LIX Всеукраїнська олімпіада з хімії

Умови та розв’язки

м. Ужгород, 25-30 березня 2025 року

LIX Всеукраїнська олімпіада з хімії

Пам'ятка учаснику олімпіади

1. На розв'язання теоретичних завдань **відводиться 4 години**. Час закінчення туру вказується на дошці спостерігачем. Затримка з припиненням роботи після закінчення часу роботи на 5 хвилин чи більше веде до скасування результатів туру.
2. При виконанні завдань дозволяється користуватися лише ручкою, калькулятором і довідковими матеріалами, виданими організаторами. Дозволяється також користуватися власними олівцями, лінійками. Користуватися шпаргалками, гаджетами в тому числі мобільними телефонами та годинниками, додатковими довідковими матеріалами, консультуватися з будь-якими особами, окрім кураторів класів і спостерігачів у визначених випадках, ***заборонено***.
3. З питаннями щодо правильного розуміння змісту завдань звертайтеся до куратора, якого запросить спостерігач.
4. Всі результати повинні бути записаними лише у ***відведених для цього полях у листах відповідей***. Все, що написано в будь-якому іншому місці, не оцінюється. В якості чернетки ви можете використовувати зворотній бік листів або чистий папір. Якщо вам потрібно замінити зіпсований лист відповідей, звертайтеся до спостерігача.
5. Повно та аргументовано відповідайте на ***питання, поставлені в умові задачі***. Правильні твердження, що не мають відношення до поставлених у задачі питань, не оцінюються. Правильна відповідь, не підкріплена логічними аргументами чи розрахунками, оцінюється лише мінімальною кількістю балів.
6. Викладайте розв'язки завдань зручною для вас мовою. Граматичні помилки не впливають на оцінку роботи.
7. Якщо в умові задачі не сказане інше, при розрахунках використовуйте значення відносних атомних 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)

Електрохімічний ряд напруг елементів:

Li	K	Ba	Ca	Na	Mg	Al	Mn	Cr	Zn	Fe	Co	Sn	Pb	H_2	Cu	Hg	Ag	Pt	Au

LIX Всеукраїнська олімпіада з хімії

Довідкові матеріали

Опис	Значення константи/Формула
Стала Авогадро	$N_A = 6{,}0221 \cdot 10^{23}$ моль$^{-1}$
Універсальна газова стала	$R = 8{,}314$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$ = 0,08205 атм·л·К$^{-1}$·моль$^{-1}$
Стала Фарадея	$F = 96485$ Кл·моль$^{-1}$
Стала Планка	$h = 6{,}63 \times 10^{-34}$ Дж × с
Швидкість світла у вакуумі	$c = 3{,}00 \times 10^{8}$ м × с$^{-1}$
Нуль за шкалою Цельсія	273,15 K
Заряд електрона	$1{,}602 \times 10^{-19}$ Кл
Нормальні умови (н.у.)	$T = \mathbf{0}$ °C $= \mathbf{273{,}15}\ \boldsymbol{K}$; $P = 1$ атм $= 760$ Торр $= 1{,}01325 \times 10^5$ Па
Стандартні умови (с.у.)	$T = \mathbf{25}$ °C $= \mathbf{298{,}15}\ \boldsymbol{K}$; $P = 1$ Бар $= 10^5$ Па
Середня молярна маса повітря	29 г/моль
Розмірність Ньютону	1 Н $= 1$ кг × м × с$^{-2}$
Значення електрон-вольту в Дж	1 еВ $= 1{,}602 \times 10^{-19}$ Дж
Об'єм кулі	$V = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3$
Рівняння стану ідеального газу	$PV = nRT$
Енергія фотона	$E = hc / l$

Таблиця розчинності солей, кислот, основ у воді (25°C)

Аніони	Назва аніона	Катіони																						
		H^+	Li^+	Na^+	K^+	NH_4^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}	Al^{3+}	Cr^{3+}	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Cd^{2+}	Ag^+	Pb^{2+}	Sn^{2+}	Hg^{2+}
OH^-	гідроксид		М	Р	Р	Р·	Н	М	М	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	·	Н	Н	·
F^-	флуорид	Р	М	Р	Р	Р	Н	Н	М	М	М	Р	М	М	М^г	Р	Р	М	Н	Р	Р	М	Р	Г
Cl^-	хлорид	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	М	Р^г	Р
Br^-	бромід	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	М	Р^г	М
I^-	йодид	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	Р	Р	–	Р	Р	–	Р	Р	Н	М	М^г	Н
CO_3^{2-}	карбонат	М·	М	Р	Р	Р^г	М^г	Н	Н	Н	–	–	Н	Н	–	Н^г	Н^г	Н^г	Н^г	Н	Н	Н	Г	–
SiO_3^{2-}	силікат	Н	М	Р	Р	–	Н	Н	Н	Н	Н^г	Н^г	Н	Н	Н^г	Н	Н	Н	Н	М	Н	Н	Г	–
NO_2^-	нітрит	Р·	Р	Р	Р	Р·	Р	Р	Р	Р	Г	Г	Р	Р	Г	Р	Р	Р	Р	Р	М	Р	Г	–
NO_3^-	нітрат	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р·	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
CH_3COO^-	ацетат	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р^г	Р	Р	Р	Н^г	Р	Р	Р	Р	Р	М	Р	Г	Р
PO_3^-	метафосфат	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	–	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	–	Г	Г
PO_4^{3-}	ортофосфат	Р	М	Р	Р	Г	М	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
S^{2-}	сульфід	М	Р	Р	Р	–	М^г	М^г	М	Р	Г	Г	Н	Н	Н^г	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
SO_3^{2-}	сульфіт	Р·	Р	Р	Р	Р	М	Н	Н	М	–	–	–	М	–	Н	Н	Н	М	М	М	Н	–	–
SO_4^{2-}	сульфат	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	М	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	Н	Р^г	Н

Р	Розчинна речовина (> 1 г на 100 г води)	Н	Практично нерозчинна речовина (< 0,01 г на 100 г води)
М	Малорозчинна речовина (від 0,01 г до 1 г на 100 г води)	Г	Речовина існує, але взаємодіє з водою, її неможливо виділити з розчину (розчинність визначити неможливо)
·	Речовина нестійка і розкладається при утворенні	–	Речовина не існує, або немає достовірних відомостей про її існування

8 клас

І теоретичний тур

Завдання 8.1. Необережний Андрійко

Автор: Анастасія Гриньова

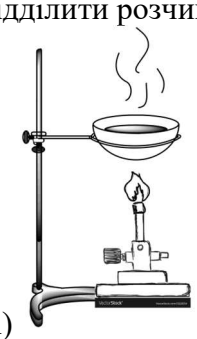
Юний хімік Андрійко отримав від вчителя коробку з хімічними речовинами для практичної роботи. Поки Андрійко йшов до робочого місця, він перечепився через портфель, впав і впустив коробку. Внаслідок цього всередині коробки розбилися колби, а всі хімічні речовини перемішалися. Крім того, дистильована вода у пластиковій промивалці впала окремо і частково залила аркуш зі списком речовин у коробці. Андрійко залишився із сумішшю твердих речовин та уламків скла, а також аркушем із завданням, з якого, попри розмиття чорнил, зміг отримати наступний текст:

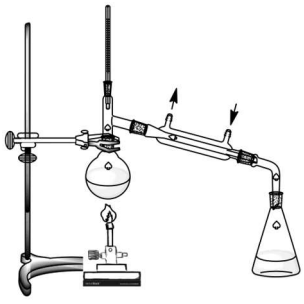
«Завдання: Кожна із баночок містить одну просту або складну речовину. Перелік простих речовин: ____д (маса 2 г), _____то (маса 0,5 г), з_____ (маса 3 г). Перелік складних речовин: натрій с_____ (маса 2,5 г), літій ____ (маса __ г). Співвіднесіть речовини із їх назвами. Відповідь поясніть.»

Вчитель сказав, що все ще поставить Андрійкові гарний бал, якщо учень встановить, які речовини містилися у коробці. Тож він прийнявся до роботи.

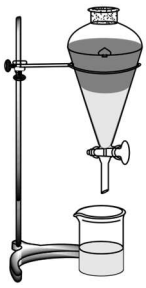
Андрійко побачив у суміші тверді частинки із металевим блиском. Він підніс магніт, і частина з них зібралася на магніті. Потім він переклав суміш, що залишилася, у хімічний стакан, і додав дистильованої води. Білий порошок розчинився, на дні осіли уламки скла, а також суміш чорно-сірих та жовтуватих частинок із металічним блиском.

1.1. <u>Оберіть</u> <u>метод</u> (<u>обведіть відповідний малюнок</u>), який допоможе Андрійкові відділити розчин, що залишився, від осаду.

А) 

Б) 

В) 

Г) 

Після відділення осаду Андрійко нагрів його в порцеляновій чаші. При цьому він спостерігав утворення фіолетової пари. Через якийсь час воно припинилося. У чаші залишилися тільки жовтуваті частинки з металічним блиском, перемішані з уламками скла.

1.2. <u>Поясніть</u> спостереження під час нагрівання.

Чорно-сіра тверда речовина перетворилася на фіолетову пару – сублімація йоду. Жовтувата речовина із металевим блиском, яка не зазнала перетворень при нагріванні – золото.

1.3. <u>Наведіть</u> перелік назв простих речовин, що містилися в суміші, а також їх формули.

Залізо – Fe (зібралося на магніті), йод – I_2, золото – Au

Розчин, що залишився, Андрійко розділив на дві рівні частини. До одного з цих розчинів було додано надлишок розчину барій нітрату. Утворився білий осад, нерозчинний у кислотах. Цей осад відфільтрували, а до фільтрату додали надлишок підкисленого розчину арґентум(I) нітрату. Утворився білий сирнистий осад масою 3,38 г.

1.4. Запишіть рівняння реакцій, що пояснюють ці спостереження.

$SO_4^{2-} + Ba^{2+} = BaSO_4\downarrow$ - білий нерозчинний у кислотах осад
$Ag^+ + Cl^- = AgCl\downarrow$ - білий сирнистий осад

1.5. Наведіть перелік назв складних речовин, що містилися в суміші, а також їх формули.

Натрій сульфат Na_2SO_4
Літій хлорид LiCl

1.6. Обчисліть масову частку компоненту під назвою «літій _____» у початковій суміші, нехтуючи уламками скла.

$Ag^+ + Cl^- = AgCl\downarrow$
n(AgCl) = 3,38 г / 143,32 г/моль = 0,0236 моль
сумарна кількість речовини n(LiCl) = 2*n(AgCl) = 0,0472 моль, оскільки реакцію проводили із половиною суміші.
m(LiCl) = 0,0472 моль · 42,39 г/моль = 2,00 г
Сумарна маса суміші = 2+0,5+3+2,5+2 = 10 (г)
Отже, w(LiCl) = 2 г/10 г · 100% = 20%

Завдання 8.2. Якийсь шлак

Автор: Кирило Данилейко

Шлакопортландцемент – це важливий будівельний матеріал, широко застосовуваний у будівельній індустрії завдяки своїм високим експлуатаційним властивостям і економічній ефективності. Основною особливістю цього виду цементу є гранульований доменний шлак, який забезпечує покращення міцності, довговічності та стійкості до агресивних середовищ. Для виробництва шлакопортландцементу використовуються сировинні компоненти, такі як шлак і *портландцементний клінкер*, який складається з оксидів різних металів та кремнезему, а технологічний процес передбачає точне дотримання пропорцій і умов помелу.

Масовий мінеральний склад сухого шлакопортландцементу, в перерахунку на оксиди, наведений в таблиці нижче:

Компонент	w, % мас.
$3CaO\cdot SiO_2$	35
$2CaO\cdot SiO_2$	25
$3CaO\cdot Al_2O_3$	5
$4CaO\cdot Al_2O_3\cdot Fe_2O_3$	10
Шлак	25

2.1. Обчисліть масові частки окремих оксидів в сухому цементі, вважаючи що шлак не містить оксидів.

Кожну масову частку можна розрахувати за наступною формулою:
$w(X) = w_A(X)*w(A) + w_B(X)*w(B)+\ldots$,
Де $w_A(X)$ – масова частка оксиду X в компоненті A,
w(A) - масова частка компоненту A в сухому цементі

Наприклад, для Al_2O_3 розрахунок виглядатиме таким чином:
$w(Al_2O_3) = w(Al_2O_3)*w(3CaO\cdot Al_2O_3) + w(Al_2O_3)*w(4CaO\cdot Al_2O_3\cdot Fe_2O_3) = \frac{2*26,98+3*16}{2*26,98+3*16+3*(40,08+16)} * 0,05 + \frac{2*26,98+3*16}{2*26,98+3*16+4*(40,08+1\ )+55,85*2+3*16} * 0,1 = 3,98\%$
$W(Fe_2O_3) = 3,29\%$
$W(Al_2O_3) = 3,98\%$
$W(SiO_2) = 17,93\%$
$W(CaO) = 49,8\%$

Для отримання клінкеру було використано природні мінерали: кальцит ($CaCO_3$), гематит (Fe_2O_3), кремнезем (SiO_2) та каолініт ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$). Суміш цих мінералів у точному масовому співвідношенні змішали та нагріли в печі до температур вище 700ºС, у результаті чого отримали *клінкер*.

2.2. Наведіть рівняння реакцій термічного розкладу кальциту та каолініту. Вважайте, що продуктами цих перетворень є лише бінарні сполуки.

$CaCO_3 = CaO + CO_2$
$Al_2Si_2O_5(OH)_4 = Al_2O_3 + 2SiO_2 + 2H_2O$

2.3. Розрахуйте маси кальциту, гематиту, кремнезему, каолініту, та шлаку, які необхідні для отримання 100 т шлакопортландцементу.

Використовуючи відповіді, отримані в п.2.1, масу магнетиту і шлаку можна порахувати напряму з масових часток
$m(Fe_2O_3) = W(Fe_2O_3)*m =$ **3,29 т**
$m(шлак) = W(шлак)*m =$ **25 т**

Масу кальциту і каолініту можна порахувати напряму з рівнянь відповідних реакцій розкладу, оскільки ці мінерали є єдиним джерелом CaO і Al_2O_3.
Приклад для Al_2O_3:
$m_{необх}(Al_2O_3) = W(Al_2O_3)*m =$ **3,98 т**
$n(Al_2O_3) = m/M = 39$ кмоль $= n(Al_2Si_2O_5(OH)_4)$ за рівнянням реакції
$m(Al_2Si_2O_5(OH)_4) =$ **10,08 т**

Аналогічно
$m(CaCO_3) =$ **88,88 т**
Частина SiO_2 утворилася після розкладу каолініту, тому
$n(SiO_2) = mw/M - 2n(Al_2Si_2O_5(OH)_4) = 220$ кмоль
$m(SiO_2) =$ **13,24 т**

При додаванні води до сухого цементу починається реакція гідратації, в результаті якої спрощено можна вважати, що утворюється кальцій гідрогенсилікат, що зв'язує частинки цементу. Це призводить до поступового затвердіння і набуття матеріалом міцності.

2.4. Наведіть рівняння реакції утворення кальцій гідрогенсилікату з відповідних оксидів.

$CaO + 2SiO_2 + H_2O = Ca(HSiO_3)_2$

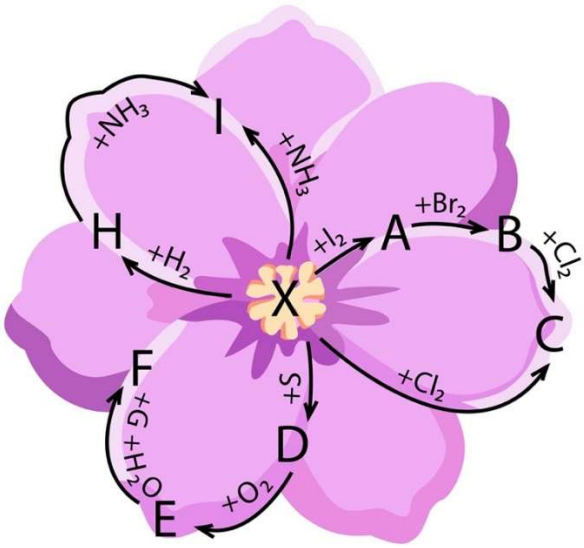
LIX Всеукраїнська олімпіада з хімії

Завдання 8.3. Хімія загадкового елементу

Автор: Еліна Камалова

Щовесни вулиці багатьох міст України розквітають ніжно-фіолетовим цвітом бузку, перетворюючи все навколо на казковий сад. В такий самий колір забарвлюють полум'я солі металу **X**. Його проста речовина вступає в ряд хімічних перетворень, зазначених на схемі, для якої також відомі наступні дані:

- w(**X**) в **A** складає 40,25%;
- при реакції розчину **E** з розчином барій хлориду утворюється осад білого кольору;
- подвійна сіль **F** утворюється при взаємодії сполук **E** та **G**, що за своїм якісним складом відрізняються лише катіонами;
- при обережному нагріванні **F** до 250°C його маса зменшується на 41,52%;
- **G** містить амфотерний метал **M**, при реакції розчинних солей цього металу з розчином NaOH спочатку утворюється осад **J** з w(**M**) = 34,60%, що розчиняється при подальшому додаванні лугу з утворенням сполуки **K**.





3.1. **Розшифруйте** невідомі речовини **A-K**, елемент **X** та метал **M**. Відповідь **підтвердіть розрахунками.**

Так як X – проста металічна речовина, при сполученні з I_2 утворюється йодид A, тоді $\frac{M_e(X)}{126,9+M_e(X)} = 0,4025 \Rightarrow M_e(X) = 85,48 \frac{г-екв}{моль} \Rightarrow$ X – Rb, A – RbI, B – RbBr, C – RbCl.

D – Rb_2S, E – Rb_2SO_4 ($BaSO_4$ – білий осад).

Очевидно, що J – нерозчинний гідроксид з загальною формулою $M(OH)_x$,

w(OH) = 100 – 34,6 = 65,4%, $M(M(OH)_x) = \frac{17,01*x}{0,654}$ г/моль,

при $x = 3$ $M(M) = 27 \frac{г}{моль}$, що відповідає Al, J – $Al(OH)_3$, G – $Al_2(SO_4)_3$.

F – кристалогідрат $RbAl(SO_4)_2 \cdot nH_2O$, $M(F) = \frac{85,47+26,98+2*(32,07+64)}{1-0,4152} = 520,84$ г/моль,

$n = \frac{520,84-304,59}{18,02} = 12$, отже $F - RbAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

A	B	C	D	E
RbI	RbBr	RbCl	Rb_2S	Rb_2SO_4
F	**G**	**H**	**I**	**J**
$RbAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	$Al_2(SO_4)_3$	RbH	$RbNH_2$	$Al(OH)_3$
K			**X**	**M**
$Na[Al(OH)_4(H_2O)_2]$, (приймаються також відповіді $Na[Al(OH)_4]$, $Na_3[Al(OH)_6]$)			Rb	Al

3.2. **Запишіть** рівняння реакцій, згаданих в умові задачі.

X + I_2 → A	$2Rb + I_2 \rightarrow 2RbI$
A + Br_2 → B	$2RbI + Br_2 \rightarrow 2RbBr + I_2$
B + Cl_2 → C	$2RbBr + Cl_2 \rightarrow 2RbCl + Br_2$
X + Cl_2 → C	$2Rb + Cl_2 \rightarrow 2RbCl$
X + H_2 → H	$2Rb + H_2 \rightarrow 2RbH$
H + NH_3 → I	$RbH + NH_3 \rightarrow RbNH_2 + H_2$
X + NH_3 → I	$2Rb + 2NH_3 \rightarrow 2RbNH_2 + H_2$
X + S → D	$2Rb + S \rightarrow Rb_2S$
D + O_2 → E	$Rb_2S + 2O_2 \rightarrow Rb_2SO_4$
E + G + H_2O → F	$Rb_2SO_4 + Al_2(SO_4)_3 + 24H_2O \rightarrow 2RbAl(SO_4)_2{\cdot}12H_2O$
F→	$RbAl(SO_4)_2{\cdot}12H_2O \rightarrow RbAl(SO_4)_2 + 12H_2O$
E + $BaCl_2$ →	$Rb_2SO_4 + BaCl_2 \rightarrow BaSO_4 + 2RbCl$
G + NaOH → J	$Al_2(SO_4)_3 + 6NaOH \rightarrow 2Al(OH)_3 + 3Na_2SO_4$
J + NaOH → K	$Al(OH)_3 + NaOH + 2H_2O \rightarrow Na[Al(OH)_4(H_2O)_2]$

3.3. **Коротко поясніть,** чому метал **X** має більш виражені металічні властивості, ніж елемент, атом якого містить 19 протонів у ядрі?

Атом, що містить 19 протонів у ядрі – Калій. Рубідій знаходиться з ним в одній групі періодичної системи хімічних елементів, проте має більше енергетичних рівнів. Відірвати один електрон з 5 рівня легше, ніж з 4. Енергія йонізації для Рубідію є меншою, відповідно металічні властивості є більш вираженими.

3.4. **Коротко поясніть,** чому йони металічних елементів забарвлюють полум'я пальника в певні кольори?

При нагріванні електрони поглинають енергію і переходять у збуджений стан. Повертаючись до основного стану, вивільнюється енергія, що випромінюється у вигляді кванта світла певної довжини хвилі, якій відповідає конкретний колір.

Завдання 8.4. Гідроген та ядерні реакції на Сонці

Автор: Іван Копа

Природний Гідроген складається з трьох ізотопів: протію – ^1H, дейтерію – ^2H й радіоактивного ізотопу - тритію ^3H. Позначають ці ізотопи, відповідно, як H, D і T.

4.1. **Заповніть** таблицю та **вкажіть**, скільки протонів, нейтронів та електронів містить кожен із атомів: H, D та T.

	H	D	T
Кількість протонів	1	1	1
Кількість нейтронів	0	1	2
Кількість електронів	1	1	1

4.2. Приготовано газову суміш, що містить 3 моль H_2, 2 моль D_2 та 1 моль T_2. **Розрахуйте** середню молярну масу цієї суміші.

$M_{сер} = 3/6{\cdot}M(H_2) + 2/6{\cdot}M(D_2) + 1/6{\cdot}M(T_2) = 3{,}33$ г/моль

4.3. **Обчисліть** мольні частки (%) нуклідів у природному Гідрогені. Відносна атомна маса природного Гідрогену дорівнює 1,00794. *Вмістом тритію ^3H знехтуйте.*

Нехай x – це молярна частка ^1H у природному Гідрогені, тоді (1–x) – молярна частка D.
$x{\cdot}1 + (1–x){\cdot}2 = 1{,}00794$
$x = 0{,}9921$

$x(^1H) = 99{,}21\%$	$x(D) = 0{,}79\%$



Більшість зірок у нашому Всесвіті світять завдяки ядерним реакціям, що відбуваються в них. Одне з основних перетворень усередині зірок - це синтез ядер Гелію ^{4}He з протонів. Гідроген може перетворюватись на Гелій різними шляхами. Так, наприклад, на Сонці основним є протон-протонний цикл, схема якого виглядає так:

$$^1\text{H} + {}^1\text{H} \rightarrow \mathbf{A} + \gamma,$$
$$\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{B} + {}^0_1e^+,$$
$$\mathbf{B} + {}^1\text{H} \rightarrow \mathbf{C},$$
$$\mathbf{C} + \mathbf{C} \rightarrow \mathbf{D} + 2{}^1\text{H}.$$

4.4. **Визначте** нукліди **A-D**.

A	B	C	D
^{2}He	^{2}H	^{3}He	^{4}He

4.5. **Поясніть** чому до сих пір неможливо використовувати термоядерні реакції для виробництва енергії на Землі в промислових масштабах?

Термоядерні реакції потребують високих значень температури та тиску, які можливі тільки у зірках (чи термоядерній бомбі).

В іншому варіанті протон-протонного циклу нуклід, що утворився на третій стадії, взаємодіє з вже присутнім в найближчому оточенні ядром **D**; це призводить до подальшої послідовності реакцій:

$$\mathbf{C} + \mathbf{D} \rightarrow \mathbf{E} + \gamma,$$
$$\mathbf{E} + e^- \rightarrow \mathbf{F} + \nu_e,$$
$$\mathbf{F} + {}^1\text{H} \rightarrow 2\mathbf{D}.$$

4.6. **Розшифруйте** нукліди **E** та **F**.

E	F
^{7}Be	^{7}Li

Відомо що перетворення нукліда **E** в **F** відноситься до основних типів розпаду й називається К-захопленням. Період напіврозпаду для **E** становить приблизно 53 дні.

4.7. **Визначте**, скільки ядер нукліду **E** розпадеться через 159 днів, якщо початкова кількість зразку **E** становила 16 мг.

159 днів – це приблизно 3 періоди напіврозпаду ^{7}Be. Отже кількість зразку зменшиться в 8 разів, отже залишиться 2 мг. При цьому розпадеться 14 мг.
Порахуємо кількість ядер через число Авогадро:

$$N = \nu \cdot N_a = m \cdot N_a / M = 1{,}2 \cdot 10^{21} \text{ ядер}$$

Завдання 8.5. Heavy, not metal

Автор: Євгеній Минак



Залізний купорос ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) є одним з найбільш відомих кристалогідратів. Його блакитно-зелене забарвлення зумовлене комплексоутворенням йонів Fe^{2+} з молекулами води. При нагріванні кристалогідрати втрачають молекули води, перетворюючись на безводні солі. Часто це супроводжується зміною кольору. Наприклад, безводний $FeSO_4$ є безбарвним.

Сполука **A** також є кристалогідратом та має блакитно-зелене забарвлення. Наважку речовини **A** масою 10 г прожарили в інертній атмосфері до сталої маси, внаслідок чого утворилася безбарвна сполука **Б** масою 5,201 г.

Половину одержаної наважки сполуки **Б** розчинили у звичайній воді, а потім упарили цю воду, в результаті отримали 4,759 г залізного купоросу.

5.1. **Розшифруйте** сполуки **А** та **Б** та **напишіть** рівняння відповідних реакцій.

А - $FeSO_4 \cdot 7D_2O$; **Б –** $FeSO_4$;

$FeSO_4 \cdot 7D_2O \rightarrow FeSO_4 + 7D_2O$

$FeSO_4 + 7H_2O \rightarrow FeSO_4 \cdot 7H_2O$

Зменшення маси наважки після прожарювання пов'язане із втратою води. Тоді сполука **Б** має бути безводним $FeSO_4$, так як із неї отримують залізний купорос. Перевіримо:

$$M(Б) = \frac{m(Б)}{n(FeSO_4 \cdot 5H_2O)} = \frac{m(Б) \cdot M(FeSO_4 \cdot 7H_2O)}{m(FeSO_4 \cdot 7H_2O)} = \frac{2{,}6005 \cdot 278{,}02}{4{,}759} = 151{,}92 \ \frac{г}{моль}$$

Отже, **Б -** $FeSO_4$.

Тоді знайдемо молекулярну масу **А**:

$$M(A) = \frac{m(A)}{n(FeSO_4 \cdot 5H_2O) \cdot 2} = \frac{m(A) \cdot M(FeSO_4 \cdot 7H_2O)}{m(FeSO_4 \cdot 7H_2O)} = \frac{10 \cdot 278{,}02}{4{,}759 \cdot 2} = 292{,}1 \ \frac{г}{моль}$$

Такій молекулярній масі не відповідає жодний кристалогідрат типу $FeSO_4 \cdot xH_2O$.

Проте враховуючи колір даної сполуки та різницю у молекулярних масах з $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (14,08 г/моль), можна прийти до висновку, що **А -** це $FeSO_4 \cdot 7D_2O$.

Іншу половину наважки сполуки **Б** розчинили у 7 г води при 90°С, після чого охолодили до 15°С і відфільтрували одержаний осад залізного купоросу.

5.2. **Розрахуйте** масу осаду, якщо при 15°С у 10 г води розчиняється 2,88 г $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, а при 90°С – 10,1 г.

Розглянемо насичений розчин при 15°С. В 10 г води розчиняється 2,88 г $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, відповідно в кінцевому розчині масою 12,88г міститься:

$m(FeSO_4) = 2{,}88 * w(FeSO_4) = 1{,}574$ г

Нехай в осад випаде х моль залізного купоросу. Тоді в кінцевому розчині

$m(FeSO_4) = m_{поч}(FeSO_4) - m_{осад}(FeSO_4) = 2{,}6 - 151{,}92x$

$m_{розч} = m_{поч} - m_{осад}(FeSO_4 \cdot 7H_2O) = 2{,}6 + 7 - 278{,}03x$

Отримуємо рівняння:

$$\frac{1{,}574}{12{,}88} = \frac{2{,}6 - 151{,}92x}{9{,}6 - 278{,}03x}$$

X = 0,0121 моль; $m_{осад}(FeSO_4 \cdot 7H_2O)$ = **3,36 г**

5.3. **Вкажіть**, які з перелічених сполук є кристалогідратами.

■ $FeSO_4 \cdot 4H_2O$	■ $CoSO_4 \cdot 6D_2O$	□ $C_6(H_2O)_6$	■ $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$	■ $LiOH \cdot H_2O$

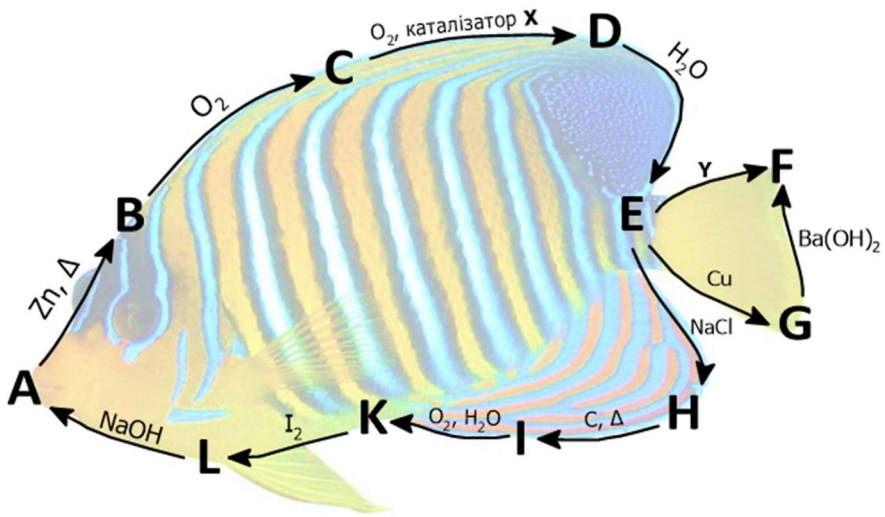
Завдання 8.6. Тропічна FISH

Автор: Сергій Коломоєць

Елемент **А** є невід'ємною частиною живих організмів і особливо широко представлений у рибі. Завдяки своїй здатності входити до складу амінокислот та білків, елемент **А** відіграє ключову роль у метаболічних процесах і функціонуванні м'язової тканини риб. Саме тому риба містить значну кількість цього елемента, що робить її цінною для раціону людини.

Одним з найяскравіших представників цього виду є тропічна риба. Цікавим є те, що вона, як і проста речовина елементу **А**, є *жовтою*. Одна з таких риб припливла зі схемою

хімічних перетворень, що стосуються елементу **A** («Δ» означає нагрівання, «C» означає вугілля в перетворенні **H→I**):



6.1. **Встановіть** елемент **A**, сполуки **B**—**L**, каталізатор **X** та метал **Y**, якщо відомо, що:
- **C**, **D** та **X** — оксиди;
- Масова частка Оксигену у **X** становить 43,99%;
- У перетворенні **E** на **G** та **E** на **H** вважайте **E** *концентрованою;*
- У всіх інших перетвореннях вважайте **E** *розбавленою;*
- **F**, **G**, **H** — солі з однаковим аніоном, **B** та **I** — теж солі з іншим однаковим аніоном;
- Масові частки Натрію та Оксигену у **K** дорівнюють 29,09 % та 30,35 % відповідно;
- Для повного перетворення **K**, що міститься в *20 мл 0,1M* розчину **K**, на **L** знадобилося *20 мл* розчину йоду з концентрацією *0,05M*. Масова частка елементу **A** у речовині **L** становить 47,46 %;
- При взаємодії **L** з NaOH утворюється речовина **A** та сіль, у якій елемент **A** має ступінь окиснення як у **C**.

За описом елемент **A** — Сульфур. При взаємодії сірки з металами утворюються сульфіди, отже **B** — ZnS. При його спалюванні утворюється SO_2, що згодом окиснюється до SO_3. Отже **C** — SO_2 а **D** — SO_3. Каталізатором для цього окиснення є V_2O_5, що також можливо підтвердити розрахунком масових часток. Позначимо невідомий елемент як Σ, тоді для оксидів $\Sigma_n O_m$ масова частка Оксигену обраховується за формулою: $w(O) = \frac{Ar(\Sigma)\times n}{Ar(\Sigma)\times n + Ar(O)\times m} \times 100\,\% = 56{,}02\,\%$

Для усіх комбінацій n та m, що мають сенс:

Формула	**Ar(Σ)**	**Елемент Σ**
Σ_2O	10,19	-
ΣO	20,38	-
Σ_2O_3	30,57	-
ΣO_2	40,76	-
Σ_2O_5	**50,95**	**V**
ΣO_3	61,14	-
Σ_2O_7	71,33	-
ΣO_4	81,52	-

Таким чином **X** — V_2O_5.

При гідролізі SO_3 утворюється сульфатна кислота, таким чином **E** — H_2SO_4. В реакції з міддю вона є концентрованою, отже розчиняє метал з утворенням сульфату, тобто **G** — $CuSO_4$, при обробці купрум сульфату розчином барій гідроксиду в результаті реакції обміну утворюється осад нерозчинного барій сульфату. Отже **F** — $BaSO_4$. Перетворення H_2SO_4 на $BaSO_4$ в одну стадію можливе з використанням барію, отже метал **Y** — Ba. В результаті реакції сульфатної кислоти з натрій хлоридом утворюється натрій сульфат. Отже **H** — Na_2SO_4. Таким чином, солі **F, G, H** дійсно мають однакові аніони та є сульфатами. При окисненні натрій сульфіду утворюється $Na_2S_2O_3$. Це можливо перевірити розрахунком:

Na	**S**	**O**
29,09%	100 % - (29,09 + 30,35)%	30,35%
29,09 / 23	40,56 / 32,07	30,35 / 16
1,2648	1,2648	1,8969
1,2648 / 1,2648	1,2648 / 1,2648	1,8969 / 1,2648
1	1	1,5
2	**2**	**3**

Розрахунок підтвердив припущення, отже **K** — $Na_2S_2O_3$. При реакції натрій тіосульфату з йодом утворюється $Na_2S_4O_6$. Дійти до цього висновку можливо за подомогою інформації в умовах: для повного перетворення **K** на **L** використовується деяка кількість йоду, причому реакція є кількісною. Для того, щоб розуміти у якому співвідношені реагували речовини розрахуємо їх кількість речовини:

$n(I_2) = C(I_2) \times V(I_2) = 0{,}05\ М \times 0{,}020\ л = 0{,}001$ моль

$n(Na_2S_2O_3) = C(Na_2S_2O_3) \times V(Na_2S_2O_3) = 0{,}1\ М \times 0{,}020\ л = 0{,}002$ моль,

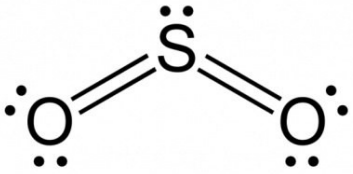
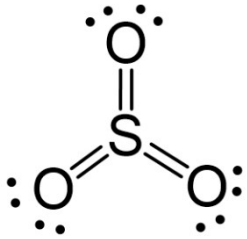
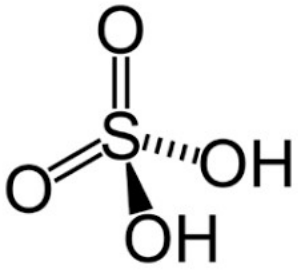
Отже $Na_2S_2O_3$ та йод реагували у співвідношені 2 : 1, що відповідає утворенню аніону $S_4O_6^{2-}$. Провівши розрахунок можливо також переконатися, що w(S) в $Na_2S_4O_6$ відповідає 47,46 %. Таким чином L — $Na_2S_4O_6$.

A	**B**	**C**	**D**	**E**	**F**	**G**	**H**	**I**	**K**
S	ZnS	SO_2	SO_3	H_2SO_4	$BaSO_4$	$CuSO_4$	Na_2SO_4	Na_2S	$Na_2S_2O_3$
L	**X**	**Y**							
$Na_2S_4O_6$	V_2O_5	Ba							

6.2. <u>Наведіть</u> рівняння усіх згаданих реакцій.

1	$Zn + S \Longrightarrow ZnS$
2	$2ZnS + 3O_2 \Longrightarrow 2ZnO + 2SO_2$
3	$2SO_2 + O_2 \Longrightarrow 2SO_3$
4	$SO_3 + H_2O \Longrightarrow H_2SO_4$
5	$H_2SO_4 + Ba \Longrightarrow BaSO_4 + H_2$
6	$2H_2SO_4 + Cu \Longrightarrow CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$
7	$CuSO_4 + Ba(OH)_2 \Longrightarrow BaSO_4 + Cu(OH)_2$
8	$H_2SO_4 + 2NaCl \Longrightarrow Na_2SO_4 + 2HCl$
9	$Na_2SO_4 + 4C \Longrightarrow Na_2S + 4CO$
10	$2Na_2S + 2O_2 + H_2O \Longrightarrow Na_2S_2O_3 + 2NaOH$
11	$2Na_2S_2O_3 + I_2 \Longrightarrow Na_2S_4O_6 + 2NaI$
12	$2Na_2S_4O_6 + 6NaOH \Longrightarrow 3S + 5Na_2SO_3 + 3H_2O$

6.3. Зобразіть просторову будову оксидів **C**, **D** та кислоти **E**.

C (SO_2)	**D** (SO_3)	**E** (H_2SO_4)
		

II теоретичний тур

Завдання 8.1. Контраст

Автор: Петро Галатин

Одним із найефективніших методів діагностики в медицині є магнітно-резонансна томографія (МРТ). Цей метод дає змогу одержати висококонтрастне зображення тканин тіла, і тому його широко застосовують для візуалізації тканин мозку, серця, м'язів, а також новоутворень. Для поліпшення візуалізації внутрішніх структур тіла використовують речовини для контрасту, одними з яких є сполуки металу **G**.

Речовина **A** є бінарною сполукою металу **G**, що містить 59,65% металу, який є f-елементом. Для її добування, оксид цього металу (речовина **B**) розчинили в розчині безоксигенової кислоти **C** з масовою часткою 10%, густиною 1,0474 г/мл, та концентрацією 2,872 моль/л.

1.1. Розшифруйте всі невідомі речовини.

c = ρw/M , звідси отримуємо, що M = 36,5, що відповідає HCl – речовина **C**
Знаючи що, сполука **A** – хлорид, а також завдяки розрахункам отримуємо, що сполука **A** – $GdCl_3$, а метал **G** – Gd.
W(Cl) = 100 – 59,65 = 40,35%
W = n·Ar/Mr → Mr = n·Ar/W=87,83n , при n = 3 Mr = 263,5
Сполука **B** – Gd_2O_3

1.2. Наведіть рівняння описаної вище реакції розчинення **B**.

$Gd_2O_3 + 6HCl = 2GdCl_3 + 3H_2O$

Речовина **A** утворює кристалогідрат **D** з вмістом води 29,07%.

1.3. Визначте формулу речовини **D.**

W=n*M(H2O)/M(D) → M(D)=n·$M(H_2O)$/W=61,92n, при n=6 M(D)=371,5 –$GdCl_3 \cdot 6H_2O$

1.4. Обчисліть об’єм води, який необхідно додати до кристалогідрату масою 3,525 г, щоб отримати розчин з масовою часткою 2,024%.

W= m(A)/m(р-ну) → m(р-ну)= m(A)/W
З формули кристалогідрату розраховуємо масу кристалічної води та солі:
x/263,5= 3,525-x/108, звідси x=2,5 г – m(A), m(H_2O крист.)=3,525-2,5=1,025 г
m(р-ну)= 2,5/0,02024 = 123,518 г, m(H_2O)=V(H_2O)= 123,518 – 3,525 =120 мл.

LIX Всеукраїнська олімпіада з хімії

Завдання 8.2. Сполука «Р»

Автор: Михайло Зайченко



Р – це неорганічна сполука, яка відіграє важливу роль у сучасних космічних технологіях. Завдяки своїм окисним властивостям, ця речовина використовується як основний компонент твердого ракетного палива. Зокрема, **Р** використовувався для виробництва пального для твердопаливних прискорювачів космічних кораблів Space Shuttle.

В лабораторних умовах речовину **Р** зручніше всього отримати реакцією обміну амоній гідрогенкарбонату та сильної одноосновної кислоти **А** (w(O) = 63,71%). Кислоту **А** отримують дією безводної сульфатної кислоти на речовину **В**, що є калієвою сіллю кислоти **А**. Сіль **В** можна отримати обережним нагріванням солі **С** (бертолетова сіль), причому молярна маса солі **В** в 1,13 рази більша за молярну масу солі **С**. Сіль **С** може бути отримана пропусканням жовто-зеленого газу **D**, що є простою речовиною, через гарячий розчин калій гідроксиду.

2.1. <u>Розшифруйте</u> зашифровані сполуки **A-D**, **P**.

Сіль **С** – $KClO_3$, отже молярна маса солі **В** – 138.5 г/моль, що відповідає $KClO_4$. Отже кислота **А** – $HClO_4$ (підтверджується масовою часткою Оксигену)				
А – $HClO_4$	**В** – $KClO_4$	**С** – $KClO_3$	**D** – Cl_2	**Р** – NH_4ClO_4

2.2. <u>Наведіть</u> рівняння всіх згаданих в умові реакцій.

$HClO_4 + NH_4HCO_3 = NH_4ClO_4 + CO_2 + H_2O$
$2KClO_4 + H_2SO_4 = 2HClO_4 + K_2SO_4$
$4KClO_3 = 3KClO_4 + KCl$
$6KOH + 3Cl_2 = 5KCl + KClO_3 + 3H_2O$

Розкладання **Р** в залежності від температури може відбуватися з утворенням різних продуктів реакцій. Наприклад, за температури більше 300°C утворюється бінарний газ **Е** (w(N)= 46,67%), а за температури 200°C - бінарний газ **F** (w(N)= 63,65%).

2.3. <u>Напишіть</u> рівняння згаданих реакції розкладу **Р,** розшифруйте сполуки **Е** та **F**.

Е – NO, **F** – N_2O

$2NH_4ClO_4 = Cl_2 + O_2 + 2NO + 4H_2O$
$4NH_4ClO_4 = 2Cl_2 + 3O_2 + 2N_2O + 8H_2O$

Проте промислове виробництво таких речовин несе в собі небезпеку. Так, у 1988 році на заводі PEPCONE, США сталася пожежа. При цьому на заводі зберігалося близько 4500 тон матеріалу з масовим вмістом **Р** 40%. В результаті пожежі пролунала серія потужних вибухів, було зафіксовано два землетруси магнітудою 3,5 бали, двоє людей загинуло, сотні постраждали.

2.4. <u>Обчисліть</u> загальну енергію вибухів, враховуючи що при розкладі 1 моль **Р** виділяється 295,77 кДж енергії. (Якщо Вам не вдалося визначити склад **Р**, вважайте її молярну масу рівною 130 г/моль).

$E = 4{,}53 \cdot 10^{12}$ Дж
$E = 4{,}095 \cdot 10^{12}$ Дж (для молярної маси 130 г/моль)

LIX Всеукраїнська олімпіада з хімії

Завдання 8.3. Газовий п'єдестал

Автор: Володимир Краплина

Азот, кисень та аргон є найпоширенішими газами в атмосфері Землі, тому сьогодні будемо говорити про суміш цих газів і що цікавого можна з нею зробити.

В герметичній колбі об'ємом 4 л за температури 40,85°C міститься суміш N_2, O_2 та Ar. Тиск в колбі складає 202,32 кПа. До колби додали стехіометричну кількість чадного газу та нагріли до 700°C, щоб весь чадний газ прореагував. Після охолодження до початкової температури тиск в колбі склав 274,11 кПа.

3.1. **Визначте** масу O_2 (в грамах) в початковій суміші та **напишіть** рівняння реакції, що відбулася.

Запишемо рівняння реакцій що відбуваються в колбі:

$$2CO + O_2 = 2CO_2$$

Розглянемо зміну тисків в системі:

Нехай $p(O_2) = x$, тоді додано $p(CO) = 2x$ а $p(CO_2) = 2x$

$\Delta P = p(CO_2) + p(CO) - p(O_2) = x = p(O_2) = 71{,}79$ кПа

Тоді: $m(O_2) = \frac{M_r(O_2) \cdot p(O_2) \cdot V}{R \cdot T} = 3{,}52$ г

Після цього отриману суміш газів пропустили через надлишок розчину NaOH, повернули в колбу і додали платиновий пил (каталізатор) та вдвічі більше H_2 ніж потрібно для реакції. Колбу знову нагріли до 700°C. При цьому реакція з воднем пройшла повністю. Після повернення до початкової температури суміш газів пропустили через надлишок розчину H_2SO_4, з яким повністю прореагував один із газів. Залишкову суміш газів повернули до колби і встановили початкові умови. Тиск у колбі склав 234,95 кПа.

3.2. **Визначте** масу N_2 та Ar в початковій суміші і **напишіть** рівняння реакцій, що відбулися.

Запишемо рівняння реакцій:

$CO_2 + 2NaOH = Na_2CO_3 + H_2O$

$N_2 + 3H_2 = 2NH_3$

$2NH_3 + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4$

Сульфатну кислоту додали, щоб вона прореагувала з амоніаком і він не впливав на кінцевий загальний тиск системи.

Розглянемо зміну тисків в системі:

Нехай $p(N_2) = x$, тоді $p(H_2) = 6x$, $p(CO_2) = 143{,}58$ кПа (з пункту 1)

$\Delta P = p(H_2)/2 - p(N_2) - p(CO_2) = 2x - 143{,}58 = P_{кінц2} - P_{кінц1} = 104{,}43$ кПа => $x = 52{,}22$ кПа

Отже $p(N_2) = 52{,}22$ кПа, тоді:

$$m(N_2) = \frac{M_r(N_2) \cdot p(N_2) \cdot V}{R \cdot T} = 2{,}24 \text{ г}$$

Після цього знайдемо m(Ar):

$p(Ar) = P_{поч1} - (p(O_2) + p(N_2)) = 78{,}31$ кПа

$$m(Ar) = \frac{M_r(Ar) \cdot p(Ar) \cdot V}{R \cdot T} = 4{,}79 \text{ г}$$

3.3. Уявіть, що в початковій суміші аргон замінили такою ж масою гелію. При цьому **густина** суміші **(відповідь обведіть)**:

- збільшилась
- зменшилась
- **не змінилась**

Наостанок перевіримо вашу обізнаність в фізико-хімічних характеристиках газів.

3.4. **Який** з газів є безбарвним **(відповідь обведіть)**?

- Cl_2
- NO_2
- **Ar**
- O_3

Завдання 8.4. Кому треба електрон

Автор: Олександр Згінник

Енергія n-ї йонізації відповідає найменшій енергії, необхідної для видалення найбільш слабкозв'язаного електрона з частинки, що має заряд (n – 1). Простіше кажучи, перша енергія йонізації - це енергія, яка потрібна, щоб відірвати електрон від нейтрального атома, друга енергія йонізації відповідає відриву електрону від утвореного однозарядного катіону, третя – відриву електрона від двозарядного катіону, і так далі. Наприклад, друга енергія йонізації Карбону відповідає перетворенню $C^+ \rightarrow C^{2+} + e^-$

Нижче подані значення енергій йонізації для Карбону:

N	1	2	3	4	5
E, кДж/моль	1 086	2 352	4 620	6 222	37 827

4.1. **Розрахуйте** енергію, необхідну для того, щоб відірвати чотири електрони від атому С. Обчислення проведіть для 1 моль атомів Карбону.

$E=E_1+E_2+E_3+E_4=14\ 280$ кДж/моль

4.2. Як ми бачимо, енергія йонізації збільшується зі значенням n. **Поясніть**, чому та **передбачте**, чи буде ця тенденція залежати від елемента.

Чим більший початковий заряд атома, тим більше енергії треба докласти, щоб відірвати ще один електрон, адже позитивний та негативний заряди притягуються одне до одного. Математично це можна побачити із закону Кулона: $E=k_e q_1 q_2/r^2$. Оскільки це універсальний закон, то тенденція не буде залежати від елемента.

4.3. **Поясніть**, чому п'ята енергія йонізації для Карбону настільки сильно відрізняється від попередніх.

Для того щоб відірвати п'ятий електрон Карбону, треба зруйнувати повністю заповнений перший електронний рівень, що енергетично невигідно, бо енергія електронів першого електронного рівня набагато менша ніж другого.

4.4. **Відмітьте** правильне твердження серед поданих нижче. Відповідь **поясніть**.

- Енергії йонізації Силіцію будуть більші, ніж відповідні енергії йонізації Карбону
- **Енергії йонізації Силіцію будуть менші, ніж відповідні енергії йонізації Карбону**
- Енергії йонізації Силіцію будуть ідентичні до відповідних енергій йонізації Карбону

Енергії йонізації Силіцію будуть менші, ніж відповідні енергії йонізації Карбону, тому що у Силіцію електрони знаходяться далі від ядра і утримуються менш міцно.

Нижче подані значення енергій йонізації для Елемента **X**:

N	1	2	3	4	5
E, кДж/моль	801	2 427	3 660	25 026	32 826

4.5. **Передбачте**, в якій групі знаходиться елемент **X**. Відповідь **коротко поясніть**.

Елемент X знаходиться в 3-й групі, тому що є дуже великий стрибок в четвертій енергії йонізації, який відповідає видаленню електрона з нижчого електронного рівня.

Енергія n-ї спорідненості до електрона – це енергія, яка виділяється чи поглинається при захопленні електрона атомом або йоном з зарядом (1-n). Інакше кажучи, перша енергія спорідненості до електрона - це енергія, яка виділяється чи поглинається при захопленні електрона нейтральним атомом, друга енергія спорідненості до електрона - це енергія, яка виділяється чи поглинається при захопленні електрона утвореним однозарядним аніоном, третя – при захопленні електрона двозарядним аніоном, і так далі.

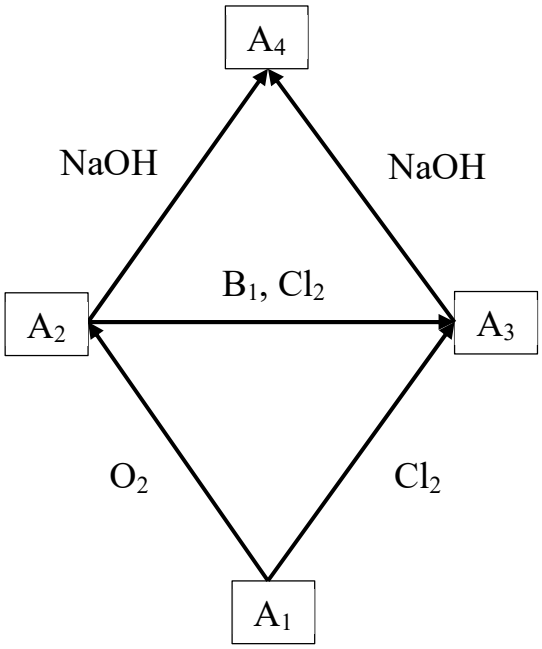
4.6. **Розрахуйте енергію** та **вкажіть, поглинається вона чи виділяється,** при переході електрона від атомарного Na до атомарного Cl, якщо перша енергія спорідненості до електрона для Cl дорівнює 328,8 кДж/моль, а перша енергія іонізації для Na складає 495,8 кДж/моль.

$E=E_{ion}-E_{sp}=167$ кДж/моль
Поглинається 167 кДж/моль

Завдання 8.5. Геометричні фігури

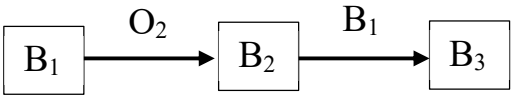
Автор: Антон Зуйков

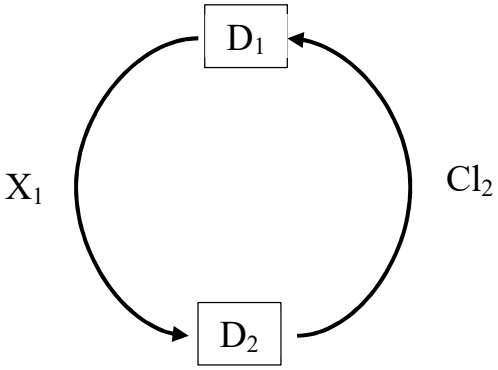
В хімії часто використовується математика. В цій задачі пропонуємо Вам трохи погратися з геометричними фігурами.



Ромб – фігура чарівна,
В ній рівних сторін сповна.
Діагоналі хрест кладуть,
Форми досконалість тут!

Лінія тягнеться легко й рівно,
Може бути прямою, а може – кривою.
Веде нас уперед, не знає межі,
Малює узори у просторі й тиші.





Коло рівне, без кутів,
Досконале поміж всіх.
Центр один, а шлях без краю,
Форму кращу хто ще знає?

Всі вірші згенеровано штучним інтелектом (з виправленням граматичних помилок та деяких слів)

Відомо, що:

- **A_1**, **B_1**, **D_1**, **X_1** – прості речовини;
- **D_2** – кислота;
- **A_4** містить наступні елементи: Na (22,58%), O (62,85%), H (3,96%) та ще один елемент;
- В **A_3** цього елементу 9,23% за масою;
- **B_2** і **B_3** бінарні речовини та є газами. Відносна густина **B_2** за **B_3** дорівнює 1,57;
- **D_1** – за н.у. є рідиною бурого кольору;
- **X_1** – газ, що з вибухом реагує з киснем з утворенням поширеної у природі і всім знайомої рідини **X_2**.

5.1. Встановіть всі зашифровані речовини.

З того, що **A_1** проста речовина, яка реагує з хлором з утворенням **A_3**, можемо зробити висновок, що **A_3** хлорид, тобто бінарна сполука, один з елементів якої – Хлор. Позначимо через E невідомий елемент. Тоді ECl_n це **A_3**.

$$w(E) = \frac{M_r(E)}{M_r(E) + 35{,}45n} = 0{,}0923$$

$$M_r(E)(1 - 0{,}0923) = 35{,}45 \times 0{,}0923 \times n 0{,}9077 M_r(E) = 3{,}2720n$$

$$M_r(E) = 3{,}60n$$

Валентність n	M_r (E)	Елемент E
1	3,6	-
2	7,2	-
3	10,8	B
4	14,4	N?
5	18	-
6	21,6	-
7	25,2	-
8	28,8	-

Робимо висновок, що невідомий елемент – Бор. **A_2** – бор оксид. Знайдемо формулу **A_4**.

$Na_aH_bB_cO_d$

$$a \div b \div c \div d = \frac{w(Na)}{M_r(Na)} \div \frac{w(H)}{M_r(H)} \div \frac{w(B)}{M_r(B)} \div \frac{w(O)}{M_r(O)}$$
$$= \frac{0{,}2258}{23} \div \frac{0{,}0396}{1} \div \frac{1 - 0{,}2258 - 0{,}0396 - 0{,}6286}{10{,}8} \div \frac{0{,}6285}{16}$$
$$= 0{,}0098 \div 0{,}0396 \div 0{,}0098 \div 0{,}0393 = 1 \div 4 \div 1 \div 4$$

NaH_4BO_4, тобто $Na[B(OH)_4]$

Оскільки **B_2** і **B_3** бінарні сполуки та є газами, а **B_1** проста речовина, що дає **B_2** після реакції з киснем і більше ніяких речовин на схемі немає, то **B_2** і **B_3** є оксидами. Тоді (E' невідомий елемент, що утворює **B_1**)

$$\frac{M(B_2)}{M(B_3)} = \frac{M(E') + 16(m+l)}{M(E') + 16m} = 1{,}57$$
$$0{,}57M(E') = 16l - 9{,}12m$$
$$M(E') = 28l - 16m$$

Ми записуємо масу **B_2** так, тому що вона більше за масу **B_3** на деякий множник, помножений на 16, тобто на $16l$, оскільки оксид **B_2** має більше Оксигену в своєму складі. Якщо $l = m$, а також беручи до уваги хімічні властивості цих сполук, робимо висновок, що **B_1** – C, **B_2** – CO_2, **B_3** – CO.

З тверджень, що **D_1** – проста речовина, рідина бурого кольору, **X_1** з вибухом реагує з киснем, а також реагує з **D_1**, утворюючи кислоту **D_2** (яка в свою чергу реагує з хлором з виділенням знову простої речовини **D_1**), то робимо висновок, що ідеться про бром, водень та бромоводень.

A_1	**A_2**	**A_3**	**A_4**	**B_1**
B	**B_2O_3**	**BCl_3**	**$Na[B(OH)_4]$**	**C**

B_2	**B_3**	**D_1**	**D_2**	**X_1**	**X_2**
CO_2	**CO**	**Br_2**	**HBr**	**H_2**	**H_2O**

5.2 <u>Напишіть</u> рівняння всіх згаданих реакцій (10 реакцій).

$4B + 3O_2 = 2B_2O_3$
$2B + 3Cl_2 = 2BCl_3$
$B_2O_3 + 3C + 3Cl_2 = 2BCl_3 + 3CO$
$B_2O_3 + 2NaOH + 3H_2O = 2Na[B(OH)_4]$
$BCl_3 + 4NaOH = Na[B(OH)_4] + 3NaCl$
$C + O_2 = CO_2$
$CO_2 + C = 2CO$
$Br_2 + H_2 = 2HBr$
$2HBr + Cl_2 = 2HCl + Br_2$
$2H_2 + O_2 = 2H_2O$

5.3. <u>Надайте</u> визначення поняттю «каталізатор».

Каталізатор – це речовина, яка збільшує швидкість хімічної реакції, але при цьому не витрачається в ході реакції.

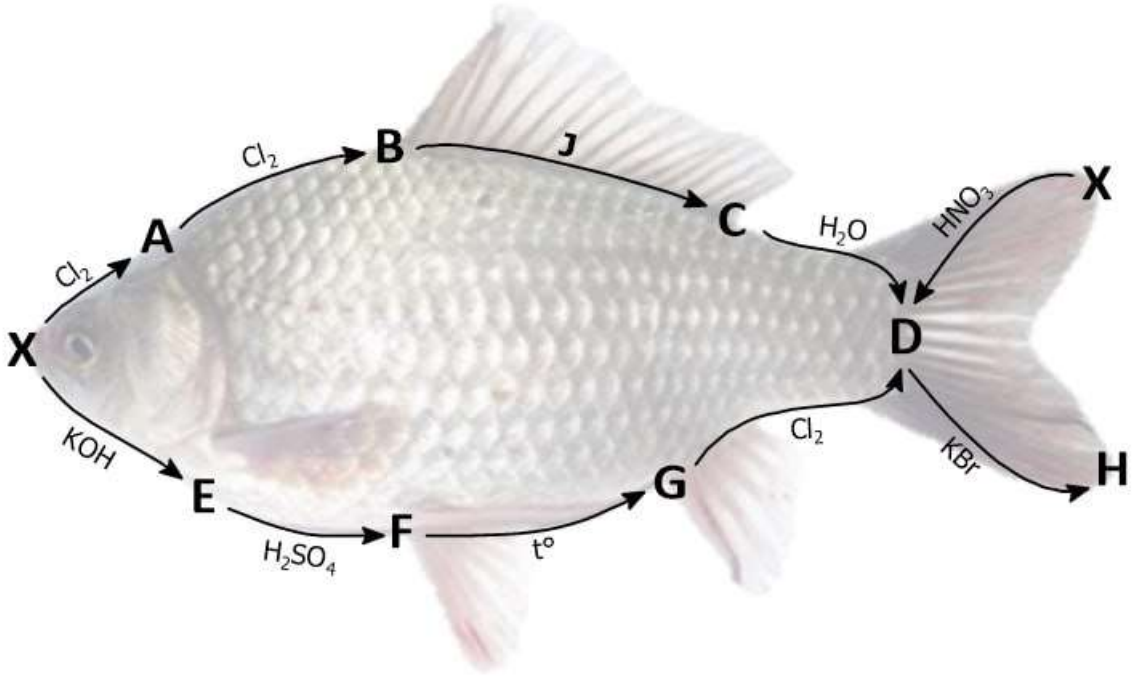
LIX Всеукраїнська олімпіада з хімії

Завдання 8.6. Річкова FISH

Автор: Олексій Вєньський

Елемент **X** є незамінним для нашого організму. Його сполуки є важливими складовими кісток, зубів і навіть ДНК та РНК. Неможливо й уявити функціонування мембран клітин без речовин, що містять **X**. В дитинстві нам часто казали, що потрібно їсти більше риби, бо в ній є **X**.

Найпоширенішою рибою у прісноводних водоймах є карась. Навіть ця риба знає хімію елементу **X**. Одного разу двоє рибалок ловили рибу і їм пощастило впіймати особливого карася. Рибина була не промах і заключила з рибалками парі – якщо вони не зможуть повністю розшифрувати схему перетворень **X**, муситимуть випустити карася назад у воду, якщо ж розшифрують, зможуть його приготувати. Оскільки рибалки прогулювали хімію у школі, вони програли й лишились без обіду. Проте умови задачі в них збереглись - ось вони:



Найактивніша алотропна модифікація елементу **X** має біле забарвлення з жовтуватим відтінком. Ця алотропна модифікація легко вступає у взаємодію з хлором, яка відбувається поетапно. Спочатку утворюється речовина **A**, при продовженні хлорування **A** перетворюється на **B**. Також **X** легко реагує з киснем з утворенням речовини **J**, що містить у своєму складі 14 атомів. Взаємодією **B** з **J** отримують речовину **C**, яка складається з трьох елементів та містить один подвійний зв'язок. Масові частки елементів в **C**: w(O) = 10,44%, w(**X**) = 20,2%. **C** активно взаємодіє з водою з утворенням відомої та важливої кислоти **D**.

Проте **D** - не єдина кислота елементу **X**. Так лише одна алотропна модифікація **X** гарно диспропорціонує у водному розчині калій гідроксиду з утворенням солі **E** з w(O) = 30,75% та бінарного газу **I**. У розчині сульфатної кислоти сіль **E** перетворюється на кислоту **F**, що має відновні властивості. Сильне нагрівання розчину **F** призводить до появи нової кислоти **G** з w(O) = 58,56% та до виділення газу **I**. **G** в свою чергу окиснюється до **D** пропусканням через розчин хлору. Кислоту **D** можна отримати й в одну стадію взаємодією **X** з концентрованою нітратною кислотою. Сама ж кислота **D** є важливою для промисловості і використовується для добування деяких галогеноводнів з їх солей. Так гідрогенбромід добувають взаємодією кислоти **D** з калій бромідом. Другим продуктом реакції є сіль **H** з w(O) = 47,03%.

6.1. **Знайдіть** усі зашифровані сполуки якщо відомо що **F** – одноосновна, **G** – двохосновна, **D** – трьохосновна кислоти.

За описом ідеться про елемент Фосфор і його алотропну модифікацію білий фосфор **X** – P_4. Згоряння фосфору в хлорі відбувається з утворенням спочатку **A** – PCl_3 і далі **B** – PCl_5. При повному згорянні фосфору у кисні утворюється оксид **J** – P_4O_{10}. Речовина **C** містить у своєму складі 3 елементи, отже третім є Cl. w(Cl) = 100 – 10,44 – 20,20 = 69,36%. Виведемо формулу:

P	O	Cl
$\frac{20,20}{30,97}$	$\frac{10,44}{16}$	$\frac{69,36}{36,45}$
0,6522	0,6525	1,9565 |:0,6522
1	1	3

Отже **C** – $POCl_3$. Гідроліз для нього проходить як і для пентахлориду, без зміни ступенів окиснення **D** - H_3PO_4. Диспропорціонування відбувається з утворенням двох речовин з меншим та більшим ступенем окиснення, ніж вихідний. Тож **I** – PH_3. Знаючи w(O) можемо розрахувати Mr = $\frac{n \times M(O) \times 100\%}{w}$ для **E**, та віднімаючи від неї nO та P і в результаті встановити речовину:

n(O)	Mr	Mr – M(P) – nM(O)
1	52,03	5,06
2	104,07	41,09 = 1K + 2H
3	156,10	77,12
4	208,13	113,15

Єдиним підходящим варіантом є KH_2PO_2, тоді **E** – KH_2PO_2, **F** – H_3PO_2. Наступна реакція теж є реакцією диспропорціонування. За наведеним алгоритмом для **E** отримаємо, що **G** – H_3PO_3. Для **H** за цим самим алгоритмом враховуючи, що це ортофосфат, отримаємо що **H** – KH_2PO_4

X	**A**	**B**	**C**	**D**	**E**
P_4	PCl_3	PCl_5	$POCl_3$	H_3PO_4	KH_2PO_2

F	**G**	**H**	**I**	**J**
H_3PO_2	H_3PO_3	KH_2PO_4	PH_3	P_4O_{10}

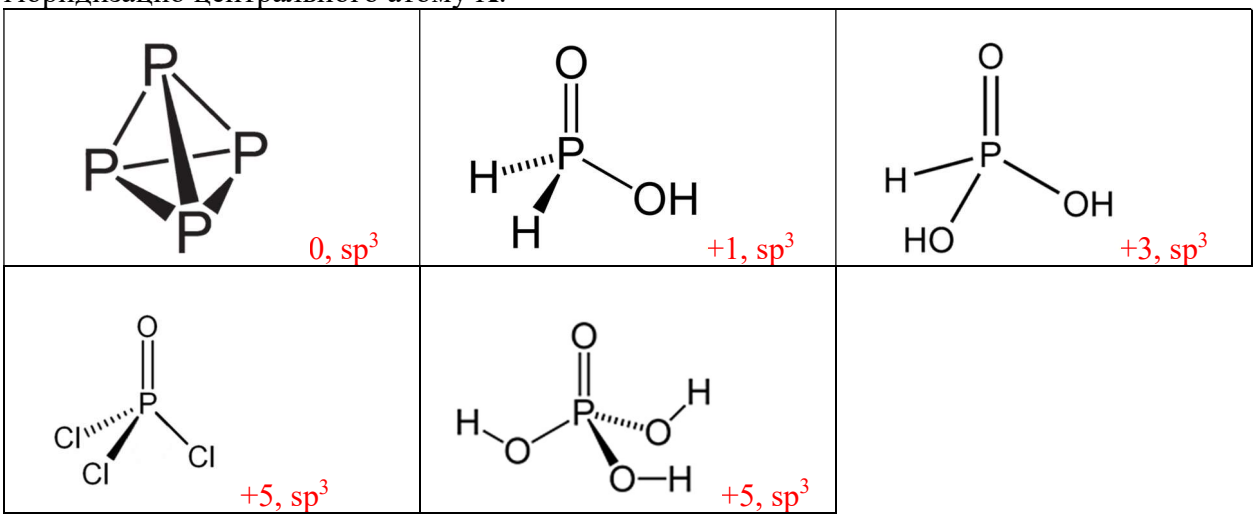
6.2. **Наведіть** усі рівняння реакцій згаданих в умові задачі та схемах перетворень.

$P_4 + 6Cl_2 = 4PCl_3$
$PCl_3 + Cl_2 = PCl_5$
$P_4 + 5O_2 = P_4O_{10}$
$6PCl_5 + P_4O_{10} = 10POCl_3$
$POCl_3 + 3H_2O = H_3PO_4 + 3HCl$
$P_4 + 3KOH + 3H_2O = PH_3 + 3KH_2PO_2$
$2KH_2PO_2 + H_2SO_4 = 2H_3PO_2 + K_2SO_4$
$3H_3PO_2 = PH_3 + 2H_3PO_3$
$H_3PO_3 + Cl_2 + H_2O = H_3PO_4 + 2HCl$
$P_4 + 20HNO_3 = 4H_3PO_4 + 20NO_2 + 4H_2O$
$H_3PO_4 + KBr = KH_2PO_4 + HBr$

6.3. **Поясніть**, що таке алотропні модифікації? **Наведіть** назви принаймні трьох алотропних модифікацій елементу **X**.

Алотропні модифікації – різні прості речовини, утворені одним елементом. Білий фосфор, червоний фосфор, чорний фосфор.

6.4. **Зобразіть** просторову будову **X**, **F**, **G**, **C**, **D**. Для кожної речовини **вкажіть** гібридизацію центрального атому **X**.



Практичний тур

Завдання 8.1.1 Розділення суміші твердих речовин

Автор: Кохан Олександр, Ляпунов Олександр

Розділення сумішей – досить типова задача, для якої не існує універсального розв'язку. Послідовність дій залежить від кількості компонентів суміші, їх властивостей та конкретної задачі – які саме з компонентів необхідно виділити у чистому вигляді. Вашій увазі пропонується розділення суміші, що містить розчинну у воді неорганічну сіль (**K_2CrO_4** або **$CuSO_4 \cdot 5H_2O$**), нерозчинну сіль (**$CaCO_3$**) та механічні домішки (**скляні кульки**). Обробка цієї суміші водою призведе до розчинення розчинної солі. Після фільтрування та висушування залишиться суміш кальцій карбонату та механічних домішок. За різницею маси можна визначити масу розчинної солі. Обробка утвореної суміші сильною кислотою, наприклад хлоридною, призведе до хімічної взаємодії та розчинення карбонату за реакцією **$CaCO_3 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + H_2O + CO_2\uparrow$**. Залишок після фільтрування та висушування є механічними домішками, а за різницею маси можна визначити масу кальцій карбонату.

Реактиви на робочому місці

Назва	Стан	Концентрація	*Кількість*	Маркування
Хлоридна кислота	Водний розчин	10%	50 мл	HCl
Досліджувана суміш	Твердий	–	–	Задача

Перелік обладнання та посуду на робочому місці

1. Лійка для рідин – 1 од.
2. Скляна паличка – 1 од.
3. Мірний циліндр на 50 мл – 1 од.
4. Стакан на 100 мл – 1 од.

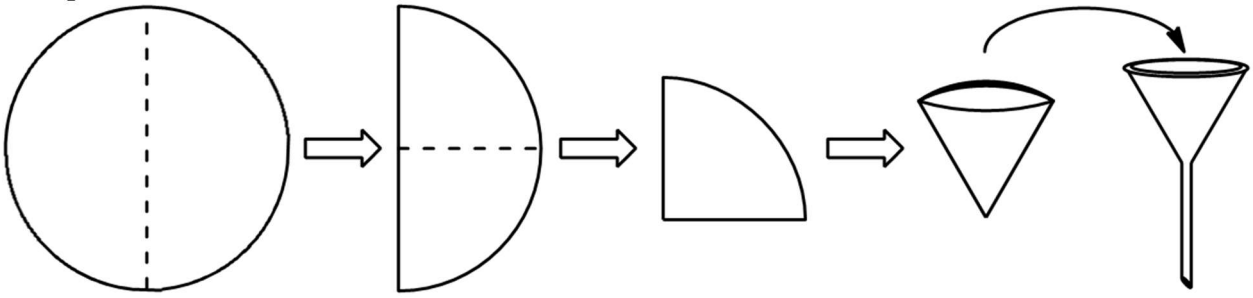
5. Колба конічна на 250 мл – 2 од.
6. Фільтр паперовий – 2 од.
7. Промивалка з дистильованою водою – 1 од.

Перелік обладнання загального користування

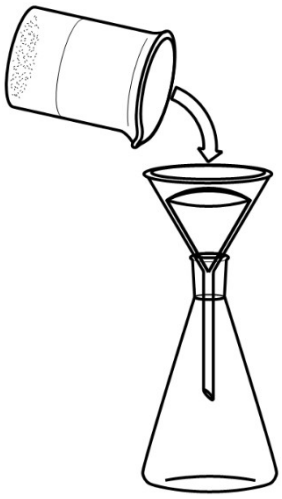
1. Ваги – 3 од. (по 1-ій в лабораторії)
2. Сушильна шафа – 3 од. (по 1-ій в лабораторії)
3. Папір для зважування

Хід роботи

1. Знайдіть на робочому місці віалу з надписом «**Варіант_№**» та запишіть її номер у комірку на початку сторінки.
2. Відкрутіть кришку та зважте віалу разом із сумішшю. Запишіть значення у ***Таблицю 1***.
3. Перенесіть вміст віали у стакан на 100 мл. За необхідності промийте стінки віали дистильованою водою, яку також перелийте у стакан із сумішшю.
4. Протріть віалу фільтрувальним папером від залишків суміші або води. Зважте **суху та чисту** віалу, запишіть її масу у ***Таблицю 1***. Розрахуйте та запишіть масу **вихідної** суміші.
5. Відміряйте 30-40 мл дистильованої води за допомогою мірного циліндру та додайте її у стакан із сумішшю. Перемішуйте скляною паличкою до повного розчинення розчинної солі (3-4 хвилини).
6. Підготуйте паперовий фільтр: складіть фільтр у 4 рази, відокремте один шар паперу від трьох та надайте йому форму конусу. Вставте фільтр у лійку, притисніть до стінок та змочіть водою з промивалки. Фільтр прилипне до стінок лійки та стане готовим до використання.



7. Помістіть лійку з фільтром у порожню конічну колбу на 250 мл.
8. Перелийте порціями вміст стакану на 100 мл у фільтр. Використовуючи промивалку з дистильованою водою кількісно перенесіть вміст стакану на фільтр. Зверніть увагу, що рівень розчину у лійці не має перевищувати країв фільтрувального паперу. Дочекайтесь поки вся рідина профільтрується.



9. Промийте вміст фільтру невеликою кількістю дистильованої води, дочекайтесь поки вся рідина профільтрується.
10. Повторіть процедуру.
11. Обережно дістаньте фільтр з лійки, тримаючи за тришарову частину та перемістіть у **тигель** (**зверніться до викладача**).
12. Помістіть тигель з фільтром у сушильну шафу на 40 хвилин (**зверніться до викладача**). В цей час виконуйте іншу задачу.
13. За 40 хвилин витягніть **тигель** з сушильної шафи (**зверніться до викладача**).
14. Поки фільтр охолоджується, промийте та протріть фільтрувальним папером стакан на 100 мл. Зважте його та запишіть масу у ***Таблицю 1***.

15. Назвемо осад у фільтрі **«Суміш_2»**. Обережно перенесіть **Суміш_2** з фільтру у стакан на 100 мл та зважте. Запишіть масу у ***Таблицю 1***. За різницею мас розрахуйте та запишіть масу **Суміш_2**.

16. Невеликими порціями при перемішуванні скляною паличкою додайте до стакану, що містить **Суміш_2**, 30–40 мл розчину хлоридної кислоти за допомогою мірного циліндру. Кожну наступну порцію кислоти додавайте після припинення бурхливої реакції. Залиште стакан до припинення виділення газу.

17. Складіть фільтр, профільтруйте та промийте осад таким чином, як це описано у пунктах 6–10 в іншу конічну колбу на 250 мл.

18. Перенесіть фільтр з осадом у **тигель** та помістіть у сушильну шафу на 30 хвилин (**зверніться до викладача**). В цей час виконуйте іншу задачу.

19. Витягніть **тигель** з сушильної шафи (**зверніться до викладача**).

20. Назвемо осад у фільтрі **«Залишок»**. Після охолодження обережно перенесіть **Залишок** у суху та чисту віалу, в якій знаходилась початкова суміш. Можете використовувати чисту та суху лійку.

21. Зважте віалу разом с осадом та запишіть масу у ***Таблицю 1***.

22. За різницею мас розрахуйте та запишіть масу **Залишку**. Масу віали ви вже знаєте, оскільки зважували на початку роботи.

23. Розрахуйте масові частки кожного з компонентів суміші та запишіть з точністю одного знаку після коми: **XX,X%**.

24. Дайте відповідь на питання 12–14.

Таблиця 1

№	Параметр	Значення
1	Маса віали з вихідною сумішшю, г	
2	Маса віали, г	
3	Маса **вихідної суміші**, г	
4	Маса порожнього стакану, г	
5	Маса стакану з **Суміш_2**, г	
6	Маса **Суміш_2**, г	
7	Маса віали з **Залишком**, г	
8	Маса **Залишку**, г	
9	Масова частка **солі**, XX,X%	
10	Масова частка **$CaCO_3$**, XX,X%	
11	Масова частка **механічних домішок**, XX,X%	

Які з компонентів вихідної суміші можливо виділити у чистому вигляді? (√)

Компонент		Так	Ні
12	Розчинна сіль		
13	$CaCO_3$		
14	Механічні домішки		

Місце для розрахунків

Суміш містить розчинну сіль розчинну у воді неорганічну сіль (K_2CrO_4 або $CuSO_4 \cdot 5H_2O$), нерозчинну сіль ($CaCO_3$) та механічні домішки (скляні кульки). Необхідно визначити масу вихідної суміші. Далі додають воду, сіль розчиняється у воді, утворену суміш карбонату кальцію та скляних кульок відфільтровують, висушують та зважують. За різницею визначають масу першого компоненту. До осаду далі додають хлоридну кислоту до повного розчинення кальцій карбонату. Осад фільтрують, промивають та сушать. Зважують та отримують масу скляних кульок. За різницею мас знаходять масу кальцій карбонату.

Оцінюється маса скляних кульок (перезважено після учасника), маси вихідної та проміжної сумішей, а також розрахунки з визначення масових часток компонентів.

Завдання 8.1.2 Розділення суміші рідких речовин

Автор: Кохан Олександр, Ляпунов Олександр

Наступне завдання – розділення суміші рідин, що необмежено змішуються одна з одною. Зазвичай для цього використовують фізичні методи: перегонка, виморожування та інші. Але іноді додавання іншої хімічної речовини до гомогенної суміші призводить до різкої зміни властивостей одного з рідких компонентів, змінюючи його здатність змішуватись з іншим. Ваша задача – розділити суміш води та органічного розчинника ТГФ, що змішуються у будь-яких співвідношеннях. Але, якщо до їх суміші додати калій карбонат у кількості, достатній для утворення насиченого водного розчину, ТГФ перестає змішуватись з водним розчином і виділяється з суміші майже кількісно. Подальше розділення компонентів виконується механічно.

Реактиви

Назва	Стан	Концентрація	*Кількість*	Маркування	Локація
Суміш рідин	Рідина	–	–	Задача	На робочому місці
Калій карбонат	Тверда речовина	Чиста речовина	4×100 г	K_2CO_3	Біля вагів

Перелік обладнання та посуду на робочому місці

1. Віала на 40 мл з задачею – 1 од.
2. Віала на 20 мл – 1 од.
3. Мірний циліндр на 50 мл – 1 од.
4. Піпетка Пастера на 3 мл – 1 од.

Хід роботи

1. Виміряйте об’єм вихідної суміші: відкрутіть кришку віали на 40 мл та перелийте її вміст у мірний циліндр. Запишіть значення у ***Таблицю 2***. Перелийте суміш назад у віалу.
2. Зважте на папері для зважування 4,5 г калій карбонату. Додайте його до віали з сумішшю, щільно закрутіть кришку та інтенсивно струшуйте до повного розчинення солі (1-2 хвилини).
3. Залиште віалу до повного розшарування рідин.

4. За цей час промийте циліндр дистильованою водою та етанолом (**зверніться до викладача**).
5. Відкрутіть кришку віали на 40 мл. За допомогою піпетки Пастера порціями відберіть верхній шар, що містить **ТГФ** та обережно перенесіть його у порожню віалу на 20 мл.
6. Нижній **водний** шар перелийте у чистий циліндр та запишіть його об'єм у ***Таблицю 2***.
7. За різницею об'ємів суміші та **водної фази** розрахуйте об'єм **ТГФ** та запишіть його об'єм у ***Таблицю 2***.
8. Розрахуйте об'ємні частки компонентів у суміші та запишіть у ***Таблицю 2***.

Таблиця 2

№	Параметр	Значення
1	Об'єм суміші, мл	
2	Об'єм **водної фази**, мл	
3	Об'єм **ТГФ**, мл	
4	Об'ємна частка **води** у суміші, XX%	
5	Об'ємна частка **ТГФ** у суміші, XX%	

Віала містить 25 мл суміші ТГФ-Вода. Необхідно зважити 4.5 г калій карбонату, додати до суміші, розчинити тверду фазу та дочекатись повного розділення фаз. Органічний шар збирають в окрему віалу, вимірюють об'єми органічної та водної фаз, розраховують вміст кожного з компонентів.

Оцінюється об'єм ТГФ (виміряно після учасника) та розрахунки об'ємних часток компонентів суміші.

Задача 8.2. Якісне визначення неорганічних речовин. Початковий рівень

Автор: Кохан Олександр, Ляпунов Олександр

Ваша задача – визначити вміст кожної пробірки з невідомим розчином. Ви можете використовувати допоміжні реактиви; попарне злиття невідомих розчинів; розчини, вміст яких ви достовірно визначили, та комбінацію цих підходів. **Кожна речовина вважається визначеною, якщо правильно вказано номер пробірки, наведено рівняння реакції (реакцій), необхідних для визначення, та візуальні ознаки визначення.**

Обладнання на робочому місці

1. Штатив для пробірок пластиковий на 20 пробірок – 1 од.
2. Пробірка скляна – 20 од.
3. Піпетка Пастера на 3 мл – 9 од.
4. Промивалка з дистильованою водою – 1 од.
5. Індикаторний папір

Реактиви на робочому місці

У 7 пронумерованих пробірках містяться водні розчини (по 15 мл) наступних речовин: $CuCl_2$, $AgNO_3$, Na_3PO_4, $Pb(NO_3)_2$, Na_2CO_3, $BaCl_2$, H_2SO_4, з концентрацією 0,1

моль/л. Допоміжні реагенти: NaOH (1M) та HCl (1M). Заповніть таблицю, вказавши: **номер пробірки**, **візуальні ознаки** та **рівняння реакцій**, що є необхідними для однозначного визначення речовини.

Речовина	**№ пробірки**	**Рівняння реакції(й)**	**Спостереження**
$CuCl_2$			
$AgNO_3$			
Na_3PO_4			
$Pb(NO_3)_2$			
Na_2CO_3			
$BaCl_2$			
H_2SO_4			

Задача – визначити вміст кожної пробірки, що містить розчин 1 з 7 неорганічних речовин. Можна використовувати допоміжні реактиви; попарне злиття невідомих розчинів; розчини, вміст яких достовірно визначено, та комбінацію цих підходів. Кожна речовина вважається визначеною, якщо правильно вказано номер пробірки, наведено рівняння реакції (реакцій), необхідних для визначення, та візуальні ознаки визначення.

LIX Всеукраїнська олімпіада з хімії

9 клас
I теоретичний тур (тести)

Автор: Пашко Микола

1. У якому рядку елементи розташовані у порядку зростання першої енергії йонізації?

A) Na, K, Rb
B) F, N, B
C) Cl, F, Ne
D) Cl, K, Na

2. Використовуючи наведені термохімічні рівняння:

$$½N_2(г) + ½O_2(г) \rightarrow NO(г)\ \Delta H° = 90.4\ кДж$$

$$½N_2(г) + O_2(г) \rightarrow NO_2(г)\ \Delta H° = 33.8\ кДж$$

$$2NO_2(г) \rightarrow N_2O_4(г)\ \Delta H° = -58.0\ кДж$$

обчисліть ΔH° (кДж) для реакції:

$$2NO(г) + O_2(г) \rightarrow N_2O_4(г)$$

A) -171,2 кДж
B) -35,2 кДж
C) -190,4 кДж
D) -156,6 кДж

$\Delta H^\circ = -2\Delta H_1 + 2\Delta H_2 + \Delta H_3$

3. Розгляньте наступні реакції:

$$X(NO_3)_2 + Y \rightarrow X + Y(NO_3)_2$$

$$X(NO_3)_2 + Z \rightarrow X + Z(NO_3)_2$$

$$Y(NO_3)_2 + Z \rightarrow \text{не реагує}$$

Який правильний порядок зростання активності металів X, Y, Z?

A) X < Y < Z
B) X < Z < Y
C) Z < Y < X
D) Z < X < Y

4. У реакції:

$$ClO_3^- + 5Cl^- + 6H^+ \rightarrow 3Cl_2 + 3H_2O$$

Окисник та відновник відповідно:

A) Cl^- і ClO_3^-
B) ClO_3^- і Cl^-
C) ClO_3^- і H^+
D) Cl^- і H^+

5. В таблиці наведено час, за який утворюється однакова кількість I_2 при наведених початкових концентраціях за 25°C:

$$S_2O_8^{2-} + 2I^- \rightarrow I_2 + 2SO_4^{2-}$$

Експеримент	Початкова $[S_2O_8^{2-}]$, М	Початкова $[I^-]$, М	Час, с
1	0,05	0,1	46
2	0,05	0,05	92
3	0,0125	0,1	184
4	0,1	0,025	?

Який очікуваний час для експерименту 4?

A) 46 с
B) 92 с
C) 138 с
D) 184 с

6. 300,0 мл насиченого розчину Li_2CO_3 було упарено до 80,0 мл. Яка маса твердого Li_2CO_3 утворилася? $K_{sp}(Li_2CO_3) = 4 \times 10^{-3}$

A) 1,03 г
B) 1,628 г
C) 2,22 г
D) 2,584 г

$K_{sp}(Li_2CO_3) = (2c)^2*c = 4 \times 10^{-3}$, c – концентрація насиченого розчину, розчинність

c = 0,1 M; m = 0,22*0,1*74 = 1,628 г

7. Яке рівняння константи рівноваги для реакції:

$$2SO_2(г) + O_2(г) \rightleftharpoons 2SO_3(г)$$

A) $K = 2[SO_3]/(2[SO_2] + [O_2])$
B) $K = (2[SO_2] + [O_2])/2[SO_3]$
C) $K = [SO_3]^2/([SO_2]^2 \cdot [O_2])$
D) $K = ([SO_2]^2 \cdot [O_2])/[SO_3]^2$

8. Яке значення pH розчину, отриманого додаванням 50 мл 0,2 моль $л^{-1}$ розчину натрію гідроксиду до 100 мл 0,25 моль $л^{-1}$ розчину оцтової кислоти?

K_a(оцтової кислоти) $= 1{,}75 \times 10^{-5}$

A) 4,58
B) 4,93
C) 2,88
D) 3,63

$\nu(NaOH)_{поч} = 0{,}05*0{,}2 = 0{,}01$ моль, $\nu(AcOH)_{поч} = 0{,}1*0{,}25 = 0{,}025$ моль

$\nu(AcOH)_{зал} = 0{,}015$ моль, $\nu(AcONa)_{утв} = 0{,}01$ моль

$pH = pKa + \log(C_{солі}/C_{кисл}) = -\log 1{,}75 \times 10^{-5} + \log(0{,}01/0{,}015) = 4{,}58$

9. Використовуючи стандартні потенціали відновлення:

$$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag \quad E° = 0{,}80 \text{ В}$$

$$Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe \quad E° = -0,44 \text{ В}$$

визначте стандартний потенціал для реакції:

$$Fe + 2Ag^+ \rightarrow Fe^{2+} + 2Ag$$

A) 0,34 В
B) 2,2 В
C) 1,16 В
D) 1,24 В

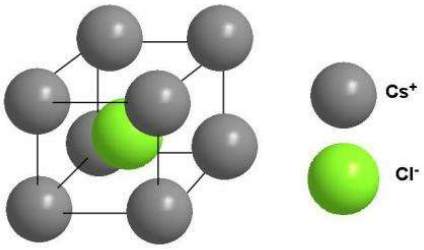
$E = E(Ag^+/Ag) - E(Fe^{2+}/Fe) = 0,8 – (-0,44) = 1,24$ В

10. Яка концентрація йонів калію в 350,0 мл водного розчину, що містить 12 г K_2SO_4?

A) 0,169 моль/л
B) 0,197 моль/л
C) 0,253 моль/л
D) 0,394 моль/л

$C = \frac{12/174}{0,35} * 2 = 0,394$ М

11. Цезій хлорид утворює кубічну елементарну комірку, зображену нижче, з довжиною ребра a = 410 пм. Яка густина CsCl?



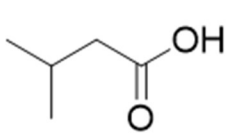
A) 3,59 г/см^3
B) 4,06 г/см^3
C) 4,89 г/см^3
D) 5,18 г/см^3

$\rho = \frac{m}{V} = \frac{Mr*N}{a^3*N_A} = \frac{168,4*1}{(410*10^{-10})^3*6.022*10^{23}} = 4,06$ г/см^3

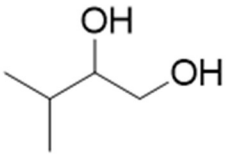
12. У якій молекулі є дві різні довжини зв’язків сульфур-флуор?

A) SF_6
B) SOF_2
C) SO_2F_2
D) SF_4

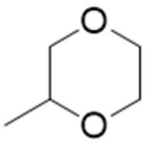
13. Які з наведених сполук є ізомерами?



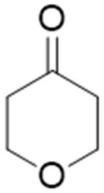
1



2



3



4

A) 1 і 2
B) 1 і 3
C) 2 і 3
D) 3 і 4

14. При додаванні 6 М розчину натрій гідроксиду до невідомої білої твердої речовини, ця речовина розчинилась. Яка речовина це може бути?

A) $Mg(OH)_2$
B) $Al(NO_3)_3$
C) $BaCO_3$
D) AgCl

15. Студент має 25 мл розчину, який може містити будь-які або всі з наступних катіонів у концентрації 0,01 М: Ba^{2+}, Ag^{+}, Mn^{2+}. До цього розчину додають 25 мл 1 М HCl, що спричиняє утворення осаду. Після фільтрування осаду, до фільтрату додають 1 М H_2SO_4 і знову утворюється осад. Яка речовина є другим осадом?

A) Ag_2SO_4
B) $BaSO_4$
C) Суміш $BaSO_4$ і $MnSO_4$
D) Суміш $BaSO_4$ і Ag_2SO_4

16. Який із наведених 0,1 М розчинів має найменше значення pH?

A) $Al_2(SO_4)_3$
B) $MgCl_2$
C) $NaHCO_3$
D) CH_3COONa

17. Електрохімічний елемент, в якому відбувається реакція:

$$Cu^{2+} + M \rightleftharpoons Cu + M^{2+}$$

має E° = 0,75 В. Стандартний електродний потенціал для $Cu^{2+} \rightarrow Cu$ становить 0,34 В. Яке значення стандартного електродного потенціалу для $M^{2+} \rightarrow M$?

A) 1,09 В
B) 0,410 В
C) -0,410 В
D) -1,09 В

$E = E(Cu^{2+}/Cu) - E(M^{2+}/M)$; $E(M^{2+}/M) = 0,34 - 0,75 = -0,410$ В

18. Початкова швидкість реакції

$$A + B \rightarrow \text{продукти}$$

змінюється в залежності від початкових концентрацій A і B наступним чином:

[A], M	[B], M	Початкова швидкість, моль/л*с
0,5	0,6	0,044
1	0,6	0,088
0,5	1,8	0,043

Яке рівняння швидкості для цієї реакції?

A) $r = k[A]$
B) $r = k[A][B]$
C) $r = k[A]^2[B]$
D) $r = k[A][B]^2$

19. Яка молекула має **НЕ**нульовий дипольний момент?

A) NF_3
B) SiF_4
C) BCl_3
D) PCl_5

20. Яка сума всіх коефіцієнтів наведеного рівняння, урівняного з найменшими цілими коефіцієнтами?

$$MnO_4^- + C_2O_4^{2-} + H^+ \rightarrow CO_2 + Mn^{2+} + H_2O$$

A) 26
B) 37
C) 43
D) 22

$$2MnO_4^- + 5C_2O_4^{2-} + 16H^+ \rightarrow 10CO_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O$$

21. Яка речовина може поглинати гарячу суміш CO_2 і H_2O без утворення кисню?

A) Na_2O_2
B) Li_2O
C) BaO_2
D) KO_2

22. Який об'єм CO_2 (за н.у.) утвориться при додаванні до 100 мл 0,2 моль $л^{-1}$ розчину натрій карбонату 70 мл 0,4 моль $л^{-1}$ розчину хлоридної кислоти?

A) 0,179 л
B) 0,314 л
C) 0,448 л
D) 0,627 л

$Na_2CO_3 + HCl = NaHCO_3 + NaCl$

$NaHCO_3 + HCl = NaCl + H_2O + CO_2$

$\nu(Na_2CO_3)_{поч} = 0,1*0,2 = 0,02$ моль, $\nu(HCl)_{поч} = 0,07*0,4 = 0,028$ моль

$\nu(CO_2) = 0,008$ моль, $V(CO_2) = 0,008*22,4 = 0,179$ л

23. Наведені нижче йони розташовані в порядку зростання радіусу, крім:

A) $Cu^{2+} < Ag^{+} < K^{+}$
B) $N^{3-} < O^{2-} < F^{-}$
C) $F^{-} < Cl^{-} < Br^{-}$
D) $Al^{3+} < Mg^{2+} < Na^{+}$

24. Який аніон може піддаватися як окисненню, так і відновленню?

A) MnO_4^{-}
B) SO_4^{2-}
C) ClO_3^{-}
D) S^{2-}

25. Масові частки елементів у сполуці становлять: Карбон – 68,85% Гідроген – 4,92% Оксиген – 26,23%. Яка її брутто-формула?

A) C_4H_6O
B) $C_9H_8O_3$
C) $C_8H_{10}O_2$
D) $C_7H_6O_2$

26. Який тип радіоактивного розпаду утворює дочірнє ядро з вищим атомним номером?

A) α (Альфа-розпад)
B) β^{-} (Бета-мінус розпад)
C) γ (Гамма-розпад)
D) β^{+} (Бета-плюс розпад)

27. Скільки нейтронів міститься в 10 грамах атомів $^{15}_{7}N$

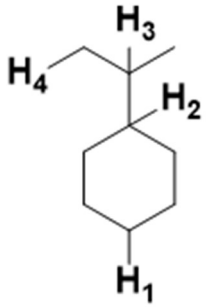
A) $3,01 \cdot 10^{24}$
B) $3,21 \cdot 10^{24}$
C) $3,44 \cdot 10^{24}$
D) $3,81 \cdot 10^{24}$

$N = \frac{10}{15} * 6,022 * 10^{23} * (15 - 7) = 3,21 * 10^{24}$

28. Який середній ступінь окиснення празеодиму в оксиді Pr_6O_{11}?

A) 3,11
B) 3,33
C) 3,67
D) 4,33

29. При заміні якого атому Гідрогену на Бром у наведеній речовині утворюється хіральна молекула?



A) H_1
B) H_2
C) H_3
D) H_4

30. Яка молекула є **НЕ**лінійною?

A) CO_2
B) N_2O
C) XeF_2
D) SO_2

31. Газоподібний вуглеводень має густину 1,37 г/л при 80°C та 720 ммHg. Яка його молекулярна формула?

A) C_2H_6
B) C_2H_4
C) C_3H_6
D) C_3H_8

V = 1 л; m = 1,37 г; 720 ммHg = 96 кПа; 80°C = 353,15 К

$\nu = \frac{PV}{RT} = \frac{96*1}{8,314*353,15} = 0,0327$ моль

M = 1,37/0,0327 = 41,9 г/моль (C_3H_6)

32. Які одиниці вимірювання константи швидкості k для рівняння швидкості

$$r=k[A][B]^2$$

якщо швидкість реакції виражена в моль·л$^{-1}$·с$^{-1}$?

A) л·моль·с
B) л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$
C) л^2·моль$^{-2}$·с$^{-1}$
D) л^3·моль$^{-3}$·с$^{-2}$

33. Скільки існує ізомерів з формулою C_6H_{14}?

A) 3
B) 4
C) 5
D) 6

34. Струм 2,0 А використовується для осадження Ni з 500 мл 1М розчину Ni^{2+}. Яка концентрація Ni^{2+} буде у розчині після 3 годин електролізу? Знехтуйте зміною об'єму розчину та вважайте, що вихід за струмом 100%?

A) 0,39 М
B) 0,46 М
C) 0,78 М
D) 0,89 М

$m = \frac{M*I*t}{n*F}$, $m(Ni)_{осад} = \frac{58,7*2*(3*60*60)}{2*96485} = 6,57$ г, $\nu(Ni)_{осад} = 0,112$ моль

$\nu(Ni)_{залиш} = 0,5*1 - 0,112 = 0,388$, $c(Ni)_{залиш} = 0,388/0,5 = 0,78$ М

35. Яке значення pH має 2%-ий (за масою) розчин амоніаку, якщо його густина дорівнює 0,99 г/мл, а $pK_b(NH_3) = 4,74$.

A) 10,56
B) 11,03
C) 11,33
D) 11,66

$V = 1$ л, $C(NH_3) = \nu(NH_3)/1 = \frac{1000*0,99*0,02}{17} = 1,165$ М

$pH = 14 - \frac{pK_a - \log(cNH_3)}{2} = 11,66$

36. 0,250 г елемента M реагує з надлишком фтору, утворюючи 0,547 г гексафториду MF_6. Який це елемент?

A) Cr
B) Mo
C) S
D) Te

$\nu(M) = \frac{1}{6} * \nu(F) = \frac{1}{6} * \left(\frac{0,547-0,25}{19}\right) = 2,605 * 10^{-3}$

$M = 0,25/2,605*10^{-3} = 95,96$ (Mo)

37. Який набір не містить іонних сполук?

A) NH_4Cl, OF_2, H_2S
B) CO_2, Cl_2, CCl_4
C) BF_3, AlF_3, TlF_3
D) I_2, CaO, CH_3Cl

38. Яка просторова будова BrF_5?

A) тетраедрична
B) тетрагонально-пірамідальна
C) октаедрична
D) пласка п'ятикутна

39. Яка реакція є окисненням? (В реакціях вказані лише молекули, що містять Карбон).

A) $CH_3CH_2OH \rightarrow CH_2{=}CH_2$
B) $CH_3CH_2OH \rightarrow CH_3CHO$
C) $CH_3CH_2OH + HCOOH \rightarrow CH_3CH_2OOCH$
D) $2\ CH_3CH_2OH \rightarrow CH_3CH_2OCH_2CH_3$

40. Яка гібридизація атому карбону, в молекулі CO_2?

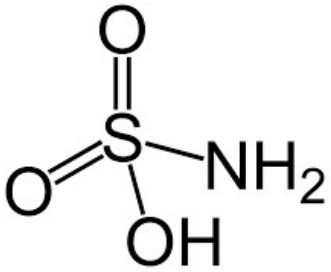
A) sp
B) sp^2
C) sp^3
D) sp^3d

II теоретичний тур

Завдання 9.1. Побутово-аналітична хімія

Автор: Коломоєць Сергій

Сульфамінова кислота (H_3NSO_3) є стандартною складовою комерційно доступних засобів для видалення ржі та вапняного нальоту. Визначення вмісту цієї кислоти у чистильних засобах відіграє важливу роль у контролі якості цих продуктів.



Визначення цієї кислоти можна провести за допомогою прямого алкаліметричного титрування з використанням стандартного розчину натрій гідроксиду.

До мірної колби об'ємом 200,00 мл було наважено 8,000 г зразку чистячого засобу **"X"**, який містить сульфамінову кислоту *(одноосновна у водному розчині)*, після чого вона була доповнена водою. Для визначення була відібрана аліквота об'ємом 20,00 мл, яка була відтитрована мірним розчином натрій гідроксиду з концентрацією 0,2 моль $л^{-1}$.

1.1 Розрахуйте масову частку сульфамінової кислоти у засобі **"X"**, на титрування пішло 5,76 мл розчину натрій гідроксиду. Вважайте, що інші складові засобу не впливають на pH розчину та результат титрування.

Рівняння реакції:
$HSO_3NH_2 + NaOH \rightarrow NaSO_3NH_2 + H_2O$
Стехіометрія між сульфаміновою кислотою та натрій гідроксидом становить 1:1. Звідси:
$n(H_3NSO_3,аліквота) = n(NaOH) = C(NaOH) \cdot V(NaOH) = 0,2$ моль $л^{-1} \cdot (5,76 \cdot 10^{-3})$ л $= 1,152 \cdot 10^{-3}$ моль
У мірній колбі ця кількість у 10 разів більша (200,0/20,00 = 10):
$n(H_3NSO_3,зразок) = 10 \cdot n(H_3NSO_3,аліквота) = 1,152 \cdot 10^{-2}$ моль
Відповідна маса дорівнює:
$m(H_3NSO_3,зразок) = n(H_3NSO_3,зразок) \cdot M(H_3NSO_3) =$
$= 1,152 \cdot 10^{-2}$ моль $\cdot$ 97,10 г $моль^{-1} = 1,119$ г

Масова частка:
$w(H_3NSO_3,зразок) = m(H_3NSO_3,зразок) / m(зразок) \cdot 100\ \% =$
$= 1,119$ г / 8,000 г $\cdot$ 100 % = **13,99**

1.2 Розрахуйте pKa сульфамінової кислоти, якщо відомо, що pH відібраної аліквоти до початку титрування становив 1,39.

$C(H_3NSO_3,аліквота) = n(H_3NSO_3,аліквота) / V(аліквота) = 0,0576$ M
$Ka = [H^+][A^-]/[HA]$

Для сильної кислоти:
$[H^+] = [A^-]$
$[H^+] = 10^{-pH}$
Таким чином:
$[HA] = C_0(H_3NSO_3$, аліквота)
$Ka = (10^{-1,39})^2/(0,0576 - 10^{-1,39}) = 0,1$

$pKa = -lg(Ka) =$ **1,00**

Іншим варіантом визначення є подвійне зворотне окисно-відновне титрування на основі церіметричного визначення нітритів. Цьому методу інші складові очищувальних засобів не заважають.

Титрування ґрунтується на тому, що під час взаємодії сульфамінової кислоти з нітритом вивільнюється еквівалентна кількість газоподібного азоту. До нітритів, що не прореагували, додається надлишок церієвої солі, яка окиснює їх. Надлишок церієвої солі визначається подальшим титруванням сіллю заліза(II) з використанням окисно-відновного індикатору, наприклад фероїну.

До *мірної колби №1* було зважено 8,000 грамів зразку чистячого засобу **"Y"**, який містить сульфамінову кислоту, після чого її об'єм було доведено водою до 200,00 мл. Наважка солі Мора $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ масою 1,750 г була розчинена у воді та 5 мл розбавленої сульфатної кислоти, після чого кількісно перенесена до *мірної колби №2* та доведена водою до об'єму 200,00 мл.

Для визначення вмісту сульфамінової кислоти було відібрано 10,00 мл аліквоти засобу **"Y"** з *мірної колби №1*. До неї додали 50,00 мл розчину натрій нітриту, концентрація якого складала 0,0100 моль $л^{-1}$ та деяку кількість розбавленої сульфатної кислоти, після чого до утвореного розчину додали 50,00 мл солі церію $Ce(SO_4)_2$ з концентрацією 0,0200 моль $л^{-1}$. Утворений розчин добре розмішали та залишили настоятися впродовж 30 хвилин, після чого відтитрували його мірним розчином солі Мора, його знадобилося 17,83 мл.

1.3 Розрахуйте концентрацію катіонів Fe^{2+} у мірному розчині солі Мора.

$C(Fe^{2+}) = C($сіль Мора$) = (m($сіль Мора$)/M($сіль Мора$))/V($мірна колба$) =$
$= (1,750$ г$/392$ г моль$^{-1})/0,20000$ л $=$ **0,0223 моль $л^{-1}$**

1.4 Наведіть йонні рівняння усіх трьох реакцій, які відбувалися під час визначення. *Підказка:* сульфамінова кислота реагує з нітритом у мольному співвідношенні 1:1, а під час відновлення солі церію утворюється Ce^{3+}.

Реакція **№ 1**	$H_3NSO_3 + NO_2^- \rightarrow HSO_4^- + N_2 + H_2O$
Реакція **№ 2**	$2Ce^{4+} + NO_2^- + H_2O \rightarrow 2Ce^{3+} + NO_3^- + 2H^+$
Реакція **№ 3**	$Ce^{4+} + Fe^{2+} \rightarrow Ce^{3+} + Fe^{3+}$

1.5 <u>Розрахуйте</u> масову частку сульфамінової кислоти у засобі **“Y”**

Загальна кількість іонів нітриту (NO_2^-) під час аналізу:

$n(NO_2^-,total) = n(H_3NSO_3,аліквота) + 0,5 \cdot n(Ce^{4+}/ NO_2^-)$

Загальна кількість іонів церію (Ce^{4+}) під час аналізу:

$n(Ce^{4+},total) = n(Ce^{4+}/NO_2^-) + n(Ce^{4+}/Fe^{2+})$

З’єднавши ці рівняння:

$n(NO_2^-,total) = n(H_3NSO_3,аліквота) + 0,5 \cdot [(Ce^{4+},total) - (Ce^{4+}/Fe^{2+})]$

Стехіометрія між церієм та залізом становить 1:1.

Звідси:

$n(Ce^{4+}/Fe^{2+}) = n(Fe^{2+})$

Таким чином для розрахунку маси сульфамінової кислоти:

$n(H_3NSO_3,аліквота) = n(NO_2^-,total) - 0,5 \cdot [n(Ce^{4+},total) - n(Fe^{2+})]$

$n(H_3NSO_3,аліквота) = C(NO_2^-) \cdot V(NO_2^-) - 0,5 \cdot [C(Ce^{4+}) \cdot V(Ce^{4+}) - C(Fe^{2+}) \cdot V(Fe^{2+})] =$

$= 0,0100\ М \cdot 0,05\ л - 0,5 \cdot [0,0200\ моль\ л^{-1} \cdot 0,05\ л - 0,0223 \cdot 0,01783\ л] =$ **$1,988 \cdot 10^{-4}$ моль**

У мірній колбі (а отже, в зразку) через розведення кількість сульфамінової кислоти в 20 разів більша:

$n(H_3NSO_3,зразок) = n(H_3NSO_3,аліквота) \cdot 20 = 3,976 \cdot 10^{-3}$ моль

$m(H_3NSO_3,зразок) = n(H_3NSO_3,зразок) \cdot M(H_3NSO_3) =$

$= 3,976 \cdot 10^{-3}$ моль $\cdot$ 97,10 г моль$^{-1}$ = 0,386 г

Масова частка:

$w(H_3NSO_3,зразок) = m(H_3NSO_3,зразок) / m(зразок) \cdot 100\ \% =$

$= 0,386\ г / 8,000\ г \cdot 100\ \% =$ **4,825 %**

1.6 <u>Які інші кислоти</u> можна знайти в очищувальних засобах від вапняного нальоту? Назвіть принаймні дві і напишіть їх формули та назви.

HCl → Хлороводнева кислота

H_3PO_4 → Ортофосфатна кислота, ортофосфорна кислота, фосфатна кислота

$H_2C_2O_4$ → Оксалатна кислота

$HOCH(CH_2COOH)_2$ → Лимонна кислота

1.7 <u>Поясніть,</u> чому мірні розчини Fe^{2+} та церієвої солі готують у сильнокислому середовищі.

Обидві солі мають схильність при найменшому підвищенні значення pH гідролізувати і утворювати нерозчинні комплекси.

1.8 <u>Яким іншим окисно-відновним</u> методом титрування можна визначати нітрит-іони?

Манганометрія, йодометрія, тощо.

Завдання 9.2. Терпени

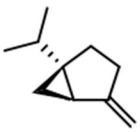
Автор: Бур'янов Володимир

Ялівéць звича́йний (*Juniperus communis* L.) — хвойна рослина роду ялівець родини кипарисових. Широко розповсюджена в Карпатах (нижній гірський лісовий пояс), на Поліссі, а також в українському Криму. Ялівець широко використовується як в медицині, так і в харчовій промисловості.

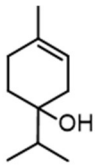


Клас органічних сполук, які зазвичай містяться в ягодах ялівцю, відомий як монотерпени. За визначенням, монотерпени являють собою велику групу летючих сполук, що містяться в ефірних оліях рослин, особливо хвойних і цитрусових дерев, що має формулу $C_{10}H_{16}$. А оксигеновмісні похідні монотерпенів — називаються монотерпеноїдами. Нижче наведено приклади таких монотерпенових та монотерпеноїдних сполук, що присутні у ягодах ялівцю:

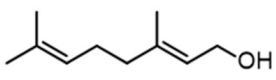

1. α-Пінен


2. Сабінен

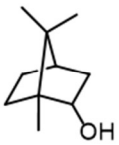

3. β-Пінен



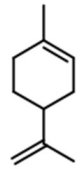
4. Терпінен-4-ол

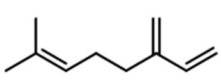


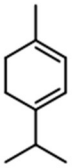
5. Гераніол

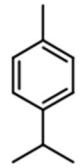


6. Борнеол


7. Лімонен


8. β-Мірцен


9. Терпінен


10. п-Цимол

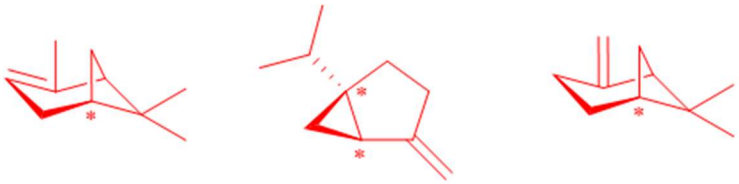
2.1. <u>Який</u> об'єм кисню витратиться на повне спалювання 10 г монотерпену?

$C_{10}H_{16} + 14O_2 = 10CO_2 + 8H_2O$ $\nu(C_{10}H_{16}) = 10/136 = 0{,}0735$ моль $\nu(O_2) = 1{,}029$ моль $V(O_2) = 1{,}029*22{,}4 = 23$ л

2.2. <u>Визначте</u>, які речовини з малюнку вище є структурними ізомерами для Сабінену (речовина 2) та Борнеолу (речовина 6), запишіть номера речовин.

Сабінен – 1, 3, 7, 8, 9
Борнеол – 4, 5

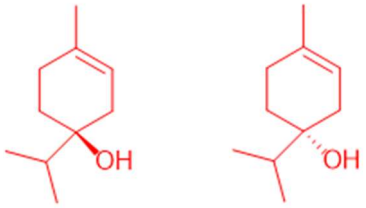
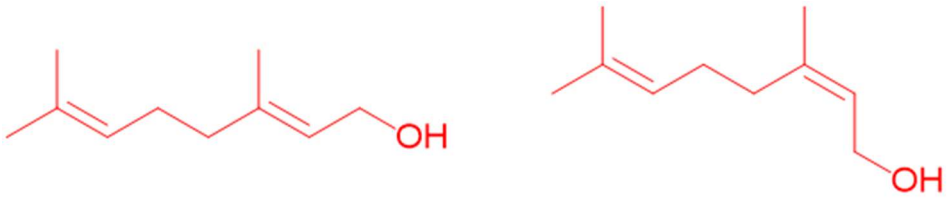
2.3. <u>Вкажіть</u> на малюнку в умові, які структури зображені зі вказаною конфігурацією хірального центру (помітьте зірочкою хіральні центри):



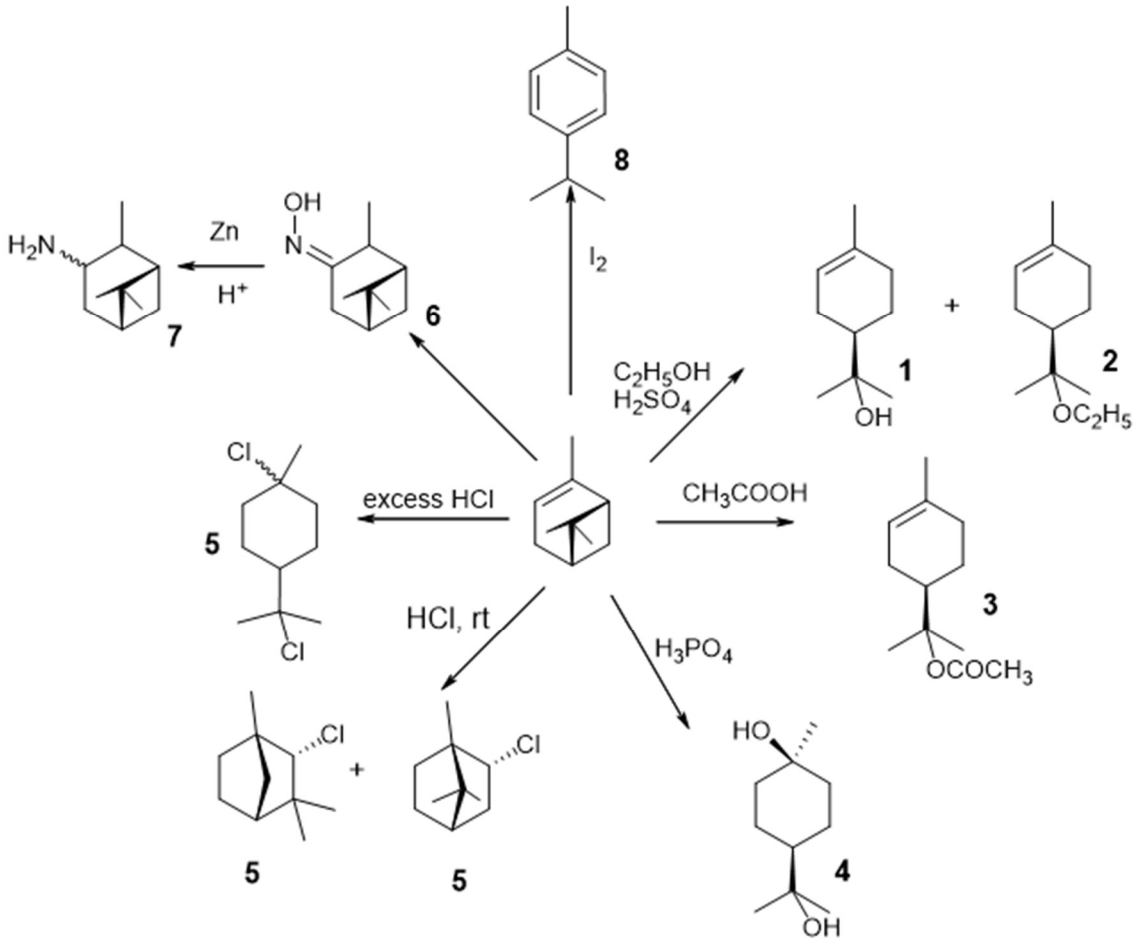
2.4. <u>Співвіднесіть</u> класи органічних сполук, які можна виокремити серед наведених речовин, з номерами відповідних речовин.

Клас органічних сполук	*Номер речовини*
Спирти	4, 5, 6
циклічні алкени	1, 4
циклічні алкадієни	9
ациклічні алкени	2, 3
ациклічні алкадієни	5, 7
Арен	10

2.5. **Вкажіть** усі можливі геометричні ізомери для структур 4 та 5.

4 
5 

α-Пінен є реакційноздатним завдяки наявності чотиричленного кільця, розташованого поруч з алкеном. Сполука схильна до перегрупувань, а також реакцій приєднання. Нижче наведені характерні перетворення для α-Пінену.



2.6. <u>Вкажіть</u> які функціональні групи утворились в результаті вказаних реакцій?

1	Спирт
2	Етер
3	Естер
4	Діол
5	Хлоралкан (галогеналкан)
6	Оксим
7	Амін
8	Ароматичне (бензенове) кільце

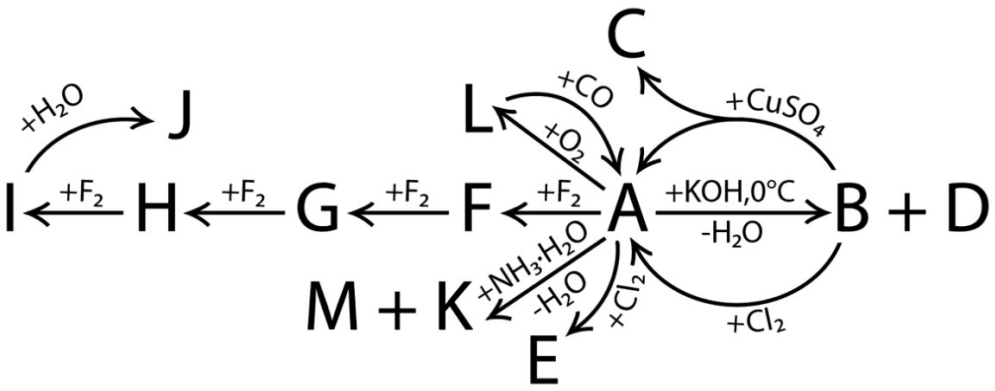
Завдання 9.3. Хамелеон

Автор: Камалова Еліна

Проста речовина **A**, що складається з елементу **X**, здатна забарвлювати розчини в різні кольори, в залежності від полярності розчинника. Так, розчин **A** в гексані має фіолетове забарвлення, в етанолі – червоне, а водний розчин з додаванням сполуки **B** набуває бурого кольору. Дану речовину можна отримати за наведеною нижче схемою перетворень, наприклад, реакцією **B** з розчином купрум(II) сульфату, що супроводжується випадінням білого осаду сполуки **C**.



Ці та деякі інші перетворення за участю **X** наведено на схемі:



Відомо, що:

- у сполуках **F**, **G**, **H** та **I** масова частка Флуору становить 13,02%, 31,00%, 42,81% та 51,17% відповідно;
- при взаємодії з водою **H** диспропорціонує с утворенням сполуки **J** з координаційним числом елементу **X** рівним 6;
- для утворення **E** з 10,00 г **A** необхідно 2,648 л хлору за н.у.;
- в сполуках **L** та **H** однаковий ступінь окиснення елемента **X**;
- червоно-коричнева кристалічна речовина **K** є аддуктом з двома молекулами амоніаку, яка вибухає при легкому струшуванні.

3.1. <u>Визначте</u> елемент **X** та **<u>розшифруйте</u>** всі невідомі сполуки **A-M**, відповідь **<u>підтвердіть розрахунками</u>**.

Оскільки проста речовина A вступає в реакцію з фтором, очевидно, що F – фторид,
тоді M(F) = $\frac{19}{19 + Мекв(X)} = 0{,}1302 \Rightarrow$ $М_{екв}$(F) = $\frac{19}{0{,}1302} - 19 = 126{,}9$ $\frac{г}{моль}$,
отже елемент X – Йод, A – I_2, F – IF, G – IF_3 (w(F) = $\frac{19*3}{19*3+126{,}9} = 0{,}31$),
H – IF_5 (w(F) = $\frac{19*5}{19*5+126{,}9} = 0{,}4281$), I – IF_7 (w(F) = $\frac{19*7}{19*7+126{,}9} = 0{,}5117$);
Для реакції A→E, n(I_2) = $\frac{10}{126{,}9*2} = 0{,}03940$ моль, n(Cl_2) = $\frac{2{,}648}{22{,}4} = 0{,}1182$ моль,
$\frac{n(I_2)}{n(Cl_2)} = \frac{0{,}03940}{0{,}1182} = \frac{1}{3}$, маємо $I_2 + 3Cl_2 \rightarrow I_2Cl_6$.

X - I	**A** - I_2	**B** - KI	**C** - CuI	**D** - KIO_3
E - I_2Cl_6	**F** - IF	**G** - IF_3	**H** - IF_5	**I** - IF_7
J - H_5IO_6	**K** - NI_3*2NH_3	**L** - I_2O_5	**M** - NH_4I	

3.2. <u>Запишіть</u> рівняння реакцій, зазначених на схемі перетворень.

A + F_2 → F	$I_2 + F_2 \rightarrow 2IF$
F + F_2 → G	$IF + F_2 \rightarrow IF_3$
G + F_2 → H	$IF_3 + F_2 \rightarrow IF_5$
H + F_2 → I	$IF_5 + F_2 \rightarrow IF_7$
I + H_2O → J	$IF_7 + 6H_2O \rightarrow H_5IO_6 + 7HF$

A + $NH_3 \cdot H_2O$ → K + M + H_2O	$3I_2 + 6(NH_3 \cdot H_2O) \rightarrow NI_3*2NH_3 + 3NH_4I + 6H_2O$
A + Cl_2 → E	$I_2 + 3Cl_2 \rightarrow I_2Cl_6$
A + KOH → B + D + H_2O	$3I_2 + 6KOH \rightarrow KIO_3 + 5KI + 3H_2O$
B + $CuSO_4$ → A + C	$4KI + 2CuSO_4 \rightarrow 2CuI + I_2 + 2K_2SO_4$
B + Cl_2 → A	$2KI + Cl_2 \rightarrow 2KCl + I_2$
A + O_2 → L	$2I_2 + 5O_2 \rightarrow 2I_2O_5$
L + CO → A	$I_2O_5 + 5CO \rightarrow I_2 + 5CO_2$

3.3. <u>Встановіть</u> будову та тип гібридизації атома **X** в сполуках **F**, **G**, **H**, **I**, **J**.

Сполука	**F**	**G**	**H**	**I**	**J**
Будова	лінійна	Т-подібна	квадратна піраміда	пентагональна біпіраміда	октаедр
Тип гібридизації X	sp^3	sp^3d	sp^3d^2	sp^3d^3	sp^3d^2

3.4. <u>Чому</u> до водного розчину **A** додають сполуку **B**? **<u>Запишіть</u>** рівняння реакції їхньої взаємодії.

Таким чином підвищується розчинність йоду у воді.

$KI + I_2 \rightarrow KI_3$

3.5. <u>Яким</u> аналітичним методом можна визначити концентрацію **A** в розчині? **<u>Запропонуйте</u>** відповідний реагент та **<u>запишіть</u>** рівняння реакції, на якому ґрунтується даний метод.

Методом йодометрії з використанням натрій тіосульфату в якості відновника та крохмалю в якості індикатора.

$I_2 + 2Na_2S_2O_3 \rightarrow Na_2S_4O_6 + 2NaI$

LIX Всеукраїнська олімпіада з хімії

Завдання 9.4. Невідома Синь

Автор: Іваниця Микита

Синій пігмент **A** з початку XIX століття широко застосовувався у живописі і має неорганічну природу. Відомо, що **A** - це змішаний оксид, який містить елементи **X** (30,50% за масою), **Y** (33,31% за масою) та Оксиген.

Один з методів одержання цього пігменту починається з прикапування розчину, який містить хлориди **B** (містить **X**) та **C** (містить **Y**) до розчину NaOH з pH = 10. Утворюється осад, який містить суміш гідроксидів **D** (містить **X**) та **E** (містить **Y**)**.** Прожарювання цього осаду за температури вище 1000°C призводить до утворення **A**.

Розчин хлоридів двох металів отримують шляхом розчинення відповідних кристалогідратів хлоридів - **B*** та **C***. Безводний хлорид **C** блакитного кольору можна одержати шляхом нагрівання **C*** рожевого кольору, при цьому втрачається 45,43% маси. Проте безводний хлорид **B** з **B*** аналогічним чином одержати неможливо - натомість утворюється сполука **F** та суміш пари води та хлоридної кислоти. Відомо, що сполуку **F** також можна одержати шляхом термічного розкладу **D**, при цьому з 100 г **D** утворюється 65,35 г **F**, все решта - вода.

Відомо, що для одержання 10 г синього пігменту **A** необхідно використати не менш ніж 27,30 г кристалогідрату **B*** та 13,45 г кристалогідрату **C*.**

4.1. <u>Визначте</u> елементи **X** та **Y**, та брутто формулу пігменту **A**. Відповідь **<u>підтвердіть</u>** розрахунком.

За зміною маси сухого залишку після прожарювання гідроксиду **D** можна визначити метал X:

$\frac{X+8n}{x+17n}$ = 0,6535; при n = 3 X = 27 г/моль, що значить Al

Для визначення другого елементу скористаємось масовими частками елементів у A. Легко знайти, що на 1 Al припадає 2 атоми O, при цьому сполука має бути електронейтральною, її умовно можна записати як Y(AlO_2)y. Тоді M(Y) = $\frac{26,98y}{0,305}$ - 26,98y - 16(2y). При y = 2, M(Y) = Co або Ni. Але оскільки колір солей нікелю зазвичай зелений, а колір розчину хлориду в задачі - рожевий, то правильною відповіддю є Co. Відповідно, формула A = $CoAl_2O_4$ (оцінювання пунктів, які мають містити кобальт, надалі при виборі нікелю - в два рази менше)

X – Al	**Y -** Co	**A -** $CoAl_2O_4$

4.2. <u>Визначте</u> склад сполук **B**, **B***, **C**, **C***, **D**, **E**, та **F**.

Для визначення складу кобальт хлориду, який використовується, знаючи кількість очікуваного пігменту А можемо розрахувати молярну масу хлориду В: M(B) = [13,45/(10/176,89))]*(1-0,4543) = 129,83 , що відповідає молярній масі $CoCl_2$. На основі маси води, яка відділяється при нагріванні кристалогідрату, встановлюємо склад С*, і аналогічним чином визначаємо склад солі В* за припущення, що ступінь окиснення Al = +3. При взаємодії з хлоридами металів утворюються відповідні основи, а нагрівання слабкої основи призводить до втрати води і утворення оксиду.

B - $AlCl_3$	**C -** $CoCl_2$	**D -** $Al(OH)_3$	**C* -** $CoCl_2*6H_2O$
E - $Co(OH)_2$	**F -** Al_2O_3		**B* -** $AlCl_3*6H_2O$

4.3. **Запишіть** рівняння реакцій, згаданих в умові задачі. У випадку відсутності визначених катіонів металів в сполуках, запишіть рівняння реакції з використанням символів елементів **X** та **Y**.

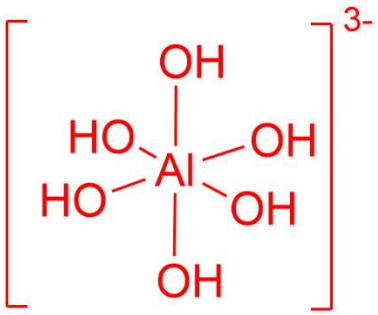
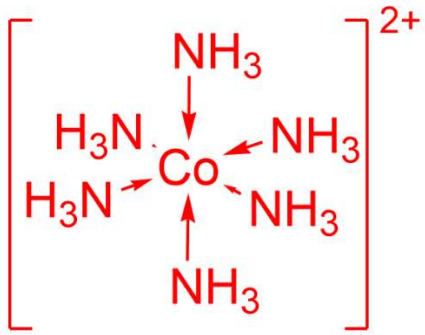
$CoCl_2 + 2NaOH \rightarrow Co(OH)_2 + 2NaCl$
$AlCl_3 + 3NaOH \rightarrow Al(OH)_3 + 3NaCl$
$CoCl_2*6H_2O \rightarrow CoCl_2 + 6H_2O$
$Co(OH)_2 + 2Al(OH)_3 \rightarrow CoAl_2O_4 + 4H_2O$
$2AlCl_3*6H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 9H_2O + 6HCl$
$2Al(OH)_3 \rightarrow Al_2O_3 + 3H_2O$

В ході отримання синього пігменту даним методом дуже важливо використати не занадто концентрований розчин лугу, оскільки в надлишку концентрованого лугу гідроксид **D** розчиняється з утворенням координаційних сполук. **E** практично нерозчинний в лугах, натомість добре розчиняється в концентрованому розчині амоніаку. Проте при стоянні на повітрі блідо-жовтий розчин забарвлюється у коричневий колір.

4.5. **Запишіть** рівняння реакцій **D** з надлишком NaOH та **E** з надлишком розчину амоніаку.

$3NaOH + Al(OH)_3 \rightarrow Na_3[Al(OH)_6]$
$6NH_3 + Co(OH)_2 \rightarrow [Co(NH_3)_6](OH)_2$

4.6. **Зобразіть** просторову будову координаційних іонів, які утворюються в ході реакції **D** з надлишком NaOH, та **E** з надлишком розчину амоніаку. **Вкажіть** координаційне число металу у продуктах реакції.

Продукт **D** + NaOH	Продукт **E** + NH_3
	
КЧ = 6	КЧ = 6

4.7. <u>Чому</u> розчин **E** в надлишку розчину амоніаку темнішає при стоянні на повітрі?

Внаслідок окиснення $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ до сполук Co^{3+}

Історично **A** одержували шляхом спікання **D** та **G** – оксиду металу **Y** (містить 73,42 % **Y** за масою) за температури 1250°C. Відомо, що **Y** реагує з концентрованим розчином хлоридної кислоти при кип'ятінні: при цьому утворюється розчин сполуки **C** і виділяється газ з різким запахом.

4.8. <u>Визначте</u> формулу сполуки **G**, запишіть рівняння згаданих реакцій взаємодії **G** з **D** та з хлоридною кислотою.

Формула **G**:	Co_3O_4
Рівняння 1:	$2Co_3O_4 + 12Al(OH)_3 \rightarrow 6CoAl_2O_4 + 18H_2O + O_2$
Рівняння 2:	$Co_3O_4 + 8HCl \rightarrow 3CoCl_2 + Cl_2 + 4H_2O$

4.9. <u>Розрахуйте</u> кількість **D** та **G**, які потрібні для одержання 10 г пігменту **A**.

$2Co_3O_4 + 12Al(OH)_3 \rightarrow 6CoAl_2O_4 + 18H_2O + O_2$ $n(CoAl_2O_4) = 10/177 = 0,0565$ моль $n(Al(OH)_3) = 0,0565*12/6 = 0,113$ моль $n(Al(OH)_3) = 0,113*78 = 8,81$ г $n(Co_3O_4) = 0,0565*2/6 = 0,0188$ моль $n(Al(OH)_3) = 0,0188*241 = 4,53$ г	
Кількість D: 8,81 г	Кількість **G**: 4,53 г

LIX Всеукраїнська олімпіада з хімії

Завдання 9.5. Термохімія для всіх

Автор: Друженко Тетяна

5.1. **Визначте** енергію зв'язку Xe-F у молекулі XeF_2, якщо енергія зв'язку F-F складає 154 кДж/моль, а $\Delta_fH^0(XeF_2) = -108$ кДж/моль.

$Xe + F_2 = XeF_2$

$\Delta_fH^0(XeF_2) = 2E(Xe\text{-}F) - E(F_2)$

$E(Xe\text{-}F) = ½ (\Delta_fH^0(XeF_2) + E(F_2)) = 131$ кДж/моль

5.2. **Напишіть** рівняння хімічного процесу, який відбудеться при взаємодії XeF_2 з водою.

$XeF_2 + H_2O = Xe + 1/2O_2 + 2HF$, або $2XeF_2 + 2H_2O = 2Xe + O_2 + 4HF$

5.3. **Оцініть** кількість теплоти, яка виділиться при реакції *1 моль* XeF_2 з водою? $\Delta_fH^0(H_2O_{р.}) = -286$ кДж/моль; $\Delta_fH^0(HF_{газ}) = -273$ кДж/моль.

$\Delta_rH^0 = 2\,\Delta_fH^0(HF_{газ}) - \Delta_fH^0(H_2O_{р.}) - \Delta_fH^0(XeF_2) = -152$ кДж

$Q = 152$ кДж

5.4. При повному згорянні одного кілограма вуглецю виділяється 32,8 МДж теплоти. **Знайдіть** ентальпію реакції $C + O_2 = CO_2$. Відповідь виразіть у кДж/моль.

$n(C) = 1000/12.01 = 83.3$ моль

$\Delta_rH^0 = -Q/n = -394$ кДж/моль

5.5. Реакція $HgO = Hg + 1/2O_2$ має $\Delta H^0 = +90{,}8$ кДж/моль; $\Delta S^0 = +108{,}2$ Дж/(моль К). **Оцініть** температуру вище якої термодинамічно вигідним стає розклад HgO.

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

$T = \Delta H/\Delta S = 839$ K, або 566ºC

5.6. Реакція $2NO_2 = N_2O_4$ характеризується термодинамічними параметрами $\Delta H^0 = -57{,}2$ кДж/моль; $\Delta S^0 = -175{,}8$ Дж/(моль К). **Знайдіть** константу рівноваги даного процесу за температури 20ºC.

$\Delta G_{293} = \Delta H - 293\Delta S = -5690$ Дж/моль $\Delta G_{293} = -RT\ln K$ $\ln K = 2.34$ $K = 10{,}22$

5.7. <u>Чому</u> NO_2 бурий, а N_2O_4 – безбарвний?

NO_2 має неспарений електрон, а N_2O_4 – ні

Завдання 9.6. Термодинаміка та кінетика розкладу SO_2Cl_2

Автор: Копа Іван

При кімнатній температурі сульфурілхлорид (SO_2Cl_2) є безбарвною рідиною з різким запахом; її температура кипіння дорівнює 70°C. При подальшому нагріванні ця речовина розкладається на SO_2 та Cl_2.

У вакуумований реактор об'ємом 3 л помістили 8,1 мл SO_2Cl_2 (густина 1,67 г/мл) й нагріли до 90°C. Через певний час у реакторі встановився тиск 152 кПа.

6.1. <u>Розрахуйте</u> початковий тиск у барах у посудині при 90 °C до початку розкладу SO_2Cl_2.

$m(SO_2Cl_2) = \rho \cdot V_{реч} = 13{,}5$ г $n(SO_2Cl_2) = m/M = 0{,}1$ моль Рівняння Менделєєва-Клапейрона: $P_o = n \cdot R \cdot T/V = 0{,}1 \cdot 8{,}314 \cdot 363/3 = 100{,}6$ кПа ≈ 1 бар
Початковий тиск – 1 бар

6.2. <u>Розрахуйте</u> рівноважні тиски (в бар) сульфурілхлориду та продуктів реакції при встановлені рівноваги. **<u>Визначте</u>** константу рівноваги K_p реакції розкладу.

	SO_2Cl_2	SO_2	Cl_2
Початковий тиск	1	-	-
Прореагувало	x	X	x
Кінцевий тиск	1 - x	X	x

Сумарний тиск становить:

$P_{сум} = 1 - x + x + x = 1 + x = 1{,}52$ бар

Звідки x = 0,52 бар – тиск SO_2 та Cl_2

$$K_p = \frac{p(SO_2) \cdot p(Cl_2)}{p(SO_2Cl_2)} = 0{,}56 \text{ бар}$$

$P(SO_2Cl_2) = 0{,}48$ бар	$P(SO_2) = 0{,}52$ бар	$P(Cl_2) = 0{,}52$ бар
Константа рівноваги: $K_p = 0{,}56$ бар		

Константа рівноваги розкладу SO_2Cl_2 при 100°C становить 1,23 бар.

6.3. Розрахуйте сумарний тиск ($P_{сум}$) у системі при 100°C та ступінь перетворення сульфонілхлориду (η).

$$K_p = \frac{x^2}{1-x} = 1{,}23 \text{ бар}$$

Звідки x = 0,65 бар

$P_{сум} = 1 + x = 1{,}65$ бар

$\eta = 0{,}65 \cdot 100\%/1 = 65\ \%$

$P_{сум} = 1{,}65$ бар	$\eta = 65\ \%$

Вивчаючи кінетику досліджуваної реакції, певну кількість SO_2Cl_2 нагріли до 100°C і досліджували зміну її тиску в посудині внаслідок розкладання. Були отримані наступні результати:

Час (с)	0	2500	5000	7500	10000
Парціальний тиск SO_2Cl_2 (бар)	1,00	0,95	0,89	0,85	0,80

6.4. Визначте порядок реакції розкладання сульфурілхлориду та константу її швидкості. Залежність концентрації від часу для реакцій 0-го, 1-го та 2-го порядків описується наступними рівняннями:

$n = 0$	$n = 1$	$n = 2$
$C = C_0 - kt$	$\ln\frac{C_0}{C} = kt$	$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = kt$

Для 1-го порядку константа рівноваги для всіх значень часу буде однаковою, її середнє значення складає $2{,}2 \cdot 10^{-5}$ $с^{-1}$, отже порядок реакції буде перший

Порядок – 1	Константа швидкості - $2{,}2 \cdot 10^{-5}$ $с^{-1}$

6.5. Визначте час (у годинах), через який розкладеться кількість SO_2Cl_2, розрахована вами в *пункті 3*.

$$t = \frac{\ln\frac{C_0}{C}}{k} = \frac{\ln\frac{1}{0{,}65}}{2{,}2 \cdot 10^{-5}} = 19581\ c = 5{,}44 \text{ год}$$

Час розкладу: 5,44 год

При температурі у реакторі 90°C, загальний тиск через 10000 с складає 1,02 бар.

6.6. Розрахуйте енергію активації реакції розкладу SO_2Cl_2.

Тиск SO_2 та Cl_2 за рівнянням $P_{сум} = 1 + x$ складатиме x = 0,02 бар, отже тиск SO_2Cl_2 буде також 0,98 бар. Отже, константа швидкості становитиме:

$$k = \frac{\ln\frac{C_0}{C}}{t} = \frac{\ln\frac{1}{0{,}98}}{10000} = 2{,}0 \cdot 10^{-6}$$

Енергія активації розраховується за рівнянням Ареніуса:

$$\ln\frac{k_2}{k_1} = \frac{Ea}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \rightarrow \ln\frac{2{,}2 \cdot 10^{-5}}{2{,}0 \cdot 10^{-6}} = \frac{Ea}{8{,}314}\left(\frac{1}{363} - \frac{1}{373}\right)$$

Звідки E_a = 270 кДж/моль

E_a = 270 кДж/моль

6.7. Серед наведених тверджень для розкладу SO_2Cl_2 **виберіть** правильні.

☑ а) швидкість реакції збільшується при підвищенні температури.

☐ б) швидкість реакції збільшується при підвищенні тиску.

☑ в) константа рівноваги збільшується при підвищенні температури.

☐ г) константа рівноваги зменшується при підвищенні температури.

☐ д) константа рівноваги збільшується при підвищенні тиску.

☐ е) константа рівноваги зменшується при підвищенні тиску.

Практичний тур

Завдання 9.1. Кількісне визначення сульфатів. Гравіметрія.

Автори: Студеняк Ярослав, Ляпунов Олександр

Один з методів кількісного визначення сульфат-іонів базується на утворенні нерозчинної солі при реакції обміну із солями барію. Утворений $BaSO_4$ майже нерозчинний у воді, витримує прожарювання та має досить велику молярну масу, що підвищує точність визначення. Знаючи точну масу вихідної наважки, можна розрахувати вміст сульфат-іону у речовині/суміші або визначити формулу невідомої речовини. До розчину, що містить сульфат-іони в кислому середовищі, повільно додають осаджувач ($BaCl_2$) таким чином, щоб утворювався крупнокристалічний $BaSO_4$. Осад фільтрують через паперовий фільтр з відомою масою, промивають та переносять у попередньо зважений тигель. Висушують та зважують тигель разом з $BaSO_4$. За різницею мас можна розрахувати кількість сульфат-іонів у вихідній наважці.

Реактиви на робочому місці

Назва	**Стан**	**Концентрація**	*Кількість*	**Маркування**
Хлоридна кислота	Водний розчин	10%	15 мл	HCl
Наважка суміші	Твердий	–	–	Задача
Барій хлорид	Водний розчин	0,2 моль/л	50 мл	Осаджувач

Аргентум(I) нітрат	Водний розчин	0,025 моль/л	20 мл	$AgNO_3$
Метиловий оранжевий	Водний розчин	1%	5 мл	Індикатор МО

Перелік обладнання та посуду на робочому місці

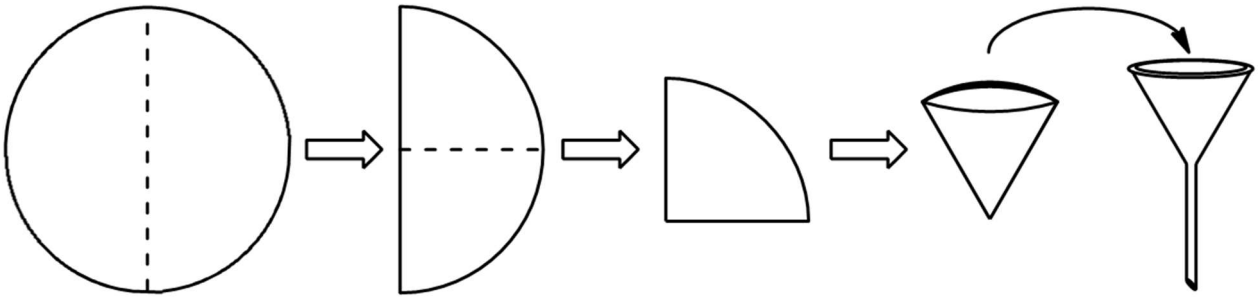
1. Лійка для рідин – 1 од.
2. Колба конічна на 250 мл – 1 од.
3. Колба конічна на 250 мл з наважкою – 1 од.
4. Фільтр паперовий – 2 од.
5. Штатив для пробірок – 1 од.
6. Пробірка скляна – 2 од.
7. Мірний циліндр на 50 мл – 1 од.
8. Піпетка Пастера пластикова – 2 од.
9. Скляна паличка – 1 од.
10. Тигель – 1 од.
11. Промивалка з дистильованою водою – 1 од.

Перелік обладнання загального користування

12. Ваги – 4 од. (по 1-ій в лабораторії)
13. Сушильна шафа – 4 од. (по 1-ій в лабораторії)

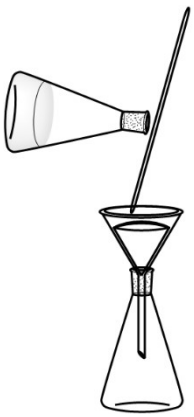
Хід роботи

1. Конічна колба на 250 мл на робочому місці з надписом «**Варіант_№**» вже містить точну наважку суміші солей (задачу). **Запишіть її номер** у комірку на початку сторінки, а масу наважки у таблицю.
2. Додайте до колби із задачею 75–100 мл дистильованої води та перемішуйте до повного розчинення солі.
3. До утвореного розчину із крапельниці додайте 2-3 краплі розчину індикатору МО.
4. До цього ж розчину піпеткою Пастера додавайте розчин хлоридної кислоти до появи червоного забарвлення. Додатково додайте ще 3 краплі кислоти
5. Підготуйте паперовий фільтр: складіть фільтр у 4 рази, відокремте один шар паперу від трьох та надайте йому форму конусу. Вставте фільтр у лійку, притисніть до стінок та змочить водою з промивалки. Фільтр прилипне до стінок лійки та готовий до використання.



6. Встановіть лійку з фільтром у конічну колбу та налийте у фільтр 40 мл розчину осаджувача за допомогою мірного циліндру. Таке повільне фільтрування/введення розчину осаджувача є необхідним для утворення відносно крупних кристалів осаду.

7. Після додавання осаджувача визначте повноту осадження. Для цього почекайте декілька хвилин до утворення шару прозорого розчину над осадом та додайте на фільтр ще 2–5 мл розчину осаджувачу. Відсутність утворення нового осаду або помутніння розчину в місці попадання крапель осаджувача свідчить про повне осадження сульфат-іону. В іншому випадку продовжуйте додавання осаджувача до припинення утворення нового осаду.



8. Залиште колбу на 15 хвилин для завершення процесу кристалізації.

9. В цей час зважте порожній тигель та чистий паперовий фільтр, запишіть їх маси у таблицю. **Запишіть номер тиглю**.

10. За цей час промийте лійку дистильованою водою, складіть та встановіть новий паперовий фільтр.

11. Встановіть лійку з вологим фільтром в іншу конічну колбу та перенесіть більшу частину надосадової рідини на фільтр методом декантації. Для цього обережно, щоб не змутити осад, нахиліть колбу та злийте більшу частину рідини по скляній паличці у фільтр. Таким чином основну частину розчинних домішок буде видалено.

12. Додайте до осаду у колбі ~10 мл дистильованої води з промивалки, перенесіть на фільтр та дочекайтесь закінчення фільтрування. Повторюйте процедуру до повного перенесення осаду.



13. Промийте осад на фільтрі 3 рази невеликою кількістю дистильованої води з промивалки. Перед додаванням наступної порції обов'язково дочекайтесь майже повного стікання попередньої порції. Спрямовуйте струмінь на зовнішні частини фільтру для уникнення непромитих ділянок осаду та фільтру.

14. Перевірте повноту промивання: піпеткою Пастера додайте у пробірку 2 мл розчину $AgNO_3$ та перенесіть лійку з суспензією таким чином, щоб краплі фільтрату потрапляли у розчин.

15. Промивання вважається завершеним за відсутності утворення осаду або помутніння. В іншому випадку повторіть промивання та перевірте його повноту.

16. Дочекайтесь закінчення фільтрування та обережно дістаньте фільтр з лійки, тримаючи за тришарову частину та перемістить у тигель (**зверніться до викладача**).

17. Сушіть осад впродовж 90 хвилин. **В цей час виконуйте задачу №2**.

18. За 90 хвилин витягніть тигель з фільтром із сушильної шафи та дочекайтесь його охолодження ~15 хвилин (**зверніться до викладача**).

19. Зважте тигель разом з фільтром і осадом та запишіть масу у ***Таблицю 1***.

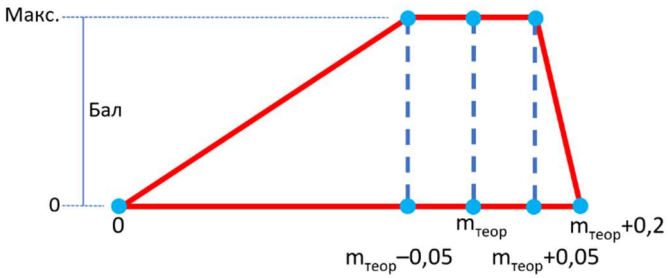
20. Розрахуйте масу осаду та запишіть у ***Таблицю 1***.

21. Використовуючи отримані експериментальні дані, розрахуйте масову частку сульфат-іонів у вихідній наважці та запишіть у форматі **XX,X%**. **Прийміть молярні маси** SO_4^{2-} **96,06** г/моль та $BaSO_4$ **233,39** г/моль.

Таблиця 1

№	Параметр	Значення
1	Маса вихідної наважки, г	
2	Номер тиглю	
3	Маса тиглю, г	
4	Маса фільтру, г	
5	Маса тигель+фільтр+осад, г	
6	Маса $BaSO_4$	
7	Масова частка SO_4^{2-}, %	
Місце для розрахунків		

Наважку суміші солей розчиняють у воді, додають надлишок розчину Барій хлориду. Утворений осад фільтрують, промивають та висушують. За масою Барій сульфату розраховують вміст сульфатів у вихідній суміші. Оцінюється маса осаду (перезважено після учасника) та розрахунки масової частки сульфатів.



Бали нараховуються за методом трапеції. Якщо різниця мас осаду та теоретичного значення менше 0,05 г, учасник отримує повний бал. Якщо різниця мас перевищує 0,05 г бал лінійно зменшується від максимуму до 0. Перевищення маси свідчить про неякісно промитий осад і також призводить до зменшення балів.

Завдання 9.2. Кількісне визначення сульфатів. Титриметрія.

Автори: Студеняк Ярослав, Ляпунов Олександр

Якщо концентрація сульфат-йонів мала, гравіметрія не забезпечує потрібної точності. В такому випадку можна використовувати замісникове титрування. До аліквоти досліджуваного розчину додають точно відому кількість розчину барій хлориду, надлишок якого відтитровують комплексонометрично. За різницею загальної кількості йонів барію, та того, що у надлишку, можна розрахувати кількість сульфат-йонів у пробі.

Реактиви на робочому місці

Назва	Стан	Концентрація	*Кількість*	Маркування
$NH_3 \cdot H_2O + NH_4Cl$	Водний розчин	–	100 мл	Амоніачний буфер
Еріохром чорний Т	Водний розчин	1%	10 мл	Індикатор ЕХЧТ
$BaCl_2$	Водний розчин	0,025 моль/л	100 мл	$BaCl_2$
Трилон Б	Водний розчин	0,01 моль/л	100 мл	Трилон Б (робочий розчин)
Розчин Na_2SO_4	Водний розчин	?		Задача

Обладнання та реактиви на загальному столі

1. Дистильована вода.

Перелік обладнання та посуду на робочому місці

1. Штатив – 1 од.
2. Тримач для бюретки – 1 од.
3. Бюретка – 1 од.
4. Лійка для бюретки – 1 од.
5. Піпетка Мора на 10 мл – 2 од.
6. Груша гумова – 1 од.
7. Конічна колба для титрування на 250 мл – 2 од.
8. Мірний циліндр на 50 мл – 1 од.
9. Штатив для пробірок – 1 од.
10. Склянка на 100 мл – 1 од.

11. Задача у мірній колбі на 100 мл – 1 од.
12. Піпетка Пастера пластикова – 1 од.
13. Мірна пробірка на 10 мл – 1 од.
14. Промивалка з дистильованою водою – 1 од.

Хід роботи

1. Мірна колба на 100 мл вже містить певний об'єм досліджуваного розчину Na_2SO_4. Доведіть рівень рідини у колбі дистильованою водою до мітки, яку помістіть на рівень очей. Нижня межа меніска має співпасти з відміткою на колбі.
2. Закрийте корком та ретельно перемішайте. Для цього повільно переверніть її догори дном та поверніть у вихідне положення. Повторіть процедуру 10 – 15 разів.
3. Наповніть бюретку робочим розчином Трилону Б за допомогою лійки та склянки. Носик бюретки не має містити повітря. Зніміть лійку.
4. У колбу для титрування внесіть 10,0 мл задачі піпеткою Мора. Додайте 10,0 мл розчину барій хлориду за допомогою піпетки Мора на 10 мл, 5 мл амоніачного буферного розчину та 20 мл дистильованої води мірною пробіркою. Додайте 3-4 краплі індикатору ЕХЧТ пластиковою піпеткою Пастера.
5. Доведіть рівень розчину Трилону Б в бюретці до позначки «0»: поступово випускайте розчин, доки нижня межа меніску не співпаде з нульовою відміткою бюретки. Рівень рідини має знаходитись на рівні очей.
6. Постійно перемішуючи вміст колби, повільно титруйте розчином Трилону Б до зміни забарвлення розчину у колбі з рожево-малинового на синьо-блакитне (без фіолетового відтінку).
7. Запишіть у ***Таблицю 2*** значення об'єму розчину Трилону Б (у мл), витраченого на титрування.
8. За необхідності кроки 3–7 повторіть кілька разів.

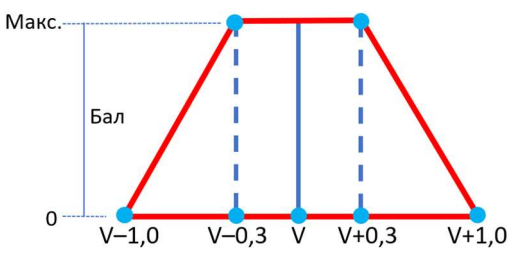
Примітка. Значення об'єму розчину Трилону Б, витраченого на титрування, може бути отримано усередненням даних декількох титрувань або одержане в одиничному досліді, який, на Вашу думку, виконаний найточніше.

9. Розрахуйте масу іонів SO_4^{2-} в розчині задачі та запишіть у форматі **X,XX·10^XX** г. **Прийміть молярну масу SO_4^{2-} 96,06 г/моль**.

Таблиця 2

Номер титрування	**$V_{аліквоти}$, мл**	**$V(BaCl_2)$, мл**	**$V_{(ТрилонуБ)}$, мл**	**$V_{прийняте\ для\ розрахунків}$ (Трилону Б), мл**	**$m(SO_4^{2-})$, г**
	10,0	10,0			
Місце для розрахунків					

Для визначення малих концентрацій сульфатів використовують замісникове титрування. До аліквоти досліджуваного розчину (10,0 мл) додають точно відому кількість барій хлориду (10,0 мл), надлишок якого відтитровують Трилоном Б у присутності індикатору Еріохром чорний Т. Оцінюється значення об'єму титранту, надане учасником, за методом трапеції. За відхилення ±0,3 мл від теоретичного значення учасник отримує повний бал, від ±0,3 мл до ±1,0 мл бал зменшується пропорційно від максимуму до 0, більше ±1,0 мл – 0 балів відповідно. Також оцінюється розрахунок маси сульфату у пробі.



LIX Всеукраїнська олімпіада з хімії

10 клас

I теоретичний тур (тести)

Автори: Ганопольський Антон, Камалова Еліна, Комарницький Олег, Омелянчук Владислав

При виконання тесту вам будуть запропоновані твердження. Вам необхідно вказати, чи є це твердження вірним (T) чи хибним (F). Зараховуються лише відповіді вказані у комірці навпроти твердження.

1. Нижче наведена структура активного центру гемоглобіну – важливого білку, що виконує функцію транспорту кисню організмом. Ферум в ньому має ступінь окиснення +2.

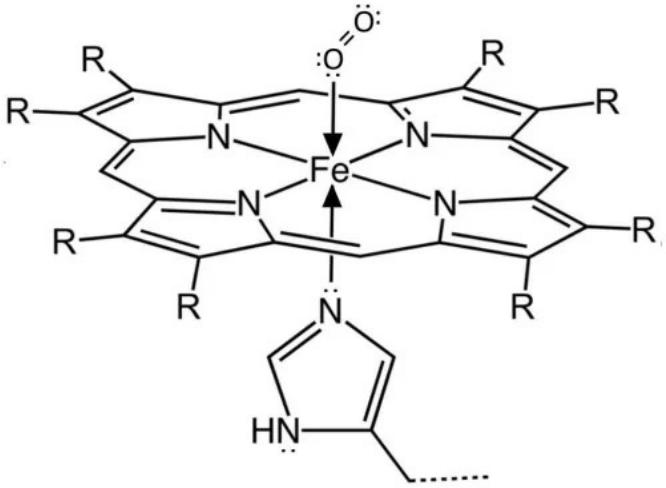
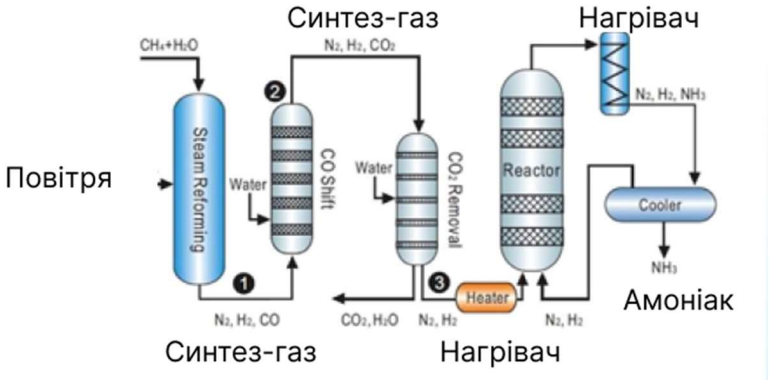


Figure modified from: Smokefoot - Own work, CC BY-SA 4.0, https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=63789703

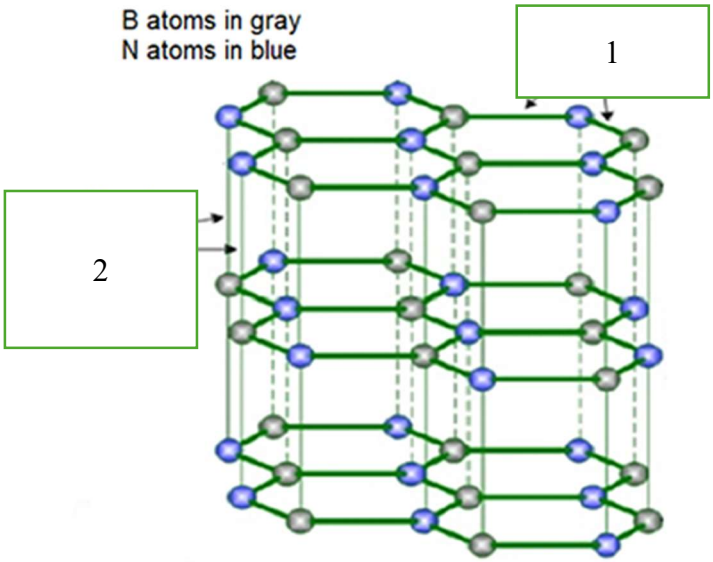
Координаційне Число Феруму в цьому комплексі дорівнює 6	T
В комплексі є тетрадентантний ліганд	T
Зображений комплекс є позитивно зарядженим	F
Зв'язування молекули чадного газу цим комплексом може бути лише шляхом заміщення одного з лігандів	T
Згідно теорії кристалічного полія в цього комплексу є три вироджені за енергією d-орбіталі	F

2. На зображенні показаний цикл синтезу амоніаку за Габером-Бошем



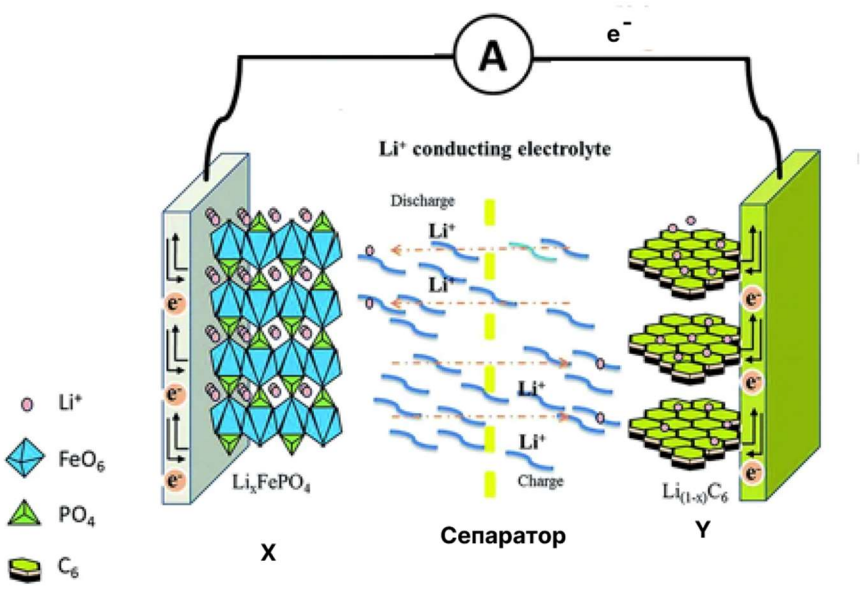
В циклі Карбон у метані відновлюється	F
Джерелом азоту є повітря	T
Зайвий карбон видаляється шляхом адсорбції	T
Суміш азоту водню та амоніаку розділяється в ході хімічної реакції	F
Реакція азоту з воднем є самовільною за кімнатної температури (не вимагає додаткового джерела енергії)	F

3. Нижче наведена структура молекули, що містить бор та азот



Цифрою 1 позначені ковалентні зв'язки	T
Цифрою 2 позначені йонні нековалентні взаємодії	F
Брутто-формула цієї молекули – BN_3	F
Азот в цій молекулі є sp^2-гібридизованим	T
Молекулу неможливо синтезувати сполученням елементів за температури до 100°C	T

4. На рисунку нижче зображена схема типової літій-іонної батареї.

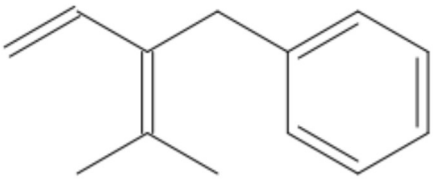


Буквою **X** позначений катод	T
Потік електронів рухається зліва направо на діаграмі	F
Стандартний потенціал реакції визначається константою адсорбції йонів літію на вуглеці	T
Залізо в ході роботи батареї окиснюється	T
Зарядити батарею можливо додаванням хлориду літію в праву частину батареї	F

5. Вкажіть вірні твердження.

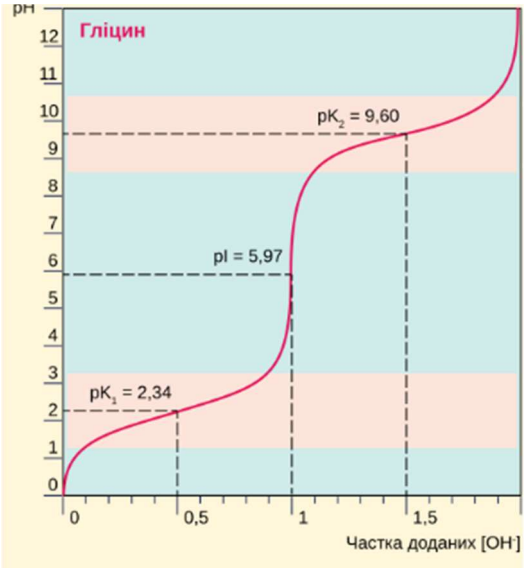
Тепловий ефект хімічної реакції при постійному об'ємі або тиску не залежить від шляху реакції, а лише від початкового й кінцевого станів системи	F
Температурний коефіцієнт теплового ефекту хімічної реакції дорівнює зміні теплоємності в результаті перебігу реакції	F
Можливий періодичний процес, єдиним результатом якого є перетворення теплоти в роботу	F
Енергію Гельмгольца можна розуміти як повну хімічну енергію системи	F
Рівновага – стан системи, який лишається незмінним в часі і не підтримується яким-небудь зовнішнім процесом по відношенню до системи	T

6. Нижче наведена органічна сполука, яку піддали озонолізу (розщепленню озоном) в присутності диметилсульфіду, відновника.



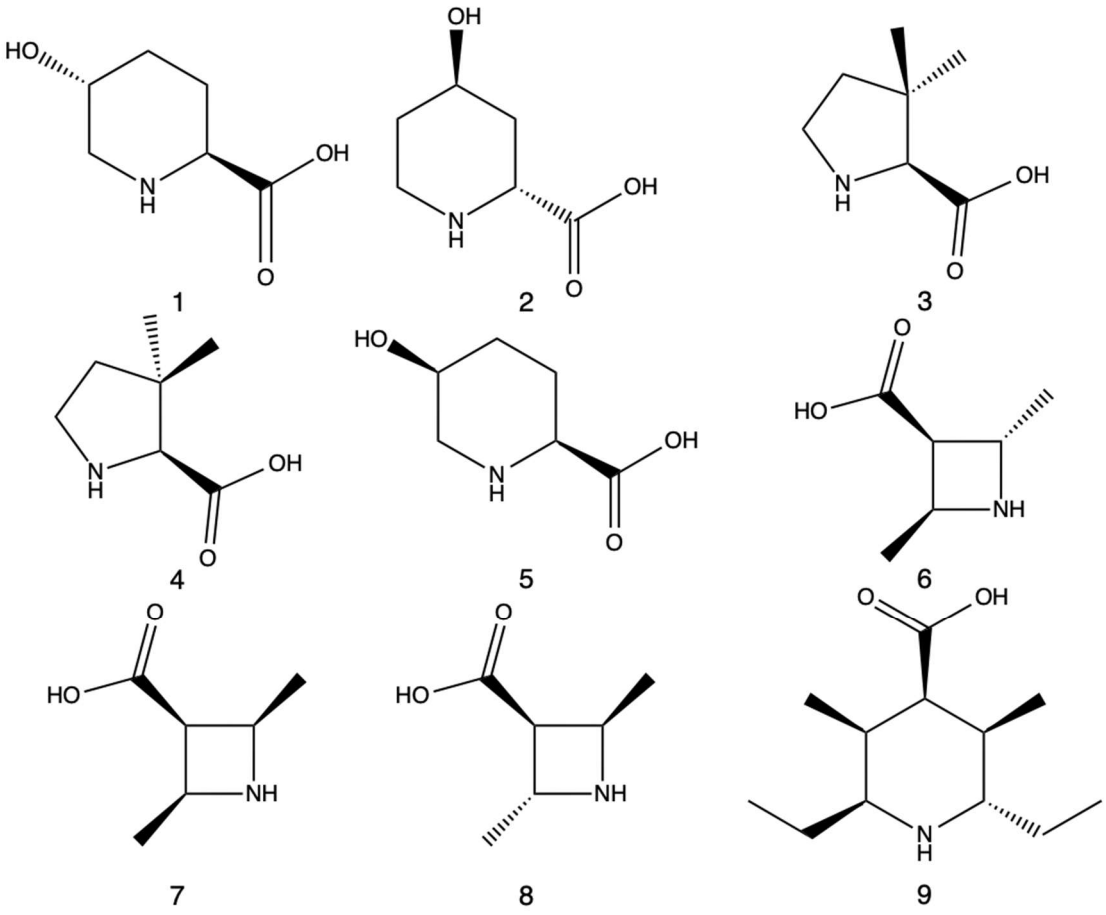
Серед продуктів цієї реакції є формальдегід	T
Серед продуктів цієї реакції є ароматична сполука	T
Один з продуктів цієї реакції містить дві альдегідні карбонільні групи	F
Серед продуктів цієї реакції є фенол	F
Один з продуктів цієї реакції не має інших ізомерів	T

7. Нижче наведена крива титрування амінокислоти гліцину (NH_2CH_2COOH) гідроксидом натрію.



В діапазоні pH 1,5 – 3,5 набуває буферні властивості	T
В діапазоні pH 3,5 – 8,5 набуває буферні властивості	F
pI – перша точка еквівалентності	T
pKa_1 - перша точка еквівалентності	F
pKa_2 - друга точка еквівалентності	F
$pI=(pKa_1+ pKa_2)/2$	T

8. Нижче наведений ряд сполук.



Кожна з пар сполук: 1 та 5, 3 та 4, є діастереомерами.	F
Сполуки 6 та 8 є енантіомерами.	T
Сполука 1 має лише 4 стереоізомери.	T
Конфігурація усіх стереоцентрів у сполуці 2 є R.	T
Сполука 7 є оптично активною та здатна обертати площину поляризації світла.	F
В сполуці 9 є 4 хіральні центри.	F

LIX Всеукраїнська олімпіада з хімії

Завдання 10.1. Закон Гесса

Автор: Омелянчук Владислав

Закон Гесса був сформульований в 1840 році швейцарським хіміком Геманом Гессом. Він є прямим наслідком першого закону термодинаміки та каже про те, що зміна ентальпії в ході хімічного процесу є незалежним від послідовності етапів, через які перебігає реакція. Використовуючи розуміння цього закону, вирішить наступні завдання.

Додаткові матеріали

Зв'язок	**Енергія зв'язку, кДж моль$^{-1}$**
C–N	**305**
C–O	**358**
C=O	**745**
C=O (в CO_2)	**799**
O–H	**467**
N–H	**391**

Стандартні ентальпії утворення речовин

Речовина	ΔH_f^o ***(кДж/моль)***
$CO_{2\,(г)}$	-393,5
$H_2O_{\,(г)}$	-241,8
$H_2O_{\,(р)}$	-285,5
$C_2H_{2\,(г)}$	226,8

1.1 <u>Розрахуйте</u> тепловий ефект реакції згоряння ацетилену за стандартних умов, у перерахунку на 1 моль ацетилену (у кДж) за умови, що всі реагенти та продукти знаходяться в газовій фазі.

$$C_2H_2 + 2{,}5O_2 \rightarrow 2CO_2 + H_2O$$

$$\Delta Hr = \Delta H(H20) + 2\Delta H(CO2) - 2.5\Delta H(O2) - \Delta H(C2H2)$$

$$\Delta Hr = -241.8 + 2 \times (-393.5) - 226.8 = -1255.6\frac{kJ}{mol}$$

1.2. <u>Розрахуйте</u> стандартну ентальпію конденсації води (у кДж).

$$H_2O_{(г)} \rightarrow H_2O_{(р)}$$

$$\Delta Hr = \Delta H(H20р) - \Delta H(H20г)$$

$$\Delta Hr = -285.5 + 241.8 = -43.7\ kJ/mol$$

1.3.<u>Розрахуйте</u> стандартний тепловий ефект реакції горіння ацетилену з подальшою конденсацією води.

$$C_2H_2 + 2{,}5O_2 \rightarrow 2CO_2 + H_2O$$

$$\Delta Hr = \Delta H(H20) + 2\Delta H(CO2) - 2.5\Delta H(O2) - \Delta H(C2H2)$$

$$\Delta Hr = -285.5 + 2 \times (-393.5) - 226.8 = -1299.3\frac{kJ}{mol}$$

1.4.<u>Розрахуйте</u> тепловий ефект реакції утворення сечовини з вуглекислого газу та амоніаку (298 К).

$CO_2 + 2NH_3 = CO(NH_2)_2 + H_2O$

$\Delta Hr = 2(C=O) + 6(N-H) - (C=O) - 2(C-N) - 4(N-H) - 2(H-O) = 91\ kJ$

1.5.<u>Розрахуйте,</u> на скільки зміниться тепловий ефект даної реакції, якщо її проводити при 428 К (стандартна теплоємність цього процесу дорівнює $\Delta_r C_p = 2.88 \frac{J}{K \times mol}$)

$$\Delta H(428) = \Delta H(298) + \Delta_r C_p \times \Delta T$$

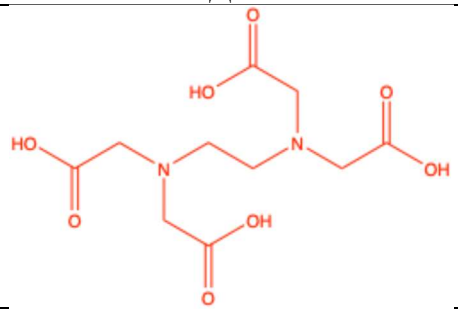
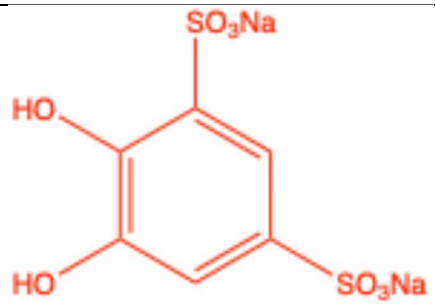
$$\Delta H(428) = 91000 + 130 * 2{,}88 = 91{,}37\ kJ$$

Завдання 10.2. Координаційні сполуки рідкісноземельних елементів

Автор: Камалова Еліна

Комплекси рідкісноземельних елементів з ЕДТА (етилендіамінтетраоцтовою кислотою) здатні реагувати з лігандами, наприклад, з тироном (динатрієвою сіллю 4,5-дигідроксибензен-1,3-дисульфонової кислоти, далі позначеною як Na_2H_2T), з утворенням змішаної комплексної сполуки, у якій координаційне число металу дорівнює восьми. Стеричні взаємодії та електростатичне відштовхування між лігандами можуть безпосередньо впливати на швидкість утворення таких змішаних комплексів.

2.1. <u>Намалюйте</u> структурні формули лігандів ЕДТА та тирону та **<u>визначте</u>** їх дентантність в комплексній сполуці, що утворюється.

Сполука	**ЕДТА**	**Na_2H_2T**
Структура		
Дентантність	6	2

Було обрано вивчити кінетику подібних реакцій комплексоутворення на прикладі Ітрію. Розчиненням оксиду даного рідкісноземельного металу в розведеній перхлоратній кислоті, з подальшим додаванням лігандів ЕДТА та тирону було отримано вихідний розчин з pH=7,47 та наступними початковими концентраціями компонентів:

$C_0(Y^{3+})$, 10^{-3} M	**$C_0(EDTA^{4-})$, 10^{-3} M**	**$C_0(HT^{3-})$, 10^{-3} M**
0,5	0,5	0,5

Так як співвідношення $\frac{C_0(Y^{3+})}{C_0(EDTA^{4-})}$ дорівнювало 1, вважайте, що йони Y^{3+} та $EDTA^{4-}$ в початковий момент часу перебували в стані зв'язаного комплексу $Y\text{-}EDTA^-$.

2.2.<u>Запишіть</u> рівняння реакцій розчинення оксиду в перхлоратній кислоті та подальше утворення комплексу Ітрію з ЕДТА.

$Y_2O_3 + 6HClO_4 \rightarrow 2Y(ClO_4)_3 + 3H_2O$
$2Y(ClO_4)_3 + 2EDTA^{4-} \rightarrow 2Y\text{-}EDTA^{-} + 6ClO_4^{-}$

2.3.<u>Чи можна було б</u> замість розчину перхлоратної кислоти взяти хлоридну? **<u>Відповідь поясніть</u>**.

Ні, бо стали б можливими побічні процеси утворення комплексів Y^{3+} з хлорид-аніонами, а ClO_4^- не є координуючим аніоном.

Відомо, що подальша взаємодія відбувається за наступним рівнянням, а всіма іншими рівновагами знехтуйте:

$$Y\text{-}EDTA^{-} + HT^{3-} \rightarrow Y\text{-}EDTA\text{-}HT^{4-}$$

Після проведення серії експериментів було одержано наступні дані:

C(Y-EDTA$^-$), ммоль/л	0,4739	0,3922	0,3226	0,1887	0,1300	0,07692
t, мс	1	5	10	30	50	100

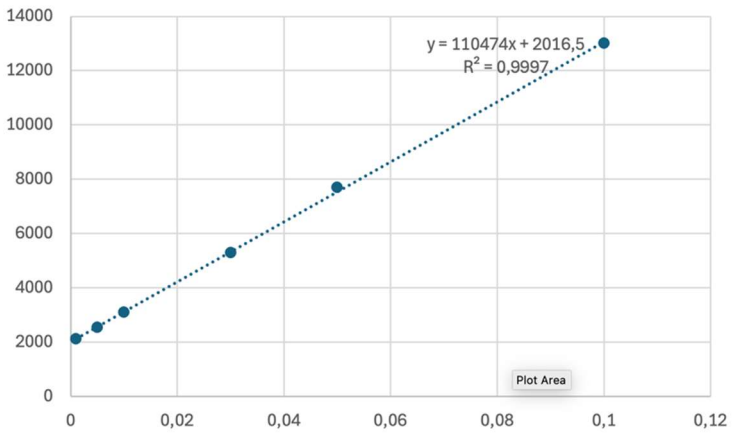
2.4.<u>Запишіть</u> рівнняння швидкості утворення комплексу в диференційній формі.

$$\frac{dC(Y-EDTA-HT^{4-})}{dt} = kC(Y-EDTA^{-})C(HT^{3-})$$

2.5.<u>Визначте</u> загальний порядок даної реакції та константу швидкості, **<u>вкажіть</u>** її розмірність.

Оскільки концентрації обох реагентів в будь-який момент часу рівні, то зміна концентрації з часом відображає загальний порядок реакції.

Маємо лінеаризацію в координатах $\frac{1}{C}$ - t:



Отже, порядок реакції – другий, k = 1,105*10^5 $\frac{л}{моль*с}$.

В останньому експерименті $C_0(HT^{3-})$ змінили з 0,5 до 0,8 ммоль/л, а інші концентрації лишили незмінними.

2.6. Розрахуйте концентрацію комплексу Y-EDTA-HT^{4-} через 10 мс в цьому експерименті.

$$kt = \frac{1}{C_0(HT^{3-}) - C_0(Y-EDTA^-)} \ln\left(\frac{C_0(Y-EDTA^-)(C_0(HT^{3-}) - C(Y-EDTA-HT^{4-}))}{C_0(HT^{3-})(C_0(Y-EDTA^-) - C(Y-EDTA-HT^{4-}))}\right)$$

$C(Y\text{-}EDTA\text{-}HT^{4-}) = 0{,}0002559$ моль $л^{-1}$.

Завдання 10.3. Такий однаково знайомий і однаково незвичний

Автор: Комарницький Олег

Всі персонажі в цій задачі видумані, а співпадіння із реальними людьми випадкові.

У всіх студентів-хіміків на 1-ому курсі є предмет “Неорганічна хімія” і ясна річ, що всі мають скласти по ньому іспит. Один зі студентів старанно готувався і в доленосний день з’явився до екзаменатора. Списані чернетки, години роздумів, але от ніяк остання задача не піддається студенту. Давайте ж йому допоможемо. Тож:

*Елемент **X** – метал, який зазвичай використовується, як легуюча домішка. Сам по собі він достатню крихкий, але найтвердіший із чистих металів за шкалою Мооса. На повітрі **X** пасивується завдяки утворенню на його поверхні тонкого шару оксиду **A**. **X** реагує з хлором при нагріванні з утворенням речовини **B**. Додавання до водного розчину сполуки **B** розчину NaOH веде спочатку до утворення осаду сполуки **K** зеленого кольору, який при подальшому додаванні лугу розчиняється, даючи смарагдово-зелений розчин речовини **L**. При взаємодії розчину **L** з перекисом водню його колір змінюється на жовтий через утворення сполуки **C**, а при додаванні H_2SO_4 на оранжевий через утворення речовини **Д**. При додаванні надлишку сірчаної кислоти і сильному охолоджені з розчину викристалізовуються темно-червоні кристали бінарної сполуки **E**, яка існує чистою або в органічному розчиннику, або в сухому вигляді. Нагрівання **E** веде до утворення **A**. При взаємодії розчину **E** в КОН з H_2O_2 при 0°C утворюється червоно-коричнева сполука **F** з масовим вмістом Оксигену 43,05%.*

3.1 Розшифруйте речовини **X**, **A-F**, **K**, **L**.

Враховуючи, що це найтвердіший метал і те, що після окиснення (перша реакція з пероксидом) утворюється речовина, яка має жовто-оранжевий перехід при зміні pH, то X- Cr

X	A	B	C	D	E	F
Cr	Cr_2O_3	$CrCl_3$	Na_2CrO_4	$Na_2Cr_2O_7$	CrO_3	$K_3[Cr(O_2)_4]$
K	**L**					
$Cr(OH)_3$	$Na[Cr(OH)_4]$ або $Na_3[Cr(OH)_6]$					

3.2 Напишіть рівняння всіх реакцій

$4Cr + 3O_2 \rightarrow 2Cr_2O_3$
$2Cr + 3Cl_2 \rightarrow 2CrCl_3$
$4CrO_3 \rightarrow 2Cr_2O_3 + 3O_2$
$CrCl_3 + 3NaOH \rightarrow Cr(OH)_3 + 3NaCl$
$Cr(OH)_3 + 3NaOH \rightarrow Na[Cr(OH)_4]$ ($Na_3[Cr(OH)_6]$ теж ок)

$2Na[Cr(OH)_4] + 3H_2O_2 + 2NaOH \rightarrow 2Na_2CrO_4 + 8H_2O$, або $2Na_3[Cr(OH)_6] + 3H_2O_2 \rightarrow 2Na_2CrO_4 + 2NaOH + 8H_2O$, або $2CrCl_3 + 10NaOH + 3H_2O_2 \rightarrow 2Na_2CrO_4 + 6NaCl + 8H_2O$
$2Na_2CrO_4 + H_2SO_4 \rightarrow Na_2Cr_2O_7 + Na_2SO_4 + H_2O$
$Na_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow 2CrO_3 + Na_2SO_4 + H_2O$
$3CrO_3 + 9H_2O_2 + 6KOH \rightarrow 2K_3[Cr(O_2)_4] + O_2 + 12H_2O$

При взаємодії сполуки **K** з оцтовою кислотою утворюється гексагідрат **G** фіолетового кольору (вміст **X** дорівнює 16,00 мас. %). Взаємодія **X** з соляною кислотою в інертному середовищі веде до утворення блакитного розчину сполуки **H**, додавання до якого розчину ацетату натрію призводить до кристалізації червоної сполуки **M** (вміст **X** дорівнює 27,66 мас. %), яка має однаковий якісний склад зі сполукою **K**, але доволі нестійка при зберіганні на повітрі. Додавання лугу призводить до перетворення **H** на жовтий осад **J**.

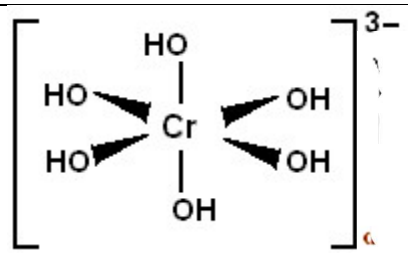
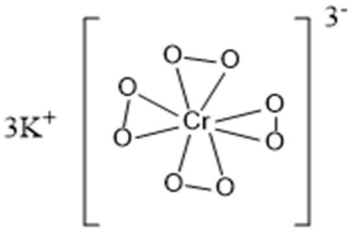
3.3 Розшифруйте речовини **G**, **H**, **J** та **M**.

G	H	J	M
$Cr(CH_3COO)_3 \times 6H_2O$	$CrCl_2$	$Cr(OH)_2$	$Cr(CH_3COO)_2 \times H_2O$

3.4 Напишіть рівняння всіх реакцій

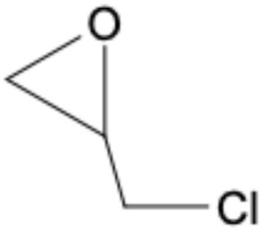
$2Cr(OH)_3 + 6CH_3COOH + 6H_2O \rightarrow 2\{Cr(CH_3COO)_3 \times 6H_2O\}$
$Cr + 2HCl \rightarrow CrCl_2 + H_2$
$CrCl_2 + 2NaOH \rightarrow Cr(OH)_2 + 2NaCl$
$CrCl_2 + 2Na(CH_3COO) + H_2O \rightarrow Cr(CH_3COO)_2 \times H_2O + 2NaCl$

3.5 Намалюйте структури аніонів **L** та **F**.

L	F
	

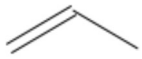
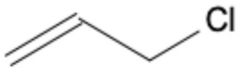
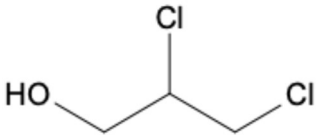
Завдання 10.4. Епіхлорогідрин

Автор: Ганопольський Антон



Епіхлорогідрин (сполука наведена на схемі праворуч) є прекурсором багатьох промислово важливих органічних сполук. Він може бути отриманий з вуглеводню **A,** що містить 85,7% карбону за масою. За опромінення в ході радикального процесу цей вуглеводень перетворюється в молекулу **B**, що містить 45,8% хлору за масою. Далі в ході реакції з еквімолярною сумішшю водяного пару та хлору утворюється сполука **C.** Ця сполука містить один хіральний центр. Сполука **C** в присутності лугу перетворюється на цільовий продукт (епіхлорогідрин) в ході внутрішньомолекулярної реакції S_N2 заміщення.

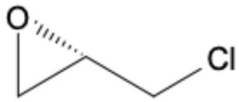
4.1 Визначте сполуки **A, B** та **C.**

A	B	C
		

4.2 Скільки хіральних центрів містить епіхлорогідрин.

1

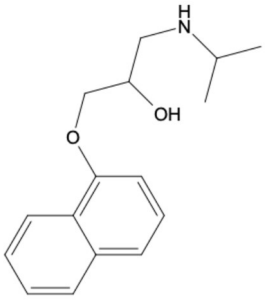
Припустимо, що в реакцію перетворення **C** на епіхлорогідрин вступив R-ізомер **C.**
4.3. Зобразіть продукт реакції, вказавши правильний енантіомер.



Важливий препарат ***пропранолол*** отримують наступною послідовністю процесів:

i) Реакція 1-нафтолу (похідна нафталіну) з епіхлорогідрином в присутності KOH.
ii) Реакція продукту реакції i) з ізопропіламіном.

4.4 Зобразіть структуру ***пропранололу***. Наявністю в нього стереоізомерів знехтуйте.



4.5 Визначте склад газової суміші (**в парціальних тисках**, за температури 25°C), що утвориться після спалювання 10 г епіхлорогідрину в реакторі об'ємом 25 л. Вважайте, що весь кисень пішов на спалювання вихідної речовини.

$2C_3H_5ClO + 7O_2 \rightarrow 6CO_2 + 4H_2O + 2HCl$

$n(C_3H_5ClO)=\frac{10}{92,5} = 0,108м$

$p_{сум}=\frac{\nu(сум)RT}{V} = \frac{298*8,314*n(C3H5ClO)*10}{2*25} = 53,5$

$p_{CO2}=53,5*\frac{6}{10}=32,1$

$P_{HCl}=53,5*\frac{4}{10}=21,4$

LIX Всеукраїнська олімпіада з хімії

Завдання 10.5. Металічний зв'язок

Автор: Камалова Еліна

Метод поверхневого плазмонного резонансу, що використовується для вивчення шарів органічних молекул, нанесених на поверхню металу, взятого у вигляді тонкої плівки, став важливою технологією в області біохімії. Через свої особливі властивості, інтерметалід **A**, що складається з металічних елементів **X** та **Y**, є перспективним матеріалом в сучасній технології.

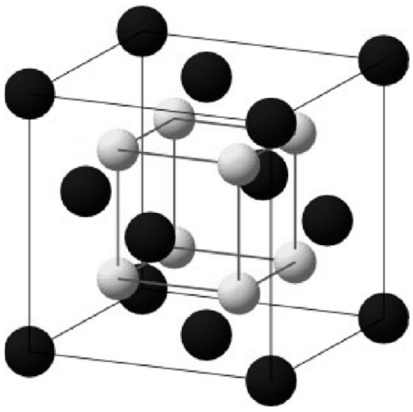
Метал **X** в присутності кисню розчиняється у ціаніді натрію з утворенням сполуки **B** лінійної будови з w(**X**) = 72,42%, w(N)=10,29%, w(C)=8,82%.

5.1 **Визначте** сполуку **B.** **Запишіть** рівняння реакції взаємодії **X** з розчином ціаніду натрію.

$Na[Au(CN)_2]$

$4Au + 8NaCN + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Na[Au(CN)_2] + 4NaOH$

На малюнку наведено елементарну кубічну комірку сполуки **A**. При цьому a = 6,000 Å, ρ=7,716 $\frac{г}{см^3}$, один з атомів **X** займає позицію з координатами (0;0;0), а один з атомів **Y** – $(\frac{1}{4};\frac{1}{4};\frac{1}{4})$.



5.2 **Виведіть** формулу **A**, **визначте** елементи **X** та **Y**. Відповідь **підтвердить розрахунками**.

З огляду на зображення:

$N(X) = 8*\frac{1}{8} + 6*\frac{1}{2} = 1 + 3 = 4$

$N(Y) = 8$, маємо $X_4Y_8 \Longrightarrow (XY_2)_4$, відповідно число формульних одиниць N = 4.

$\rho = \frac{m}{V} = \frac{N \cdot M}{N_A \cdot a^3} \Rightarrow M = \frac{7{,}716 \cdot 6{,}02 \cdot 10^{23} \cdot 6{,}000^3 \cdot 10^{-24}}{4} = 250{,}9$ г/моль;

З даних в умові маємо комплексну сполуку з формулою $Na[X(CN)_2]$, використовуючи масову частку отримуємо рівняння: $\frac{M(X)}{M(X)+22{,}99+(12{,}01+14{,}01)*2} = 0{,}7242 \Longrightarrow$

$\Longrightarrow M(X) = 197 \frac{г}{моль}$, $M(Y) = \frac{250{,}9 - 197}{2} = 26{,}95 \frac{г}{моль}$,

Отже X – Au, Y – Al, A – $AuAl_2$.

Формула A	Елемент X	Елемент Y
$AuAl_2$	Au	Al

За співвідношенням металічних радіусів можна знайти координаційне число металів в **A**:

r(X)/r(Y)	<0,155	0,155-0,225	0,225-0,414	0,414-0,732	0,732-1,0
КЧ(X)	2	3	4	6	8

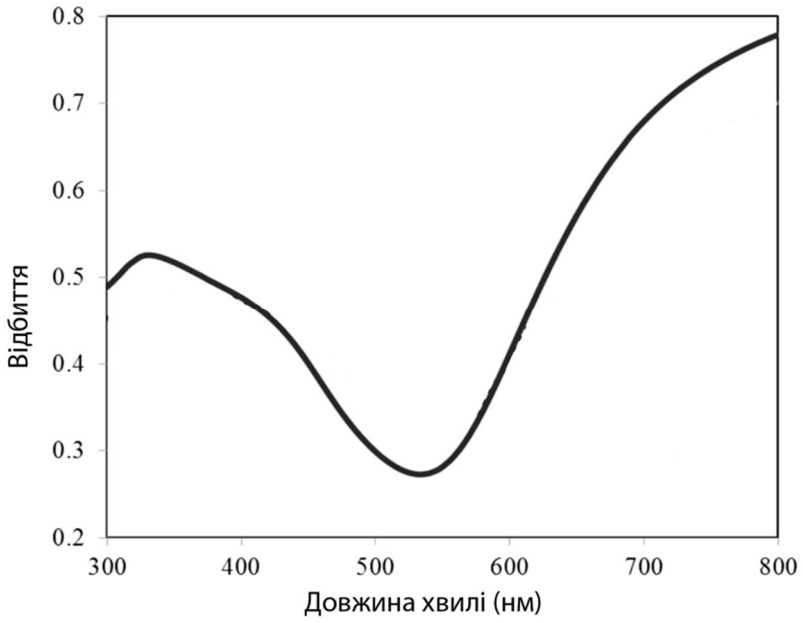
Значення металічних радіусів для елементів **X** та **Y** становлять 0,144 нм та 0,143 нм відповідно.

5.3 **Встановіть** координаційні числа елементів **X** та **Y**. Відповідь **підтвердіть розрахунками**.

$\frac{r(X)}{r(Y)} = \frac{0{,}144}{0{,}143} = 1{,}01$, співставляючи з табличними даними отримуємо **КЧ(X) = 8**;

1*КЧ(X) = 2*КЧ(Y), 8 = 2*КЧ(Y) $\Longrightarrow$ **КЧ(Y) = 4**.

Сполука **A** має характерне забарвлення, завдяки якому вона знайшла широке застосування в електроніці та ювелірній промисловості. Нижче наведено спектр відбиття цієї сполуки.



5.4 **Визначте**, у який колір забарвлена сполука **A**. Відповідь **поясніть**.

Зі спектру бачимо, що $AuAl_2$ відбиває червоні та фіолетові хвилі.
Таким чином, колір $AuAl_2$ – червоно-**фіолетовий**.



II теоретичний тур

Завдання 10.1. Потенціометрія

Автор: Комарницький Олег

Окисно-відновне титрування базується на реакціях окиснення та відновлення. Одним з методів визначення концентрації йонів феруму (Fe^{2+}) в водних розчинах є титрування цих йонів за допомогою солей церію. Для визначення точки еквівалентності титрування використовується потенціометрія – метод, що вимірює електрорушійну силу як функцію концентрації аналіту.

Припустимо, що пробу 30 мл, що містить 0,1 М Fe^{2+} титрують за допомогою 0,1М розчину Ce^{4+} в присутності 1М $HClO_4$.

Примітка: $E_{Fe3+/Fe2+}$=0,767 В, $E_{Ce4+/Ce3+}$=1,70 В

1.1 <u>Розрахуйте</u> потенціал пари Fe^{3+}/Fe^{2+}, що встановиться після додавання 10 мл титранту за стандартних умов.

$$E = E^{o}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - \frac{RT}{nF}\log\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} = +0.767\text{V} - 0.05916\log\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$

$$C(Fe2+) = \frac{(0{,}03 - 0{,}01) * 0{,}1}{0{,}03 + 0{,}01} = 0{,}05M$$

$$C(Fe3+) = \frac{(0{,}01) * 0{,}1}{0{,}03 + 0{,}01} = 0{,}025M$$

E=0,749V

В точці еквівалентності концентрації Fe^{3+} та Ce^{3+} є рівними.

1.2 <u>Розрахуйте</u> електрорушійну силу, утворену потенціалами напівреакцій Fe^{3+}/Fe^{2+} та Ce^{4+}/Ce^{3+} в точці еквівалентності за стандартних умов

У точці еквівалентності $[Fe^{2+}] = [Ce^{4+}]$ і $[Ce^{3+}] = [Fe^{3+}]$

$$E_{eq} = \frac{E^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + E^{\circ}_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}}{2} = \frac{0.767\text{ V} + 1.70\text{ V}}{2} = +1.23\text{ V}$$

1.3 <u>Розрахуйте</u> потенціал напівреакції Ce^{4+}/Ce^{3+} після додавання 70 мл титранту за стандартних умов

Враховуючи те, що весь Fe^{2+} вичерпався, то потенціал буде формуватися тільки через церій

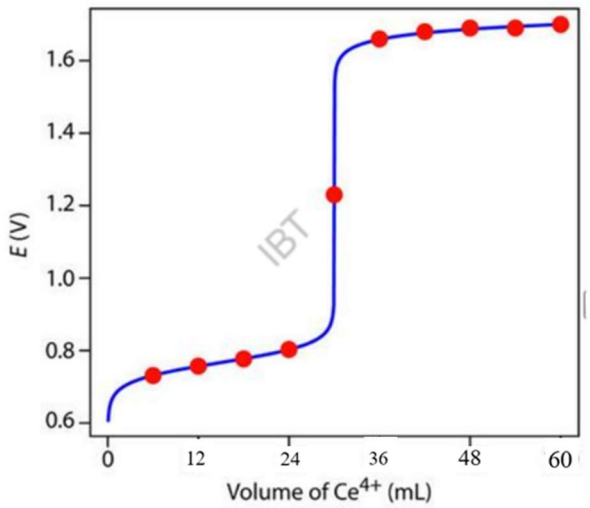
$$E = E^o_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} - \frac{RT}{nF}\log\frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]} = +1.70\ \text{V} - 0.05916\log\frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}$$

$$C(Ce^{3+}) = \frac{V(Fe2+) * C(Fe2+)}{V(\text{сум})} = \frac{0{,}03 * 0{,}1}{0{,}03 + 0{,}07} = 0{,}03M$$

$$C(Ce^{4+}) = \frac{C(Ce4+) * V(Ce4+)(V(Fe2+) * C(Fe2+))}{V(\text{сум})} = 0{,}04M$$

E=1,707V

1.4 <u>Намалюйте</u> криву титрування для цієї окисно-відновної пари



Графік схематичний

1.5 <u>Наведіть</u> два інших види визначення аналітів окисно-відновним титруванням та наведіть рівняння реакцій, на яких вони базуються.

Перманганатометричне, біхроматометричне, броматометричне, йодометричне та ін.

Завдання 10.2. Квазізолоті монети

Автор: ***Омелянчук Владислав***

Відомий махінатор та фальшивомонетник 19 століття в Англії має нове цікаве завдання від агента Шломіка. Маючи у себе пластикові «заготовки» монет, які потрібно видати за золоті, на основі знань хімії він зробив наступне:

1) Взяв розчин солі **X**.
2) Покрив монети тонким графітовим покриттям.
3) Помістив «заготовки» у розчин, під'єднав їх до катоду та пропустив струм силою 2А протягом 3,2 години.
4) Отримані монети занурив у розчин хлориду **Y**, почекав кілька хвилин, промив, висушив та прогрів їх.

Ось і золоті монети!

Монети мали діаметр 2,000 см та товщину 5,000 мм до нанесення покриття. Рельєфом монети знехтуйте.



2.1 Визначте сіль **X**, якщо товщина покриття 1 мм (з обох сторін монети), а його густина - 7,133 г/см^3, а на аноді виділяється газ жовто-зеленого кольору з різким, задушливим запахом.

Газ – Cl_2

$$V = 1.1^2 \times 3.14 \times 0.7 - 1^2 \times 3.14 \times 0.5 = 1.1\ cm^3$$

$$m = V\rho = 1.1 \times 7.133 = 7.81\ g$$

$$m = \frac{MIt}{Fn}, \frac{M}{n} = m \times \frac{F}{It}, \frac{M}{n} = 32.68$$

N	M	E
1	32.68	-
2	65.38	Zn
3	98.07	Tc
4	130.76	-

$TcCl_3$ – не стабільний

X – $ZnCl_2$

2.2 Напишіть процеси, що відбуваються на катоді та аноді під час електролізу солі **X**.

Катод: $Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn$

$2H_2O + 2e \rightarrow 2OH^- + H_2$

Анод: $2Cl^- - 2e \rightarrow Cl_2$

2.3 Яка реакція відбувалася у розчині хлориду **Y**? Цей хлорид утворює синій осад при реакції з лугом та синій розчин при розчиненні осаду в розчині амоніаку. Чистий метал **Y** не реагує з хлоридною кислотою, проте розчиняється у концентрованій нітратній кислоті з виділенням NO_2. **Визначте** метал **Y**.

Y – Cu

$Zn + CuCl_2 \rightarrow ZnCl_2 + Cu$

2.4 Чому після нагрівання монети стали «золотими»? **Який** сплав був утворено?

Шар цинку дифундує у шар міді з утворенням латуні, яка за кольором дуже схожа на золото.

2.5 Визначте, скільки енергії парового двигуна (кДж) необхідно використати для отримання електроенергії, щоб покрити 100 таких монет? Напруга в ванночці для електролізу дорівнює 32 В. ККД джерела електроенергії – 8%.

P = UI, A = P*t $\Rightarrow$A = UIt = 32*2*3,2*3600*100/0,08 = 9,216 * 10^8 Дж

2.6 Напишіть рівняння реакції електролізу (катод, анод і сумарне рівняння)

NaCl (холодний водний розчин)	Катод $2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-$ Анод $2Cl^- - 2e \rightarrow Cl_2$ $2NaCl + 2H_2O \rightarrow 2NaOH + Cl_2 + H_2$ $Cl_2 + H_2O \rightarrow HCl + HClO$
$CaCl_2$ (розплав)	Катод $Ca^{2+} + 2e \rightarrow Ca$ Анод $2Cl^- - 2e \rightarrow Cl_2$ $CaCl_2 \rightarrow Ca + Cl_2$
KNO_2 (розчин)	Катод $2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-$ Анод $NO^{2-} + H_2O - 2e \rightarrow NO^{3-} + 2H^+$ $KNO_2 + H_2O \rightarrow KNO_3 + H_2$
$(NH_4)_2S$ (розчин)	Катод $2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-$ Анод $S^{2-} - 2e \rightarrow S$ $(NH_4)_2S + 2H_2O \rightarrow 2NH_4OH + S + H_2$

Завдання 10.3. На Західному фронті без змін

Автор: Омелянчук Владислав

Я пам'ятаю той день, наче все сталося вчора. Повітря мало дивний, солодкуватий запах, що чіплявся до шкіри, пробирався в легені й палив горло. Спочатку ніхто нічого не розумів — люди просто зупинялися, озиралися навколо, здивовані цим незвичним відчуттям. А потім… Потім усе пішло шкереберть.

Хтось почав задихатися, хапаючи повітря судомними рухами, ніби сподівався знайти серед нього чистий ковток життя. Інші падали просто на землю, хапаючись за голови, за груди, мов відчайдушно боролися з невидимим ворогом. Очі палилися, мов від кислоти, сльози текли рікою, але полегшення не приносили. Крики, стогони і той невимовний страх, що зчіплював душу в крижані обійми.

Я біг. Біг, не розбираючи дороги, штовхаючи всіх, хто траплявся на шляху. Дихати ставало все важче, і десь у глибині свідомості з'явилося жахливе усвідомлення — це хімічна атака. Ми стали мішенню.

І лише одне питання не давало мені спокою: чому? Чому це сталося? За що? Але відповідей не було, тільки біль і безмежний, задушливий морок, що накочувався хвилею, позбавляючи свідомості. Тільки забігши у якусь закинуту лабораторію, я знайшов спасіння…

Ви, розвідник–хімік часів Першої Світової війни, отримали записник Фріца Габера з експериментальними даними залежності адсорбції (Г, $м^3/г$) хлору, компонента першої хімічної зброї на вугіллі від тиску газу (Р).

Р, 10^3 Па	1,67	8,83	20,0	36,3	52
Г, 10^6 $м^3/г$	3,47	13,83	23,00	27,94	33,43

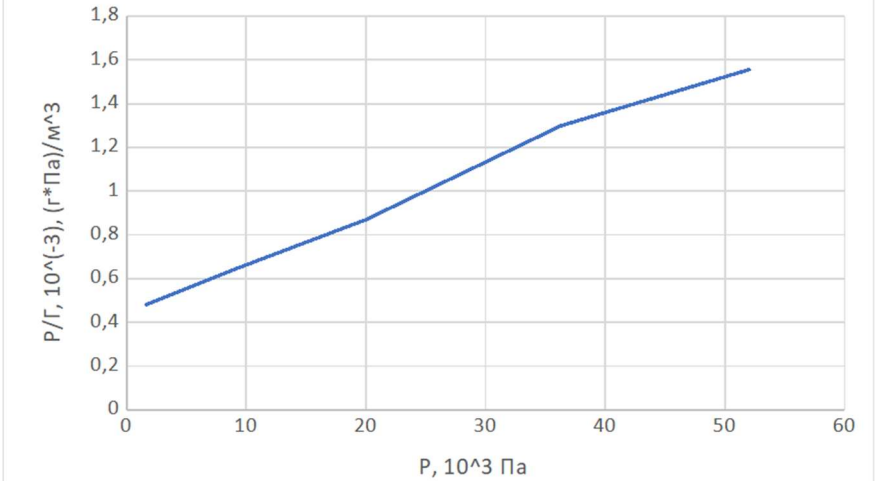
Для довідки:

Адсорбція в системах газ-тверда речовина підкоряється рівнянню ізотерми Ленгмюра, наведеного нижче

$$\theta = \frac{K \times p}{1 + K \times p}$$

Де θ – частка (відсоток) поверхні, який зайнятий адсорбованою речовиною, p – тиск газу над поверхнею, K – константа рівноваги процесу.

3.1 Побудуйте графік залежності Р/Г = f(P).



3.2 Перетворіть ізотерму Ленгмюра в лінійну залежність Р/Г = f(P).

$$\frac{P}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_\infty k} + \frac{1}{\Gamma_\infty} P$$

3.3 Знайдіть граничне значення адсорбованого хлору на 1 г вугілля.

$$tg\alpha = 1/\Gamma_\infty$$

$$\Gamma_\infty = \frac{1}{tg\alpha} = \frac{P1 - P2}{\left(\frac{P1}{\Gamma 1}\right) - \left(\frac{P2}{\Gamma 2}\right)} = 4{,}68 \times 10^{7} \frac{м^3}{г}$$

3.4 Розрахуйте значення константи адсорбційного обміну

$$\frac{1}{\Gamma_\infty k} = 4.6 \times 10^{-4}$$

$$k = \frac{1}{4.6 \times 10^{-4} \times \Gamma_\infty}$$

$$k = 4{,}65 \times 10^{-5}$$

3.5 Знайдіть ступінь насиченості адсорбента при тиску хлору 30 Па

$$\theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty}$$
$$\Gamma = \frac{\Gamma_\infty kP}{1 + kP}$$
$$\Gamma = 2{,}73 \times 10^{7}$$
$$\theta = 0{,}583$$

3.6 <u>При якому тиску</u> ступінь заповнення адсорбенту сягне 0,5.

$$\Gamma = 2{,}34 \times 10^{7}$$
$$\Gamma = \frac{\Gamma_\infty kP}{1 + kP}$$
$$P = 21{,}51 \times 10^{3}\ Pa$$

Завдання 10.4. Крок у майбутнє

Автор: Омелянчук Владислав

Магнієві батарейки — це новітній напрям у розвитку енергетичних технологій, який обіцяє значний прорив у збереженні та використанні енергії. Вони відрізняються від традиційних акумуляторів завдяки використанню магнію як анода, що робить їх більш екологічними, дешевшими та потенційно більш ефективними. Магній — це недорогий, широкодоступний та нетоксичний матеріал, що відкриває перспективи для створення сталих джерел енергії з меншим впливом на навколишнє середовище. З огляду на швидкий розвиток технологій і потребу в нових рішеннях для зберігання енергії, магнієві батарейки можуть стати важливим етапом у досягненні енергетичної незалежності та сталого розвитку.

На аноді та катоді магнієвої батарейки спостерігаються наступні реакції:

$Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2e^-$

$Mo_6S_8 + 2Mg^{2+} + 4e^- \rightarrow Mg_2Mo_6S_8$

4.1 <u>Напишіть</u> повне рівняння реакції, що відбувається в батареї.

Примітка. Стандартні відновні потенціали катодної та анодної напівреакцій становлять -1,3 В і -2,4 В відповідно.

$$Mo_6S_8 + 2Mg \rightarrow Mg_2Mo_6S_8$$

4.2 <u>Визначте</u> значення вільної енергії Гіббса реакції в п.1.

$$\Delta G = -nFE = -2 \times 96485 \times (-1.3 + 2.4) = -424 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

А тепер перевіримо наскільки вигіднішим буде використання магнієвих батарей замість літієвих. Припустимо, що питома щільність літій-іонної батареї становить 149 Вт·год·кг$^{-1}$. Маса Mg та Mo_6S_8 разом становить 70% від загальної маси батареї. Питома щільність батареї (у Вт·год·кг$^{-1}$) (C) - це кількість енергії (у Вт·год), яку він видає на загальну масу батареї (у кг).

$$C = \frac{q * E}{m * t}$$

Де q (Кл) – заряд електронів, що виробляються батареєю, E – різниця потенціалів катоду та аноду, m – маса батареї, t – час роботи.

4.3 У скільки разів магнієві батареї мають бути важчі, щоб запасти таку ж кількість електрики, що і літієві?

У реакції задіяно 4 e^-. Тоді 1 моль Mo_6S_8 та 2 моля Mg виробляє:

$$q = 4 \times F = 4 \times 96485 = 385940 \text{ Кл}$$

Маса батареї:

$$m = \frac{m(Mg) + m(\text{Mo6S8})}{0.7} = \frac{24 \times 2 + 832}{0.7} = 1257.14\ g$$

$$C = \frac{385940 \times E}{1.25714 \times t} = \frac{385940 \times 1.1}{1.25714 \times 3600} = 93.8 \text{ Вт} \cdot \text{год} \cdot \text{кг}^{-1}$$

$$\frac{m(Li)}{m(Mg)} = \frac{149}{93.8} = 1.59$$

Припустимо, що є комерційний Mg-йонний акумулятор загальною ємністю 400 мА×год.

Батарея була зібрана з надлишком Mg на 30% від кількості, необхідної для стехіометрії з Mo_6S_8 і Mg та Mo_6S_8 разом становить 70% від загальної маси батареї.

4.4 <u>Обчисліть</u> загальну масу цього акумулятора.

1 мА*год = 3,6 Кл

$$n(e) = \frac{400 \times 3{,}6}{96485} = 0.015\ mol$$

$$m(Mg) = n(Mg) * M(Mg) = \frac{n(e)}{2} \times 24 = 0.18\ g$$

$$m(Mg)_{\text{кінц}} = 0.18 \times 1.3 = 0.234\ g$$

$$m(\text{Mo6S8}) = \frac{n(e)}{4} \times 832 = 3.12\ g$$

$$m(\text{батареї}) = \frac{0{,}234 + 3{,}12}{0{,}7} = 4{,}8 \text{ г}$$

4.5 <u>Дайте</u> відповіді на питання.

Обчисліть масу нікелю, що виділиться на катоді при пропусканні через розчин нікель(II) сульфату 96500 Кл електрики. 1) 39 г; 3) 29,5 г; 2) 96 г; 4) 155 г.	3
Виберіть рівняння реакції, яка відбувається на графітовому аноді, при електролізі розчину калій гідроксиду. 1) $2H2O - 4e \rightarrow 4H^+ + O_2$; 3) $C - 4e \rightarrow C^{4+}$; 2) $K - e \rightarrow K^+$; 4) $4OH^- - 4e \rightarrow O_2 + 2H_2O$.	4
Виберіть правильне твердження: 1) стандартний електродний потенціал водневого електрода дорівнює 0 В; 2) в гальванічному елементі електрична енергія перетворюється в хімічну;	1

3) залізо має більшу хімічну активність в порівнянні з магнієм; 4) ЕРС гальванічного елемента розраховують за рівнянням Нернста.	
Стандартний електродний потенціал вимірюють при температурі: 1) 273 К; 3) 0°С; 2) 25°С; 4) 0 К.	2

Завдання 10.5. Вибухова сполука.

Автор: Комарницький Олег

Бінарна речовина **X** – малорозчинна сіль металу шостого періоду, дрібний кристалічний порошок білого або світло-жовтого кольору. За своєю структурою – це бінарна речовина з масовою часткою важкого металу 71,15%. Окрім металу в сіль входить лише елемент другого періоду. Відома ця речовина з 1891 року, застосовується з 1907 року в військових цілях. Через свої властивості вона використовується досі, хоча є надзвичайно токсичною.

Примітка: За температури 25 °С добуток розчинності K_s = 1.2 x 10^{-9} моль/л. За 45 °С, K_s = 9.9 x 10^{-9} моль/л.

5.1 Визначте речовину **X** та **напишіть** рівняння реакції її утворення.

Враховуючи, що ця сіль утворення важким металом і вона токсична, то перший можливий кандидат на роль металу – Pb. Тоді M(X)=M(Pb)/W(Me)=291,2 г/моль. Якщо аніон двозарядний, тоді M(A)=84 г/моль. Така молярна маса є нетиповою для класичних A^{2-}. Припустимо, що A^-. Тоді M(A^-)= 42 г/моль, що відповідає N_3^-. X – $Pb(N_3)_2$

$Pb(NO_3)_2 + 2NaN_3 \rightarrow Pb(N_3)_2 + 2NaNO_3$ *(0,75б за X та 0,75б за рівняння)*

5.2 Розрахуйте, у скільки разів збільшиться розчинність **X** при 45°*C* порівняно з 25°*C*

$$K_s^{25} = [Pb^{2+}] * [N_3^-]^2 = S * (2S)^2 = 4S^3$$

$$S_x^{25} = \sqrt[3]{\frac{K_s^{25}}{4}} = 6{,}7 * 10^{-4}$$

$$K_s^{45} = [Pb^{2+}] * [N_3^-]^2 = S * (2S)^2 = 4S^3$$

$$S_x^{45} = \sqrt[3]{\frac{K_s^{45}}{4}} = 1{,}4 * 10^{-3}$$

$$n = \frac{S_x^{45}}{S_x^{25}} = 2{,}02 \text{ рази}$$

1 бал за S_x^{45}, 1 бал за S_x^{25}, 1 бал за n

Часто після роботи з речовиною **X** залишається наліт на всій посудині, де вона знаходилась. Зазвичай посуд замочують в розведеній хлоридній кислоті, але це теж не є цілком безпечним. Також можливе використання речовин, що переводять її у розчинні комплекси. Таким чином можна використовувати натрій тіосульфат, аніон якого координується з металом в складі **X.**

5.3 Розрахуйте чи можливо перевести **X** в координовану розчинну форму, використовуючи для цього $Na_2S_2O_3$ (константа стійкості утвореного комплексу, $K_{ст}=10^{7,2}$) при 25°*C* та при 45°*C*.

$4Na_2S_2O_3 + Pb(N_3)_2 = Na_6[Pb(S_2O_3)_4] + 2\ NaN_3$

$$К_р^{25} = \frac{[NaN3]^2 * [Na6[Pb(S2O3)4]]}{[Na2S2O3]^4} * \frac{[Pb^{2+}]}{[Pb^{2+}]} = K_{ст} * К_S^{25} = 0{,}019$$

$$К_р^{45} = \frac{[NaN3]^2 * [Na6[Pb(S2O3)4]]}{[Na2S2O3]^4} * \frac{[Pb^{2+}]}{[Pb^{2+}]} = K_{ст} * К_S^{45} = 0{,}16$$

Якщо константа хімічної рівноваги менша за одиницю, то у рівноважній суміші переважають вихідні речовини

1 бал за $К_р^{25}$*, 1 бал за* $К_р^{45}$*, 0,5 бал за рівняння*

Один хімік випадково синтезував 800 г речовини **X**. Не довго думаючи, він всипав її у 2 літра 2М $Na_2S_2O_3$. Після цього хімік дуже злякався, бо окрім токсичних властивостей, речовина **X** має вибухові властивості.

5.4 Розрахуйте, яка маса X перейде у розчинну форму і чи вистачить **X** для досягнення енергії вибуху $3*10^4$ кДж.

Примітка: теплота вибуху X - 1,536 МДж/кг

$$К_р^{25} = \frac{[NaN3]^2 * [Na6[Pb(S2O3)4]]}{[Na2S2O3]^4} * \frac{[Pb^{2+}]}{[Pb^{2+}]} = K_{ст} * К_S^{25} = 0{,}019$$

$$К_р^{25} = \frac{[NaN3]^2 * [Na6[Pb(S2O3)4]]}{[Na2S2O3]^4} = \frac{x * 4x^2}{(2-4x)^4} = K_{ст} * К_S^{25} = 0{,}019$$

x=0,208 моль/л

Значить, n(X)=V*C=0,416 моль X розчинилось

m(Xзал)= 678, 9 г

Завдання 10.6. Природня сполука

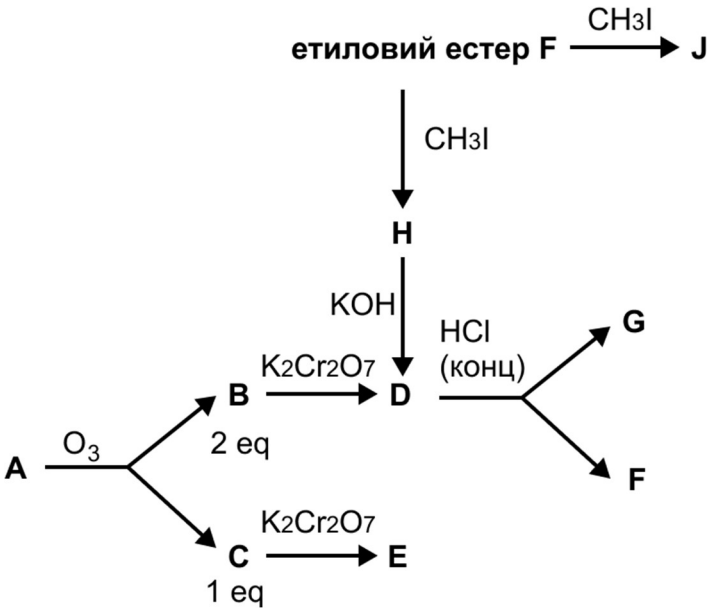
Автор: Ганопольський Антон



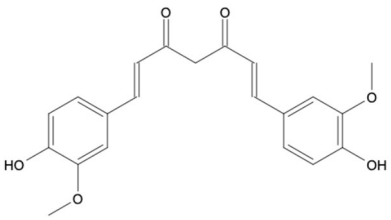
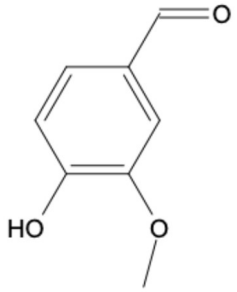
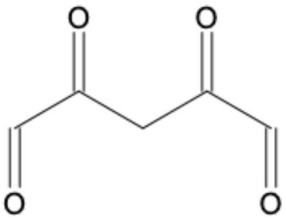
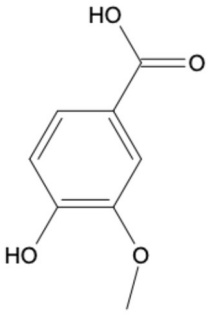
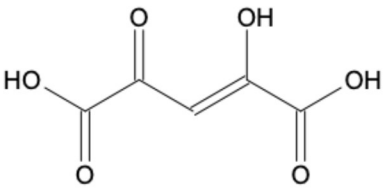
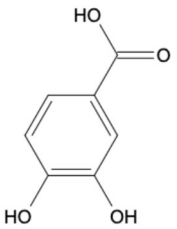
Сполуці **A** традиційно приписували дуже багато різних цілющих властивостей. Майже всі вони не підтвердилися, проте, через її відносну високу реакційну здатність продовжують знаходитися її реакції з біологічними молекулами. Через неспецифічні реакції з багатьма біологічними молекулами цю сполуку віднесли до PAINs – сполук, що через структурні особливості дають хибно-позитивні відповіді в біологічних системах.

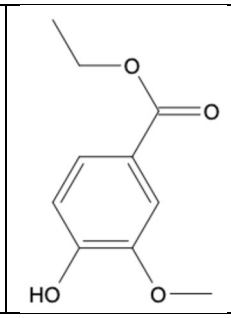
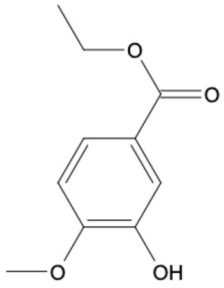
При озонуванні сполуки в присутності диметилсульфіду **A** утворюється суміш двох сполук **B** та **C** у співвідношенні 2:1. Якщо цю суміш окиснити додатково калій біхроматом утворяться сполуки **D** ($C_8H_8O_4$) та **E** ($C_5H_4O_6$) в співвідношенні 2:1. В D_2O сполука **D** має 4 сигнали в 1H ЯМР спектрі в співвідношенні 3:1:1:1. Сполука **E** має лише один сигнал 1H ЯМР в цих же умовах. 13C спектр сполуки **E** має 3 сигнали. В концентрованій хлоридній кислоті сполука **D** розкладається з утворенням сполуки **F**. В D_2O сполука **F** має 3 сигнали в 1H ЯМР в співвідношенні 1:1:1. В ході розкладу сполуки **D** також утворюється одноатомний спирт **G**. Для повної нейтралізації сполуки **F** необхідно використати 3 еквіваленти NaOH.

Метилювання одним еквівалентом CH_3I етилового естеру сполуки **F** призводить до утворення суміші двох ізомерів **H** та **J.** З них **H** є більш сильною кислотою, ніж **J**. Саме з нього, а не з **J**, при розщепленні естерного зв'язку можливо отримати сполуку **D**.

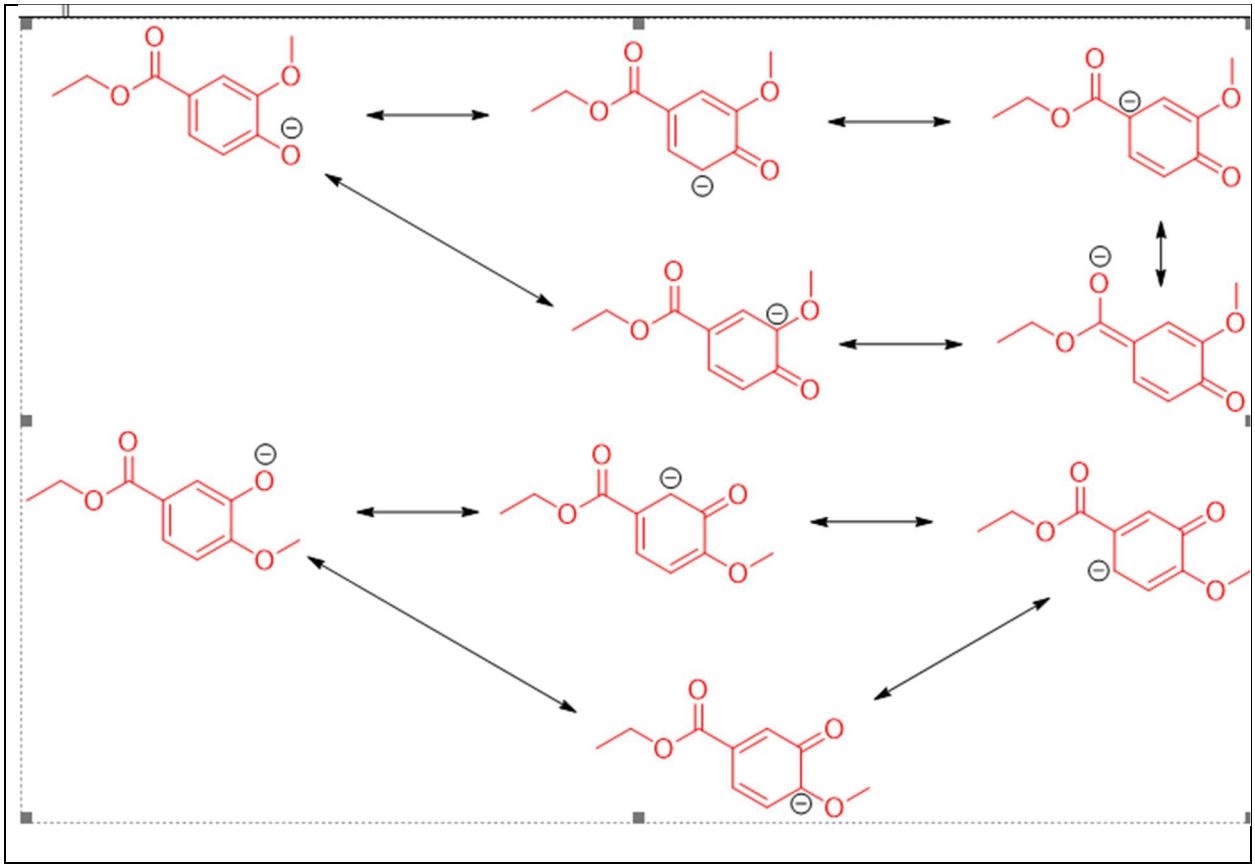


6.1 **Визначте** сполуки **A-J.** Врахуйте, що сполука **F** координує Fe^{2+} як бідендантний ліганд, а в її спектрі 1H ЯМР є синглетний сигнал.

A	B	C
		
D	**E**	**F**
		
G	**H**	**J**

CH_3OH		

6.2 За допомогою резонансних структур **поясність,** чому **H** має більшу кислотність за **J.**



6.3 Схематично **зобразіть** 1H спектр анісової (пара-метоксибензойної) кислоти в дейтерованому хлороформі. **Вкажіть** кількість сигналів, співвідношення інтегральної інтенсивності та мультиплетність.

Синглет в області 3-4 ppm (метильна група, інтенсивність 3х)
Два дублети в області 6-8 ppm (ароматичні протони, інтенсивність кожного 2х)
Маленький синглет в області 12-14 ppm (протон карбоксильної групи, інтенсивність менше 1х, тому що обмінюється з дейтерієм)

LIX Всеукраїнська олімпіада з хімії

Задача 10.7. Непростий газ

Автор: Гавриленко Костянтин

Препаративним методом отримання газу **X** є взаємодія трихлоробромометану з концентрованою сульфатною кислотою. Для аналізу **X**, його зразок об'ємом 2,4640 л (н. у.) та масою 15,785 г розчинили у воді та нейтралізували стехіометричною кількістю натрій гідроксиду. До утвореного розчину додали надлишок розчину аргентум(I) нітрату. При цьому утворився осад, який складається з еквімолярної суміші трьох солей аргентуму (**A**, **B** та **C**) загальною масою 66,730 г. Осад відфільтрували і обробили його надлишком розведеного розчину хлоридної кислоти. В результаті виділився газ **D** (за н.у. густина 1,964 г/л) об'ємом 1,4125 л при 40ºC та тиску 2 атм, маса солі **A** збільшилася, маса солі **B** не змінилася, а мольне співвідношення **A**:**B** після обробки хлоридною кислотою становило 3:1.

7.1 Розшифруйте всі речовини.

$n(\mathbf{X}) = 2{,}464/22.4 = 0.11$ (моль), $M(\mathbf{X}) = 143.5$ г/моль.
Для останньої реакції: $M(\mathbf{D}) = 1.964$ г/л × 22.4 л/моль = 44 г/моль. **D** – вуглекислий газ (CO_2). Отже, в осаді містився нерозчинний аргентум(I) карбонат, **C** – Ag_2CO_3.
$Ag_2CO_3 + 2HCl = 2AgCl\downarrow + H_2O + CO_2\uparrow$.
$n(CO_2) = PV/RT = 0.11$ моль.
Звідси знаходимо, що в осаді до обробки хлоридною кислотою
$n(Ag_2CO_3) = n(A) = n(B) = 0.11$ моль.

Оскільки при обробці хлоридною кислотою збільшилася маса солі **A**, то **A** – це AgCl.
Тоді маса солі **B** $m(\mathbf{B}) = 66{,}730 - 0.11 \cdot 143.25 - 0.11 \cdot 275.6 = 20{,}655$ г, молярна маса $M(\mathbf{B}) = 20{,}655 / 0.11 = 187.8$ (г/моль), сіль **B** – AgBr.
Оскільки ані NaOH, ані $AgNO_3$, ані HCl не містять Карбону, то Карбон міститься лише в газі **X**. Отже, до складу **X** входять C, Cl, Br і ще, можливо, якісь елементи.
$n(Cl) = n(Br) = n(\mathbf{X}) = 0.11$ моль,
$M(X) = 143.5 = M(C) + M(Cl) + M(Br) + M$(суми елементів), звідки M(суми елементів) = 16 г/моль, що відповідає Оксигену.
Таким чином, газ **X** – це COClBr.

7.2 Запишіть рівняння реакції препаративного отримання **X** та перетворень, описаних вище.

$CCl_3Br + H_2SO_4 = COClBr + HSO_3Cl + HCl$

$COClBr + 4NaOH = Na_2CO_3 + NaCl + NaBr + 2H_2O$
$Na_2CO_3 + 2AgNO_3 = Ag_2CO_3\downarrow + 2NaNO_3$
$NaCl + NaBr + 2AgNO_3 = AgCl\downarrow + AgBr\downarrow + 2NaNO_3$
$Ag_2CO_3 + 2HCl = 2AgCl\downarrow + H_2O + CO_2\uparrow$

7.3 Розрахуйте масовий вміст аргентуму в еквімолярній суміші сполук **A**, **B** та **C**.

$M(Ag_2CO_3) = 275{,}7$ г/ моль, $M(AgCl) = 143{,}3$ г/моль, $M(AgBr) = 187{,}8$ г / моль
$W(Ag) = 71{,}1\%$

7.4 Наведіть структурні формули молекул **X** та **D**, **вкажіть** стан гібридизації центральних атомів.

X – трикутник (sp^2), **D** – лінійна молекула (sp).

Практичний тур

Завдання 10.1. Визначення концентрації натрій тіосульфату кінетичним методом

Автори: Мільович Степан, Ляпунов Олександр

Взаємодія натрій тіосульфату та сильної кислоти є дуже складним багатостадійним процесом. У першому наближенні це можна описати наступними рівняннями:

$$Na_2S_2O_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2S_2O_3 \qquad (1)$$

$$H_2S_2O_3 \rightarrow H_2O + SO_2 + S\downarrow \qquad (2)$$

Реакція **1** відбувається миттєво, тоді як реакція **2** відбувається повільно та визначає швидкість процесу. Візуальною ознакою перебігу реакції є утворення сірки, що спостерігається як помутніння розчину. Ми не можемо визначити константу швидкості реакції, оскільки нам невідомі: поточна концентрацію тіосульфат-йону у довільний момент часу; порядок реакції за кожним з реагентів; вплив каталітичної дії кислоти.

Проте ми можемо провести серію дослідів, в яких:
1. Кислота є у великому надлишку
2. Концентрація кислоти однакова
3. Початкова концентрація тіосульфату змінна
4. Ознакою певного ступеню перетворення тіосульфат-іону є помутніння розчину
5. Час завжди фіксується за перших ознак помутніння

Таким чином ми зможемо побудувати модель, що пов'язує **час** та **початкову концентрацію тіосульфату**. Це дозволить визначати невідому концентрацію розчину натрій тіосульфату з достатньою точністю. Для цього необхідно використовувати лише 2 розчини відомих концентрацій: сульфатна кислота, об'єм якої є постійним та змінний об'єм натрій тіосульфату. Постійний об'єм суміші підтримується додаванням дистильованої води.

Реактиви на робочому місці

Назва	Стан	Концентрація	*Кількість*	Маркування
Сульфатна кислота	Водний розчин	1М	150 мл	H_2SO_4
Натрій тіосульфат	Водний розчин	0,1М	100 мл	$Na_2S_2O_3$
Натрій тіосульфат	Водний розчин	?	50 мл	Задача_К_№

Перелік обладнання та посуду на робочому місці

1. Штатив для пробірок – 1 од.
2. Пробірка скляна – 13 од.
3. Піпетка градуйована на 10 мл – 2 од.
4. Шприц без голки – 1 од.
5. Секундомір – 1 од.
6. Промивалка з дистильованою водою – 1 од.
7. Стакан на 100 мл – 1 од.
8. Шаблон визначення для прозорості розчину – 1 од.

Хід роботи

1. Підпишіть 9 пробірок номерами від 1 до 9 та розташуйте їх у штативі.
2. В кожну пробірку градуйованими піпетками на 10 мл налийте розчин натрій тіосульфату та дистильовану воду відповідно до її номера згідно з ***Таблицею 1***.
3. Шаблон для визначення прозорості встановіть у другому ряду позаду досліджуваної пробірки.
4. Налийте 1М розчин сульфатної кислоти у стакан на 100 мл.
5. Відберіть 10 мл розчину сульфатної кислоти за допомогою шприца на 10 мл.
6. Вприсніть розчин сульфатної кислоти у пробірку №1 та одночасно увімкніть секундомір (*дивись інструкцію*). Додавати кислоту потрібно швидко, але не допускати розбризкування вмісту пробірки.
7. Дочекайтесь ознак реакції: уважно дивіться на шаблон крізь досліджуваний розчин до моменту, коли найтонша лінія зникне. Зупиніть секундомір та запишіть час (**хв:с**) у ***Таблицю 1***. Скиньте значення часу на секундомірі.
8. Повторіть пункти 5–7 для пробірок 2–9.
9. Розрахуйте загальний об'єм суміші та початкове значення концентрації натрій тіосульфату для кожної суміші та запишіть у ***Таблицю 1***.
10. Перерахуйте час у секунди (**хв:с→с**) та запишіть у відповідний стовпчик.
11. За одержаними даними побудуйте графік, відкладаючи на осі абсцис **початкову концентрацію** $Na_2S_2O_3$ (моль/л), а на осі ординат **1/час** ($с^{-1}$). Проведіть апроксимаційну лінію через одержані експериментальні точки.
12. Знайдіть **тангенс кута** нахилу прямої до осі концентрації. Це значення і є «константою» швидкості реакції. Зазначте температуру, за якої виконувалося дослідження.

Значення «константи» швидкості з точністю 4 знаки після коми	

Температура _____ °C.

13. Промийте градуйовану піпетку на 10 мл дистильованою водою та розчином натрій тіосульфату невідомої концентрації **Задача_К_№**.
14. У чисту пробірку налийте 10 мл розчину **Задача_К_№** градуйованою піпеткою на 10 мл.
15. Відберіть 10 мл розчину сульфатної кислоти за допомогою шприца на 10 мл.
16. Вприсніть розчин сульфатної кислоти у пробірку та одночасно увімкніть секундомір.
17. Дочекайтесь ознак реакції, зупиніть секундомір та запишіть час (**хв:с**) у ***Таблицю 2***.
18. Повторіть пункти 14–17 ще 1-2 рази за необхідності.
19. Використовуючи побудований графік та отримане **значення часу,** розрахуйте **концентрацію** невідомого розчину та запишіть у ***Таблицю 2***.

Таблиця 1

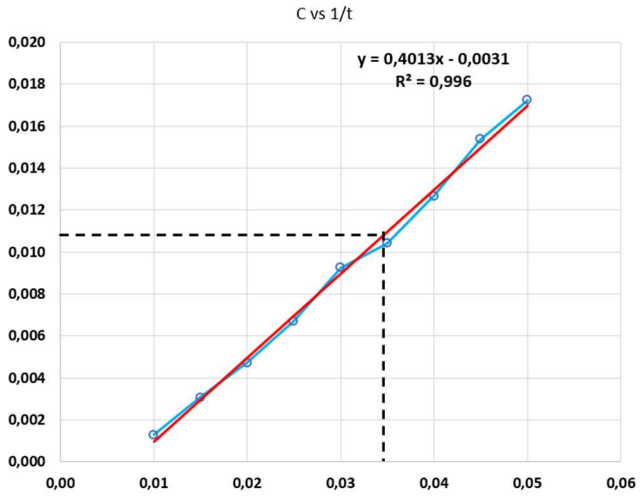
№ пробірки	V, мл				Концентрація $Na_2S_2O_3$ у суміші, моль/л	Час, хв:с	Час, с
	$Na_2S_2O_3$	H_2O	H_2SO_4	Суміш			
1	2	8	10				
2	3	7	10				
3	4	6	10				
4	5	5	10				

5	6	4	10				
6	7	3	10				
7	8	2	10				
8	9	1	10				
9	10	0	10				

Таблиця 2

№ досл.	V, мл		Час, хв:с	Час, обраний для розрахунку, хв:с	Час, с	Концентрація $Na_2S_2O_3$, моль/л
	$Na_2S_2O_3$	H_2SO_4				
1	10	10				
2	10	10				
3	10	10				

Використовуючи стоковий розчин **$Na_2S_2O_3$** відомої концентрації необхідно приготувати 9 розчинів шляхом його розведення. Далі шляхом попарного зливання цих розчинів та розчину сульфатної кислоти фіксують час помутніння розчину (подія). На основі отриманих даних будують графік залежності часу від **початкової** концентрації **$Na_2S_2O_3$**. Оцінюється якість виконання експерименту – значення R^2, отримані з даних учасника (>0,99 повний бал; від 0,9 до 0,99 пропорційне зменшення від максимумву до 0; менше 0,9 – 0 балів). Також оцінюється розраховане за тангенсом нахилу прямої значення «константи».



Наступний етап – взаємодія розчину **$Na_2S_2O_3$** з невідомою концентрацією з надлишком сульфатної кислоти. Фіксується час події, перераховується у зворотній час та графічно визначається початкова концентрація. Подвоєне значення дорівнює концентрації невідомого розчину з урахуванням розведення реакційного розчину. Оцінюється різниця часу, отриманого учасником, та теоретичного значення часу з урахуванням реальної концентрації розчину та рівняння, отриманого з даних учасника у попередньому експерименті. Додатково оцінюється коректність розрахунку концентрації **$Na_2S_2O_3$** з урахуванням отриманого учасником значення часу.

Завдання 10.2. Визначення концентрації натрій тіосульфату титриметричним методом

Автори: Мільович Степан, Ляпунов Олександр

Для точного визначення концентрації натрій тіосульфату зазвичай використовують пряме або замісне титрування з такими окисниками як I_2, $K_2Cr_2O_7$, KIO_3 тощо. Останній особливо привабливий тим, що на відміну від йоду не потребує стандартизації, та на відміну від біхромату забезпечує найбільш чіткий кольоровий перехід.
При цьому відбуваються наступні реакції:

$KIO_3 + 5KI + 3H_2SO_4 \rightarrow 3K_2SO_4 + 3I_2 + 3H_2O$
$I_2 + 2Na_2S_2O_3 \rightarrow Na_2S_4O_6 + 2NaI$

Реактиви та обладнання на робочому місці

Назва	Стан	Концентрація	*Кількість*	Маркування
Сульфатна кислота	Водний розчин	1М	100 мл	H_2SO_4
Натрій тіосульфат	Водний розчин	?	100 мл	Задача_Т_№
Крохмаль	Водний розчин	1%	5 мл	Крохмаль
Калій йодат	Водний розчин	0,01М	50 мл	KIO_3
Калій йодид	Водний розчин	10%	50 мл	KI

1. Бюретка на 25 мл у штативі – 1 од.
2. Лійка для бюретки – 1 од.
3. Колба конічна на 250 мл – 3 од.
4. Піпетка градуйована на 10 мл – 1 од.
5. Піпетка Мора на 10 мл – 1 од.
6. Піпетка Пастера пластикова – 2 од.
7. Стакан на 50 мл – 1 од.
8. Груша гумова – 1 од.
9. Промивалка з дистильованою водою – 1 од.

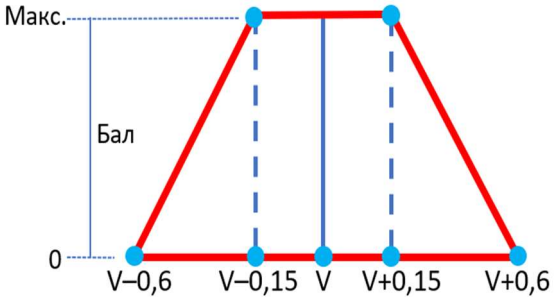
Хід роботи

1. Наповніть бюретку розчином натрій тіосульфату невідомої концентрації **Задача_Т_№** за допомогою лійки. Носик бюретки не має містити повітря. Доведіть рівень робочого розчину до відмітки «0» за нижнім меніском.
2. У конічну колбу для титрування внесіть 10,0 мл стандартного розчину KIO_3 піпеткою Мора, 10 мл 10% розчину KI градуйованою піпеткою на 10 мл та 3 мл 1М розчину H_2SO_4 пластиковою піпеткою Пастера.
3. Титруйте вміст колби робочим розчином натрій тіосульфату до світло-жовтого забарвлення розчину. Внесіть 4-5 крапель розчину крохмалю пластиковою піпеткою Пастера до появи характерного синього забарвлення і продовжуйте титрувати робочим розчином до знебарвлення.
4. Повторіть п.п.1-3 ще два-три рази.
5. Результати запишіть у ***Таблицю 3***.
6. Використовуючи отримані експериментальні дані, розрахуйте концентрацію розчину $Na_2S_2O_3$ та запишіть у форматі $\mathbf{X,XX \cdot 10^{XX}}$ моль/л.

Таблиця 3

Номер титрування	**$V_a(KIO_3)$, мл**	**$V(Na_2S_2O_3)$, мл**	**$V(Na_2S_2O_3)$ обраний для розр., мл**	**$C(Na_2S_2O_3)$, моль/л**
	10,0			
Місце для розрахунків				

До аліквоти калій йодату відомої концентрації додають надлишок калій йодиду та кислоту. Йод, що виділився, титрують $Na_2S_2O_3$ до світло-жовтого кольору, і далі повільно до повного знебарвлення розчину.



Оцінюється значення об'єму титранту, надане учасником, за методом трапеції. За відхилення ±0,15 мл від теоретичного значення учасник отримує повний бал; від ±0,15 мл до ±0,6 мл бал зменшується пропорційно від максимуму до 0; більше ±0,6 мл – 0 балів відповідно. Також оцінюється розрахунок концентрації тіосульфату.

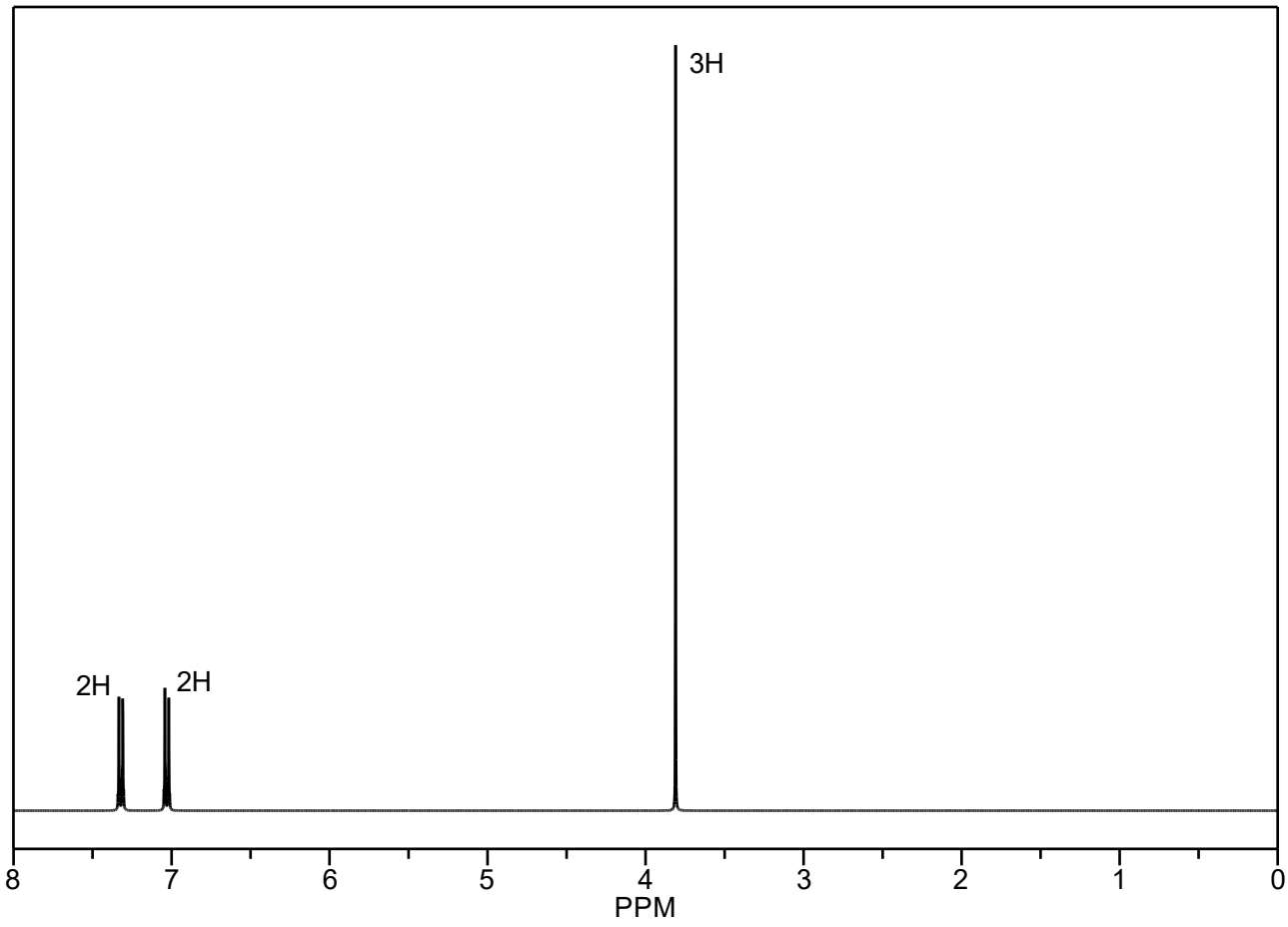
11 клас

Завдання 11.1. Хлоропохідні

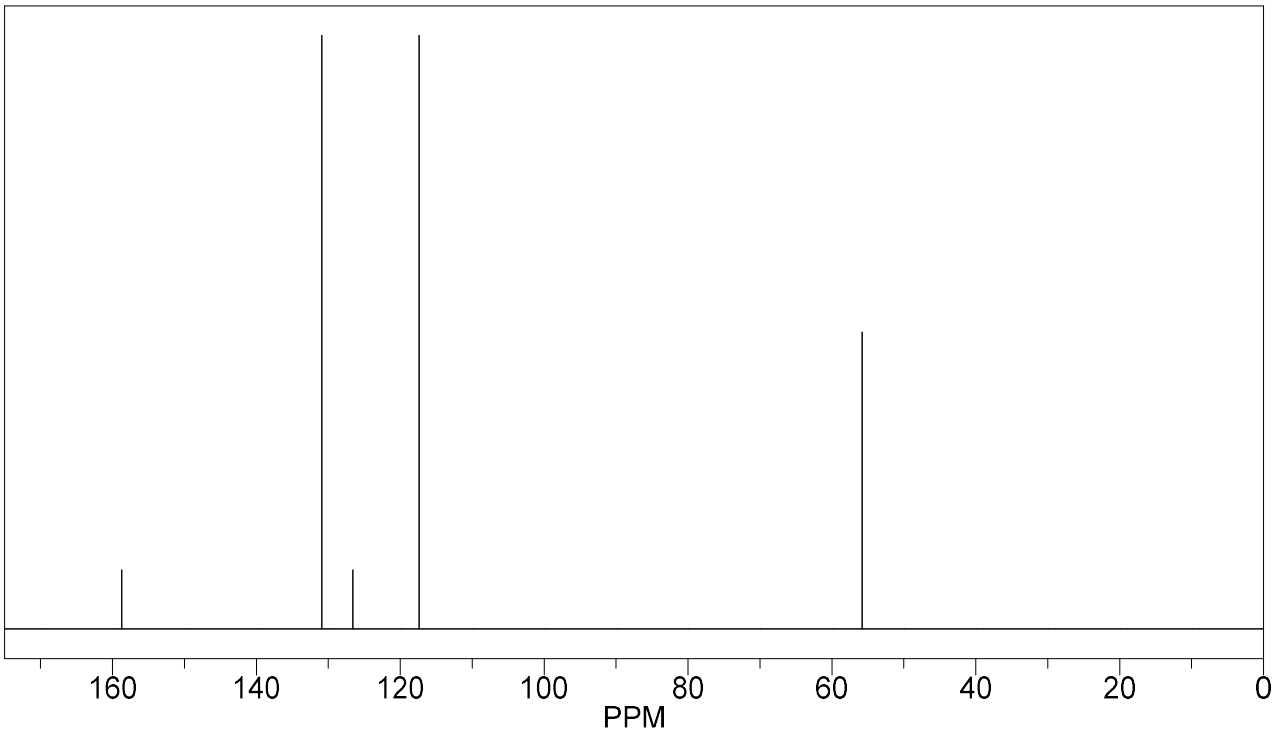
Автор: Григоренко Олександр

Для сполуки **X** може існувати чотири монохлоропохідні **A**, **B**, **C** та **D**. Вам надано їх ^{1}H та ^{13}C ЯМР спектри. Дві з цих монохлоропохідних можуть бути з прийнятним виходом одержані прямим хлоруванням сполуки **X**. Для синтезу ще однієї з монохлоропохідних потрібно провести взаємодію дихлорометану з натрій сульфітом при нагріванні, а утворену натрієву сіль **Y** ввести в реакцію з лужним розчином фенолу.

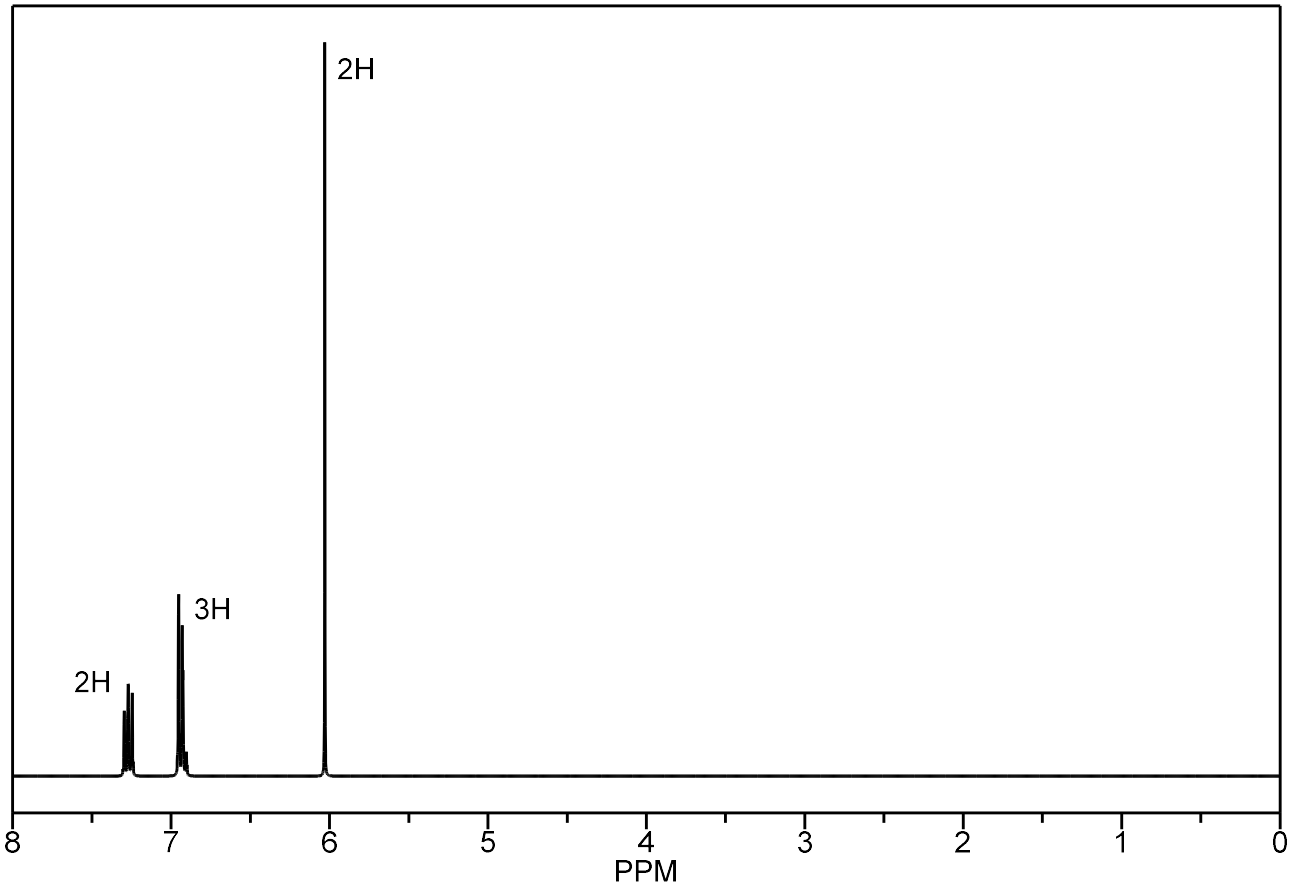
^{1}H ЯМР спектр сполуки **A**



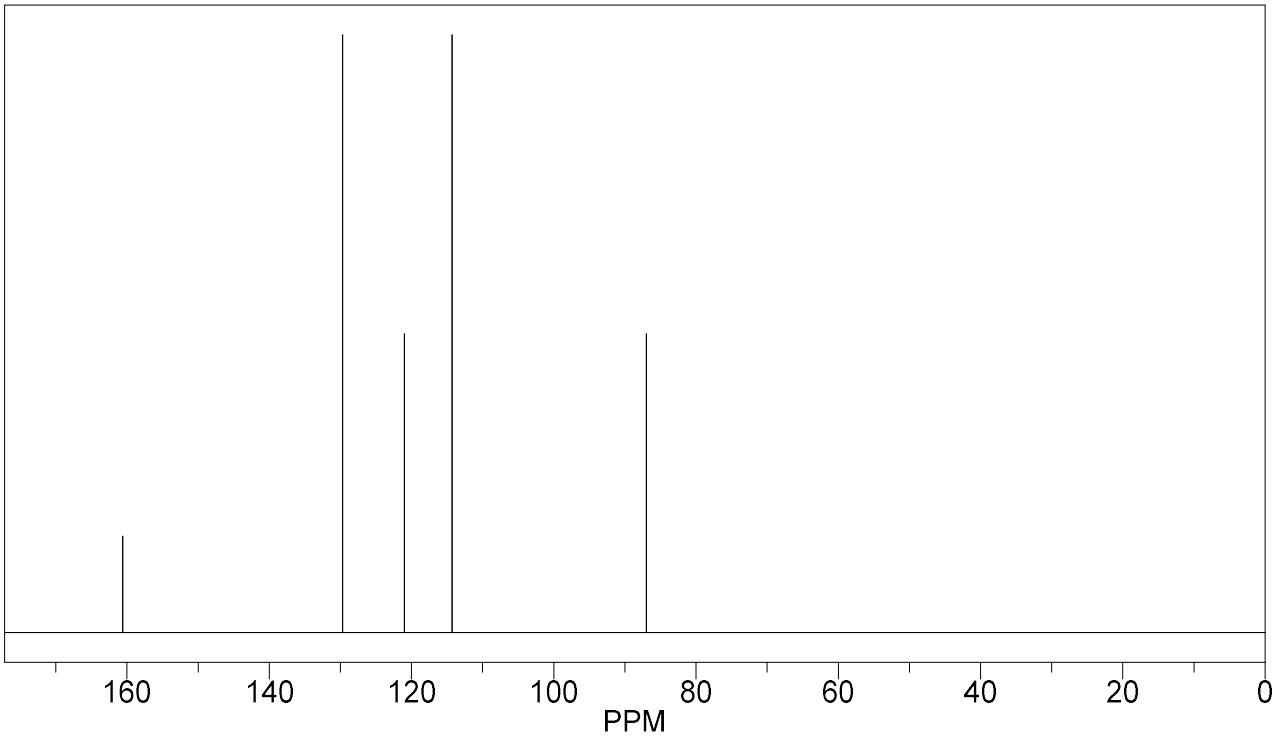
^{13}C ЯМР спектр сполуки **A**



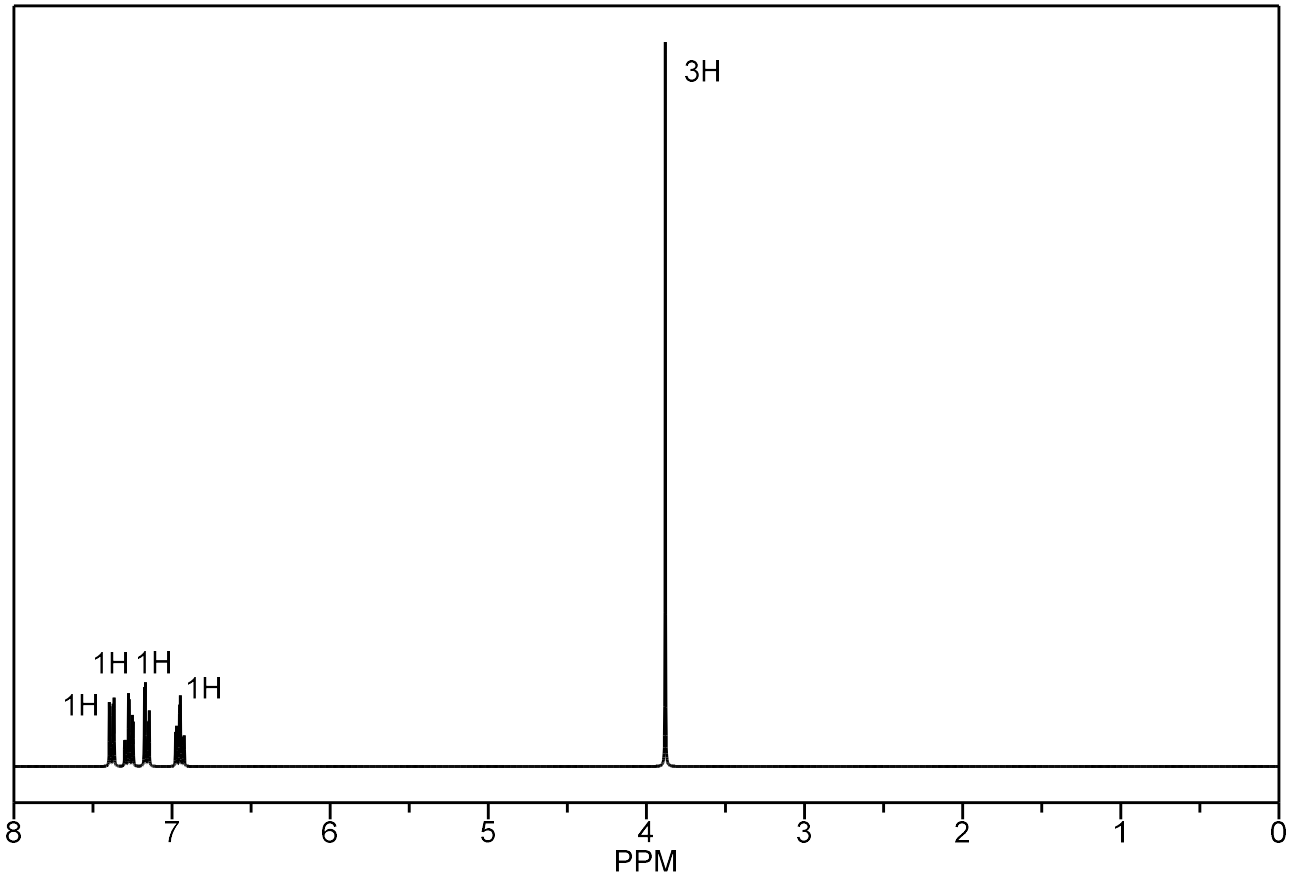
^{1}H ЯМР спектр сполуки **B**



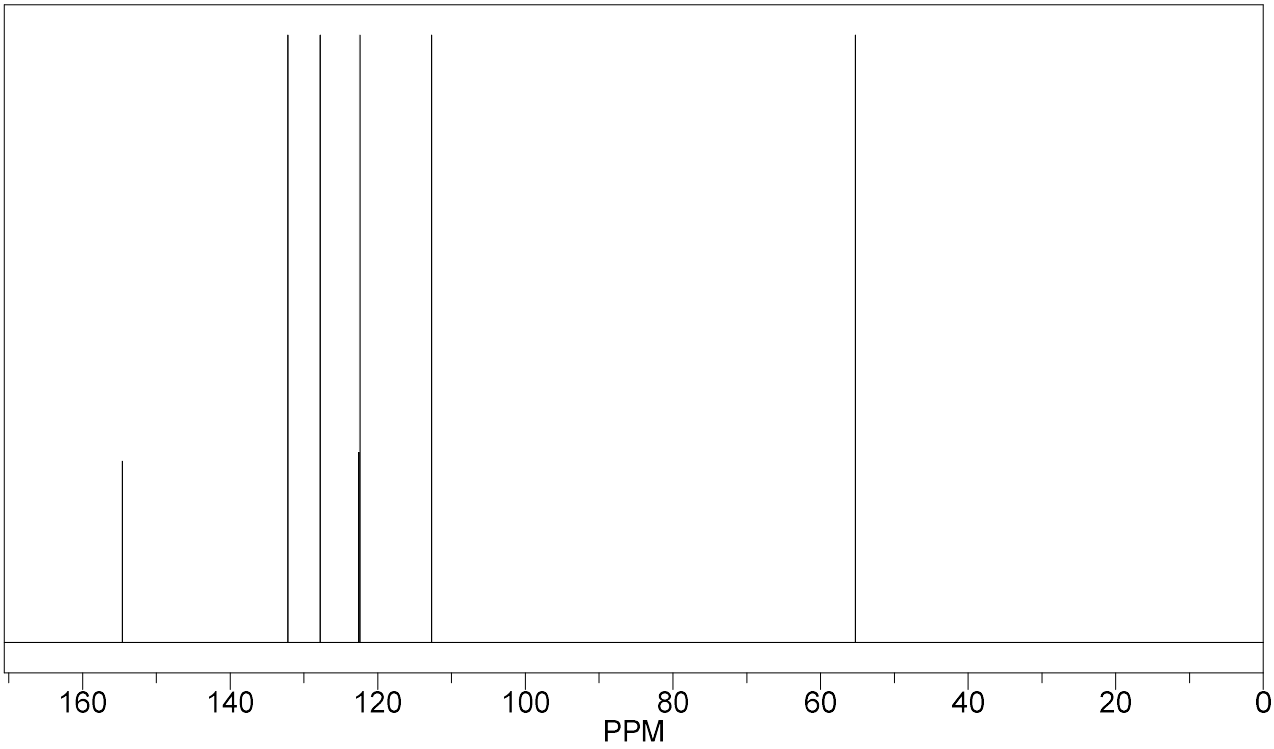
^{13}C ЯМР спектр сполуки **B**



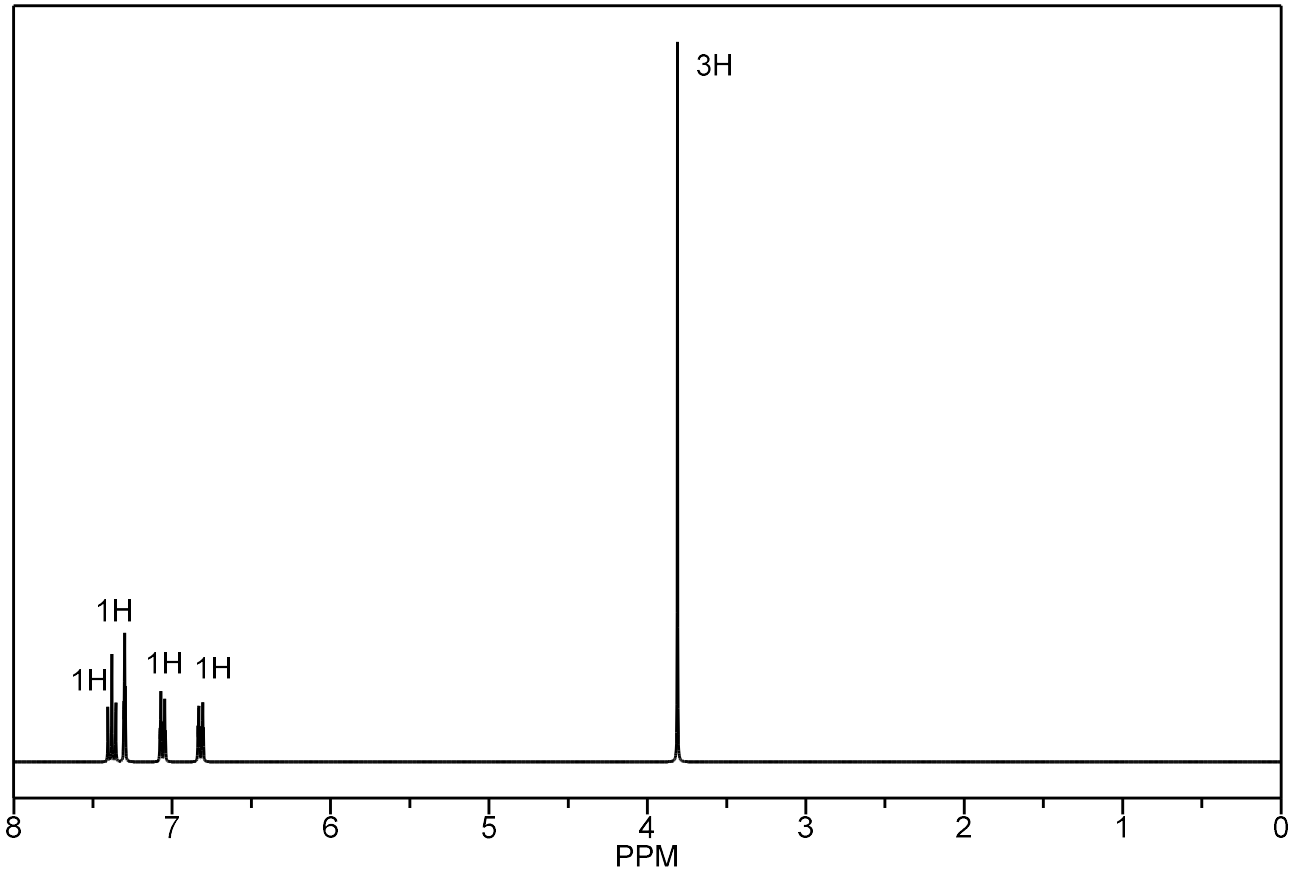
^{1}H ЯМР спектр сполуки **C**



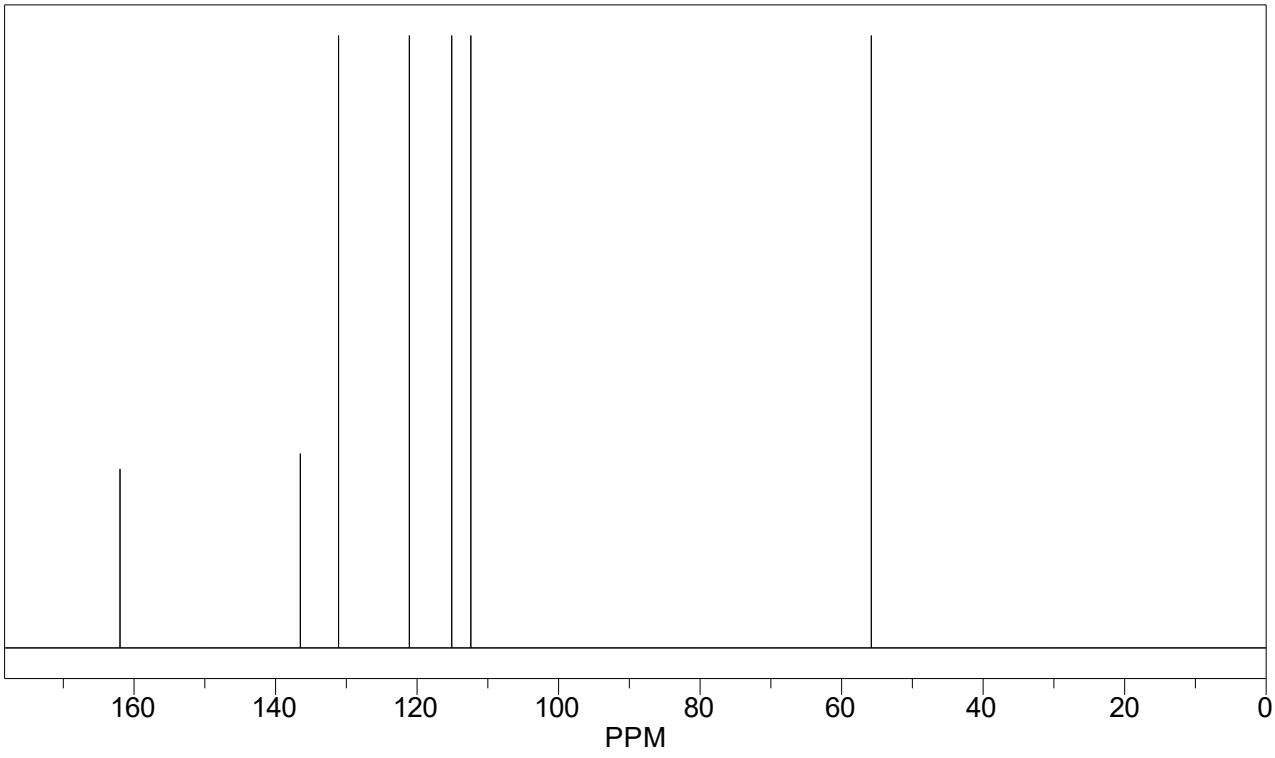
^{13}C ЯМР спектр сполуки **C**



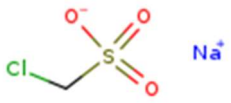
^{1}H ЯМР спектр сполуки **D**



^{13}C ЯМР спектр сполуки **D**



1.1 Наведіть структурні формули речовин **A**–**D**, **X** та **Y**.

A	**B**	**C**
D	**X**	**Y**
		

1.2 Синтез **яких** із хлоропохідних описано в умові задачі?

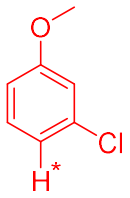
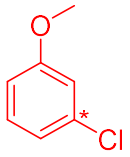
Прямим хлоруванням – **A, C**

З використанням солі **Y** – **B**

1.3 **Наведіть механізм** прямого хлорування сполуки ***X*** на прикладі будь-якого з ізомерів.

1.4 **Співвіднесіть** перелічені нижче сигнали у спектрах ЯМР сполук **A**–**D**. Для цього повторно **наведіть** їх структури і позначте зірочкою атоми, яким відповідають наведені сигнали. Також для сигналів ^{1}H ЯМР спектрів **позначте** мультиплетності.

Речовина	Хімічний зсув, м.ч.	Мультиплетність	Структура та співвіднесення
A	117.4		
B	6.03	синглет	
C	6.95	триплет	
C	3.88	синглет	
C	154.6		

D	7.06	дублет	
D	136.5		

Завдання 11.2 Сонячна енергетика

Автор: Друженко Тетяна

Сонце є найбільшим ядерним реактором у нашій зоряній системі. У його надрах відбуваються наступні процеси:

$2\ H = D + e^- + e^+$

$H + D = {}^3He$

$2\ {}^3He = {}^4He + 2\ H$

2.1 Запишіть сумарне рівняння утворення атома Гелію з чотирьох атомів Гідрогену.

$4\ H = {}^4He + 2\ e^+ + 2\ e^-$

2.2. Відповідно до рівняння записаного Вами процесу, на Сонці б мали накопичуватися електрони та позитрони. **Чому** цього не відбувається?

Відбувається взаємна анігіляція електронів та позитронів: $e^- + e^+ = 2\ hv$

2.3 Розрахуйте дефект маси (Δm) для перетворення Протію на Гелій-4. Відповідь виразіть в а. о. м. на 1 моль Гелію-4.

H	1.0078 а. о. м.
^4He	4.0026 а. о. м.

$\Delta m = 4m(H) - m(^4He)$

Δm = -0,0286 а.о.м. (+0,0286 а.о.м. також зараховується повними балом)

2.4 Переведіть одержане значення в кілограми. Якщо не вдалося розрахувати значення дефекту маси, для подальших розрахунків прийміть Δm = 0,04 а. о.м.

$m_0 = \Delta m \times 1{,}66 \times 10^{-27}$ кг

$4{,}75 \times 10^{-29}$ кг ($6{,}64 \times 10^{-29}$ кг)

2.5 Використовуючи формулу Айнштайна ($E = m \times c^2$), **визначте** кількість енергії, яка виділяється під час синтезу одного ядра ^4He.

$4{,}28 \times 10^{-12}$ Дж ($5{,}98 \times 10^{-12}$ Дж)

2.7 Щосекунди Сонце випромінює Дж 3.85×10^{26} Дж енергії. **Яка маса** Протію споживається на Сонці за секунду?

$N(H) = 4E/E_0$
$m(H) = N(H) \times M(H) / N_a$

$5{,}98 \times 10^{14}$ г, $5{,}98 \times 10^{11}$ кг , $5{,}98 \times 10^{8}$ т
($4{,}28 \times 10^{14}$ г, $4{,}28 \times 10^{11}$ кг , $4{,}28 \times 10^{8}$ т)

Серед живих організмів сонячну енергію використовують не лише рослини, а й різноманітні бактерії. Класична схема фотосинтезу описується рівнянням:

$$6\ CO_2 + 6\ H_2O = (CH_2O)_6 + 6\ O_2$$

2.7 Визначте окисник та відновник у даному процесі.

CO_2 – окисник, H_2O – відновник.

Існує також аноксигенний фотосинтез, у процесі якого не виділяється кисень, а відновниками є сульфіди або сполуки феруму (+2).

2.8 Запишіть схеми аноксигенного фотосинтезу з утворенням глюкози, використовуючи у якості відновника (а) H_2S; (б) $FeCl_2$.
Розставте коефіцієнти в записаних Вами схемах.

$6\ CO_2 + 12\ H_2S = (CH_2O)_6 + 12\ S + 6\ H_2O$
$6\ CO_2 + 18\ H_2O + 24\ FeCl_2 = (CH_2O)_6 + 24\ Fe(OH)Cl_2$

Завдання 11.3. Нітрування

Автор: Радченко Дмитро



Серед багатьох органічних реакцій, відомих людству, нітрування займає особливе місце. В сучасному світі хімічна наука асоціюється в суспільному сприйнятті з лікарськими засобами та побутовою хімією. Але з нітруванням це геть не так. Сполуки та матеріали, що утворюються внаслідок нітрування, вже більше сотні років є ключовим елементом, який визначає розвиток військової промисловості. Синтез нових нітро-сполук та масштабування виробництва вже існуючих визначає можливості сектору оборони до протистояння збройній агресії.
Однією з перших вибухонебезпечних нітро сполук був тринітрогліцерол (TG, $C_3H_5N_3O_9$). Саме гроші, зароблені в свій час на його продажі, дозволили Альфреду Нобелю заснувати премію свого імені. Іншою, ще більш відомою нітросполукою є тринітротолуен (TNT, $C_7H_5N_3O_6$).

3.1 Запишіть рівняння (з коефіцієнтами) вибухового розкладу TG та TNT, якщо при цьому за відсутності повітря утворюються прості речовини та лише дві (для TG) та одна (для TNT) складні речовини.

$4C_3H_5N_3O_9 \rightarrow 12CO_2 + 10H_2O + 6N_2 + O_2$

$2\ C_7H_5N_3O_6 \rightarrow 3\ N_2 + 5\ H_2 + 12\ CO + 2\ C$

Нижче наведена таблиця зі стандартними ентальпіями утворення деяких сполук:

Формула	**$\Delta_f H°$, кДж/моль**
$H_2O_{(l)}$	-285.8
$CO_{2(g)}$	-393.5
$CO_{(g)}$	-110.5
$CH_{4(g)}$	-74.8
$N_2O_{(g)}$	82.1
$C_3H_5N_3O_{9(l)}$	-371
$C_7H_5N_3O_{6(s)}$	-63.2

3.2 Використовуючи табличні дані, **<u>розрахуйте значення стандартної ентальпії</u>** реакції детонації TG та TNT.

Напишемо рівняння детонації TG у розрахунку на 1 моль TG:

$C_3H_5N_3O_{9\,(s)} \rightarrow 3\ CO_{2(g)} + 2.5\ H_2O_{(l)} + 1.5\ N_{2(g)} + 0.25\ O_{2(g)}$

$$\Delta H(\text{реакції}) = 3 \times \Delta_f H°(CO_2) + 2.5 \times \Delta_f H°(H_2O) - \Delta_f H°(TG)$$
$$= 3 \times (-393.5) + 2.5 \times (-285.8) - (-371) = 1524\ \text{кДж/моль}$$

Аналогічно, для рівняння

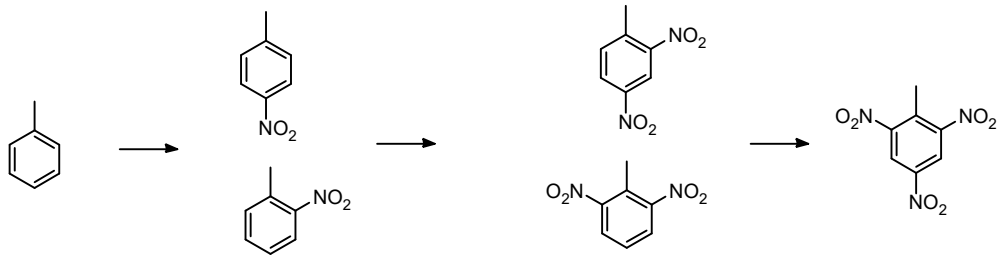
$C_7H_5N_3O_6 \rightarrow 1.5\ N_2 + 2.5\ H_2 + 6\ CO + C$

$$\Delta H(\text{реакції}) = 6 \times \Delta_f H°(CO) - \Delta_f H°(TG) = -6 \times 110.5 + 63.2 = -599.8\ \text{кДж/моль}$$

В промисловості TNT отримують постадійним введенням нітрогруп при нітруванні толуену. Спочатку отримують мононітро, потім – динітро і, зрештою – TNT.

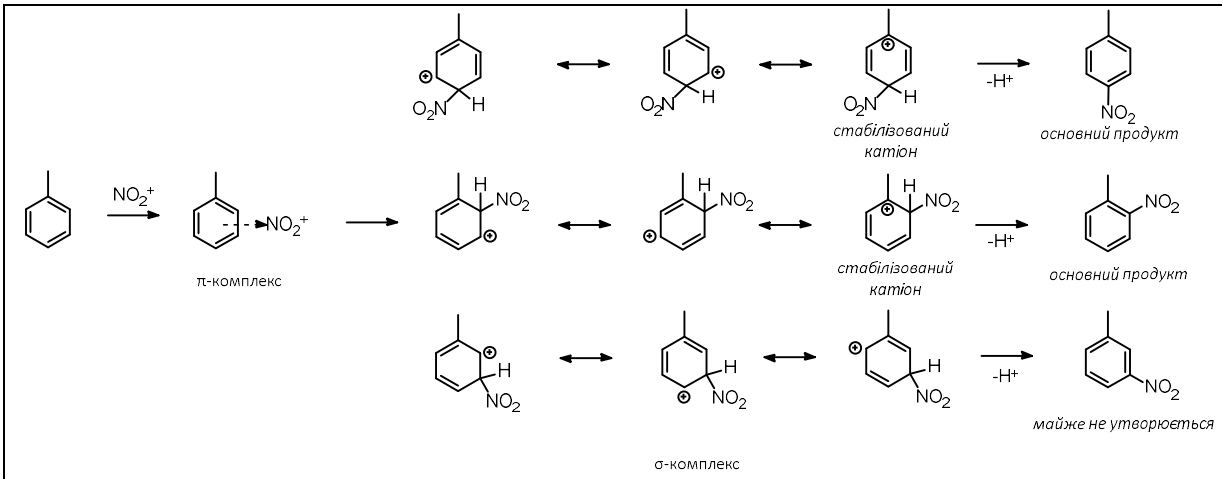
3.3 <u>Скільки</u> ізомерів згаданих нітро-сполук утворюється в процесі реакції? **<u>Зобразіть їх структурні формули</u>**.

Основними продуктами нітрування толуену є:
- для мононітро похідної – 2- та 4-нітро толуени
- для динітро похідної – 2,4- та 2,6-динітро толуени
- для тринітро похідної – 2,4,6-тринітро толуен



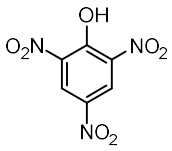
3.4 <u>Поясніть</u> селективність процесу нітрування, розглянувши механізм реакції на прикладі введення першої нітро-групи в молекулу толуену.

Активним нітруючим агентом в реакції нітрування є катіон NO_2^+. Реакція відбувається за механізмом електрофільного ароматичного заміщення. Спочатку толуен утворює π-комплекс, а потім, в результаті приєднання нітро-групи, σ-комплекс. Лімітуючою швидкість реакції стадією є саме утворення останнього, і у випадку 2- та 4-заміщення цей процес відбувається швидше за рахунок утворення стабілізованих метильною групою катіонів:



Більша швидкість приєднання по 2 та 4 положенню призводить до того, що після швидкого відщеплення протону утворюється більше саме цих ізомерів.

Ще одним прикладом вибухової речовини є 2,4,6-тринітрофенол (TNP), який широко використовувався для наповнення артилерійських снарядів приблизно сто років тому, але з часом втратив свою популярність.



TNP

3.5 <u>Позначте вірні твердження</u> (виберіть лише один варіант на одне твердження) щодо його властивостей.

Фізико-хімічні властивості TNP визначаються
☐ мезомерним / ☐ індукційним / ☒ мезомерним і індукційним ефектом нітро-групи

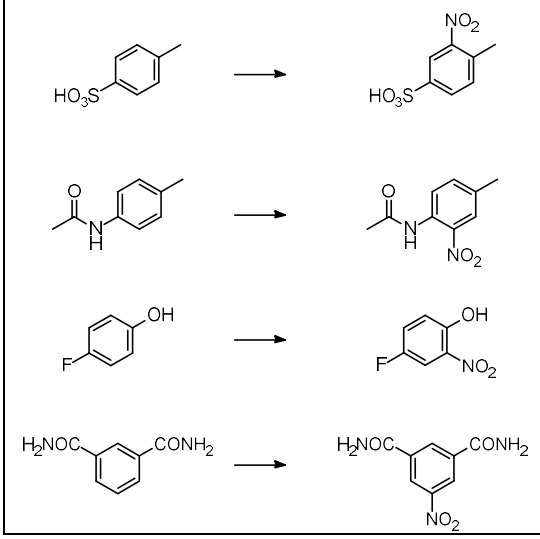
TNP ☒ можна / ☐ неможна отримати прямим нітруванням фенолу

Молекула TNP ☒ є / ☐ не є симетричною

TNP – ☒ сильна кислота / ☐ сильна основа / ☐ не проявляє кислотно-основні властивості

Реакція нітрування фенолу відбувається при ☐ жорсткіших / ☒ м'яких умовах порівняно з нітруванням толуену

3.6 <u>Зобразіть структурні формули</u> продуктів моно-нітрування наступних сполук:



LIX Всеукраїнська олімпіада з хімії

Завдання 11.4 Аналізуємо зразок сировини

Автор: Алексєєв Сергій

Зразок мінеральної сировини містить Ферум, Цинк, Купрум у вигляді сульфідів та домішки, які не впливають на хід аналізу.

Цей зразок масою 0,5000 г розчинили при нагріванні в концентрованій нітратній кислоті.

4.1 <u>Напишіть рівняння реакцій</u>, що відбуваються.

$3CuS + 8HNO_3 = 3CuSO_4 + 8NO + 4H_2O$
$3ZnS + 8HNO_3 = 3ZnSO_4 + 8NO + 4H_2O$
$3FeS + 12HNO_3 = Fe_2(SO_4)_3 + Fe(NO_3)_3 + 9NO + 6H_2O$
$6FeS_2 + 30HNO_3 = 3Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2SO_4 + 30NO + 12H_2O$

До отриманого розчину *додали невелику кількість карбаміду* та довели його об'єм до 100 мл у мірній колбі (розчин №1). Відібрали аліквоту 50 мл, *розвели водою до 200 мл, нагріли та по краплях додали надлишок* $BaCl_2$. Отриманий осад відділили, промили та прожарили, його маса становила 0,6267 г.

4.2 <u>Розрахуйте</u> вміст Сульфуру у зразку.

$BaCl_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + 2HCl$

$$\omega(S) = \frac{0.6267 \cdot 32.06 \cdot 100}{0.5000 \cdot 233.39 \cdot 50} \cdot 100\% = 34.44\%$$

Аліквоту розчину №1 10 мл *нагріли* та додали до неї надлишок водного розчину NH_3. Осад відфільтрували та промили розчином NH_3, фільтрат зібрали у мірну колбу об'ємом 25 мл. В мірні колби об'ємом 25 мл внесли по 3 мл концентрованого розчину NH_3 та вказані у таблиці об'єми стандартного розчину Cu^{2+} (1 мг/мл) або 15 мл фільтрату. Розчини довели до міток, перемішали та виміряли їх оптичну густину при довжині хвилі 610 нм у кюветах 1 см.

$V(Cu^{2+})$, мл	0	1	2	4	6	8	10	15 мл фільтрату
A_{610}	0,003	0,094	0,193	0,378	0,569	0,755	0,952	0,542

4.3 <u>Напишіть рівняння реакцій</u>, що відбуваються та **<u>розрахуйте</u>** вміст Купруму у зразку.

$Fe(NO_3)_3 + 3NH_3 + 3H_2O = Fe(OH)_3 + 3NH_4NO_3$;

$CuSO_4 + 4NH_3 = [Cu(NH_3)_4]SO_4$;

$ZnSO_4 + 4NH_3 = [Zn(NH_3)_4]SO_4$.

Калібровку можна або обробити по МНК, або побудувати графік та побачити, що відхилення від закону Бугера-Ламберта-Бера мінімальні.

Вміст купруму у фільтраті:

$$c(Cu) = \frac{0.542 \cdot 10\ мл \cdot 1\ мг/мл}{0{,}952 \cdot 15\ мл} = 0.380\ мг/мл$$

Вміст міді у сплаві

$$\omega(Cu) = \frac{0.380 \frac{мг}{мл} \cdot 25мл \cdot 100\ мл}{0.5000\ г \cdot 10\ мл \cdot 1000\ мг/г} \cdot 100\% = 19.0\%$$

Метод СФ дає 3 значущі цифри, тому так

У наступних пунктах врахуйте, що комплекс Fe^{3+} з ЕДТА є достатньо стабільним при pH=2, тоді як аналогічні комплекси Cu^{2+} та Zn^{2+} потребують pH близько 5.

До аліквоти 20 мл розчину №1 додали 5 мл 0,05 моль/л хлоридної кислоти та декілька крапель розчину сульфосаліцилової кислоти. Відтитрували 0,025 моль/л стандартним розчином EDTA до зміни забарвлення з червоного на жовте, об'єм становив 15,3 мл.

4.4 <u>Обґрунтуйте</u>, який саме компонент визначали, проілюструйте відповідь рівняннями реакцій. **<u>Розрахуйте</u>** його вміст у зразку.

Сульфосаліцилова кислота – фенольна сполука, титрування EDTA у кислому середовищі.
Визначаємо ферум (+3)

$$\omega(Fe) = \frac{15.3\text{мл} \cdot 0.025\text{моль/л} \cdot 100\text{мл} \cdot 55.845\text{г/моль}}{0.5000\text{ г} \cdot 20\text{ мл} \cdot 1000\text{мл/л}} \cdot 100\% = 21.4\%$$

Титрування дає теж 3 значущі цифри, тому так

До жовтого розчину, відтитрованого за п. 1.4, *додали 2 мл 1 моль/л розчину натрій ацетату* (pH став близько 5) та декілька крапель індикатора піридилазонафтолу. Отриманий рожевий розчин відтитрували 0,025 моль/л стандартним розчином EDTA до жовтого забарвлення, його витратилося 24,3 мл.

4.5 Розрахуйте вміст всіх компонентів у зразку.

На цій стадії титруємо залишковий купрум та цинк.
Концентрацію купруму у розчині №1 (0,380 мг/мл·25мл/10мл = 0,950 мг/мл) вже відома з СФ.
Розрахуємо концентрацію цинку

$$C(Zn) = \frac{24.3\text{мл} \cdot 0.025\,\frac{\text{моль}}{\text{л}}}{20\text{ мл}} - \frac{0.950\,\frac{\text{г}}{\text{л}}}{63.546\,\frac{\text{г}}{\text{моль}}} = 0.0154252\text{ моль/л}$$

$$\omega(Zn) = \frac{0.0154252\text{ моль/л} \cdot 65.38\text{г/моль} \cdot 0.1\text{ л}}{0.5000\text{ г}} \cdot 100\% = 20.2\%$$

S: 34,44 %	Cu: 19,0 %	Fe: 21,4 %	Zn: 20,2 %

4.6 Поясніть, з якою метою проводилися дії, позначені в умові *курсивом*.

Додали невелику кількість карбаміду:
Нейтралізувати нітрит, який інакше буде псувати індикатори:
$2HNO_2 + (H_2N)_2C{=}O = 2N_2 + CO_2 + 3H_2O$
Розвели водою до 200 мл, нагріли та по краплях додали надлишок $BaCl_2$:
Осад $BaSO_4$ – кристалічний. За таких умов (повільне осадження з гарячого розведеного розчину) він утворюється у вигляді порівняно великих кристалів, які зручно фільтрувати.
Нагріли
Щоб сприяти коагуляції аморфного осаду $Fe(OH)_3$. Інакше він буде адсорбувати домішки та дуже погано фільтруватися.
Додали 2 мл 1 моль/л розчину натрій ацетату
NaAc + HCl = HAc + NaCl
Щоб створити буферну систему з pH близько 5. За цих умов купрум та цинк утворюють міцні комплекси з EDTA та рожеві комплекси з індикатором PAN, отже їх можна відтитрувати.

Завдання 11.5 Гортаючи сторінки шкільного підручника.

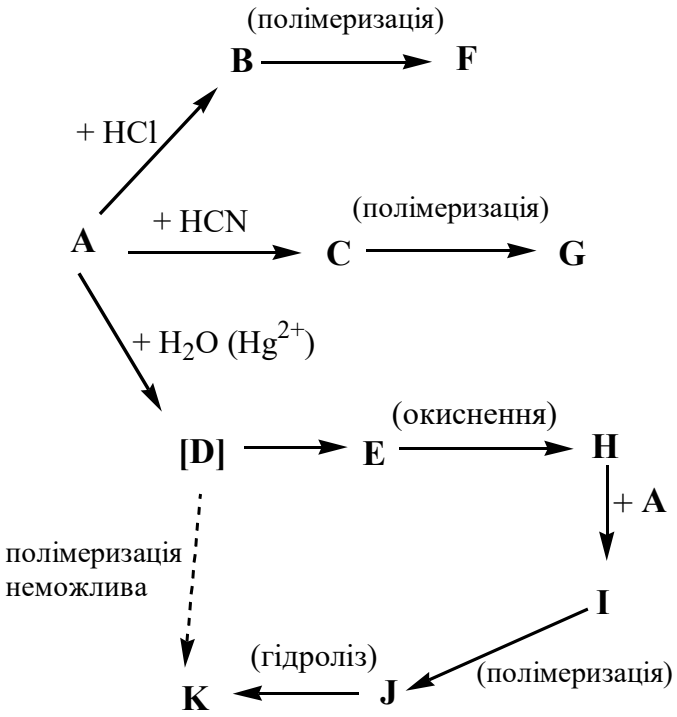
Автор: Листван Віталій

Вуглеводень **A** – це безбарвний газ. При взаємодії з гідроген хлоридом він утворює продукт приєднання **B, з** ціанідною кислотою – **C,** а з водою в присутності катіонів Hg^{2+} утворює проміжну сполуку **D,** що у вільному стані не існує, а в момент утворення перетворюється на свій стійкий ізомер **E**.
Сполука **B** використовується як мономер для одержання одного з найрозповсюдженіших термопластів **F**, що застосовується, зокрема, в електротехнічній промисловості.
Полімеризація речовини **C** призводить до утворення високомолекулярної сполуки **G**, що використовується переважно як синтетичне волокно, придатне, наприклад, для

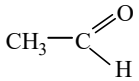
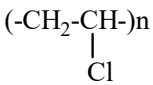
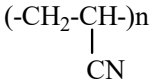
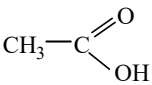
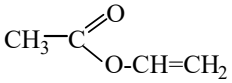
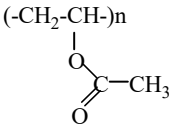
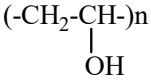
виготовлення одягу, а також для переробки у карбонове волокно для виробництва вуглепластиків.

Речовина **E** (безбарвна рідина) легко окиснюється до сполуки **H,** що також є безбарвною рідиною. Реакція приєднання **H** до вуглеводню **A** призводить до утворення естеру **I**, що також здатний до полімеризації з утворенням речовини **J,** яка використовується у виробництві клеїв та мастик. Гідроліз полімеру **J** дає змогу отримати сполуку **K**, що є полімером неіснуючого мономера **D**. Водорозчинний полімер **K**, на відміну від свого мономера, є цілком стійким і використовується для виробництва плівок і хірургічного волокна.

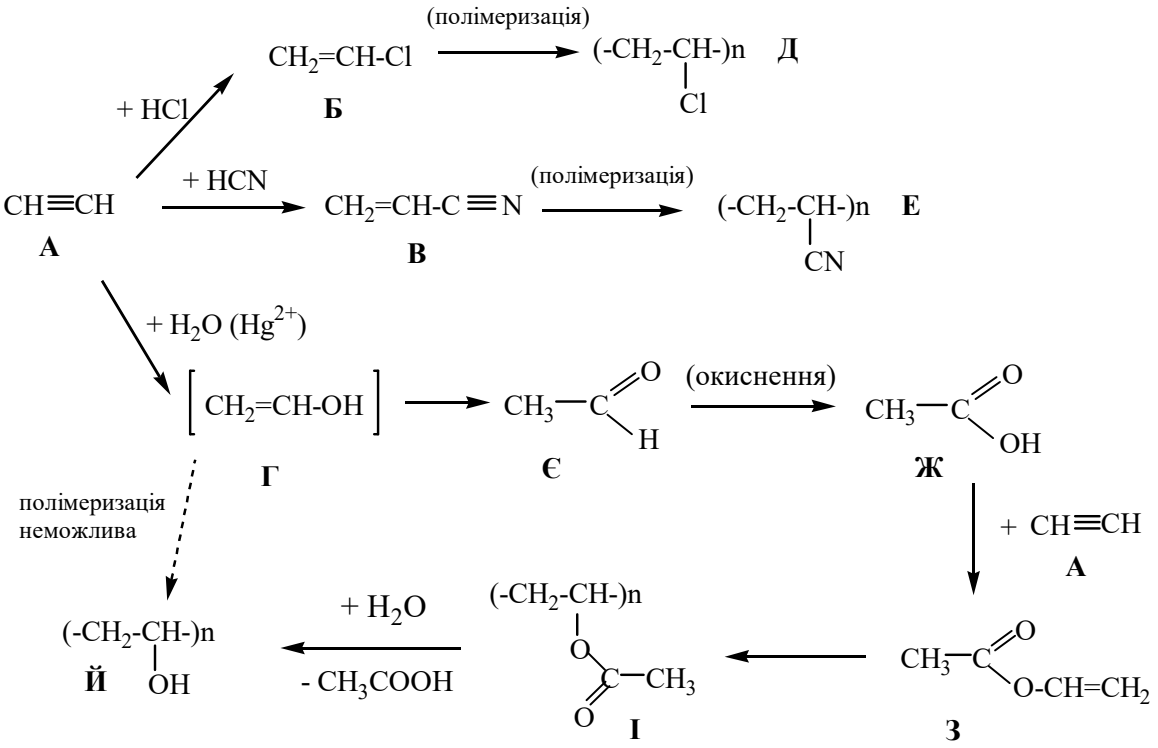
Відомо, що при спалюванні 8,6 г **I** утворюється 17,6 г CO_2 та 5,4 г водяної пари, а маса пари речовини **I** у 43 рази більша, ніж маса такого ж об'єму водню за аналогічних умов.



5.1 <u>Зобразіть структурні формули</u> речовин **A – K.** Відповідь підтвердіть розрахунком.

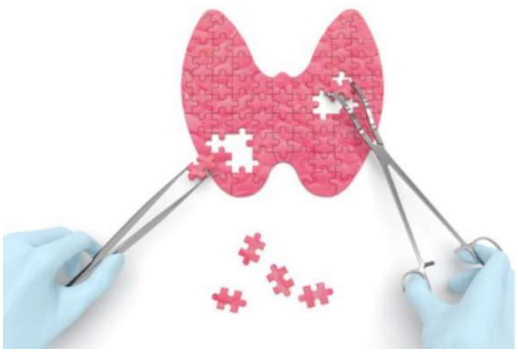
A	**B**	**C**	**D**
CH≡CH	CH_2=CH-Cl	CH_2=CH-C≡N	CH_2=CH-OH
E	**F**	**G**	**H**
			
I	**J**	**K**	
			
Розрахунок: З умови випливає, що густина **I** за воднем становить 43, отже, M(**I**) = 43·2г/моль = 86 г/моль. n(I)= 8,6 г : 86 г/моль = 0,1 моль.			

$n(CO_2) = 17,6г : 44г/моль = 0,4моль = n(C)$. $n(C)/n(I)=0.4:0,1=4 => C_4$.
$n(H_2O) = 5,4г : 18г/моль = 0,3моль$;
$n(H) = 2n(H_2O)= 0,6моль$. $n(H)/n(I)=0.6:0,1=6 => C_4H_6$.
$M(C_4H_6)=54г/моль$, отже, різниця молярних мас – (86 – 54 = 32г/моль) – це Оксиген. $32:16=2 => C_4H_6O_2$.



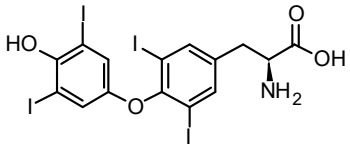
Завдання 11.6 Левотироксин

Автор: Мельников Костянтин



Левотироксин (лат. Levothyroxinum, англ. Levothyroxine) — лікарський препарат, який є синтетичним аналогом гормону щитоподібної залози тироксину, та є його лівообертаючим оптичним ізомером. Історія створення левотироксину пов'язана із вивченням захворювань та функції щитоподібної залози. Уперше застосування замісної терапії при гіпотиреозі описано британським ученим Мюрреєм у 1891 році. З метою замісної терапії пацієнтам із гіпотиреозом підшкірно вводили екстракт щитоподібної залози овець. В 1914 році британський учений Едуард Кендалл отримав очищений тироксин із очищеного екстракту щитоподібної залози свиней, у 1926 році Чарлз Гарінгтон ідентифікував його структуру, а у 1927 році уперше синтезував тироксин. 1952 року Гросс та Петт-Рівер уперше отримали активніший гормон щитоподібної залози — трийодтиронін. У 50-х роках XX століття також уперше синтезовано лівообертаючий ізомер тироксину — левотироксин.

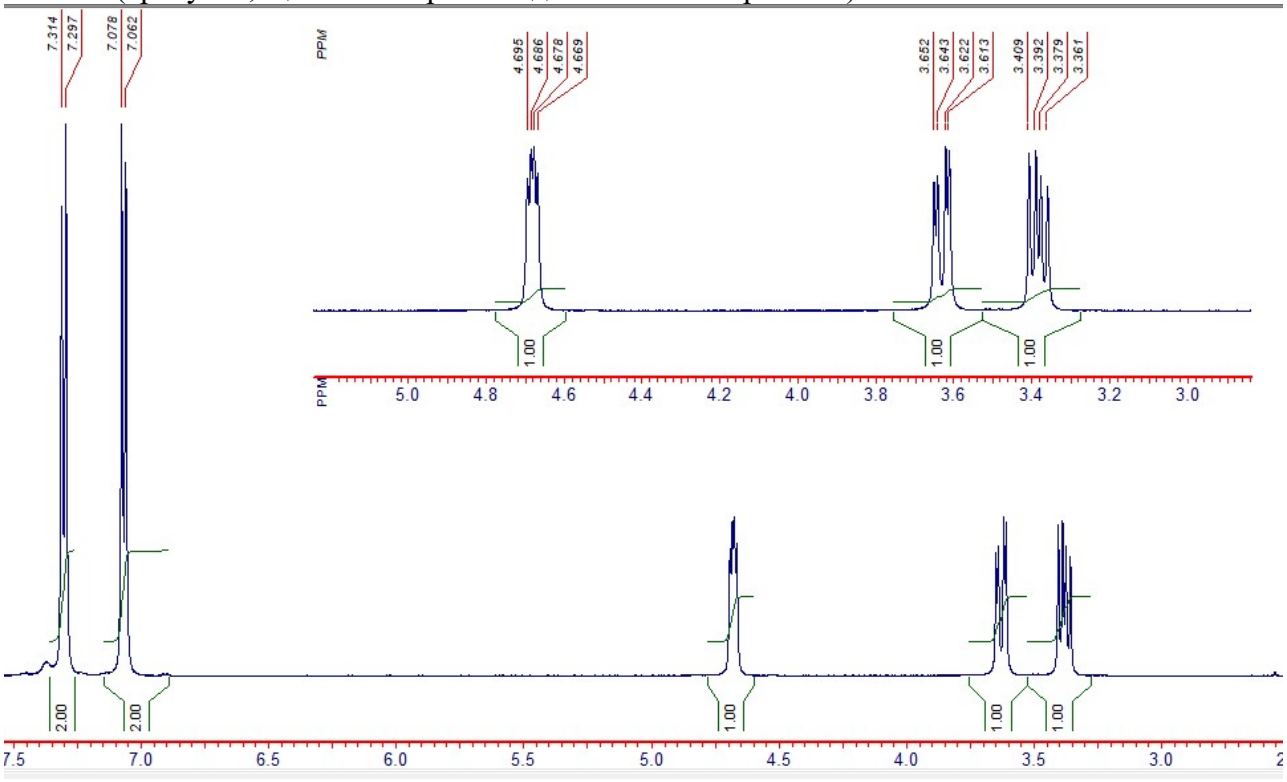
Структурна формула левотироксину зображена нижче.

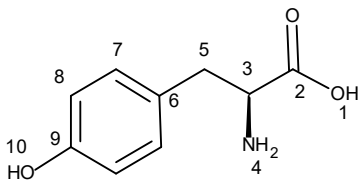


6.1 Вкажіть конфігурацію левотироксину за R-S номенклатурою. Надайте пояснення.

Левотироксин – *S*-ізомер

На малюнку зображений ЯМР спектр Тирозину (*Tyr),* знятий в дейтеро трифтороцтовій кислоті (врахуйте, що на спектрі не видно обмінних протонів).

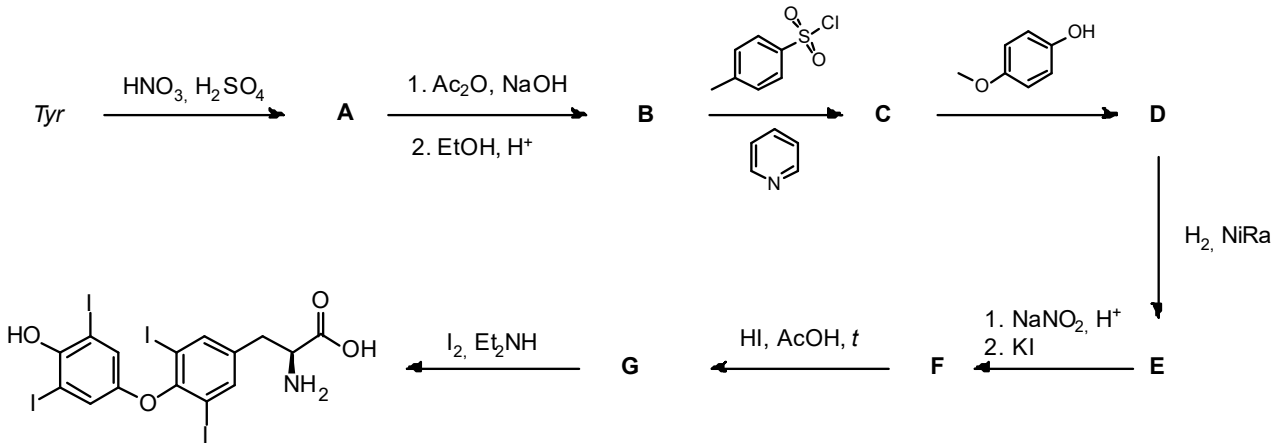




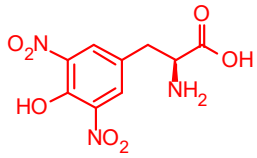
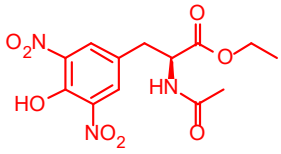
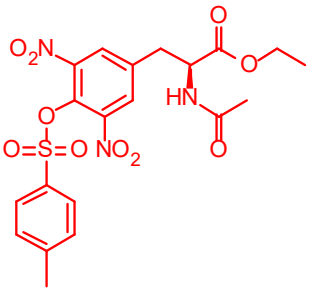
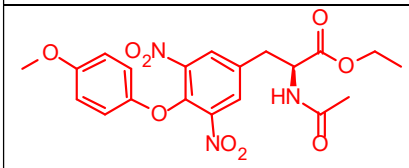
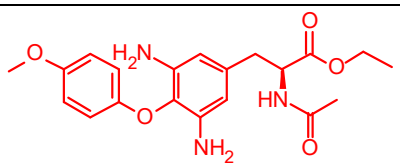
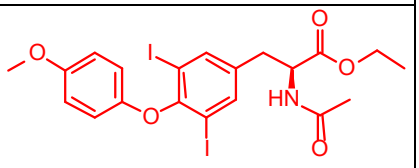
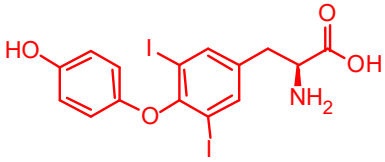
6.2 Співвіднесіть сигнали в ЯМР спектрі ^{1}H ЯМР (500 MHz, TFA) δ

Хімічний зсув	Номер атома
7.31 (d, J = 8 Hz, 2H)	7 + 7’
7.07 (d, J = 8.5 Hz, 2H)	8 + 8’
4.68 (dd, J = 8, 4.6 Hz, 1H)	3
3.63 (dd, J = 15.4, 4.6 Hz, 1H)	5
3.39 (dd, J = 15.1, 8.8 Hz, 1H)	5

Сучасний метод синтезу левотироксину зображений на схемі та починається з природньої амінокислоти Тирозину (*Tyr*).



6.3 <u>Наведіть</u> структурні формули речовин **A–G.**

A	**B**	**C**
		
D	**E**	**F**
		
G		
		

Хімік вирішив дослідити вміст левотироксину в таблетках двох виробників в різних лабораторіях. В одній з лабораторій для аналізу препарату левотироксину (у формі таблеток) методом ВЕРХ (високоефективна рідинна хроматографія) було приготовлено стандартний розчин концентрацією 10 мкг/мл. Екстракт досліджуваної таблетки також розбавили до концентрації 10 мкг/мл. Об'єм розчину екстракту — 10 мл.
У процесі аналізу отримали такі дані:
Для стандартного розчину площа піку становила 1250 ум. од.
Для розчину таблетки площа піку становила 1187 ум. од.

6.4 <u>Розрахуйте</u> концентрацію левотироксину у розчині екстракту таблетки та **<u>визначте</u>** масу активної речовини у таблетці. Розчин екстракту був приготовлений із однієї таблетки.

Вміст речовини у досліджуваному зразку:

$$C_{\text{зразок}} = C_{\text{стандарт}} \times \frac{S_{\text{зразок}}}{S_{\text{стандарт}}}.$$

Підставляємо:

$$C_{\text{зразок}} = 10 \times \frac{1187}{1250} \approx 9,5 \text{ мкг/мл}.$$

Маса активної речовини у таблетці: - 9,5 мкг / мл * 10 мл = 95 мкг

Для визначення концентрації левотироксину у лікарському препараті у другій лабораторії використали метод спектрофотометрії при довжині хвилі 225 нм. Було приготовлено стандартний розчин концентрацією 10 мкг/мл, оптична густина якого становила 0,300. Екстракт з таблетки мав оптичну густину 0,270. Об'єм розчину екстракту — 10 мл.

6.5 Розрахуйте концентрацію левотироксину у розчині екстракту таблетки та **визначте** масу активної речовини у таблетці. Розчин екстракту був приготовлений із однієї таблетки.

Використовуємо закон Бугера–Ламберта–Бера:

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l,$$

де A — оптична густина, c — концентрація, ε та l (молярний коефіцієнт поглинання і довжина кювети) однакові для стандартного розчину та екстракту.

Відношення :

$$\frac{A_{\text{екстракт}}}{A_{\text{стандарт}}} = \frac{c_{\text{екстракт}}}{c_{\text{стандарт}}}.$$

Підставляємо значення:

$$\frac{0,270}{0,300} = \frac{c_{\text{екстракт}}}{10}.$$

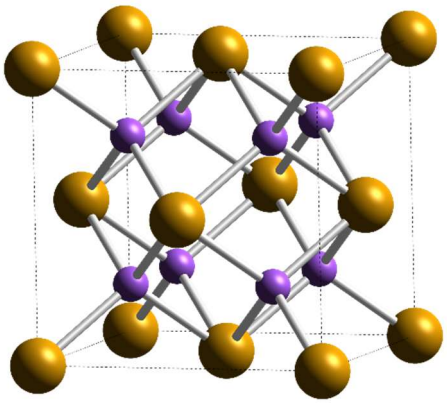
$$c_{\text{екстракт}} = 10 \cdot \frac{0,270}{0,300} = 9 \text{ мкг/мл}.$$

Маса активної речовини у таблетці: - 9 мкг / мл * 10 мл = 90 мкг

Завдання 11.7 Енергія кристалічної ґратки

Автор: Копа Іван

Одним з методів визначення енергії кристалічної ґратки речовин є цикл Борна-Габера. В його основі лежить закон Гесса. Енергією кристалічної ґратки називають енергію, яка виділилася б при утворенні 1 моль кристалів даної речовини з частинок, які складають її решітку, якби ці частинки на початку знаходилися в стані ідеального газу при тій самій температурі, при якій відбувається процес кристалоутворення.



Вище наведено кристалічну структуру калій сульфіду (K_2S) – кубічна елементарна ґратка зі стороною 7,39 Å.

7.1 Напишіть електронні конфігурації частинок: K, K^+, S та S^{2-}. **Вкажіть**, радіус якої частинки більший серед пар, наведених нижче.

K	K^+	S	S^{2-}
$1s^22s^22p^63s^23p^64s^1$	$1s^22s^22p^63s^23p^6$	$1s^22s^22p^63s^23p^4$	$1s^22s^22p^63s^23p^6$
K чи K^+ більший? K		K^+ чи S^{2-} більший? S^{2-}	

7.2 Визначте кількість формульних одиниць K_2S, що припадають на одну елементарну комірку та густину кристалу калій сульфіду (г/см^3).

В елементарній комірці 8 йонів K^+ (які менші), та 4 йони S^{2-} (8·1/8 + 6·1/2). Отже загальна формула K_8S_4 або ж 4 формульні одиниці K_2S.
Густина рахується за формулою:

$$\rho = \frac{N \cdot M}{N_a \cdot V} = \frac{N \cdot M}{N_a \cdot a^3} = \frac{4 \cdot 110}{6{,}02 \cdot 10^{23} \cdot (7{,}39 \cdot 10^{-8})^3} = 1{,}81 \text{ г/см}^3$$

Кількість формульних одиниць: 4	Густина: ρ = 1,81 г/см^3

Реакція 2,2 г K_2S з надлишком хлоридної кислоти супроводжується виділенням 6,07 кДж теплоти.

7.3 Наведіть термохімічне рівняння описаної реакції та **розрахуйте** теплоту утворення калій сульфіду, якщо відомо:

Речовина	HCl	H_2S	KCl
Δ_fH^o, кДж/моль	-92,21	-20,63	-436,68

Ентальпія реакції на 1 моль K_2S: Δ_rH^o = -6,07/0,02 = -303,5 кДж/моль (–304,24 кДж/моль)

$K_2S + 2HCl = H_2S + 2KCl$

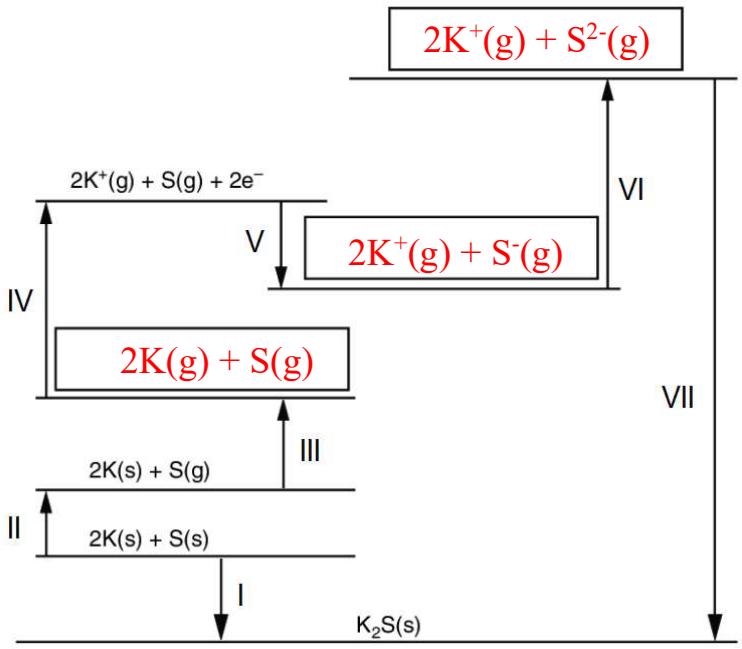
За законом Гесса:

$\Delta_rH^o = 2\Delta_fH^o(KCl) + \Delta_fH^o(H_2S) - 2\Delta_fH^o(HCl) - \Delta_fH^o(K_2S) = -303{,}5$ кДж/моль

Звідки $\Delta_fH^o(K_2S) = -406{,}7$ кДж/моль (–405,33 кДж/моль)

Термохімічне рівняння: $K_2S + 2HCl = H_2S + 2KCl$, $\Delta_rH^o = -303{,}5$ кДж/моль	Теплота утворення K_2S: $\Delta_fH^o(K_2S) = -406{,}7$ кДж/моль

Нижче наведений цикл Борна-Габера для калій сульфіду (з пропусками) – кожній горизонтальній межі на енергетичній діаграмі відповідає певний стан, а вертикальними стрілками позначені процеси переходу з одного стану до іншого (позначені римськими цифрами).



7.4 Заповніть усі пропуски станів на схемі відповідними частинками.
Кожному із процесів відповідає своя енергія (деякі з них наведені у таблиці). Наприклад, енергія, що виділяється в процесі **I** називається теплотою утворення K_2S.

Процес	II	III	IV	V	VI
ΔH^o, кДж/моль	+278,95	+88,79×2	+419,41×2	-200,12	+640,23

7.5.Зіставте процеси та назви їх енергій: *енергія кристалічної ґратки, енергія зв'язку, потенціал іонізації, спорідненість до електрону*. Енергія **якого(-их)** із процесів не згадана в цьому списку? **Назвіть** його/їх.

II	сублімація сірки
III	сублімація калію
IV	потенціал іонізації
V	спорідненість до електрона (I)
VI	спорідненість до електрона (II)
VII	енергія кристалічної ґратки зі знаком -

7.6. Розрахуйте енергію кристалічної ґратки калій сульфіду.

З огляду на діаграму можна скласти рівняння для енергії VII:

$$-\Delta H_{VII} = -\Delta_f H(K_2S) + \Delta H_{II} + \Delta H_{III} + \Delta H_{IV} - \Delta H_V + \Delta H_{VI} =$$

$$= 405.33 + 278.95 + 88.79 \cdot 2 + 419.41 \cdot 2 - 200.12 + 640.23 = 2140.79 \text{ кДж/моль}$$

Енергія кристалічної ґратки: Uo = 2140,79 кДж/моль

Крім циклу Борна-Габера енергії кристалічних ґраток можна розрахувати теоретично. Для розрахунку енергії Uo (у Дж/моль) кристалічних ґраток йонної сполуки Капустинський запропонував наступну напівемпіричну формулу:

$$U_o = -\frac{1{,}2 \cdot 10^6 \cdot Z^+ \cdot Z^- \cdot \sum \vartheta}{r^+ + r^-}\left(1 - \frac{0{,}345}{r^+ + r^-}\right)$$

де $\sum \vartheta$ – число йонів в емпіричній формулі речовини, r^+ та r^- – радіуси катіону та аніону відповідно, виражені в Å, Z^+ та Z^- – числа заряду катіону та аніону відповідно.

7.7 Оцініть енергію кристалічної ґратки K_2S за формулою Капустинського та на основі результатів **оберіть** правильне твердження нижче.

Суму радіусів оцінемо з інформації про стуктуру кристалічної ґратки зі стороною 7,39 Å - розіб'ємо всю гратку на 8 менших кубиків, діагональ буде дорівнювати двом ($r^+ + r^-$):

$$d = \frac{a\sqrt{3}}{2} = 2(r^+ + r^-)$$

Звідки $r^+ + r^- = 3{,}2$ Å

Підставляємо це значення в рівняння Капустинського:

$$U_o = -\frac{1{,}2 \cdot 10^6 \cdot 1 \cdot 2 \cdot 3}{3{,}2}\left(1 - \frac{0{,}345}{3{,}2}\right) = -2007{,}4 \text{ кДж/моль}$$

I цикл Борна-Габера, і формула Капустинського для K_2S призводять до схожих значень енергії ґраток	✓
Значення, отримані за допомогою циклу Борна-Габера, взагалі не співпадають з результатами формули Капустинського для K_2S	

LIX Всеукраїнська олімпіада з хімії

Завдання 11.8 Метал

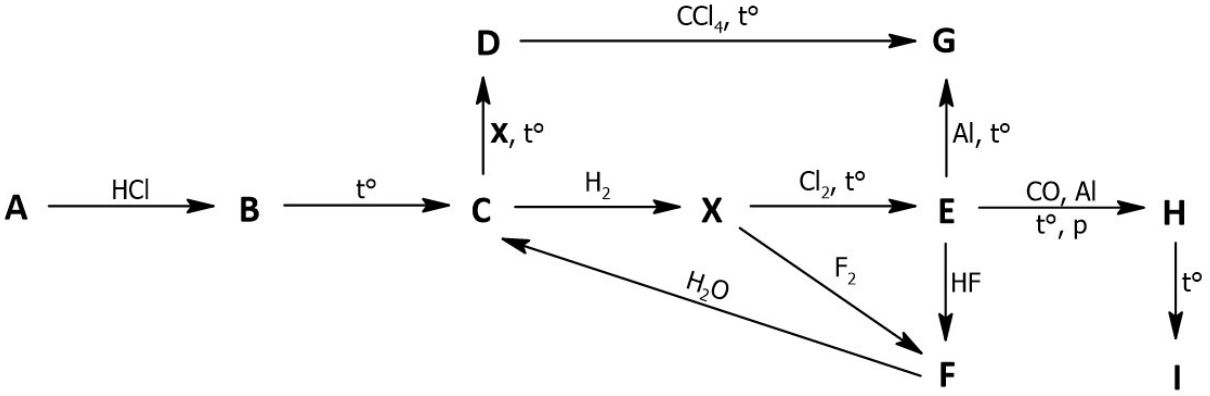
Автор: Коломоєць Сергій

Метал **X** має величезне значення для виготовлення різальних інструментів, бурових установок, свердел, кулькових ручок, бронебійних осердь, а також для ювелірних прикрас. Він є найбільш тугоплавким серед усіх елементів та найтвердішим серед металів. Англійська й французька назва металу **X**, походить від однойменного мінералу (зараз він називається шеєліт), і перекладається як «важкий камінь». Ще до середини *XX* століття його іноді позначали як *Tu*.

Головним джерелом для видобування металу **X** є мінерали, одним з таких є гюбнеріт, що має склад $Mn[XO_4]$. При нагріванні $Mn[XO_4]$ з натрій карбонатом у присутності кисню утворюється сіль **A** та два оксиди.

Далі сіль **A** обробляється хлороводнем з утворенням кислоти **B** жовтого кольору, яка при нагріванні розкладається на оксид **C** (порошок канарково-жовтого кольору) та воду. Для отримання чистого металу **X** оксид **C** відновлюється воднем. Якщо нагріти суміш металу **X** та оксиду **C** у результаті компропорціонування утворяться коричневі кристали оксиду **D** (масова частка Оксигену 14,83 %).

З порошку металу **X** отримується хлорид **E** (масова частка хлору 53,64 %), що має темно-синій колір та є досить реакційноздатним. При його обробці флуороводневою кислотою утворюється флуорид **F**, який є найважчим у світі газом за стандартних умов. При реакції **F** з водою утворюється вже знайомий нам оксид **C**. При відновленні **E** металічним алюмінієм за високої температури можливо отримати бурий хлорид **G**. Також він утворюється при реакції оксиду **D** з тетрахлорометаном при 250 °C, цікавим є те, що ця реакція *не є окисно-відновною*. Ще однією сполукою, яку можна отримати з хлориду **E** є карбоніл **H**, який має досить широке застосування, наприклад для отримання карбіду **I** у результаті його розкладу за температури 1000 °C.



8.1 Встановіть метал **X** та сіль **A**. **Доповніть** рівняння реакції.

Розрахунок:

Масова частка оксигену в бінарній сполуці D (X_2O_n) дорівнює 14,83%, звідки можна отримати наступну формулу:

16*n/(M(X)*2+16*n)=0,1483

Звідки M(X)=45,95n

Перебираючи можливі значення n отримуємо, що при n=4 M(X)=183,8, що відповідає елементу вольфраму, а формула сполуки D — WO_2.

Тоді X — W, A — Na_2WO_4

X	**A**	**$_Mn[XO_4] + _Na_2CO_3 + O_2 \Rightarrow _A + 4CO_2 + _Mn_2O_3$**
W	Na_2WO_4	$4MnWO_4 + 4Na_2CO_3 + O_2 \Rightarrow 4Na_2WO_4 + 4CO_2 + 2Mn_2O_3$

8.2 Встановіть речовини **B**—**I** та **наведіть** рівняння усіх згаданих реакцій.

B	**C**	**D**	**E**	**F**	**G**	**H**	**I**

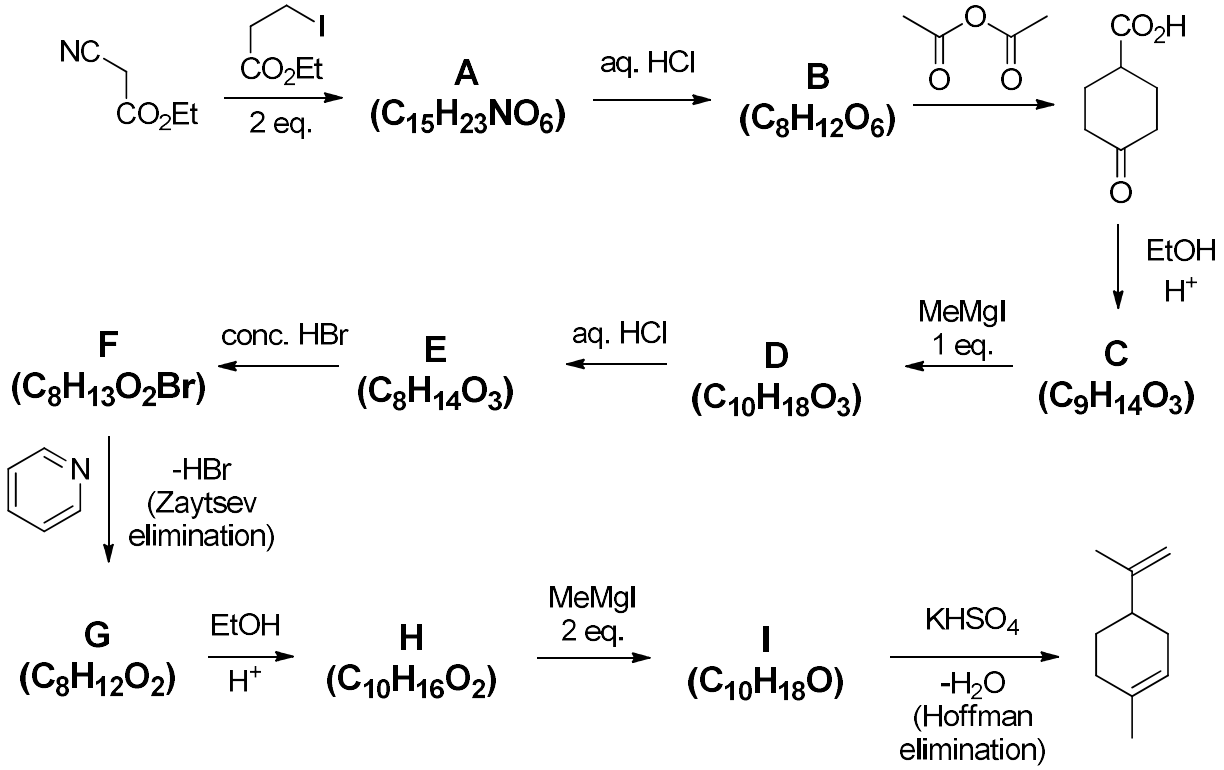
H_2WO_4	WO_3	WO_2	WCl_6	WF_6	WCl_4	$W(CO)_6$	WC
Рівняння реакцій:							
$Na_2WO_4 + 2HCl \Rightarrow H_2WO_4 + 2NaCl$							
$H_2WO_4 \Rightarrow WO_3 + H_2O$							
$WO_3 + 3H_2 \Rightarrow W + 3H_2O$							
$2WO_3 + W \Rightarrow 3WO_2$							
$W + 3Cl_2 \Rightarrow WCl_6$							
$W + 3F_2 \Rightarrow WF_6$							
$WCl_6 + 6HF \Rightarrow WF_6 + 6HCl$							
$WF_6 + 3H_2O \Rightarrow WO_3 + 6HF$							
$3WCl_6 + 2Al \Rightarrow 3WCl_4 + 2AlCl_3$							
$WO_2 + CCl_4 \Rightarrow WCl_4 + CO_2$							
$WCl_6 + 2Al + 6CO \Rightarrow W(CO)_6 + 2AlCl_3$							
$W(CO)_6 \Rightarrow WC + 4CO + CO_2$							

II теоретичний тур

Завдання 11.1 Лімонен

Автор: Друженко Тетяна

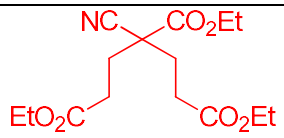
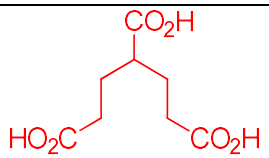
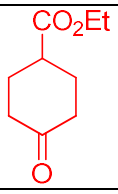
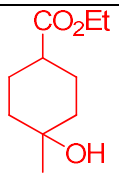
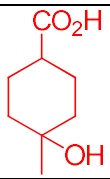
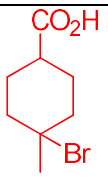
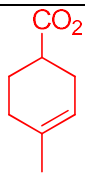
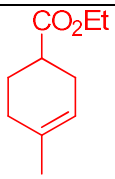
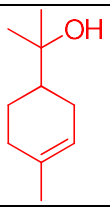
Лімонен є природною сполукою, яка зумовлює запах цитрусових. Тотальний синтез лімонену здійснив Вільям Генрі Перкін у далекому 1904 році, використавши реакції, які зараз є класичними і вивчаються у школі. Однак, на початок минулого сторіччя синтез лімонену був високотехнологічним дослідженням, результати якого були оприлюднені в журналі Лондонського хімічного товариства.



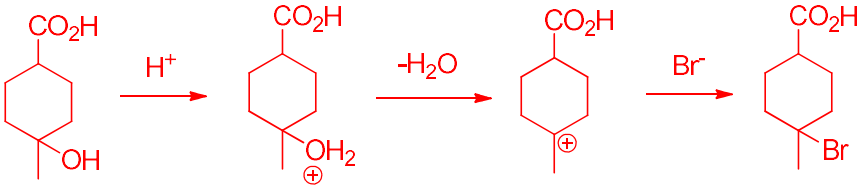
1.1 <u>Наведіть будову</u> проміжних продуктів, зашифрованих літерами, якщо:

- синтези проміжних продуктів **A** та **F** відбуваються через реакції нуклеофільного заміщення;
- **A** повністю гідролізує і однократно декарбоксилюється з утворенням **B**;

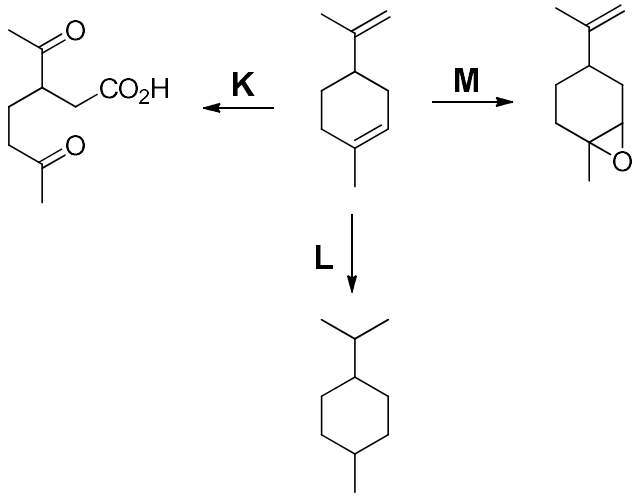
- перетворення **C**→**D** та **H**→**I** є реакціями Гріньяра;
- синтези сполук **C** та **H** – реакції естерифікації;
- відщеплення HBr відбувається з утворенням продукту **G** з більш заміщеним подвійним зв'язком (за правилом Зайцева).

A	**B**	**C**
		
D	**E**	**F**
		
G	**H**	**I**
		

1.2 **Запропонуйте** механізм перетворення **E**→**F**.



1.3 **Які реагенти або системи реагентів** можна використати для одержання наступних сполук з лімонену:



K	O_3/H_2O_2
L	H_2/Pd
M	H_2O_2

LIX Всеукраїнська олімпіада з хімії

Завдання 11.2 Теорія ймовірності та незвичні ступені окислення.

Автор: Друженко Тетяна

Найпоширеніші ізотопи елемента **X** мають масові числа 32 і 34. Ізотоп з масовим числом 32 зустрічається в природі у 22 рази частіше, ніж з масовим числом 34. Елемент **X** схильний до утворення молекул складу $\mathbf{X_8}$.

2.1 Користуючись лише наведеними даними, **розрахуйте** значення m/z та відносної інтенсивності двох найбільш інтенсивних сигналів у мас-спектрі речовини $\mathbf{X_8}$. Інтенсивність найбільш інтенсивного сигналу прийміть за 100%.

$^{32}S_8$ $m/z_1 = 256$ $^{32}S_7{}^{34}S$ $m/z_2 = 258$ $I_2/I_1 = (8/23) : (22/23) = 0.364$

$m/z_1 = 256$	$m/z_2 = 258$
$I_1 = 100\%$	$I_2 = 36\%$

Проста речовина $\mathbf{X_8}$ розчиняється при кип'ятінні у концентрованому розчині NaOH з утворенням солей **A** та **B**. При нагріванні з надлишком $\mathbf{X_8}$ сіль **A** утворює сіль **C**, а сполука **B** – сполуку **D** (w(**X**) = 58.24%). Сіль **C** використовують для кількісного визначення йоду – в процесі аналізу утворюються натрій йодид та сіль **E**.

2.2 **Визначте** елемент **X** та сполуки **A-E**.

X	**A**	**B**
S	Na_2SO_3	Na_2S
C	**D**	**E**
$Na_2S_2O_3$	Na_2S_2	$Na_2S_4O_6$

Елемент **X** утворює ряд оксидів. Найпоширенішими з них є **F**, який утворюється при горінні простої речовини $\mathbf{X_8}$ на повітрі, та **G**, який одержують реакцією **F** з киснем у присутності каталізатора V_2O_5. Однак, обережне окиснення $\mathbf{X_8}$ трифторнадоцтовою кислотою CF_3CO_2H дає оксид **H** (w(**X**) = 94.13%).

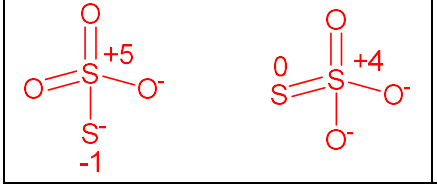
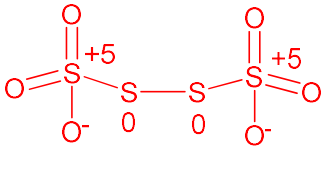
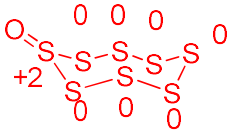
2.3 **Запропонуйте** брутто-формули оксидів **F**, **G** та **H**.

F	**G**	**H**
SO_2	SO_3	S_8O

2.4 **Розрахуйте** формальний ступінь окиснення елемента **X** у сполуках **C**, **D**, **E** та **H**. Структурними особливостями молекул та йонів знехтуйте.

C	**D**	**E**	**H**
+2	-1	+2.5 (+5/2)	+0.25 (+1/4)

2.5 **Зобразіть** структурні формули аніонів солей **C** і **E**, а також молекули **H**. **Визначте** ступінь окислення **кожного** атома **X**, виходячи зі структури частинок.

C	**E**	**H**
		

При реакції 2 моль вищого оксиду **G** та 1 моль води утворюється кислота **I**.

2.6 **Запишіть** рівняння утворення кислоти **I** та її реакції з надлишком NaOH.

$2\ SO_3 + H_2O = H_2S_2O_7$

$H_2S_2O_7 + 4\ NaOH = 2\ Na_2SO_4 + 3\ H_2O$

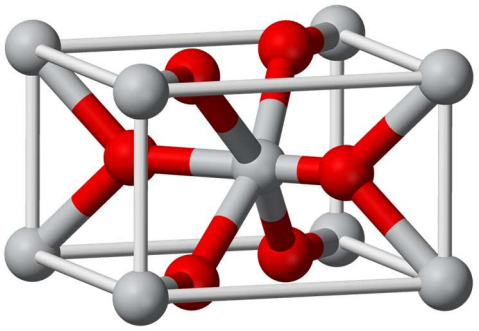
2.7 Запропонуйте метод одержання натрієвої солі кислоти **I**. **Запишіть** рівняння відповідної хімічної реакції.

Термічний розклад $NaHSO_4$. $2\ NaHSO_4 = Na_2S_2O_7 + H_2O$

Завдання 11.3 Кристалічна гратка

Автор: Шеметов Богдан

Речовина **A**, бінарна сполука металу **X**, має тетрагональну кристалічну гратку, яка зображена на малюнку, та густину 11,45 г/см^3. Масова частка елемента **X** в сполуці **A** дорівнює 85,60%.



3.1 Знайдіть речовини A та **X** використовуючи наступні дані:

- **A** має такі параметри елементарної комірки a = 4,48 Å, b = 4,48 Å та c = 3,21 Å.

Виходячи з густини та розмірів елементарної комірки сполуки **A** отримуємо молярну масу комірки 444,23 г/моль. У зв'язку з тим, що елементарна комірка містить дві одиниці сполуки **A**, M(A) = 222,15. M(X)=w*M(A)=192,1, звідки **X** - Os, **A** - OsO_2

A	OsO_2	**X**	Os

Інша бінарна сполука металу **X**, речовина **B** (масова частка **X** 74,83%), утворюється при нагріванні **A** на повітрі. Сполука **B** використовується в органічному синтезі, не дивлячись на її токсичність. Сполука **B** також здатна реагувати зі спиртами в різних умовах. При кип'ятінні **B** в етиловому спирті утворюється сполука **C** та деякий органічний продукт окиснення спирту **E** (масова частка Карбону 54,53%).

3.2 Визначте формули сполук B, **C** та **E**, якщо окрім **X** до складу **C** входять лише Оксиген та Гідроген, а молярні маси **B** та **C** співвідносяться як 1:1,016.

Виходячи з умови, сполука B – також оксид металу X. Для OsO_n: $\frac{190.2}{190.2+16n} = 0.7483$, звідки n = 4, B – OsO_4. Молярна маса сполуки C: 254.2*1.016 = 258.3, що відповідає формулі $Os(OH)_4$. Молекула E, яка утворюється з етилового спирту, містить в собі два атоми Карбону, отже M(E) = 12*2/0.5453 = 44 г/моль, що відповідає етаналю – CH_3CHO.

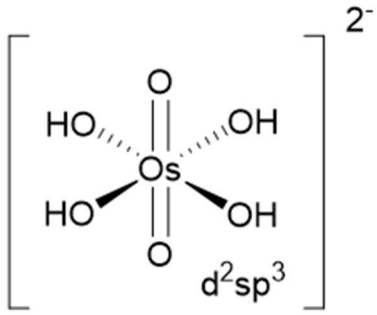
B	OsO_4	**C**	$Os(OH)_4$	**E**	CH_3CHO

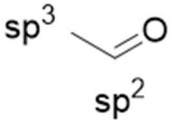
При взаємодії **B** з етиловим спиртом при додаванні лугу, утворюється комплексна сполука **D** та органічна речовина **E**. Відомо, що масова частка **X** та Гідрогену в комплексному аніоні сполуки **D** дорівнюють 65,54% та 1,389% відповідно.

3.3 Встановіть формулу аніону сполуки **D**, якщо його якісний склад ідентичний з **C**, він не містить нейтральних молекул у внутрішній координаційній сфері, а ступінь окиснення **X** в ньому на два більше, ніж ступінь окиснення в сполуці **C**. **Намалюйте структурні формули** аніону **D** та сполуки **E** та **вкажіть в них гібридизацію** некінцевих атомів.

Якісний склад аніону ідентичний з **C**, він не містить нейтральних молекул у внутрішній координаційній сфері, а отже він містить лише Осмій, Гідроген та Оксиген

Ступінь окиснення **X** в ньому на два більше ніж ступінь окиснення в сполуці **C**, а отже Осмій виявляє ступінь окиснення +6.
Враховуючи масову частку Осмію в сполуці, отримуємо молярну масу аніону 290,2г/моль.
З масової частки Гідрогену отримуємо, що один аніон D містить 4 атоми Гідрогену.
Аніон не містить нейтральних молекул, а отже Гідроген може бути лише в складі гідроксид-йонів, тобто аніон містить 4 OH^-. Враховуючи молярну масу аніону, отримуємо формулу D – $[OsO_2(OH)_4]^{2-}$
Аніон D – $[OsO_2(OH)_4]^{2-}$ E -



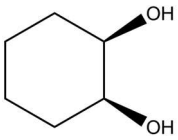
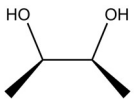


3.4 Наведіть рівняння реакції взаємодії **B** з етиловим спиртом у згаданих умовах.

$OsO_4 + C_2H_5OH \Rightarrow Os(OH)_4 + 2CH_3CHO$
$OsO_4 + C_2H_5OH + OH^- \Rightarrow [OsO_2(OH)_4]^{2-} + CH_3CHO$

Прикладом застосування **B** в органічній хімії є каталіз утворення *цис*-гліколів при взаємодії алкенів з гідроген пероксидом.

3.5 Наведіть структурні формули продуктів взаємодії циклогексену та 2Z-бутену з гідроген пероксидом в присутності **B,** вказавши стереохімію всіх асиметричних центрів в них.

Циклогексен:	2Z-бутен:
	

При взаємодії **X** з простою речовиною **I** в залежності від температури можуть утворитися дві бінарні сполуки **G** та **F**. При нагріванні у вакуумі сполука **G** диспропорціонує на **F** та іншу бінарну сполуку **H** (масова частка **X** – 72,85%).

3.6 Наведіть формули сполук **F**, **G**, **H**, та **I**, якщо ступінь окиснення **X** в **F** в два рази більше ніж в **H**. **Запишіть рівняння** згаданих реакцій.

w(Os) в сполуці H дорівнює 72,85%, що відповідає бінарній сполуці формулою $OsCl_2$, звідки I – Cl_2.
F- це хлорид, в якому Осмій виявляє в два рази більший ступінь окиснення ніж в $OsCl_2$, а отже F – $OsCl_4$. Єдиний хлорид Осмію, який здатний диспропорціонувати на хлориди зі ступенями окиснення +2 та +4, а отже в сполуці G Осмій виявляє ступінь окиснення +3

F	$OsCl_4$	**G**	$OsCl_3$	**H**	$OsCl_2$	**I**	Cl_2
Рівняння реакцій	$Os + 2Cl_2 = OsCl_4$						
	$2Os + 3Cl_2 = 2OsCl_3$						
	$2OsCl_3 = OsCl_2 + OsCl_4$						

LIX Всеукраїнська олімпіада з хімії

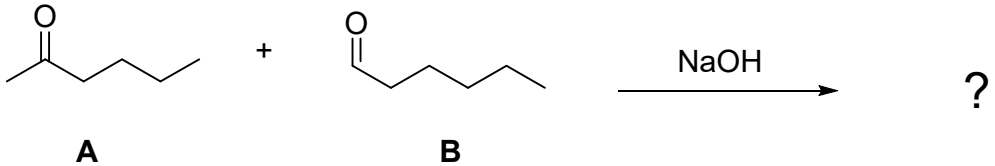
Завдання 11.4 Органічний синтез

Автор: Кудрик Олександр

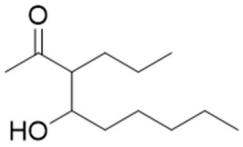
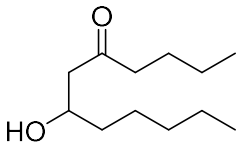
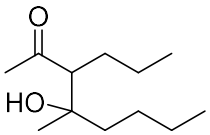
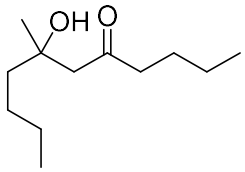
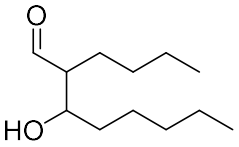
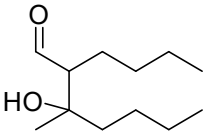
Реакції за участі єнолів та єнолятів широко використовуються в органічному синтезі для побудови нових С-С зв'язків. Одним із представників цього класу реакцій є альдольна конденсація.

У найпростішому варіанті проведення цієї реакції використовується каталіз сильною основою – наприклад NaOH. Однак при спробі провести "перехресну" конденсацію між 2 різними карбонільними сполуками зазвичай утворюються суміші різних сполук.

4.1 Намалюйте структурні формули всіх сполук складу $C_{12}H_{24}O_2$, що можуть утворитися в умовах альдольної конденсації з суміші сполук **A** та **B**.

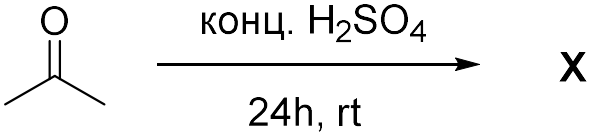


A **B**

Утворені в такий спосіб сполуки містять групи, здатні до повторної єнолізації – а отже здатні вступати у наступні альдольні конденсації.

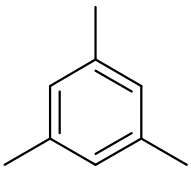
Утворення сполуки **X** при дії на ацетон концентрованої сульфатної кислоти.



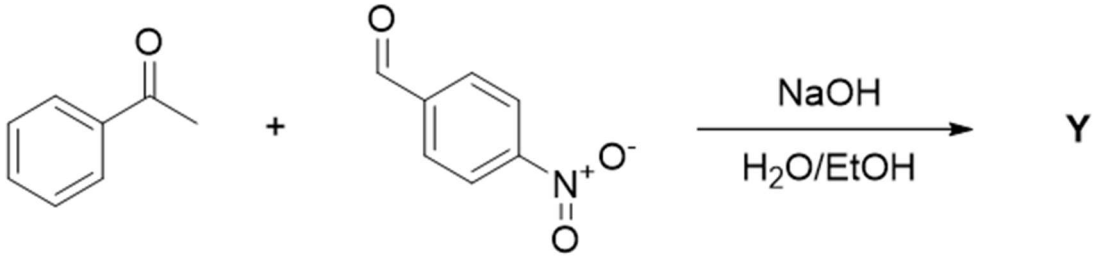
Відомо, що при спалюванні 1 г сполуки **X** утворюється 1,68 л (н.у.) CO_2 та 0,9 г H_2O. Сполука **X** кипить при 164,7 ºС за атмосферного тиску, а її ПМР спектр містить 2 сигнали зі співвідношенням інтенсивностей 3:1.

4.2 Наведіть структурну формулу сполуки **X**.

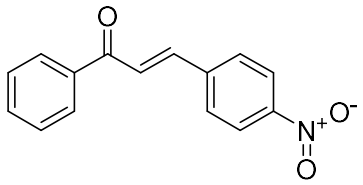
Розрахунок:

X	

При проведенні реакції між фенілацетоном та пара-нітробензальдегідом утворюється лише продукт “перехресної” реакції **Y**.



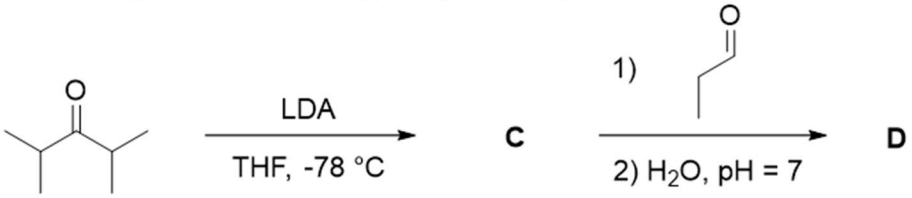
4.3 **Наведіть** структурну формулу сполуки **Y**. **Назвіть** 2 причини утворення виключно продукту “перехресної” реакції.

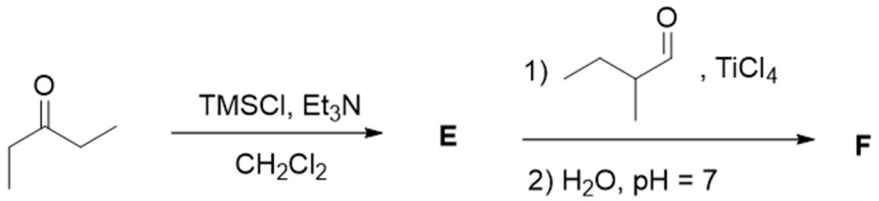
Y	

Причини утворення виключно Y:

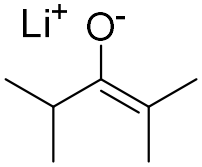
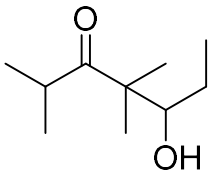
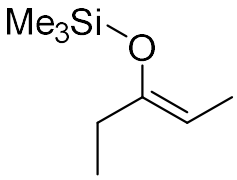
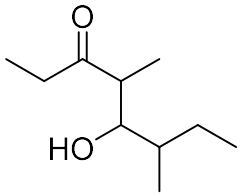
- тільки фенілацетон здатен енолізуватися під дією лугів
- пара-нітробензальдегід є суттєво більш електрофільним

Для контрольованого проведення альдольної конденсації між двома подібними за реакційною здатністю карбонільними сполуками використовуються синтетичні еквіваленти енолів. Приклади таких перетворень зображені на схемі нижче.





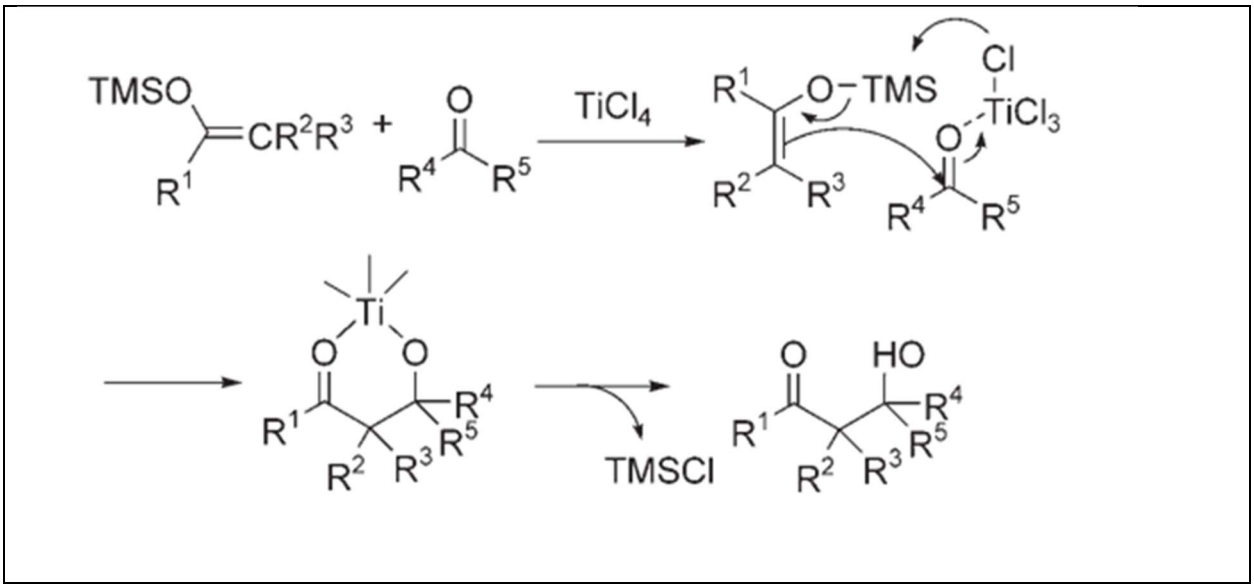
4.4 Наведіть структурні формули сполук **C**, **D**, **E** та **F**.

C	D
	
E	**F**
	

4.5 Виберіть правильні твердження (+):

Для утворення сполуки **D** достатньо використання каталітичної кількості LDA.	
Перетворення **C** → **D** має циклічний перехідний стан.	+
Перетворення **E** → **F** має циклічний перехідний стан.	
$TiCl_4$ використовується як основа Льюїса	
$TiCl_4$ використовується як кислота Льюїса	+

4.6 Зобразіть механізм перетворення **E** → **F**.



Завдання 11.5 Токсична рівновага

Автор: Коломоєць Сергій

Синильна кислота (HCN) — це безбарвна летка рідина або газ із характерним запахом гіркого мигдалю. Вона є слабкою кислотою і добре розчиняється у воді, утворюючи ціанід-йони (CN^-). HCN надзвичайно токсична, оскільки блокує клітинне дихання, перешкоджаючи транспорту кисню в організмі. У промисловості синильну кислоту використовують для виробництва ціанідів, акрилонітрилу (для синтетичних волокон), пестицидів і фармацевтичних препаратів. У промислових масштабах її

отримують за реакцією амоніаку та газу **A** з використанням платинового каталізатору при високій температурі. В результаті цієї реакції також утворюється газ **B**:

$$A_{(g)} + NH_{3(g)} \longrightarrow HCN_{(g)} + 3B_{(g)}$$

5.1 Наведіть речовини **A** та **B**. **Запишіть** рівняння реакції.

A	**B**	**Рівняння реакції**
CH_4	H_2	$CH_4 + NH_3 \Rightarrow HCN + 3H_2$

Речовина	$\Delta_f H^o$ / кДж моль$^{-1}$	$\Delta_f S^o$ / Дж моль$^{-1}$ К$^{-1}$
$A_{(g)}$	-74,6	186,3
$B_{(g)}$	**X**	130,68
$NH_{3(g)}$	-45,9	192,8
$HCN_{(g)}$	135,1	201,8

5.2 Розрахуйте стандартну (T = 298,15 K, 1 бар) енергію Гіббса цієї реакції. **Чому дорівнює** значення величини **X** у таблиці?

X = 0 кДж моль$^{-1}$

$\Delta_r H^o = \Delta_r H^o(HCN) - (\Delta_r H^o(CH_4) + \Delta_r H^o(NH_3)) = 255,6$ кДж моль$^{-1}$

$\Delta_r S^o = (\Delta_r S^o(HCN) + 3\Delta_r S^o(H_2)) - (\Delta_r S^o(CH_4) + \Delta_r S^o(NH_3)) = 214,74$ Дж моль$^{-1}$ К$^{-1}$

$\Delta_r G^o = \Delta_r H^o - T \times \Delta_r S^o = 255,6$ кДж моль$^{-1}$ – 298,15 К × 0,21474 кДж моль$^{-1}$ К$^{-1}$ = = 191,58 кДж моль$^{-1}$

$\Delta_r G^o$ = 191,58 кДж моль$^{-1}$

Еквімолярну суміш речовини **A** та амоніаку ввели у реактор за високої температури (>1000 K) та постійного тиску 1 бар. Після встановлення рівноваги об'ємна частка газу **B** становила 50,53 %.

5.3 Розрахуйте рівноважну константу **K_p** реакції за наведених умов.

	CH_4	NH_3	HCN	H_2
Було / моль	1	1	0	0
Прореагувало / моль	-y	-y	y	3y
Стало / моль	1 - y	1 - y	y	3y

$n_{TOT} = (1 - y) + (1 - y) + y + 3y = (2 + 2y)$ моль

У газовій суміші $x_i = \mu_i$

Тоді:

$$x_{H_2} = \frac{3y}{2 + 2y} = 0,5053$$

3y = 0,5053(2 + 2y)

3y = 1,0106 + 1,0106y

1,9894y = 1,0106

y = 1,0106/1,9894 = 0,5080

$$K_p = \frac{p_{HCN} \times p_{H_2}^3}{p_{CH_4} \times p_{NH_3}} = \frac{x_{HCN} \times x_{H_2}^3}{x_{CH_4} \times x_{NH_3}} \times p_{TOT}^2 = \frac{n_{HCN} \times n_{H_2}^3}{n_{CH_4} \times n_{NH_3}} \times \frac{p_{TOT}^2}{n_{TOT}^2}$$

$$K_p = \frac{(y) \times (3y)^3}{(1-y)^2 \times (2+2y)^2} = \frac{(0{,}5080) \times (3 \times 0{,}5080)^3}{(1-0{,}5080)^2 \times (2+2 \times 0{,}5080)^2} = 0{,}8166$$

K_p = 0,8166

5.4 <u>Як зміниться</u> значення константи рівноваги при підвищенні температури або тиску? Зросте/не зміниться/зменшиться. **<u>Відповідь поясніть</u>**.

Реакція є ендотермічною, тому при підвищенні температури константа рівноваги збільшиться.
Зміна тиску не впливає на значення константи, лише на рівноважний склад суміші, тому константа не зміниться.

Еквімолярну суміш газів **A** та амоніаку ввели у реактор за температури 1200 К.

5.5. <u>Розрахуйте</u> молярні частки усіх компонентів рівноважної суміші за стандартного тиску 1 бар.

Згідно з даними з п.2.
$\Delta_r G^o$ = 191,575 кДж моль$^{-1}$
Тоді:
$K_{298,15\ K}$ = exp{- $\Delta_r G^o$/RT} = exp{-191580 Дж моль$^{-1}$ / 8,314 Дж моль$^{-1}$ K^{-1} · 298,15 K} = 2,721 · 10^{-34}

$$\ln\left(\frac{K_{1200\ K}}{K_{298,15\ K}}\right) = -\frac{\Delta_r H^o}{R} \times \left(\frac{1}{1200\ K} - \frac{1}{298,15\ K}\right)$$

$K_{1200\ K}$ =
= exp{(-255600 Дж /8,314 Дж моль$^{-1}$ K^{-1} · (1/1200 K – 1/298,15 K) + ln(2,721 · 10^{-34})} =
= 1,2303

	CH_4	NH_3	HCN	H_2
Було / моль	1	1	0	0
Прореагувало / моль	-y	-y	y	3y
Стало / моль	1 - y	1 - y	y	3y

n_{TOT} = (1 – y) + (1 – y) + y + 3y = (2 + 2y) моль
Аналогічно з п.3. складаємо рівняння:

$$K_p = \frac{(y) \times (3y)^3}{(1-y)^2 \times (2+2y)^2} = 1{,}2303$$

Після спрощення якого отримуємо:
27y^4 / 4(y-1)^2(y+1)^2 = 1,2303 → 27y^4 = 4,9212(y-1)^2(y+1)^2 → 5,4865y^4 = (y-1)^2(y+1)^2 →
→ 5,4865y^4 = y^4 – 2y^2 + 1 → 4,4865y^4 + 2y^2 – 1 = 0

Отже маємо рівняння 4,4865y^4 + 2y^2 – 1 = 0
Розв'язавши це рівняння методом заміни отримуємо:
y = 0,5470 моль

Тоді:
x(CH_4) = x(NH_3) = (1-y)/(2+2y) · 100 % = (1- 0,5470 моль)/ (2+2·0,5470 моль) · 100 % =
=14,64 %
x(HCN) = y/(2+2y) · 100 % = 0,5470 моль/ (2+2· 0,5470 моль) · 100 % = 17,68 %

$x(H_2) = (3y)/(2+2y) \cdot 100\ \% = 3 \cdot 0{,}5470$ моль$/ (2+2 \cdot 0{,}5470$ моль$) \cdot 100\ \% = 53{,}04\ \%$

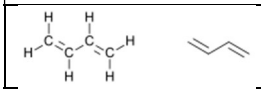
$x(CH_4)$ = 14,64 %
$x(NH_3)$ = 14,64 %
x(HCN) = 17,68 %
$x(H_2)$ = 53,04 %

5.6 Розрахуйте, при якому тиску ступінь конверсії газу **A** буде дорівнювати 95%.

K_p залишається такою самою як у п.5.
$K_p = [y \cdot (3y)^3/(1-y)^2 \cdot (2+2y)^2] \cdot p_{тот}^2 = 1{,}2303$
Конверсія A = 95 % при y = 0,95 моль
Тоді:
$K_p = [0{,}95 \cdot (3 \cdot 0{,}95)^3/(1-0{,}95)^2 \cdot (2+2 \cdot 0{,}95)^2] \cdot p_{тот}^2 = 1{,}2303$
Отримуємо рівняння:
$578{,}35 \cdot p_{тот}^2 = 1{,}2303$
Таким чином $p_{тот} = (1{,}2303 / 578{,}35)^{0{,}5}$ = **0,046 бар**

Синильну кислоту використовують у виробництві 1,4-діцианобутану за допомогою каталітичної реакції речовини **C** з HCN.

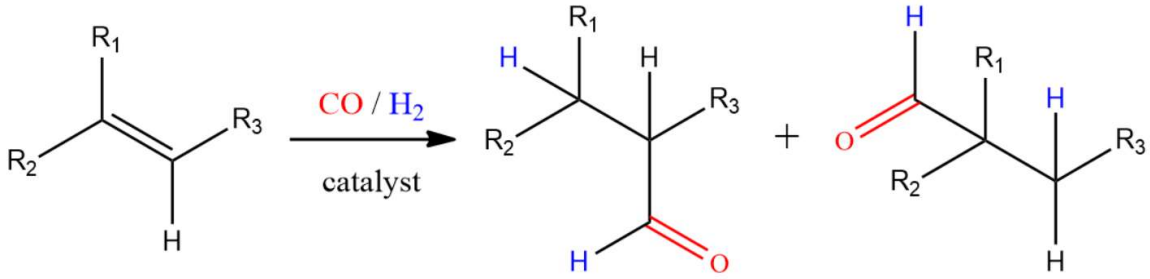
5.7 Наведіть структурну формулу речовини **C** та її систематичну назву. **Напишіть рівняння** реакції отримання 1,4-діцианобутану.

C	Назва C	Рівняння реакції
	Бутадіен або бут-1,3-діен	$CH_2=CH-CH=CH_2 + 2HCN \Rightarrow NC-(CH)_4-CN$

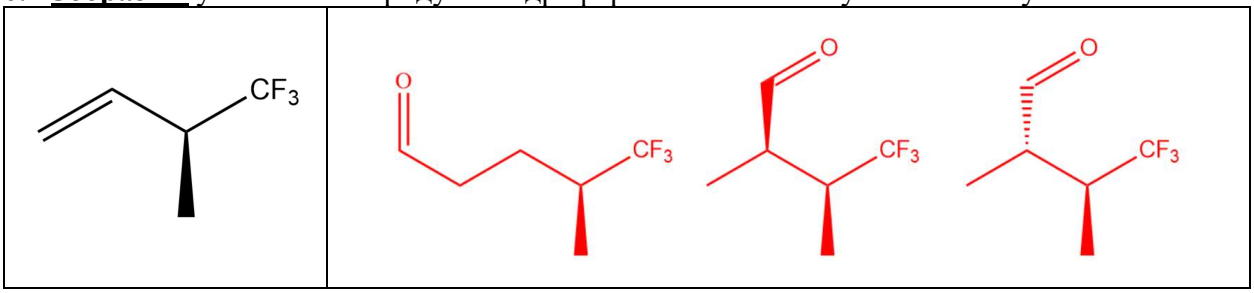
Завдання 11.6. Кінетика та оксосинтез

Автор: Копа Іван

В органічній хімії гідроформілювання (також відоме як оксосинтез), є промисловим процесом виробництва альдегідів з алкенів. Ця хімічна реакція призводить до приєднання формільної групи (−CHO) і атома Гідрогену до подвійного зв'язку вуглець-вуглець.



6.1 Зобразіть усі можливі продукти гідроформілювання наступного алкену.



Як каталізатор цього процесу використовують комплексну кислоту $HCo(CO)_4$, яка при нагріванні розкладається за рівнянням:

$$2HCo(CO)_4 \rightarrow Co_2(CO)_8 + H_2$$

Обидва комплекси можна розглядати як каталізатори для промислового гідроформілювання алкенів. Тому було проведено ряд експериментів із вивчення швидкості цієї реакції.

На початку вимірювали початкові швидкості r_0 розкладу $HCo(CO)_4$ при різних початкових концентраціях $[HCo(CO)_4]_0$ та тисках водню $p_0(H_2)$ й чадного газу $p_0(CO)$ у системі при температурах 25°C та 45°C. Отримані дані наведені нижче у таблиці:

Температура, °C	$[HCo(CO)_4]_0$, моль/л	$p_0(H_2)$, атм	$p_0(CO)$, атм	r_0, моль/(л·с)
25	0,591	0,321	0,467	$7{,}48\cdot10^{-6}$
25	0,296	0,321	0,467	$1{,}85\cdot10^{-6}$
25	0,296	0,648	0,467	$1{,}87\cdot10^{-6}$
25	0,591	0,321	0,236	$1{,}51\cdot10^{-5}$
45	0,296	0,648	0,467	$1{,}33\cdot10^{-5}$

6.2 За цими даними **визначте** порядки за кожною сполукою, яка бере участь у реакції. **Коротко поясніть** вашу відповідь.

У 2-му експерименті зменшили кількість $HCo(CO)_4$ майже в 2 рази, у той час швидкість реакції зменшилася майже в 4 рази. Отже порядок за $HCo(CO)_4$ – 2-ий (квадратична залежність).
У 3-му експерименті збільшили тиск водню в 2 рази - при цьому швидкість реакції майже не змінилася – робимо висновок, що швидкість реакції не залежить від кількості H_2 – 0-ий порядок.
Й в 4-му досліді порівняно з 1-им зменшили тиск CO в 2 рази, а швидкість реакції збільшилася в 2 рази – отже зворотня залежність (-1-ий порядок за CO)

Порядок за $HCo(CO)_4$: 2	Порядок за H_2: 0	Порядок за CO: -1

6.3 Наведіть вираз для швидкості цієї реакції та **розрахуйте** константу швидкості k_{obs}, яка спостерігається в ході експерименту. **Вкажіть** розмірність цієї константи.

$$k_{obs} = \frac{r \cdot p_{CO}}{[HCo(CO)_4]_0^2} = \frac{1{,}87 \cdot 10^{-6} \cdot 0{,}467}{0{,}296^2} = 9{,}97 \cdot 10^{-6}\ \frac{\text{л} \cdot \text{атм}}{\text{моль} \cdot \text{с}}$$

Вираз швидкості	Константа швидкості	Розмірність константи
$r = k_{obs}\dfrac{[HCo(CO)_4]_0^2}{p_{CO}}$	$k_{obs} = 9{,}97 \cdot 10^{-6}$	$\dfrac{\text{л} \cdot \text{атм}}{\text{моль} \cdot \text{с}}$

6.4 Розрахуйте константу швидкості (k_H) розкладу $HCo(CO)_4$ при постійних тисках чадного газу CO та водню H_2. **Вкажіть** розмірність цієї константи.

$$k_H = \frac{k_{obs}}{p_{CO}} = \frac{9{,}97 \cdot 10^{-6}}{0{,}467} = 2{,}13 \cdot 10^{-5}\ \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{с}}$$

Константа швидкості	Розмірність константи
$k_H = 2{,}13 \cdot 10^{-5}$	$\dfrac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{с}}$

6.5 Визначте енергію активації реакції розкладу $HCo(CO)_4$.

Беремо результати при 25°C та 45°C (при однакових кількостях реагентів):

$$\ln\frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) = \ln\frac{r_2}{r_1}$$

Звідки енергія активації розраховується за формулою:

$$E_a = \frac{R \cdot \ln\frac{r_2}{r_1}}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)} = \frac{8{,}314 \cdot \ln\left(\frac{1{,}33 \cdot 10^{-5}}{1{,}86 \cdot 10^{-6}}\right)}{\left(\frac{1}{298} - \frac{1}{318}\right)} = 77{,}5 \text{ кДж/моль}$$

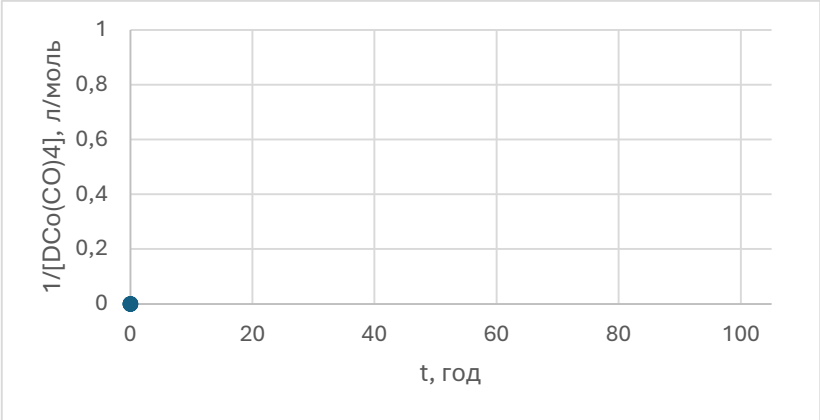
Енергія активації: Ea = 77,5 кДж/моль

Для наступного експерименту було взято дейтеровану форму каталізатору. Експеримент було проведено при постійних тисках газів CO та H_2. Результати зміни концентрації $[DCo(CO)_4]$ від часу наведено у таблиці нижче.

$[DCo(CO)_4]$, моль/л	0,407	0,310	0,228	0,187	0,159	0,113
t, год	0	12	30	45	60	100

6.6 Визначте порядок та константу k_D швидкості розпаду $DCo(CO)_4$. **Вкажіть** розмірність константи.

В координатах 1/c від t спостерігається лінійна залежність:



Отже k_D = 0,0639 л/(моль·год) = $1{,}78 \cdot 10^{-5}$ л/(моль·с)

Порядок реакції	Константа швидкості	Розмірність константи
Другий	$k_D = 1{,}78 \cdot 10^{-5}$	$\frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{с}}$

Кінетичний ізотопний ефект - зміна реактивності сполуки, викликана заміною якогось елемента в ній його ізотопом. Цей ефект визначається відношенням констант швидкості сполук з різними ізотопами у складі.

6.7 Порахуйте кінетичний ізотопний ефект для досліджуваної реакції k_H/k_D. **Оберіть** правильне пояснення отриманому значенню.

Якщо ви не змогли визначити kH та kD, використовуйте наступні значення:
*kH = 5.20*10^{-5}, kD = 4.33*10^{-5}, розмірність відповідає порядку реакції.*

$$\frac{k_H}{k_D} = \frac{2{,}13 \cdot 10^{-5}}{1{,}78 \cdot 10^{-5}} = 1{,}2$$

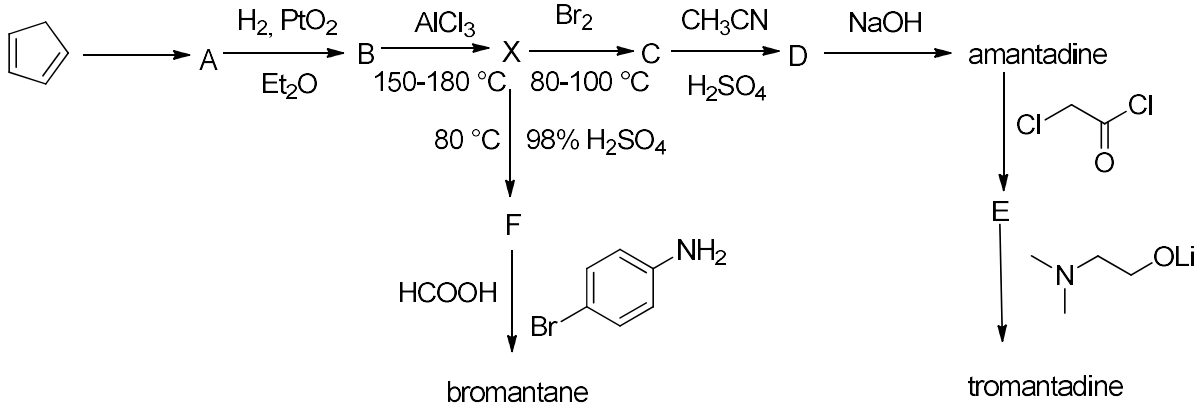
Отримане значення набагато більше за 1, що означає, що відрив протону вимагає великої кількості енергії й гальмує реакцію;	
Отримане значення набагато більше за 1 через різницю мас ізотопів майже у 2 рази	

Отримане значення близьке до 1, через схожі умови реакції (концентрації реагентів, температуру, тиск тощо)	
Отримане значення близьке до 1, що вказує на те, що лімітуючою стадією не є реакція відриву Гідрогену від Кобальту	✓
Отримане значення набагато менше за 1, через різницю у механізмах розпаду $HCo(CO)_4$ та $DCo(CO)_4$	

Завдання 11.7. Органічний алмаз

Автор: Готинчан Андрій

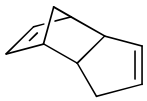
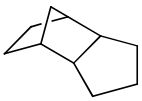
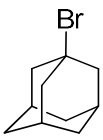
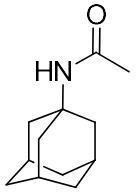
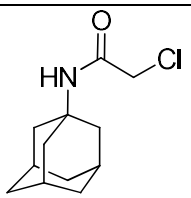
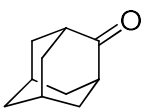
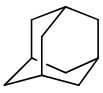
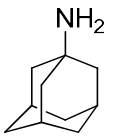
Вуглеводень **X** через схожість своєї структури до структури алмазу отримав свою назву від грецької назви цього мінералу. Він є вихідною речовиною для синтезу багатьох медичних засобів, які використовуються, зокрема, як противірусні препарати та для лікування хвороби Паркінсона. Серед таких засобів є амантадин, бромантан та тромантадин. Синтез вуглеводню **X** та згаданих препаратів наведено на схемі нижче.

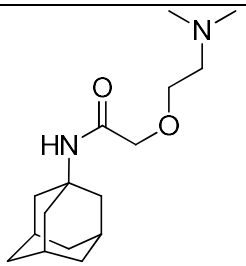
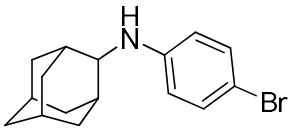


Відомо, що:

- Відносна густина пари речовини **A** вдвічі більша за відносну густину пари циклопентадієну.
- У вуглеводнів **B** та **X** однаковий кількісний склад, а в ^{1}H ЯМР- спектрі **X** є лише два сигнали.
- Масова частка Брому у сполуці **C** складає 37,14%, у бромантані – 26,09%; масова частка Оксигену у сполуці **F** складає 10,65%. Брутто-формула амантадину $C_{10}H_{17}N$.

7.1 <u>Наведіть</u> структурні формули речовин **A, B, C, D, E, F, X**, амантадину, тромантадину та бромантану.

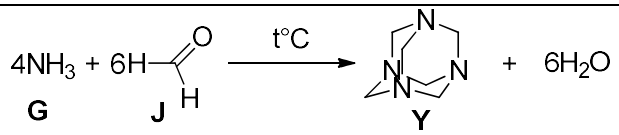
A	**B**	**C**	**D**
			
E	**F**	**X**	амантадин
			
тромантадин	бромантан		

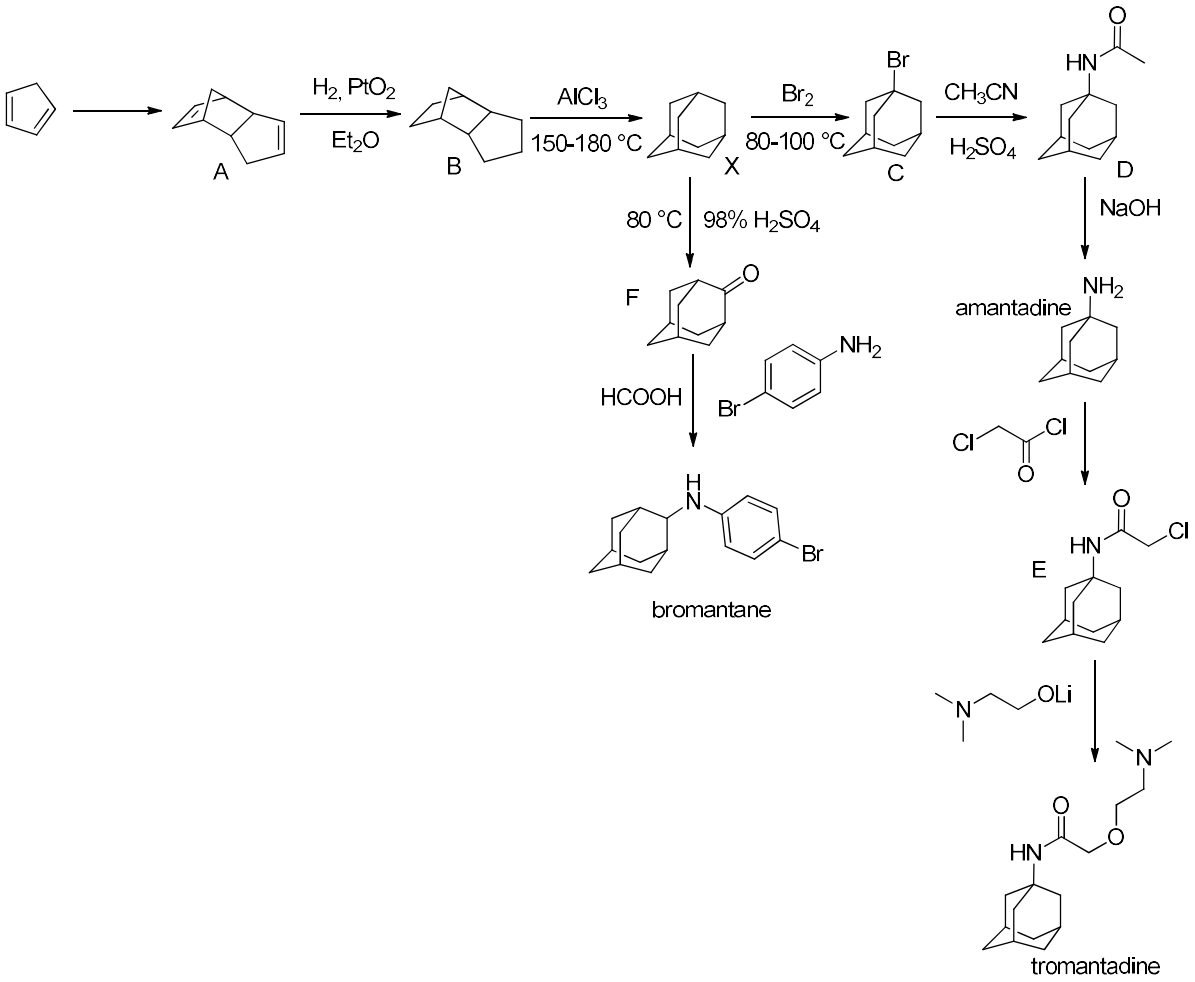
7.2 Поясніть регіоселективність (переважне або виняткове утворення одного з декількох можливих продуктів) реакції отримання речовини **E** з амантадину.

Електрофільність атома Карбону карбонільної групи у хлорангідриді хлороцтової кислоти є значно вищою, ніж електрофільність іншого атома Карбону.

7.3. Структурним аналогом вуглеводню **X** є третинний амін **Y**. Цей амін отримують взаємодією сполуки **G** (ω(H) = 17,76%) зі сполукою **J**, водний розчин якої використовують для консервування біологічних препаратів**).** Визначте сполуки **G**, **J**. Наведіть схему синтезу та структурну формулу **Y**, якщо в його ^{1}H ЯМР-спектрі є тільки один синглет. Де використовується амін **Y**?



Уротропін використовується як сухе пальне, для отримання пластмас, а також у медицині (лікування інфекцій сечовивідних шляхів)



LIX Всеукраїнська олімпіада з хімії

Завдання 11.8. Розчинити золото

Автор: Іваниця Микита

Загальновідомий факт, що золото не розчиняється звичайними кислотами. Проте метод екстракції золота з руд навіть не потребує застосування кислот, достатньо використати розчин натрій ціаніду у присутності повітря.

$2\ Au + 4\ NaCN + O_2 + 2\ H_2O \rightarrow 2\ Na[Au(CN)_2] + 4\ NaOH$ (*Реакція 1*)

Яку ж роль виконує в даному процесі натрій ціанід? Відомо, що напрямок окисно-відновних реакцій можна передбачити за допомогою розрахунку електрорушійної сили реакції з використанням стандартних електродних потенціалів окисника і відновника.

Стандартний електродний потенціал можна визначити як електродний потенціал, розрахований за допомогою рівняння Нернста, в якому концентрації всіх учасників окисно-відновної напівреакції дорівнюють 1 моль/л. Для напівреакції Au^+/Au стандартний електродний потенціал дорівнює 1,692 В. Проте додавання ціаніду в реакційну суміш значно зменшує кількість вільного Au^+ в розчині внаслідок утворення комплексної сполуки, зміщуючи рівновагу реакції.

Для визначення стандартного електродного потенціалу пари $Au(CN)_2^-/Au$ необхідно використати рівняння Нернста та константу стійкості комплексу $Au(CN)_2^-$ ($\mathbf{K_{stab1}} = 1\cdot10^{37}$):

$$\mathbf{K_{stab1}} = \frac{[Au(CN)_2^-]}{[Au^+][CN^-]} = 1\cdot10^{37} \qquad E(Au^+/Au) = E^0(Au^+/Au) + \frac{RT}{zF}\ln[Au^+]$$

$$E^0(Au(CN)_2^-/Au) = E^0(Au^+/Au) + 0{,}059\cdot\log\left(\frac{[Au(CN)_2^-]}{[CN^-]^2\boldsymbol{K_{stab1}}}\right)$$

8.1 <u>Розрахуйте</u> стандартний окисно-відновний потенціал пари $Au(CN)_2^-/Au$ за концентрації CN^- 1 моль/л і $Au(CN)_2^-$ 1 моль/л.

$E^0(Au(CN)_2^-/Au) = -\ 0{,}491 В$

8.2 <u>Розрахуйте</u> стандартну електрорушійну силу (ЕРС) *Реакції 1* шляхом порівняння стандартних електродних потенціалів пар $Au(CN)_2^-/Au$ та O_2/OH^-.
(*Увага! Реакція є самочинною, якщо ЕРС > 0*)

Стандартна ЕРС *Реакції 1*: 0,4 В -(-0,491В) = 0,891 В

Проте надзвичайно відома інша суміш, здатна розчиняти золото, – так звана *aqua regia*, або царська вода. Саме таким чином хімік Дьєрдь де Гевеші зміг розчинити нагороди двох нобелівських лауреатів, врятувавши золото від експропріації нацистськими окупантами у 1940 році.

Царська вода – це суміш концентрованих хлоридної та нітратної кислот. Чому ж суміш кислот здатна розчиняти золото, а окремо взяті кислоти – ні? Для цього є декілька причин. Перша з них – наявність надлишкової кількості Cl^- у розчині, яка сприяє утворенню комплексу складу $AuCl_4^-$:

$Au^{3+} + 4\ Cl^- = AuCl_4^-$ ($\mathbf{K_{stab2}} = 1{,}58\cdot10^{26}$)

8.3 Аналогічним чином **<u>розрахуйте</u>** стандартний потенціал пари $AuCl_4^-/Au$, якщо прийняти $[AuCl_4^-] = 1M$, а $[Cl^-] = 8{,}23$ моль $л^{-1}$ у царській воді.

$E(AuCl_4^-/Au) = E^0(Au^{3+}/Au) + 0{,}059/3[\log(1/([Cl^-]^4K_{stab2}))] = 0{,}913$ В

Але на відміну від концентрованої HCl, яка є слабким окисником лише за рахунок H_3O^+, царська вода містить NO_3^-, а також такі частинки як NOCl, Cl_2, NO та інші.

8.4 Запишіть рівняння реакцій утворення NOCl, NO, Cl_2 в даній суміші.

Рівняння 2:	$HNO_3 + 3\ HCl \rightarrow NOCl + Cl_2 + 2\ H_2O$
Рівняння 3:	$2\ NOCl \rightarrow 2\ NO + Cl_2$

8.5 Використовуючи потенціал, розрахований у пункті **11.8.3**, а також дані з Табл. 1, **вкажіть знаком "+"**, які з даних частинок можуть окиснювати золото, і **підтвердіть** приблизним розрахунком ЕРС реакції частинки з Au за допомогою даних з Табл. 1

(*Увага! Більш точний розрахунок з урахуванням концентрацій частинок в розчині неможливий. оскільки їх точна концентрація в розчині царської води не є постійною*)

Частинка	Теоретична ЕРС реакції з Au, В	Окиснює золото?
NO_3^-	0,81 В - 0,913 В = -0,103 В	-
NOCl	1,51 В - 0,913 В = 0,597 В	+
Cl_2	1,36 В - 0,913 В = 0,447 В	+

8.6 Запишіть сумарне рівняння взаємодії Au з HNO_3 та HCl, враховуючи пункти **8.4** і **8.5**

Рівняння 4: $Au + HNO_3 + 4\ HCl \rightarrow HAuCl_4 + NO + 2\ H_2O$

8.7 Запишіть рівняння реакції $FeSO_4$ з $HAuCl_4$ у водному розчині.

Рівняння 5: $H[AuCl_4] + 3FeSO_4 \rightarrow Au + Fe_2(SO_4)_3 + FeCl_3 + HCl$

Для підтвердження можливості проведення даної реакції необов'язково використовувати дорогоцінні золотовмісні реагенти, а можна виміряти ЕРС реакції електрохімічним шляхом. Так, до першого хімічного стакану додають розчин, який містить 0,01М $HAuCl_4$, 1М Cl^- і золоту пластинку, підключену до вольтметру. До другого стакану додають розчин, який містить 0,1 моль $л^{-1}$ Fe^{3+} та 0,05 моль $л^{-1}$ Fe^{2+}, а також анод у вигляді золотої пластинки, підключеної до вольтметру. Обидва стакани поєднані сольовим містком, насиченим розчином KCl. В даному експерименті було одержане значення ЕРС 0,154 В.

8.8 Розрахуйте значення стандартного окисно-відновного потенціалу пари Fe^{3+}/Fe^{2+} за даними з наведеного експерименту.

$E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,78$ В

$E_{анод} = E_{кат} - ЕРС(реакції) = 1,5 + (0,059/3)[\log([HAuCl_4]/(K_{stab2}[Cl^-]^4)] - 0,154 = 0,791$ В

$E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = E_{анод} - 0,0591\log([Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]) = 0,774$ В

Табл. 1

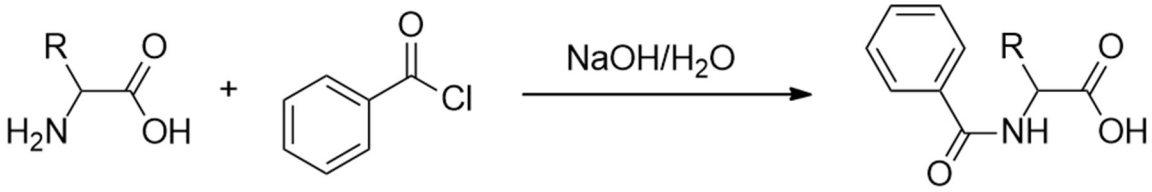
Напівреакція	Електродний потенціал у порівнянні зі стандартним водневим електродом (E^0), В
$Au^+ + e^- \rightarrow Au$	1,69
$Au^{3+} + 3e^- \rightarrow Au$	1,50
$O_2 + 2\ H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$	0,40
$NO_3^- + 2H^+ + e^- \rightarrow NO_2 + H_2O$	0,81
$NO^+ + e^- \rightarrow NO$	1,51
$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$	1,36

Практичний тур

Завдання 11.1. Синтез бензоїлзахищеної амінокислоти

Автори: Онисько Михайло, Ляпунов Олександр

Введення бензоїльної групи по атому Нітрогену амінокислот (АК) призводить до «захищених» похідних, в яких аміногрупа є майже неактивною, отже не зачіпається під час взаємодії з іншими реагентами. Бензоїльна група легко вводиться, достатньо стійка та, за рахунок зниження розчинності, полегшує виділення продукту.



При охолодженні у водному розчині за наявності невеликого надлишку лугу реакція відбувається швидко, з високим виходом і не залежить від вихідної АК. Наважка вихідної АК вже знаходиться на вашому робочому місці. Після виділення цільового продукту вам доведеться зробити його ідентифікацію методом ТШХ. Для цього необхідно порівняти R_f вашого продукту та трьох захищених АК, формули яких відомі. Вважайте, що маса вихідної АК становить 2,0 г та розрахуйте вихід продукту.

Реактиви на робочому місці

Назва	Стан	Концентрація	*Кількість*	Маркування
Хлоридна кислота	Водний розчин	8%	50 мл	HCl
Натрій гідроксид	Водний розчин	2,5 М	30 мл	NaOH
Невідома амінокислота	Твердий	Чиста речовина	–	АК
Етилацетат : метанова кислота	Рідина	200 : 1		Елюент
Бензоїлхлорид	Рідина	Чиста речовина	10 мл	PhCOCl
Бензоїлгліцин	Твердий	Чиста речовина	2 мг	PhCOGly
Бензоїлаланін	Твердий	Чиста речовина	2 мг	PhCOAla
Бензоїласпарагін	Твердий	Чиста речовина	2 мг	PhCOAsn

Перелік обладнання та посуду на робочому місці

1. Лійка для рідин – 1 од.
2. Скляна паличка – 1 од.
3. Мірний циліндр на 50 мл – 1 од.
4. Стакан на 100 мл – 1 од.
5. Хроматографічна камера – 1 од.
6. Капіляр для ТШХ – 1 од.
7. Пластинка для ТШХ – 2 од.
8. Віала 40 мл з кришкою – 1 од.
9. Віала 8 мл з кришкою – 1 од.

10. Магнітний якір – 1 од.
11. Фільтр Шотта – 1 од.
12. Магнітна мішалка – 1 од.
13. Шприц на 2,5 мл – 1 од.
14. Чашка Петрі – 1 од.
15. Піпетка Пастера пластикова на 3 мл – 1 од.
16. Піпетка з поділками на 2 мл – 1 од.
17. Піпетка з поділками на 1 мл – 1 од.
18. Віала для етанолу на 10 мл – 1 од.
19. Груша гумова – 1 од.
20. Промивалка з дистильованою водою – 1 од.
21. Шпатель – 1 од.

Перелік обладнання загального користування

22. Ваги – 3 од. (по 1-ій в лабораторії)
23. Сушильна шафа – 3 од. (по 1-ій в лабораторії)
24. Баня з охолоджуючою сумішшю – 3 од. (по 1-ій в лабораторії)
25. УФ-лампа для проявлення – 3 од. (по 1-ій в лабораторії)
26. Лінійка – 4 шт
27. Олівці – 4 шт
28. Фен – 3 од. (по 1-ій в лабораторії)

Хід роботи

Стадія 1. Синтез

1. Помістіть магнітний якір у порожню віалу на 40 мл, вставте скляну лійку та розмістить по центру магнітної мішалки.
2. Відміряйте за допомогою мірного циліндру 20 мл розчину NaOH.
3. Віала на робочому місці з надписом «**АК**» вже містить точну наважку вихідної АК. Перенесіть її вміст у віалу на 40 мл.
4. Змийте залишки АК зі стінок віали розчином NaOH (~10 мл) з мірного циліндру у віалу на 40 мл.
5. Увімкніть перемішування та задайте швидкість 1000 об·хв$^{-1}$ (**зверніться до викладача**).
6. Додайте залишки розчину NaOH з мірного циліндру та перемішуйте до повного розчинення твердої фази.
7. Вимкніть перемішування, зніміть віалу з мішалки, щільно закрутіть кришку та підпишіть її кодом свого робочого місця.
8. Помістіть віалу з розчином в баню з охолоджуючою сумішшю та витримайте 5 хвилин.
9. За цей час наберіть у шприц 2,5 мл бензоїлхлориду, закрийте голку ковпачком та встановіть вертикально.
10. Витягніть віалу з бані, встановіть по центру магнітної мішалки, увімкніть перемішування та відкрутіть кришку.
11. Додавайте до реакційної суміші бензоїлхлорид зі шприца по **краплях впродовж 5 хвилин**.
12. Закрутіть кришку та продовжуйте перемішування ще 60 хвилин. ***У цей час ви можете виконувати завдання №2.***
13. За цей час зважте чашку Петрі та підпишіть її кодом свого робочого місця, запишіть масу у ***Таблицю 1***; промийте мірний циліндр.

14. За 60 хвилин вимкніть перемішування та перелийте реакційну масу у стакан на 100 мл. Відміряйте за допомогою мірного циліндру 20 мл **холодної** води та змийте залишки реакційної маси зі стінок віали у стакан.

15. При постійному перемішуванні скляною паличкою додавайте до реакційної маси розчин хлоридної кислоти порціями по 1 мл пластиковою піпеткою Пастера. Після початку утворення осаду відбирайте краплю реакційної суміші скляною паличкою та вимірюйте її pH індикаторним папером. Додавайте кислоту до досягнення pH ≤ 3.

16. Залиште стакан на 5 хвилин.

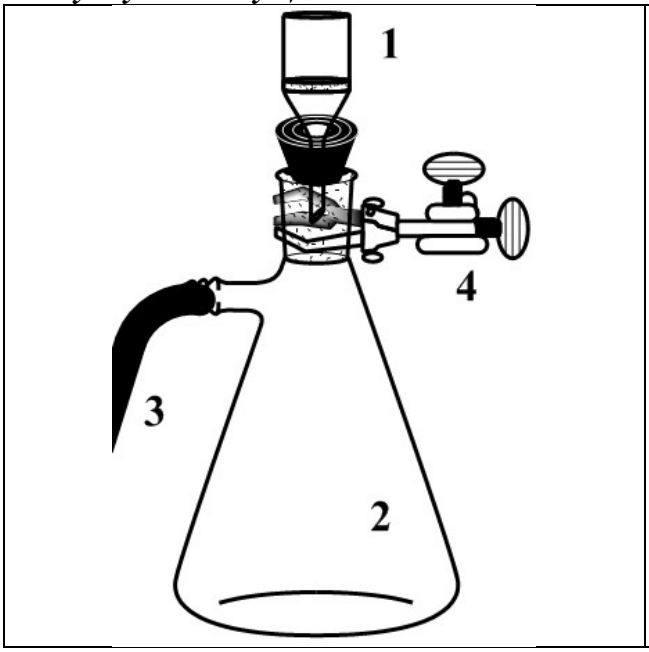
17. За 5 хвилин відфільтруйте продукт, використовуючи прилад зображений на малюнку 1.

18. Для цього:

- Установіть фільтр Шотта на колбу Бунзена.
- Перелийте реакційну суміш у фільтр Шотта, змийте залишки водою з промивалки (~ 10 мл), під'єднайте вакуум. За необхідності повторіть змивання.
- Від'єднайте вакуум, налийте у фільтр дистильовану воду приблизно на половину висоти та перемішайте шпателем до утворення однорідної суспензії. Під'єднайте вакуум, відфільтруйте.
- Повторіть промивання.
- Залиште осад на фільтрі під вакуумом впродовж 10 хвилин.

19. Відберіть ~ 2 мг продукту у порожню віалу на 8 мл (зважування не обов'язкове, орієнтуйтеся за об'ємом речовин у віалах зі зразками).

20. Перенесіть продукт у чашку Петрі та здайте на висушування (**зверніться до викладача**). Процес висушування триває ~60 хв. ***У цей час ви можете виконувати наступну частину цього завдання або завдання №2.***



Малюнок 1. Прилад для вакуумного фільтрування
1 – фільтр Шотта;
2 – колба Бунзена;
3 – вакуумний шланг;
4 – лапка.

Стадія 2. Ідентифікація за допомогою ТШХ

Оскільки ви не знаєте, яку АК було використано для синтезу, обчислити вихід бензоїлпохідної неможливо. Визначити вихідну АК можна за допомогою ТШХ, використовуючи стандартні зразки трьох захищених АК, один з яких ідентичний вашому продукту.

21. Знайдіть на робочому місці 3 віали з позначеннями PhCO**Asn**, PhCO**Gly** та PhCO**Ala**.

22. До віал зі зразками та віали з вашим продуктом додайте по 1 мл етанолу піпеткою з поділками на 1 мл, закрийте кришками та обережно перемішуйте до повного розчинення.

23. До віали з капіляром налийте ~2-3 мл етанолу та **промийте капіляр**: торкніться поверхні рідини та перенесіть вміст капіляру на фільтрувальний папір. Повторіть процедуру.

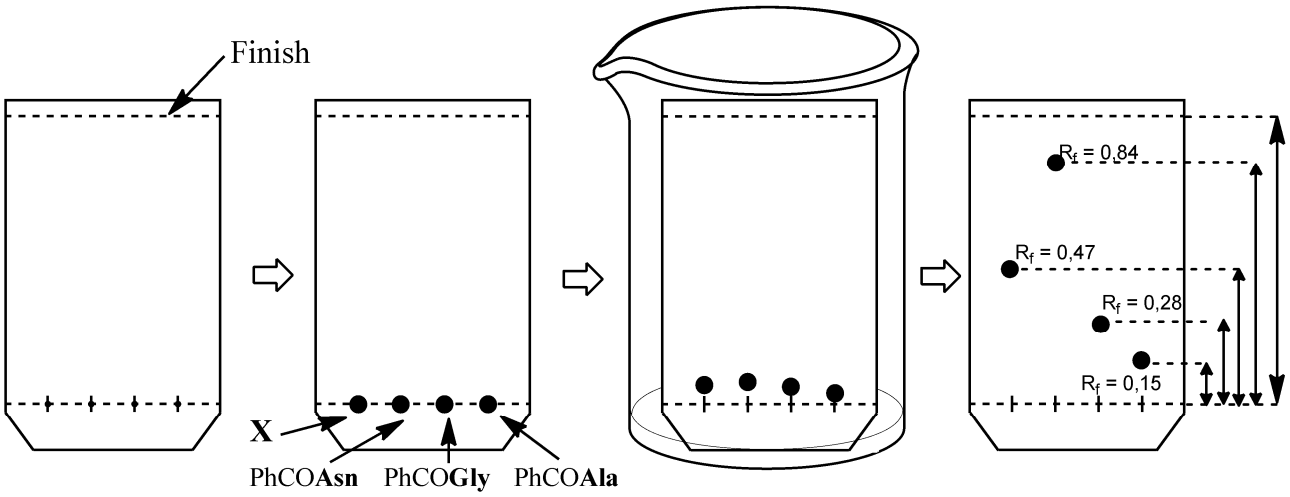
24. За допомогою градуйованої піпетки на 2 мл налийте у камеру для ТШХ 2 мл елюенту, закрийте камеру та почекайте кілька хвилин для насичення камери парами розчинників.

25. На пластинці для ТШХ вже відмічені лінії старту та фінішу. За допомогою олівця відмітьте 4 точки, що рівновіддалені одна від одної та країв пластинки.

26. Наберіть у капіляр розчин вашого продукту та короткочасно торкніться **крайньої лівої точки** на лінії старту ТШХ пластинки. При цьому за рахунок капілярних сил рідина самостійно потрапляє на пластинку. Діаметр утвореної плями не повинен перевищувати 3-4 мм. Промийте капіляр.

27. Повторіть процедуру для трьох інших розчинів у порядку: PhCO**Asn**, PhCO**Gly**, PhCO**Ala**.

28. Просушить пластинку (фен, перша швидкість, 30 секунд), увімкніть УФ-випромінювач у режим 254 нм (положення 1) та піднесіть пластинку якомога ближче до вікна приладу. У місцях нанесення речовин мають бути 4 чітко помітні темні плями приблизно однакової інтенсивності. У іншому випадку виконайте нанесення повторно для тих речовин, кількість яких помітно менша.



29. Відкрийте кришку хроматографічної камери та за допомогою пінцету помістіть пластинку в камеру таким чином, щоб вона не торкалась стінок з боків та спереду. Закрийте кришку та слідкуйте, поки фронт елюенту не досягне лінії фінішу.

30. Витягніть пластинку з камери, та тримаючи сорбентом донизу, висушіть за допомогою фену (перша швидкість, 60 секунд).

31. Увімкніть УФ-випромінювач у режим 254 нм (положення 1) та піднесіть пластинку якомога ближче до вікна приладу. За допомогою олівця обведіть плями, що проявляються на пластинці при УФ-опроміненні.

32. Визначте олівцем центр кожної плями, виміряйте лінійкою відстань від центрів плям до лінії старту та від лінії старту до лінії фінішу. Співвідношення цих величин є R_f. Розрахуйте їх та заповніть ***Таблицю 1***.

33. Визначте формулу вашого продукту, порівнявши значення його R_f та R_f відомих речовин. Речовини вважаються ідентичними, якщо їх R_f співпадають.

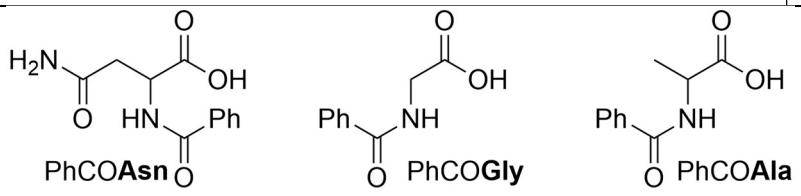
34. Зважте чашку Петрі з висушеним продуктом, розрахуйте його масу та запишіть у ***Таблицю 1***.

35. Розрахуйте вихід продукту. **Для цього прийміть**: маса вихідної АК 2,0 г, бензоїлхлорид взято у надлишку. Запишіть вихід у ***Таблицю 1***.

36. Вклейте опрацьовану хроматограму у відповідну комірку ***Таблиці 1*** (**зверніться до викладача**).

37. Зробіть висновок щодо чистоти отриманого вами продукту.

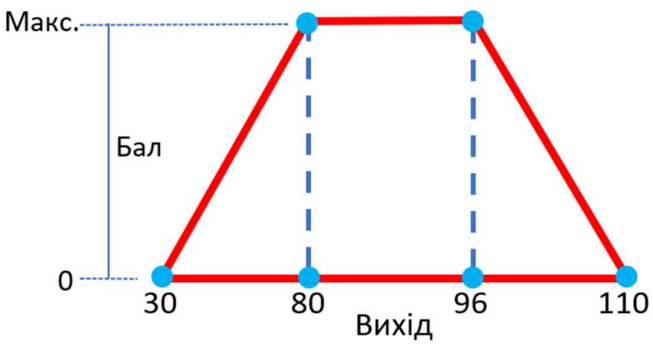
Таблиця 1

	Параметр	**Значення**
1	Маса чашки Петрі, (г)	
2	Маса чашки Петрі з продуктом, (г)	
3	Маса продукту, (г)	
	ТШХ 	

	Речовина	R_f
4	Продукт	
5	PhCO**Asn**	
6	PhCO**Gly**	
7	PhCO**Ala**	
8	Продукт є речовиною _____, а його молярна маса _____	
9	Вихід (%)	
10	Висновок щодо чистоти отриманого продукту	

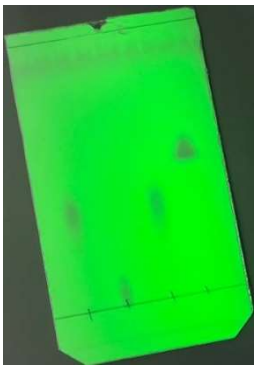
Місце для розрахунків

Наважку невідомої амінокислоти розчиняють у розчині натрій гідроксиду, охолоджують та повільно додають бензоїлхлорид. Після проходження реакції додають холодну воду та хлоридну кислоту до pH<3. Утворений продукт фільтрують, промивають, сушать, зважують. Оцінюється вихід продукту (після перезважування) за методом трапеції. Вихід 80-96% повний



бал; від 30 до 80% та від 96 до 110% пропорційне зменшення від максимуму до 0; інші значення – 0 балів

Зразок продукту відбирають у віалу, разом з трьома зразками розчиняють у етанолі та піддають ТШХ аналізу. Це дозволяє зробити висновок, що невідома амінокислота – гліцин та розрахувати вихід продукту. За умови неправильного висновку розрахунки виходу також оцінюються. Додатково оцінюються значення R_f для кожної речовини, відсутність бензойної кислоти у продукті та якість проведення аналізу: наявність всіх плям; відсутність артефактів та рівний фронт елюенту.



Завдання 11.2. Кількісне визначення первинних ароматичних амінів. Нітритометрія.

Автор: Сливка Михайло, Ляпунов Олександр

Спробуйте себе у ролі працівника відділу вхідного контролю. Ваша задача – визначення вмісту речовини у комерційному препараті сульфанілової кислоти. Метод базується на взаємодії нітритної кислоти у кислотному середовищі з первинними ароматичними амінами. Кінцева точка титрування визначається за наявністю надлишку HNO_2 у розчині, що руйнує індикатор, забарвлення якого зникає. Взаємодія відбувається відносно повільно, тож титрувати рекомендується зі швидкістю 1,2 мл/хв на початку титрування та 0,8 мл/хв біля точки еквівалентності.

Оскільки натрій нітрит не є первинним стандартом, розчин точної концентрації неможливо приготувати з наважки. Тому перед використанням його необхідно стандартизувати, використовуючи розчин точної концентрації іншої речовини, що стехіометрично реагує із нітрит-іоном. Таким реагентом є церій(IV)-амоній нітрат ($(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$, **CAN**) у кислому середовищі в присутності індикатору фероїну.

Реактиви на робочому місці

Назва	Стан	Концентрація	*Кількість*	Маркування
Натрій нітрит	Водний розчин	_____M	150 мл	$NaNO_2$
Церій(IV)-амоній нітрат	Водний розчин	0,1 M / 1M H_2SO_4	100 мл	CAN
Сульфанілова кислота	–	–	–	Задача
Натрій гідрогенкарбонат		Чиста речовина	~0,3 г	
Фероїн	Водний розчин		8 мл	Фероїн
Тропеолін 00 + Метиленовий синій	Водний розчин	1,8% + 1,25%	8 мл	Змішаний індикатор
Калій бромід	Твердий	Чиста речовина	4×0,5 г	KBr
Сульфатна кислота	Водний розчин	1M	20 мл	H_2SO_4
Хлоридна кислота	Водний розчин	10%	100 мл	

Перелік обладнання та посуду на робочому місці

1. Задача у мірній колбі на 50 мл – 1 од.
2. Колба плоскодонна на 250 мл – 2 од.

3. Піпетка Мора на 10,0 мл – 1 од.
4. Піпетка з поділками на 1 мл – 1 од.
5. Піпетка з поділками на 10 мл – 1 од.
6. Лійка для бюретки – 1 од.
7. Піпетка Пастера пластикова – 2 од.
8. Бюретка на 25 мл – 1 од.
9. Штатив з лапкою – 1 од.
10. Груша гумова – 1 од.
11. Мірний циліндр на 25 мл – 1 од.
12. Секундомір – 1 од.
13. Стакан на 50 мл – 3 од.
14. Промивалка з дистильованою водою – 1 од.

Хід роботи

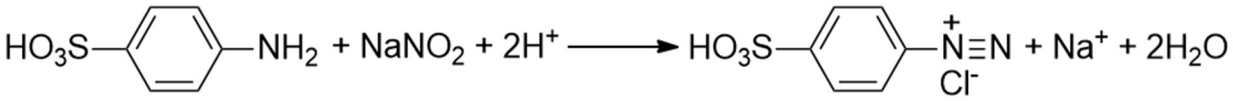
2.1. Стандартизація робочого розчину $NaNO_2$.

1. Наповніть бюретку робочим розчином **CAN** за допомогою лійки. Носик бюретки не має містити повітря. Доведіть рівень робочого розчину до відмітки «0» за нижнім меніском.
2. Відберіть аліквоту 5,0 мл розчину $NaNO_2$ за допомогою піпетки Мора у плоскодонну колбу для титрування. Додайте 1 мл 1М розчину сульфатної кислоти піпеткою з поділками на 1 мл, 15 мл води мірним циліндром та 3-4 краплі розчину індикатора фероїну піпеткою Пастера.
3. Повільно титруйте розчин до переходу червоного забарвлення у блакитне або зелено-блакитне, що не змінюється протягом двох хвилин.
4. Повторіть пункти 1–3 ще два-три рази.
5. Результати запишіть у ***Таблицю 2***.
6. Розрахуйте концентрацію $NaNO_2$ та запишіть у форматі **X,XX·10^{XX}** моль/л

Таблиця 2

Номер титрування	**V_a($NaNO_2$), мл**	**V(CAN), мл**	**V(CAN) обраний для розр., мл**	**C($NaNO_2$), моль/л**
	5,0			
Місце для розрахунків				

2.2. Визначення вмісту сульфанілової кислоти у препараті.



1. Мірна колба на 50 мл вже містить наважку сульфанілової кислоти та натрій гідрогенкарбонат. Додайте малими порціями (**обережно, спінювання!**) до колби ~20 мл теплої води (50-60°C) та перемішуйте вміст до припинення виділення газу та повного розчинення твердої фази. Використовуючи піпетку з поділками на 10 мл доведіть рівень

рідини у колбі до мітки розчином хлоридної кислоти (10%). Закрийте колбу корком та ретельно перемішайте. **Запишіть номер варіанту у комірку на початку завдання**.

2. Вилийте з бюретки попередній розчин. Двічі промийте її дистильованою водою та один раз робочим розчином $NaNO_2$.

3. Наповніть бюретку робочим розчином $NaNO_2$ за допомогою лійки. Носик бюретки не має містити повітря. Доведіть рівень робочого розчину до відмітки «0» за нижнім меніском.

4. Частину розчину з мірної колби перенесіть в сухий стакан і відберіть аліквоту 10,0 мл розчину сульфанілової кислоти за допомогою піпетки Мора у плоскодонну колбу для титрування. Якщо з часом сульфанілова кислота починає кристалізуватись, розчин необхідно підігріти до гомогенізації розчину (**зверніться до викладача**). Додайте до колби ~0,5 г калій броміду (наважка в пластиковій пробірці), 10-15 мл дистильованої води за допомогою мірного циліндру та 10-12 крапель розчину змішаного індикатору (Тропеолін 00 + Метиленовий синій) піпеткою Пастера.

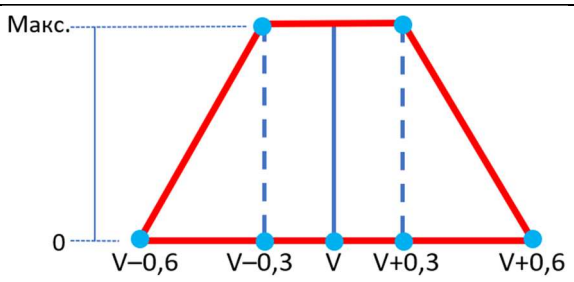
5. Повільно (~1,2 мл/хв) титруйте робочим розчином $NaNO_2$ до переходу забарвлення від червоно-фіалкового до блакитного. Майте на увазі, що поблизу кінцевої точки титрування реакція відбувається повільно, тож рекомендована швидкість додавання 0,8 мл/хв.

6. Повторіть пункти 3–5 ще 2-3 рази. Запишіть у ***Таблицю 3*** отримані результати.

7. Використовуючи отримані експериментальні дані, розрахуйте масу сульфанілової кислоти, що містилась у мірній колбі та запишіть у форматі **X,XX·10^{XX}** г. Прийміть молярну масу кислоти 173,19 г/моль.

Таблиця 3

Номер титрування	**$V_a(H_2NC_6H_4SO_3H)$, мл**	**$V(NaNO_2)$, мл**	**$V(NaNO_2)$ обраний для розр., мл**	**$m(H_2NC_6H_4SO_3H)$, г**
	10,0			
Місце для розрахунків				



Перша частина – стандартизація розчину натрій нітриту. Оцінюється значення об'єму титранту, надане учасником, за методом трапеції. Теоретичне значення об'єму CAN 9,9 мл. За відхилення ±0,3 мл від теоретичного значення учасник отримує повний бал; від ±0,3 мл до ±0,6 мл бал зменшується пропорційно від максимуму до 0; більше ±0,6 мл – 0 балів відповідно. Також оцінюється розрахунок концентрації натрій нітриту.

Друга частина – кількісне визначення сульфанілової кислоти. Після пробопідготовки отриманий розчин натрієвої солі титрується у присутності змішаного індикатору до зміни кольору. Критичним є дотримання швидкості додавання нітриту. Оцінювання аналогічно до попередньої частини. Також оцінюється розрахунок маси сульфанілової кислоти у мірній колбі.