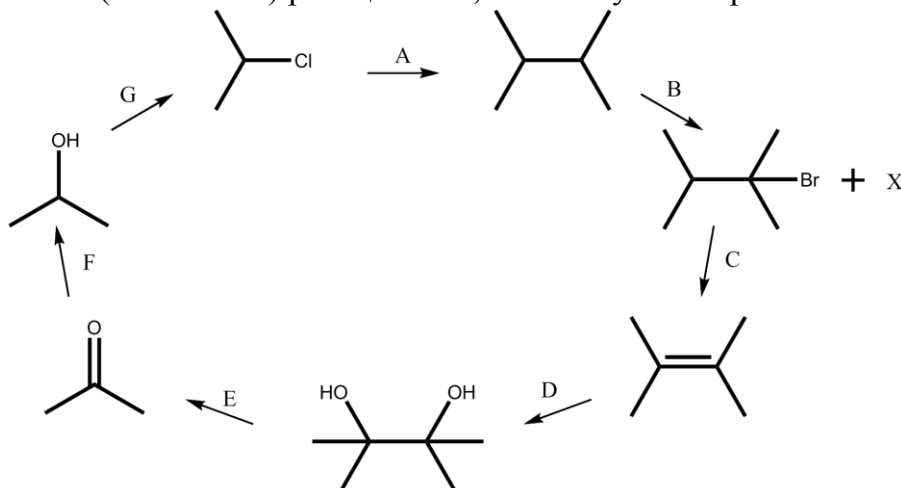


**III етап Всеукраїнської учнівської хімічної олімпіади,
Харківська область, 2019/2020 навчальний рік**

10 клас, завдання та розв'язки

1. Коло. Здійсніть ланцюг хімічних перетворень, що відповідає наведеній схемі. Вкажіть реагенти (та їх назви) реакцій **A-G**, вкажіть умови протікання процесів.



1. Який вихід побічного продукту (**X**) реакції **B** Ви очікуєте отримати за умов, що парціальні швидкості заміщення знаходяться у такому відношенні: первинний : вторинний : третинний = 1 : 82 : 1600? Як зміниться вихід ізомеру **X** якщо замінити Br на Cl (співвідношення для вільно-радикального хлорування – первинний : вторинний : третинний = 1 : 3.8 : 5)?

2. Реакція **A** не використовується для отримання несиметричних вуглеводнів. **Поясніть чому**. Яку реакцію Ви можете запропонувати для отримання несиметричних вуглеводнів?

3. Чи відомий вам процес, який дозволяє провести реакцію, обернену до реакції **E**? Наведіть таку реакцію. Яка допоміжна речовина використовується у цьому методі та навіщо?

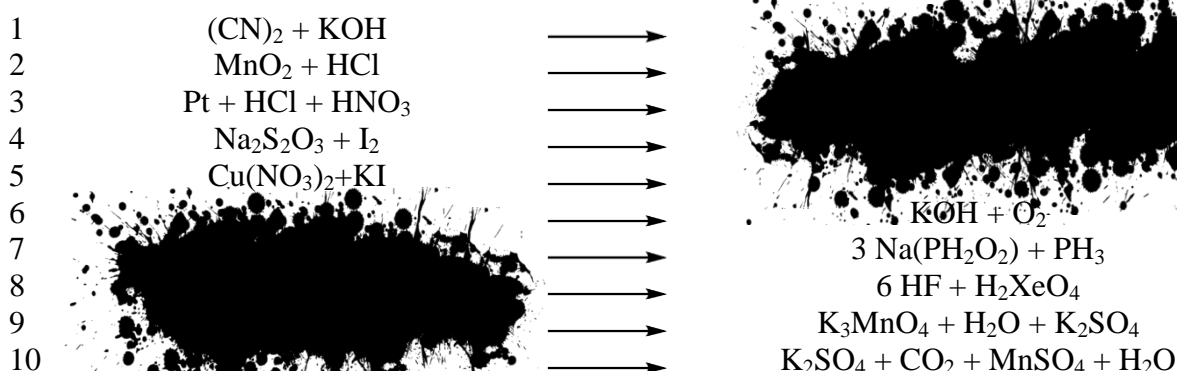
2. Зелений дракон. Бінарна сполука **A** – безбарвна рідина, що реагує з киснем повітря з вибухом з утворенням води та оксиду **B**. При реакції деякої наважки **A** з водою утворюється кислота **C** з масою 17.05 г та газ **D** із відносною густиною за метаном рівною 0.125, що при температурі 15 °C займає 15.6 л. Така сама кількість **D** виділяється при термічному розкладанні 9.35 г речовини **A**, при цьому утворюється проста речовина **E**. При прожарюванні сполуки **C** утворюється сполука **B** та вода, при цьому сполука **C** втрачає 43.55% своєї маси.

1. Визначте зашифровані речовини (**A-E**). Напишіть рівняння всіх зазначених вище реакцій.

2. Визначте ентальпію реакції взаємодії речовини **A** із киснем. Для вирішення цього завдання відомі наступні дані: стандартна ентальпія утворення речовини **A** у газоподібному стані $\Delta H_f^0(A) = 72.3$ кДж/моль; стандартна ентальпія згорання речовини **D** до газоподібного продукту дорівнює $\Delta H_c^0(D) = -241.8$ кДж/моль; стандартна ентальпія утворення сполуки **C** дорівнює $\Delta H_f^0(C) = -1094.3$ кДж/моль; тепловий ефект реакції прожарювання сполуки **C** дорівнює $\Delta H_r^0(C) = 208.6$ кДж/моль.

3. Намалуйте структурну формулу сполуки **A**.

3. Втрачений конспект. Юний хімік розлив концентрований розчин сірчаної кислоти на конспект лекцій з неорганічної хімії. Відновіть втрачену інформацію: запишіть частини, що бракують та розставте коефіцієнти в рівняннях хімічних реакцій (де необхідно).



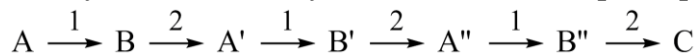
4. Енергія утворення молекул. У таблиці наведені середні енергії розриву хімічного зв'язку:

Тип зв'язку	Енергія розриву, кДж/моль	Тип зв'язку	Енергія розриву, кДж/моль
C–O	350	H–H	436
C–C	345	O=O	494
C=C	579	C=O	805
C–H	415	O–H	464

1. Виходячи з цих даних, розрахуйте теплові ефекти реакцій:

а) Згорання етанолу	б) Згорання водню
в) Гідратування пропену	г) Гідратації пропену
д) Утворення діетилового етеру з двох молекул етанолу	
2. Теплота згорання циклопропану дорівнює 1959.29 кДж/моль. Вважаючи, що енергія зв'язку C–H в ньому дорівнює середній, розрахуйте енергію зв'язку C–C в циклопропані. Чим визвано таке відхилення від середнього значення?
3. В яких випадках ще може спостерігатись таке відхилення енергії зв'язку від середньої? Наведіть щонайменше 3 принципово різних приклади.

5. Крок за кроком. При повному згоранні 14 г речовини А утворюється 18 г води та 44 г вуглекислого газу. У наведеному нижче ланцюзі перетворень



реакція 1 – вільнорадикальне хлорування, реакція 2 – реакція із спиртовим розчином лугу. Речовини В, В', В'' – моноклорпохідні сполук А, А' та А'' відповідно. В результаті кожної реакції утворюється лише одна органічна сполука. Сполуку С можна отримати безпосередньо з речовини А не використовуючи ніяких сторонніх реагентів окрім платинового каталізатору.

1. Наведіть структурні формули сполук А, А', А'', В, В', В'', та С.
2. Для цих сполук надайте назву згідно з номенклатурою IUPAC.
3. Запропонуйте принаймні ще один спосіб синтезу сполуки С.

6. Як тобі таке, Фрідріх Рунге? Для того, щоб отримати речовину **A**, на бензол подіяли нітратною кислотою в присутності каталітичної кількості сульфатної кислоти. Потім на речовину **A** подіяли Fe в соляній кислоті, отримавши продукт **B**, який під дією нітриту натрію та соляної кислоти утворив речовину **C**. Речовина **C**, в свою чергу, в воді при температурі кипіння утворила кінцеву сполуку **D**, яка легко утворює комплекс з Fe^{3+} сіро-фіолетового кольору.

1. Напишіть рівняння всіх вищезгаданих перетворень і назвіть відповідні сполуки (**A-D**).
2. До якого класу органічних сполук відноситься структура **D**?
3. Які сполуки можна отримати, якщо до сполуки **D** додати розведену нітратну кислоту? Як можна розділити отримані сполуки в лабораторних умовах?
4. Яка сполука утвориться при дії на сполуку **D** дихромату калію у присутності каталітичної кількості сульфатної кислоти?
5. Що утвориться, якщо сполуку **D** розчинити в NaOH і пропустити вуглекислий газ при температурі 120 °C?

7. Хромова палітра (Експериментальна задача). Назва елемента Хром прийшла з грецької мови – «χρῶμα», що перекладається як колір, забарвлення чи фарба. Це пов'язано із різноманіттям кольорів, що притаманні сполукам Хрому. Допоможіть Юному Хіміку отримати різні кольори за допомогою похідних Хрому.

Червоний	$K_2Cr_2O_7 + H_2SO_{4(конц)} \rightarrow Red + \dots$
Помаранчевий	$K_2Cr_2O_7 = Orange$
Жовтий	$K_2Cr_2O_7 + KOH \rightarrow Yellow + \dots$
Зелений	$(NH_4)_2Cr_2O_7 \rightarrow Green + \dots$
Синій	$K_2Cr_2O_7 + H_2O_2 + H_2SO_{4(розв.)} \rightarrow Blue + \dots$

1. Назвіть речовини **Red**, **Yellow**, **Green** та **Blue**. Напишіть відповідні рівняння для кожної з зазначених вище схем.
2. Для кожної із сполук, що містять Хром наведіть ступінь його окиснення.
3. Наведіть структурні формули сполук **Orange** та **Blue**. До якого класу відноситься сполука **Blue**?
4. Запропонуйте спосіб отримання сполуки **Orange** виходячи зі сполук Хрому з іншим ступенем окиснення.

Авторські розв'язки

Завдання 1.

Основна частина.

A. Реакція Вюрца (реакція з Na) або з літій ді(ізопропіл)купратом.

B. Радикальне бромовання (у випадку бромовання реакція селективна, домішками продукту бромовання за первинним атомом вуглецю можна знехтувати).

C. Дегідрогалогенування (спиртовим розчином лугу).

D. Отримання діолів окисненням *розведеним* розчином перманганату калію KMnO_4 або оксидом осмію OsO_4 .

E. Окиснення з розривом вуглецевого скелету – періодатом натрію NaIO_4 або калію KIO_4 .

F. Відновлення до спиртів – боргідрідами або алюмогідрідами натрію або літію (NaBH_4 , LiBH_4 , NaAlH_4 , LiAlH_4).

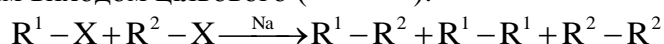
G. Заміщення спиртової групи. Кип'ятіння з соляною кислотою HCl або реакція з хлоруючими агентами – хлорідами фосфору, SOCl_2 .

Пункт 1.

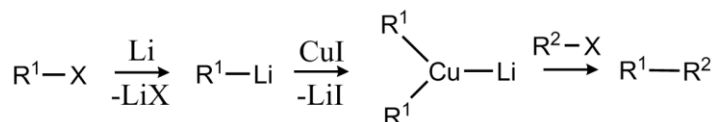
Кількість первинних та третинних атомів Карбону у молекулі 2,3-диметилбутану – 12 та 2 відповідно. Виходячи з парціальних швидкостей заміщення отримуємо наступне співвідношення продуктів: первинний : третинний = $12 \cdot 1 : 1600 \cdot 2 = 12 : 3200 = 1 : 267$. Тобто вміст основного продукту складає 99.6%, ізомеру **X** – 0.4 %. У випадку, якщо замість бромовання проводити хлорування, то селективність процесу зменшується, відповідно до наданих співвідношень отримуємо наступні результати: первинний : третинний = $12 \cdot 1 : 2 \cdot 5 = 6 : 5$. Тобто монохлорпохідне із заміщеним первинним атомом Карбону стане основним продуктом із вмістом 54.5%.

Пункт 2.

Реакція Вюрца протікає за радикальним механізмом. Тож, при використанні декількох галогенпохідних для синтезу несиметричних сполук утворюється складна суміш продуктів з невеликим виходом цільового ($\text{R}^1 - \text{R}^2$):

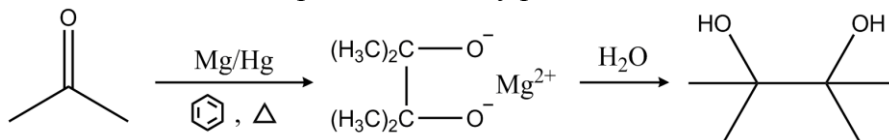


Для таких синтезів використовують реакції з літій діалкілкупратами:



Пункт 3.

Відновлення з димеризацією кетонів проводять за допомогою двох-, чи полівалентних металів-відновників (магній, алюміній, цинк). Для цього використовують їх розчини у ртуті – амальгами, що дозволяє перевести метал у рідкий стан.



Завдання 2.

Пункт 1.

По условию вещество **C** с массой 17,05 г при прожаривании теряет 43.55% от массы и образуется оксид **B**. Изменение массы происходит из-за выделения воды, масса воды:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = m(\text{C}) \cdot 43.55\% / 100\% = 17.05 \text{ г} \cdot 0.4355 = 7.43 \text{ г}$$

Соответственно масса оксида **B**:

$$m(\text{B}) = m(\text{C}) - m(\text{H}_2\text{O}) = 17.05 \text{ г} - 7.43 \text{ г} = 9.62 \text{ г}$$

По эквивалентам:

$$m(\text{H}_2\text{O}) / M_{\text{экв}}(\text{H}_2\text{O}) = m(\text{B}) / M_{\text{экв}}(\text{B})$$

$$M_{\text{экв}}(\text{H}_2\text{O}) = M(\text{H}_2\text{O}) \cdot f_{\text{экв}}(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ г/моль} \cdot 0.5 = 9 \text{ г/моль}$$

$$M_{\text{экв}}(\text{B}) = M_{\text{экв}}(\text{H}_2\text{O}) \cdot m(\text{B}) / m(\text{H}_2\text{O}) = 9 \text{ г/моль} \cdot 9.62 \text{ г} / 7.43 \text{ г} = 11.65 \text{ г/моль}$$

$M_{\text{экв}}(\text{B}) = 11.65 \text{ г/моль}$ при факторе эквивалентности $f_{\text{экв}}(\text{B}) = 1/6$, $M(\text{B}) = 69.9 \text{ г/моль}$, это соответствует молекулярной формуле B_2O_3 .

По третьему и первому уравнению реакций приходим к выводу что **A** состоит из бора и водорода, т.к. вещество **A** при реакции с кислородом даёт воду и оксид **B**, а при термическом разложении водород и простое вещество **E**. Следовательно вещество **A** имеет формулу вида B_xH_y , где $x : y = n(\text{B}) : n(\text{H})$.

По уравнению Менделеева-Клапейрона $pV = n(\text{H}_2)RT$ найдем количество вещества водорода:

$$n(\text{H}_2) = \frac{pV}{RT} = \frac{101325 \text{ Па} \cdot 0.0156 \text{ м}^3}{8.314 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)} \cdot 288 \text{ K}} = 0.66 \text{ моль}.$$

Из этого следует что в соединении **A** содержится такое количество вещества атомов водорода:

$$n(\text{H}) = 2 \cdot n(\text{H}_2) = 1.32 \text{ моль},$$

а количество вещества бора:

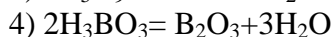
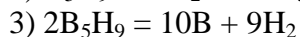
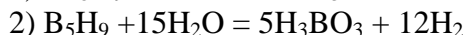
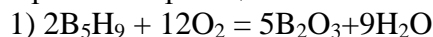
$$n(\text{B}) = \frac{m(\text{A}) - m(\text{H}_2)}{M(\text{B})} = \frac{m(\text{A}) - n(\text{H}_2) \cdot M(\text{H}_2)}{M(\text{B})} = \frac{9.35 \text{ г} - 0.66 \text{ моль} \cdot 2 \text{ г/моль}}{11 \text{ г}} = 0.73 \text{ моль}$$

$$\text{B}_x\text{H}_y: x : y = 0.73 : 1.32 = 1 : 1.8 = 5 : 9$$

В результате имеем:

A – B_5H_9 ; **B** – B_2O_3 ; **C** – H_3BO_3 ; **D** – H_2 ; **E** – **B**

Уравнения реакций:



Пункт 2.

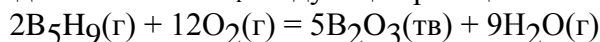
$$\Delta H_f^0(\text{B}_5\text{H}_9) = 72.3 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H_f^0(\text{H}_3\text{BO}_3) = -1094.3 \text{ кДж/моль}$$

$$\text{H}_2(\text{г}) + 1/2 \text{O}_2(\text{г}) = \text{H}_2\text{O}(\text{г}), \Delta H_c^0(\text{H}_2) = -241.8 \text{ кДж/моль}.$$

$$2\text{H}_3\text{BO}_3 = \text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}, \Delta H_r^0(\text{H}_3\text{BO}_3) = 208.6 \text{ кДж/моль}$$

Необходимо найти ΔH_r^0 следующей реакции:



$$\Delta H_r^0 = 5\Delta H_f^0(\text{B}_2\text{O}_3) + 9\Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}) - 2\Delta H_f^0(\text{B}_5\text{H}_9)$$

$\Delta H_f^0(\text{B}_5\text{H}_9)$ – дано по умові

$$\Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}) = \Delta H_c^0(\text{H}_2) = -241.8 \text{ кДж/моль}$$

Для знаходження $\Delta H_f^0(\text{B}_2\text{O}_3)$, розглянемо реакцію розкладання H_3BO_3 :



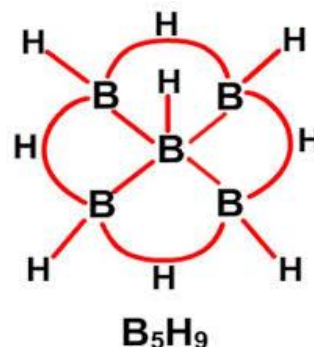
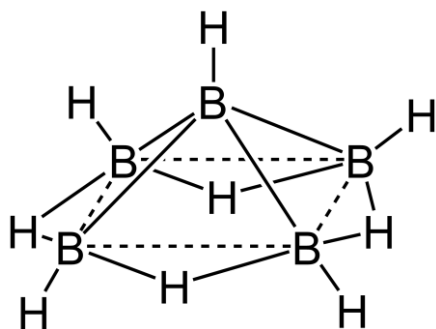
$$\Delta H_{r1}^0 = \Delta H_f^0(\text{B}_2\text{O}_3) + 3\Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}) - 2\Delta H_f^0(\text{H}_3\text{BO}_3), \text{ откуда:}$$

$$\Delta H_f^0(\text{B}_2\text{O}_3) = \Delta H_{r1}^0 + 2\Delta H_f^0(\text{H}_3\text{BO}_3) - 3\Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O})$$

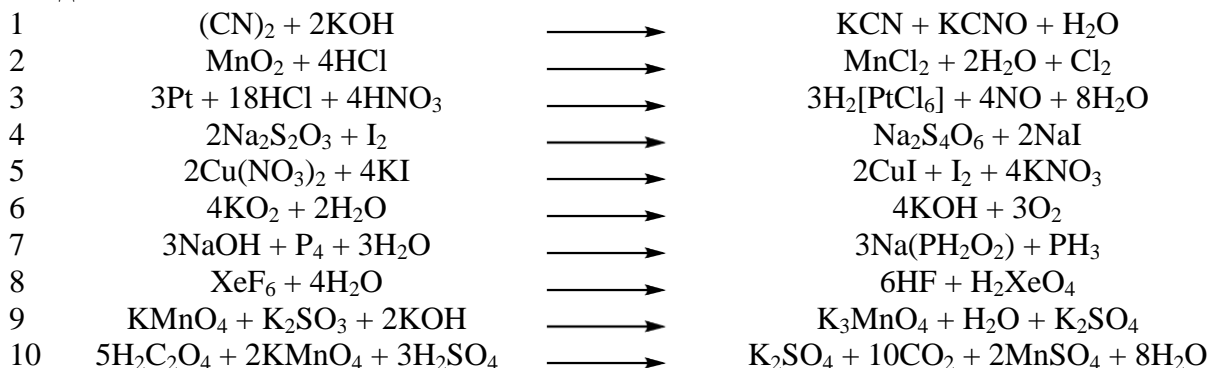
Тогда:

$$\begin{aligned} \Delta H_r^0 &= 5(\Delta H_{r1}^0 + 2\Delta H_f^0(\text{H}_3\text{BO}_3) - 3\Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O})) + 9\Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}) - 2\Delta H_f^0(\text{B}_5\text{H}_9) = \\ &= 5\Delta H_{r1}^0 + 10\Delta H_f^0(\text{H}_3\text{BO}_3) - 6\Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}) - 2\Delta H_f^0(\text{B}_5\text{H}_9) = -8593.8 \text{ кДж/моль} \end{aligned}$$

Пункт 3.



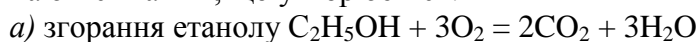
Завдання 3.



Завдання 4.

Пункт 1.

Зрозуміло, що ентальпія хімічної реакції дорівнює різниці ентальпій зв'язків, що розриваються та тих, що утворюються:



Розриваються 3 зв'язки O=O, 1 зв'язок O-H, 1 зв'язок C-O, 1 зв'язок C-C та 5 зв'язків C-H, та утворюються 4 зв'язки C=O та 6 зв'язків O-H, тому ентальпія реакції дорівнює:

$$-4\text{H}(\text{C}=\text{O}) - 5\text{H}(\text{H}-\text{O}) + 3\text{H}(\text{O}=\text{O}) + 5\text{H}(\text{C}-\text{H}) + \text{H}(\text{C}-\text{O}) = -1388 \text{ кДж/моль}$$



Рвуться два зв'язки H-H, один зв'язок O=O, та утворюються 4 зв'язки O-H, щоб привести реакцію на 1 моль водню, розділимо все на 2:

$$\text{H}(\text{H}-\text{H}) + 1/2 \text{H}(\text{O}=\text{O}) - 2\text{H}(\text{H}-\text{O}) = -245 \text{ кДж/моль}$$

в) Гідруванні пропену $C_3H_6 + H_2 = C_3H_8$

Рветься лише зв'язок C=C пропену та H-H водню, утворюється зв'язок C-C, та два зв'язки C-H, тому ентальпія цієї реакції дорівнює:

$$H(C=C) + H(H-H) - H(C-C) - 2H(C-H) = -160 \text{ кДж/моль.}$$

з) Гідратації пропену $C_3H_6 + H_2O = C_3H_8O$

Аналогічно, ентальпія гідратації дорівнює:

$$H(C=C) + H(C-H) - H(C-C) - H(C-O) - H(O-H) = -67 \text{ кДж/моль.}$$

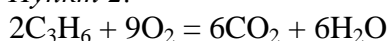
д) Утворення діетилового етеру з двох молекул етанолу $2C_2H_5OH = (C_2H_5)_2O + H_2O$

Утворюється один зв'язок H-O, рветься C-O, але стільки ж зв'язків і утворюється.

Отже при такому розрахунку ентальпія цієї реакції дорівнює 0.

Для всіх зазначених випадків, для розрахунку теплового ефекту реакції треба взяти значення зі зворотнім знаком.

Пункт 2.



$$H_c = (9H(O=O) - 6H(C-C) - 12H(C-H) + 12H(C=O) + 12H(H-O))/2$$

$$H(C-C) = (2H_c - 12H(C=O) - 12H(H-O) + 12H(C-H) + 9H(O=O))/6 = -314 \text{ кДж/моль}$$

Енергія розриву C-C зв'язку = 314 кДж/моль.

Це викликано тим, що у циклопропані велика напруга між зв'язками, кут між зв'язками має бути 109, але вони розташовані по сторонам трикутника.

Пункт 3.

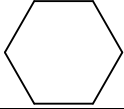
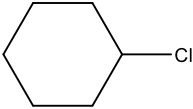
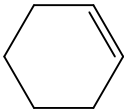
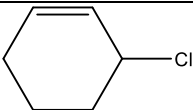
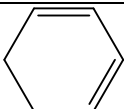
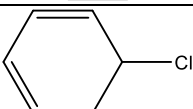

Це також може спостерігатися при поляризації зв'язку а також при спряженні.

Завдання 5.

Розрахуємо примітивну формулу речовини **A**: при згоранні 14 г **A** отримуємо 44г CO_2 (1 моль) та 1 моль H_2O , тож у 14г **A** міститься 1 моль вуглецю (12г) та 2 моль водню (2г), звідки формула **A** – $(\text{CH}_2)_n$, ступінь ненасиченості **A** дорівнює 1, тому в ньому або є лише один цикл, або лише один подвійний зв'язок, в умові говориться про лише одне монохлорпохідне, тому найбільш логічно допустити, що усі положення в молекулі **A** еквівалентні.

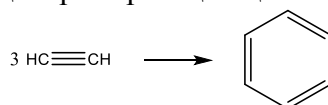
Єдина така сполука, що задовольняє умові одиничного ступеню ненасиченості – циклогексан, тому будемо далі вважати, що сполука **A** – циклогексан. При хлоруванні **A** ми отримуємо лише хлорциклогексан (**B**). При елімінуванні (лужний спиртовий розчин) отримуємо циклогексен (**A'**). Його хлорування йде в аліільне положення як у положення, що відповідає найстабільнішому радикалу, тому при його хлоруванні ми отримаємо 3-хлорциклогексен(**B'**). Аналогічно при елімінування HCl з 3-хлорциклогексену, ми отримуємо циклогекса-1,3-дієн (**A''**), при його хлоруванні – 5-хлор-циклогекса-1,3-дієн (**B''**), та далі при дії лужного спиртового розчину – бензен (**C**). Як і сказано в умові, бензен можна також отримати шляхом дегідрування циклогексану.

Пункти 1 та 2.

Позначення	Структура	IUPAC назва
A		циклогексан
B		хлорциклогексан
A'		циклогексен
B'		3-хлорциклогексен
A''		циклогекса-1,3-дієн
B''		5-хлор-циклогекса-1,3-дієн
C		бензен

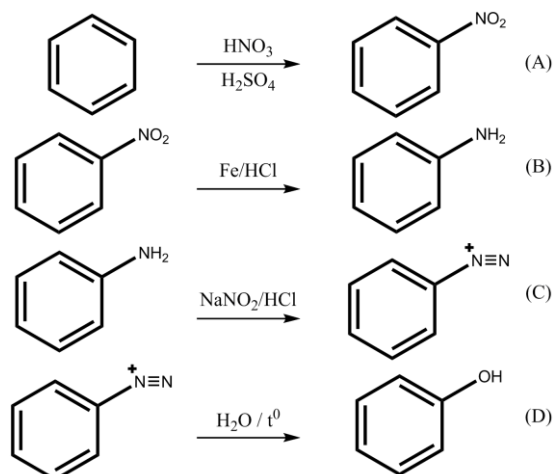
Пункт 3.

Один з можливих варіантів, реакція тримеризації ацетилену:



Завдання 6.

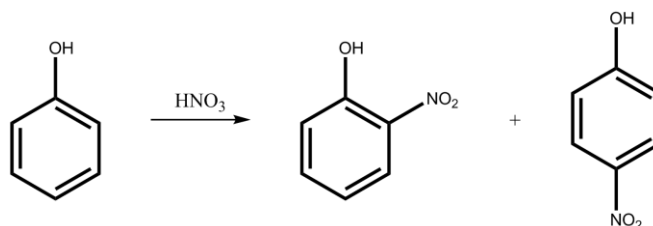
Пункт 1.



Пункт 2.

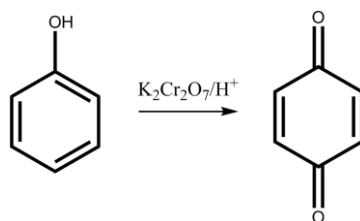
Сполука відноситься до ароматичних спиртів, іноді виділяють як клас із назвою «феноли».

Пункт 3.

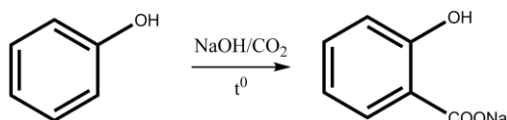


Орто-заміщений продукт має температуру кипіння $\sim 220^\circ\text{C}$, в той час як другий ізомер має температуру кипіння $\sim 280^\circ\text{C}$, тому їх легко розділити в лабораторних умовах дистиляцією. Така різниця пов'язана із особливостями утворення водневих зв'язків. Для орто-ізомеру утворюються переважно внутрішньомолекулярні зв'язки, для пара-ізомеру можливі лише міжмолекулярні. Тому при дистиляції орто-ізомер першим перейде у газоподібний стан.

Пункт 4.

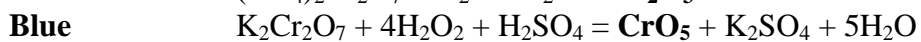
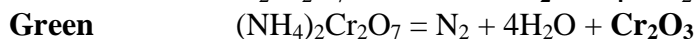
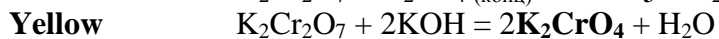


Пункт 5.

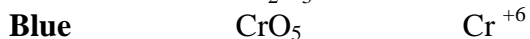
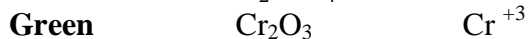
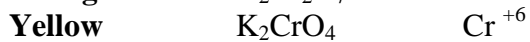
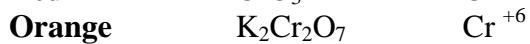


Завдання 7.

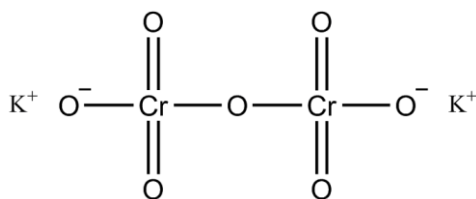
Пункт 1.



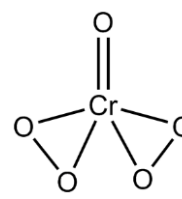
Пункт 2.



Пункт 3.



Orange



Blue

Сполука **Blue** відноситься до пероксидів.

Пункт 4.

Один з можливих варіантів:

