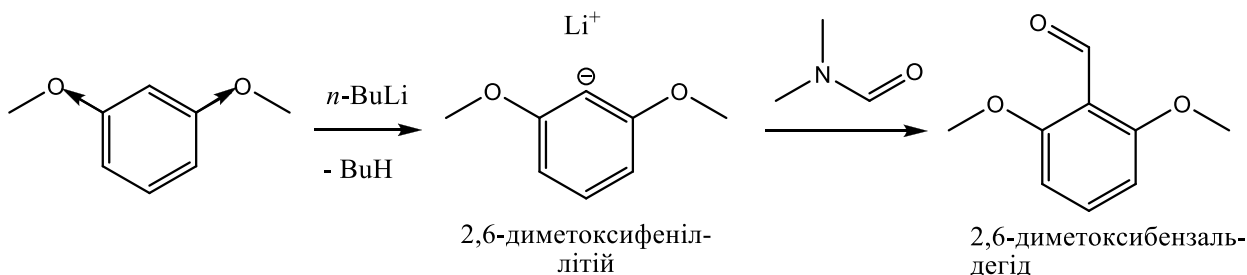


Харківська обласна хімічна олімпіада 2024 р.

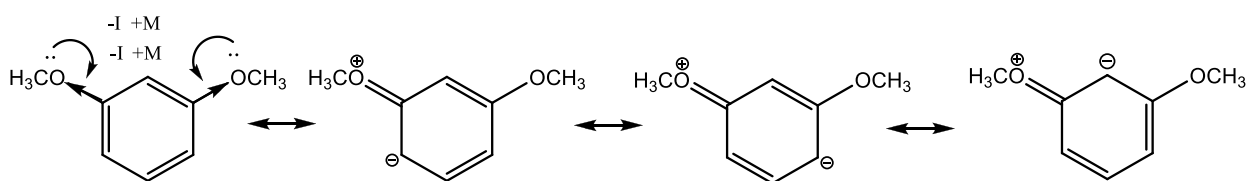
11 клас (розв'язки)

1. Ароматика.

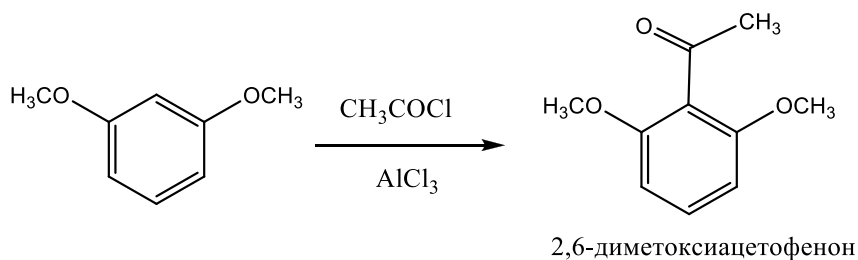
1, 2. *n*-Бутиллітій у даному випадку сильними є сильною основою та відриває найбільш кислотний протон ароматичного кільця (кислотність обумовлена від'ємним індуктивним ефектом (-I) — наявністю в *o*-положеннях двох акцепторних MeO-груп):



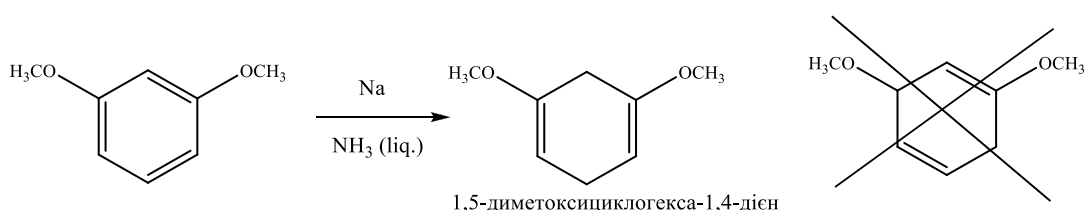
Реакція з ацетилхлоридом — електрофільне заміщення (реакція Фріделя-Крафтса). У молекулі 1,3-диметоксибензену конкурують +M (позитивний мезомерний, криві стрілки) та -I (негативний індуктивний, прямі стрілки) ефекти:



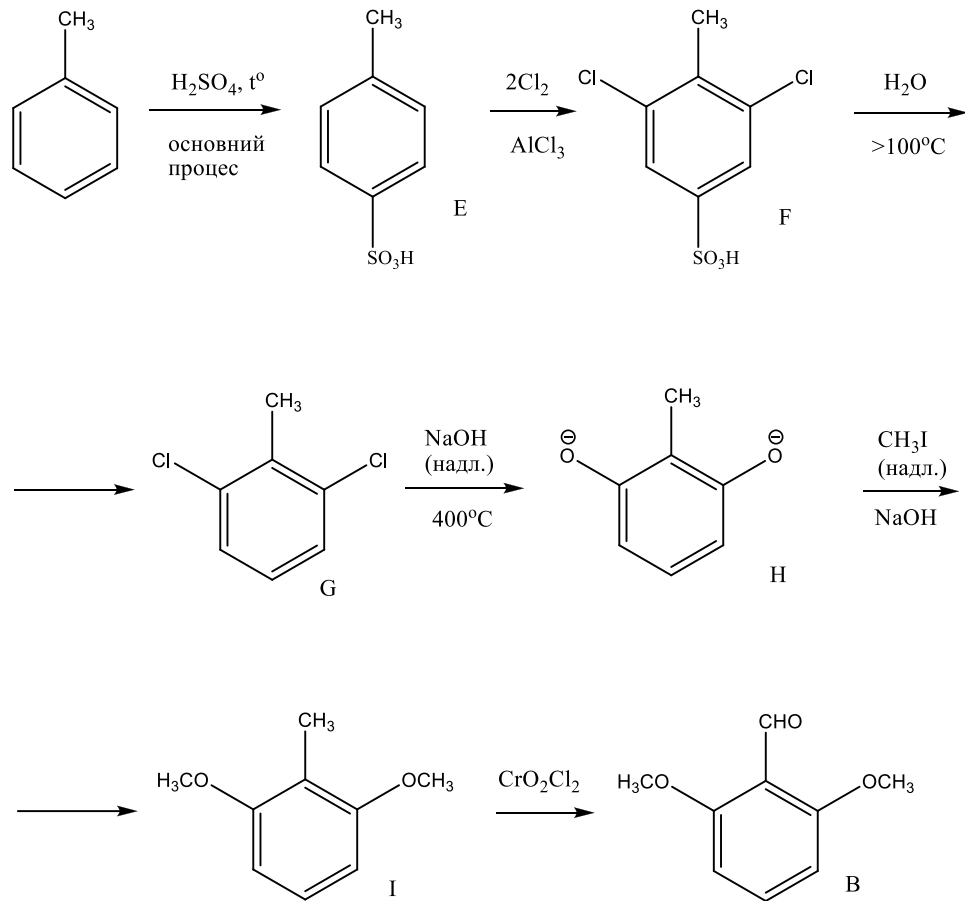
Заміщення буде відбуватися не «між» метоксигрупами (положення 2), а «поряд» (положення 4), оскільки положення 2 стерично утруднене, до того ж є вплив одразу двох -I-замісників. У положенні чотири поряд знаходиться лише один замісник (індуктивний ефект сильно зменшується з відстанню).



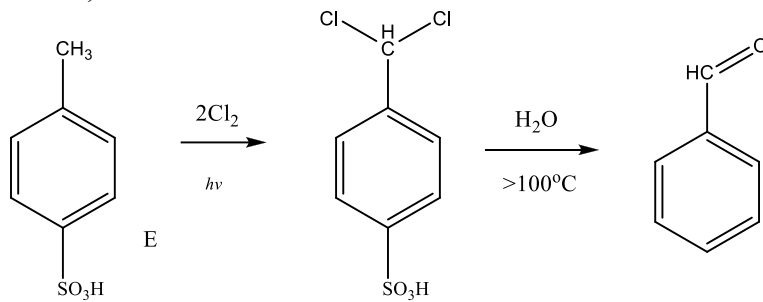
Відновлення бензенів металами у рідкому аміаку (реакція Бьорча) призводить до 1,4-дигідробензенів. Утворення вказаного ізомеру зумовлене наявністю спряження обох подвійних зв'язків з електронними парами гетероатомів (на відміну від альтернативного варіанту):



3.

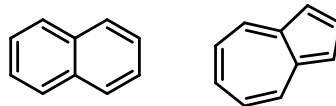


4. Так, змінилися би:

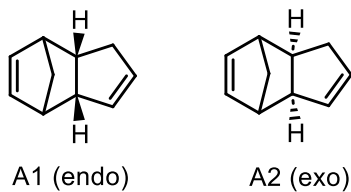


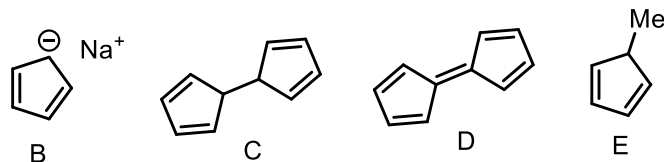
2. Простий цикл, багато властивостей.

1. Два ізомери C_{10}H_8 — нафталін та азулен

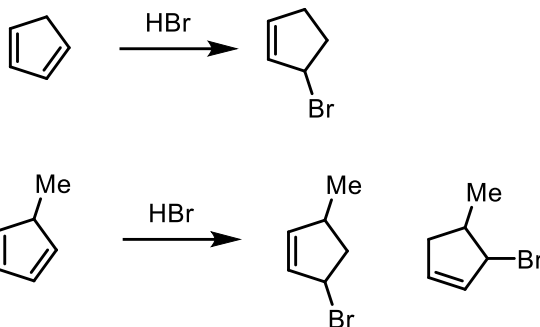


2. Сполуки:

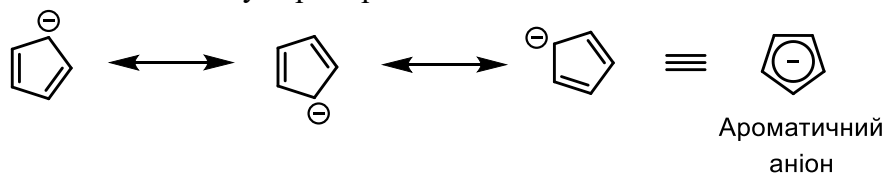




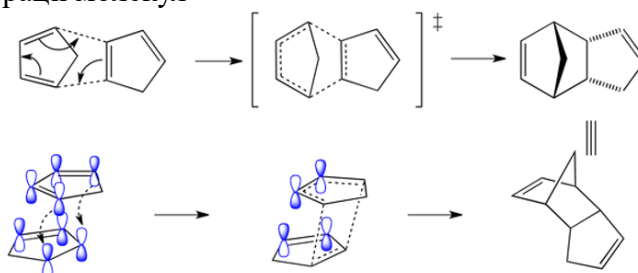
3. Продукт приєднання до циклопентадієну буде мати два стереоізомери, а продукти приєднання до метилциклопентадієну — 4 (кількість стереоцентрів у другому ступені).



4. При депротонуванні відбувається формування циклопентадієніл аніону, що має 6π електронів і є ароматичним. Через це аніон є надзвичайно стабільним і тому депротонування відбувається значно легше, ніж будь-яких інших вуглеводнів де немає стабілізації аніону через ароматичність



5. Реакція Дільса-Альдера. Реакція має високу стереоспецифічність через перебіг за орбітально-контрольованим механізмом (циклоприєднанням). У даному випадку ми спостерігаємо так зване «ендо-правило», а саме переважне формування ендо-продукту циклоприєднання. Це відбувається через стабілізацію перехідного стану подвійним зв'язком однієї з молекул циклопентадієну що може відбуватися тільки в певній конфігурації молекул



3. Суміш.

1. При розв'язках зручно перераховувати об'єми на дані при 0°C. Об'єм газової фази після охолодження до 0°C мав скласти

$$70 \times 273.15 / 1273.15 = 15.02 \text{ (л)}$$

Тобто, різниця $15.02 - 6.44 = 8.58$ (л) відповідає умовному об'єму H_2O при 0°C (водяна пара утворила рідку фазу).

З іншого боку, якщо об'єм газової фази при -78°C складає 1.53 л, то об'єм цієї ж газової фази при 0°C мав би скласти

$1.53 \times 273.15 / 195.15 = 2.14$ (л). Це — об'єм N_2 , який перетворився на рідину лише при -196°C. Тобто, при -78°C з газової фази виділився CO_2 , об'єм якого при 0°C складає

$$6.44 - 2.14 = 4.30 \text{ (л)}, \text{ а}$$

$V(\text{H}_2\text{O}):V(\text{N}_2):V(\text{CO}_2) = 4:1:2$. Враховуючи, що сполука **X** потрібна та використовується як паливо, це — $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$ (1,1-диметилгідрозин, гептил).

Для послідовного охолодження газової фази після спалювання суміші **X** та **Y** обрахуємо співвідношення між масами H_2O , N_2 , CO_2 .

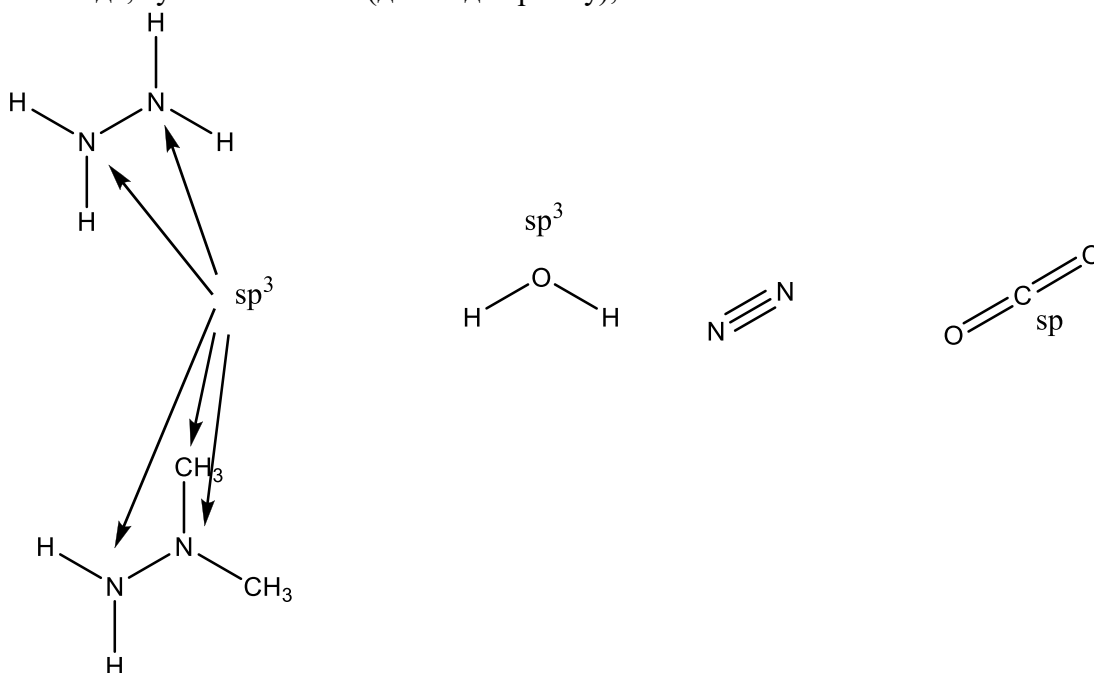
Якщо маса N_2 складає 1 г, маса CO_2 становить $1/(1 - 0.611) - 1 = 1.571$ (г), а маса H_2O складає $1/[(1 - 0.611)(1 - 0.429)] - 1/(1 - 0.611) = 1.93$ (г).

Кількості речовин співвідносяться таким чином:

$v(\text{H}_2\text{O}):v(\text{N}_2):v(\text{CO}_2) = (1.93/18.02)/(1/28.01)/(1.571/44.01) = 0.107/0.0357/0.0357 = 3:1:1$, тобто співвідношення між атомами елементів у вихідній еквімолярній суміші складає $1\text{C} : 6\text{H} : 2\text{N}$. Враховуючи, що брутто-формула гептилу $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$, можна обрахувати найпростішу формулу **Y**, віднявши її від мінімальної кратної «формули» суміші:

$2(1\text{C} : 6\text{H} : 2\text{N}) - \text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2 = \text{N}_2\text{H}_4$. **Y** — гідрозин.

2. Вода, вуглекислий газ (діоксид карбону), азот.



3. $\omega(\text{H}_2\text{O}) = 42.9\%$.

$\omega(\text{N}_2) = 1/(1 + 1.571 + 1.93) \times 100\% = 22.2\%$.

$\omega(\text{CO}_2) = 34.9\%$.

4. $\chi(\text{H}_2\text{O}) = 3/5 = 60\%$.

$\chi(\text{N}_2) = \chi(\text{CO}_2) = 1/5 = 20\%$.

4. Жовтий для короля.

1. Суміш цинку і сульфатної кислоти є відомим способом одержання водню в момент виділення, що має високу реакційну здатність. Тому імовірно, що газ **З** це сполука елемента **X** із воднем. Це припущення підкріплене тим, що масова частка другого елемента (того, який не **X**) в **З** є дуже малою (3.88%), що є можливим тільки за малої атомної маси другого елемента. Якщо припустити, що **З** це легка воднева сполука з формулою XH_n , то можемо знайти елемент **X**. Візьмемо 100 г **З**, в них містяться:

$$m(\text{X}) = 96.12 \text{ г}$$

$$m(\text{H}) = 3.88 \text{ г}$$

$$n_e(\text{H}) = 3.88 \text{ г} / 1 \text{ г/моль} = 3.88 \text{ моль} = n_e(\text{X})$$

$$M_e(\text{X}) = 96.12 \text{ г} / 3.88 \text{ моль} = 24.77 \text{ г/моль}$$

$M(\text{X}) = M_e(\text{X}) \cdot n$. Перебираючи значення n від 1 до 4 знаходимо єдиний можливий варіант: **X** це арсен As ($M = 74.92 \text{ г/моль}$) і **З** це арсин AsH_3 . Відповідно, проста речовина **A** — миш'як, а продукт згоряння речовина **Є** — оксид арсену (III) As_2O_3 .

Опис властивостей газу **Ж** (продукт горіння, що має різкий запах і кислотне середовище розчину) вказує, що це імовірно діоксид сульфуру (IV) SO_2 . У такому разі речовина **Б** — це сірка, а сполуки **В—Е** — це сульфіді арсену різного складу. Брутто-формули можемо визначити за даними про масові частки елементів:

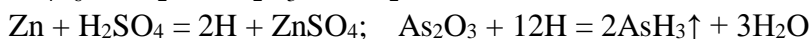
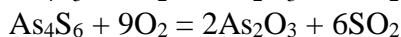
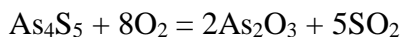
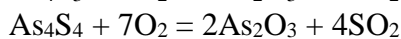
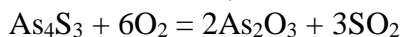
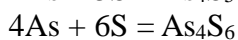
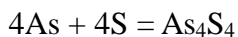
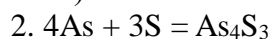
$$\text{В: } n(\text{As}):n(\text{S}) = 3.7849 \text{ г} / 74.92 \text{ г/моль} : 1.2151 \text{ г} / 32.06 \text{ г/моль} = 0.0505 \text{ моль} : 0.0379 \text{ моль} = 1,332:1 = 4:3$$

$$\text{Г: } n(\text{As}):n(\text{S}) = 0.04673 \text{ моль} : 0.04674 \text{ моль} = 1:1$$

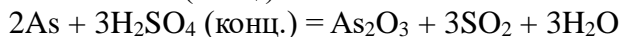
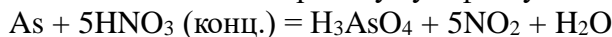
$$\text{Д: } n(\text{As}):n(\text{S}) = 0.04348 \text{ моль} : 0.05436 \text{ моль} = 1:1,25 = 4:5$$

$$\text{Е: } n(\text{As}):n(\text{S}) = 0.04064 \text{ моль} : 0.06098 \text{ моль} = 1:1,5 = 2:3$$

Оскільки формульна одиниця **Е** містить на один атом більше ніж **Д**, **Д** містить на один атом більше, ніж **Г**, і **Г** містить на один атом більше, ніж **В**, доходимо висновку: **В** = As_4S_3 , **Г** = As_4S_4 (тривіальна назва — реальгар), **Д** = As_4S_5 , **Е** = As_4S_6 (тривіальна назва — ауріпігмент).



3. Для змивання утвореного "миш'якового дзеркала" можна використати кислоти-окисники — концентровану сульфатну або нітратну кислоти:



4. Молекули AsH_3 має форму тригональної піраміди. Важливо, що кут H—As—H близький до 90° , на відміну від аміаку NH_3 , де кут H—N—H близький до тетрадрічного. Причина полягає в тому, що $2p$ орбіталі аміаку підпадають гібридизації з $2s$ орбітальми із утворенням чотирьох sp^3 орбіталей, які спрямовуються приблизно до вершин тетраедра. Натомість $4p$ та $4s$ орбіталі майже не гібридизуються між собою, тому $4p$ орбіталі залишаються розташованими перпендикулярно одна до одної. Подібна ситуація має місце і в молекулі фосфіну PH_3 , де кут H—P—H близький до 90° .

5. Миш'як та сполуки арсену високотоксичні.

5. Сіро-буро-малиновий.

1. Визначимо склад речовини **Д**. Найбільш імовірно, що це сіль оксигеновмісної кислоти або амфотерного гідроксиду, оскільки отримана взаємодією лугу з речовиною **В**. Візьмемо 100 г речовини. У ній містяться:

$$n(\text{X}) = 44.0 \text{ г} / M(\text{X})$$

$$n(\text{K}) = 30.8 \text{ г} / 39.1 \text{ г/моль} = 0.7877 \text{ моль}$$

$$n(\text{O}) = 25.2 \text{ г} / 16.0 \text{ г/моль} = 1.575 \text{ моль}$$

Бачимо, що $n(\text{K}) : n(\text{O}) = 1:2$. У такому разі формула **Д** має вигляд KX^{+3}O_2 або $\text{K}_2\text{X}^{+6}\text{O}_4$. Звідси знаходимо молярну масу елемента **Х**:

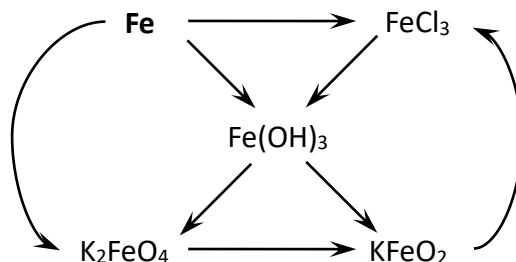
KXO_2 : $M(\text{X}) = 44.0 \text{ г} / 0.7877 \text{ моль} = 55.86 \text{ г/моль}$, що точно відповідає елементу Fe і приблизно відповідає Mn . Для обох елементів характерний ступінь окислення $+3$, але для Мангану він є менш розповсюдженим.

K_2XO_4 : $M(\text{X}) = 44.0 \text{ г} / (0.7877 / 2) \text{ моль} = 111.72 \text{ г/моль}$, що приблизно відповідає Cd . Але він не проявляє ступінь окислення $+6$.

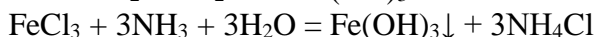
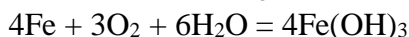
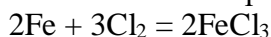
Таким чином, найбільш точно відповідає даним елементного аналізу формула KFeO_2 . Звідси визначаємо елемент **Х** — це ферум Fe . Зашифровані речовини:

- А** — залізо Fe
Б — хлорид феруму(III) FeCl₃
В — гідроксид феруму(III) Fe(OH)₃
Г — феррат калію (або феррат(VI) калію) K₂FeO₄
Д — феррит калію (або феррат(III) калію) KFeO₂

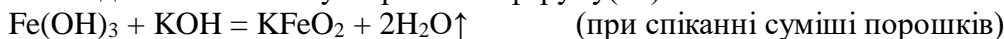
Варіант із **Д** = KMnO₂ відповідає кількісним даним лише приблизно. Крім того, продукт взаємодії Mn із хлором це MnCl₂ світло-рожевого кольору, а не бурого. Манган утворює основний гідроксид Mn(OH)₂, а не амфотерний. Хоча існують хлориди MnCl₃ і MnCl₄, які мають бурий колір, вони дуже нестійкі та утворюються непрямими способами.



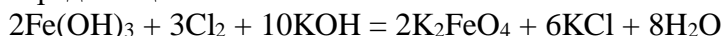
2. Хімічні реакції:



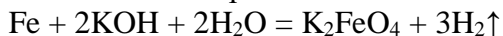
Феррати(III) є продуктами взаємодії амфотерних гідроксиду та оксиду феруму(III) із лугами в сухому стані. У воді вони зазнають гідроліз із утворенням осаду Fe(OH)₃, а взаємодія з кислотами утворює солі феруму(III):



Феррати(VI) утворюються окисненням сполук Fe(III) сильними окисниками в лужному середовищі:



Інший спосіб отримання — окиснення залізного анода під час електролізу:

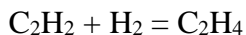


Подібно до перманганатів, вони є сильними окисниками. При нагріванні вони розкладаються з виділенням кисню та утворенням ферратів(III):

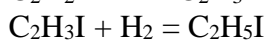


6. Два шляхи.

1. Шляхи отримання йодетану з заданих вихідних речовин відрізняються порядком стадій. Шлях №1:



Шлях №2:



(номери не мають значення і введені для зручності).

2. Відповідно до наслідків із закону Гесса, тепловий ефект реакції можливо обчислити із теплот утворення або теплот згоряння речовин — учасників реакції. Наявних у таблиці даних достатньо для обчислення теплових ефектів обох стадій шляху №1:

$$\Delta H_{r1-1} = \Delta H_c(\text{C}_2\text{H}_2) + \Delta H_c(\text{H}_2) - \Delta H_c(\text{C}_2\text{H}_4) = -1300 - 236 + 1411 = -125 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H_{r2-1} = \Delta H_f(\text{C}_2\text{H}_5\text{I}) - \Delta H_f(\text{C}_2\text{H}_4) - \Delta H_f(\text{HI}) = -39.1 - 52.3 - 26.6 = -118 \text{ кДж/моль}$$

та першої стадії шляху №2:

$$\Delta H_{r1-2} = \Delta H_f(C_2H_3I) - \Delta H_f(C_2H_2) - \Delta H_f(HI) = 130.9 - 226.9 - 26.6 = -122.6 \text{ кДж/моль}$$

3. За законом Гесса, тепловий ефект процесу дорівнює сумі теплових ефектів стадій. Тому за шляхом №1:

$$\Delta H_{r1} = \Delta H_{r1-1} + \Delta H_{r2-1} = -125 - 118 = -242 \text{ кДж/моль}$$

4. Тепловий ефект процесу утворення йодетану буде однаковим за першим і другим шляхами. Тому для шляху №2 маємо:

$$\Delta H_{r2} = \Delta H_{r1-2} + \Delta H_{r2-2} = -122.6 + \Delta H_{r2-2} = -243 \text{ кДж/моль}$$

Звідси знаходимо тепловий ефект другої стадії шляху №2:

$$\Delta H_{r2-2} = -243 + 122.6 = -120.4 \text{ кДж/моль}$$

5. Тепловий ефект другої стадії шляху №2 можна виразити через теплоти згоряння:

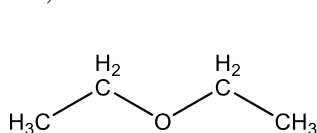
$$\Delta H_{r2-2} = \Delta H_c(C_2H_3I) + \Delta H_c(H_2) - \Delta H_c(C_2H_5I)$$

Звідси знаходимо $\Delta H_c(C_2H_3I)$:

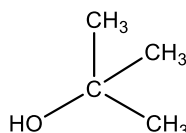
$$\Delta H_c(C_2H_3I) = -120.4 - (-236) + (-1463) = -1347.4 \text{ кДж/моль}$$

7. Завдання експериментального туру. Ізомери.

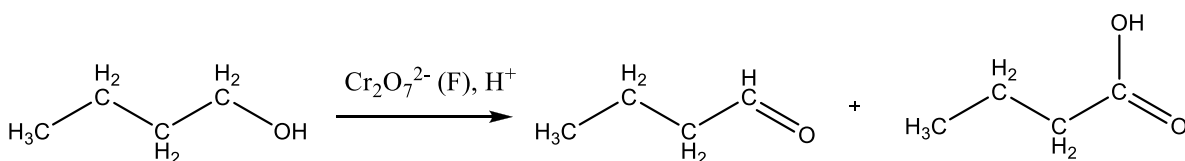
1, 2.



А, діетиловий етер



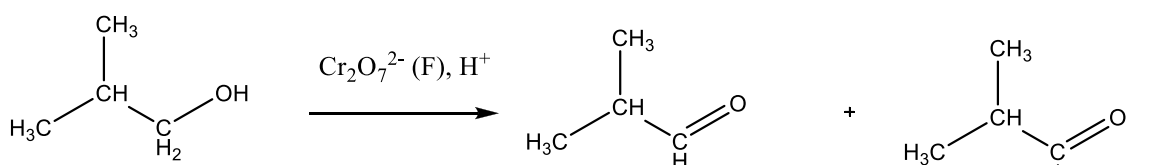
В, *трет*-бутанол



С, *н*-бутанол

Г, *н*-бутаналь

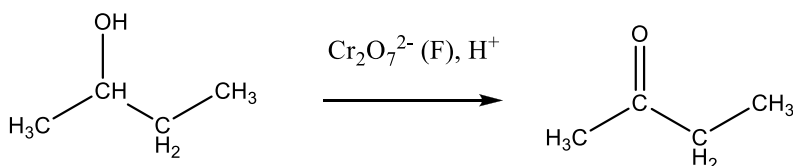
Н, *н*-бутанова (масляна) кислота



Д, *ізо*-бутанол

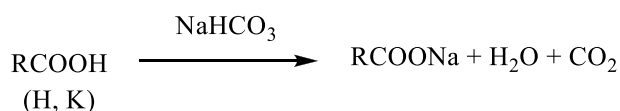
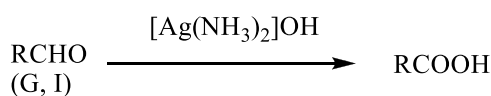
І, *ізо*-бутаналь (2-метилпропаналь)

К, *ізо*-масляна (2-метилпропанова) кислота



Е, бутан-2-ол

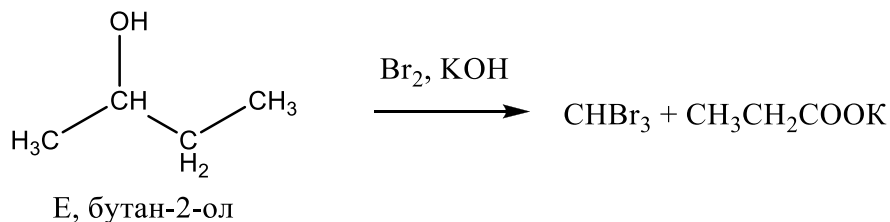
Е, бутан-2-он



3. 1) За температурами кипіння (для *n*-бутанолу 117°C, для бутан-2-олу 100 °C).

2) За якісною реакцією з церій-амоній нітратом $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ (CAN). При змішуванні водного розчину CAN зі спиртами утворюється насичений темно-червоний розчин, який у випадку первинного спирту (*ізо*-бутанол) знебарвлюється швидше.

3) За галоформною реакцією. Спирти, які містять групу $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})-$, дають позитивну реакцію з утворенням важкого осаду бромоформу:



4) За спектрами протонного магнітного резонанса (ПМР, ^1H ЯМР). Спектр *ізо*-бутанолу містить 4 сигнали, а бутан-2-олу — 6 сигналів (протони CH_2 -групи діастереотопні).