

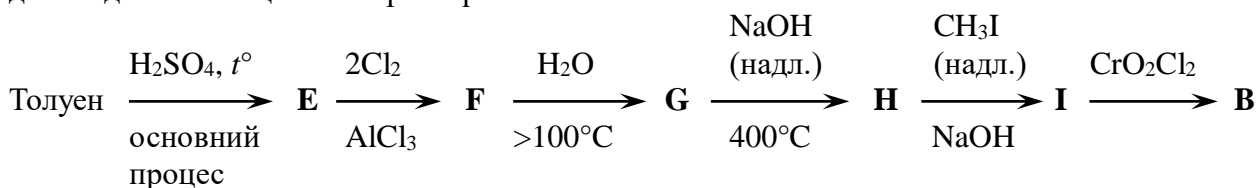
Харківська обласна хімічна олімпіада 2024 р.

11 клас

1. Ароматика. 1,3-Диметоксибензен може взаємодіяти з основами, електрофілами та відновними системами принципово по-різному. Так, при взаємодії з *n*-бутиллітієм при -78°C утворюється органічний іон **A**, який при взаємодії з диметилформамідом утворює сполуку **B** ($\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3$). Із ацетилхлоридом у присутності хлориду алюмінію 1,3-диметоксибензен утворює сполуку **C** ($\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3$), а при відновленні натрієм у рідкому аміаку — сполуку **D** ($\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2$).

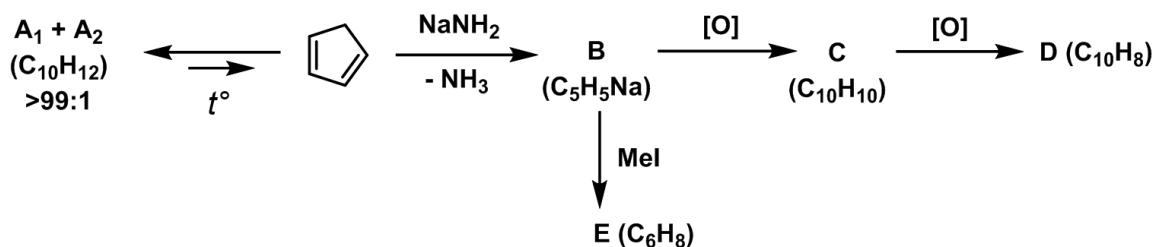
1. Наведіть структурні формули зашифрованих речовин, назвіть їх, напишіть схеми згаданих перетворень.
2. Поясніть, чому у кожному випадку утворюється саме певний ізомер.

Сполуку **B** можна синтезувати, виходячи з толуену, «класичним» методом, але це доволі довгий ланцюжок перетворень:



3. Розшифруйте речовини у ланцюжку.
4. Чи змінились би молекули **F** та **G**, якби замість « AlCl_3 » було написано «*hν*»?

2. Простий цикл, багато властивостей. Циклопентадієн є напевно одним із найбільш широковідомих та широкозастосованих ненасичених вуглеводнів через його здатність вступати в реакції циклоприєднання та наявності подвійних карбон-карбонів зв'язків, що легко можуть бути модифіковані. За кімнатної температури циклопентадієн доволі швидко вступає у реакцію [4+2]-циклоприєднання (одна молекула є дієном, інша — дієнофілом) та зворотно перетворюється повністю в суміш стереоізомерів **A1** та **A2** (**A1** — переважаючий ізомер). Циклопентадієн проявляє незвичну кислотність ($\text{p}K_{\text{a}} = 16$) порівняно з іншими вуглеводнями. Він легко депротонується із утворенням натрієвої солі циклопентадієніл-аніону **B** ($\text{C}_5\text{H}_5\text{Na}$), що вступає в реакцію з метил йодидом утворюючи метилциклопентадієн **E** (C_6H_8). Під дією окисника сіль **B** димеризується у вуглеводень **C** ($\text{C}_{10}\text{H}_{10}$), а подальше окиснення веде до представника класу фульваленів **D** (C_{10}H_8).



1. Сполука **D** (C_{10}H_8) є ізомером двох біциклічних ароматичних сполук. Наведіть структури цих сполук.
2. Наведіть структури всіх зашифрованих сполук. Сполуки **C** та **D** містять два п'ятичленних цикли, що поєднані між собою карбон-карбонів зв'язком.
3. Наведіть структури продуктів приєднання молекули HBr до циклопентадієну та метилциклопентадієну **E**. Зазначте, скільки стереоізомерів можуть мати ці сполуки.
4. Поясніть, чому циклопентадієн має таку високу кислотність порівняно з іншими вуглеводнями та стабільність циклопентадієніл-аніону.

5. Яке ім'я носить реакція утворення **A1** та **A2** і чому вона має таку високу стереоселективність?

3. Суміш. Потрійна сполука **X** реагує зі стехіометричною кількістю кисню, причому з 10.0 л вихідної сполуки (1000°C) утворюється лише потрійна газова фаза об'ємом 70.0 л (1000°C). Після охолодження до 0°C об'єм газової фази становив 6.44 л, а після охолодження до -78°C склав 1.53 л. При охолодженні до -196°C газова фаза зникла. Еквімолярну суміш сполук **X** та бінарної речовини **Y** спалили зі стехіометричною кількістю кисню, причому утворилась якісно така ж газова фаза, як і при спалюванні **X**. При охолодженні отриманої газової фази до 0°C її маса зменшилась на 42.9%, а при охолодженні до -78°C — на 61.1% відносно 0°C.

Довідка: дані наведені за нормального тиску.

1. Встановіть склад зашифрованих речовин, якщо **X** та **Y** широко використовуються у науці та техніці, у тому числі як паливо. Назвіть **X** та **Y**.
2. Назвіть компоненти газових фаз після спалювання. Наведіть структурні формули усіх молекул, про які йдеться у завданні, вкажіть тип гібридизації некінцевих атомів.
3. Визначте масову частку компонентів початкової газової фази після спалювання суміші **X** та **Y**.
4. Визначте мольну частку компонентів початкової газової фази після спалювання суміші **X** та **Y**.

4. Жовтий для короля. Сплавленням стехіометричних кількостей простих речовин-неметалів **A** (утворена елементом **X**) та **B** у вакуумі можна отримати яскраво забарвлені сполуки **B**, **Г**, **Д** та **Е**, деякі з яких здавна використовувались як пігменти. У таблиці наведено маси **A** та **B**, необхідні для отримання сполук **B—E**:

сполука	колір	$m(A)$, г	$m(B)$, г
B	жовто-оранжевий	3.7849	1.2151
Г	червоний	3.5012	1.4987
Д	жовтий	3.2572	1.7428
Е	жовтий	3.0449	1.9551

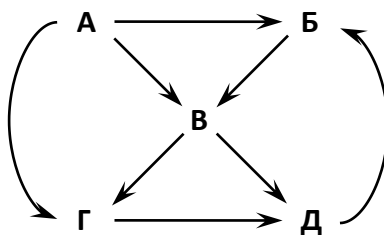
Сполуки **B—E** згорають в атмосфері кисню з утворенням однакових продуктів: білої речовини **Є** та газу **Ж** з різким запахом, який забарвлює лакмусовий папір у червоний колір. Додавання до **Є** розчину сульфатної кислоти та металічного цинку призводить до виділення газу **З** ($w(X) = 96.12\%$), який при пропусканні через нагріту скляну трубку розкладається з утворенням **A**.

1. Визначте речовини **A—З**, якщо відомо, що формульна одиниця **E** містить на один атом більше ніж **D**, **D** містить на один атом більше, ніж **Г**, і **Г** містить на один атом більше, ніж **B**.
2. Запишіть рівняння реакцій, згаданих в умові задачі.
3. Запропонуйте щонайменше один реагент, який дозволяє розчинити **A** і змити його з поверхні скляної трубки. Наведіть рівняння реакції.
4. Яку форму має молекула **З**? Подібна чи відмінна вона до форми молекул сполук-групових аналогів **З**? Поясніть свою відповідь.

У 19 сторіччі було винайдено нові пігменти, тож фарби на основі сполук **X** швидко втратили свою популярність.

5. Вкажіть основний недолік фарб, що містять **X**.

5. Сіро-буро-малиновий. Елемент **X** утворює низку сполук, взаємоперетворення яких зображені на схемі:



Проста речовина **A** має сірий колір і металевий блиск, широко застосовується у промисловості. Взаємодія **A** з газоподібним хлором утворює речовину **B** бурого кольору. Шляхом пропускання амоніаку через її водний розчин можна отримати осад **B**, який у свою чергу в присутності лугів здатен перетворюватися на сполуки **Г** і **Д**. Розчин **Г** має фіолетовий колір і проявляє сильні окислювальні властивості; методом електролізу його можна отримати і безпосередньо з речовини **A**. Натомість, колір сполуки **Д** є зеленим. У випадку використання гідроксиду калію як лугу в перетворенні **B**→**Д**, масова частка елементу **X** складає 44.0%, також наявні калій (30.8%) і кисень (25.2%). Також **Д** є продуктом термічного розкладу **Г**.

1. Визначте елемент **X** і речовини **A**—**Д**, запишіть їхні хімічні формули та назви. Підтвердіть свою відповідь розрахунками. Вважайте, що в якості лугу для перетворень **B**→**Г** і **B**→**Д** взятий гідроксид калію.
2. Запишіть рівняння всіх перетворень, показаних на схемі.

6. Два шляхи. Часто в хімії одну і ту саму речовину можна отримати різними способами навіть з однакового набору вихідних речовин. При цьому справедливим є важливе твердження, що має назву закону Гесса: тепловий ефект процесу не залежить від шляху його протікання і кількості проміжних стадій, а лише від кінцевого та початкового стану системи (тобто реакційної суміші).

Процес отримання йодетану з ацетилену, водню та йодоводню можливо провести двома шляхами.

1. Напишіть стадії обох шляхів отримання йодетану
2. Розрахуйте тепловий ефект тих стадій, для яких у таблиці наявні необхідні довідникові дані:

Речовина	ΔH_c , кДж/моль	ΔH_f , кДж/моль
Водень	-236	(?)
Йодоводень	(?)	26.6
Ацетилен	-1300	226.9
Етилен	-1411	52.3
Йодетен	(?)	130.9
Йодетан	-1463	-39.1

("(?)" означає відсутність даних, ΔH_c — теплота згоряння, ΔH_f — теплота утворення; усі величини наведені для стандартних умов)

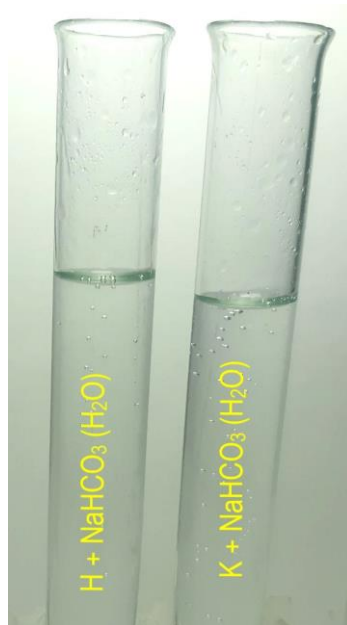
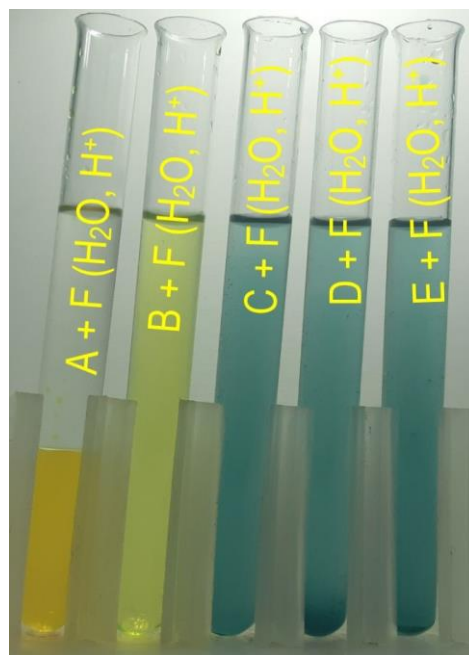
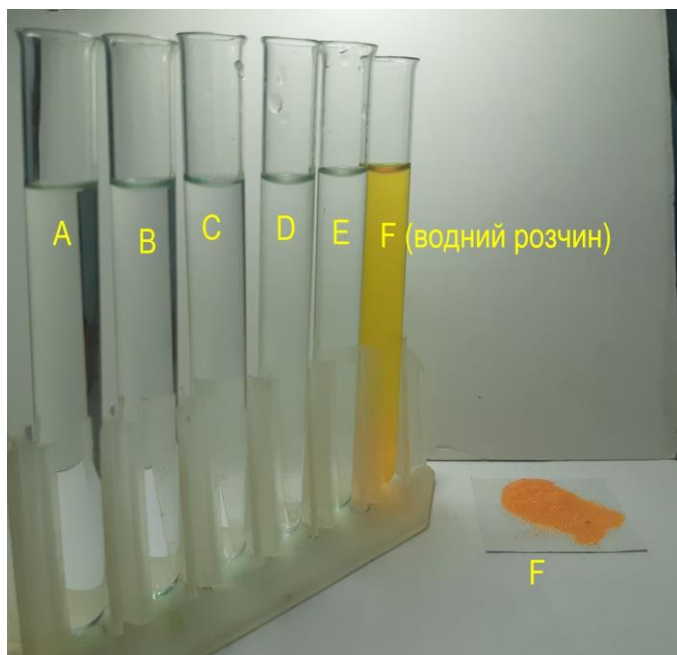
3. Визначте тепловий ефект цілого процесу.
4. За допомогою закону Гесса знайдіть тепловий ефект тієї стадії (або стадій), який (які) не вдалося знайти у пункті 2.
5. Розрахуйте теплоту згоряння йодетену.

7. Завдання експериментального туру.

Ізмери. Сполуки **A**—**E** — ізмери (64.82 % карбону, 13.60 % гідрогену та кисню). Неорганічна сполука **F** — кристали помаранчевого кольору, а її розведений розчин у воді помаранчевий або жовтий. Усі інші вказані сполуки органічні. Сполуки **A** та **B** не реагують з розчином сполуки **F**. Сполуки **C**, **D**, **E** утворюють з розчином сполуки **F**

зелений розчин, причому **C** перетворюється на суміш **G** та **H**, **D** перетворюється на суміш **I** та **K**, а **E** дає лише **L**. Сполуки **G** та **I** дають характерну реакцію з аміачним розчином гідроксиду срібла, а **H** та **K** — з розчином гідрокарбонату натрію.

1. Визначте усі зашифровані речовини, якщо **A** не реагує з натрієм, а **D** містить третинний атом карбону.
2. Наведіть схеми реакцій (коректно вкажіть реагенти та органічні продукти реакцій).
3. Наведіть ще щонайменше 2 додаткові способи, за якими можна розрізнити сполуки **D** та **E**. Поясніть їх.



Періодична система елементів Д.І. Менделєєва

1																		18	
1 H 1.008														2 He 4.003					
3 Li 6.94	4 Be 9.01											13 B 10.81	14 C 12.01	15 N 14.01	16 O 16.00	17 F 19.00	18 Ne 20.18		
11 Na 22.99	12 Mg 24.30	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	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 -	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	57-71	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 -	85 At -	86 Rn -		
87 Fr -	88 Ra -	89-103	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -									

57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm -	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
89 Ac -	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -

Таблиця розчинності неорганічних сполук

Іони	Br ⁻	CH ₃ COO ⁻	CN ⁻	CO ₃ ²⁻	Cl ⁻	F ⁻	I ⁻	NO ₃ ⁻	OH ⁻	PO ₄ ³⁻	S ²⁻	SO ₄ ²⁻
Ag ⁺	н	м	н	н	н	р	н	р	-	н	н	м
Al ³⁺	р	+	?	-	р	м	р	р	н	н	+	р
Ba ²⁺	р	р	р	н	р	м	р	р	р	н	р	н
Be ²⁺	р	+	?	+	р	р	р	р	н	н	+	р
Ca ²⁺	р	р	р	н	р	н	р	р	м	н	м	м
Cd ²⁺	р	р	м	+	р	р	р	р	н	н	н	р
Co ²⁺	р	р	н	+	р	р	р	р	н	н	н	р
Cr ³⁺	р	+	н	-	р	м	н	р	н	н	+	р
Cs ⁺	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р
Cu ²⁺	р	р	н	+	р	р	-	р	н	н	н	р
Fe ²⁺	р	р	н	+	р	м	р	р	н	н	н	р
Fe ³⁺	р	-	-	-	р	н	-	р	н	н	-	р
Hg ²⁺	м	р	р	-	р	+	н	+	-	н	н	+
Hg ₂ ²⁺	н	м	-	н	н	м	н	+	-	н	-	н
K ⁺	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р
Li ⁺	р	р	р	р	р	н	р	р	р	м	р	р
Mg ²⁺	р	р	р	м	р	н	р	р	н	н	н	р
Mn ²⁺	р	р	н	+	р	р	р	р	н	н	н	р
NH ₄ ⁺	р	р	р	р	р	р	р	р	р	-	+	р
Na ⁺	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р
Ni ²⁺	р	р	н	+	р	р	р	р	н	н	н	р
Pb ²⁺	м	р	н	+	м	м	м	р	н	н	н	н
Rb ⁺	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р
Sn ²⁺	+	+	-	-	+	м	м	+	н	н	н	р
Sr ²⁺	р	р	р	н	р	р	р	р	м	н	р	н
Tl ⁺	м	р	р	р	м	н	н	р	р	м	н	м

Zn²⁺	р	р	н	+	р	р	р	р	н	н	н	р
Позначення: р – добре розчинний, м - малорозчинний, н - практично нерозчинний, + - повністю реагує з водою чи не випадає з водного розчину, - - не існує, ? - дані про розчинність відсутні.												