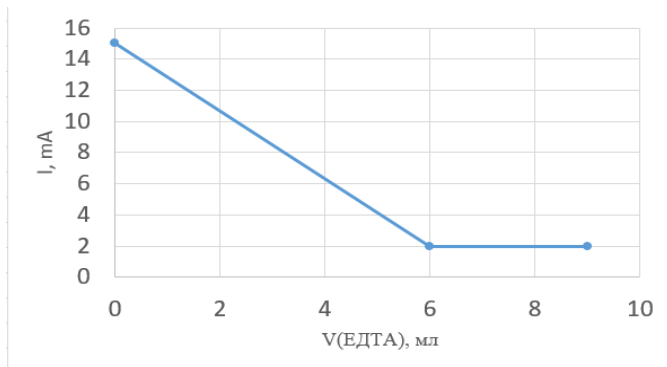
До аликвоти з розчину Y додали розчин натрій гідроксиду, випав світло-блакитний осад, який при додаванні надлишку натрій гідроксиду набув більш інтенсивного синього кольору.

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

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

Із розчину Y відібрали аликвоту 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.

Іншу аликвоту 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 аликвоти.

6. **Розрахуйте** масові частки металів А і Б в аурихальциті.

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

8. **Оцініть** потенціал точки еквівалентності цієї реакції.

$$\text{Довідка: } E_{I_2/2I^-}^0 = 0,535 \text{ В, } E_{S_4O_6^{2-}/2S_2O_3^{2-}}^0 = 0,08 \text{ В}$$

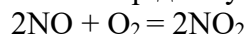
1 г аурихальциту нагріли до температури 600°C. Отримана газова суміш займала об'єм 335 мл за тиску 2 бар і 600°C. Цю суміш повністю поглинув розчин вапняної води, при цьому випав осад масою 369 мг.

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

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

Завдання 5. Збвтати, але не змішувати!

NO є важливим проміжним продуктом хімічної промисловості, бо здатен швидко реагувати з киснем, утворюючи NO₂, 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) T₁ = 298K 2) T₂ = 1000 K 2 моль NO та 1 моль O₂.

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

1. **За яких умов** зміна ентальпії еквівалентна теплоті?
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.
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.
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.
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 K.
6. **Передбачте** приблизне значення c_p для O₃, використовуючи наведені в умові задачі дані. **Вкажіть** щонайменше 3 обґрунтування, на яких базується ваше передбачення.

Довідкові дані:

$\Delta\Delta H = n c_p \Delta T$ - 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

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

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

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

$S^0(\text{NO}) = 210,65$ Дж/(моль*K)

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

$c_p(\text{NO}) = 29,8$ Дж/(моль*K)

$c_p(\text{NO}_2) = 37,2$ Дж/(моль*K)

$c_p(\text{O}_2) = 29,4$ Дж/(моль*K)

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

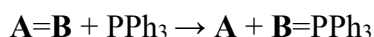
Завдання 6. Дванадцять стільців

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.

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, утвореною **A**, при -20°C відновлюється до **X1**, що розкладається при незначному нагріванні на вихідні реагенти. Сполука **X2** містить трьохчленний цикл з атомів **A**, а при додаванні в цей цикл атома **B** отримуємо **X4**. У сполуці **X3** усі атоми **A** 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 **A**, який пов'язаний тільки з чотирма атомами **B**
- сполука **X11** не має енантіомерів
- сполука **X6** містить лише один зв'язок **A-A**
- сполука **X9** містить три атоми **A**, що пов'язані з трьома атомами **B**
- у сполуці **X7** немає двох еквівалентних атомів **A**
- у сполуці **X1** лише один з атомів **A** пов'язаний з двома атомами **B**
- лише в сполуках, що є похідними **X4**, міститься чотиричленний цикл
- у сполуках **X1-X12** відсутній зв'язок **B-B**.

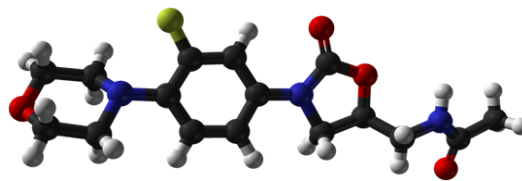
2. **Наведіть будову** сполук **X1-X12**.
3. **Поясніть** причину перебігу реакцій деяких сполук із трифенілфосфіном. **Оцініть** значення константи рівноваги цієї реакції.
4. **Наведіть приклад**, де в побуті можна зустріти одну з бінарних сполук, утворених **A** та **B**.

Завдання 7. І знову ліки...

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.

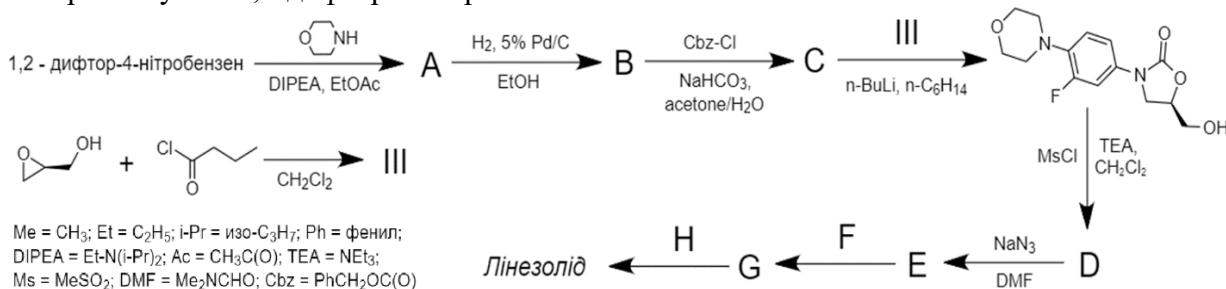
На малюнку ви можете побачити модель молекули *Лінезоліду*, що була отримана за допомогою методу рентгенівської дифракції. Відомо також, що розчин 5,060 г цього препарату в 100 г CCl_4 ($T_{\text{пл}}(\text{CCl}_4) = -22,920^\circ\text{C}$) замерзає при $-23,367^\circ\text{C}$. Кріоскопічна константа CCl_4 дорівнює $2,980 \text{ кг}\cdot\text{K}/\text{моль}$.



Модель молекули Лінезоліду, отримана за допомогою методу рентгенівської дифракції

- Виходячи з експериментальних даних, **знайдіть** брутто-формулу препарату *Лінезоліду*. **Зобразіть будову** цієї молекули.
- Чи є молекула *Лінезоліду* хіральною? Якщо так, **скільки** вона має стереоізомерів? **Наведіть** їх формули, кожен **назвіть** за R/S номенклатурою.

Нижче наведена схема промислового синтезу *Лінезоліду*. В якості вихідної речовини використовують 1,2-дифтор-4-нітробензен.



- Наведіть** структурну формулу 1,2-дифтор-4-нітробензену. **Розшифруйте** невідомі речовини А-Е, G та III.
- Оберіть** серед наведених умов правильні для стадій F та H. **Позначте** в другому стовпчику таблиці назву стадії, для якої підходять відповідні умови.

Умови	Назва стадії
Ac_2O , TEA	
Na, NH_3 , EtOH	
AcOH , $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$	
LiAlH_4 , n- C_6H_{14}	
H_2 , 5% Pd/C, EtOH	
H_2SO_4	
AcOEt , EtOH	
KMnO_4 , H_2O	

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



Шифр учасника (заповнюється журі)



II дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2021

28 березня 2021 року

11 клас II тур УМОВИ

Оцінки за задачі (заповнюється журі)

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

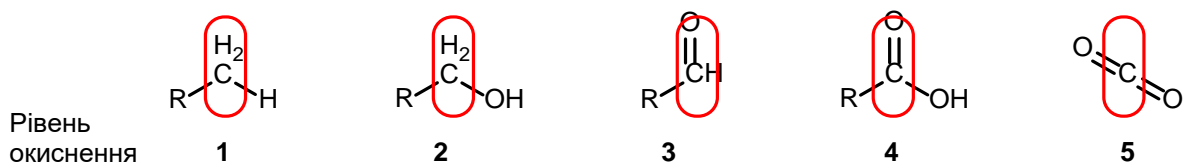
18

1 H 1.008	2																	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)						

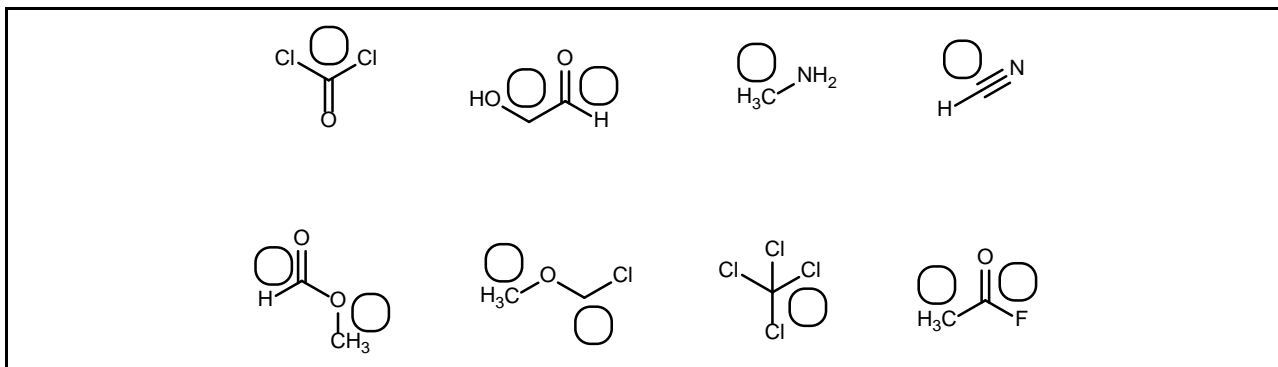
Завдання 1. Окиснення-відновлення.

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.

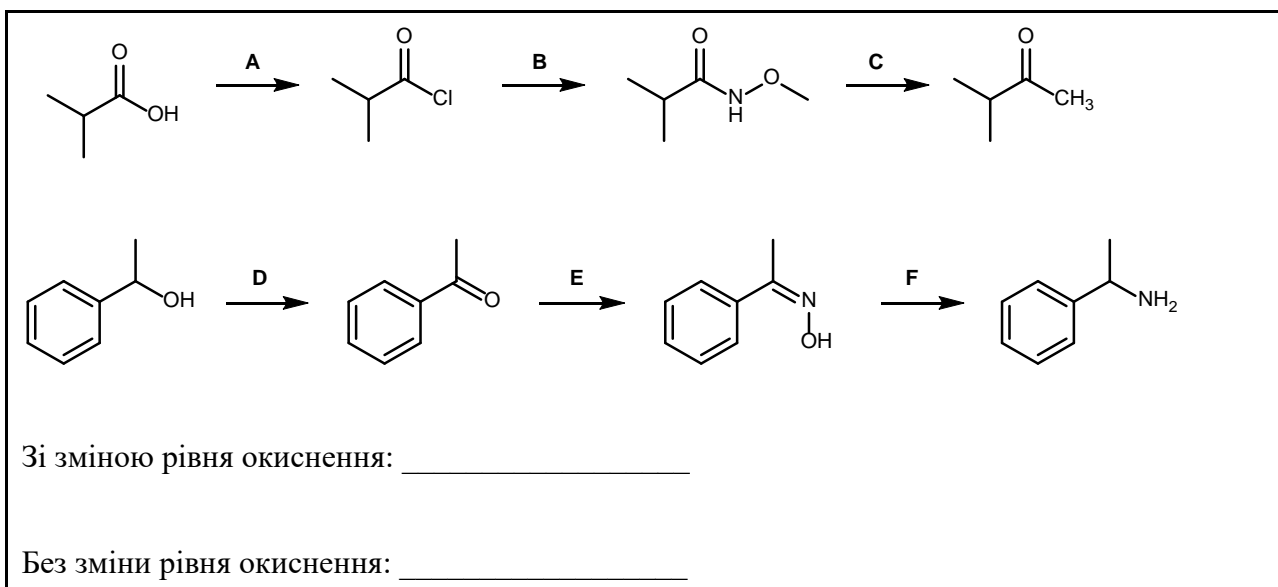
Для розуміння цих реакцій зручно використовувати поняття ступеню окиснення (рівня окиснення) карбону в складі функціональних груп. Всього їх існує п'ять: рівень алкану (1), спирту (2), альдегіду (3), карбонової кислоти (4) та рівень вуглекислого газу (5). В межах одного рівня окиснення функціональні 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.



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:

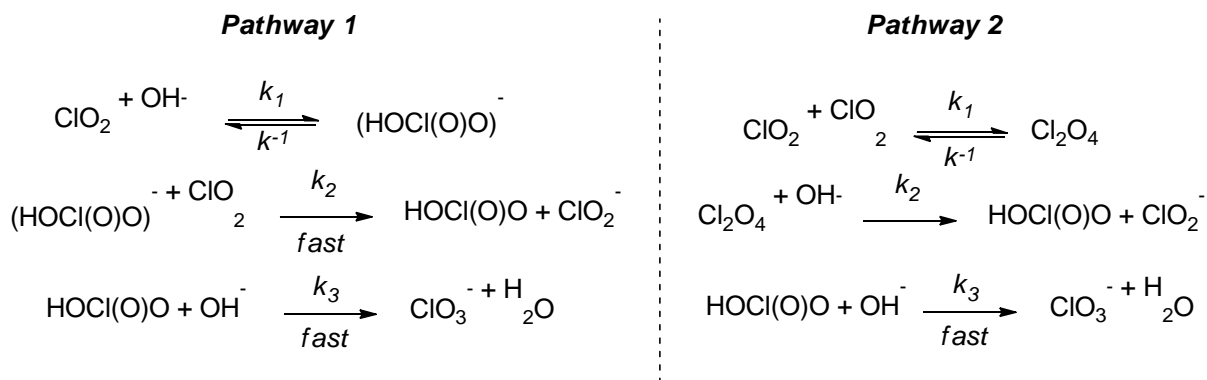


У таблиці наведено експериментальні дані, одержані при дослідженні кінетики цього процесу:

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	$1,15 \cdot 10^{-4}$

- Визначте порядок реакції по ClO_2 .
- Визначте порядок реакції по OH^- .
- Наведіть вираз для швидкості цієї реакції.
- Визначте константу швидкості цієї реакції та наведіть її розмірність.
- 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.

Нижче наведено два можливих механізми розкладу ClO_2 у лужному середовищі.



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

Завдання 3. Трибромоциклопентани.

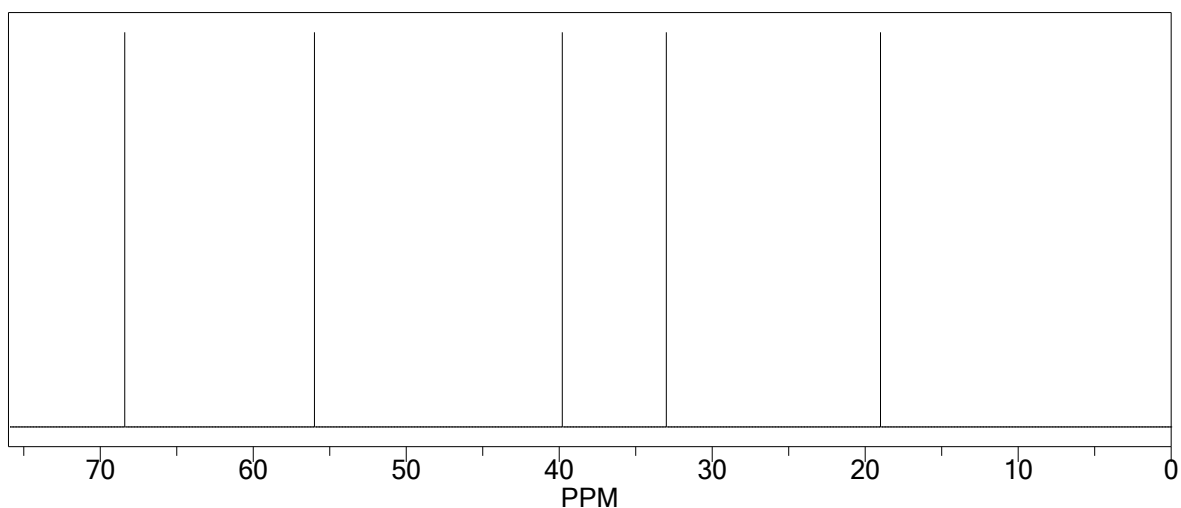
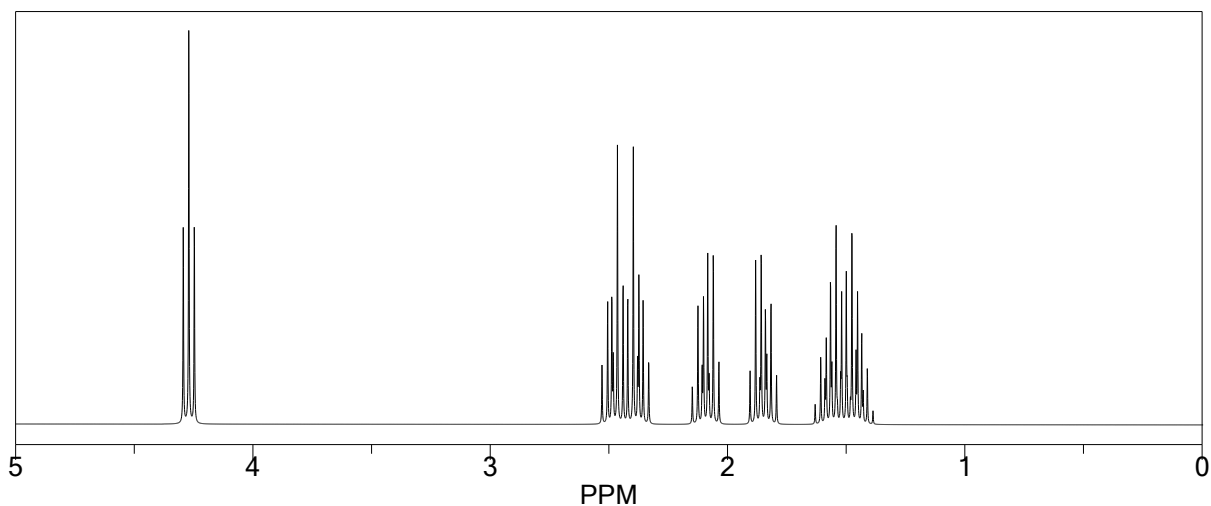
3.1. Скільки існує ізомерних трибромоциклопентанів? Наведіть їх структурні формули з вказанням абсолютної конфігурації (зверніть увагу, що не обов'язково усі клітинки мають бути заповненими).

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

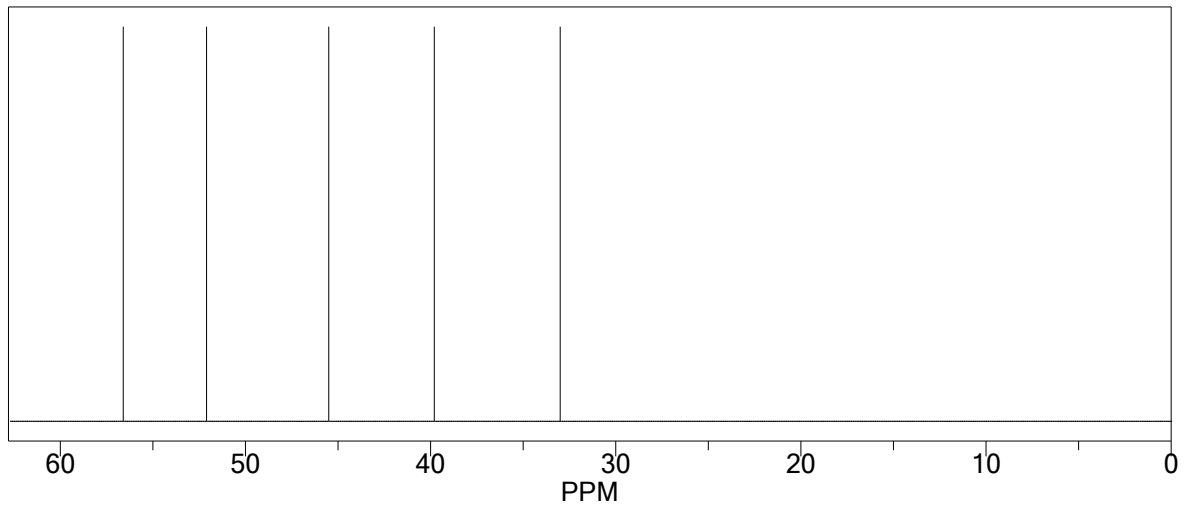
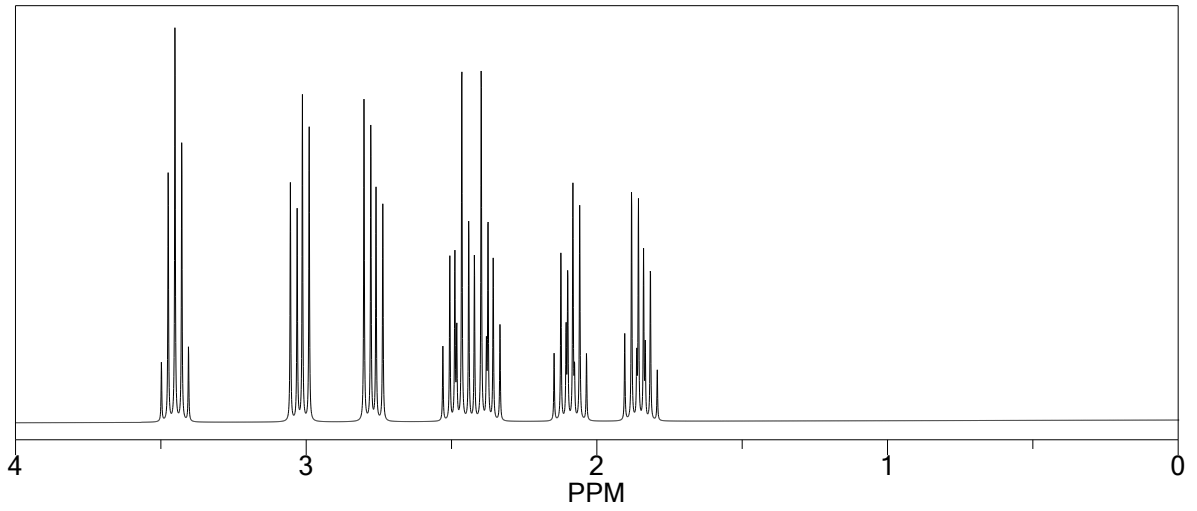
3.3. Серед наведених Вами сполук співставте номери пар енантіомерів

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.

Набір спектрів № 1.

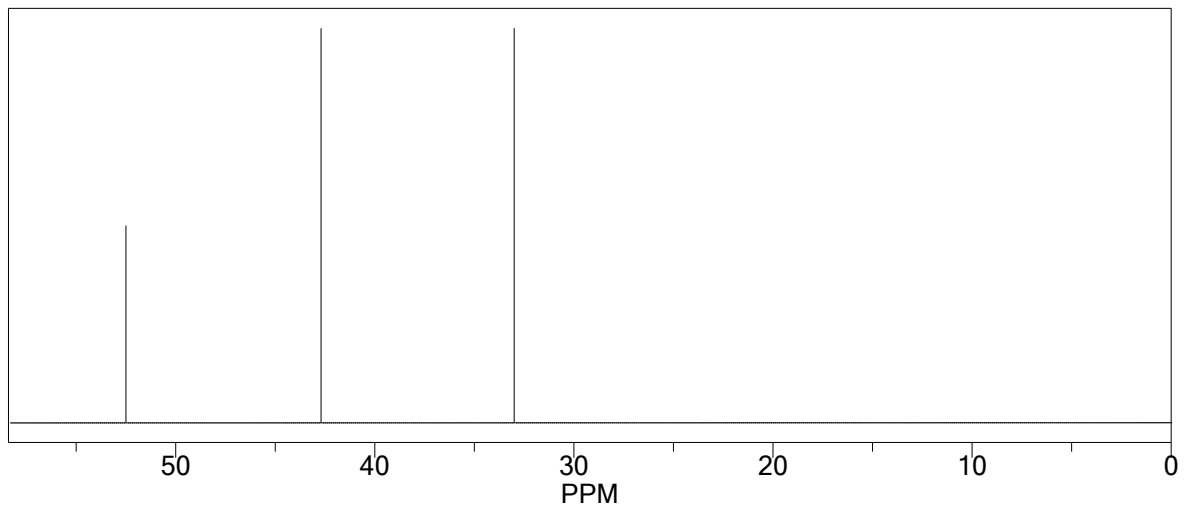
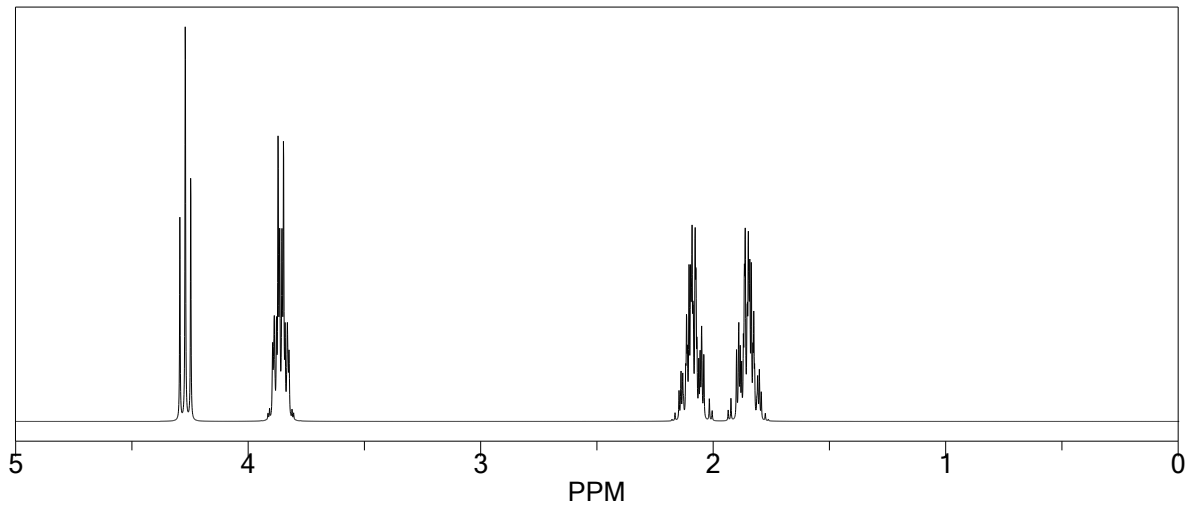


Набір спектрів № 2.



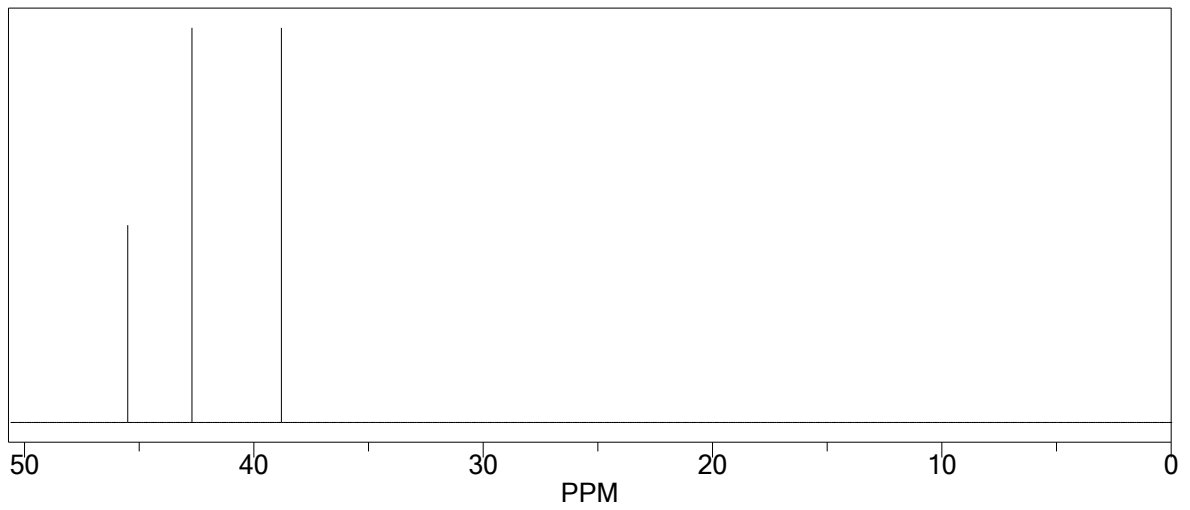
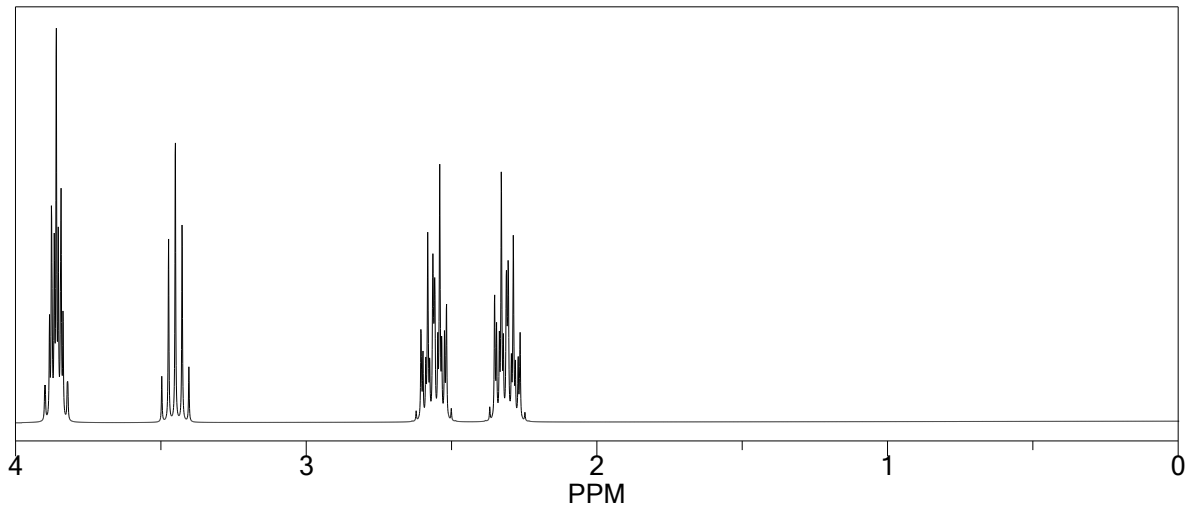
II дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2021 9
11 клас, II тур, умови

Набір спектрів № 3.



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

Набір спектрів № 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.

4.2. Розрахуйте ентальпію утворення Na₂CO₃.

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.

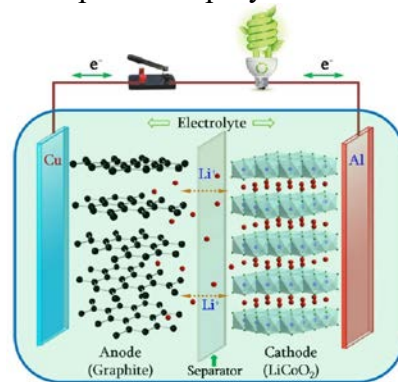
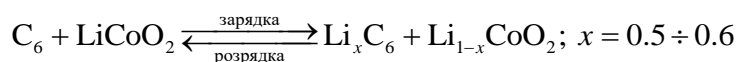
4.4. Розчинність карбонату літію у воді при температурі 0 °C становить 1,54 г/100 г води, а при 25 °C – 1,29 г/100 г води. Запишіть реакцію, на якій засновано виділення літій-вмісних сполук із розчинів сумішей хлоридів чи сульфатів лужних металів. Як можна пояснити зниження розчинності карбонату літію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

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.

4.6. Оцініть ентропію розчинення Li₂CO₃. Як можна пояснити отриманий результат?

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			
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.			

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

Завдання 5. Цемент.

Цементи – група будівельних матеріалів, широко застосованих у сучасному будівництві. Склад цементу можна наближено описати як суміш оксидів: CaO , MgO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 та SiO_2 .

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
%					

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.

З **Фільтрату 1** відібрали аліквоту 50,00 мл, додали розчин NH_3 до $\text{pH} = 9$ 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.

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.

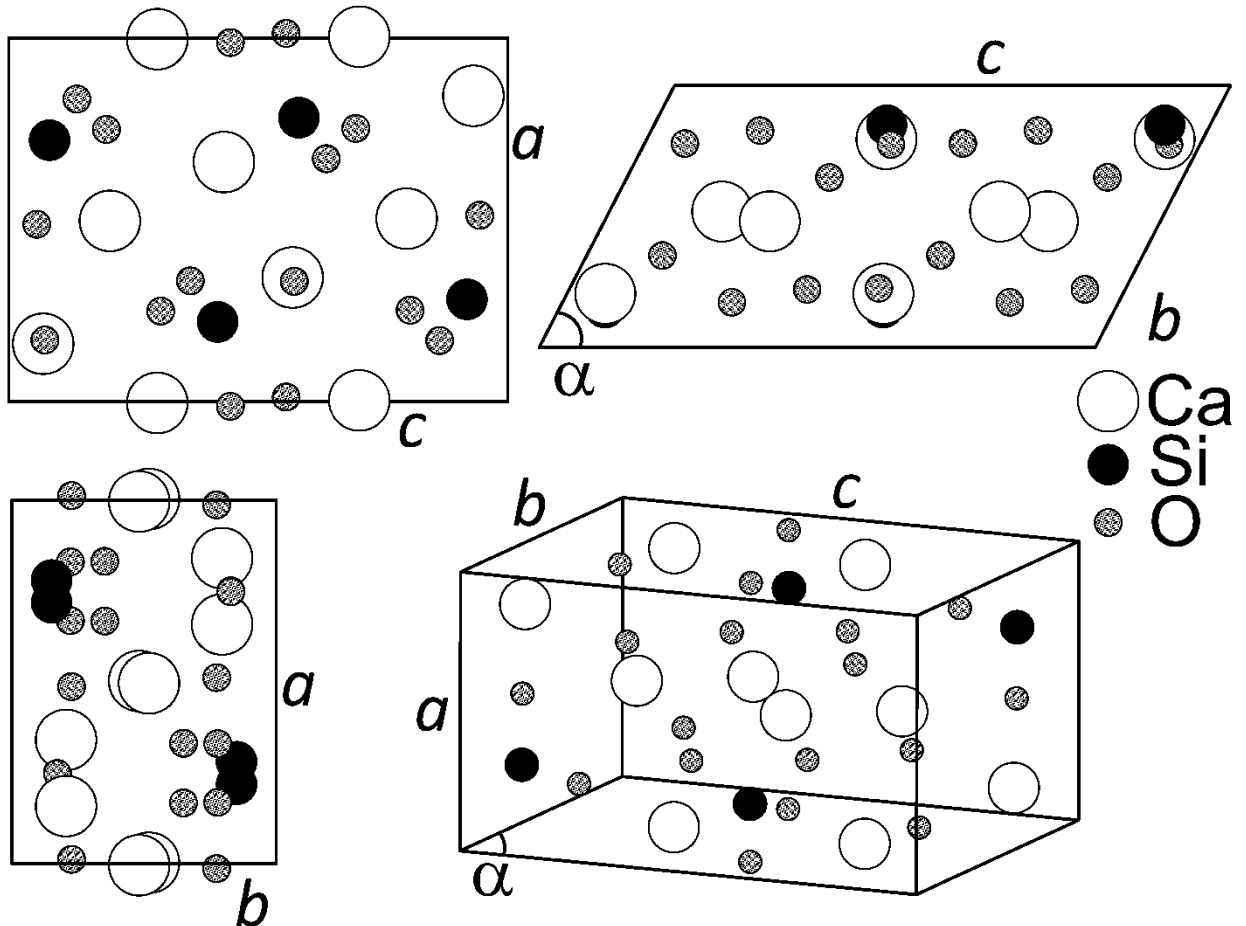
З **Фільтрату 1** відібрали аліквоту 25,00 мл, додали 10 мл концентрованої нітратної кислоти і прокип'ятили. До холодного розчину додали 10 мл 3М розчину тіоціанату калію, довели об'єм у мірній колбі до 100 мл і виміряли оптичну густина отриманого розчину (довжина хвилі 450 нм, шлях 10 мм), яка склала 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.

З **Фільтрату 1** відібрали аліквоту 25,00 мл, додали 10 мл концентрованої нітратної кислоти і прокип'ятили. До холодного розчину додали розчин амоніаку до $\text{pH} = 2$, 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.

Структура однієї зі сполук, присутніх в цементі, наведена на малюнку у чотирьох проекціях. 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.

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 14
11 клас, II тур, умови

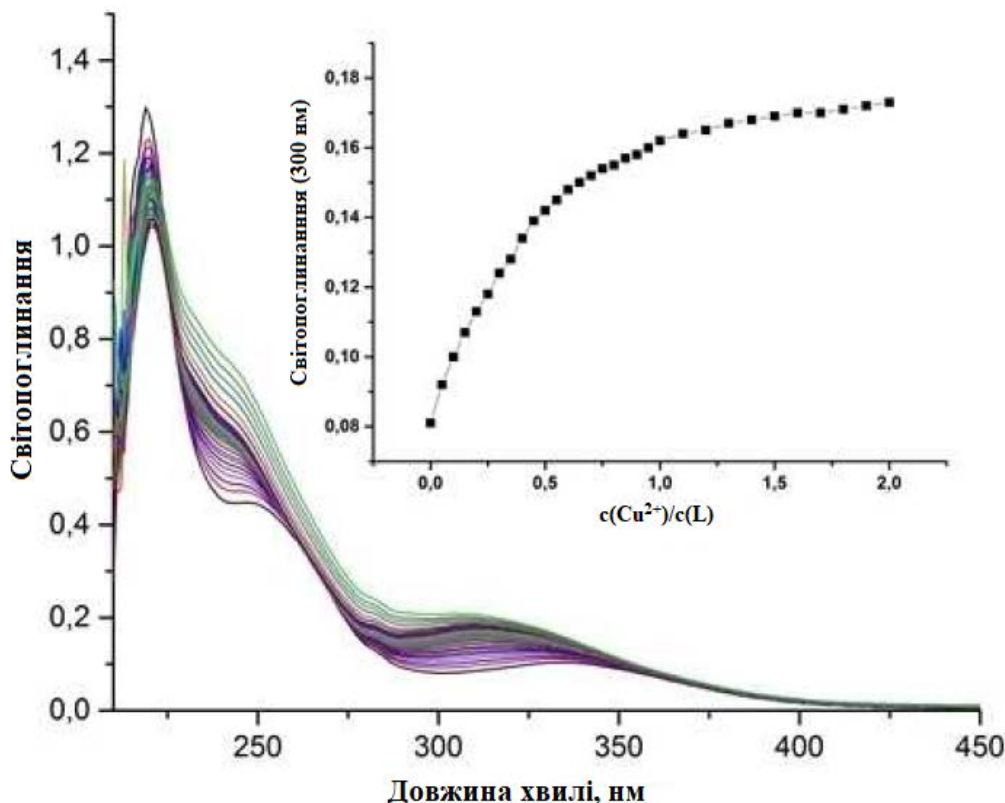
Завдання 6.

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 ($\epsilon_0, \epsilon_1, \epsilon_2$), **рівноважна** концентрація ліганду ($[L]$), та **сумарна** концентрація усіх форм міді ($c(\text{Cu}^{2+})$).

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



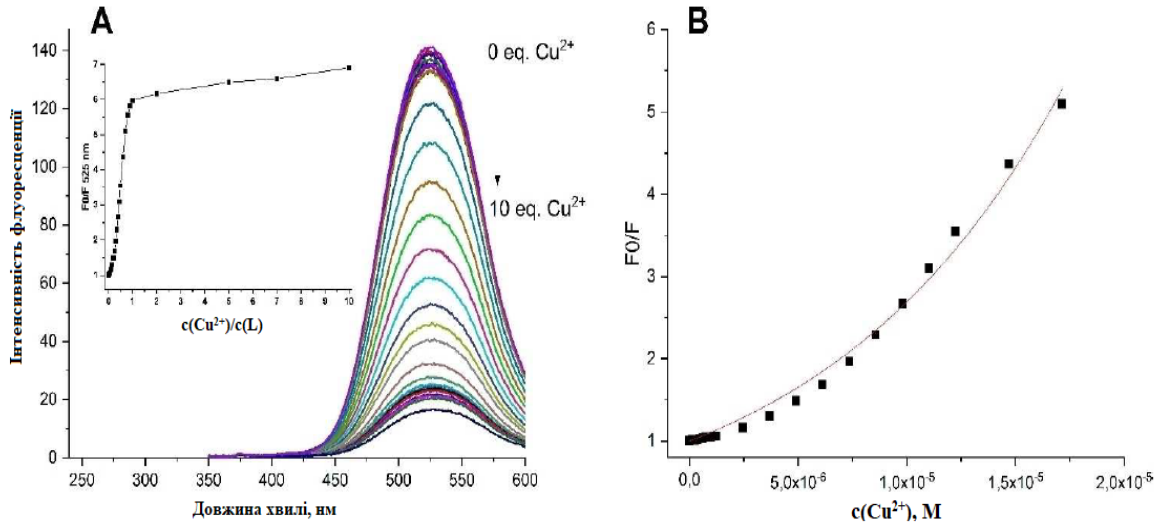
Для $\lambda > 450 \text{ нм}$ поглинання для ліганду і його комплексів не спостерігається.

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

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

II дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2021 15
11 клас, II тур, умови

6.4. З даних умови задачі можна помітити, що функція світлопоглинання є зростаючою. Далі при деякій концентрації функція досягне максимуму, а потім утворить асимптоту з $A = 0,153$. Розрахуйте співвідношення $[CuL_2]/[L]$ у цьому розчині (при $c(Cu^{2+}) \gg c(L)$ та $A = 0,153$)

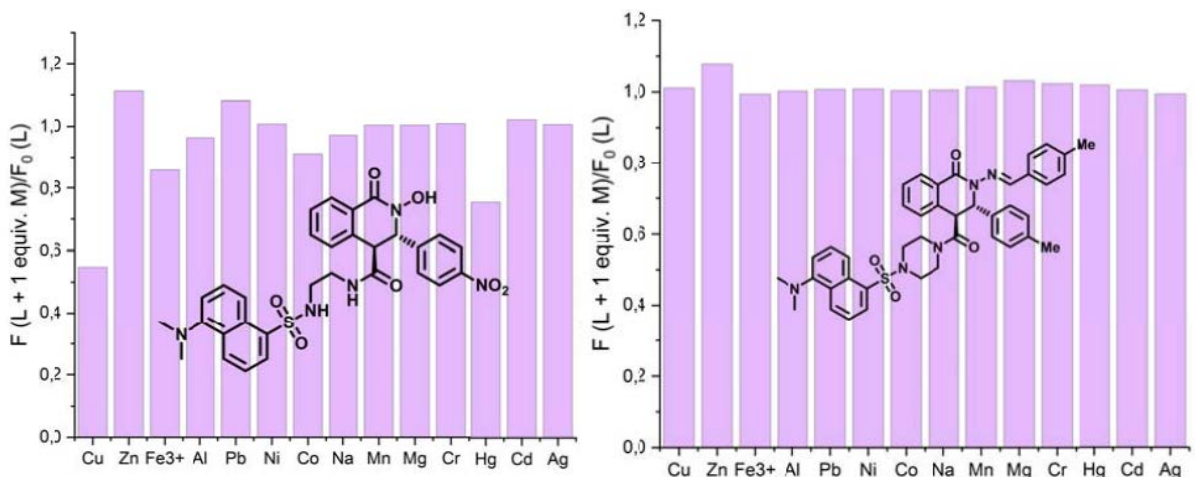


Відомо, що за малих концентрацій іонів міді, зміна інтенсивності флуоресценції описується рівнянням:

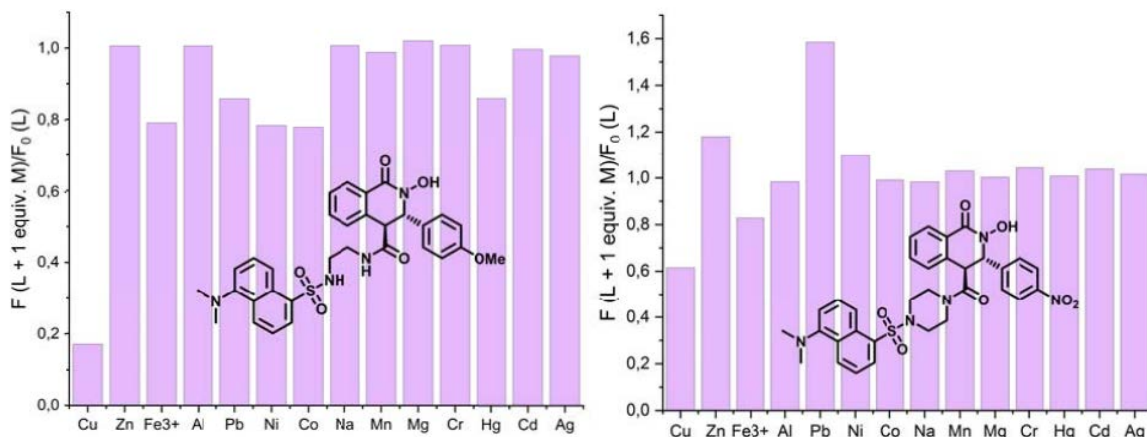
$$\frac{F_0}{F} = (1 + K_{sv}c(Cu^{2+}))e^{a \cdot c(Cu^{2+})}$$

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 $c(L) = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$). Прийміть до уваги, що $K_{sv}c(Cu^{2+}) \ll 1$. Даний пункт пропонується розв'язати без побудовання графіків.

6.6. Яке забарвлення має розчин, який містить L та Cu^{2+} ? Якого забарвлення буде випромінюване світло, якщо розчин опромінювати світлом з а) $\lambda = 320 \text{ nm}$, б) $\lambda = 430 \text{ nm}$. На скільки зміниться температура розчину при його опроміненні джерелом світла з $\lambda = 320 \text{ nm}$ 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 $C = 420 \text{ Дж/К}$.

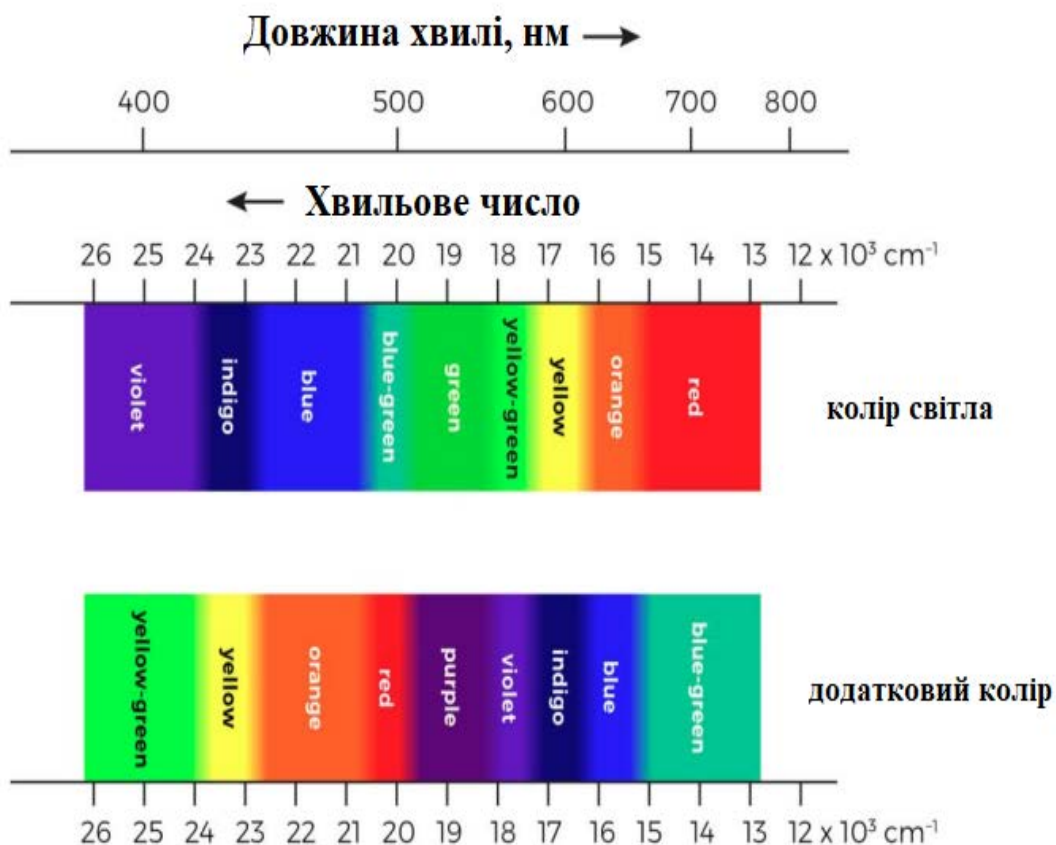


**II дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2021 16
11 клас, II тур, умови**



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**.

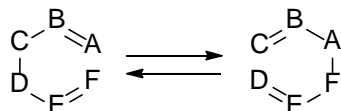
Довідка: Якщо потрібно, прийміть до уваги спрощення: $\ln(1+x) \approx x$, для $x \ll 1$.



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

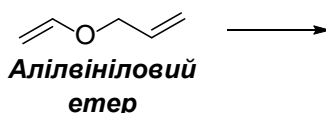
Завдання 7. Сигматропи.

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:



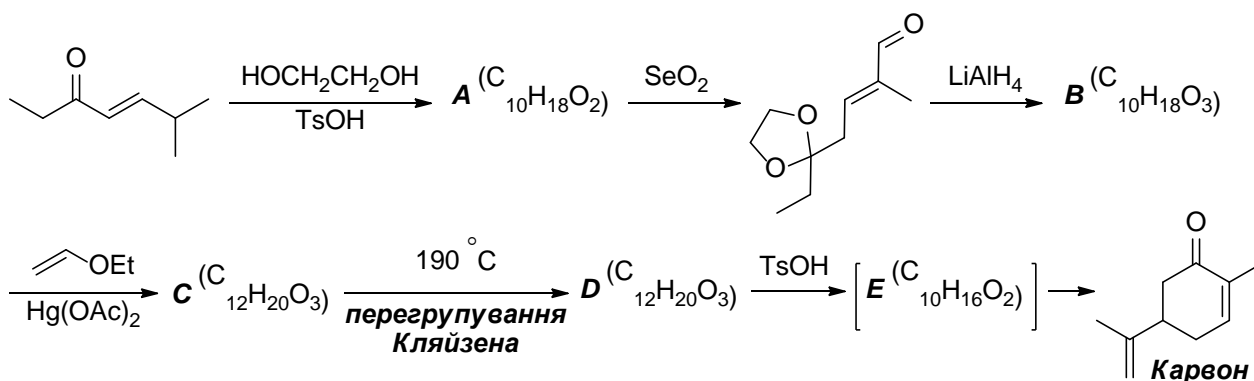
Звісно, що положення наведеної рівноваги залежить від природи атомів А–F та замісників біля них, але за сприятливих умов вона може бути зсунутою в бік потрібного продукту. Така ситуація реалізується, зокрема, у випадку алілвінілових етерів (так зване перегрупування Кляйзена).

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.

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



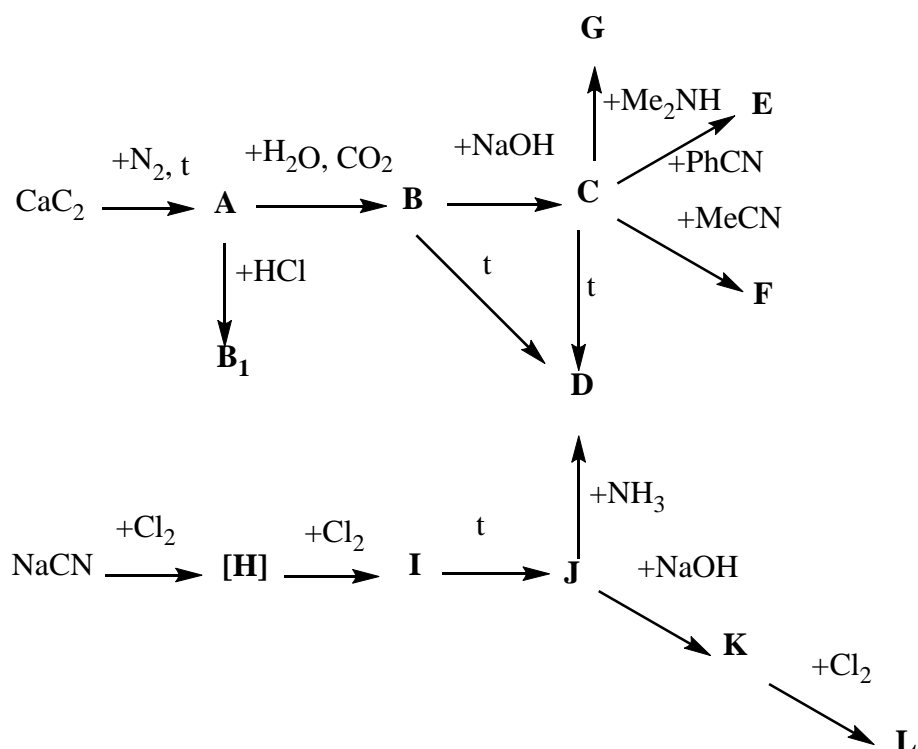
7.3. Наведіть структури речовин **A** – **E**, якщо відомо, що в спектрі ^{13}C ЯМР сполуки **A** в діапазоні 100–150 м.ч. містяться два сигнали, що відповідають третинному та четвертинному атомам Карбону.

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

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

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

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.