LX Всеукраїнська олімпіада з хімії

III етап

Умови та Розв'язки

м. Львів

25 – 30 березня 2026 року

LX Всеукраїнська олімпіада з хімії, 3-й етап

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, і довідковими матеріалами, виданими організаторами. Дозволяється також користуватися власними олівцями, лінійками. Користуватися ШІ, 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 відповідальних членів журі, яких 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. Викладайте розв'язки завдань лише українською мовою. Граматичні помилки не впливають на оцінку роботи.

6. Якщо в умові задачі не сказане інше, при розрахунках використовуйте значення молярних мас елементів з двома знаками після коми.

7. Якщо інше не зазначене в умові, рівняння реакцій будуть оцінені в повний бал лише, якщо їх урівняно з мінімальними цілочисленими коефіцієнтами.

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

LX Всеукраїнська олімпіада з хімії, 3-й етап

Довідкові матеріали

Опис	Значення константи/Формула
Константа автопротолізу води (за с.у.)	$K_w = 1{,}0 \times 10^{-14}$
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
Зв'язок між ентальпією та внутрішньою енергією	$DH = DU + pDV$ (кількість речовини $n = const$)
Об'єм кулі	$V = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3$
Рівняння стану ідеального газу	$PV = nRT$
Енергія фотона	$E = hc / l$
Вільна енергія Гіббса	$G = H - TS$
Кількість електрики	$Q = I \cdot t$
Рівняння Арреніуса	$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$
Рівняння Нернста	$E = E^0 + \frac{RT}{nF} ln \frac{(Ox_i)^{\nu_i}}{(Red_i)^{\nu_i}}$
Закон Бера–Бугера–Ламберта	$A = \varepsilon \cdot c \cdot l$
Рівняння Клапейрона-Клаузіуса (інтегральна форма)	$ln\ ln\ p = -\frac{\Delta H^0}{RT} + const$
Ізобара хімічної реакції	$\left(\frac{\partial \ln K_a}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$
Інтегральна форма ізобари реакції	$\ln K_a(T) = -\frac{\Delta H^0}{RT} + const$
Рівняння Фарадея (де $E_{ел}$ – електрохім. екв. речовини)	$m = \frac{E_{ел} \cdot Q}{F}$
Залежність між вільною енергію Гіббса, константою рівноваги та потенціалом	$\Delta_r G^0 = -RT \ln K = -nF\,\Delta E^0_{\text{комірки}}$
Кріоскопічне рівняння	$\Delta T = iKm,\ [m] = \frac{\text{моль}}{\text{кг}}$

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)	·	Речовина нестійка і розкладається при утворенні
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 не існує, або немає достовірних відомостей про її існування

8 клас
I тур

Завдання 8.1. Тести першого рівня

1. **Позначте конфігурацію атома Хрому в основному стані?**
   А) $[Ar]3d^64s^0$
   Б) $[Ar]3d^54s^1$
   В) $[Ar]3d^44s^2$
   Г) $[Ar]3d^34s^3$

2. **Виберіть варіант відповіді, в якому елементи розташовані в порядку зростання енергії йонізації**
   А) Al > Mg > Na > Si
   Б) Na < Al < Mg < Si
   В) Na < Mg < Al < Si
   Г) Mg > Na > Al > Si

3. **Оберіть ряд ізоелектронних частинок**
   А) Ir^+, Pt^{2+}, Au^{3+}
   Б) Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}
   В) Br^-, Ar, Rb^+
   Г) K^+, Rb^+, Cs^+

4. **Яку геометричну форму має молекула SF_4?**
   А) Тетраедр
   Б) Тетрагональна піраміда
   В) Бісфеноїд
   Г) Квадрат

5. **Яка з перелічених молекул має гібридизацію центрального атому sp^3d^2?**
   А) IF_5
   Б) CCl_4
   В) ClF_3
   Г) SeO_2

6. **Яку густину за аргоном має еквімолярна суміш CO_2 та ксенону?**
   А) 4,38
   Б) 1,10
   В) 2,19
   Г) 2,00

7. **Яку густину (г/л) за стандартних умов (25 °С, 1 бар) має суміш, що містить 12% кисню та 88% азоту за об'ємом?**
   А) 1,10
   Б) 1,15
   В) 1
   Г) 1170

8. **Визначте нуклід, у ході β^+-розпаду якого утворюється нуклід ^{118}I:**
   А) ^{118}Te
   Б) ^{122}Xe
   В) ^{118}Xe
   Г) ^{118}I

9. **Якому виду радіоактивного розпаду відповідає схема $^{N}_{Z}A \rightarrow {}^{N-4}_{Z-2}A + {}^{4}_{2}He$:**
   А) альфа-розпад
   Б) β^--розпад
   В) К-захоплення
   Г) β^+-розпад

10. **В якій реакції Сульфур одночасно виступає окисником і відновником?**
    А) $S + O_2 \rightarrow SO_2$
    Б) $H_2S + Cl_2 \rightarrow S + HCl$
    В) $SO_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_3$
    Г) $Na_2S_2O_3 + HCl \rightarrow S + SO_2 + NaCl + H_2O$

11. **Чому дорівнює сума коефіцієнтів для наступного рівняння реакції**
    $CuFeS_2 + HNO_3 \rightarrow Fe(NO_3)_3 + Cu(NO_3)_2 + H_2SO_4 + NO_2 + H_2O$:
    А) 50
    Б) 51
    В) 52
    Г) 53

12. **Вкажіть основність фосфатної кислоти у водному розчині?**
    А) Одноосновна
    Б) Двоосновна
    В) Трьохосновна
    Г) Чотирьохосновна

13. **Оберіть основний продукт реакції спалювання натрію ($Na + O_2$)**
    А) Na_2O
    Б) Na_2O_2
    В) NaO_2
    Г) NaO_3

14. **Складові якої з сумішей можна розрізнити за допомогою розчину $AgNO_3$:**
    А) $NaNO_3$, KI, Na_3PO_4
    Б) KNO_3, KCl, Li_2S
    В) $CsNO_3$, HNO_3, HCl
    Г) $NaNO_3$, KNO_3, H_2SO_4

15. **Яка з речовин є якісним реагентом на йон S^{2-}**
    А) $Pb(NO_3)_2$
    Б) KCl
    В) $BaCl_2$
    Г) Na_2CO_3

16. При змішування 0,1М розчину сульфатної кислоти об'ємом 50 мл з 25 мл 0,5М розчину сульфатної кислоти і подальшого розведення отриманого розчину у 5 разів утворюється розчин із концентрацією:
А) 0,0467М
Б) 0,233М
В) 0,003М
Г) 0,1М

17. 42,5 г $NaNO_3$ розчинили у воді та довели об'єм розчину до 250 мл. Після упарювання об'єм розчину зменшився на 20%. (Густина початкового й кінцевого розчинів дорівнює 1,00 г/мл). Визначте молярну концентрацію солі та її масову частку в отриманому розчині.
А) 2,50 М; 17,00%
Б) 2,50 М; 21,25%
В) 2,00 М; 17,00%
Г) 2,00 М; 21,25%

18. Початковий розчин KCl мав масову частку солі 5,35% і об'єм 150 мл (густина 1,00 г/мл). До нього додали 100 мл 2М розчину KCl. У скільки разів зміниться молярна концентрація калій хлориду в утвореному розчині?
А) в 2 рази
Б) в 1,715 раза
В) в 1,231 раза
Г) в 1,667 раза

19. $CaCO_3 \cdot 2H_2O$ прожарили до сухого залишку. До залишку додали надлишок розчину HCl. Утворилась сіль масою 2,35 г. Яку масу $CaCO_3 \cdot 2H_2O$ прожарювали?
А) 2,88 г
Б) 2,35 г
В) 2,12 г
Г) 3,06 г

20. Який об'єм газу (н.у.) утвориться при розчиненні 10 г $CaCO_3 \cdot 2H_2O$ в 100 мл 10% розчину HCl (густина розчину 1,00 г/мл)?
А) 1,65 л
Б) 1,84 л
В) 2,24 л
Г) 3,29 л

21. Що відбувається при розчинення міді в концентрованій нітратній кислоті?
А) Утворюються водень та розчин двох солей
Б) Утворюються суміш оксидів нітрогену, розчин солі та осад металу
В) Утворюються суміш оксидів нітрогену, водень та розчин солі
Г) Утворюються суміш оксидів нітрогену та розчин солі

22. Суміш золота (70% за масою) та металічного берилію (30% за масою) масою 25 г прожарюють в атмосфері кисню. Яка маса твердої суміші буде отримана після прожарювання?
А) 13,33 г
Б) 39,75 г
В) 35,17 г

Г) 38,3 г

23. Який з наступних оксидів не є стабільним у суміші з киснем за стандартних умов?
А) H_2O
Б) SO_2
В) NO
Г) CO

24. При розчиненні хлору у воді утворюється:
А) Суміш двох кислот
Б) Суміш кислоти та оксиду
В) Розчин сильної кислоти
Г) Суміш кислоти та солі

25. Бром має два стабільні ізотопи, які знаходяться в розподілі 50,4% до 49,6%. Які це ізотопи?
А) ^{80}Br, ^{81}Br
Б) ^{79}Br, ^{81}Br
В) ^{79}Br, ^{80}Br
Г) ^{78}Br, ^{81}Br

26. Після кількісного проходження реакції азоту з воднем утворюється газ, що за певних умов в закритому реакторі має тиск 15 атм. Який тиск за тих самих умов мала суміш реагентів?
А) 15 атм
Б) 30 атм
В) 22,5 атм
Г) 60 атм

27. Який об'єм повітряної кулі, що надута газом, який утворився в ході реакції 50 г металічного скандію з надлишком концентрованої хлоридної кислоти за стандартних умов?
А) 37,36 л
Б) 40,80 л
В) 41,35 л
Г) 24,79 л

28. Яке твердження найбільш правильно описує кристалогідрат?
А) Це суміш солі та води
Б) Це розчин солі у воді
В) Це хімічна сполука, що містить молекули води у кристалічній гратці
Г) Це волога сіль

29. Кобальт(II) хлорид існує у вигляді двох форм: безводний $CoCl_2$ – синього кольору та кристалогідрат $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ – рожевого кольору. Яке пояснення найбільш правильно описує причину зміни кольору під час гідратації?
А) Вода утворює механічну суміш із сіллю, що змінює відбиття світла
Б) Молекули води змінюють координаційне оточення йона Co^{2+}, що змінює спектр поглинання світла
В) Вода вступає в хімічну реакцію з сіллю з утворенням нової сполуки
Г) Вода змінює розмір і будову кристалів, унаслідок чого змінюється відбиття світла

30. Щавлева кислота $H_2C_2O_4$ окиснюється калій перманганатом з утворенням вуглекислого газу. Калій перманганат масою 30 г прореагував з 1,00 л 5% розчину щавлевої кислоти (густина розчину 1 кг/л). Який із наведених варіантів правильно описує отриманий розчин?
А) Темно-фіолетовий розчин
Б) Безбарвний розчин і чорний осад
В) Безбарвний розчин, що містить кислоту та розчинені солі
Г) Безбарвний розчин, що містить кислоту, розчинені солі та чорний осад

Завдання 8.2. Тести другого рівня

Оцініть правильність наведених тверджень (T/F).

1. У Телуру існують три основних хлориди: $TeCl_4$, $TeCl_2$ та Te_2Cl_2. Такий самий набір хлоридів має і Сульфур.

$TeCl_4$ має тетраедричну структуру	**F**
$TeCl_4$ є менш стабільним ніж SCl_4	**F**
$TeCl_4$ є більш стабільним ніж TeF_4	**F**
Один із хлоридів має гібридизацію центрального атома sp^3d^2	**F**
$TeCl_4$ містить атом із гібридизацією sp^3d	**T**
Te_2Cl_2 не містить зв'язків Te-Te	**F**

2. Синтез-газ — надзвичайно важлива суміш для різних індустрій, особливо для синтезу амоніаку. Часто його одержують у процесі парової конверсії метану (CH_4) в реакції з водяною парою. У цьому випадку суміш продуктів складається лише з CO та H_2.

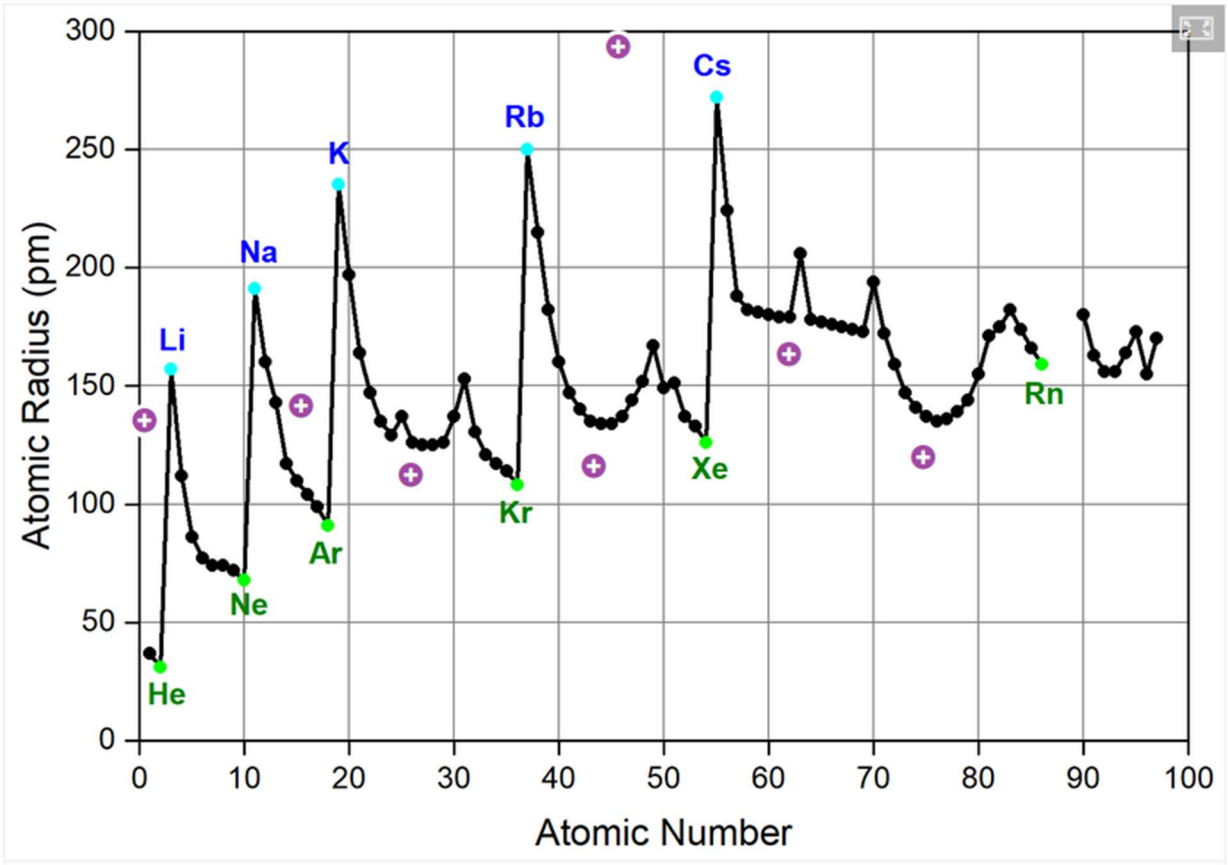
Масова частка водню в утвореній суміші за повної конверсії менше 20,0%	**T**
Масова частка водню в утвореній суміші за повної конверсії більше 10,0%	**T**
Синтез-газ легший за повітря	**T**
Синтез-газ повністю прореагує з азотом у процесі синтезу амоніаку	**F**
Суміш продуктів після кількісної реакції з азотом матиме відносну густину за азотом 2	**F**
1 т синтез газу за тиску 10 атм та температури 298 K матиме об'єм, більший за 250 $м^3$	**T**

3. Твердження щодо наведеного радіоактивного розкладу:
$X \rightarrow {}^{234}_{90}Th + {}^{4}_{2}He$:

Рівняння описує альфа-розпад	**T**
В процесі утворюються заряджена частинка	**T**
Материнським нуклідом **X** є $^{238}_{92}U$	**T**
Активність зразка X не залежить від його кількості	**F**
Описана реакція радіоактивного розкладу відбувається не спонтанно, а потребує зовнішніх факторів	**F**
Енергію радіоактивного розпаду можна можна обчислити за дефектом мас	**T**

4. Під час реакції калій перманганату з калій нітритом Манган переходить у стан Mn^{2+}.

Реакція відбувається у лужному середовищі	**F**
Продукти взаємодії нітриту та перманганату не залежать від pH розчину	**F**
Усі продукти реакції є розчинними у воді	**T**
Одним із продуктів реакції є газоподібний азот	**F**
Ступінь окиснення Мангану зменшується на 5	**T**
Нітрит-аніон виступає відновником у цій реакції	**T**



5. Нижче наведено діаграму залежності атомного радіусу від атомного номера елементів.

Атомний радіус лужних металів зростає зі збільшенням атомного номера	**T**
В ряду перехідних металів (Ti–Cu) радіус змінюється монотонно	**F**
Атом цезію має найбільший радіус серед наведених елементів	**T**
Атомний радіус неметалів зростає зі збільшенням атомного номера	**F**
Атомний радіус інертного газу є найменшим у періоді	**F**
Атомний радіус металів зростає зі збільшенням атомного номера	**F**

6. Нижче наведено густини металів та їхні енергії йонізації.

Метал	Li	Na	K	Rb	Cs
Густина (г/см^3)	0,54	0,97	0,86	1,53	1,88
Енергія йонізації (кДж/моль)	520	496	419	403	376

Густина металу зростає зі збільшенням атомного номера лужного металу	**F**
Літій плаває на поверхні води (до реакції)	**T**
Калій плаває на поверхні води (до реакції)	**T**
Енергія йонізації зменшується зі збільшенням атомного номеру лужного металу	**T**

Цезій є найсильнішим відновником відповідно до енергії йонізації	**T**
Літій є найсильнішим відновником відповідно до енергії йонізації	**F**

7. Які з наведених тверджень стосуються методу гравіметрії?

У деяких гравіметричних методах аналізу речовину, яку визначають, переводять у малорозчинну сполуку відомого складу; утворений осад відфільтровують і зважують	**T**
Осад у гравіметричному аналізі повинен бути добре розчинним у воді, щоб швидко відфільтровуватися	**F**
Для точних результатів осад промивають для видалення домішок і сторонніх йонів	**T**
Метод гравіметрії ґрунтується на вимірюванні об'єму виділеного газу	**F**
Концентрацію йонів феруму в розчині можна визначити гравіметричним методом	**T**
Концентрацію аргону в повітрі можна визначити гравіметричним методом	**F**

8. Розчинність — це здатність речовини утворювати з іншим компонентом (розчинником) гомогенні (однорідні) системи.

Розчинення речовини завжди супроводжується зростанням температури	**F**
Розчинність – інтенсивна величина	**T**
Розчинність не може бути від'ємною	**T**
Під час розчиненнґ всі речовини дисоціюють на йони	**F**
Розчинність арґентум(I) хлориду не дорівнює нулю	**T**
Максимальна концентрація речовини А (М = 100 г/моль) у водному розчині дорівнює 3,5 М. Густина розчину за цієї концентрації дорівнює 1 г/мл. Отже, її розчинність становить 35 г на 100 г розчинника.	**F**

9. Реакція $Ba(OH)_2 + H_2SO_4 \rightarrow BaSO_4\downarrow + 2H_2O$ відбувається з утворенням осаду.

Утворюється осад жовтого кольору	**F**
Осад не розчиняється в кислому розчині	**T**
Це окисно-відновний процес	**F**
Після проходження реакції в розчині не залишається йонів барію	**F**
У процесі реакції концентрація йонів барію в розчині зменшується	**T**
За повного перебігу реакції з 5 г 10%-го розчину барій гідроксиду утворюється 68,12 мг осаду	**F**

10. Розгляньте твердження , що стосуються кристалогідратів.

Якщо залишити безводний купрум(II) сульфат у вологому повітрі, він може перетворитися на кристалогідрат.	**T**
Клатрати відрізняються від кристалогідратів типом взаємодії між водою та іншою частиною кристалу	**T**
Процес видалення води з кристалогідрату є фізичним процесом, а не хімічним процесом.	**F**
Після повного зневоднення кристалогідрату кількість речовини солі не змінюється	**T**
Після повного розчинення кристалогідрату у воді молекули кристалізаційної води не відрізняються від інших молекул води в розчині	**T**
Якщо масова частка води у кристалогідраті становить 50%, це не означає, що в ньому міститься 1 моль води на 1 моль солі.	**T**

11. Суміш, що складається з 75% N_2, 20% O_2, 5% CO_2 за об'ємом, розділили на дві рівні частини. Одну з них пропустили над розпеченою мідною решіткою, а іншу барботували крізь 1М розчин KOH об'ємом 50 мл. Маса розчину після поглинання газу становила 52,2 г. Після барботування в газовій суміші залишилося лише дві речовини. Густина розчину дорівнює 1 кг/л.

В утвореній газовій суміші після барботування міститься 20% одного з газів	**F**
Початкова газова суміш за с.у. займає об'єм 24,5 л	**F**
Після пропускання суміші над решіткою, об'ємна частка одного з газів дорівнює 6,25%	**T**
Під час тривалого зберігання в герметичному контейнері тиск зменшуватиметься	**F**
Маса решітки збільшиться на 6,4 г	**T**
Маса газової суміші проущенної крізь розчин KOH дорівнює 29,6 г	**T**

12. 10% амальгама натрію (суміш натрію з ртуттю) масою 100 г утворилася в ході повного електролізу натрій хлориду на ртутному катоді. Після додавання води об'ємом 10 літрів (і вибуху) утворилися розчин і ще одна рідина.

Утворена рідина містить метал	**T**
Утворений розчин не містить металів	**F**
Одним із продуктів електролізу є газ	**T**
Утворився розчин із концентрацією більшою за 50 мМ	**F**
Утворена рідина буде плавати над водою	**F**
Утворений газ здатний реагувати з газоподібним бромом	**T**

13. Кисень здатний реагувати з простими речовинами, утворюючи сполуки, у яких ступінь окиснення Оксигену відрізняється від −2.

Є лише дві стабільні бінарні сполуки Гідрогену й Оксигену	**T**
Барій пероксид реагує з вуглекислим газом з утворенням гідроген пероксиду	**F**
KO_3 неможливо синтезувати з кисню	**T**
KO_2 реагує з водою з виділенням газу	**F**
В усіх пероксидах ступінь окиснення Оксигену однаковий	**T**
Здатність металів до утворення надпероксидів зростає зліва направо в періоді	**F**

14. Твердження щодо властивостей Флуору та його сполук.

F_2 є потужним окисником	**T**
SF_4 та SF_6 є інертними газами	**F**
Флуорид-аніон неможливо окиснити в ході хімічних перетворень (окрім електролізу)	**T**
Для Флуору відомо лише два ступені окиснення	**T**
Флуор і Оксиген утворюють бінарні сполуки	**T**
У сполуці F_2 відсутній π-зв'язок	**T**

15. SiO_2 є малореакційноздатною сполукою, проте деякі її реакції мають важливе індустріальне значення. мають важливе індустріальне значення.

Чистий кремній можливо добути з піску	**T**
Формульна одиниця натрій силікату містить щонайменше 6 атомів	**T**
Пісок реагує з HF з утворенням молекули, що містить 9 атомів	**T**
SiO_2 може бути утворений із SiH_4 та SiF_4; обидві реакції є окисно-відновними	**F**
Силікатна кислота може бути утворена з SiO_2 та води в одну стадію	**F**
Кварц та пісок мають однаковий якісний склад	**T**

II тур

Завдання 8.1. Елемент енергозбереження

Автор: Микита Іваниця

В умовах суттєвого обмеження електропостачання павербанки та батареї стали незамінними щоденними супутниками ледь не кожного українця. Проте роботу й виробництво більшості сучасних батарей неможливо уявити без використання сполук елемента **X**. Так, ключову роль у накопиченні електричної енергії в сучасних акумуляторах і зарядних станціях відіграють сполуки **A** і **B**, які містять відповідно 4,40 % та 7,09 % металу **X**.

Проста речовина **X** є дуже реакційноздатним металом, який може реагувати навіть з азотом повітря. У результаті реакції **X** з N_2 (реакція I) утворюється єдина сполука **C**, а маса сухого залишку на 67,3% більша за масу початкового металу **X**.

X також взаємодіє з водою з утворенням речовини **D**, що добре дисоціює у воді, і газу **E** – простої речовини (реакція II). Речовина **D** у водному розчині виявляє основні властивості: зокрема, при реакції **D** з HCl утворюється розчин сполуки **F** (реакція III)**,** а при пропусканні надлишку CO_2 через розчин утворюється малорозчинна у воді сполука **G** (реакція IV), яка і є вихідною сполукою для одержання **A** та **B**.

1.1. **Визначте** елемент **X**

Li

1.2. **Визначте** сполуки **C-G**

C	D	E	F	G
Li_3N	**LiOH**	**H_2**	**LiCl**	**Li_2CO_3**

1.3. **Запишіть** рівняння реакцій I-IV

I	**$6\ Li + N_2 \rightarrow 2\ Li_3N$**
II	**$2\ Li + 2\ H_2O \rightarrow 2\ LiOH + H_2$**
III	**$LiOH + HCl \rightarrow LiCl + H_2O$**
IV	**$2\ LiOH + CO_2 \rightarrow Li_2CO_3$**

Для одержання електрохімічно важливих сполук **A** і **B** використовуються такі реакції (наведено схеми реакцій):

(V) **G** + $FePO_4$ + C (вугілля) → **A** + H_2O + CO + CO_2 (750^oC)

(VI) **G** + Co_3O_4 + O_2 → **B** + CO_2 (750^oC)

Кобальт у сполуці B входить до складу аніона і має ступінь окиснення +3.

1.4. **Запишіть** брутто формулу сполук **A** і **B**.

A	B
$LiFePO_4$	**$LiCoO_2$**

1.5. **Визначте** окисник і відновник у кожній з реакції (V і VI).

$Li_2CO_3 + 2\ FePO_4 + C \rightarrow LiFePO_4 + H_2O + CO + CO_2$ **окисник Fe^{3+} у складі $FePO_4$**

відновник C
$6\ Li_2CO_3 + 4\ Co_3O_4 + O_2 \rightarrow 12\ LiCoO_2 + 6\ CO_2$ **окисник O_2** **відновник Co^{2+} у складі Co_3O_4**

1.6. **Вкажіть** ступені окиснення всіх елементів в сполуках **A**, **B** та Co_3O_4.

A	**Li = +1; Fe = +2; P = +5; O = -2**
B	**Li = +1; Co = +3; O = -2**
Co_3O_4	**Co = +2, +3 або + 2.67; O = -2**

Завдання 8.2. Базові елементи

Автор: Антон Ганопольський

Дві сполуки – H_3XO_3 та H_3YO_3 – утворені елементами **X** та **Y.** Сполука H_3XO_3 може бути добута в реакції 1 г газу X_2H_6 з водою з виділенням 4,8 л водню (за н.у.). Тверда речовина YH_3 також реагує з водою з утворенням водню. З 1 г YH_3 при цьому утворюється 2.6 г H_3YO_3.

2.1. **Визначте** елементи **X** та **Y.**

X	Y
B	**Al**

2.2. **Напишіть** такі рівняння реакцій (якщо реакція не відбувається – напишіть «не реагує»)

X_2H_6 з водою	**$B_2H_6 + 6H_2O \rightarrow 2H_3BO_3 + 6H_2$**
YH_3 з водою	**$AlH_3 + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + 3H_2$**
H_3XO_3 з HCl	**Не реагує**
H_3XO_3 з NaOH	**$4\ H_3BO_3 + 2NaOH \rightarrow Na_2B_4O_7 + 7H_2O$**
H_3YO_3 з HCl	**$Al(OH)_3 + 3HCl \rightarrow AlCl_3 + 3H_2O$**
H_3YO_3 з NaOH	**$Al(OH)_3 + NaOH \rightarrow Na[Al(OH)_4]$**

Елемент **Y** часто міститься в рудах у складі H_3YO_3**;** з них його очищають у процесі Байєра. Після обробки лугом руд, що містять H_3YO_3, утворюється розчинна у воді сполука **A**. 3% (за масою) розчин **A** має молярну концентрацію 0,254 М.

Далі в процесі очищення **Y** розчин **A** вводять у реакцію з **CO_2**, унаслідок чого осаджується H_3YO_3, який при 1200°C розкладається з утворенням оксиду **B**. Оксид **B** є дуже стабільним, тому його прямий електроліз з утворенням **Y** є неможливим в індустріальних умовах.

Оксид B розчиняють в розплаві **Y**-вмісної сполуки **C** з масовою часткою Флуору 54,32 % при 900°C та електролізують з утворенням чистого **Y**.

2.3. **Визначте** сполуку **C.**

Сполука C містить флуор та алюміній, проте не є флуоридом алюмінію, оскільки надане значення масової частки не збігається з теоретично розрахованим для AlF_3. Якщо прийнтяи, що сполука містить 6 атомів флуору, то маса залишку складає 95.87 г/моль, а склад сполуки млжна записати як E_xAlF_6 (два атоми алюмінію не може бути в формулі через повну компенсацію зарядів флуору). Якщо заряд E = +3, то M(E) = 68,87 г/моль (не підходить). Якщо заряд E = +2, то M(E) = 45.91 (не підходить). При заряді E = +1, M(E) = 22.95, що

відповідає Na. За менших кількостей фтору в молекулі маса залишку не відповідає сумі атомних мас існуючих елементів за умови збереження електронейтральності молекули. Відповідно,

C - Na_3AlF_6

2.4. **Визначте** сполуки **A** і **B**

Оскільки Y – це Al, то при взаємодії NaOH з $Al(OH)_3$ можуть утворюватися сполуки складу $Na_x[Al(OH)_{3+x}]$, де x = 1,2,3. Молярна маса сполуки A = 1000·0,03/0,254 = 118 г/моль, що відповідає $Na[Al(OH)_4]$.

$2\ Al(OH)_3 \rightarrow Al_2O_3 + 3\ H_2O$, що є типовою реакцією розкладу слабкої основи, а E_2O_3 є типовим складом оксиду для елементу у ступені окиснення +3.

A - **$Na[Al(OH)_4]$** **B -** **Al_2O_3**

2.5. **Напишіть** рівняння реакції утворення оксиду **B**, що відбувається в процесі Байєра.

$2\ Al(OH)_3 \rightarrow Al_2O_3 + 3\ H_2O$

З руди масою 3,5 т було виділено 1 т **Y.** Припустимо, що всі реакції проходять кількісно (з виходом 100%).

2.6. **Визначте** масову частку домішок у руді.

Якщо прийняти, що всі реакції відбулись кількісно, то $n(Al)=n(Al(OH)_3)$, то для одержання 1 т Al необхідно переробити $(1/27) \cdot (27+17\cdot3) = 2{,}9$ тон $Al(OH)_3$.

Тоді масова частка $Al(OH)_3$ в руді складає 82,54%, а масова частка домішок складає 17,46% відповідно

Відповідь: **17,46%**

Задача 3. Similis simili Gaudet

Автор: Микита Іваниця

«Подібне радіє подібному»

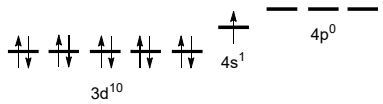
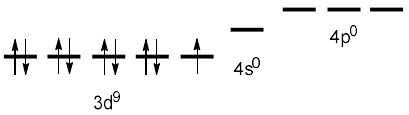
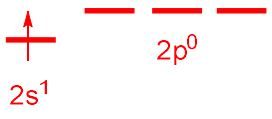
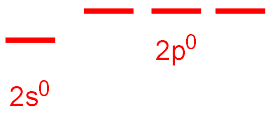
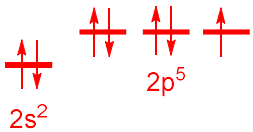
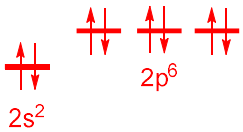
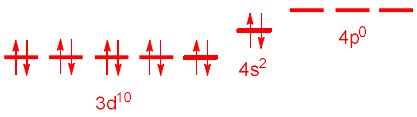
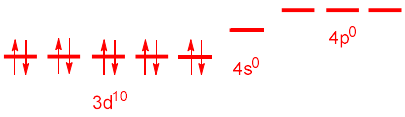
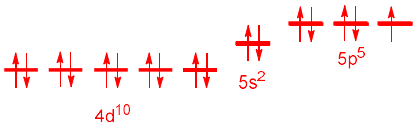
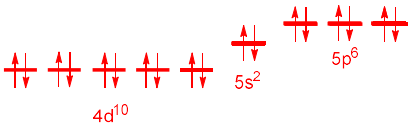
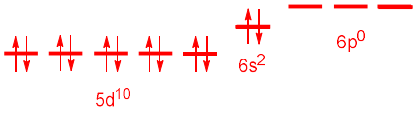
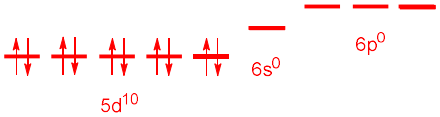
- Цицерон

Для розуміння напряму хімічних реакцій в неорганічній хімії дуже корисною є **теорія жорстких і м'яких кислот та основ Льюіса і Пірсона**. Проте фундаментом цієї теорії є відмінне від традиційного визначення понять «кислота» і «основа». Уявіть, що:

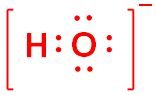
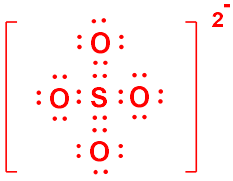
кислота - це частинка, яка в процесі реакції приймає пару електронів (має вільні орбіталі),

основа - це частинка, яка є донором електронної пари в реакції (має неподілену пару електронів)

3.1.Для атомів **Li, Hg, Zn, F, I** та відповідних іонів **запишіть** електронні конфігурації.

Елемент	Електронна конфігурація	Частинка	Електронна конфігурація
Cu (приклад)		Cu^{2+}	
Li		Li^{+}	
F		F^{-}	
Zn		Zn^{2+}	
I		I^{-}	
Hg		Hg^{2+}	

3.2.Для багатоатомних частинок BH_3, OH^-, CO, SO_4^{2-} **наведіть** структури Льюіса:

H_2O (приклад)	BH_3	OH^-	CO	SO_4^{2-}
				

3.3.**Оберіть** з наведеного переліку кислоти та основи Льюіса, використовуючи наведені визначення:

Li^+, F^-, Al^{3+}, S^{2-}, Zn^{2+}, Hg^{2+}, Ag^+, I^-, BH_3, OH^-, CO, SO_4^{2-}

Кислоти Льюіса	Основи Льюіса
Li^+, Al^{3+}, Zn^{2+}, Hg^{2+}, Ag^+, BH_3	F^-, S^{2-}, I^-, OH^-, CO, SO_4^{2-}

Кожна частинка має певний радіус та заряд, що за теорією Пірсона характеризує її як м'яку або жорстку кислоту/основу Льюїса.

М'яка кислота/основа має великий йонний (або атомний) радіус і низький заряд, тобто низьку густину заряду.

Жорстка кислота/основа має малий радіус і високий заряд, тобто високу густину заряду.

Згідно з теорією Пірсона, **жорсткі кислоти** утворюють міцніші зв'язки з **жорсткими основами**, тоді як **м'які кислоти** утворюють міцніші зв'язки з **м'якими основами**.

3.4.**Розташуйте** знаки «<» та «>» для встановлення порядку зміни радіусу в рядах:

$Na^+ > Mg^{2+} > Al^{3+}$(приклад)	
$Cu^+ < Ag^+ < Au^+$	$N^{3-} > O^{2-} > F^-$
$Co^+ > Co^{2+} > Co^{3+}$	$Cl^- < Br^- < I^-$
$Cr^{2+} > Fe^{2+} > Cu^{2+}$	$Cl^- > Ar > K^+$

3.5.На основі періодичних закономірностей зміни радіусів частинок та їх зарядів **визначте**, до якої категорії належать наведені частинки:

Li^+, F^-, Al^{3+}, S^{2-}, Hg^{2+}, Ag^+, I^-, OH^-, CO, SO_4^{2-}

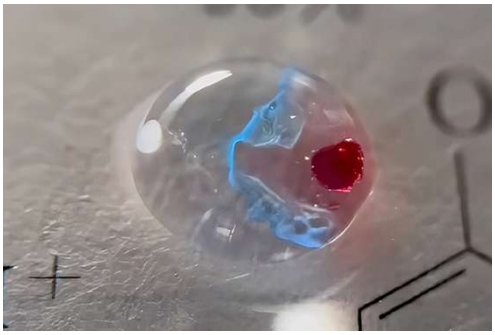
Жорсткі кислоти	**Жорсткі основи**
Li^+, Al^{3+} Zn^{2+}	**F^-, OH^-, SO_4^{2-}**
М'які кислоти	**М'які основи**
Hg^{2+}, Ag^+, BH_3	**S^{2-}, I^-, CO**

3.6.Користуючись **теорією жорстких та м'яких кислот Льюіса та Пірсона**, **визначте**, у який бік буде зміщена рівновага в наведених реакціях – в бік продуктів чи реагентів?

Реакції:	**Рівновага зміщена в бік…**
$BaS + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4 + S^{2-}$(приклад)	Продуктів реакції
$Ag^+ + LiI \rightarrow AgI + Li^+$	**Продуктів реакції**
$HF + I^- \rightarrow F^- + HI$	**Реагентів реакції**
$BH_3 + CO \rightarrow BH_3CO$	**Продуктів реакції**
$ZnF_2 + I^- \rightarrow ZnI_2 + F^-$	**Реагентів реакції**
$HgI_2 + 2F^- \rightarrow HgF_2 + 2\ I^-$	**Реагентів реакції**
$HgS + 2SO_4^{2-} \rightarrow HgSO_4 + S^{2-}$	**Реагентів реакції**
$AlI_3 + 3OH^- \rightarrow Al(OH)_3 + 3I^-$	**Продуктів реакції**

Задача 4. Куди ж без неї…

Автор: Андрій Сімонов



У старій університетській лабораторії, де на полицях стояли потемнілі від часу реактиви, а повітря зберігало запах розчинників, юний першокурсник отримав своє перше лабораторне завдання. Йому передали скляну банку з рожевими кристалами $CoSO_4 \cdot 7H_2O$, що містять нерозчинні домішки, тому потребують очищення.

Його наставник пояснив, що одним із найефективніших способів очищення твердих речовин є перекристалізація – процес, який ґрунтується на різній розчинності речовини за різних температур. У довіднику вони знайшли, що розчиність безводної солі кобальт(II) сульфату в воді становить 36,3 г/100 г води за температури +20°C і 49,3 г/100 г води за температури +80°C.

4.1.**Розрахуйте** масу води, яку потрібно взяти, щоб при розчиненні 628 г кристалогідрату отримати насичений розчин за +80°C

З 628 г кристалогідрату утвориться 346,41 г кобальт(II) сульфату та 281,59 г води.

Для розчинення 346,41 сульфату необхідно взяти 702,66 г води.

А отже, необхідно додати 421,07 г води

4.2.**Розрахуйте** масу кристалогідрату, що випаде в осад після охолодження розчину до +20°C

Нехай при кристалізації випаде x г кристалогідрату. У ньому міститься 0,5516x – кобальт(II) сульфату та 0,4484x води. Звідси:

$(346,41 – 0,5516x)/(702,66 – 0,4484x) = 0,363$

$346,41 – 0,5516x = 255,07 – 0,163x$

$91,34 = 0,3886x$

x = 235,05 г

4.3.Розрахуйте молярну концентрацію, моляльну концентрацію та масову частку $CoSO_4$ в охолодженому до +20°C розчині. Вважайте, що густина розчину ρ = 1,30 г/ мл

Молярна концентрація:
Маса $CoSO_4$, що залишилась у розчині:
$m\ CoSO_4 = 0,5516 \cdot (628 – 235,05) = 216,75$ г

$n = 216,75/155 = 1,40$ моль

$m_{розчину} = 628 + 421,07 – 235,05 = 814,02$ г

$V = 814,02/1,30 = 626,17$ мл=0,62617 л

$C = 1,40/0,62617 = 2,24$ M

Моляльна концентрація:

1,40/(814,02 – 216,75) = 1,40 моль/597,27 г = 1,40 моль/0,59727 кг = 2,3440 моль/кг

Масова частка:

w = 216,75/814,02 = 0,2663 (26,63 %)

4.4.Розрахуйте вихід перекристалізації

Вихід (%) = 235,05/628 = 37,43 %

4.5.Якщо вважати, що цю речовину можна очистити після 5 перекристалізацій, **розрахуйте,** яку масу кристалогідрату буде одержано наприкінці.

$\eta = (0,3743)^5 = 0,007347$ (0,7347 %)

m($CoSO_4$) = 628·0,007347 = 4,614 г

Задача 5. Серія експериментів з E

Автор: Владислав Омелянчук

Ви – хімік-лаборант, який бере участь у розробці періодичної системи. Щоб перевірити ваш професіоналізм, керівник доручив вам провести низку дослідів з елементом **E**. Ваше завдання – пройти це випробування та стати гідним учнем свого вчителя.
Перший дослід полягав у повному відновленні оксиду елемента **E** масою 10,2 г. Після відновлення воднем ви зважили сухий залишок і одержали 7,08 г продукту.

5.1. **Знайдіть** масу Оксигену в оксиді, визначте найпростішу формулу оксиду та встановіть елемент **E**. Зверніть увагу, що оксид **E** білого кольору.

m(O) = 10,2 – 7,08 = 3,12 г
n(O) = 3,12/16 = 0,195 моль
Нехай молярна маса E дорівнює x, тоді:
n(E) = 7,08/x
n(E)/n(O) = 7,08/0,195x
При співвідношенні n(E)/n(O) = 1/2
x= 72,6, отже M(E) = 72,6 г/моль
E – Ge, його оксид – GeO_2

У другому експерименті 2,70 г оксиду елемента **E** розчинили у хлоридній кислоті унаслідок чого одержали летку хлоровмісну рідину **A** об'ємом 2.94 мл (за н.у. густина дорівнює 1,88 г/$см^3$), що містить **E**. Під час реакції речовини **A** за високої температури з простою речовиною **E** утворюється 7,44 г бінарної сполуки **B**.
5.2 **Встановіть** формулу хлориду **A** та продукту **B**, **підтвердіть** математичними розрахунками.

n(A)=n(GeO_2)
m(A) = 2.94·1.88 = 5,53 г
M(A) = (5,53/2,7)*(72,6+16*2) = 214,2 що відповідає $GeCl_4$
В ході утворення B реагують тільки $GeCl_4$ та Ge. Оскільки інших продуктів реакції не вказано, то вся маса продукту є сумою мас хлориду та простої речовини. Таким чином знаходимо, що прореагувало 1,91 г Ge. Знаходимо співвідношення Ge та $GeCl_4$ як 1:1, і записуємо реакцію:
Ge + $GeCl_4$ → 2 $GeCl_2$
Відповідно, B – $GeCl_2$

Ge – елемент 14 групи, має 4 електрони на зовнішньому рівні, тому проявляє ступені окиснення +2 та +4.

Далі Вам необхідно порівняти елемент **E** з двома його найближчими сусідами у відповідному періоді.
5.3. **Розташуйте** ці елементи за зростанням радіуса атома.

As < Ge < Ga

5.4. Як **змінюється** потенціал йонізації (з утворенням катіону) в цьому ряді? Розташуйте ці елементи в порядку зростання потенціалу.

Ga < Ge < As

5.5. **Запишіть** електронну конфігурацію атому Е та вкажіть яку конфігурацію має його йон +4.

Ge: [Ar] $3d^{10}$ $4s^2$ $4p^2$

Ge^{4+}: [Ar] $3d^{10}$

Ви пройшли випробування Вашого вчителя і стали вправним хіміком. З роками ви змогли отримати ізотоп елементу ^{73}**E**, для якого характерне К-захоплення, з періодом напіврозпаду 271 день.
К-захоплення – це захоплення ядром атома електрону з найближчого до ядра енергетичного рівня. Наприклад $^{64}_{29}Cu + ^{0}_{-1}e \rightarrow ^{64}_{28}Ni$

5.6. Ви спостерігали за зразком протягом 1084 днів, маючи на початку 146 г цього ізотопу. **Знайдіть** кількість ядер, що залишилися та зміну активності джерела.

Знайдемо кількість періодів напіврозпаду за час експерименту:
n = 1084/271 =4
Початкова кількість ядер: $(146/73) \times 6{,}02 \times 10^{23} = 1{,}204 \times 10^{24}$
Кількість ядер, що залишилися: $1{,}204 \times 10^{24} \times 0{,}5^4 = 7{,}525 \times 10^{22}$
Активність пропорційна кількості радіоактивних ядер, тому зменшилася еквівалентно до зміни кількості ядер

5.7.**Напишіть** у який елемент переходить елемент **E** при К-захопленні?

Під час К-захоплення порядковий номер зменшується на 1, тому Ge переходить у Ga.

Задача 6. Процес

Автор: Олег Комарницький

Сульфатна кислота відома людству вже понад тисячу років: ще середньовічні алхіміки називали її «купоросною олією» та вважали однією з найтаємничіших речовин. Проте справжній прорив у її використанні відбувся під час промислової революції, коли стало зрозуміло, що без неї неможливе масове виробництво добрив, металів і багатьох хімічних продуктів. Цікавий факт: у XIX столітті кількість виробленої сульфатної кислоти прямо пов'язували з економічною могутністю держави.

Сьогодні сульфатну кислоту широко використовують у побуті та промисловості. Вона міститься в автомобільних акумуляторах, застосовується у виробництві мийних засобів, пластмас і лікарських препаратів. Хоча ця речовина є дуже їдкою й небезпечною, сучасні технології дають змогу безпечно й ефективно отримувати її у великих масштабах.

Процес виробництва сульфатної кислоти можна описати такими стадіями:

(I) Пірит (FeS_2) спалюють до сполуки, що містить Ферум у ступені окиснення +3, та трьохатомного газу;
(II) утворений газ каталітично окиснюють до бінарної сполуки;
(III) утворену на стадії (II) бінарну сполуку поглинають сульфатною кислотою з утворенням олеуму;
(IV) олеум розбавляють водою до потрібної концентрації

6.1. Напишіть рівняння реакцій, що описують процеси (I), (II) та (IV)

(I)	$4FeS_2 + 11O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 8SO_2$
(II)	$2SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3$
(IV)	$H_2S_2O_7 + H_2O \rightarrow 2H_2SO_4$

На стадії (II) утворюється газоподібний продукт за умов реакції. 2,5 літри вихідної газової суміші, що містить 10% домішок за об'ємом, прореагували в гнучкому контейнері, який розширюється в ході процесу.

6.2. **Розрахуйте,** у скільки разів зміниться об'єм суміші після проходження реакції, якщо співвідношення об'ємів кисню до іншого реагенту дорівнює 4:1. Врахуйте, що 10% об'єму займають домішки, та **підтвердьте** відповідь розрахунками

У процесі синтезу сульфатної кислоти відбувається окиснення сульфур(IV) оксиду за рівнянням $2SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3$.
Початковий об'єм газової суміші становить 2,5 л, з яких 10% припадає на домішки, які не беруть участі в реакції. Отже, об'єм реагуючих газів дорівнює 2,25 л. За умовою співвідношення об'ємів кисню та сульфур(IV) оксиду дорівнює 4 : 1, тому об'єм SO_2 становить 0,45 л, а об'єм O_2 — 1,80 л. Відповідно до стехіометрії реакції на 2 об'єми SO_2 необхідний 1 об'єм O_2, отже кисень перебуває в надлишку, а лімітуючим реагентом є сульфур(IV) оксид. Об'єм утвореного SO_3 дорівнює об'єму витраченого SO_2 і становить 0,45 л, при цьому витрачається 0,225 л O_2, а надлишок кисню після реакції дорівнює 1,575 л. Загальний об'єм газової суміші після реакції дорівнює 2,275 л. Таким чином, об'єм газової суміші зменшився у 2,5/2,275 = 1.1 разів

Зміна: зменшився в **1.1 разів**

6.3. **Розрахуйте** тиск газової суміші продуктів після завершення реакції (II) в посудині об'ємом 2 л та за температури **673**K, якщо в посудині міститься 0.05 моль речовин (як продуктів, так і реагентів).

PV=Nrt
P=nRT/V= 0,05*8,314*673/2 = 140 кПа
Тиск: 140 кПа

У ході процесу (III) утворюється розчин сполуки **A** в сульфатній кислоті (олеум). 70% сульфатна кислота здатна реагувати зі сполукою **A** з утворенням 20% олеуму (20% розчин **A** в сульфатній кислоті).

6.4. **Визначте** сполуку **A**

Сполука **A** — це **SO_3**

6.5. **Яка маса продукту реакції (II)** необхідна для отримання 1 т 20% олеуму з відповідної кількості 96% сульфатної кислоти?

Нехай маса 96% H_2SO_4 = m
Тоді:
- вода в ній: 0.04m

Частина SO_3 піде на зв'язування води:
$H_2O + SO_3 \rightarrow H_2SO_4$
Масове співвідношення:

80/18 ≈ 4.44
Отже, SO_3 на воду:
0.04m·4.44=0.1776m
Загальна маса SO_3:
$m(SO_3)$=200+0.1776m
Баланс мас:
m+(200+0.1776m)=1000m
1.1776m=800 m≈679.6 кг
Маса SO_3:
200+0.1776·679.6≈320.7 кг

6.6. **Який об'єм** 70% сульфатної кислоти (густина дорівнює 1,52 кг/л) можна отримати з 1 т 20% олеуму в ході процесу (IV)?

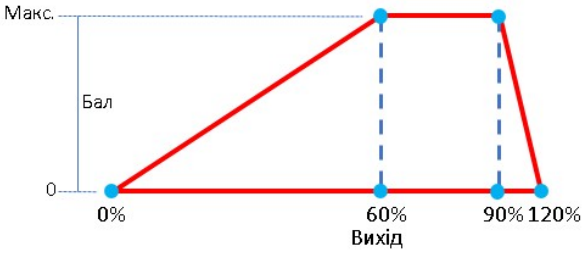
$SO_3+H_2O \rightarrow H_2SO_4$
$m(H_2O)/m(SO_3)$ = 18/80 =0.225
$m(H_2O)$ = 200·0.225 = 45 кг
$m(H_2SO_4$ (з $SO_3))$= 200 + 45 = 245 кг
$m(H_2SO_4$ загальна) = 800 + 245 = 1045
W = 0.70 = 1045/M
M=104,5/0,70= 1493 кг
V=1493/1,52 ≈ 982 л

Практичний тур

Завдання 1. Синтез комплексної сполуки «Феріоксалат калію»

Автор: Ляпунов Олександр

Синтез комплексної сполуки при взаємодії розчинів ферум(III) хлориду та калій оксалату. Продукт випадає в осад при охолодженні, та після обов'язкової декантації маточного розчину очищується перекристалізацією. Після другої декантації та просушування на фільтрувальному папері продукт зважують та розраховують вихід. Оцінюється вихід продукту (**після висушування та перезважування**) за методом трапеції. Вихід 60-90% повний бал; від 0 до 59% та від 91 до 120% пропорційне зменшення від максимуму до 0; інші значення – 0 балів.



Типові помилки – неправильний об'єм розчину ферум(III) хлориду та недостатній час охолодження у льодовій бані.

Додатково оцінювався розрахунок виходу продукту з експериментального значення маси. Теоретичний вихід становить 4,86 г.

Завдання 2. Якісний аналіз

Автор: Ляпунов Олександр

Задача – визначити вміст кожної пробірки, що містять розчини 6 неорганічних речовин попарним злиттям цих розчинів. Кожна речовина вважається визначеною, якщо правильно вказано номер пробірки та наведено рівняння реакцій які є необхідними для визначення речовин: рівняння, та *2 номери пробірок*, де містяться речовини, між якими ця реакція відбувалась.

LX Всеукраїнська олімпіада з хімії, 3-й етап

	$BaCl_2$	Na_2CO_3	Na_3PO_4	$AgNO_3$	$Ca(NO_3)_2$	HCl
$BaCl_2$		↓білий	↓білий	↓білий	–	–
Na_2CO_3	↓білий		–	↓білий (сірий)	↓білий	↑
Na_3PO_4	↓білий	–		↓жовтий	↓білий	–
$AgNO_3$	↓білий	↓білий (сірий)	↓жовтий		–	↓білий
$Ca(NO_3)_2$	–	↓білий	↓білий	–		–
HCl	–	↑	–	↓білий	–	

Приклад заповнення таблиці:

Речовина	**$BaCl_2$**	**Na_2CO_3**	**Na_3PO_4**	**$AgNO_3$**	**$Ca(NO_3)_2$**	**HCl**
Пробірка	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**

Відповідно, нижче наведені всі реакції, які можна отримати попарним зливанням та побачити видимі зміни в пробірці.

Рівняння реакції	**№1**	**№2**
$BaCl_2 + Na_2CO_3 \rightarrow BaCO_3\downarrow + 2NaCl$	**1**	**2**
$3BaCl_2 + 2Na_3PO_4 \rightarrow Ba_3(PO_4)_2\downarrow + 6NaCl$	**1**	**3**
$BaCl_2 + 2AgNO_3 \rightarrow Ba(NO_3)_2 + 2AgCl\downarrow$	**1**	**4**
$Na_2CO_3 + 2AgNO_3 \rightarrow Ag_2CO_3\downarrow + 2NaNO_3$	**2**	**4**
$Na_2CO_3 + Ca(NO_3)_2 \rightarrow 2NaNO_3 + CaCO_3\downarrow$	**2**	**5**
$Na_2CO_3 + 2HCl \rightarrow 2NaCl + CO_2\uparrow + H_2O$	**2**	**6**
$Na_3PO_4 + 3AgNO_3 \rightarrow Ag_3PO_4\downarrow + 3NaCl$	**3**	**4**
$2Na_3PO_4 + 3Ca(NO_3)_2 \rightarrow Ca_3(PO_4)_2\downarrow + 6NaNO_3$	**3**	**5**
$AgNO_3 + HCl \rightarrow AgCl\downarrow + HNO_3$	**4**	**6**

LX Всеукраїнська олімпіада з хімії, 3-й етап

Нижче наведені всі варіанти комбінацій розташування реактивів, які могли у вас бути.

Варіант	$BaCl_2$	Na_2CO_3	Na_3PO_4	$AgNO_3$	$Ca(NO_3)_2$	HCl
1	6	2	1	5	3	4
2	5	4	6	3	1	2
3	4	3	6	2	5	1
4	3	6	5	4	2	1
5	1	5	4	2	6	3
6	6	2	1	5	3	4
7	5	4	6	3	1	2
8	4	3	6	2	5	1
9	3	6	5	4	2	1
10	1	5	4	2	6	3
11	6	2	1	5	3	4
12	5	4	6	3	1	2
13	4	3	6	2	5	1
14	3	6	5	4	2	1
15	1	5	4	2	6	3
16	6	2	1	5	3	4
17	5	4	6	3	1	2
18	4	3	6	2	5	1
19	3	6	5	4	2	1
20	1	5	4	2	6	3
21	6	2	1	5	3	4
22	5	4	6	3	1	2
23	4	3	6	2	5	1
24	3	6	5	4	2	1
25	1	5	4	2	6	3
26	6	2	1	5	3	4
27	5	4	6	3	1	2
28	4	3	6	2	5	1
29	3	6	5	4	2	1
30	1	5	4	2	6	3
31	6	2	1	5	3	4
32	5	4	6	3	1	2
33	4	3	6	2	5	1
34	3	6	5	4	2	1
35	1	5	4	2	6	3
36	6	2	1	5	3	4
37	5	4	6	3	1	2
38	4	3	6	2	5	1
39	3	6	5	4	2	1
40	1	5	4	2	6	3
41	6	2	1	5	3	4
42	5	4	6	3	1	2

LX Всеукраїнська олімпіада з хімії, 3-й етап

9 клас
I тур

Завдання 9.1. Відчуваєш сссилу?

Автор: Єва Шевченко

Новий елемент виявили в мінералі, знайденому у 1764 р. у свинцевому руднику поблизу шотландського села, яке згодом дало назву новому елементу. Присутність у цьому мінералі оксиду нового металу було встановлено майже через 30 років, у 1790 р., Адером Кроуфордом і Вільямом Крюйкшенком.

Описаний метал відноситься до групи лужно-земельних. Юний хімік аналізував суміш, що складається з металу **X** та його карбонату (масова частка елемента **X** у суміші становить 84%). Після розчинення 25,0 г суміші у хлоридній кислоті об'єм газу, що виділився, становив 5,38 л за н.у.

1.1. **Встановіть** метал **X**, **наведіть** відповідні рівняння реакцій

Лужно-земельні метали – метали II групи:
$X + 2HCl = XCl_2 + H_2$
$XCO_3 + 2HCl = XCl_2 + H_2O + CO_2$
Нехай n_1 -кількість речовини металу **X**, n_2 - кількість речовини карбонату XCO_3
$n_{газ} = 5,38/22,4 = 0,240$ моль, маємо систему рівнянь: $n_1+n_2=0,240$ моль. Позначимо молярну масу металу за М. Тоді маса металу в суміші становить $0,84 \cdot 25,0 = 21$ г, а молярна маса становить $21/0,24 = 85,5$ г/моль, це Стронцій.

X – Sr

$Sr + 2HCl = SrCl_2 + H_2$

$SrCO_3 + 2HCl = SrCl_2 + H_2O + CO_2$

1.2. **Обчисліть** масові частки компонентів суміші.

З системи з п. 1.1. отримуємо $n_2 = 0,0647$ моль; $n_1 = 0,24 - 0,0647 = 0,1753$ моль
$w(Sr) = 15,4/25 = 0,616$; $w(SrCO_3) = 9,6/25 = 0,384$
w(X) = 61,6% **w(карбонату) = 38,4%**

1.3. **Визначте** об'єм 37% хлоридної кислоти (густина становить 1,19 г/мл), що необхідний для реакції з 25,0 г наведеної суміші.

$n(HCl) = 2 \cdot (0,1753 + 0,0647) \cdot n(HCl) = 0,48$ моль
$m(HCl) = 0,48 \cdot 36,5 m(HCl) = 17,5$ г
$m_{розчину} = 17,5/0,37 = 47,3$ г
$V = 47,3/1,19 = 39,7$ мл
V = 39,7 мл

Сам метал **X** виділено в чистому вигляді сером Гемфрі Деві у 1808 р. за допомогою електролізу розплаву гідроксиду цього елемента.

1.4. **Напишіть** рівняння електролізу гідроксиду металу **X**. **Запропонуйте** інший метод отримання чистого металу, **наведіть** рівняння реакції.

$2Sr(OH)_2 = 2Sr + O_2 + 2H_2O$

$2Al + 3SrO = Al_2O_3 + 3Sr$

LX Всеукраїнська олімпіада з хімії, 3-й етап

Завдання 9.2. Метод Мора

Автор: Маркіян Слоцький

Хімік Богдан, готуючись до олімпіади з хімії, вирішив розв'язати кілька практичних олімпіадних задач. Однією з них було кількісне визначення хлорид-іонів методом осаджувального титрування. Для цього Богдан поцупив у своєї викладачки 0,10 М розчин аргентум нітрату та провів три титрування 10,0 мл розчину натрій хлориду невідомої концентрації, додаючи до нього декілька крапель розчину натрій хромату як індикатора. Середній об'єм розчину аргентум нітрату, витрачений на титрування, становив 10,7 мл.

2.1. **Розрахуйте** концентрацію розчину натрій хлориду.

$C_{NaCl} = V_{титрант}C_{титрант}/V_{NaCl} = 0{,}1 \cdot 10{,}7/10{,}0 = 0{,}11$ М

$C_{NaCl} = 0{,}11$ М

2.2. **Розрахуйте** масову частку солі у розчині, якщо густина розчину 1,003 г/мл.

$W_{NaCl} = C_{NaCl}M(NaCl)/1000\rho = (0{,}11 \cdot (22{,}99 + 35{,}45))/(1{,}003 \cdot 1000) = 0{,}0064 = 0{,}64\%$

$W_{NaCl} = 0{,}64\%$

2.3. **Напишіть** рівняння реакцій, які відбуваються при титруванні та при взаємодії титранту з індикатором.

$2Ag^+ + CrO_4^{2-} = Ag_2CrO_4$

$Ag^+ + Cl^- = AgCl$

2.4. **Поясніть**, чому спочатку осаджується AgCl, а вже після нього Ag_2CrO_4.
$K_S(Ag_2CrO_4) = 1{,}3 \cdot 10^{-12}$, $K_S(AgCl) = 1{,}8 \cdot 10^{-10}$.

AgCl менш розчинний, ніж Ag_2CrO_4. Осад починає утворюватися, коли добуток концентрацій йонів перевищує ДР солі. Оскільки AgCl має меншу розчинність, його "поріг" осадження досягається першим.

2.5. **Напишіть** електронну конфігурацію останнього енергетичного рівня Ag.

$5s^1\,4d^{10}$

2.6. **Позначте**, які з наведених тверджень про титрування методом Мора є правильними, а які — хибними.

Концентрація індикатора не є важливою при титруванні хлорид-іонів.	Так	**Ні**
Як індикатор замість K_2CrO_4 можна використати KI ($K_S(AgI) = 8{,}5 \cdot 10^{-17}$)	Так	**Ні**
Методом Мора можна відтитрувати йони CO_3^{2-} ($K_S(Ag_2CO_3) = 8{,}1 \cdot 10^{-12}$), використовуючи індикатор K_2CrO_4.	Так	**Ні**
Титрування цим методом не можна проводити у кислому середовищі, оскільки хромат-іон перетворюється на дихромат-іон.	**Так**	Ні

2.7. **Позначте** йони, присутність яких в розчині не заважає визначенню хлорид-іонів за методом Мора. *Оберіть до п'яти відповідей.*

☐ Br^- ☐ I^- ☐ Pb^{2+} ☐ PO_4^{3-} ☐ **SO_4^{2-}**

☐ **Na^+** ☐ Ni^{2+} ☐ Al^{3+} ☐ **NO_3^-** ☐ Hg^{2+}

LX Всеукраїнська олімпіада з хімії, 3-й етап

Завдання 9.3. Кремонські скрипки

Автор: Сергій Пунін



Усі ми чули про найдорожчі у світі скрипки, створені **Антоніо Страдіварі** наприкінці XVII — на початку XVIII століття в італійському місті **Кремона**. Ці інструменти вирізняються унікальним, неповторним звучанням і збереглися в чудовому стані, що дозволяє продавати їх на аукціонах за десятки мільйонів доларів.

Прагнучи розкрити секрет довговічності та особливих акустичних властивостей кремонських скрипок, дослідники проаналізували хімічний склад лаків і деревини та дійшли висновку, що майстри приділяли значну увагу попередній обробці деревини, просочуючи її розчинами неорганічних речовин, доступних на той час.

Спираючись на отримані результати, дослідники припускають, що Страдіварі застосовував для обробки інструментів розчини натрій хлориду та поташу.

3.1. **Обчисліть** масу води, яку потрібно додати до 300 г натрій хлориду для отримання розчину з масовою часткою солі 10%.

Нехай треба додати x г води
Тоді 300/(300 + x) = 0,1
Звідки x = 2700 г
$m(H_2O) = 2700$ г

М'яка лужна обробка із застосуванням поташу (K_2CO_3) дозволяла видалити органічні речовини – смоляні кислоти, таніни, цукри, олії тощо, – що запобігало знебарвленню та біологічній деградації деревини.

3.2. **Запишіть** *скорочене йонне* рівняння, яке пояснює, чому розчин поташу має лужне середовище.

$CO_3^{2-} + H_2O = HCO_3^- + OH^-$

3.3. **Обчисліть** pH 0,1M розчину K_2CO_3. $K_{a2}(H_2CO_3) = 4{,}7 \cdot 10^{-11}$, $K_w = 10^{-14}$.

pH розчину в основному обумовлений гідролізом карбонат-іону за першим ступенем
$CO_3^{2-} + H_2O = HCO_3^- + OH^-$

$$K_h = \frac{[OH^-][HCO_3^-]}{[CO_3^{2-}]} = \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{[OH^-]^2}{[CO_3^{2-}]}$$

Гідролізу піддається мала частка карбонат-іонів. Тому $[CO_3^{2-}] \approx 0{,}1$ М
Тоді:
$[OH^-] = 0{,}46 \times 10^{-2}$
pOH = 2,34
pH = 14 - 11,66 = 11,66
pH = 11,66

Хоча Антоніо Страдіварі є найвідомішим майстром Кремони, він був не єдиним видатним скрипковим майстром. Дослідження інструментів, виготовлених **Андреа Гварнері**, показали підвищений вміст алюмінію та ще одного елемента — **E**. Імовірно, для обробки деревини використовували алюмінієві галуни — кристалогідрати подвійних сульфатів із загальною формулою $EAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

3.4. **Встановіть** елемент **E**, якщо при нагріванні відповідного галуну він втрачає 45,58% маси.

Відносна молекулярна маса кристалогідрату:
$Mr(EAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O) = 18{,}02/0{,}4558 = 474{,}42$

Ar(E) = 39,1
Це Калій
E – K

Учителем Гварнері та Страдіварі був ще один відомий майстер Кремони — **Ніколо Аматі**. Дослідження його інструментів показали аномально високий вміст бору. Найімовірніше, під час обробки деревини він використовував буру ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$), відому людству ще з часів Стародавнього Єгипту.

3.5. Для очищення бури чудово підходить метод перекристалізації. **Обчисліть,** яка маса кристалогідрату $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ випаде в осад при охолодженні 500 г 35% розчину бури з 75°C до 25°C. Розчинність $Na_2B_4O_7$ складає 67,17 г на 100 г води при 75°C та 6,16 г на 100 г води при 25°C.

Масова частка безводної солі в кристалогідраті:
$w(Na_2B_4O_7) = 201,22/381,42 = 0,5276$
Маса солі в початковому розчині $m(Na_2B_4O_7) = 500 \text{ г} \cdot 0,35 = 175$ (г)
Нехай випало х г кристалогідрату, тоді:
$6,16/106,16 = (175-0,5276x)/(500-x)$
$x = 311$ г
$m(Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O) = 311$ г

Варто зазначити, що кремонські майстри були далеко не єдиними, хто експериментував з бурою. Приблизно в той самий час у Парижі Вільгельм Гомберг, особистий лікар племінника Людовіка XIV, проводив досліди з цією речовиною. У результаті він вперше отримав кислоту **А**, яка містить 17,49% бору за масою та ще два елементи.

3.6. **Встановіть** формулу кислоти **А**. Відповідь **підтвердіть** розрахунками.

Mr(A) = 10,81/0,1749 = 61,81
Ймовірно це оксигеновмісна кислота. Прийнявши, що вона містить 1 атом Бору, отримуємо H_3BO_3.
A - H_3BO_3

3.7. **Запишіть** скорочене йонне рівняння реакції, що пояснює, чому розчини кислоти **А** мають кисле середовище.

Борна кислота цікава тим, що кисле середовище її розчинів обумовлене не дисоціацією з утворенням протонів, а приєднанням гідроксид-йону
$H_3BO_3 + H_2O = [B(OH)_4]^- + H^+$

Завдання 9.4. Суміш обманка

Автор: Володимир Краплина

На початку XX століття сполука **X** була одним із найкращих люмінофорів. Проте сама по собі вона не світиться постійно — їй необхідне джерело енергії. Тоді розв'язанням цієї проблеми вважали додавання солей Радію. Саме таку суміш використовували для нанесення на циферблати годинників, компасів та інших приладів. Згодом стало зрозуміло, що Радій є небезпечним елементом. Але що ж являє собою загадкова сполука **X**?

Бінарну сполуку **X** спалили в атмосфері кисню за температури 900°C. У результаті утворилися дві бінарні сполуки: **А** — біла тверда речовина, та **Б** — безбарвний газ. Різниця мас отриманих **А** та **Б** становила 3,200 г. Після цього сполука **Б** знову прореагувала з киснем у присутності каталізатора V_2O_5, унаслідок чого утворилася єдина сполука **В** масою 14,805 г. Речовина **В** є рідиною за стандартної температури.

4.1. **Визначте** речовини **X**, **A**, **Б** та **B** та **наведіть** рівняння реакцій, які описують наведені вище перетворення. Відповідь **підтвердить** розрахунками.

З опису речовини **B** та реакції її утворення за допомогою V_2O_5 як каталізатора можна припустити, що речовина **B — SO_3**. Відповідно речовина **Б — SO_2**. З цього зробимо висновок, що речовина **X** — це сульфід металу, адже при спалюванні утворюється SO_2 та тверда сполука **A** (оксид металу). Тоді для визначення **A** та **X** знайдемо кількість речовини SO_2.

$n(SO_3) = m/M = 14,805/80,07 = 0,185$ моль

Відповідно за рівнянням реакції:

$n(SO_2) = n(SO_3) = 0,185$ моль

Запишемо рівняння реакції взаємодії кисню з сульфідом металу невідомого ступеню окиснення:

$Me_2S_x + 1,5xO_2 = Me_2O_x + xSO_2$

$n(Me_2O_x) = \frac{1}{x} n(SO_2)$

Знаючи різницю мас **A** та **Б** (SO_2) можемо розрахувати молярну масу **A**:

$\Delta m = m(\mathbf{A}) - m(SO_2)$

Відповідно отримаємо з формули:

$m(\mathbf{A}) = \Delta m + m(SO_2)$

Відповідно отримаємо з формули:

$n(SO_2)*M(A)/x = \Delta m + m(SO_2)$

Відповідно отримаємо з формули:

$M(\mathbf{A})/x = (\Delta m + m(SO_2))/ n(SO_2)$

Підставивши значення отримаємо:

$M(\mathbf{A})/x = 81,36$ г/моль

Відповідно отримаємо з формули розрахунок для молярної маси металу:

$2M(Me)/x = 65,36$ г/моль

Тоді проведемо підстановку x:

x = 1, тоді M (Me) = 32,68(немає розв'язків)

x = 2, тоді M (Me) = 65,36(Zn)

Отже металом є Zn, а речовинами **X** та **A** є ZnS та ZnO відповідно.

X – ZnS	**A - ZnO**	**Б - SO_2**	**B - SO_3**

4.2. **Розрахуйте** масу **X**, яку спалили на початку експерименту.

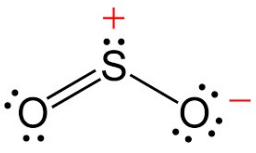
Знаємо, що $n(SO_2) = 0,185$ моль, тоді маса ZnS буде дорівнювати:

$m(ZnS) = n(SO_2)*Mr(ZnS) = 18,025$ г

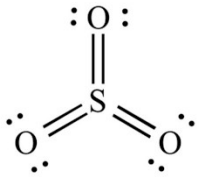
m(X) = 18,025 г

4.3. **Наведіть** просторову будову молекул речовин **Б** та **B** та **вкажіть** гібридизацію центральних атомів.

Б, sp^2



B, sp^2



Речовина **B** здатна розчинятися в концентрованій сульфатній кислоті з утворенням розчинів із масовою часткою **B** до **60%**. До такого розчину сульфатної кислоти з масовою часткою **B** **11,23%** додали **1,125 г** води. Після цього масова частка **B** у розчині становила **5,8%**.

4.4. **Розрахуйте** початкову масу розчину.

$H_2O + SO_3 = H_2SO_4$
$n(H_2O) = m(H_2O)/M(H_2O) = 0{,}0625$ моль
Тоді маса SO_3, яка прореагувала з водою: $m(SO_3)_{прореаг.} = n(H_2O)M(SO_3) = 5$ г
Тоді масова частка SO_3 в кінцевій суміші буде:

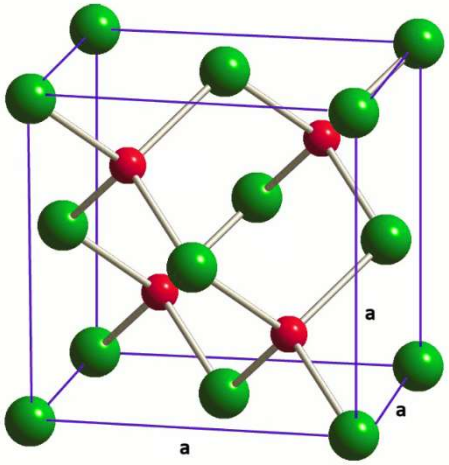
$$W(SO_3)_{кінц.} = 0{,}058 = \frac{W(SO3)початm0 - m(SO3)прореаг}{m0 + m(H2O)}$$

Відповідно отримаємо з формули:

$$m_0 = \frac{m(SO3)прореаг + W(SO3)початm(H2O)}{W(SO3)початок - W(SO3)кінц}$$

$m_0 = 93{,}28$ г

З точки зору кристалічної будови, сполука **X** має кубічну гранецентровану ґратку, у якій атоми розміщені в тетраедричних пустотах ґратки, як показано на рисунку.



4.5. **Вкажіть** кількість формульних одиниць сполуки **X** в його елементарній комірці.

Формула X — ZnS. Поглянемо на елементарну комірку та порахуємо кількість атомів Zn та S.
$N(Zn) = 4 \cdot 1 = 4$
$N(S) = 8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 4$
Відповідно в елементарній комірці маємо Zn_4S_4. Тоді:
$N(ZnS) = Mr(Zn_4S_4)/Mr(ZnS) = 4$
N(X) = 4

Параметр елементарної комірки **a** — довжина її ребра — є важливою характеристикою кристалічної структури речовин.

4.6. **Розрахуйте** довжину параметра елементарної комірки **a** в ангстремах (Å), якщо густина сполуки **X** складає 4,09 г/см^3.

Знайдемо формулу для розрахунку параметра елементарної комірки **a** через значення густини:

$$\rho(ZnS) = \frac{m}{V} = \frac{n(ZnS)Mr(ZnS)}{V} = \frac{N(ZnS)Mr(ZnS)}{Na \cdot a^3}$$

Відповідно отримаємо з формули:

$$a = \sqrt[3]{\frac{N(ZnS)*Mr(ZnS)}{\rho(ZnS)*Na}}$$

Підставивши значення отримаємо:
$a = 5{,}409*10^{-8}$ см = 5,409 Å
a = 5,409 Å

Завдання 9.5. Upside down, you're turning down the entropy

Автор: Євгеній Минак

Надихнувшись фільмом "Tenet" режисера Крістофера Нолана, один учений розробив пристрій, здатний інвертувати зміну ентропії хімічної реакції ($\Delta_rS°$). Він вирішив використати цей пристрій для вилучення CO_2 з атмосфери. Проте аби впевнитися, що реакції будуть проходити у бажаному напрямку, він попросив вас допомогти з розрахунками. Зверніть увагу, що інверсії піддається лише ентропія, тобто $\Delta_rS°_{інвертоване} = -\Delta_rS°$.

Таблиця 1

	$C_{(графіт)}$	O_2	O_3	H_2	CO_2	$H_2O_{(р)}$	$C_6H_{12}O_6$	$CH_3OH_{(г)}$
$\Delta_fH°$, кДж/моль	0,0	0,0	141,7	0,0	-393,5	-285,8	-1268,0	-196,1
S°, Дж/(моль·К)	5,6	205,2	238,9	130,7	213,8	70,0	212,0	283,0

5.1. **Заповніть** Таблицю 2. Відповіді **підтвердіть** розрахунками.

Хімічна реакція	$\Delta_rH°$, кДж/моль	$\Delta_rS°$, Дж/(моль·К)	$\Delta_rS°_{інвертоване}$, Дж
$CO_2 \rightarrow C_{(алмаз)} + O_2$	395,4	-6,2	6,2
$CO_2 + H_2O_{(рідина)} \rightarrow \frac{1}{6}C_6H_{12}O_6 + O_2$	468,0	-43,3	43,3
$CO_2 \rightarrow C_{(графіт)} + \frac{2}{3}O_3$	488,0	-48,9	48,9
$3H_2 + CO_2 \rightarrow CH_3OH_{(газ)} + H_2O_{(газ)}$	-44,4	-134,1	134,1
$C_{(графіт)} \rightarrow C_{(алмаз)}$	1,9	-3,2	
$H_2O_{(рідина)} \rightarrow H_2O_{(газ)}$	44,0	118,8	

Для $CO_2 \rightarrow C_{(алмаз)} + O_2$:

$\Delta_rH°$ = $\Delta_fH°(O_2) + \Delta_fH°(C_{(графіт)}) + \Delta_rH°(C_{(графіт)} \rightarrow C_{(алмаз)}) - \Delta_fH°(CO_2) = 0 + 0 + 1,9 - (-393,5) =$ **395,4 кДж/моль**

$\Delta_rS°$ = $S°(O_2) + S°(C_{(графіт)}) + \Delta_rS°(C_{(графіт)} \rightarrow C_{(алмаз)}) - S°(CO_2) = 205,2 + 5,6 + (-3,2) - 213,8 =$ **-6,2 Дж/моль**

Для $CO_2 + H_2O_{(рідина)} \rightarrow \frac{1}{6}C_6H_{12}O_6 + O_2$:

$\Delta_rH°$ = $\Delta_fH°(O_2) + \frac{1}{6}\Delta_fH°(C_6H_{12}O_6) - \Delta_fH°(H_2O_{(рідина)}) - \Delta_fH°(CO_2) = 0 + \frac{-1268,0}{6} - (-285,8) - (-393,5) =$ **468,0 кДж/моль**

$\Delta_rS°$ = $S°(O_2) + \frac{1}{6}S°(C_6H_{12}O_6) - S°(H_2O_{(рідина)}) - S°(CO_2) = 205,2 + \frac{212,0}{6} - 70,0 - 213,8 =$

= -43,3 Дж/моль

Для $CO_2 \rightarrow C_{(графіт)} + \frac{2}{3}O_3$:

$\Delta_rH°$ = $\frac{2}{3}\Delta_fH°(O_3) + \Delta_fH°(C_{(графіт)}) - \Delta_fH°(CO_2) = \frac{2}{3}\cdot 141,7 + 0 - (-393,5) =$ **488,0 кДж/моль**

$\Delta S_r°$ = $\frac{2}{3}S°(O_3) + S°(C_{(графіт)}) - S°(CO_2) = \frac{2}{3}\cdot 238,9 + 5,6 - 213,8 =$ **-48,9 Дж/моль**

Для $3H_2 + CO_2 \rightarrow CH_3OH_{(газ)} + H_2O_{(газ)}$:

$\Delta_rH°$ = $\Delta_fH°(H_2O_{(рідина)}) + \Delta_fH°(CH_3OH_{(газ)}) + \Delta_rH°(H_2O_{(рідина)} \rightarrow H_2O_{(газ)}) - 3\cdot\Delta_fH°(H_2) - \Delta_fH°(CO_2) = (-285,8) + (-196,1) + 44,0 - 3\cdot 0 - (-393,5) =$ **-44,4 кДж/моль**

$\Delta_rS°$ = $S°(H_2O_{(рідина)}) + S°(CH_3OH_{(газ)}) + \Delta_rS°(H_2O_{(рідина)} \rightarrow H_2O_{(газ)}) - 3\cdot S°(H_2) - S°(CO_2) = 70,0 + 283,0 + 118,8 - 3\cdot 130,7 - 213,8 =$ **-134,1 Дж/моль**

5.2. **Розрахуйте** зміну енергії Гіббса для наведених реакцій ($\Delta_rG°$) після інверсії ентропії за температури 298 К. **Які з цих реакцій** можна використати для вилучення CO_2 за стандартних умов? Правильну відповідь **позначте**.

$\Delta_rG° = \Delta_rH° - T\Delta_rS°$

Для $CO_2 \rightarrow C_{(алмаз)} + O_2$: $\Delta_rG° = 395,4 - 298,15 \cdot 0,0062 =$ **393,55 кДж/моль**

Для $CO_2 + H_2O_{(рідина)} \rightarrow \frac{1}{6}C_6H_{12}O_6 + O_2$: $\Delta_rG° = 424,0 - 298,15 \cdot 0,0433 =$ **455,07 кДж/моль**

Для $CO_2 \rightarrow C_{(графіт)} + \frac{2}{3}O_3$: $\Delta_rG° = 488,0 - 298,15 \cdot 0,0489 =$ **473,38 кДж/моль**

Для $3H_2 + CO_2 \rightarrow CH_3OH_{(газ)} + H_2O_{(газ)}$: $\Delta_rG° = -44,4 - 298,15 \cdot 0,1341 =$ **-84,38 кДж/моль** (можна застосувати)

Для $CO_2 \rightarrow C_{(алмаз)} + O_2$: **$\Delta_rG° =$ 393,55 кДж/моль**	Так	**Ні**
Для $CO_2 + H_2O_{(рідина)} \rightarrow \frac{1}{6}C_6H_{12}O_6 + O_2$: **$\Delta_rG° =$ 455,07 кДж/моль**	Так	**Ні**
Для $CO_2 \rightarrow C_{(графіт)} + \frac{2}{3}O_3$: **$\Delta_rG° =$ 473,38 кДж/моль**	Так	**Ні**
Для $3H_2 + CO_2 \rightarrow CH_3OH_{(газ)} + H_2O_{(газ)}$: **$\Delta_rG° =$ -84,38 кДж/моль**	Так	Ні

5.3. **Розрахуйте** температури, за яких наведені хімічні реакції стають спонтанними.

А) Без інверсії ентропії: $3H_2 + CO_2 \rightarrow CH_3OH_{(газ)} + H_2O_{(газ)}$

Б) Після інверсії ентропії: $6CO_2 + 6H_2O_{(рідина)} \rightarrow C_6H_{12}O_6 + 6O_2$

Для спонтанних процесів $\Delta G < 0$.

Тоді спонтанність процесу наступає при $\Delta G = 0$, звідси $\Delta H - T\Delta S = 0$, а $T = \frac{\Delta H}{\Delta S}$.

А) $T = \frac{-44,4}{-0,1341} =$ **331,10 К**

Б) $T = \frac{424,0}{0,0433} =$ **10815,87 К**

$T_А$ = 331,1 К

$T_Б$ = 10815,87 К

5.4. **Поясніть**, чому за стандартних умов реакція (**А**) (див. п. **5.3**) не спостерігається під час змішування H_2 і CO_2.

За стандартних умов H_2 з CO_2 практично не реагують, бо реакція має **високий** енергетичний бар'єр.

5.5. Які умови є необхідними для перебігу реакції **Б** (із **5.3**)? ***Оберіть*** *до п'яти відповідей.*

☐ наявність спостерігача

☐ температура нижче 0 °C

☐ **температура вище 0 К**

☐ наявність глюкози

☐ **наявність хлорофілу**

☐ наявність сонячного світла

☐ відсутність світла зеленого діапазону

☐ відсутність сонячного світла

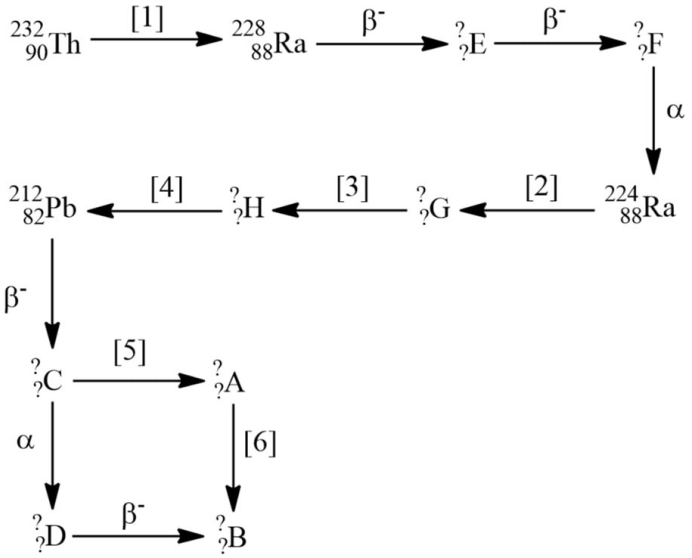
☐ швидкість перемішування >300 об/хв

☐ інертна атмосфера з N_2

LX Всеукраїнська олімпіада з хімії, 3-й етап

Завдання 9.6. Ряд Торію

Автор: Дарина Імбірович



Вище наведено радіоактивний ряд торію. Відомо, що нуклід **A** є першим відкритим радіоактивним елементом Марією Кюрі і названий на честь її батьківщини, а нуклід **B** – стабільний.

6.1. **Розшифруйте** схему та **визначте** зашифровані типи розпадів [1]-[6].

5,6,7 реакції розшифровуються на основі того, що відбулося три α-розпади (заряд зменшився на 6, а нуклонне число на 12). Нукліди **C, D, B** визначаємо послідовно зі стандартних ядерних рівнянь, у яких є лише одна невідома. Нуклід **A** встановлюємо, враховуючи, що це перший відкритий радіоактивний елемент. Типи розпадів (β^- чи α) визначаємо за зміною протонного числа. Масове число знаходимо, підставляючи дані в одне з рівнянь реакцій. Альтернативно можна встановити, що відбулися один β^-- і один α-розпад. Якщо припустити протилежну послідовність цих розпадів, то нукліди A і D вийшли б однаковими, що є некоректним.
[1], [2], [3], [4], [6] – α, [5] - β

A – $^{212}_{84}$Po	**B - $^{208}_{82}$Pb**	**C - $^{212}_{83}$Bi**	**D - $^{208}_{81}$Tl**
E - $^{228}_{89}$Ac	**F - $^{228}_{90}$Th**	**G - $^{220}_{86}$Rn**	**H - $^{216}_{84}$Po**

[1] α	**[2]** α	**[3]** α	**[4]** α	**[5]** β	**[6]** α

В 1932 році Фредерік Жоліо-Кюрі здійснив реакцію $^{27}_{13}Al + {}^{4}_{2}He \rightarrow {}^{30}_{15}P + {}^{1}_{0}n$, у результаті якої було штучно отримано радіоактивний ізотоп $^{30}_{15}P$, який є джерелом позитронів. Таким чином було відкрито позитрон $^{0}_{1}e$ і відповідне β+ випромінювання.

6.2. **Наведіть** рівняння реакції розпаду $^{30}_{15}P$.

$^{30}_{15}P = {}^{30}_{14}Si + e^+$

6.3. **Визначте** масу та кількість речовини свинцю $^{212}_{82}Pb$, що розпадеться за 1 с у зразку масою 1000 т, який містить 5% (масових) цього ізотопу. Відомо, що період піврозпаду $^{212}_{82}Pb$ становить 10,6 год. Отримані значення кількості речовини (моль) і маси (кг) **округліть** до 2 знаків після коми.

$m_0(\text{Pb}) = 10^9 \cdot 0{,}05 = 5 \cdot 10^7$ г

$n_0(\text{Pb}) = m_0(\text{Pb})/\text{M(Pb)} = 5 \cdot 10^7 / 212 \approx 2{,}35 \cdot 10^5$ моль

$\text{n(Pb)} = \frac{n_0(Pb)}{2^{\frac{t}{T_{1/2}}}}$; $\Delta\text{n(Pb)} = n_0(\text{Pb}) - \text{n(Pb)} = 2{,}35 \cdot 10^5 \cdot \left(1 - \frac{1}{2^{\frac{1}{10{,}6 \cdot 3600}}}\right) = 4{,}28$ моль

$\Delta\text{m(Pb)} = \Delta\text{n(Pb)M(Pb)} = 4{,}28$ моль$\cdot 212$ г/моль $= 907$ г $\approx 0{,}91$ кг

n(Pb) = 4,28 моль

m(Pb) = 0,91 кг

6.4. **Визначте** зміну маси суміші, що утворюється з 1000 т чистого **C** за 1 с. $T_{1/2}$(C) = 61 хв, $T_{1/2}$(A) = $3 \cdot 10^{-7}$ с, $T_{1/2}(D) = 3{,}1$ хв.

Оскільки нуклід **A** розпадається значно швидше, ніж утворюється, вважатимемо, що вся кількість **A**, яка утворилась, за цей час повністю перейшла в **B**. Оскільки нукліди **D** і **B** мають однакове нуклонне число (208), то немає потреби враховувати, яка частина **D** встигла розпастися до **B** за цей час.

Отже, обчислимо масу нукліда C, що зазнала розпаду:

$$\Delta m(C) = -m_0(C)\left(1 - \frac{1}{2^{\frac{t}{T(C)_{1/2}}}}\right) \approx -189{,}4 \text{ (кг)}$$

Маса продуктів розпаду (D + B) становить:

$$\Delta m(D+B) = m_0(C)\left(1 - \frac{1}{2^{\frac{t}{T(C)_{1/2}}}}\right) \cdot 208/212 \approx 185{,}8 \text{ (кг)}$$

Тоді загальна зміна маси:

$\Delta m = \Delta m(C) + \Delta m(D+B)$

Δm = - 3,6 кг

6.5. Елемент **B** застосовується в автомобільних акумуляторах. Один з електродів є простою речовиною **B**, а другий – його вищим оксидом; електроди занурені в розчини сульфатної кислоти. **Наведіть** рівняння реакцій, що відбуваються на аноді та катоді.

Анод: $Pb + SO_4^{2-} = PbSO_4 + 2e^-$

Катод: $PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e^- = PbSO_4 + 2H_2O$

6.6. Що спричинює зміну маси під час β-розпаду? **Позначте** правильну відповідь.

	Виділення флогістону
	Поглинання енергії
x	Виділення ядерної енергії
	Маса електрона/позитрона, що вивільняється

6.7. **Позначте** ряд ізотонів.

	^{40}K, ^{40}Ca, ^{40}Ar
	^{31}P, ^{30}P, ^{33}P
	Ca^{2+}, K^+, Ar
x	^{15}N, ^{14}C, ^{13}B

6.8. Чи є істинними наведені твердження? **Позначте** правильні відповіді.

Під час синтезу легкого ядра маса утвореного ядра менша за суму мас вихідних ядер	Так	Ні
Будь-яка елементарна реакція радіоактивного розпаду описується кінетичним рівнянням першого порядку	Так	Ні
Синтез легких ядер відбувається без додаткових витрат енергії	Так	Ні
γ-квант має ненульову масу спокою	Так	Ні
Кінетика радіоактивного розпаду залежить від зовнішніх умов	Так	Ні

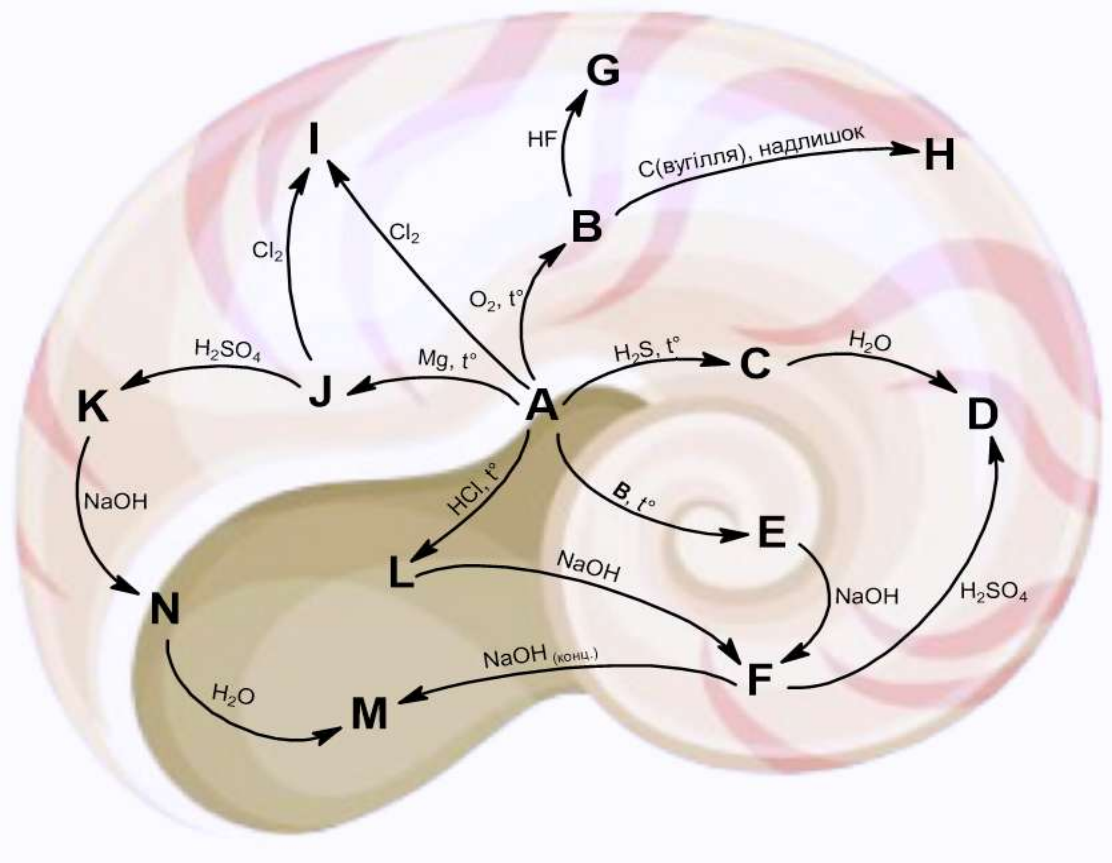
LX Всеукраїнська олімпіада з хімії, 3-й етап

Завдання 9.7. Твердий молюск

Автор: Сергій Коломоєць

Елемент **A** є необхідним компонентом метаболічних процесів морських організмів, зокрема численних представників типу молюсків. Найбільш поширеною його сполукою є оксид **B**, масова частка елемента **A** в якому становить 46,75%.

Елемент **A** характеризується широким спектром хімічних властивостей і здатністю вступати в різноманітні хімічні перетворення. Нижче наведено схему перетворень за участю елемента **A**, яку юний хімік виявив на узбережжі моря у вигляді візерунка на мушлі невідомого підводного мешканця.



Відомо, що:

- речовину **D** іноді називають кислотою, однак вона є гідратованим оксидом *(**B**·H_2O)*;
- оксид **E** утворюється при сплавленні елементарного **A** з оксидом **B** у результаті синпропорціонування;
- **F** є сіллю, у якій елемент **A** має той самий ступінь окиснення, що й у сполуці **B**;
- речовина **H** використовується для виготовлення наждачного паперу та є одним з найміцніших матеріалів, відомих людству;
- речовини **K** та **L** є газами, які можна використати для добування надчистого елементу **A**;
- молярна маса газу **L** відрізняється від молярної маси речовини **I** на 34,44 г/моль;
- під час утворення **N** у результаті реакції **K** з лугом виділяється газ, що має D_{He} = 0,5;
- масові частки Na, O, H у речовині **M** становлять 32,83%, 45,68% та 1,44% відповідно;
- під час перетворення солі **F** на **M** також утворюється сіль **N.**

7.1. **<u>Встановіть</u>** невідомі речовини.

За значенням масової частки елемента **A** в оксиді **B** можна встановити, що **A** — це **Силіцій**, а **B** — **SiO_2**. З огляду на це, можна дійти висновку, що при реакції **Si** з **H_2S** утворюється сульфід і виділяється водень, тому **C** — **SiS_2**. Його гідроліз призводить до утворення **$SiO_2 \cdot H_2O$** — речовини **D**.

Синпропорціонування **Si** з **SiO_2** може призводити до утворення лише **силіцій(II) оксиду,** тому **E** — **SiO**.

Його взаємодія з лугом призводить до утворення найпростішого силікату, отже **F** — **Na_2SiO_3**, що підтверджується реакцією з кислотою з утворенням **$SiO_2 \cdot H_2O$**.

Реакція **SiO_2** з **HF** відома як розчинення скла, продуктом якої є кислота **H_2SiF_6**, тому **G** — **H_2SiF_6**.

Взаємодія **SiO_2** з надлишком вугілля за високої температури призводить до утворення **силіцій карбіду**, який відповідає опису, бо є одним із найміцніших матеріалів, відомих людству. Отже, **H** — **SiC**.

При реакції силіцію з магнієм утворюється силіцид **Mg_2Si (J)**. Його взаємодія з хлором дає **силіцій тетрахлорид $SiCl_4$ (I)**, так само як і при прямій реакції хлору з силіцієм.

Оскільки молярна маса **L** відрізняється від **I** на 34,45 г/моль, можна припустити, що **L** — **$SiHCl_3$**. Це узгоджується з умовами задачі та іншими перетвореннями.

Обробка **Mg_2Si** кислотою призводить до утворення гідриду **SiH_4 (K)** — газу, розклад якого використовують для отримання надчистого силіцію.

Його взаємодія з **NaOH** призводить до утворення нестандартного силікату **Na_4SiO_4 (N)**, який при обробці водою дає сіль **M**.

За наведеними масовими частками можна встановити, що **M** —**$Na_2H_2SiO_4$**, що підтверджує припущення та призводить до висновку, що **N** — **Na_4SiO_4**.

Інші наведені перетворення також узгоджуються з отриманими результатами, що підтверджує правильність ідентифікації всіх речовин.

Розрахунок M:

Na	H	O	Si
32,83	1,44	45,68	20,05(100 - решта)
1,427	1,426	2,855	0,714
2	**2**	**4**	**1**

Отже M — це $Na_2H_2SiO_4$

A	B	C	D	E	F	G
Si	***SiO_2***	***SiS_2***	***$SiO_2 \cdot H_2O$***	***SiO***	***Na_2SiO_3***	***H_2SiF_6***
H	**I**	**J**	**K**	**L**	**M**	**N**
SiC	***$SiCl_4$***	***Mg_2Si***	***SiH_4***	***$SiHCl_3$***	***$Na_2H_2SiO_4$***	***Na_4SiO_4***

7.2. **Наведіть** рівняння всіх реакцій зі схеми.

$Si + O_2 = SiO_2$

$Si + 2H_2S = SiS_2 + 2H_2$

$SiS_2 + 3H_2O = SiO_2 \cdot H_2O + 2H_2S$

$Si + SiO_2 = 2SiO$

$SiO + 2NaOH = Na_2SiO_3 + H_2$

$Na_2SiO_3 + H_2SO_4 = SiO_2 \cdot H_2O + Na_2SO_4$

$SiO_2 + 6HF = H_2SiF_6 + 2H_2O$
$SiO_2 + 3C = SiC + 2CO$
$Si + 2Cl_2 = SiCl_4$
$Si + 2Mg = Mg_2Si$
$Mg_2Si + 4Cl_2 = SiCl_4 + 2MgCl_2$
$Mg_2Si + 2H_2SO_4 = SiH_4 + 2MgSO_4$
$Si + 3HCl = SiHCl_3 + H_2$
$SiHCl_3 + 5NaOH = Na_2SiO_3 + 3NaCl + 2H_2O + H_2$
$SiH_4 + 4NaOH = Na_4SiO_4 + 4H_2$
$2Na_2SiO_3 + 2NaOH_{(конц)} = Na_2H_2SiO_4 + Na_4SiO_4$
$Na_4SiO_4 + 2H_2O = Na_2H_2SiO_4 + 2NaOH$

7.3. **Виберіть** правильні відповіді в наступних питаннях:

Яка головна причина того, що для добування надчистого **A** доцільно використовувати газоподібні сполуки **K** та **L**?	
	Вони є безбарвними
	Їх легко охолоджувати
	Вони не реагують з киснем
x	Їх легко очищувати від домішок шляхом перегонки

Що з наведеного є прикладом практичного застосування оксиду **B**?	
	Матеріал для прозорих виробів і волокон, що передають світло
	Абразивний наповнювач у гігієнічних засобах для догляду за зубами
	Речовина у пакетиках-осушувачах, які кладуть у взуття чи електроніку
x	Усі наведені варіанти правильні

Яка властивість елемента **A** зумовлює його використання у виробництві мікросхем і транзисторів?	
	Є гарним провідником як мідь
	Є ізолятором як скло
x	Є напівпровідником, властивості якого можна керовано змінювати домішками
	Не проводить струм за жодних умов

LX Всеукраїнська олімпіада з хімії, 3-й етап

II тур

Завдання 9.1. Back to basiCS

Автор: Кирило Данилейко

Порцію CS_2 спалили в надлишку кисню з утворенням газової суміші.

1.1. **Наведіть** рівняння реакції, що відбулася.

$CS_2 + 3O_2 = CO_2 + 2SO_2$

1.2. **Розрахуйте** густину отриманої суміші за гелієм, якщо вихідна суміш містила лише кисень і CS_2 у мольному співвідношенні 5:1.

Для реакції необхідно 3 моль кисню на 1 моль CS_2. Відповідно, в такому випадку в кінцевій суміші міститься 2 моль кисню, 2 моль SO_2, 1 моль CO_2.
Об'ємні частки складають 40%, 40%, 20% відповідно.
$M_{сум} = M(O_2)\varphi(O_2) + M(SO_2)\varphi(SO_2) + M(CO_2)\varphi(CO_2) = 47{,}2$ г/моль
$D_{He} = M_{сум}/M_{He} = \mathbf{11{,}8}$

$D_{He} = 11{,}8$

Газову суміш пропустили над сорбентом, який поглинув один із її компонентів. Масова частка кисню в суміші, що залишилася, становить 33,3%.

1.3. **Який** газ було поглинуто сорбентом? Відповідь **підтвердіть** розрахунками.

Нехай було поглинуто CO_2, тоді кінцева суміш містить O_2 та SO_2 у мольному співвідношенні 1:1. Масова частка кисню в такій суміші:
$w(O_2) = 32/(32 + 64{,}07) = 33{,}3\%$, що відповідає умові задачі.

Газ: CO_2

Сорбент помістили у 100 г розчину NaOH з масовою часткою 10%. Через 10 хвилин сорбент відфільтрували, після чого маса розчину збільшилася на 3,7 г.

1.4. **Розрахуйте** масові частки речовин в отриманому фільтраті.

$\nu(NaOH) = m_{р\text{-}ну} \cdot w(NaOH)/M(NaOH) = 0{,}25$ моль, $\nu(CO_2) = 0{,}084$ моль. NaOH у великому надлишку, рахуємо за CO_2.
$2NaOH + CO_2 = Na_2CO_3 + H_2O$
$n(Na_2CO_3) = n(CO_2) = 0{,}084$ моль. $m(Na_2CO_3) = 8{,}9$ г
$w(Na_2CO_3) = \frac{m(Na_2CO_3)}{m_{р-ну}(NaOH) + m(CO_2)} = \mathbf{8{,}58\%}$
$n(NaOH) = 0{,}25 - 2n(CO_2) = 0{,}082$ моль
$w(NaOH) = \frac{n(NaOH)M(NaOH)}{m_{р-ну}(NaOH) + m(CO_2)} = \mathbf{3{,}16\%}$

1.5. **Визначте** масу вихідної порції CS_2.

$n(CO_2) = n(CS_2) = 0{,}084$ моль за кількістю атомів карбону. $m(CS_2) = n(CS_2) \cdot M(CS_2) = 6{,}38$ г.

$m(CS_2) = 6{,}38$ г

1.6. **Який об'єм** займатиме газова суміш, отримана після спалення, за температури 250ºC і тиску 5 кПа?

$n_{сум} = 5n(CO_2) = 0{,}42$ моль
$V = nRT/p = 365$ л
$V = 365$ л

LX Всеукраїнська олімпіада з хімії, 3-й етап

Завдання 9.2. Кінетика пероксиду

Автор: Анастасія Гриньова

Юний хімік Андрійко почув у школі на уроці хімії, що гідроген пероксид – нестійка сполука. Прийшовши додому, він вирішив дослідити, як швидко вона розкладається.

2.1. **Запишіть** рівняння розкладу гідроген пероксиду.

$2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$

Для дослідження цієї реакції Андрійко помістив 200 мл аптечного розчину 3% гідроген пероксиду в колбу, під'єднану до установки для збирання газу, й залишив на 60 хв. Повернувшись, він побачив, що об'єм газу, який виділився, становив 0,86 мл. Температура в кімнаті – 25°C.

2.2. **Обчисліть** швидкість реакції (**r**) розкладу гідроген пероксиду за температури 25 °C.

$n(O_2) = pV/RT = 101325 \cdot 0{,}86 \cdot 10^{-6}/8{,}314 \cdot 298 = 0{,}035$ ммоль

Із рівняння реакції: $n_{розкл}(H_2O_2) = 2n(O_2) = 0{,}070$ ммоль

$$\Delta c(H2O2) = \frac{n_{розкл}}{V} = \frac{0{,}070 \text{ ммоль}}{200 \text{ мл}} = 3{,}5 * 10^{-4} \text{ моль/л}$$

$$r = -\frac{\Delta c(H2O2)}{\Delta t} = 3{,}5 \cdot 10^{-4} \frac{\text{моль}}{\text{л}} / 60 \text{ хв} = 5{,}8 \cdot 10^{-6} \frac{\text{моль}}{\text{л*хв}}$$

r = $5{,}8 \cdot 10^{-6}$ моль/(л*хв)

2.3. **Обчисліть** константу швидкості реакції за температури 25°C, якщо реакція має перший порядок за гідроген пероксидом. Густина розчину гідроген пероксиду становить 1 г/мл.

$c_0(H_2O_2) = 0{,}03 \cdot 1000 \cdot 1/34 \cdot 1 = 0.882$ моль/л

Оскільки за гідроген пероксидом порядок перший, то $r = kc(H_2O_2)$

$$k = \frac{r}{c_0(H2O2)} = 5{,}8 \cdot 10^{-6} \frac{\text{моль}}{\text{л*хв}} / 0{,}882 \text{ моль/л} = 6{,}6 \cdot 10^{-6} \text{ хв}^{-1}$$

Можна рахувати і за кінетичним рівнянням для реакції першого порядку, оскільки за низьких ступенів перетворення результат буде практично однаковим.

$k = 6{,}6 \cdot 10^{-6}$ хв$^{-1}$

За температури 50°C константа швидкості реакції розкладу гідроген пероксиду становить $6{,}8 \cdot 10^{-5}$ хв$^{-1}$.

2.4. **Обчисліть** енергію активації реакції.

$$E_A = -\frac{R*ln\left(\frac{k2}{k1}\right)}{\frac{1}{T2}-\frac{1}{T1}} = -\frac{8{,}314 ln\left(\frac{6{,}8*10^{-5}}{6{,}6*10^{-6}}\right)}{\frac{1}{323}-\frac{1}{298}} = 75 \text{ кДж/моль}$$

E_A = 75 кДж/моль

2.5. **Як зміниться** енергія активації реакції розкладу гідроген пероксиду, якщо в колбу додати MnO_2? **Оберіть** правильну відповідь та **обгрунтуйте** її.

☐ збільшиться	☐ **зменшиться**	☐ не зміниться

Зменшиться, оскільки MnO_2 є каталізатором цієї реакції.

2.6. **Як зміниться** ΔG реакції розкладу гідроген пероксиду, якщо в колбу додати MnO_2? **Оберіть** правильну відповідь та **обгрунтуйте** її.

☐ збільшиться	☐ зменшиться	☐ **не зміниться**

ΔG не зміниться, оскільки каталізатор впливає лише на швидкість реакції (зменшуючи енергію активації), але не змінює термодинамічні параметри реагентів і продуктів, за якими визначається ΔG.

LX Всеукраїнська олімпіада з хімії, 3-й етап

Завдання 9.3. Формула без імені

Автор: Микола Пашко

Органічна сполука **X** є безбарвною рідиною, яку використовують як проміжний продукт в органічному синтезі для одержання різноманітних похідних. На підставі визначення кількісного складу продуктів повного згоряння встановлено, що брутто-формула сполуки **X** — $C_5H_{10}O$.

3.1. **Напишіть** рівняння реакції повного згоряння сполуки **X** та **розрахуйте** об'єм CO_2 (н.у.) і масу H_2O, що утворюються при спалюванні 10,0 г цієї сполуки.

Рівняння:

$C_5H_{10}O + 7O_2 = 5CO_2 + 5H_2O$

$M(C_5H_{10}O) = 5\cdot12{,}01 + 10\cdot1{,}01 + 16 = 86{,}15$ г/моль

$n(C_5H_{10}O) = m / M = 10/86{,}15 = 0{,}116$ моль

За рівнянням реакції:

$n(CO_2) = 5\cdot n(X) = 5\cdot0{,}116 = 0{,}580$ моль

$n(H_2O) = 5\cdot n(X) = 0{,}580$ моль

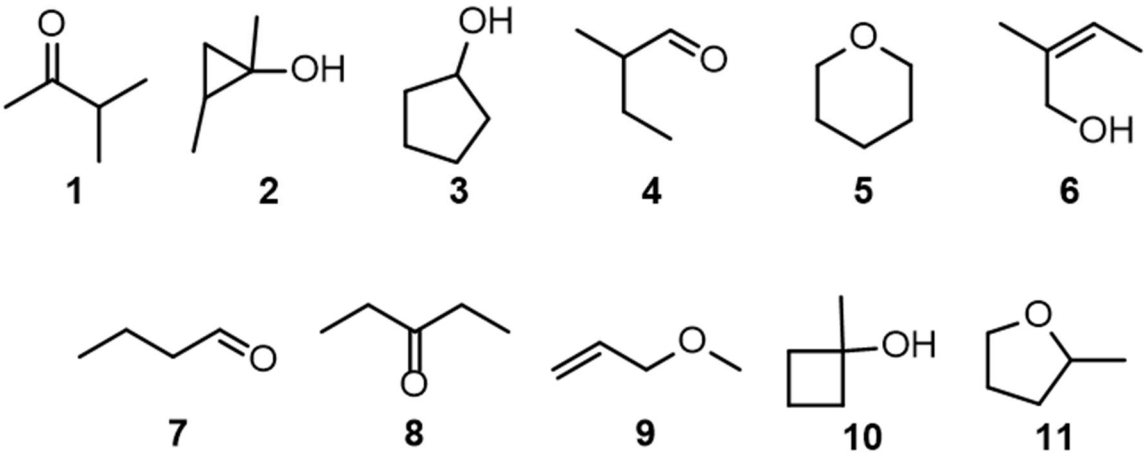
$V(CO_2) = n\cdot22{,}4 = 0{,}580\cdot22{,}4 = 13$ л (н.у.)

$m(H_2O) = n\cdot18{,}02 = 0{,}580\cdot18{,}02 = 10{,}45$ г

$m(H_2O) = 10{,}45$ г

$V(CO_2) = 13$ л

Однак одній і тій самій брутто-формулі можуть відповідати різні структурні ізомери, що суттєво відрізняються за фізичними та хімічними властивостями. Нижче наведено можливі речовини з брутто-формулою $C_5H_{10}O$.

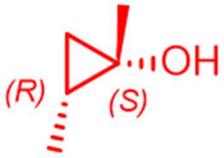
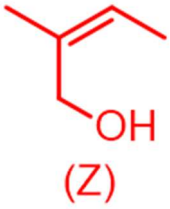


3.2. **Розподіліть** наведені сполуки **(1–11)** за наявністю функціональних груп - **запишіть** у таблицю номери речовин, що містять зазначені функціональні групи (*якщо сполука містить кілька функціональних груп, зазначте її у кількох рядках*).

Алкен	6, 9	Кетон	1, 8
Спирт	2, 3, 6, 10	Альдегід	4, 7
Етер	5, 9, 11	Естер	немає

Серед наведених сполук речовини **2** та **6** мають кілька стереоізомерів, деякі з яких зображено нижче.

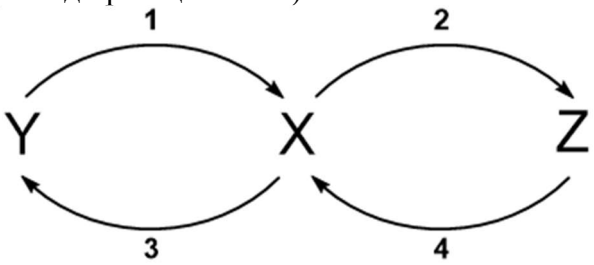
3.3. **Позначте** в цих сполуках конфігурацію хіральних центрів і подвійного зв'язку за R/S- та E/Z-номенклатурою відповідно.

3.4. **Які** з наведених речовин, окрім **2** та **6**, можуть мати стереоізомери?

4, 11

Нижче наведено схему перетворень сполуки **X**. За певних умов (реакції **1**–**4**) сполука **X** може бути перетворена на **Y** або **Z**, а також може бути одержана з кожної з цих сполук. Відомо, що під час повного згоряння 10,0 г **Z** утворюється 8,57 г води та 13,3 л CO_2 (н. у.). Крім того, з 10,0 г **Z** можна одержати 8,09 г **Y** (виходи реакцій 100%).



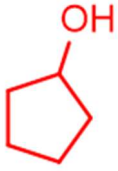
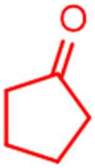
3.5. **Розрахуйте** брутто формули сполук **Y** і **Z**

Знайдемо кількість речовини CO_2: n (CO_2) = V/22,4 = 13,3/22,4 = **0,594** моль
Знайдемо кількість речовини H_2O: n (H_2O) = 8,57/18,02 = 0,476 моль
Отже, n (H) = 2·0,476 = **0,952** моль
m(O) = 10,0 − 0,59375·12,01 − 0,9512·1,01 = 1,91 г, n (O) = 1,91/16 = **0,119** моль
Співвідношення C:H:O = 5:8:1. Отже, **Z** = **C_5H_8O**
Знайдемо формулу Y за даними виходу з 10,0 г Z:
n (Z) = 0,119 моль (вихід 100%, тому n (Y) = n (Z) = 0,119 моль)
M(Y) = m(Y)/ n (Y) = 8,09/0,119 = 68 г/моль

Отже, **Y** = **C_5H_8**

Y - C_5H_8	**Z – C_5H_8O**

3.6. **Зобразіть** будову **X**, **Y** та **Z**, якщо відомо, що сполука **Z** містить 4 CH_2-групи та один sp^2-гібридизований атом Карбону, а всі три речовини мають однакову будову карбонового скелета.

X	**Y**	**Z**
		

LX Всеукраїнська олімпіада з хімії, 3-й етап

Завдання 9.4. Електрохімічна дилема

Автор: Віра Кривошеєва

Хімік проводить електроліз 1 л водного розчину, що містить 0,5 моль солі **A** та 0,2 моль солі **B**. Відомо, що сіль **A** масою 1,2 г реагує з речовиною **C** масою 3,49 г з утворенням білого сирнистого осаду **D**. Сіль **A** дуже широко використовується в кулінарії. Сіль **B** реагує з газом **E** (D_{H2}(**E**) = 17) з утворенням чорного осаду. Ця сіль утворює кристалогідрати синього кольору, в яких ω(**B**) = 63,94%. Електроліз проводять при постійній силі струму 2А протягом 2 годин з використанням інертних платинових електродів.

4.1. **Визначте** речовини **A**, **B**, **C**, **D**, **E**.

Сіль **A**, що широко використовується в кулінарії, — це NaCl. Білий сирнистий осад — AgCl отже, речовина C — $AgNO_3$. Запишемо рівняння реакції за припущенням:
$AgNO_3 + NaCl \rightarrow AgCl\downarrow$ (білий) + $NaNO_3$
n(NaCl) = 1,2 / 58,5 = 0,02051 моль
За стехіометрією (1:1), отже потрібно 0,02051 моль $AgNO_3$
$m(AgNO_3) = 0,02051 \cdot 169,9 = 3,49$ г
Синій кристалогідрат вказує на $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, масова частка підтверджує це припущення:
$M(CuSO_4) = 159,6$ г/моль $M(CuSO_4 \cdot 5H_2O) = 159,6 + 5 \cdot 18 = 249,6$ г/моль
$\omega(CuSO_4) = 159,6 / 249,6 \cdot 100\% = 63,94\ \%$
$M(E) = 17 \cdot 2 = 34$ г/моль за густиною
Газ з молярною масою ≈ 34 г/моль, який утворює чорний осад із солями купрум(II), — це H_2S
Рівняння реакції: $Cu^{2+} + H_2S \rightarrow CuS\downarrow$ (чорний) + $2H^+$

A – NaCl	**B - $CuSO_4$**	**C – $AgNO_3$**	**D – AgCl**	**E – H_2S**

4.2. **Обчисліть** загальну кількість електрики (Q), що пройшла через розчин.

За рівнянням Фарадея:
$Q = I \cdot t = 2A \cdot 7200c = 14400$ Кл
Q = 14400 Кл

4.3. **Напишіть** реакції, що відбуваються на катоді та на аноді.

Катод: $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$

Анод: $Cl_2\uparrow + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$

Відомі стандартні потенціали напівреакцій:
E^0 (**M^{2+}/ M**) = + 0,34 В (**M^{2+}** - метал з солі **B**)
$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2\uparrow + 2OH^-$; $E^0 = -0,83$ В
E^0(**G_2/ G^-**) = –1,36 В (**G^-** – аніон з солі **A**) – помилкове значення потенціалу ($E^0(G_2/ G^-) = +1,36$ В)
$O_2\uparrow + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$; $E^0 = -1,23$ В

4.4. **Обчисліть** ЕРС сумарної реакції електролізу.

Загальна реакція: $2Cu^{2+} + 4Cl^- \rightarrow 2Cu + 2Cl_2$
$E = E^0_{катод} - E^0_{анод} = 0,34 - 1,36 = -1,02$ В
E = –1,02 В

Розрахунок з помилковим значенням:
Загальна реакція: $2Cu^{2+} + 4Cl^- \rightarrow 2Cu + 2Cl_2$
$E = E^0_{катод} - E^0_{анод} = 0,34 - (-1,36) = +1,70$ В
E = +1,70 В

4.5. **Обчисліть** стандартну зміну енергії Гіббса для реакції електролізу.

$\Delta G^0 = -nFE^0 = -2 \cdot 96485 \cdot (-1,02) = +196,8$ кДж/моль

ΔG^o = +196,8 кДж/моль

Розрахунок з помилковим значенням:
$\Delta G^o = -nFE^o = -2 \cdot 96485 \cdot (1,70) = -328,05$ кДж/моль
ΔG^o = -328,05 кДж/моль

4.6. **Обчисліть** нову концентрацію M^{2+} у розчині після електролізу та **вкажіть**, чи залишився цей іон у розчині. Якщо залишився, то **оцініть**, скільки *додаткового часу* необхідно для повного відновлення.

Початкова кількість іонів Cu^{2+} у 1 л розчину – $n(Cu^{2+})_0$=0,2 моль
Кількість електрики: Q=14400 Кл
Кількість електронів: $n(e^-)$=14400/96485 = 0,1493 моль
За рівнянням: $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$,
$n(Cu^{2+})_{відновл.}$= 0,1493 / 2 = 0,07465 моль
Залишкова кількість $n(Cu^{2+}) = 0,2 - 0,07465 \approx 0,12535$ моль
Нова концентрація: C ≈ 0,125 M
Відповідь: **Так, іони Cu^{2+} залишився у розчині.**
Час для повного відновлення (до $[Cu^{2+}] \approx 0$):
$n(Cu^{2+})$ = 0,2 моль ⇒ $n(e^-)$= 0,4 моль
$Q_{дод} = 0,4 \cdot 96485 \approx 38594$ Кл
$t = Q / I = 38594 / 2 \approx 19297$ с ≈ 5,36 год
Оскільки вже пройшло 2 год, додатковий час
$t_{дод} \approx 3,36$ год.

Чи залишиться цей йон у розчині? ☐ **так** ☐ ні

Залишкова концентрація Cu^{2+} у розчині **0,125** **M**

Додатковий час на відновлення **3,36** **год**

Завдання 9.5. Розчини мене, якщо зможеш

Автор: Михайло Зайченко

Для вимірювання розчинності сполук можна використовувати різні параметри, такі як молярна розчинність, розчинність у г/л або ДР (добуток розчинності).

Сполука	Молярна розчинність, (моль/л)	Розчинність, (s, г/л)	ДР
AgCl	$1,33 \cdot 10^{-5}$	$1,906 \cdot 10^{-3}$	$1,77 \cdot 10^{-10}$
$BaSO_4$	$1,04 \cdot 10^{-5}$	$2,43 \cdot 10^{-3}$	$1,08 \cdot 10^{-10}$
$Al(OH)_3$	$3 \cdot 10^{-13}$	$2,34 \cdot 10^{-11}$	$3 \cdot 10^{-34}$

5.1. **Заповніть** порожні поля у наведеній таблиці. Відповідь **підтвердіть** розрахунками.

AgCl:
$S = 1,33 \cdot 10^{-5} \cdot 143,32 = 1,906 \cdot 10^{-3}$ г/л = 1,906 мг/л
$ДР = [Ag^+][Cl^-] = (1,33 \cdot 10^{-5})^2 = 1,77 \cdot 10^{-10}$

$BaSO_4$:
s(молярна) = $2,43 \cdot 10^{-3}/233,39 = 1,04 \cdot 10^{-5}$ моль/л
$ДР = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = (1,04 \cdot 10^{-5})^2 = 1,08 \cdot 10^{-10}$

$Al(OH)_3$:
ДР = $[Al^{3+}][OH^-]^3 = x\cdot(3x)^3 = 27x^4 = 3\cdot10^{-34}$, звідки x = $1{,}83\cdot10^{-9}$
Проте, у воді $[OH^-] = 1\cdot10^{-7} >> 1{,}83\cdot10^{-9}$ через автопротоліз води, тому
ДР = $[Al^{3+}][OH^-]^3 = [Al^{3+}](1\cdot10^{-7})^3$, $[Al^{3+}] = 3\cdot10^{-13}$ моль/л
S = $3\cdot10^{-13}\cdot78 = 2{,}34\cdot10^{-11}$ г/л

Важливе практичне значення має визначення того, чи утворюється осад під час змішування розчинів солей. Юний хімік Микола приготував кілька розчинів і змішав їх.

У першій склянці він змішав розчини, одержані розчиненням 1 мг $Ba(NO_3)_2$ у 0,1 л води та 2 мг Na_2SO_4 в 0,9 л води.

У другій склянці – розчини, що містять 0,06 г $AlCl_3$ в 460 мл води та 0,06 г NaOH в 370 мл води.

5.2. **Зазначте**, чи буде утворюватися осад у першій та другій склянках. Відповідь **підтвердьте** розрахунками. *Вважайте, що у кожній зі склянок може утворюватися лише відповідна сполука, зазначена в* ***п.1.***

Умова утворення осаду – Q > ДР
Перша склянка: сумарний об'єм 1л
$[Ba^{2+}] = m/(MrV) = 1\cdot10^{-3}/(261{,}34\cdot1) = 3{,}83\cdot10^{-6}$ моль/л
$[SO_4^{2-}] = m/(MrV) = 2\cdot10^{-3}/(142{,}04\cdot1) = 1{,}41\cdot10^{-5}$ моль/л
$Q = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = 3{,}83\cdot10^{-6}\cdot1{,}41\cdot10^{-5} = 5{,}39\cdot10^{-11}$
Q < ДР, отже осад не буде утворюватися

Друга склянка: сумарний об'єм 0,83л
$[Al^{3+}] = m/(Mr\cdot V) = 0{,}06/(133{,}34\cdot0{,}83) = 5{,}42\cdot10^{-4}$ моль/л
$[OH^-] = m/(Mr\cdot V) = 0{,}06/(40\cdot0{,}83) = 1{,}81\cdot10^{-3}$ моль/л
$Q = [Al^{3+}][OH^-]^3 = 5{,}42\cdot10^{-4}\cdot(1{,}81\cdot10^{-3})^3 = 3{,}2\cdot10^{-12}$
Q > ДР, осад буде утворюватися

Розчинність певних сполук може змінюватися в залежності від наявності інших речовин в розчині.

5.3. **Розрахуйте** розчинність (г/л) AgCl в 0,2 М NaCl.

$s(AgCl) = [Ag^+]\cdot Mr = (ДР/[Cl^-])\cdot Mr = (1{,}77\cdot10^{-10}/0{,}2)\cdot 143{,}32 = 1{,}27\cdot10^{-7}$ г/л
s = 1,27·10⁻⁷ г/л

5.4. **Розрахуйте** розчинність (г/л) AgCl в 0,1 М NH_3 ($\beta([Ag(NH_3)_2]^+) = 1{,}6 \times 10^7$)

В розчині амоніаку відбуваються дві реакції:
$AgCl = Ag^+ + Cl^-$
$Ag^+ + 2NH_3 = Ag(NH_3)_2^+$
Розчинність буде визначатися $[Cl^-] = ([Ag^+] + [Ag(NH_3)_2^+])$
$\beta = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+]\cdot[NH_3]^2}$
$[Cl^-] = ([Ag^+] + [Ag(NH_3)_2^+]) = ([Ag^+] + [Ag^+][NH_3]^2\cdot\beta)$, приймаючи $[NH_3] \approx [NH_3]_0$
ДР = $[Ag^+]^2(1+[NH_3]^2\cdot\beta)$, $[Ag^+] = 3{,}33\cdot10^{-8}$ моль/л, $[Cl^-] = 5{,}32\cdot10^{-3}$ моль/л
s = 0,762 г/л

Гравіметрія – метод кількісного визначення складу речовин, що ґрунтується на вимірюванні їх маси. Проте не всі речовини можуть бути використані як гравіметричні форми.

5.5. **Зазначте та обґрунтуйте**, чи є гравіметричними формами наступні речовини:

- $BaSO_4$
- $Al(OH)_3$

$BaSO_4$ - так, оскільки відповідає всім вимогам гравіметричної форми (сталий склад, стабільність на повітрі та при нагріванні для просушування) $Al(OH)_3$ - ні, оскільки є термічно нестабільним

Більшість малорозчинних речовин можна перевести в розчин за допомогою реагентів певного типу. Проте існують сполуки, здатні розчинятися за участю принципово різних за хімічною природою реагентів.

5.6. **Наведіть** два принципово різних способи розчинення $Al(OH)_3$. Відповідь **підтвердьте** рівняннями реакцій.

$Al(OH)_3 + HCl = AlCl_3 + 3H_2O$
$Al(OH)_3 + 3NaOH = Na_3[Al(OH)_6]$

Завдання 9.6. Солодкий Санта

Автор: Олександр Згінник

Окрім видалення води та нафти, однією з найважливіших стадій переробки природного газу є видалення сірки та вуглекислого газу. Сульфур в природному газі переважно міститься у вигляді сірководню (H_2S), і газ вважається кислим, якщо вміст сірководню в ньому перевищує 5,7 мг/м^3.

6.1. **Розрахуйте** мінімальну концентрацію H_2S (у моль/л) у природному газі, за якої він вважається кислим.

$n(H_2S) = m/M = 5,7/34 = 0,168$ (ммоль) $c(H_2S) = n(H_2S)/V(H_2S) = 0,168 \cdot 10^{-6}$ М $= 1,68 \cdot 10^{-7}$ М **$c(H_2S) = 1,68 \cdot 10^{-7}$ моль/л**

Кислий газ є небажаним, оскільки сполуки Сульфуру токсичні та корозійно активні. Для видалення сірководню та вуглекислого газу застосовують процес, який називається «підсолодження». На першому етапі, природний газ пропускають через розчини амінів.

6.2. **Напишіть** рівняння реакцій, що відбуваються під час пропускання суміші газів H_2S та CO_2 крізь надлишок розчину NH_3.

$H_2S + 2NH_3 = (NH_4)_2S$
$CO_2 + 2NH_3 + H_2O = (NH_4)_2CO_3$

Для вилучення елементарної сірки з газопереробного виробництва додатково обробляють сульфуровмісний скид, що утворюється в результаті процесу очищення газу. Процес, який використовується для вилучення сірки, відомий як процес Клауса і включає використання термічних і каталітичних реакцій. У спрощеному вигляді його можна описати як дві послідовні реакції:

(1) $H_2S_{(г)} + 3/2O_{2(г)} = SO_{2(г)} + H_2O_{(г)}$ $\Delta H_1 = -518$ кДж/моль

(2) $SO_{2(г)} + 2H_2S_{(г)} = 3S_{(тв)} + 2H_2O_{(г)}$ $\Delta H_2 = -145,6$ кДж/моль

6.3. **Напишіть** сумарне рівняння процесу Клауса з найменшими цілими коефіцієнтами та **розрахуйте** ΔH для нього.

$2H_2S_{(г)} + O_{2(г)} = 2S_{(тв)} + 2H_2O_{(г)}$ $\Delta H = 2/3\ (\Delta H_1 + \Delta H_2) = -442,4$ кДж/моль **$\Delta H = -442,4$ кДж/моль**

Один моль SO_2 та один моль H_2S змішали у закритій посудині об'ємом 30 л та нагріли до 500ºС. Після встановлення рівноваги тиск становив 361 кПа.

6.4. **Розрахуйте** Кр та парціальні тиски кожного з газів у рівноважній суміші.

$p(SO_2) = p(H_2S) = nRT/V = 2{,}11$ бар
$SO_2(г) + 2H_2S(г) = 3S(тв) + 2H_2O(г)$
2,11-x 2,11-2x 2x
$p(заг) = 2{,}11-x + 2{,}11-2x + 2x = 4{,}22-x = 3{,}61$
$x = 0{,}61$
$p(SO_2) = 1{,}5$ бар $p(H_2S) = 0{,}89$ бар $p(H_2O) = 1{,}22$ бар
$Kp = p(H_2O)^2/(p(SO_2)p(H_2S)^2) = 1{,}25$ бар$^{-1}$
$Kp = 1{,}25$ бар$^{-1}$

6.5. **Розрахуйте** Kc та Kx для реакції (2). *Якщо Ви не змогли дати відповідь на пункт 4, вважайте Kp = 5 бар$^{-1}$.*

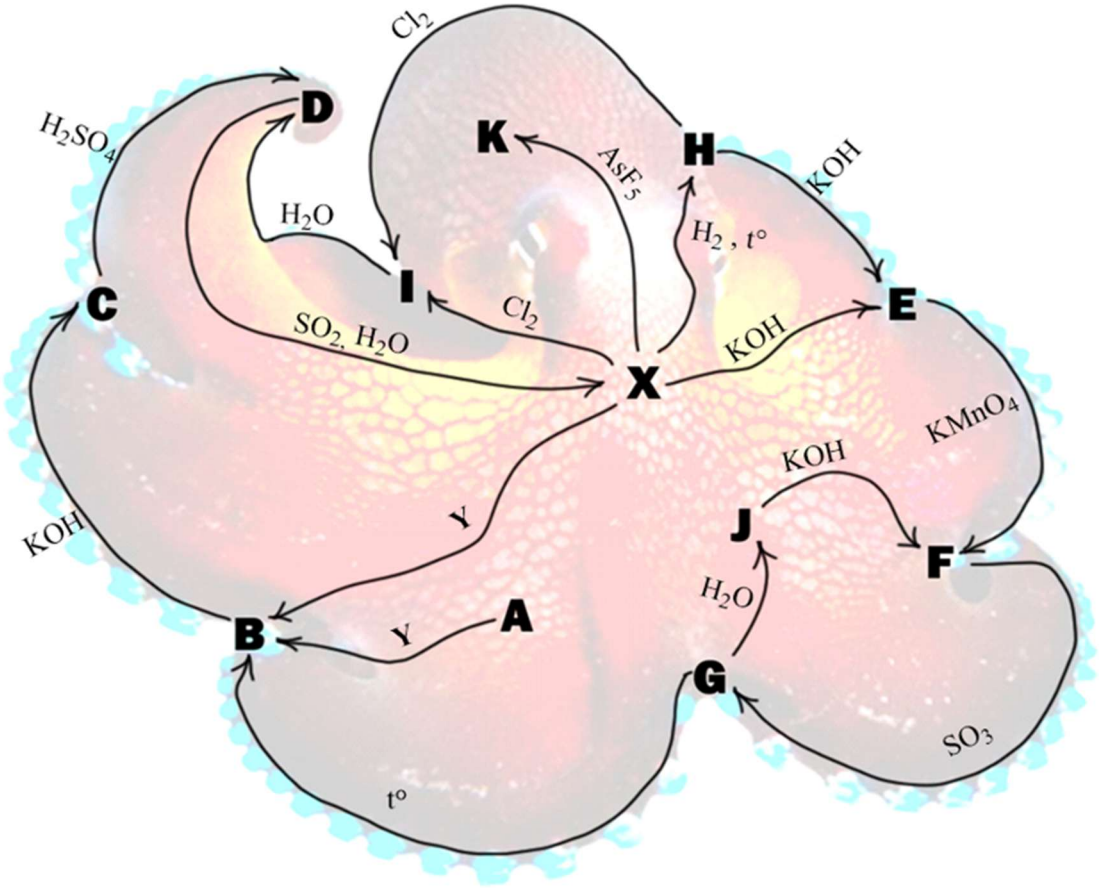
$Kc = Kp\cdot(RT) = 79{,}3$ або 317 (при *Kp = 5 бар$^{-1}$*)
$Kx = p\cdot Kp = 4{,}52$ або 18,1 (при *Kp = 5 бар$^{-1}$*)
Kc= 79,3 Kx = 4,52

Завдання 9.7. М'який молюск

Автор: Олексій Вєньський

Восьминоги – це тварини, що належать до головоногих молюсків. Вони багаті на елемент **X**, який є дуже важливим для організму людини. Він входить до складу та забезпечує функціонування глутатіонпероксидази – одного з ключових антиоксидантних ферментів, а також відіграє важливу роль у роботі серцево-судинної системи, щитоподібної залози, шкіри та багатьох біохімічних процесів.

Восьминоги є популярним делікатесом, особливо в Японії. Втім, це викликає жаль, адже вони належать до найрозумніших тварин. Один з них «надіслав» нам схему перетворень елемента **X**, щоб переконати не вживати його родичів у їжу.



LX Всеукраїнська олімпіада з хімії, 3-й етап

Схема починається зі сполуки **A**, яка є домішкою до сірковмісних руд. За температури близько 700°C її вводять у реакцію зі сполукою **Y**, що є другим за поширеністю газом в атмосфері Землі, що веде до утворення сполуки **B**, яка при обробці KOH дає сіль **C.** При дії сульфатної кислоти сіль **C** перетворюється на кислоту **D**.

Пропускання SO_2 через розчин **D** призводить до утворення осаду червоної речовини **X**. Розчинення **X** у лузі призводить до утворення суміші солей **C** та **E**, причому різниця ступенів окиснення елемента **X** у цих сполуках становить 6.

Сіль **E** при окисненні калій перманганатом у водному середовищі утворює сіль **F**, відповідна кислота **J** якої здатна розчиняти золото.

Дія SO_3 на **F** призводить до утворення речовини **G**, нестійкої до нагрівання, яка розкладається з утворенням **B** та **Y**.

Відомо, що:

- **A** складається з трьох елементів, один з яких є кольоровим металом, нітрат іншого при реакції з хлоридами дає білий сирнистий осад;
- формульна одиниця **A** містить 3 атоми, а співвідношення масових часток елементів в ній становить 1:1,697:1,243;
- У **B** w(**X**) = 71,16%;
- Ступінь окиснення **X** у **E** мінімальний;
- Співвідношення масових часток **X** у **B** та **G** дорівнює 0,874;
- Перетворення **I** на **D** перебігає без зміни ступенів окиснення;
- Mr(**K**) = 1009,52 і у **K** є 12 атомів фтору;
- Другим продуктом реакції **X** з AsF_5 є AsF_3.

7.1. **Розшифруйте** невідомі сполуки **A-K** та **X**, **Y**.

X	Y	A	B	C	D	E
Se	O_2	CuAgSe	SeO_2	K_2SeO_3	H_2SeO_3	K_2Se
F	**G**	**H**	**I**	**J**	**K**	
K_2SeO_4	SeO_3	H_2Se	$SeCl_4$	H_2SeO_4	$[Se_8][AsF_6]_2$	

Другим за поширеністю газом у земній атмосфері є кисень, отже **Y** - O_2. Оскільки сполуку **A** спалили – логічно припустити, що **B** є оксидом. Тоді маємо й масову частку Оксигену у **B** й розраховуємо, що **B** - SeO_2. Відомо, що **C** є сіллю, отже **C** - K_2SeO_3. **D** є відповідною кислотою: **D** - H_2SeO_3. При пропусканні через розчин **D** випадає червона речовина, а наступна описана реакція з утворенням двух солей після розчинення **X** у KOH вказує на диспропорціонування, а отже **X** - Se. За різницею у ступенях окиснення розуміємо, що **E** - K_2Se. Кислота **J** розчиняє золото, отже це **J** - H_2SeO_4. Відповідно **F** - K_2SeO_4. **G** при нагріванні розкладається на кисень та SeO_2, це вказує на те, що **G** - SeO_3.

Нагрівання селену з воднем призводить до утворення **H** - H_2Se. А спалення селену, або селеноводню призводить до хлориду. Також нам відомо, що при гідролізі цього хлориду утворюється H_2SeO_3 і ступені окиснення при гідролізі не змінюються, тому **I** - $SeCl_4$.

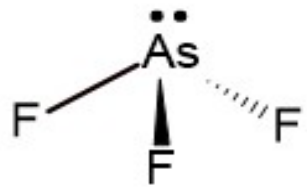
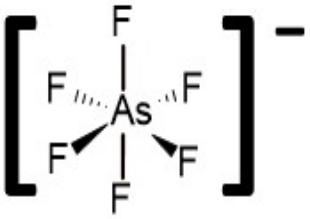
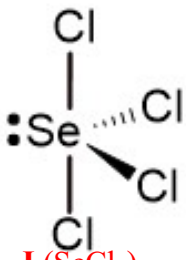
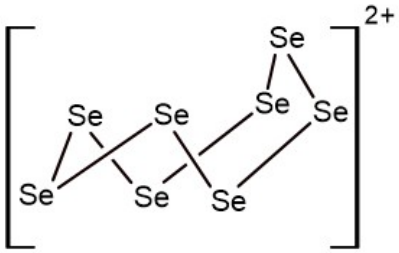
Щодо **A**: знаємо, що сполука складається лише з 3-х атомів. Співвідношення масових часток через скорочення молярних мас у знаменниках відповідає співвідношенню молярних мас елементів. Знаючи, що **X** – Se, отримуємо, що єдина адекватна комбінація може скластись, якщо селен знаходиться на останньому місці і тоді маємо 78.96/1,243=63.52 що близько до Cu. 78,96*1,697/1,243=107,80 що відповідає Ag. Таким чином **A** - CuAgSe.

По реагентам і другому продукту реакції утворення **K** зрозуміло, що у **K** 3 елементи: Se, F, As. Віднявши від молекулярної маси сумарну масу 12 атомів фтору можемо віднімати по одному атому селену або арсену до відповідності цілому числу атомів іншого. Таким чином отримаємо **K** - $[Se_8][AsF_6]_2$.

7.2. **Запишіть** усі рівняння реакцій згадані в умові та на схемі.

$2CuAgSe + 3O_2 = 2Ag + 2CuO + SeO_2$
$SeO_2 + 2KOH = K_2SeO_3 + H_2O$
$K_2SeO_3 + H_2SO_4 = H_2SeO_3 + K_2SO_4$
$H_2SeO_3 + 2SO_2 + H_2O = 2H_2SO_4 + Se$
$3Se + 6KOH = K_2SeO_3 + 2K_2Se + 3H_2O$
$3K_2Se + 8KMnO_4 + 4H_2O = 3K_2SeO_4 + 8MnO_2 + 8KOH$
$K_2SeO_4 + SO_3 = K_2SO_4 + SeO_3$
$2SeO_3 = 2SeO_2 + O_2$
$SeO_3 + H_2O = H_2SeO_4$
$H_2SeO_4 + 2KOH = K_2SeO_4 + 2H_2O$
$Se + H_2 = H_2Se$
$H_2Se + 2KOH = K_2Se + 2H_2O$
$H_2Se + 3Cl_2 = SeCl_4 + 2HCl$
$Se + 2Cl_2 = SeCl_4$
$SeCl_4 + 3H_2O = H_2SeO_3 + 4HCl$
$8Se + 3AsF_5 = [Se_8][AsF_6]_2 + AsF_3$

7.3. **Зобразіть** просторову будову наступних речовин:

 AsF_3	 AsF_5	 AsF_6^-
 **I** ($SeCl_4$)	 **K(катіон)** $[Se_8]^{2+}$	

LX Всеукраїнська олімпіада з хімії, 3-й етап

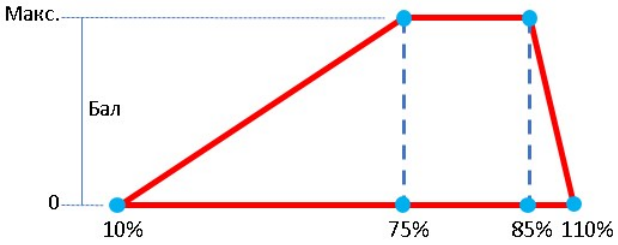
Практичний тур

Завдання 1. Синтез комплексної сполуки нікелю(II)

Автор: Ляпунов Олександр

До розчину нікель(II) хлориду по краплях додають 1,2-пропандіамін. До ще теплої реакційної суміші доливають етанол та залишають в охолоджувальній бані 20 хвилин. Продукт виділяється у вигляді кристалічного фіолетового осаду. Осад фільтрують, промивають етанолом, та висушують у сушильній шафі. Оцінюється вихід продукту (**після досушування та перезважування**) за методом трапеції. Вихід 75-85% – повний бал; від 10 до 74% та від 86 до 110% – пропорційне зменшення від максимуму до 0; інші значення – 0 балів. За наявності домішок/включень інших речовин вихід оцінюється в 0 балів незалежно від маси осаду. Теоретичний вихід становить 3,27 г.

Яскраво-забарвлений маточний розчин свідчить про недостатній час витримки, або зависоку температуру бані, зниження виходу як наслідок.

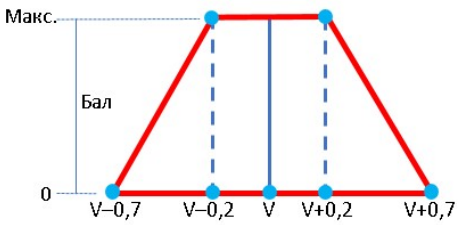


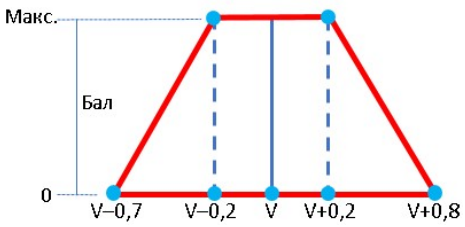
Синій колір розчину вказує на порушення стехіометрії, нестачу діаміну. Зниження виходу як наслідок.

Додатково оцінюються розрахунки.

Завдання 2. Кількісне визначення іонів Нікелю у невідомому розчині.

Автор: Ляпунов Олександр





Комплексонометричне титрування. Визначення концентрації Трилону Б за допомогою розчину $ZnSO_4$ відомої концентрації з індикатором Еріохром чорний Т (ЕХЧТ) та визначення концентрації йонів Нікелю Трилоном Б з індикатором мурексид. Оцінюються значення об'ємів титранту, надані учасником, за методом трапеції. В першому титруванні за відхилення ±0,2 мл від теоретичного значення (**V = 13,34 мл**) учасник отримує повний бал, від ±0,2 мл до ±0,7 мл бал зменшується пропорційно від максимуму до 0, більше ±0,7 мл – 0 балів відповідно. В другому титруванні за відхилення ±0,2 мл від теоретичного значення (**наведено в таблиці для кожного варіанту**) учасник отримує повний бал, від -0,2 мл до -0,7 мл та від 0,2 мл до 0,8 мл бал зменшується пропорційно від максимуму до 0, більше -0,7 мл та 0,8 мл – 0 балів відповідно. Також оцінюється розрахунок маси йонів Нікелю у пробі.

Варіант	Об'єм титранту	**Варіант**	Об'єм титранту	**Варіант**	Об'єм титранту
1	14,20	**15**	18,60	**29**	16,60
2	16,60	**16**	14,20	**30**	18,60
3	18,60	**17**	16,60	**31**	14,20

4	14,20	**18**	18,60	**32**	16,60
5	16,60	**19**	14,20	**33**	18,60
6	18,60	**20**	16,60	**34**	14,20
7	14,20	**21**	18,60	**35**	16,60
8	16,60	**22**	14,20	**36**	18,60
9	18,60	**23**	16,60	**37**	14,20
10	14,20	**24**	18,60	**38**	16,60
11	16,60	**25**	14,20	**39**	18,60
12	18,60	**26**	16,60	**40**	14,20
13	14,20	**27**	18,60	**41**	16,60
14	16,60	**28**	14,20	**42**	18,60

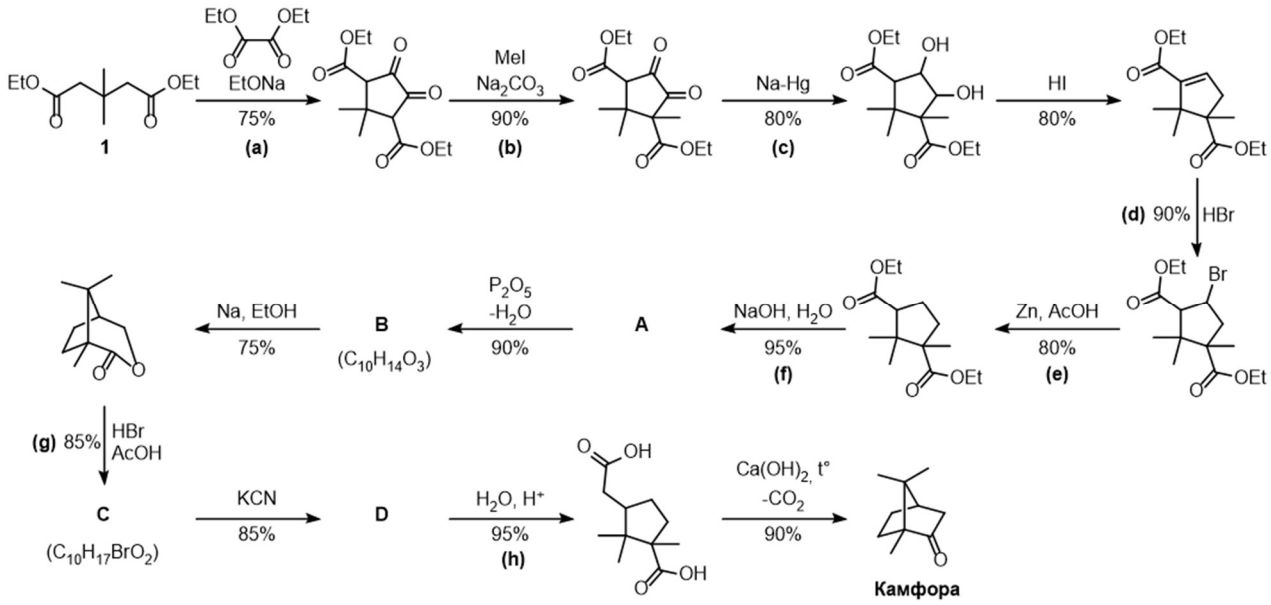
10 клас
І тур

Завдання 10.1. Прометей органічної хімії

Автор: Пашко Микола

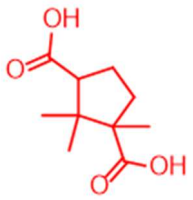
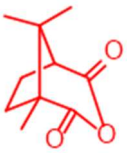
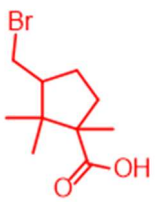
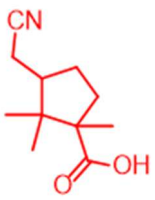
Камфора — природна біциклічна сполука терпенової природи, яку тривалий час отримували виключно з камфорного дерева. Наприкінці XIX — на початку XX століття її широко використовували в медицині, парфумерії, а також у виробництві целулоїду й бездимного пороху. Значний попит і обмеженість природних джерел зумовили необхідність пошуку альтернативних способів її одержання.

Перший повний лабораторний синтез камфори здійснив Густав Комппа у 1903 році. Цю роботу вважають одним із перших прикладів тотального синтезу природної сполуки, що продемонстрував можливість побудови складних органічних молекул із простих вихідних речовин. Нижче наведено схему, за якою було здійснено цей синтез.



LX Всеукраїнська олімпіада з хімії, 3-й етап

1.1. **Визначте** будову зашифрованих сполук **A**–**D** у схемі синтезу камфори.

A	B	C	D
			

1.2. У схемі під стрілками наведено виходи окремих стадій. **Розрахуйте**, яку масу камфори можна одержати, якщо синтез розпочати зі 100 г сполуки **1**.

M(**1**) = 12*11 + 16*4 + 20 = 216, M(**Камфора**) = 12*10 + 16 + 16 = 152

Порахуємо загальний вихід

η=0,75*0,90*0,80*0,80*0,90*0,80*0,95*0,90*0,75*0,85*0,85*0,95*0,90 = 0,1232

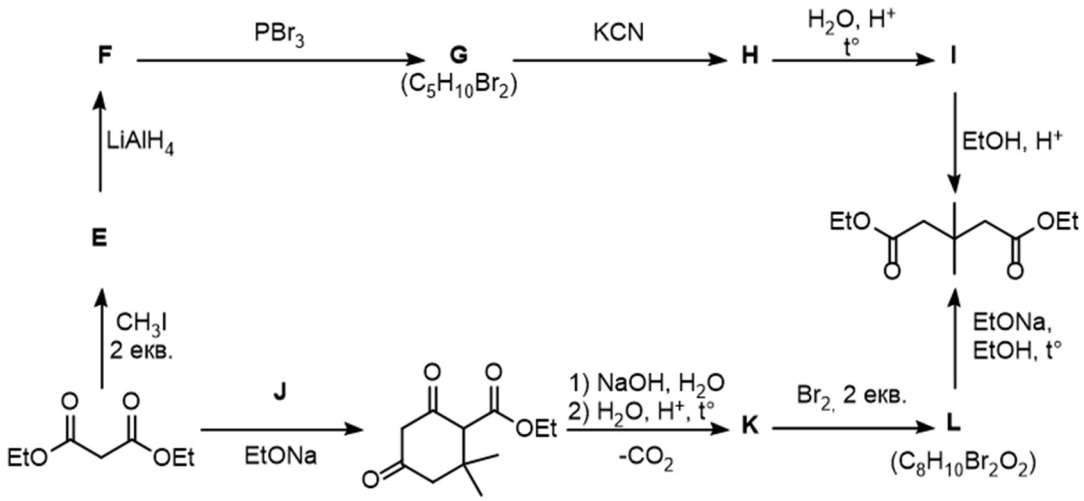
m(**Камфора**) = (100/216)*0,1232*152 = 8,67 г

m(**Камфора**) = **8,67 г**

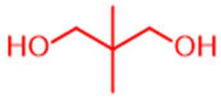
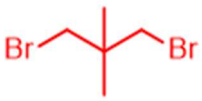
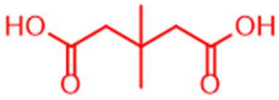
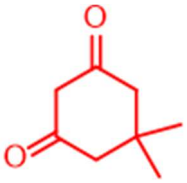
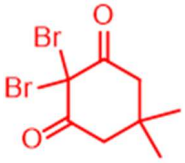
1.3. **Установіть відповідність** між реакціями **a**–**h** у схемі та наведеними в таблиці нижче типами реакцій.

Відновлення алкілгалогенидів	**e**
Відновлення карбонільної групи	**c**
Кислий гідроліз	**h**
Конденсація Кляйзена	**a**
Нуклеофільне заміщення	**g** (або **g** і **b**)
Лужний гідроліз	**f**
Алкілування	**b**
Приєднання до подвійного звязку	**d**

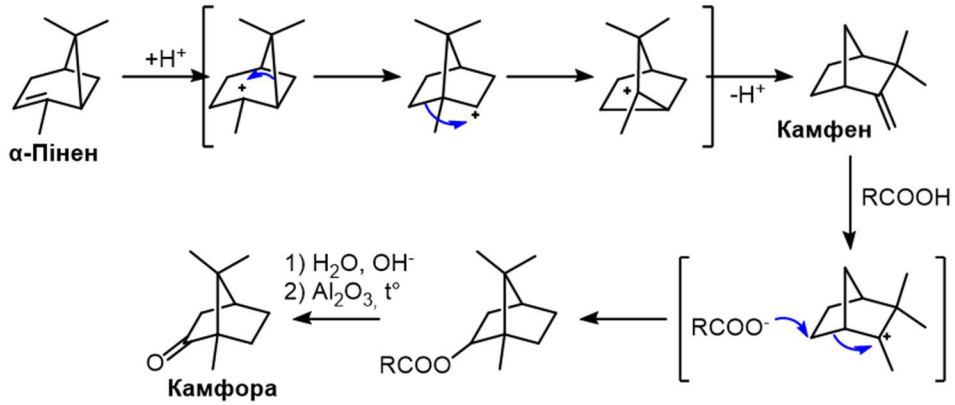
Вихідну сполуку **1**, необхідну для синтезу камфори, у свою чергу можна одержати з диетилмалонату двома різними шляхами за наведеною нижче схемою.



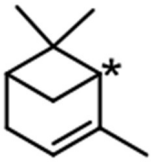
1.4. **Визначте** будову зашифрованих сполук **E-L** у схемі синтезу сполуки **1**, якщо відомо, що речовина **F** є діолом, а сполука **J** може бути одержана з ацетону в умовах кислотного або лужного каталізу.

E	F	G	H
			
I	**J**	**K**	**L**
			

У сучасній промисловості камфору отримують із природного терпену α-пінену за схемою, наведеною нижче. Ключовою стадією процесу є каталізоване кислотою перегрупування Вагнера–Меєрвейна — внутрішньомолекулярна міграція σ-зв'язку з утворенням більш стабільного карбокатіону, відщепленням протона та формуванням камфену. Подальше приєднання карбонової кислоти до камфену також супроводжується додатковою перебудовою каркасної системи. У результаті утворюється естер, який після гідролізу та окиснення перетворюється на камфору.



1.5. Праворуч зображено α-пінен, в якому один атом Карбону позначено зірочкою. Простеживши зміни будови карбонового скелета у наведеній схемі, **позначте** зірочкою відповідний атом Карбону в молекулах камфену та камфори, що утворюються з цього α-пінену.



Завдання 10.2. Як … на нові ворота

Автор: Минак Євген

Неметалічний елемент **А** є відносно рідкісним. В земній корі його вміст становить приблизно 9 частин на мільйон. Незважаючи на це, сполуки елемента **А** часто зустрічаються в нашому житті, насамперед набувши особливого значення в хімії. Наприклад, комплексна сполука **Б** використовується в органічній хімії як відновник. Її отримують взаємодією газу **В** з диметилсульфідом ($S(CH_3)_2$). Інша сполука цього елемента — **Г**, яка у чистому вигляді є газом, використовується як кислота Льюїса.

Сполуку **Г** одержують взаємодією оксиду **Д** (ω(O) = 68,95%) із фтороводневою кислотою (HF). У свою чергу, взаємодія **Г** з літій гідридом (LiH) призводить до утворення сполук **В** та **Е** (ω(Li) = 7,40%). Оксид **Д** можна отримати взаємодією мінералу **Є** (ω(Na) = 12,05%, ω(H) = 5,30%) із сульфатною кислотою (H_2SO_4), а також згорянням **В** (при повному згорянні 10 г **В** утворюється 19,53 г води).

2.1. **Розшифруйте** елемент **А** та речовини **Б – Є**.

Спочатку визначимо оксид **Д** за масовою часткою Оксигену. Нехай його формула A_2O_n. Тоді

$$\omega(O) = \frac{16n}{2A_r(A) + 16n} = 0{,}6895$$

Звідси $A_r(A) = \frac{16n}{2}\left(\frac{1}{0{,}6895} - 1\right) = 3{,}6n$

При $n = 3$: $A_r(A) = 10{,}8$, що відповідає **бору**, тому $\boldsymbol{A = B}$, $\boldsymbol{Д = B_2O_3}$

Із хімічних властивостей бору скоріше всього $\boldsymbol{Г = BF_3}$ – газ, котрий є кислотою Льюїса. При взаємодії BF_3 з LiH утворюється $LiBF_4$, перевіримо масову частку літію: $\omega(Li) = \frac{7}{94} = 7{,}45\%$, що сходиться з умовою.

Отже, $\boldsymbol{E = LiBF_4}$

Мінерал **Є** окрім Na і H скоріше всього містить ще B і O. Відомим мінералом бору є бура $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$. Перевіримо масові частки:

$$M = 382, \qquad \omega(Na) = \frac{46}{382} = 12{,}04\%, \qquad \omega(H) = \frac{20}{382} = 5{,}24\%$$

що узгоджується з умовою. Отже, $\boldsymbol{Є = Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O}$

З хімічних властивостей бору можна припустити, що газ **В** — $\boldsymbol{B_2H_6}$. Перевіримо це за даними про згоряння. При спалюванні 10 г **В** утворюється 19,53 г води:

$$B_2H_6 + 3O_2 \rightarrow B_2O_3 + 3H_2O$$

$\nu(H_2O) = \frac{19{,}53}{18} = 1{,}085$ моль, $m(BH_3) = \frac{1{,}085}{3} * 27{,}6 = 9{,}98$ г, що узгоджується з умовою

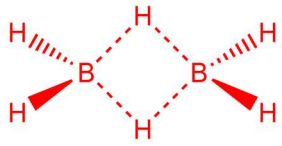
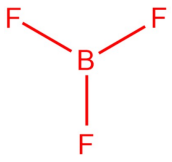
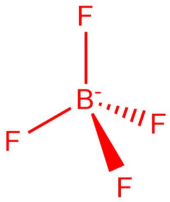
Тоді комплексна сполука $\boldsymbol{Б = BH_3 \cdot S(CH_3)_2}$

А – B	**Б** – $BH_3 \cdot S(CH_3)_2$	**В** – B_2H_6	**Г** – BF_3
Д – B_2O_3	**Е** – $LiBF_4$	**Є** – $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	

2.2. **Наведіть** рівняння всіх згаданих реакцій.

$2S(CH_3)_2 + B_2H_6 \rightarrow 2S(CH_3)_2 \cdot BH_3$
$B_2O_3 + 6HF \rightarrow 2BF_3 + 3H_2O$
$6LiH + 8BF_3 \rightarrow 6LiBF_4 + B_2H_6$
$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O + H_2SO_4 \rightarrow 2B_2O_3 + Na_2SO_4 + 11H_2O$
$B_2H_6 + 3O_2 \rightarrow B_2O_3 + 3H_2O$

2.3. **Зобразіть** просторову будову сполук **В** (враховуючи, що вона існує у вигляді димеру), **Г**, а також аніона, що входить до складу сполуки **Е**. **Вкажіть** тип гібридизації центральних атомів.

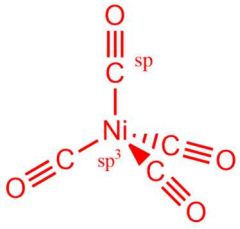
В	**Г**	**Е**
	 плоский трикутник	 тетраедр
sp^3	sp^2	sp^3

Завдання 10.3. Отримання надчистого нікелю

Автор: Копа Іван

Процес Монда використовувався наприкінці XIX — на початку XX століття для очищення металевого нікелю від домішок, зокрема заліза та кобальту. Він ґрунтується на здатності нікелю легко реагувати з карбон(II) оксидом з утворенням леткої сполуки — нікель тетракарбонілу, яку можна відокремити від твердих домішок.

3.1. **Напишіть** рівняння утворення нікель тетракарбонілу. **Наведіть** його просторову будову та **вкажіть** тип гібридизації некінцевих атомів в цій сполуці.

Рівняння реакції: $Ni_{(тв)} + 4CO_{(г)} \rightarrow Ni(CO)_{4(г)}$
Будова тетракарбонілу нікелю: 

Нижче наведено термодинамічні дані для описаного процесу:

	$Ni_{(тв)}$	$Ni_{(г)}$	$CO_{(г)}$	$Ni(CO)_{4(г)}$
Δ_rH^o, кДж/моль	0	430	-110,5	-607
Δ_rS^o, Дж/(моль·К)	30	182,2	198	417

3.2. Оцініть середню ентальпію дисоціації зв'язку Нікель-Карбон у сполуці $Ni(CO)_4$.

Для газофазної реакції

$$Ni(CO)_{4(г)} \rightarrow Ni_{(г)} + 4CO_{(г)}$$

$\Delta_rH° = 4\cdot(-110,5) + 430 - (-607) = 595$ кДж/моль$^{-1}$

Оскільки ця реакція включає розрив чотирьох зв'язків Ni-CO, середня величина ентальпії дисоціації зв'язку становить 595/4 = **149 кДж/моль$^{-1}$**.

3.3. Розрахуйте константу рівноваги реакції утворення $Ni(CO)_{4(г)}$ при 298 К.

$Ni_{(тв)} + 4CO_{(г)} \rightarrow Ni(CO)_{4(г)}$

$\Delta_rH° = -607 - 4\cdot(-110,5) = -165$ кДж/моль$^{-1}$

$\Delta_rS° = 417 - 4\cdot198 - 30 = -405$ Дж/моль$^{-1}$

$\Delta_rG° = \Delta_rH° - T\Delta_rS° = -44,31$ кДж/моль$^{-1}$

$$K = \exp\left\{\frac{-\Delta_r G^o}{RT}\right\} = \mathbf{5,86 \cdot 10^7}$$

У нікелеву посудину об'ємом 20 л внесли карбон(II) оксид, тиск якого за температури 25°С становив 2,0 бар. Посудину нагріли до 105°С і далі підтримували за сталої температури. Тиск почав падати і зрештою знизився до 1,0 бар.

3.4. Розрахуйте парціальні тиски компонентів в рівноважній газовій суміші. Вважайте, що об'єм посудини є сталим.

Тиск CO при 105°С рахується за законом Шарля:

$p(CO) = 378/298\cdot2 = 2,537$ бар

	$Ni_{(тв)}$	+	$4CO_{(г)}$	↔	$Ni(CO)_{4(г)}$
$P_{поч}$	-		2,537		-
$P_{реак}$	-		x		0,25x
$P_{кінц}$	-		2,537-x		0,25x

$P_{сум} = 2,537 - x + 0,25x = 2,537 - 0,75x = 1$

звідки x = 2,05 бар

Тоді $p(CO)$ = **0,487** бар, $p(Ni(CO)_4)$ = **0,513** бар

3.5. **Розрахуйте** константу реакції K_p реакції утворення $Ni(CO)_{4(г)}$ при 105°C.

$$K_p = \frac{p_{Ni(CO)_4}}{(p_{CO})^4} = \frac{0{,}513}{0{,}487^4} = \mathbf{9,12}$$

3.6. **Як зміниться** значення константи рівноваги з *пункту 3.5*, якщо:

а) початковий тиск CO становитиме 10,0 бар – константа **не зміниться**

б) реакція відбуватиметься за температури 90°C – константа **збільшиться**, бо реакція екзотермічна

Після відокремлення парів $Ni(CO)_4$ від твердих домішок металевий нікель відновлюють шляхом нагрівання $Ni(CO)_4$ до високої температури, внаслідок чого він розкладається на металевий нікель і карбон(II) оксид.

3.7. Газову суміш, отриману в *пункті 3.4*, перенесли в інший реактор і нагріли до 250°C. За цієї температури $Ni(CO)_4$ повністю розкладається. **Визначте масу** (в грамах) надчистого нікелю, яку вдалося отримати? *(Якщо ви не розрахували парціальні тиски в пункті 3.4, вважайте, що p(CO) = 0,38 бар, p(Ni(CO)₄) = 0,62 бар)*

$Ni(CO)_4 = Ni + 4CO$

$$n(Ni) = \frac{pV}{RT} = \cdot\frac{51{,}3 \cdot 20}{8{,}314 \cdot 378} = 0{,}3265 \text{ моль}$$

$n(Ni) = n(Ni(CO)_4) = 0{,}3265$ моль

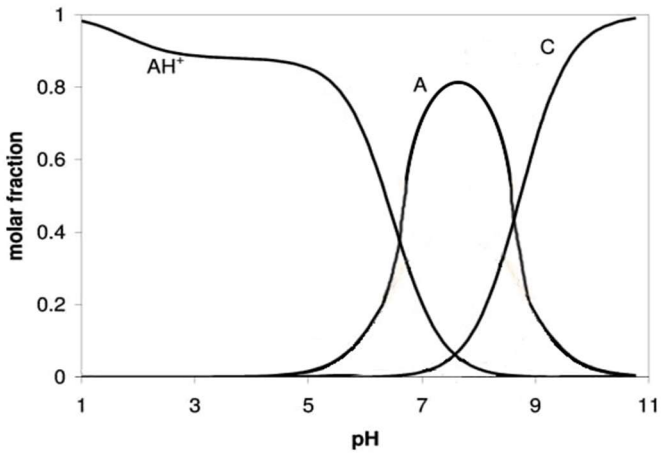
$m(Ni) = 0{,}3265 \cdot 59 =$ **19,26 г**

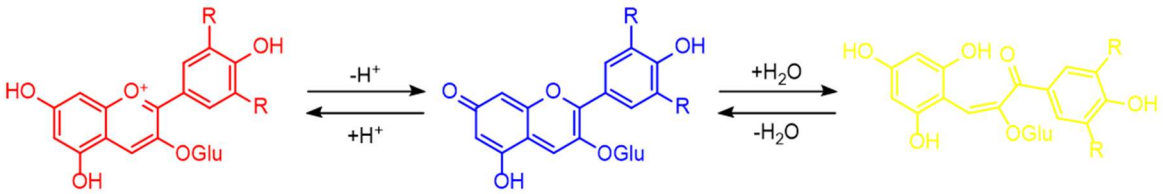
для $p(Ni(CO)_4) = 0{,}62$ бар: $m(Ni) =$ ***23,2 г***

Завдання 10.4. Турнір, хлопці, турнір!

Автор: Фастнахт Богдан

Антоціани — це природні пігменти, відповідальні за забарвлення пелюсток, ягід та плодів багатьох рослин. Вони здатні змінювати свою структуру та колір залежно від кислотності середовища (pH).





На діаграмі зображено розподіл мольних часток трьох форм антоціану — червоної (**AH^+**), синьої (**A**) та жовтої (**C**) — залежно від pH розчину.

4.1. Користуючись діаграмою, **визначте кольори розчинів**, що містять антоціани та буфер з вказаним pH.

pH 4: Червоний	pH 8.7: Зелений
pH 6.5: Фіолетовий	pH 10.5: Жовтий
pH 7.8: Синій	

Щомісяця влітку, хімік Маркіян готував буферні розчини, які містили **NaOH** та **H_3PO_4** в різних мольних співвідношеннях: **0,8:1**; **1,7:1** та **2,5:1** відповідно. На кожній ємності була зазначена дата приготування та етикетка зі співвідношенням речовин. Проте, коли згодом він захотів використати ці буферні розчини, він помітив, що етикетки відклеїлися та впали. Не знайшовши в лабораторії індикатора, Маркіян зірвав пелюстку гортензії, яку знайшов надворі, вичавив з неї сік у три окремі пробірки, та додав до них по кілька крапель кожного буферного розчину. Хлопець знав, що пелюстки містять антоціани, тому зміна кольору дала йому змогу з легкістю визначити, який буфер знаходиться в кожній ємності.

4.2. **Розрахуйте** pH 0,2 M розчину NaOH, 0,2 M розчину H_3PO_4, та pH трьох буферних розчинів, приготованих Маркіяном, враховуючи константи кислотності для H_3PO_4: $pKa_1 = 2,15$; $pKa_2 = 7,2$; $pKa_3 = 12,32$.

0,2 NaOH ==> pH = 14 + log(0.2)=**13,3** 0,2 H_3PO_4 нехтуємо автопротолізом води, та дисоціацією за другим та третім ступенями $Ka_1 = [H^+][H_2PO_4^-]/[H_3PO_4]$ $[H_3PO_4] = 0,2 - [H_2PO_4^-]$ $[H^+] = [H_2PO_4^-]$ $Ka_1 = [H^+]2/(0,2-[H^+]) = 10^{-2.15}$ ==> $[H^+] = 0,0343$ pH = -log(0,0343) = **1,47** $pH = pKa + \log(C_{солі}/C_{кислоти})$ 0,8:1 ==> pH = 2,15 + log(0,8/0,2) = **2,75** 1,7:1 ==> pH = 7,2 + log(0,7/0,3) = **7,57** 2,5:1 ==> pH = 12,32 + log(0,5/0,5) = **12,32**	
pH (NaOH) = 13.3	pH (H_3PO_4) = 1,47

pH (0.8:1) = 2,75	pH (1.7:1) = 7,57	pH (2.5:1) = 12,32

4.3. <u>Підпишіть</u> кожну ємність, указавши відповідне мольне співвідношення $NaOH:H_3PO_4$.



7 серпня-0.8:1 7 липня-1.7:1 7 червня-2.5:1

4.4. <u>Напишіть</u> <u>рівняння</u> електронейтральності й матеріального балансу за H_3PO_4 для розчину, що містить NaOH та H_3PO_4.

$[Na^+] + [H^+] = [OH^-] + [H_2PO_4^-] + 2[HPO_4^{2-}] + 3[PO_4^{3-}]$

$C(H_3PO_4)_{tot} = [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}]$

Мольну частку (α) H_3PO_4 у розчині можна знайти за рівнянням:

$$\alpha_{H_3PO_4} = \frac{[H^+]^3}{[H^+]^3 + K_{a1}[H^+]^2 + K_{a1}K_{a2}[H^+] + K_{a1}K_{a2}K_{a3}}$$

4.6.**<u>Розрахуйте</u>** концентрацію кожної форми H_3PO_4 в розчині з pH 7,5 та загальною концентрацією H_3PO_4 1,0 моль/л.

$$[H_3PO_4] = \alpha_{H_3PO_4} * c(H_3PO_4)tot = \frac{[H^+]^3 * c(H_3PO_4)tot}{[H^+]^3 + K_{a1}[H^+]^2 + K_{a1}K_{a2}[H^+] + K_{a1}K_{a2}K_{a3}}$$

$[H_3PO_4]$ = **$1{,}49*10^{-6}$** M

Далі можемо через константи рівноваги знайти концентрацію кожної форми:

$K_{a1} = [H^+][H_2PO_4^-]/[H_3PO_4]$

$K_{a2} = [H^+][HPO_4^{2-}]/[H_2PO_4^-]$

$K_{a3} = [H^+][PO_4^{3-}]/[HPO_4^{2-}]$

Підставляючи значення, отримуємо: $[H_2PO_4^-]$ = 0,3338 M = **0,33** M

$[HPO_4^{2-}]$ = 0,6661 M = **0,67** M

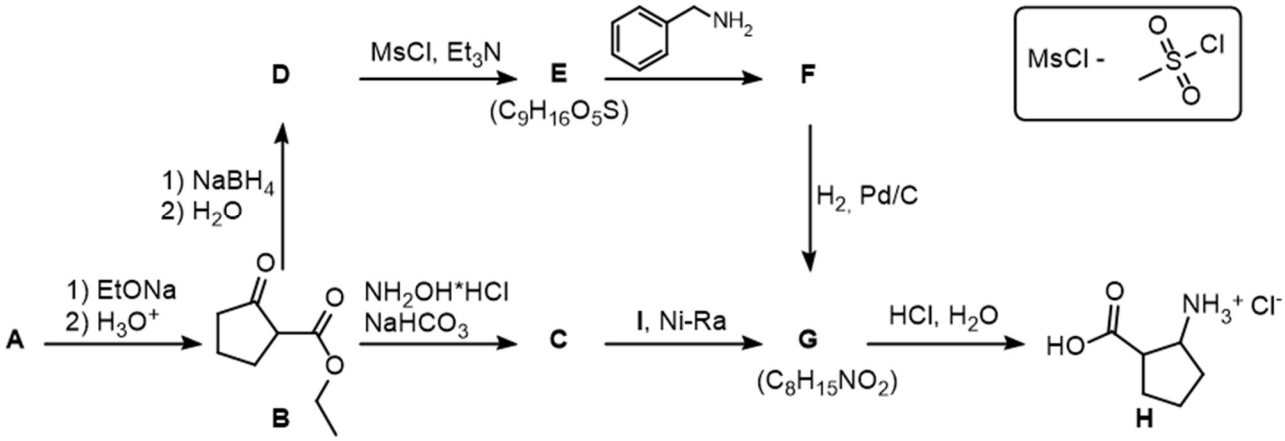
$[PO_4^{3-}] = 1{,}008*10^{-5}$ = **$1{,}0*10^{-5}$** M

LX Всеукраїнська олімпіада з хімії, 3-й етап

Завдання 10.5. Алхімія амінокислот: легенда п'ятигранного каменю

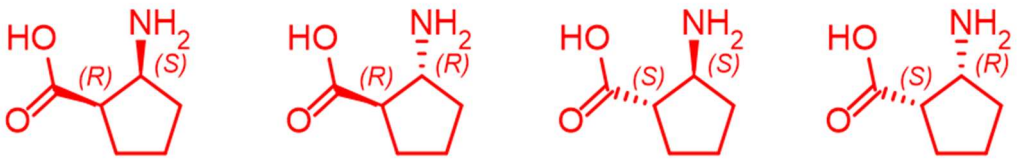
Автор: Бур'янов Володимир

Наведена схема хімічних перетворень є синтезом важливої амінокислоти, яка використовується як будівельний блок в органічному синтезі для фармацевтичних препаратів і в біохімічних дослідженнях, зокрема для створення препаратів на основі пептидів, вивчення інгібіторів ферментів та розробки систем доставки ліків. Її унікальна жорстка структура робить її корисною для розробки пептидів зі специфічними конформаціями, стійкими до ферментативної деградації.



Якщо на сполуку **B** подіяти гідрохлоридом гідроксиламіну у присутності харчової соди, можна одержати сполуку **C**, яка після взаємодії зі сполукою **I** у присутності нікелю Ренея (пористого порошку нікелю, що використовується як каталізатор) призведе до утворення сполуки **G**

5.1. **Вкажіть** кількість хіральних центрів сполуки **H**, **зобразіть** усі стереоізомери із зазначенням конфігурації хіральних центрів за R/S номенклатурою.

Кількість хіральних центрів – 2
Будова стереоізомерів із зазначенням конфігурації 

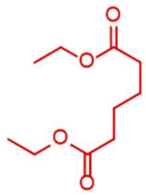
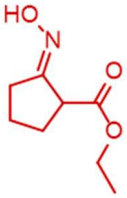
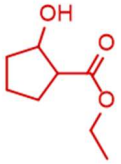
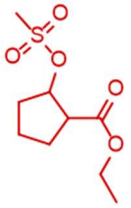
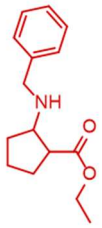
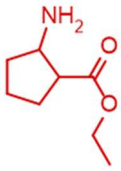
5.2. **Розрахуйте** масу та кількість речовини кисню, необхідну для спалювання 10 г сполуки **B**.

$2C_8H_{12}O_3 + 19O_2 = 16CO_2 + 12H_2O$ m (O_2) = (10/156,18)*32*(19/2) = **19,46** г ; n (O_2) = 19,46/32 = **0,608** моль	
n(O_2) = 0,608 моль	m(O_2) = 19,46 г

5.3. <u>Який</u> тиск встановиться в посудині об'ємом 500 мл, якщо в неї помістити обчислену в *пункті 5.2* кількість кисню за температури 0 °C?

$P_1V_1 = P_2V_2$ $P_1 = 1$ атм $V_1 = 0{,}608*22.4 = 13{,}62$ л $V_2 = 0{,}5$ л $P_2 = 1*13{,}62/0{,}5 =$ **27,24** атм
P = 27,24 атм

5.4. <u>Вкажіть</u> структурні формули для зашифрованих сполук **A – I**.

A 	**C** 	**D** 	**E** 
F 	**G** 	**I** H_2	

5.5. <u>Скільки</u> сигналів у ЯМР-спектрі ^{1}H буде спостерігатися для сполуки **A**. **<u>Вкажіть</u>**, як будуть співвідноситися інтенсивності цих сигналів. *Врахуйте той факт, що кожна група еквівалентних протонів дає один сигнал, а інтенсивність пропорційна кількості протонів.*

Кількість сигналів - 4 сигнали
Співвідношення інтенсивності сигналів – 3:2:2:2

Завдання 10.6. Мінерали

Автор: Гавриленко Костянтин

Толбачит – хлорид, рідкісний мінерал вулканічних фумарол золотаво-коричневого кольору, який на повітрі за звичайних умов досить швидко перетворюється на інший мінерал **еріохальцит** (при цьому його маса збільшується на 26,76 %).

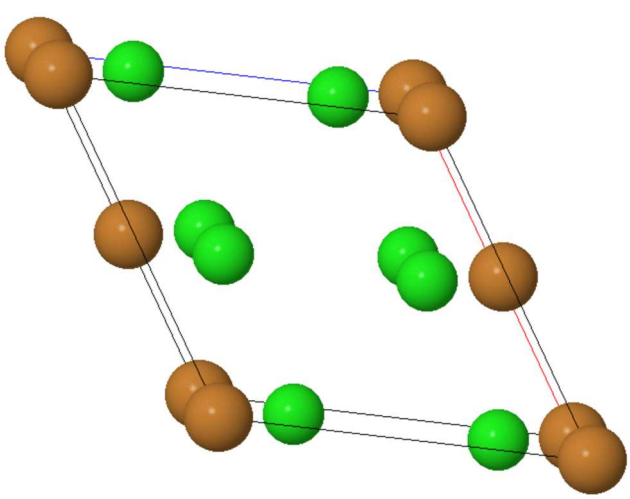


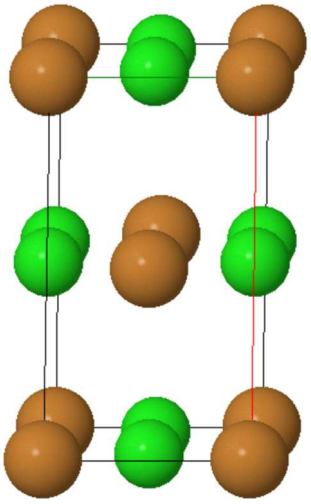
Толбачит



Еріохальцит

Толбачит має моноклінну елементарну комірку (a = 0,6904 нм, b = 0,3300 нм, c = 0,6824 нм, β= 122,197°), декілька проекцій якої зображено нижче:





6.1. ***Розрахуйте*** кількість формульних одиниць в елементарній комірці, її об'єм та елементарну формулу **толбачиту**. *Підказка:* $V_{(моноклінної\ комірки)} = a \cdot b \cdot c \cdot \sin(\beta)$.

Позначимо коричневі атоми як A, а зелені як B. Відповідно до будови решітки:

n(A) = 1/8 *8 + 1/2*2 = 2

n(B) = 1/2 *8 = 4

Таким чином формула A_2B_4, що відповідає $2AB_2$, тобто еквівалентно **$2ACl_2$**

$V = 6{,}904*10^{-8}*3{,}3*10^{-8}*6{,}824*10^{-8}*\sin(122{,}197^\circ) =$ **$1{,}3156*10^{-22}$** $см^3$

Кількість формульних одиниць: 2 Елементарна формула: ACl_2	$V = 1{,}3156 \cdot 10^{-22}$ $см^3$

6.2. **Визначте** формулу **толбачиту**, якщо його густина дорівнює 3,42 г/$см^3$.

$M = (\rho*V*N_A)/N = (3{,}42*1{,}3156*10^{-22}*\ 6{,}022*10^{23})/2 = 135{,}48$ г/моль, тоді M(A) = **64,57** г/моль, що приблизно відповідає **Cu**.

Формула **толбачиту**: $CuCl_2$

6.3. Визначте формулу **еріохальциту**.

M(**еріохальциту**) = 1,2676*M(**толбачиту**) = 170,43 г/моль. Якщо від даної величини відняти молярну масу $CuCl_2$, отримаємо 36 г/моль, що відповідає двом молекулам води

Формула **еріохальциту**: $CuCl_2 \times 2H_2O$

Зразок **толбачиту** розчинили у підкисленій воді та додали невеликий надлишок розчину натрій гідроксиду. Осад, що утворився при цьому, відфільтрували, промили та прожарили до сталої маси. Утворений залишок чорного кольору є бінарною сполукою, склад якої ідентичний складу іншого мінералу – **тенориту**.



6.4. Визначте формулу **тенориту**, якщо вміст Оксигену в ньому складає 20,11 %. **Який колір** мав осад до прожарювання?

Якщо мінерал визначено, то очевидно, що **тенорит** — це CuO, що відповідає масовій частці. Якщо мінерал не визначено, то із закону еквівалентів:

W(Me)/E(Me) = W(O)/E(O),

E(Me) = **31,78** г/моль-екв, що відповідає двовалентному Купруму.

Формула **тенориту**: CuO	Колір осаду до прожарювання: блакитний

Деякі зразки мінералу **галіту** з окремих родовищ містять в своєму складі до 10 % домішки **толбачиту**. Зразок **галіту** масою 6,146 г розчинили у воді в мірній колбі на 200,0 мл. На титрування аліквоти (15,00 мл) цього розчину стандартним розчином арґентум(I) нітрату концентрацією 0,466 моль·л$^{-1}$ було витрачено 16,8 мл титранта.



6.5. Запишіть рівняння титрування в іонній формі.

$Ag^+ + Cl^- = AgCl\downarrow$

6.6. Розрахуйте масову частку **толбачиту** в досліджуваному зразку **галіту**.

$n(Cl^-) = 0,2*0,466*16,8/15 = 0,1044$ моль

Нехай $n(NaCl) = x$ моль, а $n(CuCl_2) = y$ моль, тоді:

$x + 2y = 0,1044$ та $58,5x + 134,55y = 6,146$, звідки $y = 0,002199$ моль.

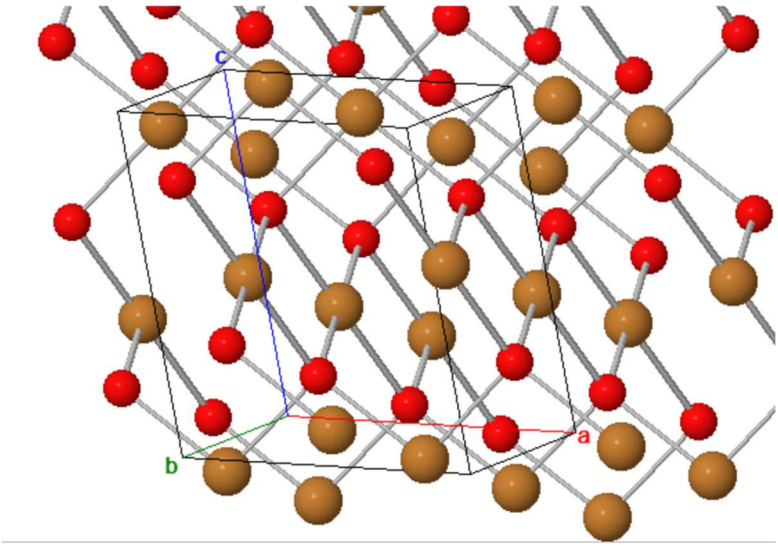
Тоді $W(CuCl_2) = (0,002199*134,55)/6,146 =$ **4,81%**

W (**толбачиту**) = 4,81 % мас.

6.7. **Запишіть** рівняння реакцій, згаданих в умові — утворення еріохальциту з толбачиту, реакцію толбачиту з натрій гідроксидом, утворення сполуки, ідентичної тенориту

$CuCl_2 + 2H_2O = CuCl_2 \times 2H_2O$
$CuCl_2 + 2NaOH = Cu(OH)_2 + 2NaCl$
$Cu(OH)_2 = CuO + H_2O$

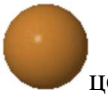
6.8. На рисунку зображено частину кристалічної решітки **тенориту**. ***Визначте,*** які частинки мають червоний та коричневий кольори, їх координаційні числа (КЧ) та геометрію координаційного оточення (ГКО).



 це – Оксиген

КЧ = 4

ГКО: тетраедр

 це – Купрум

КЧ = 4

ГКО: квадрат

Завдання 10.7. Всі на Марс!

Автор: Друженко Тетяна

Для космічних місій використовують різні типи пального, зокрема системи LCH_4/LOx (рідкий метан/рідкий кисень), LH_2/LOx (рідкий водень/рідкий кисень) та $N_2O_4/UDMH$ ($N_2O_4/(CH_3)_2NNH_2$).

7.1. **Заповніть таблицю**, вказавши для кожної системи окисник, відновник та рівняння реакції, яка відбувається.

Система	Окисник	Відновник	Реакція
LCH_4/LOx	O_2	CH_4	$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$
LH_2/LOx	O_2	H_2	$2H_2 + O_2 = 2H_2O$
$N_2O_4/UDMH$	N_2O_4	$(CH_3)_2NNH_2$	$2N_2O_4 + (CH_3)_2NNH_2 = 2CO_2 + 3N_2 + 4H_2O$

7.2. Який об'єм рідкого кисню (густина 1,14 г/мл) необхідно взяти для повного окиснення 100 л метану (н. у.)?

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$$

$V(O_2) = 2 * 100 = 200$ л

$n(O_2) = \frac{200}{22,4} = 8,93$ моль

$m(O_2) = 8,93 * 32 = 285,7$ г

Об'єм рідкого кисню: $V = \frac{m}{\rho} = \frac{285,7}{1,14} = 250,6$ мл

$V(O_{2(р.)}) =$ **250,6 мл**

7.3. Який об'єм газоподібного кисню утвориться при випаровуванні 10 мл рідкого кисню за атмосферного тиску і температури -183°C?

$m(O_2) = \rho V = 1,14 * 10 = 11,4$ г

$n(O_2) = \frac{11,4}{32} = 0,356$ моль

За температури $-183°C$ ($T = 90$ K) і тиску 1атм об'єм газу:

$$V = \frac{nRT}{p} = 0,356 * 0,0821 * 90 = 2,63 \text{ л}$$

$V(O_{2(г.)}) =$ **2.63 л**

Певну суміш метану, водню та надлишку кисню помістили в реактор об'ємом 30 л. Після завершення реакції тиск у реакторі становив 4,115 бар за температури 350°C. При охолодженні реактора до кімнатної температури сконденсувалося 22,5 мл води.

7.4. Визначте мольні частки газів у початковій суміші, якщо її відносна густина за воднем дорівнює 12,9.

Нехай x, y, z— мольні частки CH_4, H_2і O_2у початковій суміші. Тоді $x + y + z = 1$

Оскільки відносна густина суміші за воднем дорівнює 12,9, її молярна маса:

$$M = 2 * 12,9 = 25,8 \text{ г/моль}$$

Тому $16x + 2y + 32z = 25,8$

Після реакції та охолодження сконденсувалося 22,5 мл води, тобто 22,5 г, або 1,25 моль.

Кількість газів у реакторі після реакції при 350°C:

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{4,115 * 30}{0,08314 * 623} = 2,383 \text{ моль}$$

Нехай початкова кількість суміші дорівнює n_0. Тоді:

$$(2x + y)n_0 = 1,25$$
$$\left(x + \frac{y}{2} + z\right)n_0 = 2,383$$

Ділимо перше рівняння на друге: $\frac{2x+y}{x+\frac{y}{2}+z} = \frac{1,25}{2,383} = 0,5245$

Отже, третє рівняння системи: $2x + y = 0,5245\left(x+\frac{y}{2}+z\right)$

Таким чином, маємо систему:

$$\begin{cases} x + y + z = 1 \\ 16x + 2y + 32z = 25,8 \\ 2x + y = 0,5245\left(x+\frac{y}{2}+z\right) \end{cases}$$

Розв'язок системи: $x = \mathbf{0,1987}, y = \mathbf{0,1007}, z = \mathbf{0,7006}$

Відповідь: $\chi(CH_4) = 0,1987, \chi(H_2) = 0,1007, \chi(O_2) = 0,7006$

Або у відсотках: CH_4: 20%, H_2: 10%, O_2: 70%

$\chi(CH_4)$ = 20%	$\chi(H_2)$ = 10%	$\chi(O_2)$ = 70%

Обираючи найефективнішу пару окисник-відновник, інженер NASA вирішив розрахувати теплові ефекти реакції для кожної пари.

7.5. <u>Розрахуйте ентальпії</u> реакцій, наведених Вами у пункті *7.1* (ентальпіями фазових переходів знехтувати).

Сполука	CH_4 (г.)	CO_2 (г.)	H_2O (г.)	N_2O_4 (р.)	UDMH (р.)
Δ_fH^o, кДж/моль	−74,8	−393,5	−241,8	+9,2	+95,0

Розрахунок

$\Delta_rH^o(LCH_4/LOx) = 2\Delta_fH^o(H_2O) + \Delta_fH^o(CO_2) - \Delta_fH^o(CH_4) = \mathbf{-802.3}$ кДж/моль

$\Delta_rH^o(LCH_4/LOx) = 2\Delta_fH^o(H_2O) = \mathbf{-483.6}$ кДж/моль

$\Delta_rH^o(N_2O_4/UDMH) = 4\Delta_fH^o(H_2O) + 2\Delta_fH^o(CO_2) - 2\Delta_fH^o(N_2O_4) - \Delta_fH^o(UDMH) = \mathbf{-1867.6}$ кДж/моль

$\Delta_rH^o(LCH_4/LOx)$ = −802.3 кДж/моль	$\Delta_rH^o(LH_2/LOx)$ = −483.6 кДж/моль	$\Delta_rH^o(N_2O_4/UDMH)$ = −1867.6 кДж/моль

7.6. <u>Розрахуйте</u> питомі теплоти згоряння (кількість виділеної теплоти на одиницю ***маси*** пального) для трьох наведених систем та **<u>визначте</u>**, якій з них відповідає найбільше значення питомої теплоти згоряння.

Розрахунок

Визначимо масу реагентів на 1 моль кожної з реакцій:

$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$	$\Delta_rH^o(LCH_4/LOx) = \mathbf{-802,3}$ кДж/моль	**80 г**
$2H_2 + O_2 = 2H_2O$	$\Delta_rH^o(LH_2/LOx) = \mathbf{-483,6}$ кДж/моль	**36 г**
$2N_2O_4 + (CH_3)_2NNH_2 = 2CO_2 + 3N_2 + 4H_2O$	$\Delta_rH^o(N_2O_4/UDMH) = \mathbf{-1867,6}$ кДж/моль	**244 г**

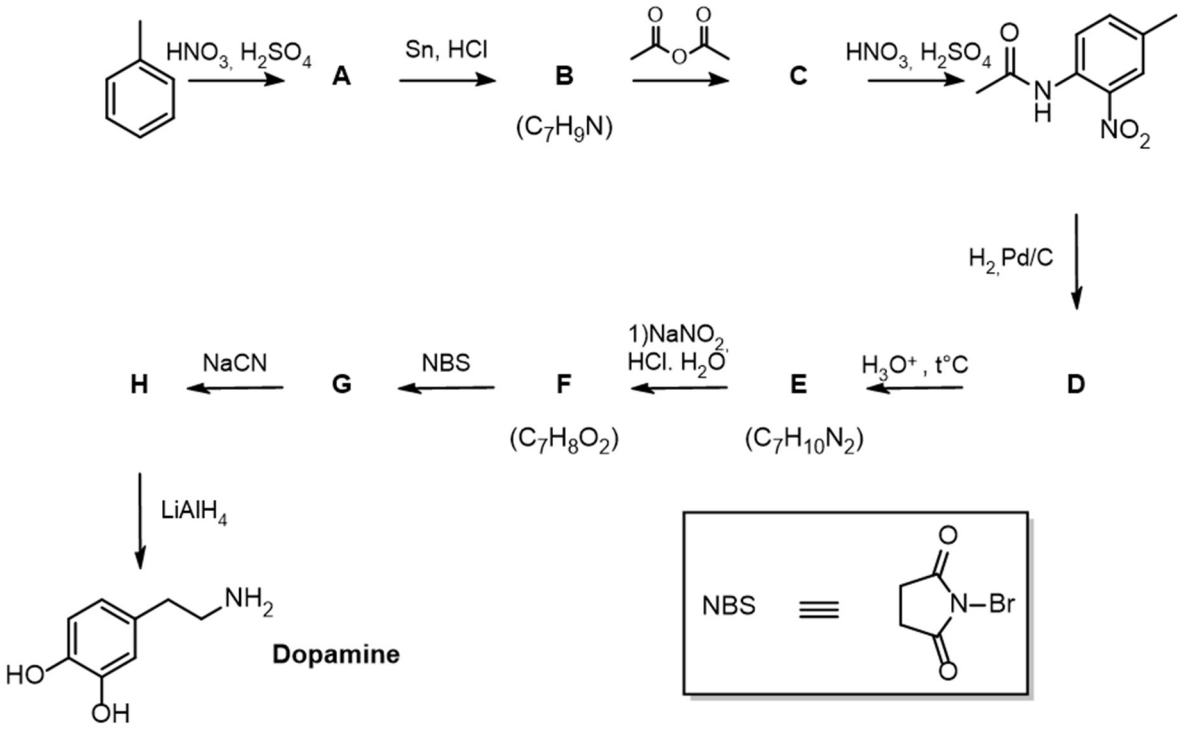
Поділивши $-\Delta_r H^o$ на розраховану масу, одержимо питому теплоту згоряння: q(LCH_4/LOx) = **10,0** кДж/г q(LH_2/LOx) = **13,4** кДж/г q(N_2O_4/UDMH) = **7,65** кДж/г		
q(LCH_4/LOx) = 10,0 кДж/г	q(LH_2/LOx) = 13,4 кДж/г	q(N_2O_4/UDMH) = 7,65 кДж/г
Виберіть систему, для якої значення питомої теплоти згоряння є найбільшим. ☐ LCH_4/LOx ☐ LH_2/LOx ☐ N_2O_4/UDMH		

II тур

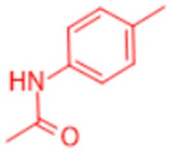
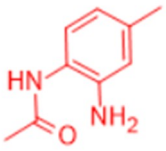
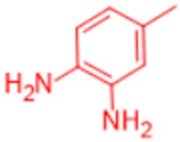
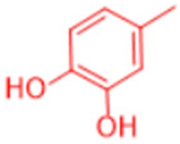
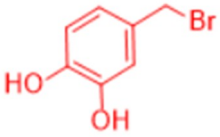
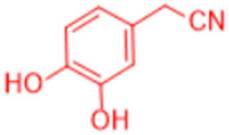
Завдання 10.1. Гормон переможця

Автор: Шевченко Єва

Серед численних молекул, що забезпечують узгоджену роботу нервової системи, дофамін посідає особливе місце. Він бере участь у формуванні мотивації, відчуття задоволення, контролі рухів і когнітивних процесах. Синтез цієї сполуки можна розглядати як послідовність чітко визначених структурних перетворень функціональних груп.

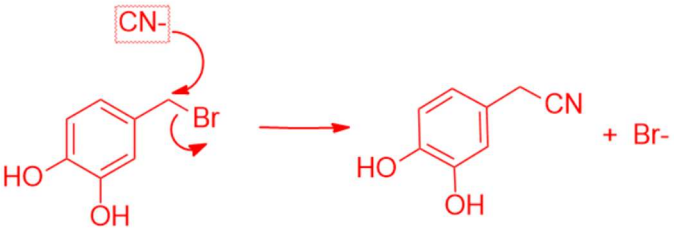


1.1. **Наведіть** будову проміжних речовин схеми синтезу, позначених літерами.

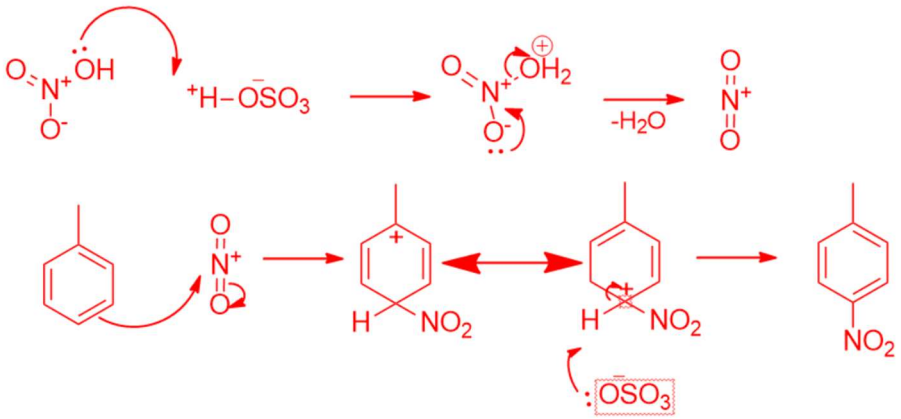
A	B	C	D
			
E	**F**	**G**	**H**
			

1.2. <u>Зобразіть</u> механізми перетворення **G → H** та утворення **A**

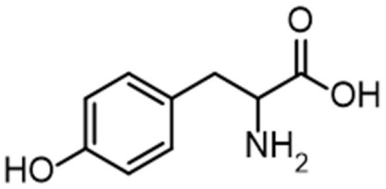
перетворення **G → H**



утворення **A**



В організмі синтез дофаміну відбувається з природної амінокислоти тирозину, зображеної нижче.



1.3. Скільки хіральних центрів містять молекули тирозину та дофаміну?

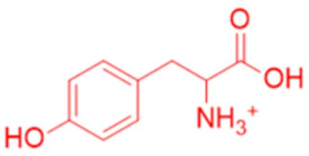
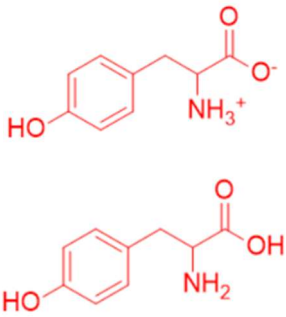
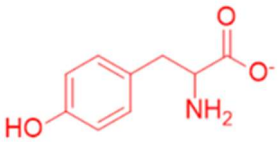
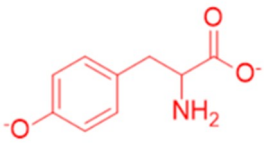
Тирозин - 1	Дофамін - 0

1.4. Молекула тирозину містить три функціональні групи. **Назвіть** їх і **розташуйте** за зростанням кислотності.

Гідроксильна-(1)	Карбоксильна-(2)	Аміногрупа-(3)
3,1,2		

У розчині тирозину за різних значень pH існують чотири можливі форми амінокислоти - AH^+, A, A^- і A^{2-}.

1.5. Зобразіть усі 4 можливі форми тирозину в розчині

AH^+	**A**	**A^-**	**A^{2-}**
			

Ізоелектрична точка (pI) — це таке значення pH розчину, за якого молекула (наприклад, амінокислота) має сумарний заряд, що дорівнює нулю.

Тирозин має три значення pKa:

$pKa_1 = 2,2$

$pKa_2 = 9,1$

$pKa_3 = 10,1$

1.6. Визначте ізоелектричну точку (pI) тирозину та поясніть логіку розрахунку.

Для амінокислот без зарядженої бічної групи біля нейтральної форми:

$pI = (pKa_1+pKa_2)/2$
$pI = (2,2+9,1)/2 = 5,65$

pI = 5,65

Завдання 10.2. Весела електрохімія

Автор: Вєньський Олексій

Гальванічні елементи стали для людства одним із способів опанувати й спрямувати енергію хімічних реакцій. Вони були важливою сходинкою до винайдення й використання акумуляторів. Знання принципів їхньої роботи є необхідною основою для вивчення електрохімії та дозволяє глибше зрозуміти окисно-відновні процеси.

2.1. Оберіть найбільш точний опис електродів першого роду.

☐ це інертні електроди (наприклад, платина), занурені у розчин, що містить окисник і відновник.

☐ являють собою метал (або його амальгаму), занурений у розчин, що містить іони цього металу

☐ складаються з металу, зануреного в розчин сильної кислоти.

☐ це електроди, що перебувають у контакті з розчином електроліту та беруть участь в окисно-відновній реакції.

Наступний гальванічний елемент складається з 2-х півкомірок. Перша – хлорсрібний електрод, занурений у 0,5 л 1М розчину калій хлориду, друга – платиновий електрод занурений у 0,5 л розчину, що містить $FeCl_2$ та $FeCl_3$ із концентраціями $C(FeCl_2)=0,2$ М і $C(FeCl_3)=0,2$ М.

Довідкові дані: $E°(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,771$ В; $E°(AgCl/Ag^0) = 0,222$ В

2.2. Вкажіть, який з електродів є катодом, а який – анодом, а також **запишіть** рівняння напівреакцій, що відбуваються на кожному електроді.

Катод: Fe^{3+}/Fe^{2+}	Анод: Ag/AgCl
$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$	$Ag^0 + Cl^- - e^- = AgCl$

2.3. Запишіть схему гальванічного елемента та сумарне рівняння реакції, що відбувається у електрохімічній комірці.

У хлорсрібному електроді концентрація Cl^- дорівнює 1 М, тому його потенціал дорівнює стандартному. У півкомірці Fe^{3+}/Fe^{2+} концентрації іонів Fe^{3+} та Fe^{2+} однакові, тому $\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 1$ і потенціал також дорівнює стандартному.

Оскільки $E°\left(\frac{Fe^{3+}}{Fe^{2+}}\right) = 0.771\ В > E°\left(\frac{AgCl}{Ag}\right) = 0.222\ В$, у катодній півкомірці відбувається відновлення Fe^{3+}, а в анодній — окиснення срібла.

Схема елемента: $(-)Ag^0 \mid AgCl \mid Cl^- \parallel Fe^{3+}, Fe^{2+} \mid Pt(+)$
Сумарне рівняння: $Fe^{3+} + Ag^0 + Cl^- = Fe^{2+} + AgCl$ або $FeCl_3 + Ag = FeCl_2 + AgCl$

2.4. <u>Розрахуйте</u> стандартну ЕРС описаного гальванічного елемента.

$ЕРС = E_к - E_а = 0,771 - 0,222 = 0,549$ В ЕРС = 0,549 В

До розчину з хлорсрібним електродом додали 18,64 г KCl, а до розчину солей феруму – 19,01 г $FeCl_2$.

2.5. <u>Обчисліть</u> потенціали кожного електрода та нове значення ЕРС. Вважайте, що температура залишається стандартною.

Спочатку розрахуємо нові концентрації йонів Анод: $C(Cl^-) = \frac{18,64}{(39,1+35,45)*0,5} + 1 = 1,5M$ Катод: $C(Fe^{2+}) = \frac{19,01}{(55,85+2*35,45)*0,5} + 0,2 = 0,5M$ Тепер можемо використати рівняння Нернста: $E(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = E°(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + 0,0591*lg([Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]) = 0,771 - 0,0591*lg(\frac{0,2}{0,5}) = 0,747$ В $E(AgCl/Ag^0) = E°(AgCl/Ag^0) - 0,0591*lg[Cl^-] = 0,222 - 0,0591*lg(1,5) = 0,212$ В $ЕРС_1 = 0,747 - 0,212 = 0,535$ В		
$E(AgCl/Ag^0) =$ 0,212 В	$E(Fe^{3+}/Fe^{2+}) =$ 0,747 В	ЕРС = 0,535 В

Оберненим до роботи гальванічного елемента процесом є електроліз. Послідовність перебігу реакцій у розчинах і розплавах також визначається потенціалами відповідних напівреакцій.

Розглянемо водний 0.04 М розчин солі **X** об'ємом 1 л, у який занурено два інертні електроди. Через розчин пропускали струм силою I = 2,3 А протягом t = 43 хв 22 с. У результаті утворилася суміш трьох газів: кисню, водню та невідомого газу **Y**, об'ємна частка якого φ(**Y**) = 35,40%. За нормальних умов густина газової суміші ρ = 1,3085 г/л, а її об'єм V = 1,2656 л. Також відомо, що відношення молярних мас катіона й аніона в солі **X** дорівнює 1,103.

2.6. <u>Розрахуйте</u> об'єм водню (н. у.), що виділився під час електролізу.

Вірогідно на катоді виділявся лише водень, а кисень та невідомий газ Y виділялись на аноді. Тоді можемо порахувати кількість водню за наслідком з закону Фарадея. $K^- \mid 2H^+ + 2e^- = H_2$. $n_{e^-} = \frac{I*t}{F} = \frac{2,3*2602}{96485} = 0,062$ моль. Отже кількість речовини водню в 2 рази менше: $n(H_2) =$ 0,031 моль. $V(H_2) = 0,031*22,4 = 0,6944$ л = **694,4** мл $V(H_2) =$ 694,4 мл

2.7. Знайдіть X та Y. Відповідь підтвердить розрахунком.

Оскільки ми вже знаємо об'єм водню та газової суміші – можемо легко знайти об'ємні частки для водню та кисню.

$\varphi(H_2) = \frac{0,6944}{1,2656} * 100\% = 54,87\%$

$\varphi(O_2) = 100 - 54,87 - 35,40 = 9,73\ \%$

За густиною газової суміші за н.у. обчислюємо її середню молярну масу.

$M(\text{суміші}) = 1,3085 \cdot 22,4$

Складаємо рівняння і знаходимо молярну масу невідомого газу:

$2*0,5487 + 32*0,0973 + x*0,3540 = 1,3085*22,4$

$x = 70,90$ г/моль отже **Y** – **Cl_2**.

Якщо сполука **X** бінарна, то другий елемент має молярну масу 35,45*1,103=39,1, що відповідає K. Тоді **X** – **KCl**.

X – KCl	**Y** – Cl_2

Завдання 10.3. Ізотопи під контролем

Автор: Пашко Микола

X і **Y** є ізотопами поширених у природі елементів, проте їхній обіг у багатьох країнах суворо регулюється міжнародними угодами про нерозповсюдження ядерної зброї, оскільки ці нукліди відіграють важливу роль у сучасних ядерних технологіях. Один із цих ізотопів є стабільним і входить до природного ізотопного складу відповідного елемента. Інший у природі утворюється в незначних кількостях під дією космічного випромінювання і через відносно невеликий період напіврозпаду (12,3 року) не накопичується, тому присутній лише в слідових кількостях. У лабораторних умовах його одержують у ядерних реакторах.

Прості речовини, утворені ізотопами **X** та **Y**, здатні взаємодіяти між собою з утворенням сполуки **A**. При розчиненні 0,18 г сполуки **A** у воді утворюється розчин сполуки **B** та виділяється газ **C**. Під час спалювання газу **C** утворюється суміш H_2O, **D** та **E** у мольному співвідношенні приблизно 1:2:1, тоді як при спалюванні простої речовини ізотопу **X** утворюється лише сполука **E**. Після упарювання отриманого розчину **B** утворюється 0,82 г його моногідрату. А на титрування отриманого розчину **B** витрачається 40 мл 0,5М розчину хлоридної кислоти.

3.1. Визначте ізотопи X і Y та речовини A-E.

Оскільки розчин сполуки **B** титрується HCl, можна припустити, що **B** — гідроксид $Y(OH)_m$
Кількість речовини HCl:
$n(HCl) = 0,040 \cdot 0,5 = 0,02$ моль
Отже, $n(\mathbf{B}) = \frac{0,02}{m}$ моль
Після упарювання утворюється 0,82 г моногідрату $Y(OH)_m \cdot H_2O$, тому:

$M(Y(OH)_m \cdot H_2O) = \frac{0.82 \cdot m}{0{,}020} = 41 \cdot m$ г/моль

$A_r(Y) = 41 \cdot m - 18 - 17 \cdot m$,

При m = 1: **Y** = ^{6}**Li**, **B** = ^{6}**LiOH**

Тоді логічно припустити, що при гідролізі 1 моль **A** дає 1 моль **B**:

$n(\mathbf{A}) = 0{,}020$ моль, $M(\mathbf{A}) = \frac{0{,}18}{0{,}020} = 9$ г/моль

$A_r(\mathbf{Y}) = 9 - 6 = 3$

Отже, **X** = **T**, **A** = ^{6}**LiT**

Тоді **C** = **HT**, **D** = **HTO**, **E** = $\mathbf{T_2O}$

X – T	**Y** - ^{6}Li	**A** - ^{6}LiT	**B** - ^{6}LiOH	**C** - HT
D – HTO	**E** - T_2O			

Відомо, що **X** зазнає β^--розпаду. Основним промисловим способом одержання **X** є ядерна реакція **Y** з нейтронами в ядерних реакторах. А у природі слідові кількості **X** можуть утворюватися під час взаємодії космічних нейтронів з ядрами елемента **Z**; при цьому утворюються ядра ^{12}C та **X**.

3.2. **Запишіть** описані рівняння утворення **X** та рівняння його β^--розпаду.

$^6_3\text{Li} + {}^1_0\text{n} = {}^4_2\text{He} + {}^3_1\text{H}$

$^{14}_7\text{N} + {}^1_0\text{n} = {}^{12}_6\text{C} + {}^3_1\text{H}$

$^3_1\text{H} = {}^3_2\text{He} + \text{e}^-$

Через порівняно невеликий період напіврозпаду ізотопу **X** у виробах, що його містять, з часом зменшується його частка, тому такі вироби потребують періодичної заміни ізотопу **X**.

3.3. **Визначте час**, за який у зразку простої речовини ізотопу **X** з початковою чистотою 98% вона зменшиться до 80%.

Радіоактивний розпад підпорядковується **кінетиці першого порядку**:

$$k = \frac{\ln 2}{T_{1/2}}$$

Для тритію $T_{1/2} = 12.3$ року

$k = \frac{0.693}{12.3} = 0.0563$ рік$^{-1}$

Чистота пропорційна кількості тритію. $\frac{N}{N_0} = \frac{80}{98} = 0{,}8163$.

Підставляємо у рівняння першого порядку:

$\ln \frac{N_0}{N} = kt$, $t = \frac{\ln(98/80)}{0{,}0563} =$ **3, 6 року.** t = 3,6 року

3.4. **Поясніть**, чому під час спалювання газу **C** співвідношення H_2O, **D** та **E** не є точно рівним 1:2:1, а лише наближеним.

Співвідношення не є строго рівним 1:2:1 через ізотопний ефект: атоми різних ізотопів мають різні маси, що зумовлює невеликі відмінності в енергіях зв'язків і швидкостях елементарних стадій реакції. Крім того, у реакційній суміші відбуваються ізотопні обмінні процеси й через ізотопний ефект склад рівноважної суміші буде дещо відхилятись від 1:2:1.

3.5. **Обчисліть** приблизні мольні частки H_2O, **D** та **E** при спалюванні суміші, у якій мольна частка простої речовини ізотопу **X** становить 40%, а мольна частка **C** — 60%?

Візьмемо 1 моль суміші:

0,60 моль HT дає: H = 0,60 моль атомів, T = 0,60 моль атомів

0,40 моль T_2 дає: T = 0,80 моль атомів

Разом:

$n(H) = 0{,}60$, $n(T) = 0{,}60 + 0{,}80 = 1{,}40$, усього атомів = 2,00

Отже мольні частки:

$x_H = 0{,}60/2.00 = 0{,}30$, $x_T = 1{,}40/2.00 = 0{,}70$

Тоді ймовірність утворення кожної речовини визначається ймовірністю поєднання відповідних атомів:

H_2O: $x_H^2 = 0{,}30^2 = 0{,}09 =$ **9%**

HTO: $2x_Hx_T = 2 \cdot 0{,}30 \cdot 0{,}70 = 0{,}42 =$ **42%**

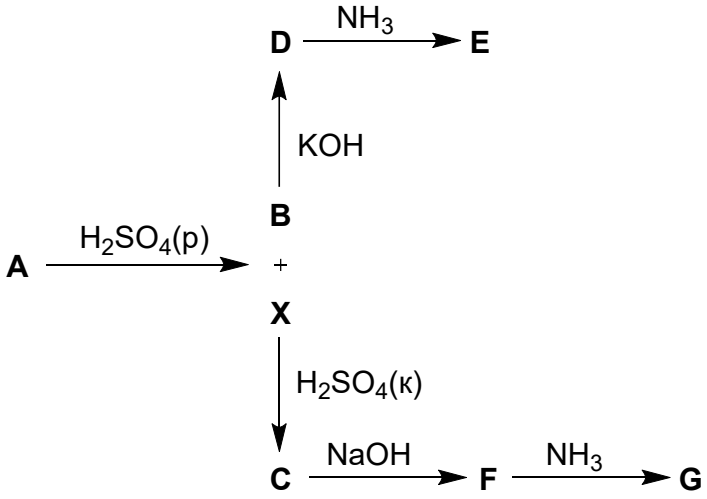
T_2O: $x_T^2 = 0{,}70^2 = 0{,}49 =$ **49%**

$\chi(H_2O)$ = 9%	χ(**D**) = 42%	χ(**E**) = 49%

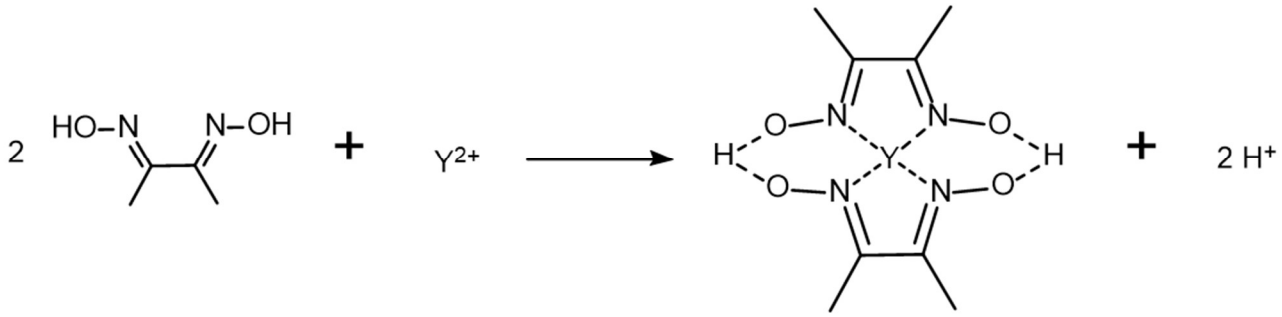
Завдання 10.4. Швейцарський франк

Автор: Філіпов Максим

Сплав **A** містить метали **X** та **Y** і широко використовується для виготовлення посуду, ювелірних прикрас і монет як дешева альтернатива сріблу. Якщо розчинити цей сплав в розбавленій сульфатній кислоті, то утворюється зелений розчин солі **B** з виділенням безбарвного газу без запаху та осад металу **X** золотаво-червоного кольору. Цей метал розчиняється в концентрованій сульфатній кислоті з утворенням яскраво-синього розчину солі **C** і виділенням газу з різким запахом. При додаванні KOH до розчину солі **B** випадає світло-зелений осад **D**, який розчиняється в амоніаку з утворенням синього розчину сполуки **E** (ω(**Y**) = 30,1%). При додаванні NaOH до розчину солі **C** випадає осад **F** світло-блакитного кольору, який розчиняється в амоніаку з утворенням темно-синього розчину речовини **G** (ω(**X**) = 31,5%). Описані реакції наведені на схемі перетворень нижче.



Для аналізу взяли 10 грамів сплаву **A**. Щоб визначити вміст металу **Y** провели реакцію водного розчину солі **B** з диметилгліоксимом. В результаті утворився комплекс металу **Y.** Рівняння реакції комплексоутворення:



4.1. **Визначте** метал **Y**, якщо при реакції з 11,87 г диметилгліоксиму утворилося 14,77 г комплексу.

M(диметилгліоксим)=116,12 г/моль => M(диметилгліоксим-H^+) = 115,12 г/моль

m(Y) = 14,77-11,87*$\frac{115,12}{116,12}$=3 г

$$n(Y) = \frac{n(\text{диметилгліоксим})}{2} = \frac{m(\text{диметилгліоксим})}{M(\text{диметилгліоксим})x2} = \frac{11,87}{116,12x2} = 0,051 \text{ моль}$$

$$M(Y) = \frac{m(Y)}{n(Y)} = \frac{3}{0,051} = 58,7 \text{ г/моль}$$

Ni або Co

Розчин солі з сульфатом зелений => Ni

Y – Ni

4.2. **Визначте** вміст металу **Y** у сплаві.

$m(Y) = 14{,}77\text{-}11{,}87*\frac{115{,}12}{116{,}12} = 3$ г

$$w(Y) = \frac{m(Y)}{m(A)} = \frac{3}{10}x100\% = 30\%$$

ω(**Y**) = 30%

Для визначення металу **X** до розчину солі **C** додали надлишок KI, в результаті чого відбулася зміна ступеня окиснення катіону металу **X** з +2 до +1, і відтитрували утворений розчин натрій тіосульфатом.

4.3. З **чим** реагує натрій тіосульфат при титруванні? **Наведіть** рівняння реакції.

З йодом
Рівняння реакції: $2Na_2S_2O_3+I_2 \rightarrow Na_2S_4O_6+2NaI$

4.4. **Визначте** метал **X**, якщо на титрування було витрачено 17,42 г натрій тіосульфату.

$M(Na_2S_2O_3) = 158{,}11$ г/моль.

$$n(Na_2S_2O_3) = \frac{m(Na_2S_2O_3)}{M(Na_2S_2O_3)} = \frac{17{,}42}{158{,}11} = 0{,}11 \text{ моль} = n(\mathbf{X})$$

w(**X**) = 100% - w(**Y**) = 100% - 30% = 70%

$$m(\mathbf{X}) = \frac{m(A) * w(X)}{100\%} = \frac{10 * 70\%}{100\%} = 7\text{г}$$

$$M(\mathbf{X}) = \frac{m(X)}{n(X)} = \frac{7}{0{,}11} = 63{,}6\ \text{г/моль}$$, отже **X - Cu**

X - Cu

4.5. **Визначте** зашифровані речовини **B**-**G**.

З попередніх пунктів відомо, що $X = Cu$, $Y = Ni$. При розчиненні сплаву в розбавленій сульфатній кислоті реагує лише нікель, утворюючи зелений розчин $NiSO_4$. Мідь розчиняється в концентрованій сульфатній кислоті з утворенням блакитного розчину $CuSO_4$.

При додаванні лугу до розчину солі нікелю утворюється світло-зелений осад $Ni(OH)_2$. Він розчиняється в аміаку з утворенням комплексу складу $[Ni(NH_3)_6](OH)_2$, що відповідає масовій частці нікелю 30.1%.

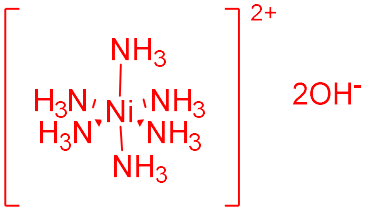
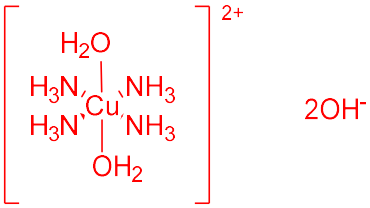
При додаванні лугу до розчину солі міді утворюється світло-блакитний осад $Cu(OH)_2$. Він розчиняється в аміаку з утворенням темно-синього комплексу $[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2](OH)_2$, для якого масова частка міді становить 31.5%.

B - $NiSO_4$	**C -** $CuSO_4$	**D -** $Ni(OH)_2$
E - $[Ni(NH_3)_6](OH)_2$	**F -** $Cu(OH)_2$	**G -** $[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2](OH)_2$

4.6. <u>Наведіть</u> рівняння реакцій, наведених на схемі перетворень в умові задачі.

$Ni + H_2SO_4 = NiSO_4 + H_2$
$Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$
$NiSO_4 + 2\ KOH = Ni(OH)_2 + K_2SO_4$
$CuSO_4 + 2\ NaOH = Cu(OH)_2 + Na_2SO_4$
$Ni(OH)_2 + 6\ NH_3 = [Ni(NH_3)_6](OH)_2$
$Cu(OH)_2 + 4\ NH_3 + 2\ H_2O = [Cu(NH_3)_4(H_2O)_2](OH)_2$

4.7. <u>Наведіть</u> структурні формули речовин **E** і **G**.

E	**G**
	

Завдання 10.5. Невідомий вуглеводень та трохи стереохімії

Автор: Коломоєць Сергій

Вуглеводень **X** має важливе промислове значення та використовується у виробництві лікарських засобів. Крім того, завдяки низькій токсичності його застосовують як ароматизатор харчових продуктів. Під час повного згоряння 10,00 г цього вуглеводню утворилася газова суміш. Після її охолодження до нормальних умов залишилося 16,36 л газу, а також сконденсувалося 10,96 мл води.

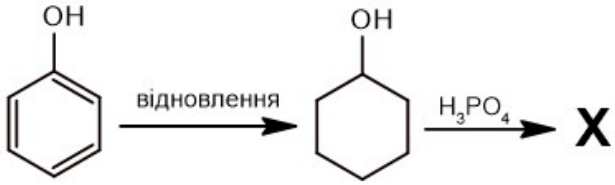
5.1. <u>Розрахуйте</u> брутто-формулу вуглеводню **X**.

$nCO_2 = V/V_m = 16{,}36$ л / 22,4 л моль$^{-1}$ = 0,7302 моль
Для води за н.у. можемо припустити густину 1 г/мл
$nH_2O = m / MH_2O = 10{,}96$ г / 18,02 г моль$^{-1}$ = 0,6082 моль.
Оскільки X складається лише з вуглецю та водню, можемо розрахувати їх співвідношення:
C : H = 0,7302/ (0,6082 × 2) = 3:5
X має склад $(C_{0,6}H) \times N$, брутоформула, яка має сенс відповідає N = 10
(N = 5 відповідає формулі C_3H_5 однак такого вуглеводню не існує).
Це можна перевірити перерахувавши кількість речовини при спалюванні 10,00 г X:
$n_X = 10{,}00$ г / 82,16 г моль$^{-1}$ = 0,1217 моль
Ця кількість речовини дійсно відповідає кількості речовин продуктів реакції.
Таким чином бруттоформула **X** є **C_6H_{10}.**

брутто-формула **X** - C_6H_{10}

LX Всеукраїнська олімпіада з хімії, 3-й етап

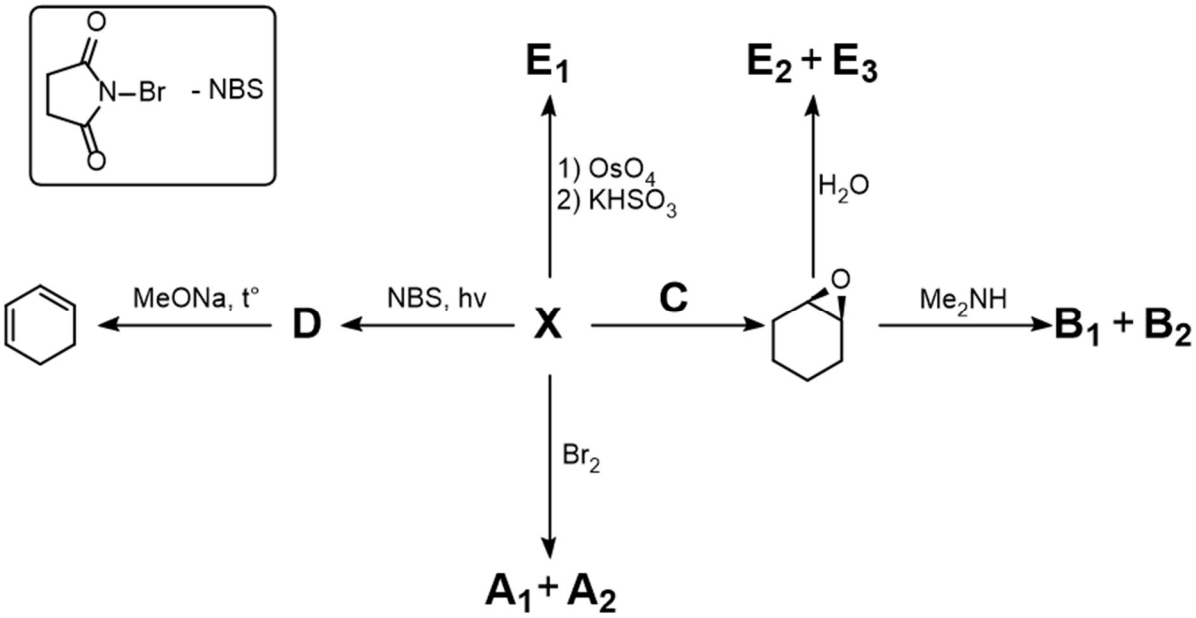
У промисловості вуглеводень **X** одержують у кілька стадій. На одній із них фенол відновлюють до циклогексанолу, який, у свою чергу, піддають взаємодії з ортофосфатною кислотою.



5.2. **Наведіть** структурну формулу вуглеводню **X** та запропонуйте реагенти для відновлення фенолу.

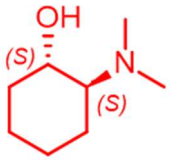
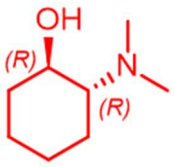
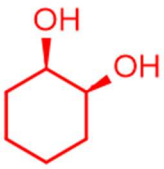
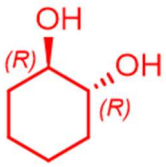
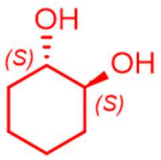
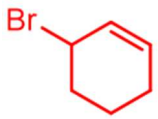
X	**Реагенти для відновлення:** H_2 у присутності каталізатору (напр., PtO_2), за підвищених температури та тиску.
	

Вуглеводень **X** є доволі реакційноздатним і може вступати в низку хімічних перетворень, зокрема наведених на схемі нижче.



Під час його бромування утворюється суміш стереоізомерів A_1 та A_2. За реакційних умов **C** з **X** утворюється епоксид, взаємодія якого з диметиламіном призводить до утворення сполук B_1 та B_2. При взаємодії цього епоксиду з водою утворюється інша суміш продуктів, що є стереоізомерами сполуки, яка утворюється під час реакції **X** з осмій оксидом. Під дією ультрафіолетового випромінювання в присутності NBS вуглеводень **X** перетворюється на сполуку **D**; її взаємодія з натрій метоксидом за високої температури призводить до утворення циклогекс-1,3-дієну.

5.3. **Наведіть** формули невідомих речовин **A–D** та запропонуйте реакційні умови **C**. **Укажіть** абсолютні конфігурації всіх стереоцентрів за R/S-номенклатурою.

A₁ 	***A₂*** 	***B₁*** 	***B₂*** 	***C*** ***m-CPBA, або AcOOH чи будь-яка інша пероксокислота***
E₁ 	***E₂*** 	***E₃*** 	***D*** 	

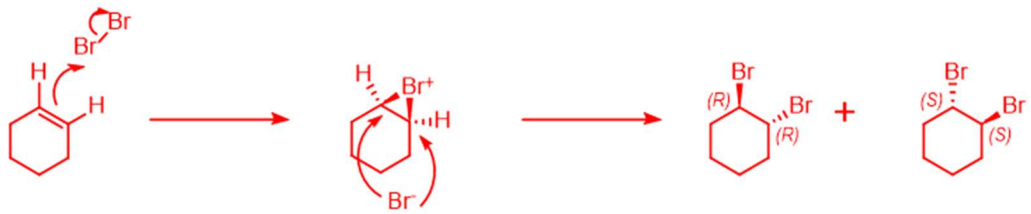
5.4. **Чому** під час реакції **X** з осмій оксидом не утворюється суміш стереоізомерів?

Утворення діолу відбувається за син-механізмом, при цьому через симетричність циклогексену приєднання з будь-якого боку дає однаковий продукт (мезоформи).

5.5. **Як співвідносяться** наведені пари стереоізомерів: як енантіомери чи як діастереомери?

A₁ та A₂: енантіомери	***B₁ та B₂:*** енантіомери
E₁ та E₃: діастереомери	***E₂ та E₃:*** енантіомери

5.6. **Наведіть** механізм утворення **A₁** та **A₂** і **поясніть**, чому продуктом таких реакцій є суміш стереоізомерів.



Аніон Br^- може підходити з будь-якої сторони, через що утворюється два енантіомери

Подібним чином у випадку з епоксидом утворюється суміш енантиомерів **B₁** та **B₂**, **E₃** та **E₄**.

5.7. За яким механізмом утворюється циклогекс-1,3-дієн у результаті реакції сполуки **D** з NaOMe? **Виберіть** правильний варіант.

- ☐ S_N1
- ☐ S_N2
- ☐ E1
- ☐ E2
- ☐ S_NAr

LX Всеукраїнська олімпіада з хімії, 3-й етап

Завдання 10.6. Термохімічні розрахунки

Автор: Зайченко Михайло

Закон Гесса є одним із фундаментальних законів хімічної термодинаміки. На його основі ґрунтуються методи визначення термодинамічних параметрів процесів, для яких пряме калориметричне вимірювання є неможливим.

Під час спалювання 2 г метанолу виділяється 45,38 кДж теплоти.

6.1. **Наведіть** термохімічне рівняння описаної реакції та **розрахуйте** стандартний молярний тепловий ефект цієї реакції. **Укажіть**, чи є ця реакція екзотермічною чи ендотермічною. Вважайте, що всі речовини перебувають в агрегатних станах, які відповідають стандартним умовам.

$CH_3OH(р) + O_2(р) \rightarrow CO_2(г) + 2H_2O(р)$
$\Delta H_{спалювання,}\ CH_3OH\ (р) = -45{,}38/(2/32) =$ **-726.08** кДж/моль $\Delta H_{спалювання,} CH_3OH(р) =$ -726.08 кДж/моль
Реакція є ☐ екзотермічною ☐ ендотермічною

Одним із способів розрахунку теплового ефекту реакції є використання енергій зв'язків, які утворюються та руйнуються в процесі.

6.2. **Розрахуйте** стандартні ентальпії утворення $CO_2(г)$ та $H_2O(р)$ за енергіями зв'язків. Врахуйте, що енергії зв'язків визначені для газоподібних речовин.

$\Delta H_{сублімації}\ C = 717$ кДж/моль, $\Delta H_{конденсації}\ H_2O = -44$ кДж/моль, $E_{H-H} = 436$ кДж/моль, $E_{O=O} = 498$ кДж/моль, $E_{O-H} = 463$ кДж/моль, $E_{C=O} = 803$ кДж/моль.

$$H_2(г) + \frac{1}{2}O_2(г) \rightarrow H_2O(р)$$

$$C(тв) + O_2(г) \rightarrow CO_2(г)$$

$\Delta H_{утв,}\ H_2O(р) = \Delta H_{конд,}\ H_2O + E_{H-H} - \frac{1}{2}E_{O=O} - 2\ E_{O-H} =$ **-285** кДж/моль $\Delta H_{утв,}\ CO_2(г) = \Delta H_{субл,}\ C + E_{O=O} - 2\ E_{C=O} =$ **-391** кДж/моль	
$\Delta H_{утв,}\ CO_2(г) =$ -391 кДж/моль	$\Delta H_{утв,}\ H_2O(р) =$ -285 кДж/моль

6.3. **Розрахуйте** стандартну ентальпію утворення метанолу $CH_3OH(р)$.

$\Delta H_{утв,}\ CH_3OH\ (р) = -\Delta H_{сп,}\ CH_3OH\ (р) + \Delta H_{утв,}\ CO_2(г) + 2\Delta H_{утв,}\ H_2O(р) =$ **-234.92** кДж/моль $\Delta H_{утв,} CH_3OH(р) =$ -234.92 кДж/моль

Відновлення ферум(III) оксиду чадним газом є важливим промисловим процесом добування заліза.

$$Fe_2O_3(тв) + 3CO(г) \rightarrow 2Fe(тв) + 3CO_2(г)$$

6.4. **Розрахуйте** зміну ентальпії цього перетворення, якщо:

(1) $3Fe_2O_3$(тв) + CO(г) → $2Fe_3O_4$(тв) + CO_2(г) ΔH_1 = - 47,2 кДж/моль

(2) Fe_3O_4(тв) + CO(г) → 3FeO(тв) + CO_2(г) ΔH_2 = + 19,4 кДж/моль

(3) FeO(тв) + CO(г) → Fe(тв) + CO_2(г) ΔH_3= - 11,0 кДж/моль

$\Delta H = \frac{1}{3}\Delta H_1 + \frac{2}{3}\Delta H_2 + 2\Delta H_3$ = **-24,8** кДж/моль

ΔH = -24,8 кДж/моль

Ще одним методом розрахунку теплового ефекту реакції є використання стандартних ентальпій згоряння.

6.5. **Розрахуйте** зміну ентальпії наведеної нижче реакції, якщо $\Delta H^0_{згоряння}(CO)$= - 283 кДж/моль. *Якщо Вам не вдалося розв'язати попередні пункти, використовуйте такі значення:*

$\Delta H^0_{згоряння}(CH_3OH)$=-700 кДж/моль, $\Delta H^0_{згоряння}(H_2)$= - 300 кДж/моль.

$2H_2$(г) + CO(г) → CH_3OH(р)

Теплоту спалювання метанолу ми розрахували в п.1, водню – у п.2
$\Delta H = 2\Delta H^0_{сп,}H_2 + \Delta H^0_{сп,}CO - \Delta H^0_{сп,}CH_3OH$ = **126.92** кДж/моль

Для альтернативних значень:
*$\Delta H = 2\Delta H^0_{сп,}H_2 + \Delta H^0_{сп,}CO - \Delta H^0_{сп,}CH_3OH$ = **183** кДж/моль*

ΔH = 126.92 кДж/моль

6.6. Яку назву має суміш H_2 та CO? **Виберіть** правильний варіант.

☐ Деревний газ ☐ Гримучий газ ☐ Коксовий газ

☐ Синтез-газ ☐ Природний газ

Завдання 10.7. Сплав

Автор: Алексєєв Сергій

Зразок відходів металів містить мідь, залізо, хром, цинк та домішки, що не впливають на хід аналізу. Цей зразок масою 1,0000 г розчинили в суміші концентрованих нітратної та хлоридної кислот. Після розчинення додали 5 мл концентрованої сульфатної кислоти; для переведення речовин у сульфати розчин випарили до утворення білих парів. Залишок розчинили у воді та довели об'єм до мітки у мірній колбі на 100 мл (**розчин №1**).

7.1. **Напишіть** рівняння реакцій, що відбуваються

$3Cu + 2HNO_3 + 6HCl = 3CuCl_2 + 2NO + 4H_2O$

$3Zn + 2HNO_3 + 6HCl = 3ZnCl_2 + 2NO + 4H_2O$

$Fe + HNO_3 + 3HCl = FeCl_3 + NO + 2H_2O$
$Cr + HNO_3 + 3HCl = CrCl_3 + NO + 2H_2O$
$CuCl_2 + H_2SO_4 = CuSO_4 + 2HCl$
$ZnCl_2 + H_2SO_4 = ZnSO_4 + 2HCl$
$2FeCl_3 + 3H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + 6HCl$
$2CrCl_3 + 3H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 6HCl$

До аліквоти 20 мл отриманого **розчину №1** додали надлишок калій йодиду, витримали протягом 5 хв та відтитрували 0,05М розчином $Na_2S_2O_3$, якого витратилося 23,3 мл. До іншої такої самої аліквоти додали надлишок натрій фториду, який утворює комплекс із Fe^{3+} (масова частка флуору в аніоні 67,1%), та калій йодид. Цього разу на титрування витратилося 12,6 мл 0,05М розчину $Na_2S_2O_3$.

7.2. Напишіть рівняння реакцій, що відбуваються в **іонному вигляді,** та **розрахуйте** вміст міді й заліза у зразку.

$2Cu^{2+} + 4I^- = 2CuI + I_2$
$2Fe^{3+} + 2I^- = 2Fe^{2+} + I_2$
$I_2 + 2S_2O_3^{2-} = 2I^- + S_4O_6^{2-}$
$Fe^{3+} + 6F^- = [FeF_6]^{3-}$
1) Загальна кількість Cu^{2+} і Fe^{3+} На перше титрування пішло: $n(S_2O_3^{2-}) = 0{,}0233 \cdot 0{,}050 = 1{,}165 \cdot 10^{-3}$ моль За рівнянням титрування: $n(I_2) = \frac{1}{2} n(S_2O_3^{2-}) = 5{,}825 \cdot 10^{-4}$ моль Це кількість I_2, що утворилася сумарно від Cu^{2+} і Fe^{3+} у 20 мл аліквоти. **2) Кількість міді.** Після маскування Fe^{3+} фторидом реагує лише мідь. $n(S_2O_3^{2-}) = 0{,}0126 \cdot 0{,}050 = 6{,}30 \cdot 10^{-4}$ моль За реакцією $n(I_2) = \frac{1}{2} n(S_2O_3^{2-}) = 3{,}15 \cdot 10^{-4}$ моль Тобто $n(Cu^{2+})_{\text{в аліквоті}} = 2 \cdot 3{,}15 \cdot 10^{-4} = 6{,}30 \cdot 10^{-4}$ моль У всьому розчині (100 мл) міді в 5 разів більше: $n(Cu) = 5 \cdot 6{,}30 \cdot 10^{-4} = 3{,}15 \cdot 10^{-3}$ моль $m(Cu) = 3{,}15 \cdot 10^{-3} \cdot 63{,}55 = \mathbf{0{,}200}$ г **3) Кількість заліза.** Кількість йоду, що відповідає Fe^{3+}: $n(I_2)_{Fe} = 5{,}825 \cdot 10^{-4} - 3{,}15 \cdot 10^{-4} = 2{,}675 \cdot 10^{-4}$ моль За реакцією $n(Fe^{3+})_{\text{в аліквоті}} = 2 \cdot 2{,}675 \cdot 10^{-4} = 5{,}35 \cdot 10^{-4}$ моль

У всьому розчині:

$$n(Fe) = 5 \cdot 5{,}35 \cdot 10^{-4} = 2{,}675 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$
$$m(Fe) = 2{,}675 \cdot 10^{-3} \cdot 55{,}85 = \mathbf{0{,}150} \text{ г}$$

m(Cu) = 0,200 г

m(Fe) = 0,150 г

До аліквоти 5 мл **розчину №1** додали надлишок NaOH та H_2O_2, суміш прокип'ятили, після чого відфільтрували. Фільтрат і промивні води зібрали у мірну колбу та довели об'єм до 200 мл; виміряли оптичну густину при 380 нм у кюветі 1 см, вона становила A = 0,680.

Коли аналогічну обробку NaOH та H_2O_2 провели для 5 мл розчину, що містив 0,05 мг/мл іонів Cr^{+3}, отриманий розчин зібрали у мірну колбу та довели об'єм до 25 мл і виміряли оптичну густину у кюветі 2 см, вона становила A = 0,400.

7.3. Напишіть рівняння реакцій, що відбуваються в **іонному вигляді,** та **розрахуйте** вміст хрому в зразку.

$Cu^{2+} + 2OH^- = Cu(OH)_2$

$Fe^{3+} + 3OH^- = Fe(OH)_3$

$Zn^{2+} + 4OH^- = [Zn(OH)_4]^{2-}$

$Cr^{3+} + 3OH^- = Cr(OH)_3$

$2Cr(OH)_3 + 3H_2O_2 + 4OH^- = 2CrO_4^{2-} + 8H_2O$

За законом Бугера–Ламберта–Бера: $A = \varepsilon lc$

Тому для дослідного та стандартного розчинів: $\frac{A_1}{A_2} = \frac{l_1 c_1}{l_2 c_2}$

1. Стандартний розчин. У 5 мл розчину з концентрацією 0,05 мг/мл міститься:

$$m(Cr) = 5 \cdot 0{,}05 = 0{,}25 \text{ мг}$$

Після доведення до 25 мл: $c_2 = \frac{0{,}25}{25} = 0{,}010$ мг/мл

2. Дослідний розчин. $A_1 = 0{,}680, l_1 = 1$ см, $A_2 = 0{,}400, l_2 = 2$ см, $c_1 = c_2 \cdot \frac{A_1 l_2}{A_2 l_1}$

$c_1 = 0{,}010 \cdot \frac{0{,}680 \cdot 2}{0{,}400 \cdot 1} = 0{,}034$ мг/мл

Отже, у 200 мл дослідного розчину міститься:

$$m(Cr) = 0{,}034 \cdot 200 = 6{,}8 \text{ мг}$$

Це маса хрому в **5 мл** розчину №1. У всіх 100 мл розчину №1:

$$m(Cr) = 6{,}8 \cdot \frac{100}{5} = 136 \text{ мг} = \mathbf{0{,}136 \text{ г}}$$

m(Cr) = 0,136 г

До аліквоти 15 мл **розчину №1** додали 20 мл 0,10М стандартного розчину EDTA та надлишок розчину натрій ацетату, після чого прокип'ятили, додали декілька крапель індикатора піридилазонафтолу і відтитрували 0,025М розчином $ZnSO_4$ до переходу жовтого забарвлення в рожеве. На титрування витратили 7,3 мл розчину.

7.4. Встановіть вміст цинку у зразку.

До аліквоти додали **надлишок EDTA**, який зв'язав іони металів у співвідношенні **1:1**. Невитрачений EDTA відтитрували стандартним розчином $ZnSO_4$.

Комплексоутворення з EDTA: $M^{n+} + Y^{4-} \rightarrow [MY]^{(n-4)-}$

де $M = Cu^{2+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Zn^{2+}$

Зворотне титрування надлишку EDTA: $Zn^{2+} + Y^{4-} \rightarrow [ZnY]^{2-}$

$$n(EDTA_{надл.}) = n(ZnSO_4) = 0{,}0073 \cdot 0{,}025 = 1{,}825 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

Отже, EDTA, що зв'язав метали в аліквоті (15 мл):

$$n(\text{металів}) = 2{,}00 \cdot 10^{-3} - 1{,}825 \cdot 10^{-4} = 1{,}8175 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

Кількість Cu, Fe, Cr у 15 мл (за попередніми пунктами):

$n(Cu)_{15\text{ мл}} = 4{,}72 \cdot 10^{-4}$, $n(Fe)_{15\text{ мл}} = 4{,}03 \cdot 10^{-4}$, $n(Cr)_{15\text{ мл}} = 3{,}92 \cdot 10^{-4}$

$n(Cu + Fe + Cr)_{15\text{ мл}} = 1{,}267 \cdot 10^{-3}$ моль

Кількість цинку в 15 мл:

$$n(Zn)_{15} = 1{,}8175 \cdot 10^{-3} - 1{,}267 \cdot 10^{-3} = 5{,}51 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

У всьому розчині (100 мл):

$$n(Zn) = 5{,}51 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{100}{15} = 3{,}67 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

$$m(Zn) = 3{,}67 \cdot 10^{-3} \cdot 65{,}38 = \mathbf{0{,}240\ г}$$

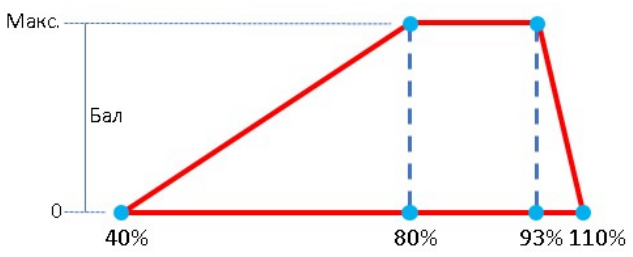
m(Zn) = 0,240 г

Практичний тур

Завдання 1. Синтез ацетилацетонатного комплексу феруму(III)

Автор: Ляпунов Олександр

Відбирають вказану в методиці кількість розчину ферум(III) хлориду та додають до неї етанол. Після цього готують розчин натрій ацетату з наважки. До водно-етанольного розчину ферум(III) хлориду по краплях додають ацетилацетон та перемішуючи вливають у нього завчасно приготовлений розчин натрій ацетату. Далі суміш витримують 30 хв для дозрівання осаду ферум(III) ацетилацетонату. Отриману суміш фільтрують та промивають водою. Відділений осад переносять на чашку Петрі, сушать, зважують і рахують вихід отриманої сполуки. Оцінюється вихід продукту (**після досушування та перезважування**) за методом



трапеції. Вихід 80-93% повний бал; від 40 до 79% та від 94 до 110% пропорційне зменшення від максимуму до 0; інші значення – 0 балів.

Типові помилки: неефективне промивання отриманого осаду, внаслідок чого в осаді є включення неорганічних солей, додавання більшої кількості розчину ферум(III) хлориду призводить до збільшення маси отриманого продукту.

Додатково оцінюються розрахунки.

Завдання 2. Вивчення кінетики окиснення етанолу хромат-іонами у кислому середовищі

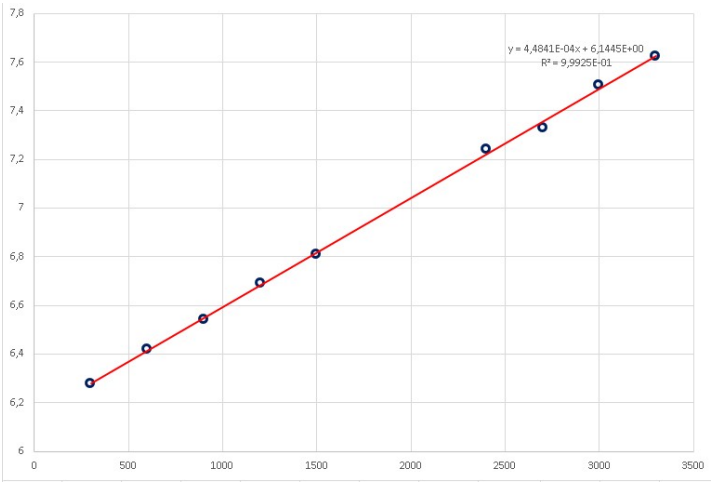
Автор: Ляпунов Олександр

За умови великого надлишку спирту в сильнокислому середовищі швидкість реакції описується рівнянням першого порядку. Відповідно лінійна залежність спостерігається в координатах ln(C)-час.

Для успішного виконання роботи необхідно приготувати реакційну суміш, увімкнути таймер та періодично відбирати аліквоти суміші. Титрування кожної аліквоти дає концентрацію гідрогенхромату на момент часу перенесення проби у колбу для титрування. Кількість гідрогенхромату пропорційна кількості йоду, що виділився при взаємодії з калій йодидом. Таймер НЕ вимикається протягом всього експерименту, для зручності фіксації часу використовується функція LOOP.

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)



Значення константи швидкості (еталонне значення на момент проходження туру становить $4{,}48 \cdot 10^{-4}$ $с^{-1}$)

Кількість відтитрованих проб

Розрахунки

LX Всеукраїнська олімпіада з хімії, 3-й етап

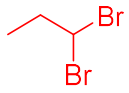
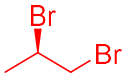
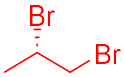
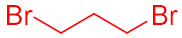
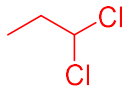
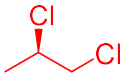
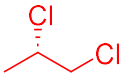
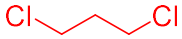
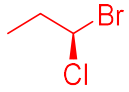
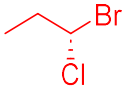
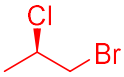
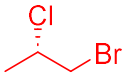
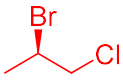
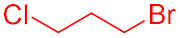
11 клас
I тур

Завдання 11.1. Дигалогенопропани

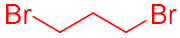
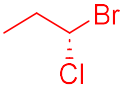
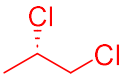
Автор: Григоренко Олександр

Сполуки **A**, **B** та **C** мають брутто-формулу C_3H_6XY, де галогени X та Y – це Cl або Br (X та Y можуть бути однаковими або різними).

1.1. **Запишіть** структурні формули усіх можливих сполук, що відповідають наведеній вище умові. Візьміть до уваги їх стереохімічні особливості (за наявності).

1.2. Вам надано ^{1}H ЯМР спектри сполук **A** – **C** та фрагменти їх мас-спектрів, що відповідають молекулярним іонам. Також відомо, що сполуки **B** та **C** мають (S)-конфігурацію. Використовуючи усі наявні дані, **встановіть** структурні формули сполук **A**–**C**.

A	**B**	**C**
		

1.3. **Проведіть** співвіднесення хімічних зсувів сигналів у ^{1}H ЯМР спектрі сполуки **B** та груп CH_3, CH_2 та CH в її структурі, яку ви навели у п. 2. Також **вкажіть** мультиплетність сигналів.

Хімічний зсув сигналу, м.ч.	5.46	2.55	2.19	1.25
Група атомів (CH_3, CH_2 або CH)	CH	CH_2	CH_2	CH_3
Мультиплетність	триплет	квінтет	квінтет	триплет

1.4. <u>Поясніть</u>, чому одній з груп атомів Гідрогену у ^{1}H ЯМР спектрі сполуки **B** відповідають два різних сигнали. **<u>Яка</u>** це група?

Атоми Гідрогену групи CH_2 є діастереотопними через наявність хірального центру і тому хімічно нееквівалентними (різними).
Група: CH_2

Добре відомо, що у природі Хлор має два основні ізотопи ^{35}Cl та ^{37}Cl, що зустрічаються у співвідношенні приблизно 3:1, а Бром – ^{79}Br та ^{81}Br, що зустрічаються у співвідношенні приблизно 1:1.

1.5. Виходячи з наведених даних щодо ізотопного розподілу, **<u>розрахуйте</u>** відносні інтенсивності трьох найбільших піків у наведеному фрагменті мас-спектру сполуки **B**. За одиницю візьміть значення інтенсивності найменш інтенсивного з трьох піків. Також **<u>наведіть</u>** значення *m*/*z*, що їм відповідають, з точністю до цілих. Відповіді подавайте у порядку збільшення значення *m*/*z*.

Розрахунок:

Для сполуки C_3H_6BrCl можуть існувати наступні комбінації: $C_3H_6{}^{79}Br{}^{35}Cl$ (*m*/*z* = 156), $C_3H_6{}^{79}Br{}^{37}Cl$ (*m*/*z* = 158), $C_3H_6{}^{81}Br{}^{35}Cl$ (*m*/*z* = 158) та $C_3H_6{}^{81}Br{}^{37}Cl$ (*m*/*z* = 160). Імовірність тощо, що будь-яка з молекул C_3H_6BrCl матиме кожен з наведених розподілів, становить:

для $C_3H_6{}^{79}Br{}^{35}Cl$ – 0.50·0.75 = 0.375 (*m*/*z* = 156),

для $C_3H_6{}^{79}Br{}^{37}Cl$ – 0.50·0.25 = 0.125 (*m*/*z* = 158),

для $C_3H_6{}^{81}Br{}^{35}Cl$ – 0.50·0.75 = 0.375 (*m*/*z* = 158),

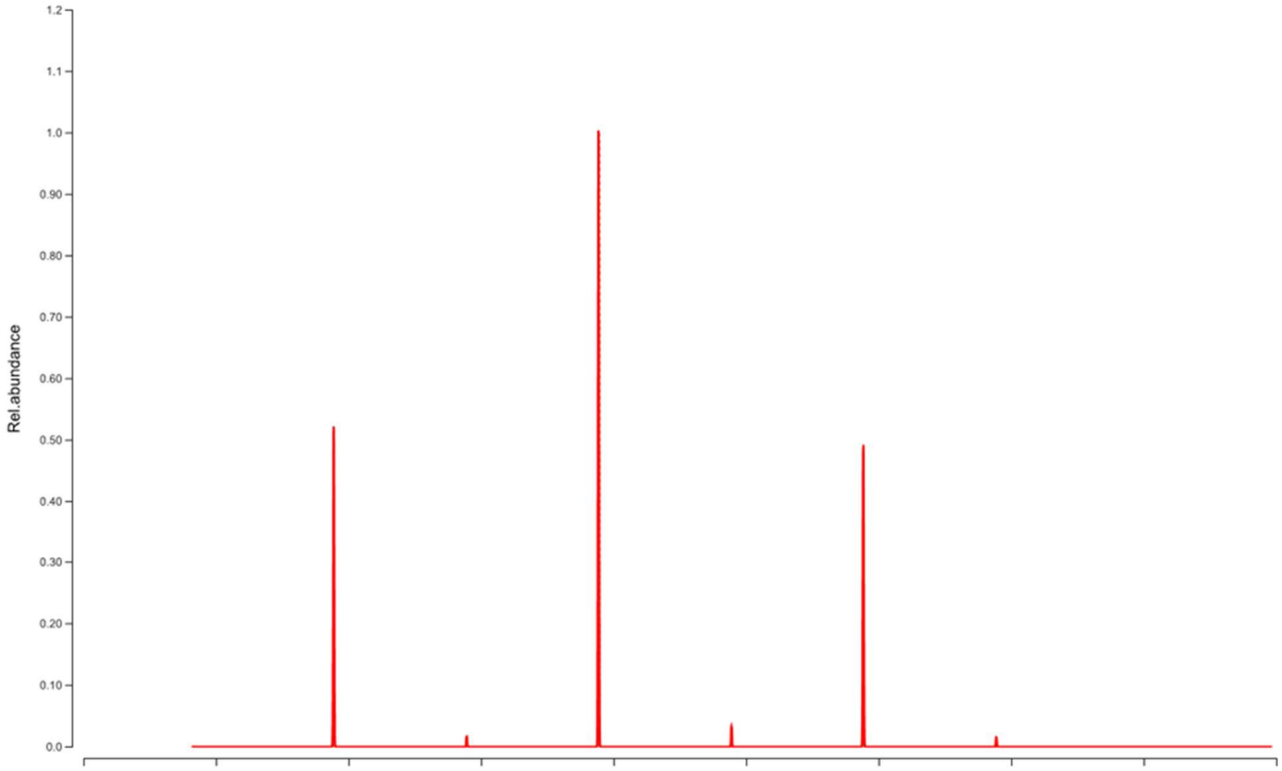
для $C_3H_6{}^{81}Br{}^{37}Cl$ – 0.50·0.25 = 0.125 (*m*/*z* = 160).

Так як $C_3H_6{}^{79}Br{}^{37}Cl$ та $C_3H_6{}^{81}Br{}^{35}Cl$ відповідають одному значенню *m*/*z* = 158, то імовірність цього значення становитиме 0.375+0.125 = 0.5. Таким чином, співвідношення інтенсивностей піків, що відповідають *m*/*z* = 156, 158 та 160, відповідно становить

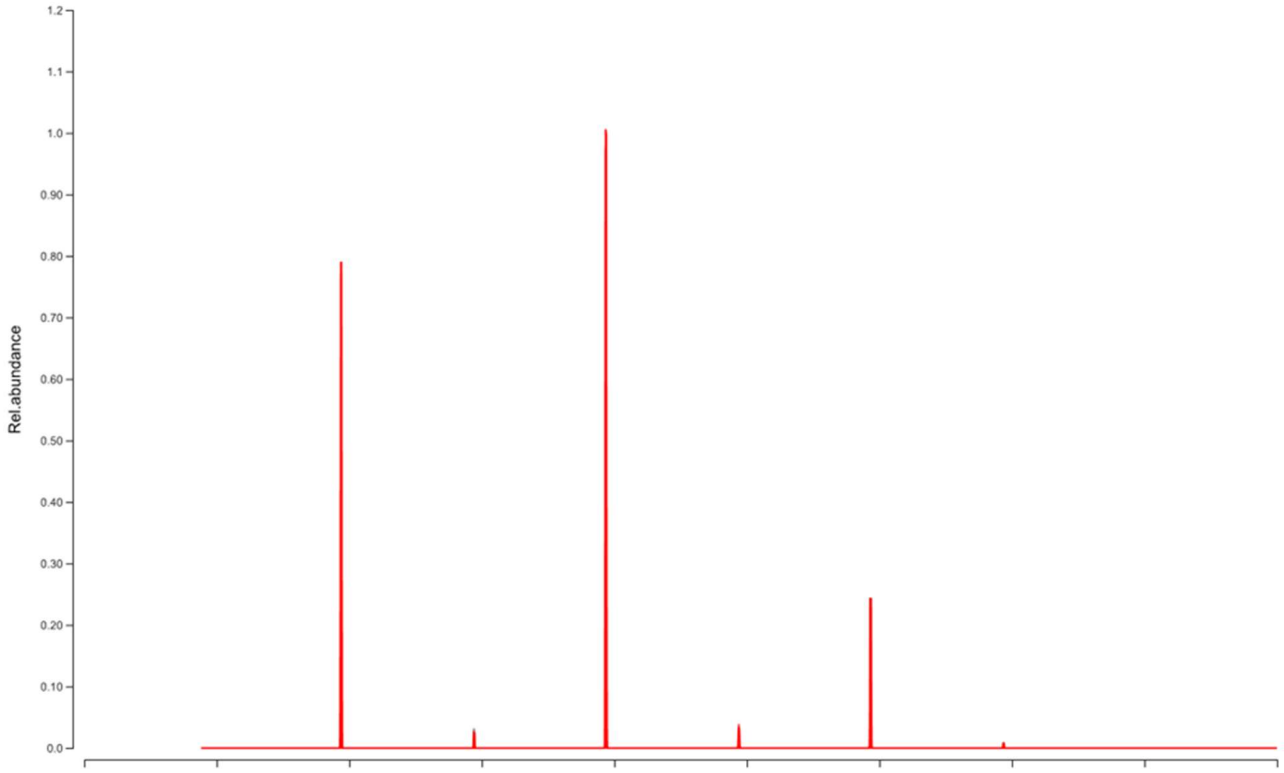
0.375 : 0.5 : 0.125 = 3 : 4 : 1.

№ піку	*m*/*z*	Відносна інтенсивність
1	156	3
2	158	4
3	160	1

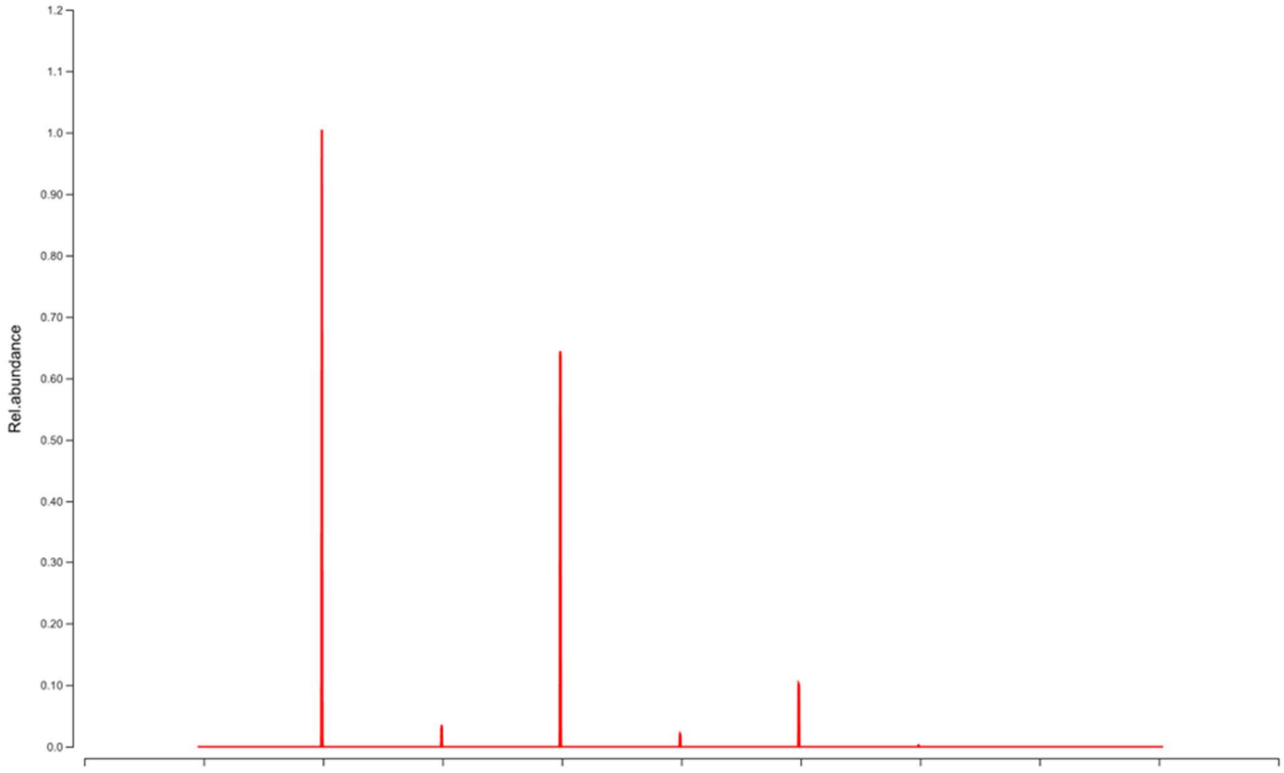
Фрагмент мас-спектру сполуки **A**, що відповідає молекулярному йону



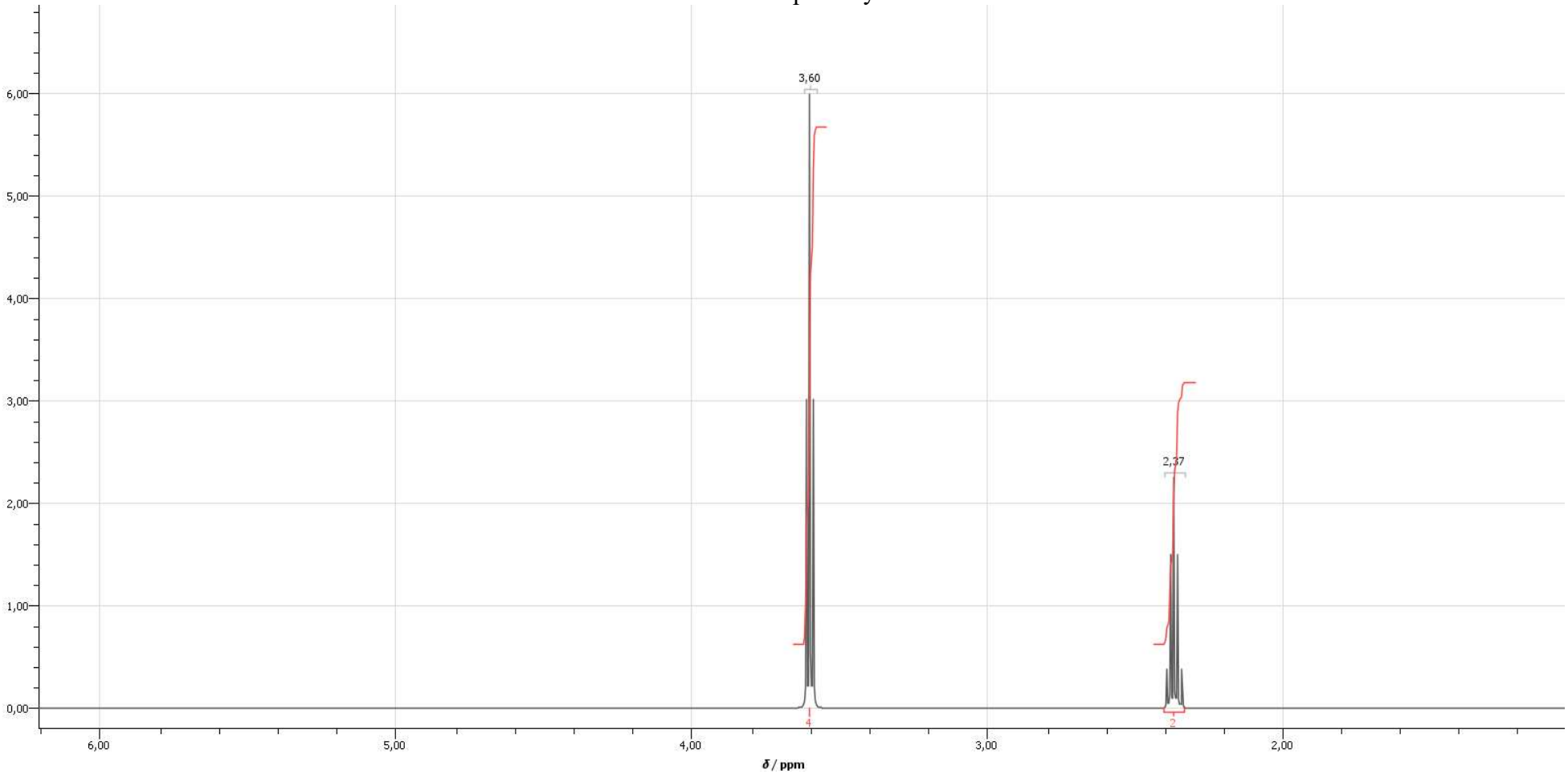
Фрагмент мас-спектру сполуки **B**, що відповідає молекулярному йону



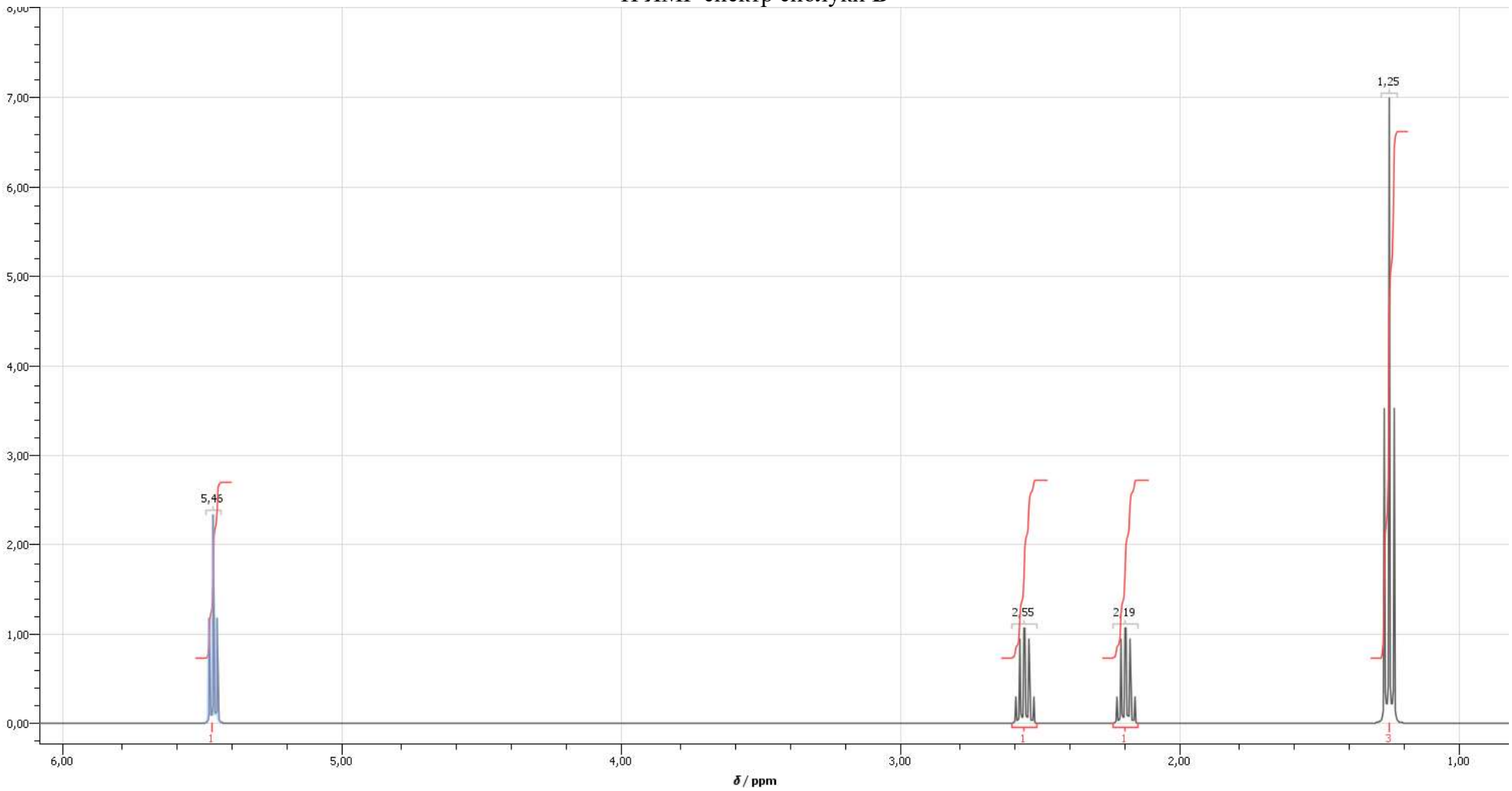
Фрагмент мас-спектру сполуки **C**, що відповідає молекулярному йону



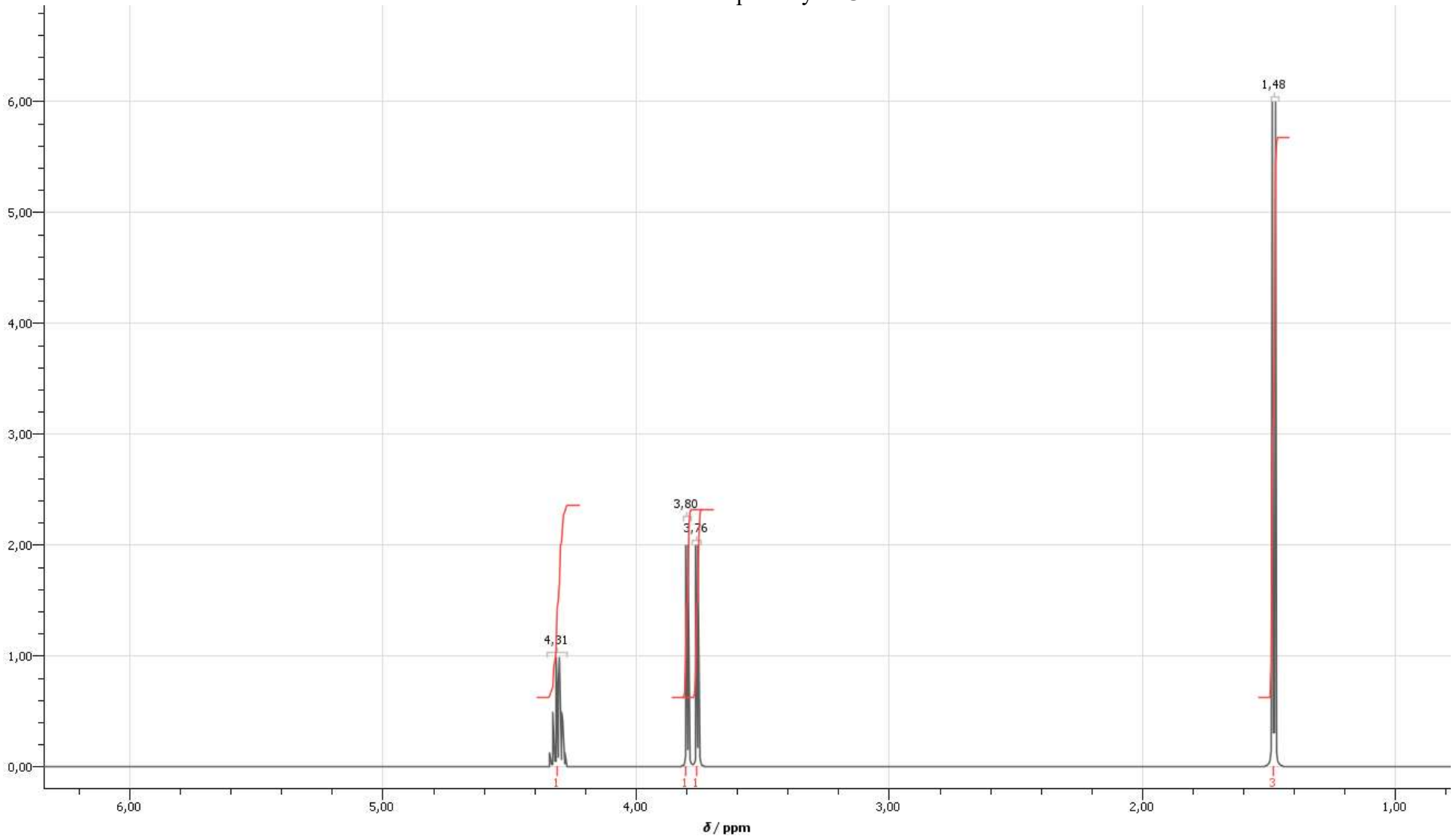
^{1}H ЯМР спектр сполуки **A**



^{1}H ЯМР спектр сполуки **B**



^{1}H ЯМР спектр сполуки **C**



LX Всеукраїнська олімпіада з хімії, 3-й етап

Завдання 11.2. Прагнення неба

Автор: Друженко Тетяна

Люди споконвіку прагнули піднятися в небо. Одним з перших кроків у цьому напрямі став винахід братів Монгольф'є (1783 рік) – повітряна куля, підйомна сила якої зумовлена різницею температур повітря зовні та всередині оболонки. Побоюючись за власне життя, винахідники здійснили демонстраційний політ із тваринами – півнем, вівцею та качкою.

2.1. Оцініть температуру, до якої необхідно нагріти повітря **всередині** повітряної кулі, щоб вона почала підніматися.

Маса повітряної кулі без навантаження складала 225 кг, маса вівці – 60 кг, маси півня і качки – по 3 кг. Об'єм кулі становить 800 м^3. Температура зовнішнього повітря +14ºС (287К), тиск 1 атм (101325 Па). Для довідки: mg = ΔρgV, середня молярна маса повітря – 29 г/моль (0,029 кг/моль).

mg = ΔρgV, отже m = ΔρV
Різницю густин холодного і гарячого повітря знайдемо з рівняння Менделеєва-Клапейрона: pV = nRT, звідки Δρ = pM(1/T_1-1/T_2)/R.
m = VpM(1/T_1-1/T_2)/R
(225+60+3+3) = 800·101325·0,029·(1/287-1/T_2)/8,314
T_2 = 407К, або 134ºС

t = 134ºС або 407К

Недоліком монгольф'єрів є зменшення підйомної сили під час охолодження повітря та значні розміри апаратів. Альтернативою стали шарльєри – повітряні кулі, заповнені воднем, запропоновані Жаком Шарлем (1783 рік).

2.2. Оцініть мінімальний об'єм кулі, заповненої воднем, необхідний для підняття того самого вантажу за тих самих умов.

mg = ΔρgV, отже m = ΔρV
Різницю густин повітря і гелію знайдемо з рівняння Менделеєва-Клапейрона: pV = nRT, звідки Δρ = pΔM/RT
m = VpΔM/RT, звідки
V = mRT/pΔM = (225+60+3+3)·8,314·287/(101325·0,027) = 254 м^3.

V = 254 м^3

Переломним моментом в історії літальних апаратів стала катастрофа дирижабля «Гінденбург» 6 травня 1937 року. Причиною пожежі, яка забрала життя 36 осіб, стало займання водню. Згодом інертний гелій майже повністю витіснив вибухонебезпечний водень зі сфери пасажирських повітряних куль та цепелінів, однак водень і сьогодні використовують для запуску легких безпілотних метеозондів. Оскільки балони з газом важкі та незручні для транспортування, у польових умовах для заповнення повітряних куль воднем використовують… консервований кальцій!

2.3. Запишіть рівняння реакції, що відбувається при додаванні кальцію до води.

$Ca + 2H_2O = Ca(OH)_2 + H_2$

2.4. **Яка маса** кальцію необхідна, аби отримати достатньо водню для запуску метеозонда масою 2 кг за нормальних умов (температура навколишнього повітря 0ºС, тиск 1 атм)? Відповідь підтвердіть розрахунком.

V = mRT/pΔM = 2·8,314·273/(101325·0,027) = 1,66 м^3 = 1660 л, що за молярного об'єму 22.4 л/моль відповідає кількості речовини газу 74,1 моль. m(Ca) = 74,1·40,08 = 2970 г.
m(Ca) = 2970 г або 2,97 кг.

Для одержання водню також застосовують сплави, які вбирають водень за високого тиску, а при нагріванні вивільняють його. Одним із таких є нікель-лантановий сплав **X**, який утворює гідрид **Y**.

2.5. **Запишіть рівняння реакцій** нікелю та лантану з хлоридною кислотою.

$Ni + 2HCl = NiCl_2 + H_2$
$2La + 3HCl = 2LaCl_3 + 3H_2$

2.6. **Визначте брутто-формулу** нікель-лантанового сплаву **X**, якщо при розчиненні зразка сплаву масою 753,2 мг у надлишку хлоридної кислоти виділилося 190,4 мл (н. у.) водню.

Нехай маса нікелю становить m мг, а лантану – (753.2-m) мг. Тоді об'єм водню становить V = 22.4·(m/58/,69 + 1.5·(753,2-m)/138,91) мл 190.4 = 22,4·(m/58,69 + 1,5·(753,2-m)/138,91) m = 58,76 мг, звідки n(Ni):n(La) = 1:5.
$NiLa_5$

2.7. **Визначте брутто-формулу** гідриду **Y**, якщо при витримуванні наважки нікель-лантанового сплаву **X** масою 753,2 мг в атмосфері водню її маса зросла до 759,3 мг.

$n(H) = n(H)/n(NiLa_5) = (759,3-753,2)/1,01 : 753,2/753,24 = 6,04$
$NiLa_5H_6$ (за наведеними в умові цифрами виходить відповідь $NiLa_5H_{6.04}$, яка також зараховується)

Завдання 11.3. Кобальтвмісний кальцит

Автор: Гавриленко Костянтин





Мінерали кальцит ($CaCO_3$) та сферокобальтит ($CoCO_3$) утворюють безперервний ряд твердих розчинів зі змінним вмістом кобальту та кальцію – так званий кобальтовмісний кальцит. Ці тверді розчини часто зустрічаються в природі у вигляді красивих зразків різноманітних відтінків рожевого та червоного кольорів, які ще й чудово флюоресціюють в ультрафіолетовому випромінюванні.

3.1. Запишіть загальну формулу кобальтовмісного кальциту.

$(Ca_xCo_{1-x})CO_3$

Для визначення складу зразку кобальтовмісного кальциту, його наважку масою 8,0000 г розділили на дві рівних частини. Одну з них розчинили в хлоридній кислоті. Нерозчинний залишок відфільтрували. Після висушування його маса становить 0,2500 г. Другу частину наважки прожарювали до сталої маси за температури 1000°C в інертному середовищі. Маса залишку після розкладу становить 2,5309 г. (нерозчинні домішки за цих умов не розкладаються).

3.2. Запишіть іонні рівняння розчинення кальциту та сферокобальтиту в хлоридній кислоті.

$CaCO_3 + 2H^+ = Ca^{2+} + H_2O + CO_2$ $CoCO_3 + 2H^+ = Co^{2+} + H_2O + CO_2$

3.3. Запишіть рівняння термічного розкладу кальциту та сферокобальтиту.

$CaCO_3 = CaO + CO_2$ $CoCO_3 = CoO + CO_2$

3.4. Розрахуйте мольний вміст Кальцію та Кобальту в зразку кобальтовмісного кальциту та запишіть його формулу. Вважайте, що всі домішки не взаємодіють з хлоридною кислотою та не розкладаються при прожарюванні. Відповідь округлюйте до другого знаку після коми.

$(Ca_xCo_{1-x})CO_3 = (Ca_xCo_{1-x})O + CO_2$ Мм – середня молярна маса катіона кобальтвмісного кальциту 3,75/(Мм + 60,01) = 2,2809/(Мм+16) 3,75(Мм + 16) = 2,2809(Мм+60,01) 3,75Мм + 60 = 2,2809Мм + 136,8768 1,4691Мм = 76,8768 Мм = 52,3292 г / моль 40,08*x + 58,93*(1-x) = 52,3292 18,85x = 6,6008 x = 0,35 – мольна частка Ca в кобальтвмісному кальциті. 1 – 0,35 = 0,65 – мольна частка Co.
Формула кобальтовмісного кальциту – $(Ca_{0,35}Co_{0,65})CO_3$

3.5. Розрахуйте масовий вміст домішок, кобальту та кальцію (у%) в досліджуваному зразку кобальтовмісного кальциту. Відповідь округлюйте до другого знаку після коми. (Якщо ви не змогли вивести формулу в попередньому пункті, вважайте її $(Ca_{0,60}Co_{0,40})CO_3$).

W(домішок) = 0,25 / 4 = 6,25 % M = 52,3292+60,01 = 112,3392 г / моль – молярна маса зразку кобальтвмісного кальциту. W(Ca) = 40,08*0,35*3,75/(4*112,3392) = 11,71 % W(Co) = 58,93*0,65*3,75/(4*112,3392) = 31,97 % Для $(Ca_{0,60}Co_{0,40})CO_3$: M = 40,08*0,6+58,93*0,4+60,01 = 107,63 г / моль – молярна маса зразку кобальтвмісного кальциту. W(Ca) = 40,08*0,6*3,75/(4*107,63) = 20,95 % W(Co) = 58,93*0,4*3,75/(4*107,63) = 20,53 %

W(домішок) = 6,25 мас. %	W(Ca) = 11,71 мас. %	W(Co) = 31,97 мас. %

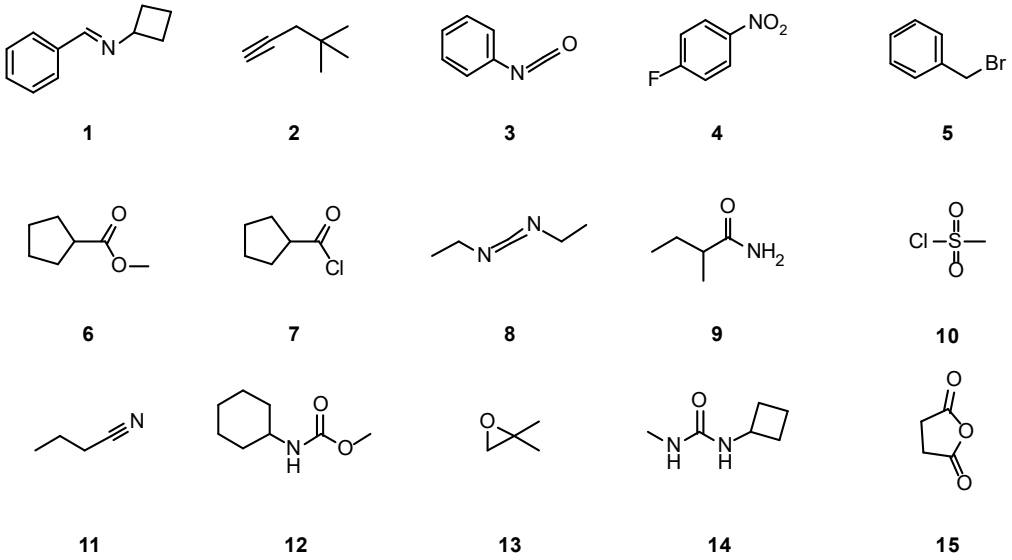
LX Всеукраїнська олімпіада з хімії, 3-й етап

Завдання 11.4. Гідроліз

Автор: Радченко Дмитро

Що таке гідроліз? В контексті органічної хімії це розщеплення хімічного зв'язку під дією води або гідроксид-іона. Також це особливий тип хімічного перетворення, який об'єднує багато різних реакцій, для яких субстратами є велика кількість принципово різних класів органічних сполук. Відповідні реакції широко розповсюджені в природі, а також надзвичайно часто використовуються в органічному синтезі. В живих організмах гідроліз забезпечує перетворення спожитих в якості їжі протеїнів в будівельні блоки для організму – амінокислоти.

Нижче наведені представники 15 класів органічних сполук які здатні гідролізувати, серед яких естери (К1), аміди (К2), нітрили (К3), сечовини (К4), ангідриди (К5), галогенангідриди (К6), алкілгалогеніди (К7), суфльфоніл галогеніди (К8), арилгалогеніди (К9), карбодиіміди (К10), ацетиленові вуглеводні (етини) (К11), основи Шиффа або азометини (К12), епоксиди (К13), ізоціанати (К14), карбамати (К15):



4.1. **Вкажіть клас** органічних сполук, що відповідає кожній з молекул на малюнку. Для позначення класу використовуйте його код, наприклад, К2.

1 – К12	4 – К9	7 – К6	10 – К8	13 – К13
2 – К11	5 – К7	8 – К10	11 – К3	14 – К4
3 – К14	6 – К1	9 – К2	12 – К15	15 – К5

4.2. **Розташуйте сполуки** **6**, **7**, **14**, **15** в порядку збільшення активності в реакції гідролізу. Поясніть свій вибір.

Порядок збільшення активності 14 - 6 - 15 - 7

Активність сполук корелює з електрофільністю карбонільної групи. Чим сильніший донор електронів пов'язаний з карбонілом, тим менш активною є карбонільна група

4.3. **Яка з наведених сполук** (1-15) для реакції з водою потребує каталізу солями Hg^{2+}?

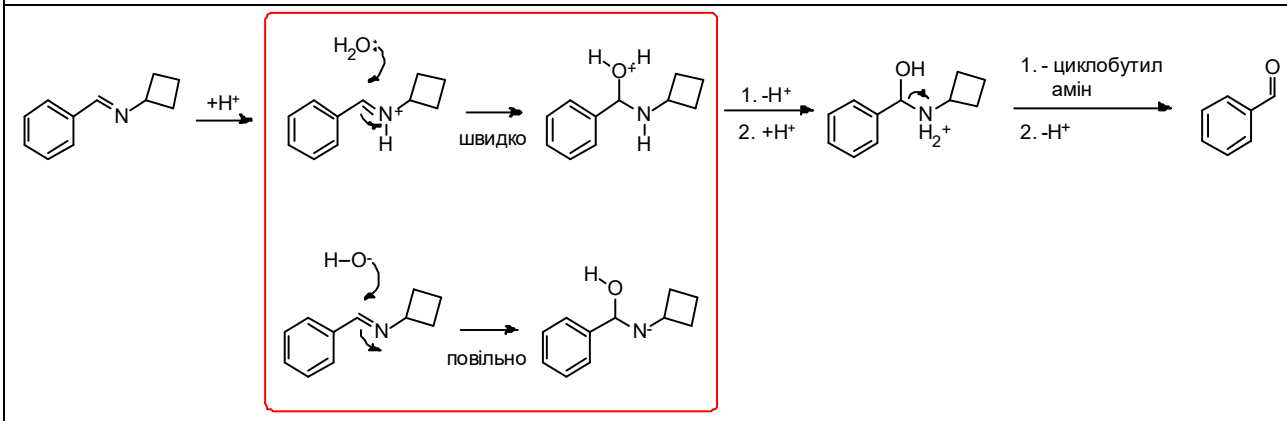
Це ацетилен **2**. Відповідна реакція називається реакцією Кучерова, відбувається в присутності $HgSO_4$ у розбавленій H_2SO_4.

На практиці, дуже часто гідроліз сполук проводять в присутності лугу. Але бувають випадки, коли для проведення реакції навпаки використовують надлишок кислоти. Наприклад, сполука **1**

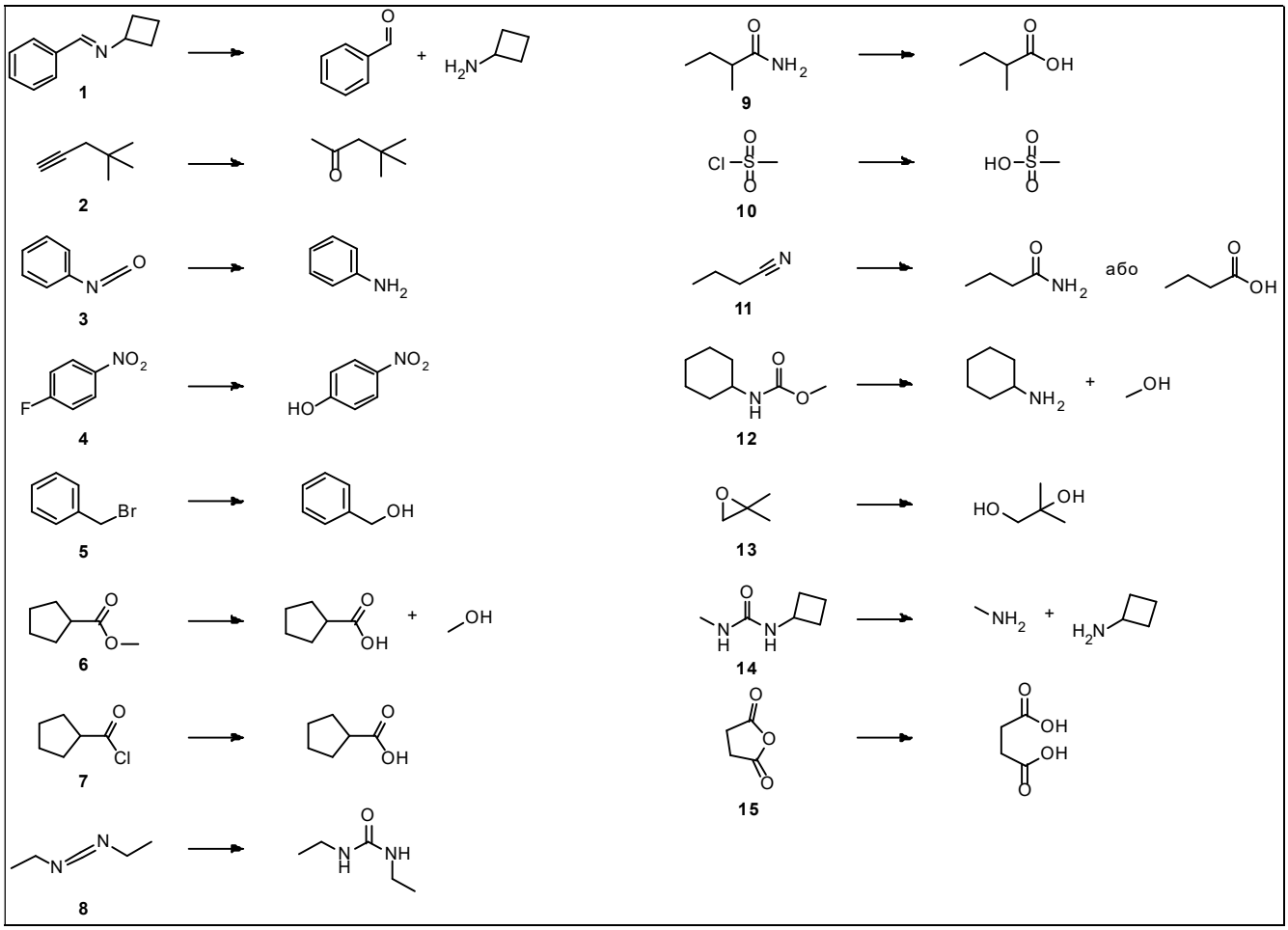
для гідролізу потребує саме кислого каталізу, при якому швидкість реакції радикально збільшується порівняно з лужним каталізом.

4.4. Поясніть, чому в цьому випадку спостерігається така селективність до кислого каталізу. **Наведіть** механізм реакції.

Селективність пояснюється особливостями механізму кислого гідролізу, наведеного нижче. Ключова відмінність – швидкість приєднання води до додатково активованого протонуванням подвійного C=N зв'язку (в кислому середовищі) значно більша за швидкість приєднання гідроксил-йона до нейтральної молекули азометину.



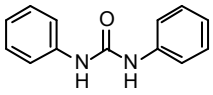
4.5. Зобразіть схеми гідролізу всіх наведених сполук, вкажіть тільки органічні продукти реакції.



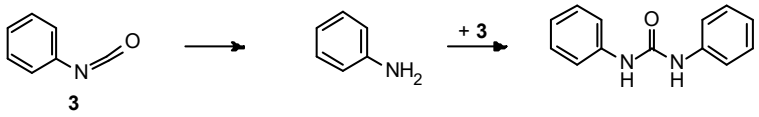
Інколи гідроліз може призводити до утворення не зовсім очікуваних продуктів. Так, при додаванні невеликої кількості води до сполуки **3** спостерігається виділення газу та утворюється нерозчинна у розбавлених кислотах та лугах сполука **3а**.

4.6. Зобразіть структурну формулу сполуки **3а** та поясніть, як вона утворюється за описаних умов.

Спочатку при проходженні реакції утворюється анілін та виділяється CO_2. Після цього за умов надлишку ізоціанату він приєднується до аніліну з утворенням сечовини.

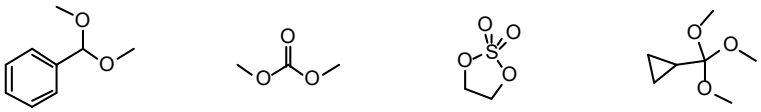


3а



4.7. **Наведіть один приклад** класу органічних сполук, про які не згадували в умові, який також здатний до гідролізу.

Наприклад, карбонати, сульфати, ацеталі, ортоестери:



Завдання 11.5. Термодинамічні розрахунки

Автор: Кудрик Олександр

Нітроген(III) оксид – темно-синя рідина (або тверда речовина за дуже низьких температур, $t_{пл} = -100{,}7°C$), що може бути отримана змішуванням еквімолярної кількості оксидів нітрогену(II) та (IV) при охолодженні.

Нижче наведені деякі термодинамічні дані для цих сполук:

	$NO_{(g)}$	$NO_{2(g)}$	$N_2O_{4(l)}$	$N_2O_{3(l)}$	$N_2O_{3(g)}$
$\Delta_fH°_{298}$, кДж/моль	90.29	33.10	-19.56	50.3	82.84
$S°_{298}$, Дж/(моль*К)	210.8	240.0	209.2	215.2*	308.5

* для так званої метастабільної рідини при 298 К

5.1. **Розрахуйте** ΔG реакції утворення 1 моль $N_2O_{3(l)}$ із $NO_{(g)}$ та $N_2O_{4(l)}$ при –10 °C.

Чи є ця сполука більш стабільною, ніж суміш реагентів за температури –10°C?

$NO_{(g)} + 0.5\ N_2O_{4(l)} = N_2O_{3(l)}$

$\Delta_rH = 50.3 - (-19{,}56*0{,}5) - 90{,}29 = -30{,}21$ кДж/моль

$\Delta_rS = 215{,}2 - 209{,}2*0{,}5 - 210{,}8 = -100{,}2$ Дж/(моль*К)

Δ_rG (263 K) = –30210 + 100,2*263 = –3857 Дж/моль

Стабільніша за суміш реагентів при –10 °C?	так

5.2. **Розрахуйте** ΔG розкладу 1 моль $N_2O_{3(g)}$ на $NO_{(g)}$ та $NO_{2(g)}$ при +25 °C.

Чи є ця сполука стабільнішою, ніж суміш $NO_{(g)}$ та $NO_{2(g)}$ за цієї температури?

$N_2O_{3(l)} = NO_{(g)} + NO_{2(g)}$ $\Delta_rH = 33,1 + 90,29 - 82,84 = 40,55$ кДж/моль $\Delta_rS = 210,8 + 240,0 - 308,5 = 142,3$ Дж/(моль*К) Δ_rG (298 К) = 40550 – 142,3*298 = –1855 Дж/моль

Стабільніша за суміш NO та NO_2 при +25 °С?	ні

5.3. **Розрахуйте** константу рівноваги реакції **розкладу** $N_2O_{3(l)}$ на $NO_{(g)}$ та $N_2O_{4(l)}$ при –10 °С.

$\Delta_rG = -RTlnK$ Вільну енергію Гіббса з п. 5.1 беремо з оберненим знаком, оскільки там рахували її для зворотної реакції. $K = e^{-\frac{\Delta G}{RT}} = e^{-\left(\frac{3842}{8.314*263.15}\right)} = 0,1727$

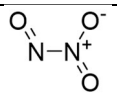
У закритий реактор об'ємом 200 мл внесли наважку N_2O_3 масою 7,6 г та розчинили її у дихлорометані, довівши загальний об'єм розчину до 100 мл.

5.4. **Розрахуйте тиск NO** над розчином **та ступінь дисоціації N_2O_3** у цьому реакторі при температурі –10°С.

Знехтуйте утворенням NO_2 з N_2O_4. Вважайте N_2O_3 та N_2O_4 повністю розчинними у дихлорметані, NO – повністю нерозчинним.

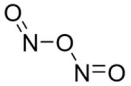
$\nu(N_2O_3) = 0,1$ моль, $[N_2O_3]_0 = 1$ моль/л $K = \frac{p(NO) * [N_2O_4]^{0.5}}{[N_2O_3]} = 0,1714$ Нехай прореагувало x моль N_2O_3. $[N_2O_3] = 1 - 10x, \quad [N_2O_4] = 5x$ $p(NO) = \frac{xRT}{V} = 218,7x$ (об'єм газової фази у реакторі $-$ 100 мл, переводимо тиск в бари) Оскільки можна очікувати низький ступінь дисоціації за цих умов, припускаємо: $[N_2O_3] \approx 1$. Тоді $218,7x * (5x)^{0.5} = 0,1714, \quad x = 0,005$.	
p(NO) = 1,09 бар	α = 0,05

5.5. **Зобразіть** структуру Льюїса для нітроген(III) оксиду, що отримують наведеним вище способом.



Інший ізомер нітроген(III) оксиду було синтезовано та виділено у 2022 році за реакцією надлишку тетрабутиламоній нітриту $NBu_4^+NO_2^-$, осадженого на целіті, із трифторметансульфоновим ангідридом $(CF_3SO_2)_2O$. Отримана сполука мала світло-жовте забарвлення і характеристичну смугу поглинання N=O зв'язку в ІЧ спектрі.

5.6. **Запишіть реакцію** утворення ізомеру нітроген(III) оксиду та **зобразіть** його структуру Льюїса.

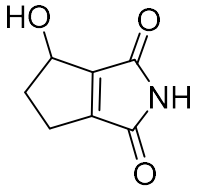
$2\ NBu_4^+NO_2 + (CF_3SO_2)_2O = 2\ NBu_4^+CF_3SO_3^- + N_2O_3$


LX Всеукраїнська олімпіада з хімії, 3-й етап

Завдання 11.6. Природний антибіотик

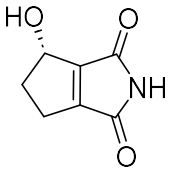
Автор: Готинчан Андрій

Малеїміцин — природна сполука з групи антибіотиків, яку вперше виділили з бактерій роду *Streptomyces*. Вона цікава насамперед через свою просту будову та біологічну активність, а саме проявляє антибактеріальні властивості, зокрема проти деяких грампозитивних бактерій.

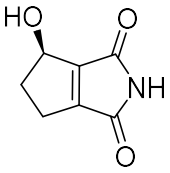


6.1. Чи можлива для молекули малеїміцину стереоізомерія? Якщо так, то **<u>зобразіть</u>** відповідні ізомери та **<u>назвіть</u>** їх за ***R/S*** номенклатурою.

Стереоізомерія можлива через наявність асиметричного атома Карбону.

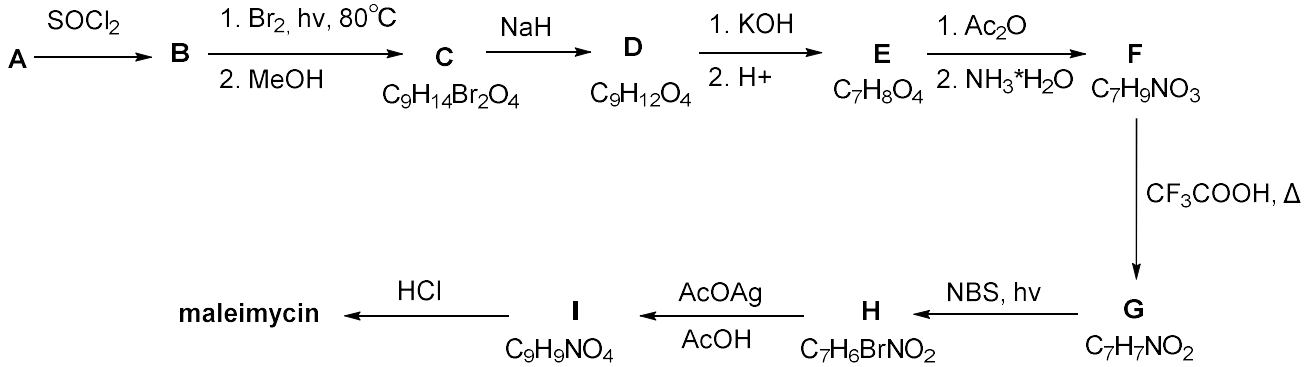


S



R

Уперше лабораторний синтез малеїміцину був здійснений у 1976 році за схемою, наведеною нижче, з нерозгалуженої дикарбонової кислоти **A**.

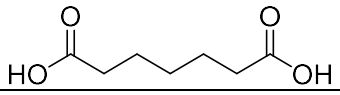


6.2. **<u>Встановіть</u>** структурну формулу речовини **A**, якщо відомо, що на титрування наважки 1,6 г витратили 20 мл 1 М розчину NaOH.

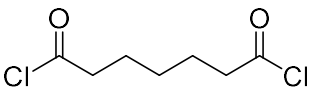
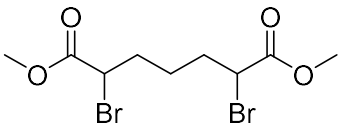
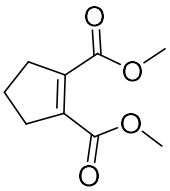
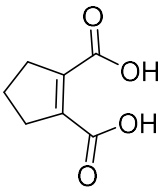
n(NaOH) = 0,02 моль, тоді n(**A**) = 0,01 моль, M(**A**) = 160 г/моль

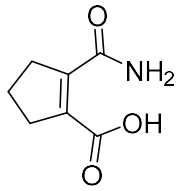
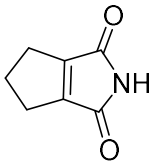
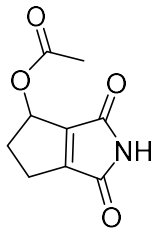
Відповідно до умови, **A** — нерозгалужена дикарбонова кислота

A — пімелінова кислота.

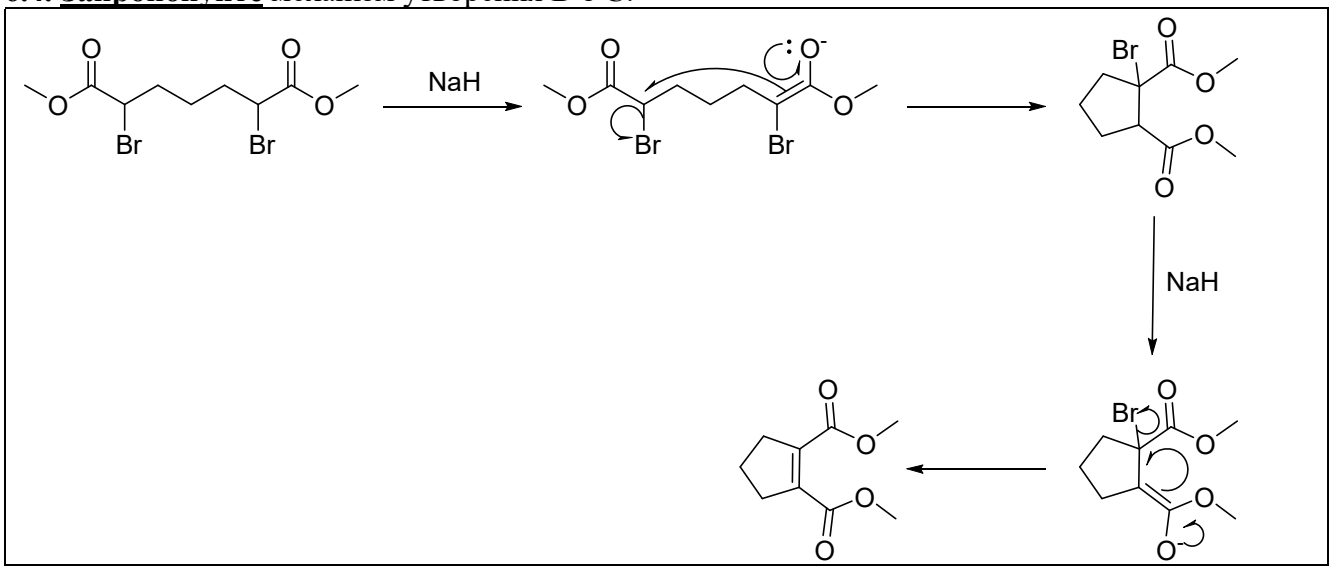


6.3. **<u>Встановіть</u>** структурні формули речовин **B-H**.

B	**C**	**D**	**E**
			

F	G	H	I
			

6.4. **Запропонуйте** механізм утворення **D** з **C**.



6.5. **За яким** механізмом відбувається реакція утворення **I** з **H**. **Який** із стереоізомерів утворюється у ході даного перетворення?

Наявність солі арґентуму сприятиме проходженню реакції нуклеофільного заміщення за механізмом SN1, що призведе до утворення рацемічної суміші.

Завдання 11.7. Бананова хімія

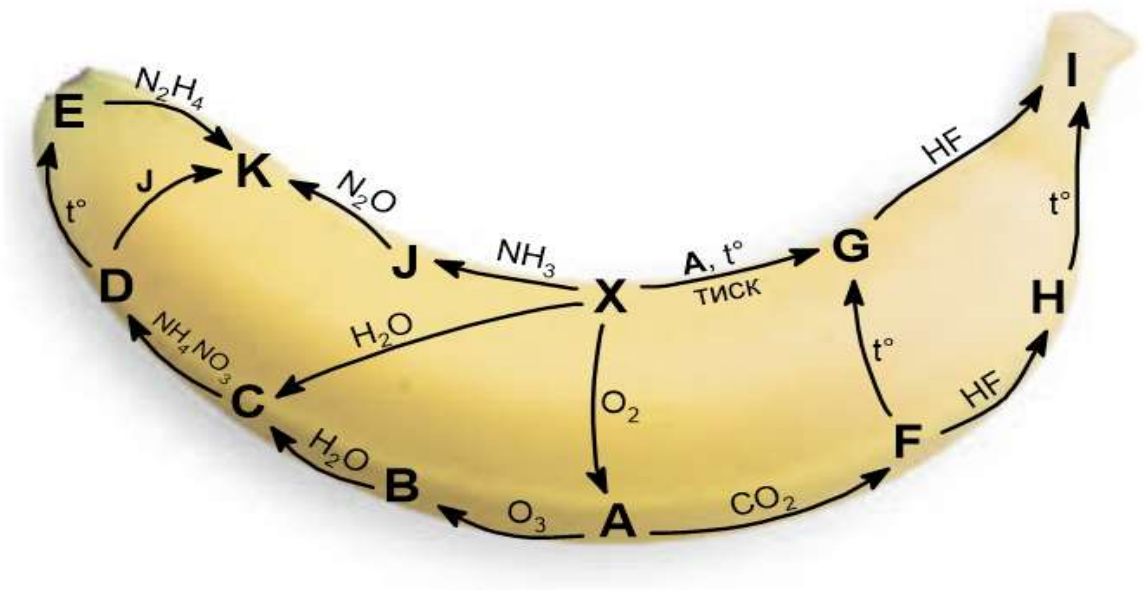
Автор: Коломоєць Сергій

Елемент **X** є важливою складовою нашого життя. Його сполуки широко використовуються в промисловості та відіграють важливу роль у функціонуванні організму людини. У природі він трапляється у складі багатьох мінералів, а також міститься в бананах. Один банан може містити понад 400 мг цього елемента. Саме завдяки йому банани є радіоактивними, адже в природі присутній ізотоп елемента **X**, який у результаті ядерного розпаду може утворювати частинки ^{40}Ar (електронний захват) та ^{40}Ca(β-розпад). У чистому вигляді елемент **X** у природі не трапляється через свою високу хімічну активність. Нижче наведено схему перетворень за участю елемента **X**, яку юний хімік намалював на банані.

Відомо, що:

- при горінні простої речовини елемента **X** утворюється жовто-помаранчева бінарна сполука **A**, що має масову частку Оксигену 45,00 %;
- у результаті реакції **X** або будь-якої його бінарної сполуки з водою утворюється речовина **C**, розчин якої має лужне pH;

- речовина **D** є ключовим компонентом пороху та при нагріванні розкладається з утворенням солі **E**;
- сіль **F** отримуєть за допомогою реакції **A** з вуглекислим газом, а її термічний розклад призводить до бінарної речовини **G**, яку також можна отримати відновивши **A** елементарним **X**;
- сіль **I** використовується у промисловості для одержання елементарного фтору та може бути отримана напряму реакцією **G** з фтороводнем або ж через проміжну кислу сіль **H**, котра при нагріванні розкладається до **I**;
- аніон солі **K** складається на 100% з нітрогену, цю сіль можливо отримати синпропорціонуванням різноманітних нітрогенвмістних сполук, наприклад солей **D** та **J**;
- сіль **J** одержана реакцією **X** з рідким амоніаком.



7.1. **Встановіть** невідомий елемент **X** та речовини **A-K**.

X	**A**	**B**	**C**	**D**	**E**
K	KO_2	KO_3	KOH	KNO_3	KNO_2
F	**G**	**H**	**I**	**J**	**K**
K_2CO_3	K_2O	KHF_2	KF	KNH_2	KN_3

7.2. **Запишіть** рівняння хімічних реакцій позначені на схемі.

$K + O_2 = KO_2$
$KO_2 + O_3 = KO_3 + O_2$
$4KO_3 + 2H_2O = 4KOH + 5O_2$
$2K + 2H_2O = 2KOH + H_2$
$KOH + NH_4NO_3 = KNO_3 + NH_3 + H_2O$
$2KNO_3 = 2KNO_2 + O_2$
$4KO_2 + 2CO_2 = 2K_2CO_3 + 3O_2$
$K_2CO_3 = K_2O + CO_2$
$3K + KO_2 = 2K_2O$
$K_2O + 2HF = 2KF + H_2O$
$K_2CO_3 + 4HF = 2KHF_2 + CO_2 + H_2O$

$KHF_2 = KF + HF$
$2K + 2NH_3 = 2KNH_2 + H_2$
$2KNH_2 + N_2O = KN_3 + KOH + NH_3$
$3KNH_2 + KNO_3 = KN_3 + 3KOH + NH_3$
$KNO_2 + N_2H_4 = KN_3 + 2H_2O$

7.3. **Запишіть** рівняння ядерного розпаду ізотопу елемента **X** з утворенням ^{40}Ar та ^{40}Ca.

$^{40}_{19}K \rightarrow {}^{40}_{20}Ca + e^- + \bar{\nu}_e \quad (\beta^- - \text{розпад})$
$^{40}_{19}K + e^- \rightarrow {}^{40}_{18}Ar + \nu_e \quad (\text{електронний захват})$

Завдання 11.8. Аналітичні розрахунки

Автор: Алексєєв Сергій

Розчин 1 (pH ≈ 7) містить аніони: нітрит, фосфат та хлорид і катіони калію. У конічній колбі змішали аліквоту 20 мл вказаного розчину, 15 мл 0,05 моль/л розчину $KMnO_4$ та 15 мл H_2SO_4 (1 моль/л), витримали 20 хвилин, додали надлишок калій йодиду та відтитрували розчином $Na_2S_2O_3$ (0.1 моль/л), якого витратилося 13,5 мл.

8.1. **Концентрацію якого аніону** визначали? **Запишіть** рівняння хімічних реакцій.

Аніон	Нітрит
$5KNO_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 5KNO_3 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O$	
$10KI + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 = 6K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 5I_2 + 3H_2O$	
$I_2 + 2Na_2S_2O_3 = 2NaI + Na_2S_4O_6$	

8.2. **Розрахуйте** концентрацію вказаного аніону.

$$C(NO_2^-) = \frac{5 \cdot 15 \cdot 0{,}05 - 13{,}5 \cdot 0.1}{2 \cdot 20} = 0{,}06 \text{ моль/л}$$

До аліквоти 20 мл розчину 1 додали 20 мл (надлишок) 0,1 моль/л розчину сульфамінової кислоти (NH_2SO_3H), дочекалися закінчення реакції, при цьому pH розчину становило ≈ 2. Отриманий розчин довели до мітки у 50 мл мірній колбі (розчин 2), відібрали аліквоту 20 мл, додали 20 мл 0,1 моль/л розчину $AgNO_3$ та невелику кількість $Fe(NO_3)_3$, отриману суміш відтитрували 0,05 моль/л розчином KSCN, якого витратилося 19,2 мл.

8.3. **Запишіть** рівняння хімічних реакцій та **розрахуйте** концентрацію аніону, який визначали.

Аніон	Хлорид
$KNO_2 + NH_2SO_3H = KHSO_4 + N_2 + H_2O$	
$AgNO_3 + KCl = KNO_3 + AgCl$	
$AgNO_3 + KSCN = KNO_3 + AgSCN$	
$Fe(NO_3)_3 + 3KSCN = 3KNO_3 + Fe(SCN)_3$	
Розрахунок $C(Cl^-) = \frac{50}{20} \cdot \frac{20 \cdot 0{,}1 - 19{,}2 \cdot 0{,}05}{20} = 0{,}13 \text{ моль/л}$	

8.4. **Чому** при спробі титрування даного аніону у розчині 1 безпосередньо розчином $AgNO_3$ у присутності K_2CrO_4 результат виявився неправильним?

Випаде осад Ag_3PO_4

При титруванні 10 мл розчину 2 з метилоранжем (pT = 4) витрачається 5,6 мл 0,05 моль/л розчину KOH, а при його титруванні такої самої аліквоти 2 з тимолфталеїном (pT = 9,5) – 12,0 мл 0,05 моль/л розчину KOH. Ортофосфатна кислота: $pK_1 = 2.12$, $pK_2 = 7.21$, $pK_3 = 12.3$, сульфамінова кислота – сильна одноосновна.

8.5. **Розрахуйте** концентрацію останнього аніону, що залишився, у розчині 1.

Вихідний розчин мав pH близьке до 7, а розчин після додавання сульфамінової кислоти – близьке до 2. Сульфамінова кислота, сульфатна кислота (у вигляді $KHSO_4$) та фосфатна кислота за першим протоном титруються за метилоранжем, а фосфатна за другим протоном – за тимолфталеїном. Тобто:

$$C(PO_4^{3-}) = \frac{50}{20} \cdot \frac{(12 - 5{,}6) \cdot 0{,}05}{10} = 0{,}08 \text{ моль/л}$$

8.6. Розрахуйте маси сухих солей, потрібних для виготовлення 200 мл розчину 1.

Для цього спочатку треба розрахувати концентрацію йонів калію у вихідному розчині. Участь сульфамінової кислоти у реакції з нітритом не змінює загальну кількість сильної кислоти, що потрапила у розчин при її внесенні. Натомість, сильна кислота витрачається у реакції:

$K_2HPO_4 + NH_2SO_3K = KH_2PO_4 + NH_2SO_3K$

Звідси:

$$C(K_2HPO_4) = \frac{50}{20} \cdot \left(\frac{20}{50} \cdot 0{,}1 - \frac{5{,}6 \cdot 0{,}05}{10}\right) = 0{,}03 \text{ моль/л}$$

$C(KH_2PO_4) = 0{,}08 - 0{,}03 = 0{,}05$ моль/л,

З попередніх розрахунків $C(KNO_2) = 0{,}06$ моль/л, $C(KCl) = 0{,}13$ моль/л

На 200 г розчину:

KNO_2 - 1,0212 г, KCl - 1,9384 г, KH_2PO_4 - 1,3609 г, K_2HPO_4 - 1,0450 г.

II тур

Завдання 11.1. Хлорогенова кислота

Автор: Гавриленко Костянтин

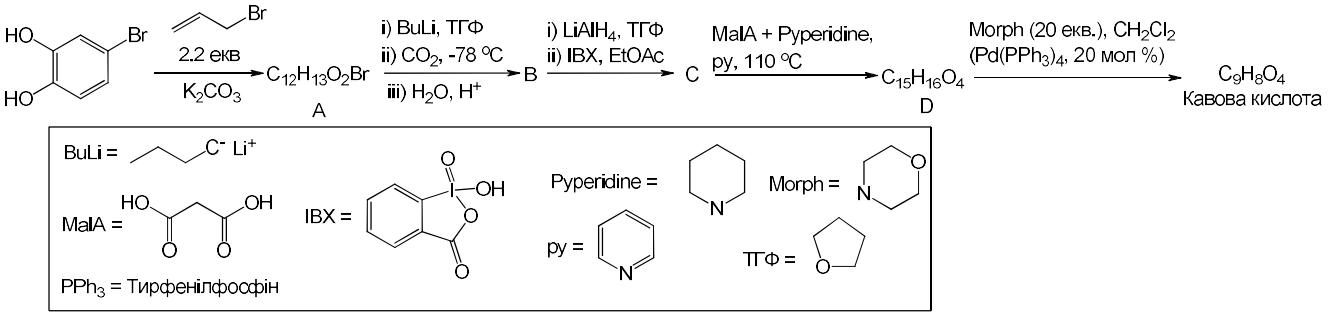


Хлорогенова кислота – потужний антиоксидант, широко поширений в рослинному світі, що відіграє важливу роль у регуляції процесів росту рослин, імунітеті тощо. Значна кількість цієї кислоти міститься в суданській розі, з якої готують чудовий тонізувальний напій – **каркаде**.

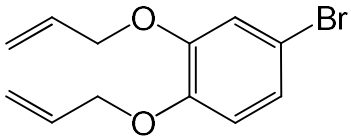
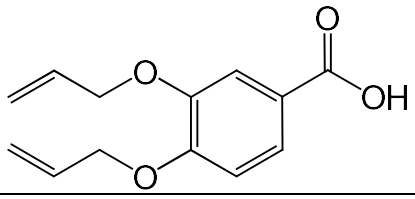
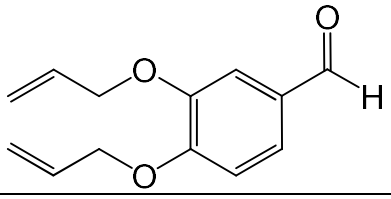
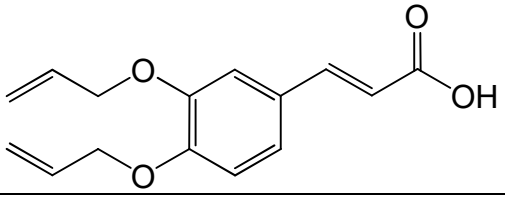
Хлорогенова кислота є естером кавової та хінної кислот.

Кавова кислота може бути синтезована за наступною схемою:

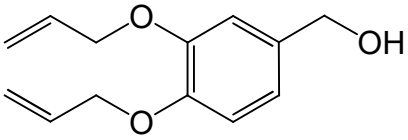
LX Всеукраїнська олімпіада з хімії, 3-й етап



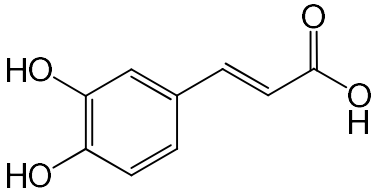
1.1. <u>Наведіть</u> структурні формули речовин **A** – **D**.

A 	**B** 
C 	**D** 

1.2. <u>Наведіть</u> структурну формулу проміжної сполуки між стадіями i) та ii) у перетворенні **B→C**.



1.3. <u>Наведіть</u> структурну формулу кавової кислоти та **<u>позначте</u>** конфігурацію подвійного зв'язку в ній за Z/E- та цис-/транс-номенклатурою.



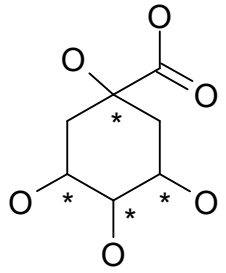
1.4. <u>Поясніть</u> роль першої та останньої реакцій в синтезі кавової кислоти.

Постановка та зняття захисту фенольних ОН-груп.

Хінна кислота є одним зі стереоізомерів 1,3,4,5-тетрагідроксициклогексан-1-карбонової кислоти.

1.5. <u>Зобразіть</u> структурну формулу цієї сполуки та позначте «*» усі її стереоцентри. **<u>Скільки</u>** всього стереоізомерів може мати ця сполука?

Структурна формула	Кількість стереоізомерів – 8

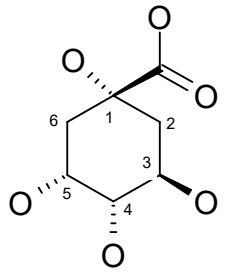
	

Відповідно до стереохімічних правил Кана-Інгольда-Прелога, якщо неможливо визначити старшинство замісників за атомним номером, розглядають стереохімію відповідних атомів і зв'язків. При цьому старшинство замісників визначають за такими правилами (у порядку пріоритетності):

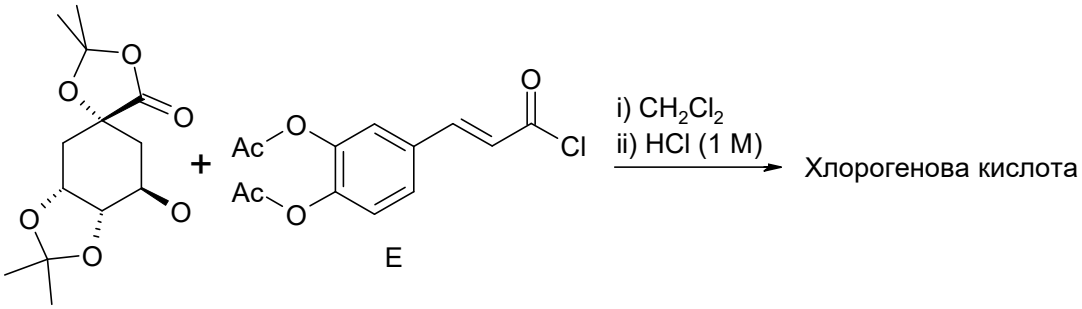
i) ізомер (*Z*) є старшим за ізомер (*E*),

ii) дескриптор (*R*) є старшим за дескриптор (*S*).

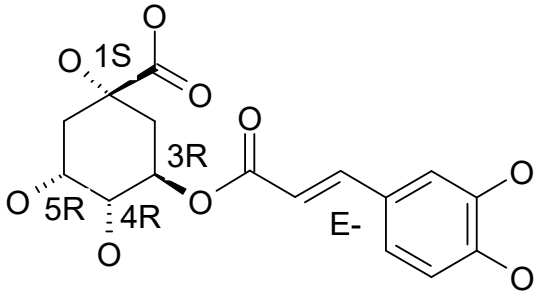
1.6. <u>Позначте</u> конфігурацію всіх стереоцентрів хінної кислоти:

Структурна формула	Конфігурація — 1S 3R 4S 5R
	

Хлорогенова кислота може бути отримана за наведеною нижче схемою з відповідних похідних кавової та хінної кислот:



1.7. <u>Зобразіть</u> структуру хлорогенової кислоти, вказавши конфігурацію всіх її стереоцентрів.



1.8. <u>Яку з комбінацій реагентів</u> можна використати для отримання сполуки **E** з кавової кислоти? (Кома означає послідовність реакцій з виділенням проміжної сполуки).

а) (і) Ацетангідрид, (іі) Оксалілхлорид;
б) Оцтова кислота + Хлоридна кислота;
в) Оксалілхлорид + ДМСО;
г) (і) Натрій хлорид, (іі) Оцтова кислота.

Відповідь:
а)

1.9. Вільна карбоксильна група хлорогенової кислоти **походить з:**
а) кавової кислоти;
б) хінної кислоти.

Відповідь:
б)

Завдання 11.2. Кольорові озера

Автор: Маханькова Валерія

Розташовані в Нижній Сілезії «Кольорові озера» виникли на місці покинутих шахт, де з 1785 року видобували пірит. Унаслідок заповнення кар'єрів водою та окиснення сульфідів за участю бактерій *Acidithiobacillus ferrooxidans* вода набула специфічного складу й забарвлення. Причиною забарвлення Пурпурового озера є розчинення мінералу піриту. Під дією води та кисню він окиснюється з утворенням сполуки **A** (сильна двохосновна кислота) та солі **B** (що містить ферум у ступені окиснення +3).

2.1. Наведіть рівняння реакції окиснення піриту киснем повітря у присутності води з утворенням сполуки **A** та солі **B**.

$4FeS_2 + 15O_2 + 2H_2O \rightarrow 2Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2SO_4$

2.2. Визначте стандартну зміну енергії Гіббса (ΔG°_{298}) для цієї реакції, якщо $\Delta H^\circ_{\text{реакції}} = -4500$ кДж, а $\Delta S^\circ_{\text{реакції}} = -1200$Дж/К.
Чи є цей процес спонтанним і **як вплине** підвищення температури на його самочинність?
Чи за всіх температур процес відбуватиметься спонтанно?

$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -4500 - 298 \cdot (-1{,}2) = -4500 + 357{,}6 = -4142{,}4$кДж.
$\Delta G<0$ − процес є спонтанним.
Оскільки $\Delta S < 0$, при підвищенні температури доданок $-T\Delta S$ зростатиме, тому ΔG стає менш від'ємним (самочинність зменшується).

Заміри кислотності води у Пурпуровому озері дають значення у діапазоні pH = 1,5–2,5. Припустимо, що основний внесок у кислотність середовища робить гідроліз **солі B**. Спробуємо підтвердити цю гіпотезу розрахунками.

2.3. Запишіть рівняння гідролізу **солі B** за першим ступенем у молекулярній та скороченій йонній формах.

$Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O \rightleftharpoons 2Fe(OH)SO_4 + H_2SO_4$
$Fe^{3+} + H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)^{2+} + H^+$

2.4. Обчисліть pH розчину **солі B** з концентрацією 0,05 моль/л, враховуючи лише перший ступінь гідролізу. Чи справді гідроліз солі може спричинити настільки низькі значення pH?

Для розрахунків може знадобитися константа дисоціації ферум(III) гідроксиду за третім ступенем:

$Fe(OH)^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + OH^-$ $\qquad K_{b3} = 2{,}5 \cdot 10^{-12}$.

Підказка: Спочатку розрахуйте константу гідролізу $K_h = \frac{K_w}{K_b}$

оскільки $c(Fe_2(SO_4)_3) = 0{,}05$ моль/л, то $[Fe^{3+}] = 2 \cdot 0{,}05 = 0{,}1$ моль/л.

Константа гідролізу: $K_h = \frac{K_w}{K_{b3}} = \frac{10^{-14}}{2{,}5 \cdot 10^{-12}} = 4 \cdot 10^{-3}$

Для розрахунку концентрації йонів гідрогену використаємо формулу для слабких електролітів, оскільки $[Fe^{3+}] \gg K_h$:

$[H^+] = \sqrt{K_h \cdot c(Fe^{3+})} = \sqrt{4 \cdot 10^{-3} \cdot 0{,}1} = \sqrt{4 \cdot 10^{-4}} = 2 \cdot 10^{-2}$моль/л.

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg(2 \cdot 10^{-2}) = 2 - \lg 2 \approx 2 - 0{,}3 = \mathbf{1{,}7}$$

Отже, гідроліз солі **B** справді може зумовлювати настільки низькі значення pH.

На берегах озер осідає «жовта охра» — мінерал лімоніт, основним компонентом якого є гідроксид **C** (масова частка металу в цьому гідроксиді становить 52,24%). Він утворюється в реакції солі **B** з кальцій гідрогенкарбонатом, що потрапляє з ґрунтових вод навколишніх вапняків.

2.5. Запишіть рівняння реакції між сіллю **B** та кальцій гідрогенкарбонатом, якщо продуктами є осад **C**, гіпс та газ **D**.

$Fe_2(SO_4)_3 + 3Ca(HCO_3)_2 + 6H_2O \rightarrow \mathbf{2Fe(OH)_3} \downarrow + 3\mathbf{CaSO_4 \cdot 2H_2O} \downarrow + 6\mathbf{CO_2} \uparrow$

Для нейтралізації 100 л кислої води з Пурпурового озера (концентрація сульфатної кислоти 0,005 моль/л) планують використати вапняне молоко (суспензію кальцій гідроксиду).

2.6. Обчисліть мінімальну масу технічного кальцій оксиду (масова частка домішок 10%), який необхідно загасити для повної нейтралізації цієї кількості води.

$H_2SO_4 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaSO_4 + 2H_2O$

$n(Ca(OH)_2) = n(H_2SO_4) = 100 \cdot 0{,}005 = 0{,}5$ моль

$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$

Отже,

$n(CaO) = 0{,}5$ моль

$m(CaO$ чист.$) = 0{,}5 \cdot 56 = 28$ г

$m(\text{техн.}) = \frac{28}{0{,}9} \approx 31{,}11$ г

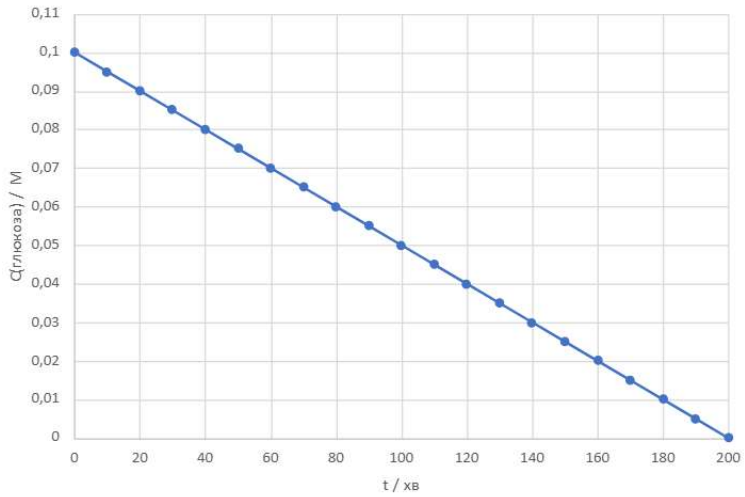
Завдання 11.3. Кінетика пінного напою

Автор: Коломоєць Сергій

Одним із основних процесів під час приготування пінного напою є розклад глюкози з утворенням етанолу за реакцією:

$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2C_2H_5OH + 2CO_2$$

Реакція відбувається на активних центрах ферментів і за високої концентрації глюкози. Її порядок є нульовим. Нижче наведено фрагмент графіка залежності концентрації глюкози від часу в процесі виготовлення напою за температури 30°C.



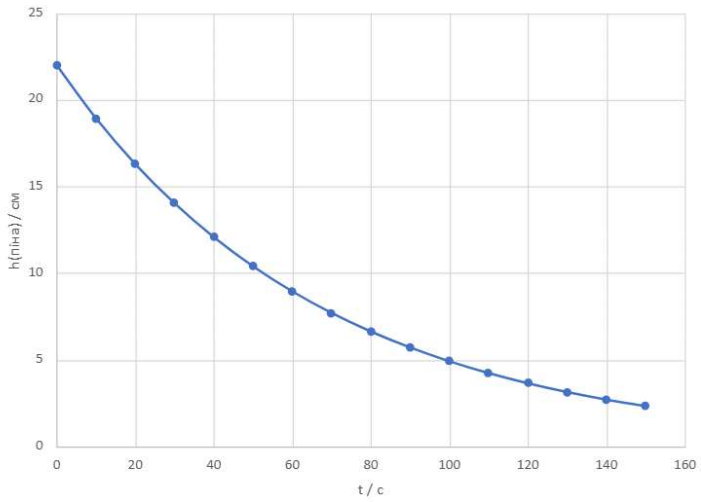
3.1. <u>Визначте</u> час, за який концентрація глюкози знизилася з 0,25 М до 0,125 М.

Для реакції 0-го порядку:
$c(t) = c_0 - k \cdot t$,
З графіку видно, що початкова концентрація глюкози дорівнює 0,1 М,
Розрахуємо константу швидкості.
$k = -(c(t) - c_0)/t = -(0{,}05\ М - 0{,}1\ М)/100\ хв = 0{,}0005\ М \cdot хв^{-1}$ $(5{,}0 \cdot 10^{-4})$,
Для реакції 0-го порядку час напіврозпаду залежить від початкової концентрації:
$c_0/2 = c_0 - k \cdot t_{1/2}$,
тоді $t_{1/2} = c_0/2k$.
У нашому випадку
$t_{1/2} = 0{,}25\ М/(2 \cdot 0{,}0005\ М\ хв^{-1}) = 250$ хв.
$t_{1/2} =$ 250 хвилин

3.2. <u>Розрахуйте</u> енергію активації розкладу глюкози, якщо константа швидкості реакції за температури 50°C становить $k_{323{,}15\ K} = 2{,}845 \cdot 10^{-5}\ М\ с^{-1}$.

З попереднього пункту маємо
$k_{303{,}15\ K} = 0{,}0005\ М\ хв^{-1} = 8{,}333 \cdot 10^{-6}\ М\ с^{-1}$,
використовуючи рівняння Арреніуса для обох температур, отримаємо 2 вирази:
$k_{303{,}15\ K} = Ae^{-Ea/RT}(30°C)$
$k_{323{,}15\ K} = Ae^{-Ea/RT}(50°C)$
Розділивши рівняння одне на одне та виразивши Ea отримаємо:
$Ea = RT(30°C)T(50°C)/\Delta T \times (\ln(k_{303{,}15K}) - \ln(k_{323{,}15K}))$
Ea = 50000 Дж моль-1 = 50 кДж моль-1.

Ще одним цікавим процесом, який пов’язує хімічну кінетику з пінним напоєм, є осідання піни. Його можна представити у вигляді графіка зміни висоти піни з часом, який певною мірою є аналогом кінетичного графіка реакції цілого порядку. Нижче наведено такий графік залежності висоти піни від часу (дані виміряні автором):



У таблиці нижче наведені значення висоти піни та часу в декількох точках цього графіка:

h(піна), см	22,01	10,95	5,52
t, с	0	43	86

3.3. <u>Який порядок</u> «реакції» розкладу піни? Відповідь **<u>підтвердіть</u>** розрахунком.

Можна провести аналогію між осіданням піни і кінетикою реакції **1-го** порядку, якщо висоту піни вважати формальним аналогом концентрації.
Час, за який висота піни зменшується вдвічі, не залежить від початкової висоти піни:
від 22 см до 11 см за приблизно 43 секунди,
від 11 до 5,5 см за приблизно 43 секунди.
Це відповідає кінетиці реакції 1-го порядку.

Час осідання піни є також показником якості напою. Свіжозварений напій зазвичай зберігає піну впродовж 2-5 хвилин. Якщо ж це відбувається швидше, це може свідчити про надто велику кількість вуглекислого газу або нестачу важливих білків у вихідному напої.

3.4. <u>Розрахуйте</u> час «напіврозпаду» піни, якщо її початкова висота дорівнювала 16,00 см, а через три хвилини становила 4,25 см.

Для реакції 1-го порядку: $c(t) = c_0 e^{-kt}$, та у нашому випадку $h(t) = h_0 \times e^{-kt}$.
Знайдемо константу швидкості розкладу:
$k = \ln(h(t)/h(0))/-t = \ln(4{,}25 \text{ см}/ 16 \text{ см})/- 3 \text{ хв} = 0{,}442 \text{ хв}^{-1}$.
Для реакції 1-го порядку час напіврозпаду залежить лише від константи швидкості,
$t_{1/2} = \ln(2)/k$
$t_{1/2} = \ln(2)/0{,}442 \text{ хв}^{-1} = 1{,}568$ хвилини

3.5. Припускаючи, що під час осадження піни з неї вивітрюються молекули вуглекислого газу, **<u>розрахуйте</u>** середній час життя молекул CO_2 у піні, про яку йшлося в попередньому пункті.

Для реакції 1-го порядку середній час життя частинки обернено пропорційний константі швидкості:
$\langle t \rangle = 1/k$
Тоді у нашому випадку
$\langle t_{CO_2} \rangle = 1/k = 1/0{,}442 \text{ хв}^{-1} = 2{,}26$ хвилини

Іноді під час приготування напою у ньому утворюється осад унаслідок реакції активних білків між собою та з іншими компонентами суміші. Розглянемо цей процес, де швидкість утворення осаду описується рівнянням: $r_{утворення\ осаду} = k_i[білок]^2$.

3.6. Яку розмірність матиме константа k_i?

$[k_i] =$ л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$

На початку процесу концентрація активного білку становила 0,100 М.

3.7. Розрахуйте значення k_i, якщо після 3600 с активного утворення осаду концентрація білка становила 0,025 М.

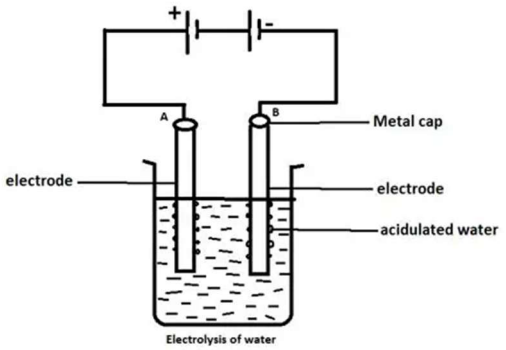
Для реакції 2-го порядку: $1/c(t) = 1/c_0 + kt$ Можемо розрахувати константу як: $k_i = [1/c(t) - 1/c_0)]/t = [1/ 0{,}025\ М – 1/ 0{,}100\ М]/ 3600\ с = 8{,}33 \cdot 10^{-3}$л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$.

Завдання 11.4. У лабораторії вимкнули світло

Автор: Кривошея Іван

Для хімічних експериментів необхідний чистий водень, який можна отримати електролізом води.

У загальному випадку електрохімічна комірка для електролізу води має вигляд, показаний на малюнку:



4.1. Запишіть загальну реакцію електролізу води.

$2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$

Для електролізу води використовують водний розчин NaOH.

4.2. Запишіть напівреакції, що відбуваються на катоді та аноді.

Катод: $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_{2\,(g)} + 2OH^-_{(aq)}$
Анод: $4OH^-_{(aq)} \rightarrow O_{2\,(g)} + 2H_2O + 4e^-$

Для проведення будь-якої електролітичної реакції, відповідно до законів Фарадея, необхідно пропустити струм силою ***I***, протягом часу ***t***. При цьому, для того, щоб реакція відбувалась, напруга ***U*** має бути не меншою за електрорушійну силу (ЕРС) реакції.

4.3. Розрахуйте стандартну ЕРС реакції, якщо стандартні потенціали напівреакцій на катоді ($E_{катод.}$) = −0,83 В, а на аноді ($E_{анод.}$) = + 0,40В.

$ЕРС = E_{(катод)} - E_{(анод)} = -0{,}83 - (+0{,}40) = -1{,}23$ В

Нехай електроліз води з використанням графітових електродів проводили протягом 30 хвилин за напруги 2,17 В і сили струму 5 А.

4.4. Розрахуйте об’єм водню, що виділиться за цей час (н.у.):

$Q = I \cdot t = 5\ A \cdot 1800\ c = 9000$ Кл

$n_{\text{електронів}} = \frac{9000\text{Кл}}{96485\text{Кл}\cdot\text{моль}^{-1}} = 0{,}0933$ моль, а

$n(H_2) = ½\ n_{\text{електронів}}$ відповідно до пункту 4.2

$V = \frac{0{,}0933}{2}\text{моль} \cdot 22{,}4\ \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} = 1{,}04\ \text{л}$

Під час електролізу відбулося відключення електроенергії. Але оскільки хімічний експеримент не можна переривати, то електролітичну комірку підключили до резервного джерела живлення. Як резервне джерело можуть використовуватися літій-іонні акумулятори. На даний момент найбільш поширеними є залізофосфатні літій-йонні акумулятори на основі $LiFePO_4$.

У таких акумуляторах як один з електродів використовується графіт, у який під час зарядження інтеркалюються йони літію між шарами вуглецю. Інший електрод виготовлений із літій-залізо-фосфату ($LiFePO_4$), який здатний зворотно приймати та віддавати йони літію під час процесів заряджання і розряджання. Формальні напівреакції для цієї системи можна записати так:

$6C + Li^+ + e^- \rightarrow LiC_6$ $\qquad E_1^0 = -3{,}05$ В

$FePO_4 + Li^+ + e^- \rightarrow LiFePO_4$ $\qquad E_2^0 = +0{,}45$ В

4.5. Використовуючи наведені напівреакції, **<u>запишіть</u>** сумарну реакцію, яка відбувається під час **розрядки** акумулятора, та розрахуйте ЕРС даної реакції. Зверніть увагу, що під час **розрядки** акумулятор віддає електроенергію, а ЕРС реакції має бути додатною.

$LiC_6 + FePO_4 \rightarrow 6\ C + LiFePO_4$
ЕРС = 0,45 В – (−3,05 В) = 3,50 В

4.6. **<u>Позначте</u>** правильні твердження для процесу **<u>розрядки</u>** літій-іонного акумулятора.

Електрод	Катод	Анод	Пояснення
$Li(C)_n$	☐	☐ +	☐ тому що літій відновлюється
			☐ + тому що літій окиснюється
$LiFePO_4$	☐ +	☐	☐ + тому що йони Fe відновлюються
			☐ тому що йони Fe окиснюються

Припустимо, що одна формульна одиниця C_6, одна формульна одиниця $FePO_4$ і один атом Li утворюють активну масу акумулятора, необхідну для перенесення одного електрона між електродами.

Для порівняння акумуляторів використовують дві важливі характеристики:

- *питома оборотна ємність* – максимальна кількість електричного заряду, яку може накопичити акумулятор на одиницю маси;
- *питома енергетична ємність* – кількість енергії, яку може віддати акумулятор на одиницю маси.

Теоретичну питому ємність можна розрахувати за формулою:

$C_{\text{пит}} = \frac{F}{M}$, де F – заряд 1 моль електронів (Кл/моль), а M – молярна маса активної частини акумулятора (г/моль); питома енергетична ємність розраховується за формулою $\rho = U \cdot C_{\text{пит.}}$, де U – напруга, яку може забезпечити 1 моль активної маси акумулятора (В).

Зверніть увагу, що

1 А·год = 3600 Кл, отже 1 Кл = $\frac{1}{3600}$ А · год = $\frac{1}{3,6}$ мА · год, і на практиці саме в мА · год найчастіше виражають ємність;

1 Вт = 1 В·1 А, тому множення напруги (В) на ємність (А·год) дає енергію (Вт·год)

4.7. Розрахуйте теоретичну питому оборотну ємність (у мА·год·г$^{-1}$). Вважайте, що активна частина акумулятора складається лише з графіту та $LiFePO_4$.

$$C = \frac{96485\text{Кл} \cdot \text{моль}^{-1}}{229,82\text{г} \cdot \text{моль}^{-1}} = 419,83\ \text{Кл} \cdot \text{г}^{-1} = 116,62\ \text{мА} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$$

4.8. Розрахуйте питому енергетичну ємність цієї модельної батареї (у кВт·год·кг$^{-1}$).

$$116,62\ \text{мА} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1} = 116,62\ \text{А} \cdot \text{год} \cdot \text{кг}^{-1}$$
$$\rho = \text{ЕРС} \cdot C_{\text{пит.}} = 3,50\text{В} \cdot 116,62\ \text{А} \cdot \text{год} \cdot \text{кг}^{-1}/1000 = 0,41\ \text{кВт} \cdot \text{год} \cdot \text{кг}^{-1}$$

Електрохімічну комірку для електролізу води приєднали до джерела енергії відомого бренду з ємністю 780 Вт·год, і проводили електроліз за напруги 2,2 В.

4.9. Який об'єм водню (за н.у.) можна отримати шляхом електролізу води у комірці, яку приєднали до згаданого вище джерела енергії?

$$\text{E} = 780\ \text{Вт} \cdot \text{год} \cdot 3600 = 2\,808\,000\text{Дж}$$
$$\text{Q} = \frac{2\,808\,000\text{Дж}}{2,2\text{В}} = 1\,276\,363,6\ \text{Кл}$$
$$\text{n}_{\text{електронів}} = \frac{1\,276\,363,6\ \text{Кл}}{96\,485\text{Кл} \cdot \text{моль}^{-1}} = 13,23\ \text{моль},$$

Оскільки для утворення 1 моль H_2 необхідно 2 моль електронів, то:

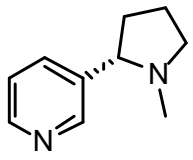
$$\text{V} = \frac{13,23}{2}\text{моль} \cdot 22.4\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} = 148,16\ \text{л}$$

Завдання 11.5. Нікотин

Автор: Мельников Костянтин

Рослина ***Nicotiana tabacum*** була відома корінним народам Америки задовго до прибуття європейців і використовувалася в ритуальних, лікувальних та побутових цілях.

У 1560 році французький дипломат Жан Ніко надіслав насіння тютюну до Франції королеві Катерині Медічі як засіб проти мігрені. Згодом на його честь рід рослин назвали *Nicotiana*, а головний алкалоїд — нікотином. У 1828 році в Гейдельберзі Вільгельм Генріх Поссельт та Карл Людвіг Райманн уперше виділили нікотин із листя тютюну і встановили, що це токсична лужна сполука. У 1843 році бельгійський хімік Луї Мельсенс установив емпіричну формулу нікотину ($C_{10}H_{14}N_2$). Подальші дослідження показали, що він є алкалоїдом із піридиновим і піролідиновим циклами. У 1904 році хіміки Аме Пікте та Креп'є здійснили перший повний лабораторний синтез нікотину, що остаточно підтвердило встановлену структуру.



Нікотин

5.1. Визначте абсолютну конфігурацію природного нікотину за R/S–номенклатурою.

Природний нікотин *S* – ізомер

Молекула нікотину містить два атоми Нітрогену, що проявляють основні властивості. Відомо, що значення pK_a спряжених кислот нікотину становлять: $pK_a \approx 3,1$, $pK_a \approx 8,0$.

5.2. Вкажіть основність піридинового та піролідинового атому Нітрогену.

піридиновий атом Нітрогену: pK_a ≈ 3,1 піролідиновий атом Нітрогену: pK_a ≈ 8,0

5.3. У якій формі (нейтральній, моно- чи дикатіонній) нікотин переважно існує:
а) у шлунку (pH ≈ 1,5)?
б) у крові (pH ≈ 7,4)?

якщо **pH < pK_a** → центр переважно протонований якщо **pH > pK_a** → центр переважно непротонований У шлунку переважає дикатіонна форма (двічі протонований нікотин) У крові переважає монокатіонна форма (один протон на піролідиновому атомі Нітрогену).

На схемі 1 зображено один з можливих методів синтезу рацемічного нікотину.

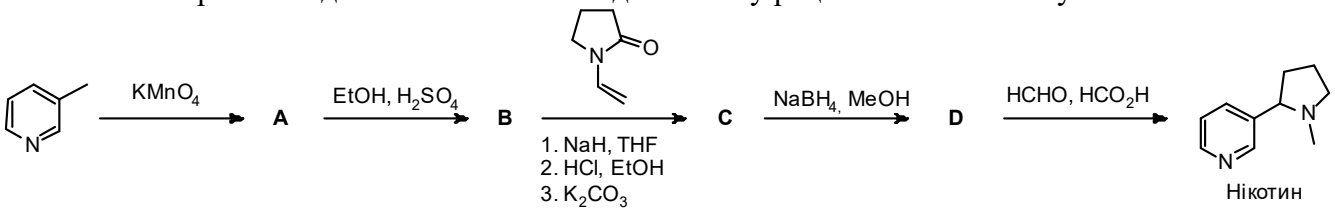


Схема 1

Врахуйте, що *N*-вінілпіролідон є зручним реагентом в органічному синтезі для утворення циклічних структур типу **C** (схема 2).

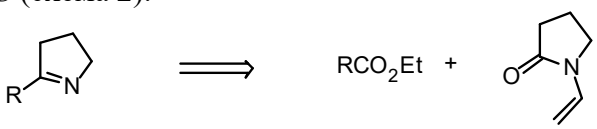
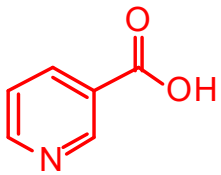
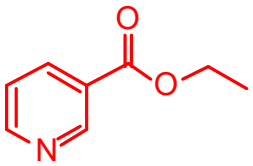
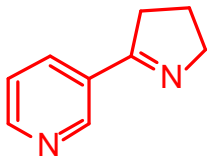
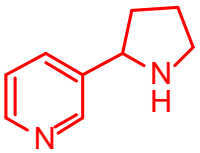


Схема 2

5.4. Наведіть структурні формули сполук **A**–**D.**

A 	**B** 
C 	**D** 

При обробці піридину окисниками (H_2O_2 чи *мета*-хлорнадбензойною кислотою) утворюється піридин *N*-оксид (схема 3).

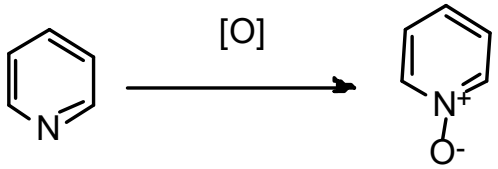
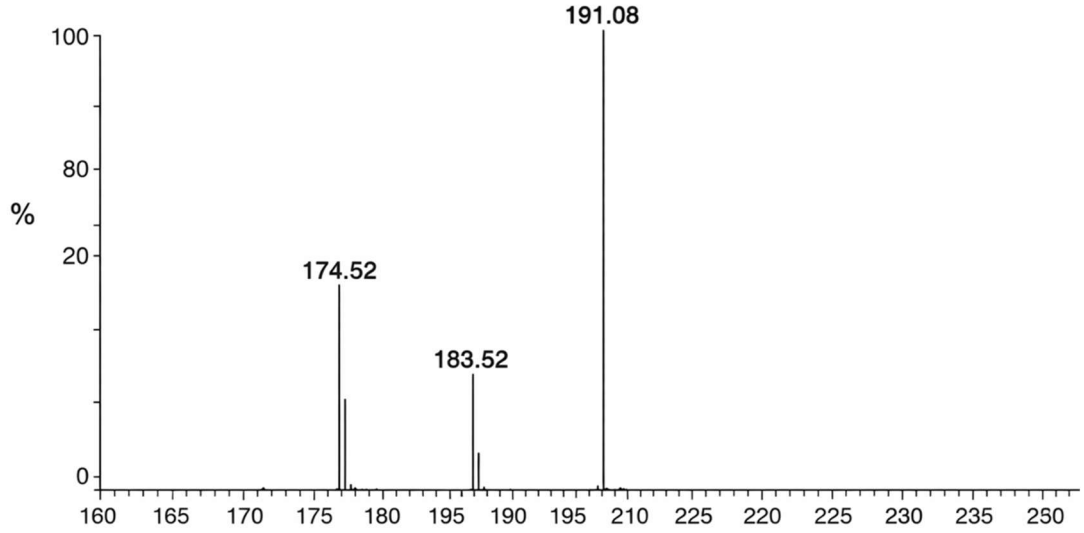


Схема 3

Цікавою особливістю є мас-спектр утвореного продукту. Основний молекулярний йон відповідає протон-зв'язаному димеру піридин *N*-оксиду $[2C_5H_5NO+H]^+$ та дипротонованому тетрамеру піридин *N*-оксиду $[4C_5H_5NO+2H]^{2+}$.

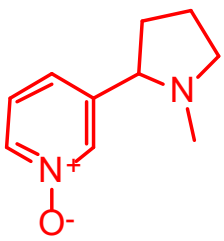


При обробці нікотину гідроген пероксидом в оцтовій кислоті зафіксовано продукт **E**, який дає молекулярний йон у мас-спектрі – 389.
При обробці розчину **E** газоподібним SO_2 утворюється продукт **F**, який дає молекулярний йон у мас-спектрі – 357 (схема 4).



Схема 4

5.5. <u>Наведіть</u> структурні формули сполук **E** та **F.**

E	**F**
	

Котинін — основний метаболіт нікотину, який використовується як біомаркер вживання тютюну завдяки тривалому періоду напіввиведення. Він утворюється в печінці та дозволяє оцінити рівень нікотину за останні 3-5 днів.
Один з методів лабораторного синтезу котиніну зображено на схемі 5.

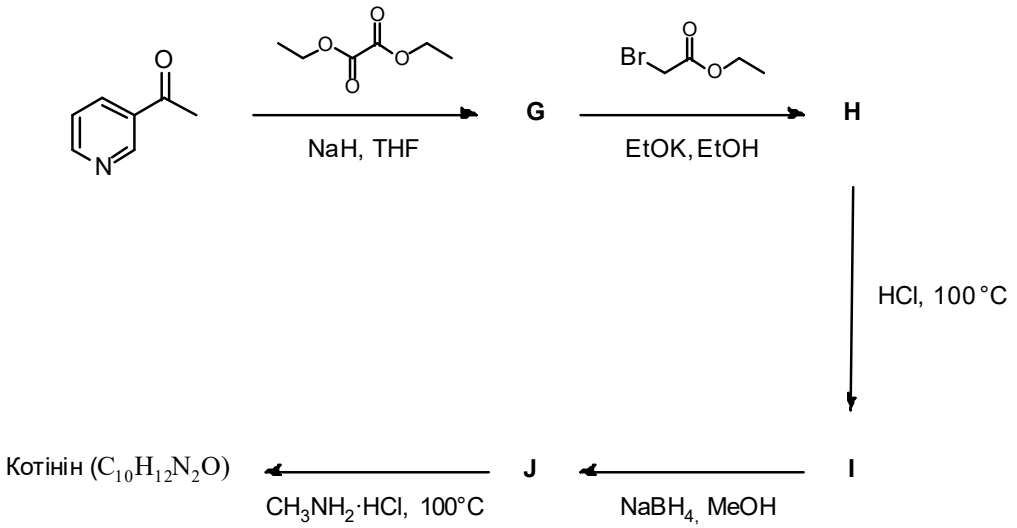
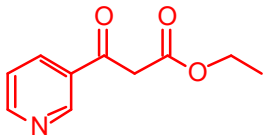
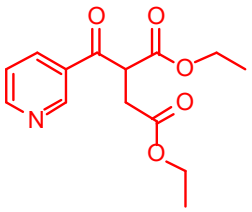
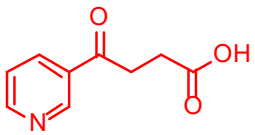
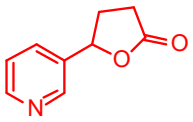
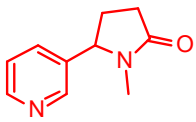


Схема 5

5.6. <u>Наведіть</u> структурні формули сполук **G–J** та **котиніну.**

G 	**H** 
I 	**J** 
Котинін 	

Завдання 11.6. (Не)шкільна пластинка

Автор: Готинчан Андрій

Пластинку металу **M** масою 20,000 г помістили в розчин солі **A** масою 100,000 г з масовою часткою 4,866%. Після завершення реакції маса пластинки зменшилась на 4,4%, а в розчині утворилися речовини **B** та **C**. До утвореного розчину додали надлишок лугу, осад відфільтрували та розділили на дві однакові частини. Першу прожарили в інертній атмосфері. Маса сухого залишку становила 1,638 г і складалась з речовин **D** та **E**, які при розчиненні в надлишку хлоридної кислоти утворюють **B** та **C** відповідно. Другу частину прожарили за наявності кисню й одержали суміш сполук **F** та **E** масою 1,758 г.

6.1. <u>Визначте</u> речовини **A–E** та метал **M**. Відповідь підтвердіть розрахунками.

Речовини **A**, **B** та **C** — хлориди, а **D**, **E** та **F** — оксиди, причому **D** окиснюється до **F**.

Маса кисню, що витрачається на окиснення, дорівнює різниці мас 1,758−1,638 = 0,120 г. Оскільки в умові сказано, що осад поділили на рівні частини, то загальна маса кисню, яка витратилася б на окиснення всього оксиду **D,** становить 0,240 г.

Це відповідає $n(O)=\frac{0,240}{16}$ =0,015 моль або 0,03 моль-екв.

Маса металу **M**, що прореагувала дорівнює 20·0,044 = 0,88 г,

тоді $E(\mathbf{M}) = \frac{0,88}{0,03}$= 29,33 г/моль-екв , що відповідає двовалентному Ni.

Тоді **C** – $NiCl_2$, а **E** – NiO.

Взаємодія пластинки з розчином є окисно-відновним процесом. Маса солі **A** у вихідному розчині:

m(**A**) = 100·0,04866 = 4,866 г, тоді еквівалентна маса солі A

$E(\mathbf{A}) = \frac{4,866}{0,03}$= 162,2 г/моль-екв.

Оскільки в ході окисно-відновної реакції фактор еквівалентності визначається числом електронів, що беруть участь у процесі, то при z = 1:

M(**A**) = 162,2 г/моль, що відповідає $FeCl_3$

A	**B**	**C**	**D**
$FeCl_3$	$FeCl_2$	$NiCl_2$	FeO
E	**F**	**M**	
NiO	Fe_2O_3	Ni	

6.2. **Напишіть** усі згадані у задачі рівняння реакцій.

$Ni + 2FeCl_3 = NiCl_2 + 2FeCl_2$
$NiCl_2 + 2NaOH = Ni(OH)_2 + 2NaCl$
$FeCl_2 + 2NaOH = Fe(OH)_2 + 2NaCl$
$Ni(OH)_2 = NiO + H_2O$
$Fe(OH)_2 = FeO + H_2O$
$4Fe(OH)_2 + O_2 = 2Fe_2O_3 + 4H_2O$ Або $4FeO + O_2 = 2Fe_2O_3$
$FeO + 2HCl = FeCl_2 + H_2O$
$NiO + 2HCl = NiCl_2 + H_2O$

6.3. **Розрахуйте** масові частки (%) **B та C** в утвореному розчині.

Маса розчину після реакції:

m(р-ну) = 100 + 0,88 = 100,88 г

$n(NiCl_2)$ = 0,015 моль,

$m(NiCl_2)$ = 0,015·129,59 = 1,9425 г,

$W(NiCl_2) = \frac{1,9425}{100,88}$= 0,0193 або 1,93%

$n(FeCl_2)$ = 0,03 моль, $m(FeCl_2)$ = 0,03·126,75 = 3,8025 г,

$W(FeCl_2) = \frac{3,8025}{100,88}$= 0,0377 або 3,77%

W(**B**) = 3,77%	W(**C**) = 1,93%

6.4. **Розрахуйте** об’єм розчину хлоридної кислоти з масовою часткою 10% і густиною 1,05 г/мл, у якому можна повністю розчинити пластинку після проходження реакції.

$Ni + 2HCl = NiCl_2 + H_2$

Маса пластинки після реакції:

$20{,}000 - 0{,}880 = 19{,}120$ г

Кількість речовини нікелю:

$n(Ni) = \frac{19{,}120}{58{,}69} = 0{,}3258$

Тоді:

$n(HCl) = 2 \cdot n(Ni) = 0{,}6516$ моль

$m(HCl) = 0{,}6516 \cdot 36{,}45 = 23{,}75$ г

За масової частки 10% маса розчину кислоти:

$m(\text{р-ну}) = \frac{23{,}75}{0{,}10} = 237{,}5$ г,

Об’єм розчину:

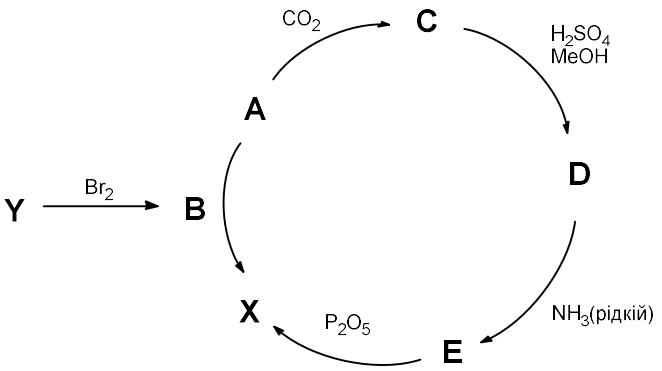
$V(HCl) = \frac{237{,}5}{1{,}05} = 226{,}20$ мл

V(HCl) = 226,20 мл

Завдання 11.7. Атмосфера Титану

Автор: Ткаченко Антон

Титан – другий за розміром супутник у Сонячній системі та найбільший із тих, що мають щільну атмосферу й озера на своїй поверхні. Втім, вітри й озера Титану аж ніяк не нагадують земні. Серед інших екзотичних речовин в атмосфері Титану виявили безбарвний газ **Y** та летку безбарвну рідину **X**. Сполука **X** має надзвичайно високу температуру горіння в кисні, а за його відсутності може з вибухом розкладатися на *азот* та *вуглець*.



Для одержання сполуки **X** юний хімік Орест вирішив провести реакцію між сіллю **A**, що складається *лише* з Натрію (w(Na)=65,69%) та Карбону, та леткою кристалічною сполукою **B**, яку можна одержати бромуванням газу **Y**. На жаль, у лабораторії не знайшлося газу **Y**, тож Орест пішов обхідним шляхом. Сполука **A** в кількості 2,10 г *поглинула* 1,344 л (н. у.) вуглекислого газу, утворивши сіль **C** (w(Na)=29,10%). Нагрівання солі **C** в метанолі в присутності кислоти дало сполуку **D**, яка з амоніаком утворила *амід* **E**. Нагрівання аміду **E** з фосфор(V) оксидом нарешті дало змогу одержати рідину **X**.

7.1. **Визначте** сполуки **A–E, X, Y** та **наведіть** їх структурні формули, якщо відомо, що газ **Y** складається *лише* з Нітрогену та Карбону і має відносну густину пари за повітрям D = 1,794.

$w(C) = 100\% - 65.69\% = 34.31\%$

Нехай формула сполуки A — Na_xC_y.

Тоді: $x:y = \frac{65.69}{22.99} : \frac{34.31}{12.01} = 2.857 : 2.857 = 1:1$

Формула NaC не існує.

Наступний варіант – Na_2C_2 (натрій карбід).

A = Na_2C_2

$n(Na_2C_2)=\frac{2.10\ г}{70.0\ г\ моль^{-1}} = 0{,}03$ моль;

$n(CO_2)=\frac{1.344\ л}{22.4\ л\ моль^{-1}} = 0{,}06$ моль.

Отже, натрій карбід поглинає CO_2 у співвідношенні 1:2, що приводить нас до формули $Na_2C_2(CO_2)_2$ або $Na_2C_4O_4$.

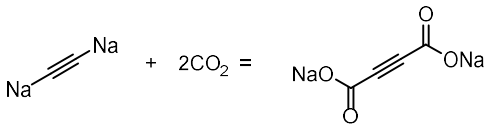
Перевіримо розрахунок:

$M(Na_2C_4O_4)=158.02\ г\cdot\ моль^{-1}$;

$w(Na)=\frac{2\cdot 22.99\ г\cdot моль^{-1}}{158.02\ г\cdot моль^{-1}} = 0.2910$ або 29.1%

C = $Na_2C_4O_4$

З урахуванням структури речовини **A:**



Таким чином, речовина **C** - динатрієва сіль ацетилендикарбонової кислоти.

Нагрівання карбонової кислоти або її солі у спирті в присутності кислоти відповідає умовам реакції естерифікаціі, тому **D** – диметиловий естер ацетилендикарбонові кислоти.

Реакція між метиловим естером і амоніаком призводить до утворення аміду, отже **E** – діамід ацетилендикарбонової кислоти.

Зневоднення аміду під дією фосфор(V) оксиду є стандартним методом одержання нітрилів. Тому речовина **X** – динітрил ацетилендикарбонової кислоти.

Густина за повітрям 1.794 відповідає молярній масі

$M(\mathbf{Y})= 1.794 \times 29\ г\cdot моль^{-1}= 52\ г\cdot мол^{-1}$

Оскільки **Y** складається лише з нітрогену та карбону, а вже 5 атомів карбону дають 60 $г\cdot мол^{-1}$, а нам ще потрібно мати хоча б один атом нітрогену, речовина **Y** може містити не більше, ніж 3 атоми карбону. Можливих варіантів тут небагато, можна перебрати.

$M(C_3N) = 50\ г\cdot мол^{-1}$

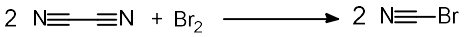
$M(C_2N_2) = 52\ г\cdot мол^{-1}$

$M(CN_3) = 54\ г\cdot мол^{-1}$

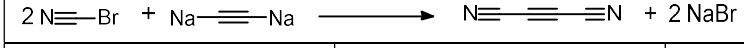
Отже, брутто-формула газу **Y** — C_2N_2, що відповідає динітрилу щавлевої кислоти, більш відомому як ціан або диціан:

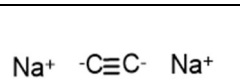
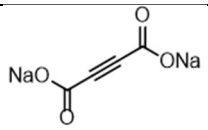
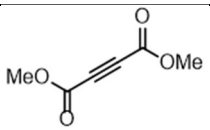
Y = $(CN)_2$

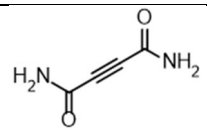
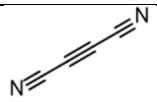
Бромування диціану призводить до утворення бромціану:



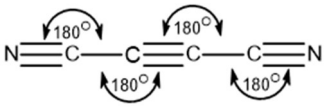
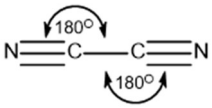
Гіпотетична реакція бромціану з ацетиленідом натрію має приводити до утворення динітрилу ацетилендикрабонової кислоти:



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

7.2. **Яку форму** мають молекули сполук X та Y?

Обидві молекули мають лінійну будову, з кутами 180° між зв'язками:	
	

7.3. **До якого класу** органічних сполук можна віднести сполуки **X** та **Y**?

Сполуки **X** та **Y** належать до нітрилів органічних кислот

Завдання 11.8. Кристалічна ґратка

Автор: Шеметов Богдан

Бінарна сполука **A** елемента **X** утворює тетрагональну кристалічну ґратку ($\alpha = \beta = \gamma = 90^o$), наведену на рисунку, та має густину 4,67 г/см³.

Відомо, що параметри комірки дорівнюють a = 4,64 Å, b = 4,64 Å, c = 3,20 Å.

Масова частка елемента **X** у сполуці **A** становить 60,80%.

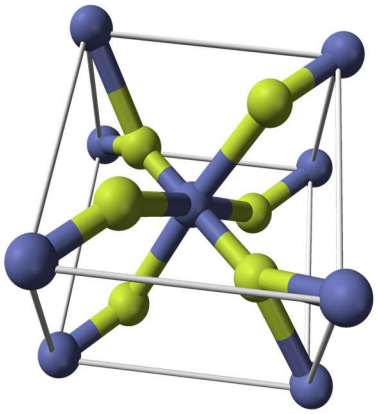


рис. 1

8.1. Використовуючи параметри комірки, **визначте** формулу сполуки **A** та елемент **X**.

З рис.1 можна зробити висновок, що одна елементарна комірка сполуки **A** містить 2 синіх атоми та 4 жовтих. Це дозволяє зробити висновок, що одна комірка містить дві формульні одиниці сполуки **A**. Відповідно до розмірів та густини елементарної комірки отримуємо молярну масу сполуки 96,88 г/моль. $m = \rho \cdot V$. Оскільки в одній комірці містяться дві формульні одиниці сполуки A, маємо: $2 \cdot M = \rho \cdot V \cdot N_A$. $M = 0{,}5 \cdot 4670 \cdot (4{,}64 \cdot 4{,}64 \cdot 3{,}20 \cdot 10^{-30}) \cdot 6.022 \cdot 10^{23} = 0{,}0968$ кг/моль = 96,8 г/моль. Тоді: M(X) = 0,6080 * 96,8 = 58,9 г/моль, що відповідає кобальту. Отже, **X** – Co, **A** – CoF_2.	
X – Co	**A** – CoF_2.

Інша бінарна сполука **B** (масова частка елемента **X** дорівнює 45,39%) за структурою подібна до **A**. Реакція **A** з концентрованим лугом утворює синій осад **C**. Сполука **A** може бути одержана реакцією **B** з небезпечною кислотою **D** при нагріванні. Якщо ж сполуку **A** нагрівати з простою речовиною **E**, утвориться сполука **F** з масовою часткою металу **X** 50,83%. Сполука **B** може бути

одержана дією жовто-зеленого газу **Y** (відносна густина за повітрям 2,44) на порошок металу **X** при нагріванні.

8.2. Встановіть формули сполук **B**, **C**, **D**, **E, F, Y**. **Запишіть** рівняння згаданих реакцій.

Використовуючи відносну густину газу за повітрям, встановлюємо, що газ Y — хлор.
Розраховуючи молярну масу сполуки **B** одержуємо 129,83 г/моль**,** що відповідає $CoCl_2$. Реакція **B** з лугом призводить до гідроксиду **C** — $Co(OH)_2$.
Для одержання фториду з хлориду потрібно використати небезпечну кислоту **D** — HF. Розраховуючи молярну масу **F,** одержуємо 115,93 г/моль. Враховуючи, що реакція відбувається за участю простої речовини **E**, маємо окисно-відновний процес.
Отже, **F** - CoF_3, **E** - F_2

B	$CoCl_2$	**C**	$Co(OH)_2$	**D**	HF
E	F_2	**F**	CoF_3	**Y**	Cl_2

$CoF_2 + 2NaOH = Co(OH)_2 + 2NaF$

$CoCl_2 + 2HF = CoF_2 + 2HCl$

$2CoF_2 + F_2 = 2CoF_3$

$Co + Cl_2 = CoCl_2$

При реакції сполуки **B** з концентрованим розчином калій ціаніду утворюється зелена комплексна сполука **G** з масовою часткою **X** 19,24%. При додаванні концентрованого розчину бінарного газу **H** (масова частка Гідрогену 17,65% %) до **B** утворюється комплексна сполука **I** (масова частка металу **X** дорівнює 25,42%, масова частка металу **X** у внутрішній сфері становить 36,62%). Сполука **A** реагує з концентрованим розчином натрій гідроксиду, утворюючи комплексну сполуку **J** (масова частка **X** дорівнює 34,07%). Відомо, що згадані комплексні сполуки мають лише монодентатні ліганди у внутрішній координаційній сфері, а ступінь окиснення металу **X** не змінюється.

8.3. Встановіть формули сполук **G**, **H**, **I** та **J. Запишіть** рівняння згаданих реакцій.

Молярна маса **G** дорівнює 304,71 г/моль. Враховуючи, що ця сполука складається лише з K, Co та CN-груп, одержуємо
G — $K_3[Co(CN)_5]$.
За масовою часткою Гідрогену встановлюємо, що **H** - NH_3.
Із наведених масових часток визначаємо молярну масу сполуки **I** — 232,10 г/моль, а також молярну масу її внутрішньої сфери — 161,19 г/моль. Єдина можлива сполука
I — $[Co(NH_3)_6]Cl_2$.
Молярна маса **J** дорівнює 172,97 г/моль. Можливими аніонними лігандами у внутрішній сфері в цьому випадку є F^- та OH^-. Оскільки реакція відбувається в концентрованому розчині натрій гідроксиду, комплекс утворюється саме з OH^--лігандами. За ступеня окиснення кобальту +2 формула сполуки
J - $Na_2[Co(OH)_4]$

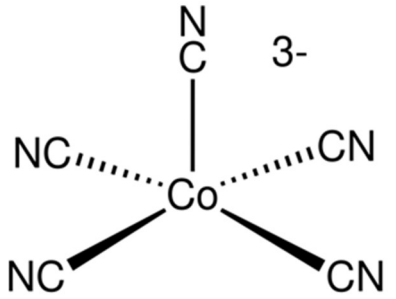
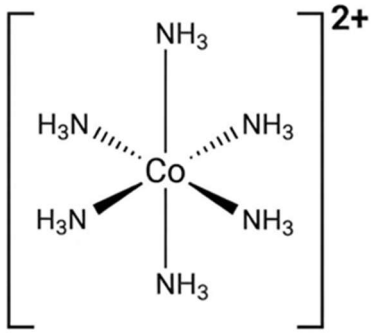
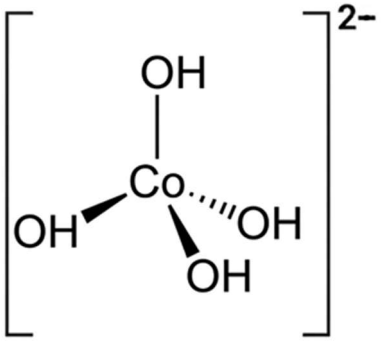
G	$K_3[Co(CN)_5]$	**H**	NH_3	**I**	$[Co(NH_3)_6]Cl_2$	**J**	$Na_2[Co(OH)_4]$

$CoCl_2 + 5KCN => K_3[Co(CN)_5] + 2KCl$

$CoCl_2 + 6NH_3 => [Co(NH_3)_6]Cl_2$

$CoF_2 + 4NaOH => Na_2[Co(OH)_4] + 2NaF$

8.4. **Наведіть** просторову будову внутрішньої ко0рдинаційної сфери сполук **G**, **I** та **J**.

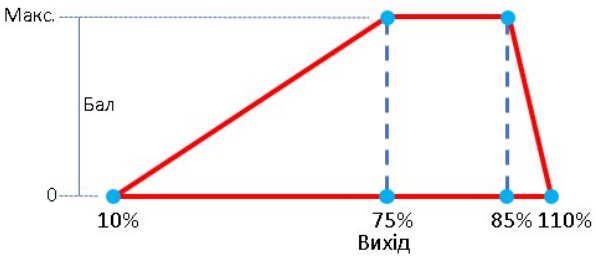
G	I	J
		

Практичний тур

Завдання 1. Синтез солі Дюрранта

Автор: Ляпунов Олександр

Суміш кобальт ацетату та калій оксалату розчиняють при нагріванні на водяній бані, фільтрують від **невеликої** кількості нерозчинних домішок та ще гарячій розчин окиснюють гідроген пероксидом. Продукт виділяється у вигляді дрібнокристалічного осаду смарагдового кольору та відділяється фільтруванням, промиванням водою та етанолом. Оцінюється вихід продукту (**після досушування та перезважування**) за методом трапеції. Вихід 65-90% повний бал; від 5 до 64% та від 91 до 110% пропорційне зменшення від максимуму до 0; інші значення – 0 балів. За наявності домішок/включень інших речовин вихід оцінється в 0 балів незалежно від маси осаду.



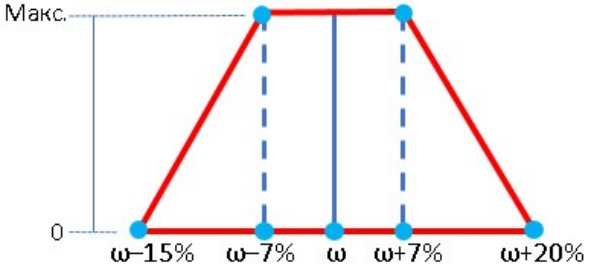
Типові помилки: неповне розчинення вихідної суміші, як наслідок – порушення стехіометрії, збільшення розчинності продукту та зниження маси осаду; неправильній об’єм гідроген пероксиду або оцтової кислоти.

Додатково оцінюються розрахунки.

Завдання 2. Кількісне визначення Co(III)

Автор: Ляпунов Олександр

Йодометричне титрування окисників. Наважку речовини розчиняють у воді, додають надлишок калій йодиду та кислоту. За 20 хвилин відбувається повне відновлення Co(III). Йод, що виділився, відтитровують натрій тіосульфатом відомої концентрації. Для кожного титрування розраховується вміст Co(III). Отримані дані, що відмічено в таблиці позначкою (*), усереднюються та оцінюються за методом трапеції. Еталонне



значення вмісту Co(III) становить 11,64%; за відхилення ±7% від еталонного значення учасник отримує повний бал, від –7% до –15% та від 7% до 20% бал зменшується пропорційно від максимуму до 0, інші значення – 0 балів відповідно. Також оцінюється розрахунок вмісту Co(III) у наважці.

Приклад наважка–об'єм тіосульфату:

Маса наважки, г	**V($Na_2S_2O_3$), мл**
0,0417	9,7
0,0427	9,9
0,0436	10,1

Завдання 3. Якісне визначення неорганічних речовин (або просто шахматка)

Автор: Ляпунов Олександр

Задача – визначити вміст кожної пробірки, що містять розчини 6 неорганічних речовин попарним злиттям цих розчинів. Кожна речовина вважається визначеною, якщо правильно вказано номер пробірки та наведено рівняння реакцій які є необхідними для визначення речовин: рівняння, та *2 номери пробірок*, де містяться речовини, між якими ця реакція відбувалась.

	$FeSO_4$	H_2SO_4	$MnCl_2$	H_2O_2	$Pb(NO_3)_2$	NaOH
$FeSO_4$		–	–	корич.	↓білий	↓зел-бур
H_2SO_4	–		–	–	↓білий	–
$MnCl_2$	–	–		–	↓білий	↓білий-бурий
H_2O_2	↓корич	–	–		–	–
$Pb(NO_3)_2$	↓білий	↓білий	↓білий	–		↓білий
NaOH	↓ зел-бур	–	↓білий-бурий	–	↓білий	

LX Всеукраїнська олімпіада з хімії, 3-й етап

1. Співвіднесіть номери пробірок з реагентами в них.

Варіант	$MnCl_2$	$FeSO_4$	H_2O_2	$Pb(NO_3)_2$	NaOH	H_2SO_4
41	6	2	1	5	3	4
42	5	4	6	3	1	2
43	4	3	6	2	5	1
44	3	6	5	4	2	1
45	1	5	4	2	6	3
46	6	2	1	5	3	4
47	5	4	6	3	1	2
48	4	3	6	2	5	1
49	3	6	5	4	2	1
50	1	5	4	2	6	3
51	6	2	1	5	3	4
52	5	4	6	3	1	2
53	4	3	6	2	5	1
54	3	6	5	4	2	1
55	1	5	4	2	6	3
56	6	2	1	5	3	4
57	5	4	6	3	1	2
58	4	3	6	2	5	1
59	3	6	5	4	2	1
60	1	5	4	2	6	3
61	6	2	1	5	3	4
62	5	4	6	3	1	2
63	4	3	6	2	5	1
64	3	6	5	4	2	1
65	1	5	4	2	6	3
66	6	2	1	5	3	4
67	5	4	6	3	1	2
68	4	3	6	2	5	1
69	3	6	5	4	2	1
70	1	5	4	2	6	3
71	6	2	1	5	3	4
72	5	4	6	3	1	2
73	4	3	6	2	5	1
74	3	6	5	4	2	1
75	1	5	4	2	6	3
76	6	2	1	5	3	4
77	5	4	6	3	1	2
78	4	3	6	2	5	1
79	3	6	5	4	2	1
80	1	5	4	2	6	3
81	6	2	1	5	3	4
82	5	4	6	3	1	2
83	4	3	6	2	5	1

LX Всеукраїнська олімпіада з хімії, 3-й етап

1. Запишіть *рівняння реакцій* взаємодій, які є необхідними для визначення речовин: рівняння, та *2 номери пробірок*, де містяться речовини, між якими ця реакція відбувалась.

Рівняння реакції	№1	№2
$2FeSO_4 + H_2O_2 \rightarrow 2Fe(OH)SO_4$	**2**	**3**
$FeSO_4 + Pb(NO_3)_2 \rightarrow Fe(NO_3)_2 + PbSO_4\downarrow$	**2**	**4**
$FeSO_4 + 2NaOH \rightarrow Fe(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4$; $4Fe(OH)_2 + O_2 \rightarrow 4FeOOH + 2H_2O$	**2**	**5**
$H_2SO_4 + Pb(NO_3)_2 \rightarrow 2HNO_3 + PbSO_4\downarrow$	**4**	**6**
$MnCl_2 + Pb(NO_3)_2 \rightarrow Mn(NO_3)_2 + PbCl_2\downarrow$	**1**	**4**
$MnCl_2 + 2NaOH \rightarrow Mn(OH)_2\downarrow + 2NaCl$; $4Mn(OH)_2 + O_2 + \rightarrow 4MnOOH + 2H_2O$	**1**	**5**
$Pb(NO_3)_2 + 2NaOH \rightarrow Pb(OH)_2\downarrow + 2NaNO_3$	**4**	**5**