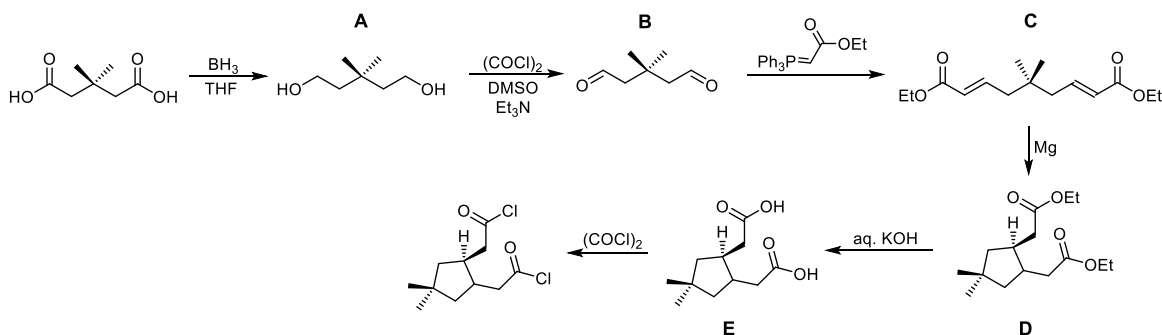


## 11 клас. Розв'язки

1. Хірсутен. 10 б. Розв'язати цю задачу можна як прямим шляхом, так и ретросинтетичним

Очевидно, що перша стадія – відновлення карбоксильної групи. Навряд чи можна селективно відновити одну з двох еквівалентних груп, тому логічно, що відновлюються дві групи. Так як наступна стадія окиснення, логічно, що продукт відновлення – спирт, а окиснення – альдегід. Наступна реакція – відома модифікація реакції Віттіга, а саме – реакція Хорнера-Водсворта-Еммонса. Користуючись підказкою, видно що єдина можлива стадія з участю вільних радикалів – реакція з магнієм, отже, саме тут формується п'ятичленний цикл. Водний КОН зазвичай використовують для гідролізу складних ефірів, отже остання стадія - отримання хлорангідриду.

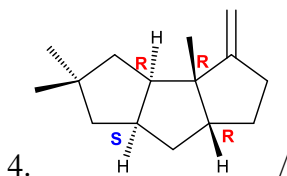
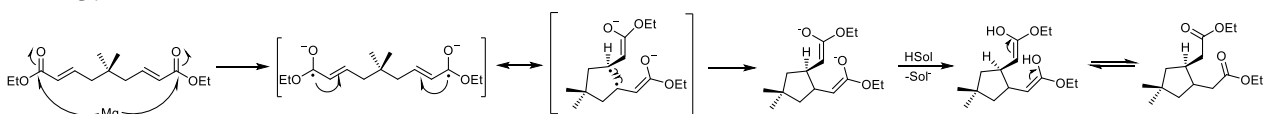
Що стосовно стереохімії, то логічно, що стереоцентр формується саме на стадії циклізації. Так як наступні стадії не торкаються цього атому карбону, очевидно, що конфігурація стереоцентру співпадає з конфігурацією цього центра у хлорангідриді.



2. Ні. Тому що це аніонні відновники, а карбоксильна група у полярних розчинниках дисоціює, тому, зближенню відновника та карбоксилат-аніону буде протидіяти сила Кулона. Це значно сповільнить швидкість реакції відновлення.

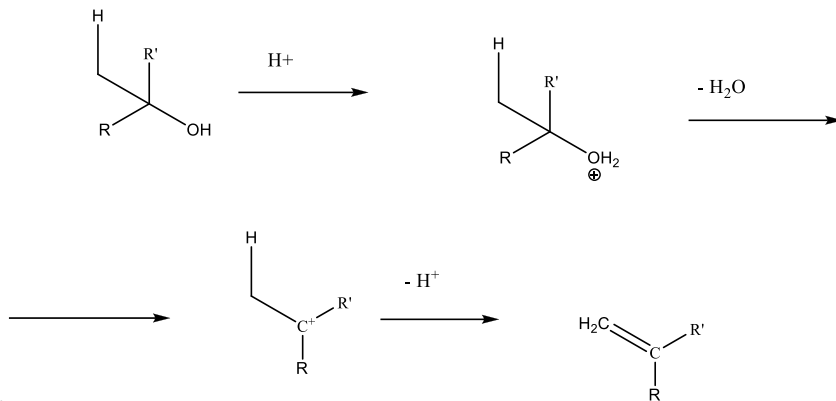
(У синтетичній практиці дійсно іноді використовують  $\text{LiAlH}_4$  або  $\text{NaBH}_4$ , але у значно жорсткіших умовах – при кип'ятінні)

3.

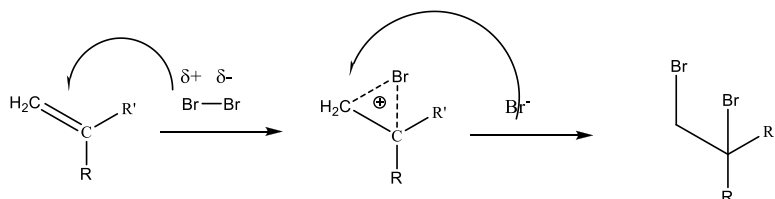


2. Щоякнайпростіше. 10 б. 1. Для зв'язування  $\text{SO}_2$ .

2.

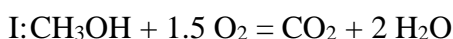


3.



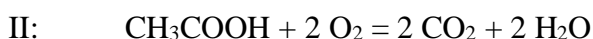
4. 1,2-Дибром-2-метилпропан.  $m = (5/74.1) \times 0.9 \times 0.98 \times 215.9 \text{ г} = 12.85 \text{ г}$ .

**3. Займісте. 10 б.** При згорянні відбувається розігрівання середовища, тобто система втрачає енергію – теплота процесу має від'ємне значення



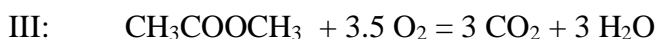
$\Delta H_{\text{I}}^0 = -22.7 \text{ МДж/кг} = -726.4$

КДж/моль



$\Delta H_{\text{II}}^0 = -14.6 \text{ МДж/кг} = -877.5$

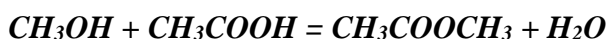
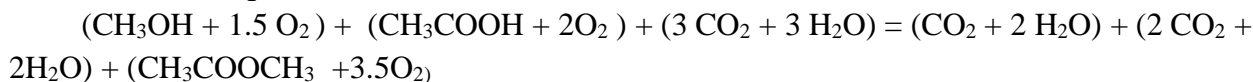
КДж/моль



$\Delta H_{\text{III}}^0 = -22.5 \text{ МДж/кг} = -1667.2$

КДж/моль

**Комбінація реакцій: I + II – III:**



$\Delta H^0 = \Delta H_{\text{I}}^0 + \Delta H_{\text{II}}^0 - \Delta H_{\text{III}}^0 = -14.8 \text{ КДж/моль}$

$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0$

$\Delta S^0 = \sum S_{\text{прод}}^0 - \sum S_{\text{реак}}^0 = (226.6 + 70) - (160.7 + 159.8) = -23.9 \text{ Дж/моль} = -0.0239$

КДж/моль

$\Delta G^0 = -14.8 \text{ КДж/моль} - 273.2 \cdot (-0.0239 \text{ КДж/моль}) = -8.27 \text{ КДж/моль}$

**4. Не все так прозоро. 10 б.**

Оскільки  $A_{\text{відн}} = A_{\text{вимір}} - A_{\text{порів}}$ , то

$A_{\text{відн}} = \varepsilon \cdot c_{\text{вимір}} \cdot l - \varepsilon \cdot c_{\text{порів}} \cdot l$

$A_{\text{відн}} = \varepsilon \cdot (c_{\text{вимір}} - c_{\text{порів}}) \cdot l$

Останнє рівняння має 2 невідомих -  $\epsilon$  та  $c_{\text{порів}}$ . Беручи 2 довільні пари концентрації перманганату та світлопоглинання із таблиці, одержуємо систему рівнянь із 2 невідомими. Знаходження цих невідомих дає значення  $\epsilon = 8 \text{ л}/(\text{ммоль} \cdot \text{см})$  та  $c_{\text{порів}} = 0.225 \text{ ммоль}/\text{л}$ .

Подальші обчислення дають значення концентрації перманганату у досліджуваному розчині – **0.295 ммоль/л**. Знаючи, що об'єм цього розчину 250 мл, знаходимо кількість речовини перманганату в ньому:

$$n(\text{MnO}_4^-) = c \cdot V = 0.295 \cdot 0.250 = 0.07375 \text{ (ммоль)}$$

Ця ж кількість речовини марганцю знаходиться і в аліквоті об'ємом 50 мл. Тоді у вихідному розчині з об'ємом 1000 мл буде знаходитися

$$n(\text{Mn})_{\text{вихідний}} = n(\text{Mn})_{\text{аліквота}} \cdot (1000 \text{ мл} : 50 \text{ мл}) = 1.475 \text{ моль}$$

І маса марганцю у руді становитиме

$$m(\text{Mn}) = n(\text{Mn}) \cdot M(\text{Mn}) = 1.475 \cdot 54.9 = 80.98 \text{ (мг)}$$

Тоді, масова частка марганцю у руді

$$w(\text{Mn}) = 80.98/250 \cdot 100\% = \mathbf{32.4\%}$$

**5. «Про ізомери, гібридизацію тощо...». 10 б.** 1. А) Структурні (наведено 1 приклад із можливих)

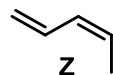
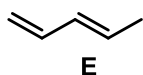


**1,2-диметилциклопроп-1-ен 1-метил-циклобут-1-ен**

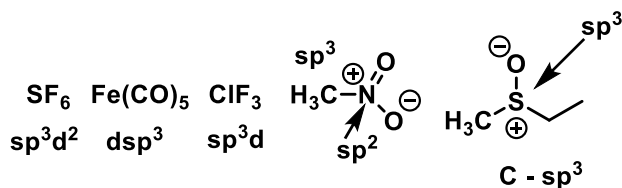
Б)



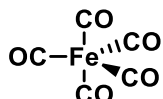
В)



2.

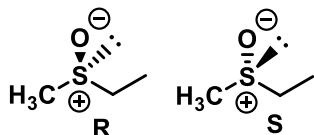


3.

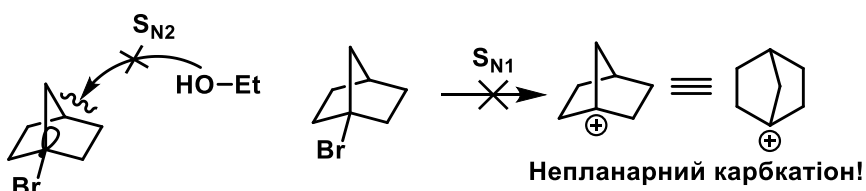


Октаедр    Тригональна біпіраміда    Т-образна

4. Через  $sp^3$ -гібридазацію сульфуру, сульфоксиди можуть мати енантіомери (по аналогії із іншими органічними сполуками). Роль четвертого замісника грає неподілена електронна пара



5.  $S_N2$  реакція атака не можлива через блокування підходу нуклеофіла із зворотної сторони зв'язку C-Br.  $S_N1$  механізм повинен перебігати із утворенням карбкатиону, що має  $sp^2$ -гібридазацію та повинен бути планарним, але через наявність місткової  $CH_2$  групи, карбкатион не може прийняти форму для набуття плоского стану  $sp^2$  тому є нестабільним, навіть будучи третинним. Елімінування  $HBr$  призведе до цикла що має подвійний зв'язок при містковому атомі карбону, що не може прийняти планарну форму, тому наявність непланарного  $sp^2$  гібридного атому карбону призведе до дуже великого напруження структури і дестабілізації (правило Бредта)



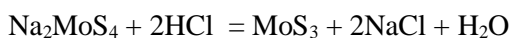
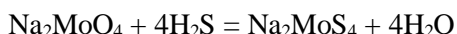
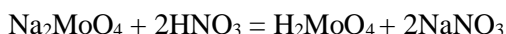
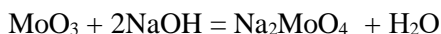
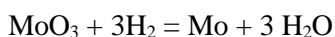
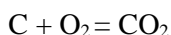
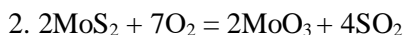
## 6. Не те, чим здається. 10 б.

1. Можна припустити, що C – оксид. Тоді, за законом еквівалентів,  $M_{екв}(X)/(M_{екв}(X) + 8) = 0.5994/(0.8992)$  Тоді  $M_{екв}(X) = 16.00$  г-екв/моль. Методом перебору знаходимо елемент:

Ступінь окиснення	M, г/моль	Елемент
1	16.00	O - ?
2	32.00	S - ?
3	48.00	Ti ?
4	64.00	Cu -?
5	80.00	Br - ?
<b>6</b>	<b>96.00</b>	<b>Mo</b>
7	102.00	Rh -?

За хімічними властивостями, а також з урахуванням пункту 4, лише Mo задовольняє умові задачі.

A –  $MoS_2$ ; B –  $CO_2$ ; C –  $MoO_3$ ; D –  $SO_2$ ; E – Mo; F –  $Na_2MoO_4$ ; G –  $H_2MoO_4$ ; H –  $Na_2MoS_4$ ; I –  $MoS_3$

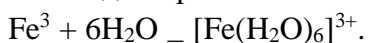


3. Юних Хімік сплутав  $\text{MoS}_2$  з графітом, який має схожі фізичні властивості та кристалічну структуру

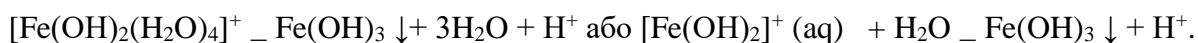
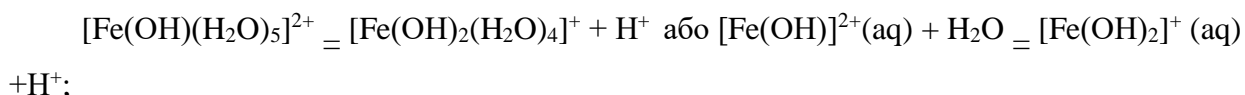
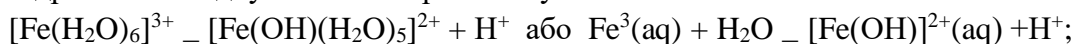
4. Назва “Молибден” походить від грецького  $\mu\omicron\lambda\upsilon\beta\delta\omicron\varsigma$  — “свинець”. Елемент  $Y$  - Pb

**7. Завдання експериментального туру. 10 б.** 1. Посуд для кип'ятіння повинен бути термостійким (мати відповідне маркування). Для запобігання перегрівання води і її виплескування перед нагріванням потрібно покласти на дно колби шматочки низкопористих матеріалів (кипільки) або впродовж нагрівання використовувати мішалку. Не можна торкатися незахищеними руками нагрітої колби. Під час нагрівання не можна закривати колбу корком.

2. У водних розчинах йон  $\text{Fe}^{3+}$  утворює аквакомплекси:

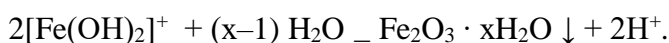
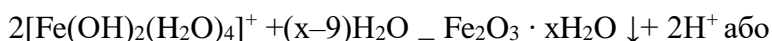
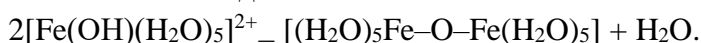


Гідроліз солі відбувається за трьома ступенями:



При підвищеній температурі проходить повний гідроліз ферум(III) хлориду, який можна описати повним рівнянням:  $\text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{HCl}$ .

\* Окрім цих процесів для заліза також характерно утворення поліядерних оксокомплексів і оксидів:



3. Розрахуємо зміну енергії Гіббса для реакції  $\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{H}^+$ .

Для цього скористаємося значеннями стандартних енергій Гіббса утворення  $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  і  $\text{H}^+$ . Вони дорівнюють -10,53, -237,23, -705,0 і 0 кДж/моль, відповідно.

$\Delta G = \Delta G(\text{Fe}(\text{OH})_3) + 3\Delta G(\text{H}^+) - \Delta G(\text{Fe}^{3+}(\text{aq})) - 3\Delta G(\text{H}_2\text{O}) = -705,0 + 3 \cdot 0 - (-10,53) - 3 \cdot (-237,23) = 17,22$  кДж/моль  $> 0$ , процес термодинамічно не вигідний.

4. Об'єм однієї частинки:  $V_{\text{ч}} = 4/3\pi r^3 = 4/3 \cdot 3,14 \cdot (100 \cdot 10^{-9})^3 = 4,19 \cdot 10^{-21} \text{ м}^3 = 4,19 \cdot 10^{-15} \text{ см}^3$ .

Маса однієї частинки:  $m_{\text{ч}} = V_{\text{ч}} \cdot \rho(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 4,19 \cdot 10^{-15} \text{ см}^3 \cdot 3,5 \text{ г/см}^3 = 1,47 \cdot 10^{-14} \text{ г}$ .

Об'єм розчину  $\text{FeCl}_3$ :  $V_{\text{р-ну}} = n_{\text{крапель}} \cdot V_{\text{1краплі}} = 7 \cdot 0,05 \text{ см}^3 = 0,35 \text{ см}^3$ .

Маса розчину  $\text{FeCl}_3$ :  $m_{\text{р-ну}} = V_{\text{р-ну}} \cdot \rho_{\text{р-ну}} = 0,35 \cdot 1,42 = 0,497 \text{ г}$ .

Маса  $\text{FeCl}_3$ :  $m(\text{FeCl}_3) = m_{\text{р-ну}} \cdot w(\text{FeCl}_3) = 0,497 \cdot 0,4 = 0,199 \text{ г}$ .

Маса  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ :  $m(\text{Fe}(\text{OH})_3) = m(\text{FeCl}_3) \cdot M(\text{Fe}(\text{OH})_3) / M(\text{FeCl}_3) = 0,199 \cdot 107 / 162,5 = 0,13 \text{ г}$ .

Кількість колоїдних частинок:  $N_{\text{ч}} = m(\text{Fe}(\text{OH})_3) / m_{\text{ч}} = 0,13 / 1,47 \cdot 10^{-14} = 8,91 \cdot 10^{12}$ .

Кількість формульних одиниць:  $N(\text{Fe}(\text{OH})_3) = m(\text{Fe}(\text{OH})_3) \cdot N_A / (M(\text{Fe}(\text{OH})_3) \cdot N_{\text{ч}}) = 0,13 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} / (107 \cdot 8,91 \cdot 10^{12}) = 8,2 \cdot 10^7$ .

5. Для знаходження концентрації солі у розчині скористаємось формулою розведення:  
 $c_0V_0=cV$ .

$V=10$  мл,  $c_0=0,003$  моль/л.

$c_1=0,003 \cdot 0,3/10=9 \cdot 10^{-5}$  моль/л;

$c_2=0,003 \cdot 0,5/10=1,5 \cdot 10^{-4}$  моль/л;

$c_3=0,003 \cdot 1,0/10=3,0 \cdot 10^{-4}$  моль/л;

$c_4=0,003 \cdot 1,5/10=4,5 \cdot 10^{-4}$  моль/л;

$c_5=0,003 \cdot 2,0/10=6,5 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

6. Визначаємо, що зміни відбулися у пробірках № 3,4,5. Мінімальна концентрація солі, яка призвела до змін, становить  $3,0 \cdot 10^{-4}$  моль/л. Отже поріг коагуляції  $Y=0,3$  ммоль/л.