V дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада

Умови та розв’язки

2024

V дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2024

Пам'ятка учаснику олімпіади

1. Умови заочного туру надані на n сторінках.
2. Повно та аргументовано відповідайте на питання, поставлені в умові задачі лише в листах відповідей у ***відведених для цього полях***. Все, що написано в будь-якому іншому місці, не оцінюється. Правильні твердження, що не мають відношення до поставлених у задачі питань, не оцінюються.
3. Викладайте розв'язки завдань зручною для вас мовою. Граматичні помилки не впливають на оцінку роботи.
4. Якщо в умові задачі не сказане інше, при розрахунках використовуйте значення молярних мас елементів з двома знаками після коми.

Таблиця періодичної системи елементів

1																	18
1 H 1.008	2											13	14	15	16	17	2 He 4.003
3 Li 6.941	4 Be 9.012											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.07	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.64	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.96	43 Tc [98]	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57 La 138.91	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)
87 Fr (223)	88 Ra 226.0	89 Ac (227)	104 Rf (261)	105 Ha (262)													

58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm (145)	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.05	71 Lu 174.97
90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np 237.05	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (254)	100 Fm (257)	101 Md (256)	102 No (254)	103 Lr (257)

Електрохімічний ряд напруг елементів:

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

V дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2024

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.)	$T = \mathbf{0}\ ^{o}C = \mathbf{273{,}15}\ \boldsymbol{K}$; $P = 1$ атм $= 760$ Торр $= 1{,}01325 \times 10^{5}$ Па
Стандартні умови (с.у.)	$T = \mathbf{25}\ ^{o}C = \mathbf{298{,}15}\ \boldsymbol{K}$; $P = 1$ 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 шара	$V = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3$
Рівняння стану ідеального газу	$PV = nRT$
Енергія фотона	$E = hc\frac{\square}{\square}l$
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	$\Delta_r G^0 = -RT \ln K = -nF\,\Delta E^0_{комірки}$
Кріоскопічне рівняння	$\Delta T = iKm,\ [m] = \frac{моль}{кг}$

ТАБЛИЦЯ РОЗЧИННОСТІ СОЛЕЙ, КИСЛОТ, ОСНОВ У ВОДІ

ПРИ ТЕМПЕРАТУРІ 25°С

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^+
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

stand-company.prom.ua

Р - Розчинна речовина (розчинність більше 1г. на 100г. води)

М - Малорозчинна речовина (розчинність від 0,01г. до 1г. на 100г. води)

Н - Практично не розчинна речовина (розчинність меньше 0,01г. на 100г. води)

Г - Речовина існує, але взаємодіє з водою, її неможливо виділити з розчину (розчинність визначити неможливо)

• - Речовина не стійка і розкладається при утворенні

— - Речовина не існує, або немає достовірних відомостей про її існування

V дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2024

I тур (заочний)

8 клас

Завдання 8.1. Дезорієнтований Микола

Автор: Ганопольський Антон

Оцінка за задачу (заповнюється журі)

Питання	**1.1**	**1.2**	**1.3**	**1.4**	**1.5**	**Сума**
Розбаловка	**4**	**2**	**2**	**1**	**1**	**10**
Перевірка						



Аспірант Микола в ході чергового робочого дня в лабораторії відважив свої останні кількості реагентів в мірні колби і розчинив їх у воді (або розбавив). Схвильовано готуючись до надважкого експерименту, він забув підписати свої цінні реагенти, коли ті були вже в колбах. На жаль, всі колби не мали характерного кольору і запаху, окрім одної жовто-оранжевої посудини.

Вмотивований якнайшвидше встановити, в якій колбі знаходяться які реагенти, бідолашний Микола вирішив пронумерувати колби і встановити, де знаходяться які реагенти. Він попарно змішав усі реагенти та отримав наступну таблицю взаємодій:

	1	2	3	4	5 (жовто-оранжевий розчин)	6
1		Немає ефекту	Жовтий осад	Сильний тепловий ефект, без вивільнення газу	Світло-коричневий осад	Потенційно смертельне отруєння Миколи.
2	Немає ефекту		Білий крупний осад	Немає ефекту	Немає ефекту	Немає ефекту
3	Жовтий осад	Білий крупний осад		Темний осад	Білий крупний осад	Білий осад, що розчиняється з надлишком **6**
4	Сильний тепловий ефект, без вивільнення газу	Немає ефекту	Темний осад		Рудий осад	Немає ефекту
5	Світло-коричневий осад	Немає ефекту	Білий крупний осад	Рудий осад		Яскраво червоно забарвлений розчин
6	Потенційно смертельне отруєння Миколи.	Немає ефекту	Білий осад, що розчиняється з надлишком **6**	Немає ефекту	Яскраво червоне забарвлений розчин	

Микола мав використовувати наступні реактиви:

KCN, NaOH, H_3PO_4, $FeCl_3$, $AgNO_3$ та NaCl

8.1.1. Встановіть, які колби відповідають яким сполукам в експерименті Миколи.

1	2	3	4	5	6
H_3PO_4	NaCl	$AgNO_3$	NaOH	$FeCl_3$	KCN

Нескладно здогадатися, що Микола ніяк не міг згадати концентрації реактивів в своїх розчинах. Ідентифікувавши колбу з гідроксидом натрію, він почав поступово додавати її вміст до 2 мл розчину хлориду заліза, поки осад не перестав утворюватися. Додавши ще трошки цього розчину, він старанно відфільтрував осад, що утворився і висушив його в пічці при 400°C (реакція без змін ступенів окиснення). Після акуратного зважування маса осаду становила 7,98 мг.

8.1.2. Визначте масову частку хлориду заліза (III) у вихідному розчині.

$w(FeCl_3)$ = 0.81%

Для визначення концентрації розчину хлориду натрію до аліквоти об'ємом 5 мл Микола додав надлишок розчину нітрату срібла. Утворений осад він відфільтрував, висушив та зважив. Утворилося 85,98 мг осаду.

8.1.3. Яка молярна концентрація хлориду натрію в вихідному розчині?

C(NaCl) = 0.12 M

8.1.4. Виберіть методи, які ще можна використати Миколі для того, щоб ідентифікувати вміст хоча б однієї з колб? Правильними можуть бути декілька варіантів

- ❑ Використання лакмусового папірця
- ❑ Пропускання H_2 крізь розчини
- ❑ Пропускання CO_2 крізь розчини
- ❑ Визначення запаху
- ❑ Нагрівання до температури кипіння

Задача 8.2. Таємниця Мони Лізи

Автор: Камалова Еліна

Оцінка за задачу (заповнюється журі)

Питання	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	Сума
Розбаловка	**0,8**	**1,6**	**1,2**	**1,6**	**1,4**	**2,5**	**0,9**	**10**
Перевірка								



Таємниця Мони Лізи полягає не стільки в її посмішці, скільки в техніці живопису, яку використовував Леонардо да Вінчі. Крім художника, інженера та архітектора, да Вінчі також був хіміком-експериментатором, а Мона Ліза стала його справжньою хімічною лабораторією

Аналіз картини за допомогою рентгенівського випромінювання виявив наявність плюмбонакриту, рідкісної сполуки свинцю складу $Pb_5(CO_3)_3(OH)_2O$, що дозволила художнику створити густу фарбу, яка, у порівнянні зі звичайною олійною фарбою, сохне

швидше. Речовина утворюється при взаємодії плюмбум (II) карбонату, плюмбум(II) оксиду та води.

8.2.1. Напишіть відповідне рівняння реакції.

$3PbCO_3 + 2PbO + H_2O \rightarrow Pb_5(CO_3)_3(OH)_2O$

Для створення базового шару картини необхідно отримати фарбу з молярною концентрацією плюмбонакриту 0,15 М. Але вихідні речовини, які використовував Леонардо да Вінчі, містили невідому кількість домішок.
Для визначення вмісту домішок в плюмбум карбонаті, 5 г такого порошку піддали термічному розкладу. Отриманий сухий залишок зважили, його маса становила 4,04 г.

8.2.2. Напишіть відповідне рівняння реакції та **розрахуйте** масову частку домішок (%) в даній речовині.

$PbCO_3 \rightarrow PbO + CO_2\uparrow$
$m(PbO) = 4,04$ г, $M(PbO) = 223,2$ г/моль
$n = m/M = 4,04/223,2 = 0,0181$ моль
$n(PbCO_3) = n(PbO) = 0,0181$ моль, $M(PbCO_3) = 267, 21$ г/моль
$m(PbCO_3) = n*M = 0,0181*267, 2 = 4,84$ г
m(домішки) $= 5 - 4,84 = 0,16$ г
w(домішки) $= 0,16/5 = 0,032$ (**3,2%**)

w(домішки)= 3,2%

8.2.3. Визначте об'єм газу в мл (за н.у.), що виділився в результаті реакції.

$n(CO_2) = n(PbO) = 0,0181$ моль
$V = n*V_m = 0,0181*22,4 = 0,405$ л (**405 мл**)

V(газу)= 405 мл

Для визначення кількості домішок в плюмбум (II) оксиді масою 5 г, спочатку було проведено реакцію з нітратною кислотою, після чого додали розчин йодиду натрію. Отриманий осад відфільтрували, висушили та зважили, його маса склала 9,60 г.

8.2.4. Розрахуйте масову частку домішок (%) в плюмбум (II) оксиді та запишіть рівняння згаданих реакцій.

$PbO + 2HNO_3 \rightarrow Pb(NO_3)_2 + H_2O$
$Pb(NO_3)_2 + 2NaI \rightarrow PbI_2\downarrow + 2NaNO_3$
$m(PbI_2) = 9,6$ г, $M(PbI_2) = 461$ г/моль,
$n = m/M = 9,6/461 = 0,0208$ моль
$n(PbO) = n(PbI_2) = 0,0208$ моль
$M(PbO) = 223,2$ г/моль,
$m(PbO) = n*M = 0,0208 * 223,2 = 4,64$ г/моль
m(домішки) $= 5 - 4,64 = 0,36$ г
w(домішки) $= 0,36/5 = 0,072$ (**7,2%**)

w(домішок)= 7,2%

В якості домішок в плюмбум (II) оксиді може виявитися карбонат металу **А**.

8.2.5. **Виведіть** формулу домішки карбонату металу А, якщо **w(A) = 40%**

$A_2(CO_3)_x$

$\frac{Meq}{Meq+30} = 0,4$, де M_{eq} — молярна масса еквівалентів металу А

Розв'язавши рівняння, отримуємо $M_{eq}(A) = 20$ г/моль ⇒ А — Ca

Формула домішки — **$CaCO_3$**

8.2.6. **Розрахуйте** маси реагентів, необхідних для отримання 750 мл фарби з плюмбонакритом, використовуючи значення кількості домішок, отримані у попередніх пунктах. Врахуйте, що вихід даної реакції становить 87,9 %

$n_1(Pb_5(CO_3)_3(OH)_2O) = C*V = 0,15*0,75 = 0,1125$ моль

Враховуючи вихід реакції, подальші розрахунки будемо вести для

$n = 0,1125/0,879 = 0,128$ моль плюмбонакриту

$n(PbCO_3) = 3n = 3*0,128 = 0,384$ моль

$m_1(PbCO_3) = n*M = 0,384*267, 21 = 102,61$ г, з урахуванням домішок:

$m(PbCO_3) = m1/(1- 0,032) = 102,61/0,968 = 106$ г

$n(PbO) = 2n = 2*0,128 = 0,256$ моль

$m_1(PbO) = n*M = 0,256* 223,2 = 57,14$ г, з урахуванням домішок:

$m(PbO) = m1/(1- 0,072) = 57,14/0,928 = 61,57$ г

$n(H_2O) = n(Pb_5(CO_3)_3(OH)_2O) = 0,128$ моль

$m(H_2O) = n*M = 0,128*18 = 2,304$ г

$m(PbCO_3)$ = **106 г** $m(PbO)$ = **61,57 г** **$m(H_2O)$ = 2,304 г**

8.2.7. Чи є використання плюмбонакриту та реагентів для його синтезу безпечним для здоров'я людини? **Оберіть** одну або кілька правильних відповідей.

❑Так, бо Плюмбум є мікроелементом, що міститься в організмі людини.

❑Ні, через високу токсичність і кумулятивність сполук Плюмбуму.

❑Так, саме ці речовини є безпечними, так як різні сполуки Плюмбуму мають різний ступінь токсичності.

❑Ні, бо такі речовини спричиняють денатурацію білків та призводять до пригнічення дії ферментів, що каталізують окисно-відновні процеси.

❑Ні, ці реагенти мають мутагенну дію.

❑Так, бо існує концентрація свинцю, яка є безпечною для здоров'я.

V дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2024

Задача 8.3. Очищення кристалогідрату

Автор: Камалова Еліна

Оцінка за задачу (заповнюється журі)

Питання	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7	Сума
Розбаловка	**1,6**	**1,4**	**2,2**	**1,25**	**1,25**	**1,4**	**0,9**	**10**
Перевірка								



Одним з найважливіших методів очищення твердих речовин є перекристалізація, що ґрунтується на різній розчинності речовини, яку очищають, у певному розчиннику за різних температур. Цей метод також можна використовувати і для солей, що здатні утворювати з водою кристалогідрати. Так, шляхом попередніх досліджень, було визначено, що кристалогідрат хлориду металу X містить 8,23% (за масою) певних домішок. Відомо, що більшість безводних солей металу X забарвлені в синій та фіолетовий кольори, а кристалогідрати та аквакомплекси — в рожевий та червоний кольори.

8.3.1. <u>Виведіть формулу</u> кристалогідрату, в якому **w(H_2O) = 45,39%**, а **w(X)** в хлориді складає 45,36%.

Запишемо формулу кристалогідрату як $XCl_y \cdot nH_2O$

$\frac{Meq(X)}{Meq(X)+35,5} = 0,4536$, де $M_{eq}(X)$ — молярна маса еквівалентів металу X.

$M_{eq}(X)$ = 29,47 г/моль

Заряд катіону	1(+)	2(+)	3(+)	4(+)	5(+)	6(+)
M(X), г/моль	29,47	58,94	88,41	117,88	145,35	176,82
Елемент	—	Co	—	—	—	—

Отже, X — Co, а сіль — $CoCl_2$.

Розрахуємо кількість кристалізиційної води: $\frac{18n}{58,93+\ ,5*2+18n} = 0,4539$

Розв'язавши рівняння, отримуємо n=6.

Формула кристалогідрату: $CoCl_2 \cdot 6H_2O$.

Розчинність безводного хлориду у воді становить 106,2 г на 100 г води при 100°C та 43,5 г на 100 г води при 0 °C. Маса неочищеного від домішок кристалогідрату складає 50 г.

8.3.2. <u>Розрахуйте масу</u> води, яку необхідно додати, щоб отримати насичений розчин солі при 100 °C.

m(кристалогідрат) = 50*(1 - 0,0823) = 45,89 г

У кристалогідраті $w(CoCl_2) = 129,93/237,93 = 0,5461$

$m(CoCl_2) = 45,89*0,5461 = 25,06$ г

$w(CoCl_2) = 106,2/206,2 = 0,515$

$m_{р\text{-}ну} = 25,06/0,515 = 48,66$ г

$m(H_2O) = 48,66 - 45,89 =$ **2,77 г**

m(H_2O) = 2,77 г

8.3.3. Розрахуйте масу кристалогідрату, яку отримаємо при охолодженні розчину від 100 °С до 0 °С.

$$\frac{43,5}{143,5} = \frac{25,06 - 0,5461x}{48,66 - x}$$

x = **42,43 г**

m= 42,43 г

8.3.4. Розрахуйте теоретичний вихід перекристалізації.

42,43/45,89*100% = **92,46 %**

Вихід = 92,46 %

8.3.5. Який буде теоретичний вихід після проведення п'яти таких послідовних перекристалізацій? **Відповідь підтвердіть розрахунком.**

$0,9246^5$ * 100% = 67,57%

Вихід = 67,57%

8.3.6. Розрахуйте масу неочищеного від домішок кристалогідрату, яку необхідно взяти для отримання 75 г чистого кристалогідрату.

m=75/0,9246/(1-0,0823) = 88,46 г

m = 88,46 г

8.3.7. З переліку речовин, **оберіть** ті, що можна очистити методом перекристалізації.

❑$CuSO_4$
❑H_2SO_4
❑NH_4Cl
❑$CrCl_3$

Задача 8.4. Метали всьому голова

Автор: Комарницький Олег

Оцінка за задачу (заповнюється журі)

Питання	4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	Сума
Розбаловка	**1,5**	**2,5**	**4**	**1**	**1**	**10**
Перевірка						



Прогрес неорганічної хімії створив **сплав**, що має високу корозійну і ерозійну стійкість. Цей сплав складається з металів **X** та **Y**. В цьому сплаві відсотковий вміст **X** складає 45 %, а **Y**— 55 %. Проте в металевій гратці сплаву на один атом **X** припадає один атом **Y**.

Незвично те, що даний сплав має властивість пам'яті форми. Якщо деталь складної форми піддати нагріванню до червоного розжарювання, то вона запам'ятає цю форму. Після охолодження до кімнатної температури деталь можна деформувати, але при нагріванні вище 40 °C вона відновить первісну форму. Така поведінка пов'язана з тим, що, фактично, цей матеріал є не типовим сплавом, а інтерметалідом. При його гартуванні взаємне розташування атомів впорядковується, що призводить до запам'ятовування форми.

8.4.1. Визначте метали **X** і **Y**, якщо при розчинені 100 грам сплаву у розбавленій хлоридній кислоті, виділяється 21 літрів газу. Відповідь підтвердіть розрахунками.

Некв=21*2/22.4=1.875
Якщо розчиняється метал X, то його Мекв(X)=45/1.875=24 г/моль. Якщо валентність дорівнює 2, то тоді це Ti, але він тоді не розчиняється у HCl. Тоді розчиняється У. Мекв(У)=55/1.875=29,33 г/моль. Це відповідає Ni. Y - Ni
Враховуючи той факт, що співвідношення елементів 1:1, їхній молі рівні.
N(Ni)=55/58,66=0,9375
N(Ni)=N(X)
M(X)=45/0,9375=48 г/моль. X - Ti

X = **Ti**

Y= **Ni**

Процес видобування чистого металу **X** був розроблений видатним люксембурзьким металургом у 1940 році і мало змінився з тих часів. При дії за високої температури на суміш руди **C** і вугілля утворюється оксид металу **X** – речовина **A**. Взаємодія **A** з коксом та хлором за температури 750—1000 °C веде до утворення хлориду **B**. На третій стадії процесу метал **X** відновлюють із хлориду **B** дією рідкого магнію при 800—900 °C в атмосфері аргону.

8.4.2. Визначте A, B і формулу руди **C**, якщо у **C** w(O)=31.64% і у **B** метал має найвищий ступінь окиснення. Напишіть рівняння реакцій.

У титану найстабільніший ступінь окиснення +4 і всі сполуки прагнутимуть бути у ступені окиснення +4 . Тоді A – TiO_2, а B – $TiCl_4$.
Враховуючий попередній факт, у руді титан буде у складі кислотного залишку.
Припустимо n(O)=3, тоді M(C)=48/0,3164=152 г/моль. 152-48-48=56 – значить катіон Fe.
C – $FeTiO_3$

A = TiO_2

B = $TiCl_4$

C = $FeTiO_3$

C → A: $FeTiO_3 + C \rightarrow Fe + TiO_2 + CO$

A → B: $TiO_2 + 2C + 2Cl_2 \rightarrow TiCl_4 + 2CO$

B → X: $TiCl_4 + 2Mg \rightarrow Ti + 2MgCl_2$

Для отримання високочистих металів із вмістом домішок менше 0,1 % використовують метод йодидного рафінування, запропонований відомим нідерландським хіміком 1925 р. Неочищений метал нагрівають у вакуумованій посудині з невеликою кількістю йоду. Пари

галогеніду, що утворюється при цьому, стикаються з розпеченою до 1400 °С вольфрамовою ниткою і розкладаються. Метал осідає на нитці, а йод, що виділився, вступає в реакцію з новими порціями металу. У ході процесу йод виконує роль переносника металу з «холодної» зони в гарячу.

Зразок металу масою 2700 грам та 4000 г йоду піддали йодидному рафінуванню в металевому реакторі об'ємом 100 л. Після очистки тиск парів йоду, що лишився в камері, склав 0,593 МПа при 400°С .

8.4.3. **Визначте чистоту** вихідного зразку **X** (у масових відсотках). Зверніть увагу, що 5 % йодиду металу не відновлюється до чистого металу в умовах очистки, а домішки з йодом не реагують.

PV=nRT

$$n(I_2, \text{що залишилось}) = \frac{100 * 0{,}593 * 10^3}{8{,}314 * (400 + 273)} = 10{,}6 \text{ моль}$$

$$n(I_2 \text{ початкове}) = \frac{m(I_2)}{M(I_2)} = \frac{4000}{126{,}9 * 2} = 15{,}76$$

$$n(I_2, \text{що в йодиді}) = 15{,}76 - 10{,}6 = 5{,}16$$

$$n(Ti, \text{що залишилось в йодиді}) = \frac{n(I_2)}{2} = 2{,}58$$

$$n(Ti \text{ сумарне}) = \frac{2{,}58}{0{,}05} = 51{,}6$$

$$m(Ti) = 48 * 51{,}6 = 2476{,}8$$

$$\acute{\eta} = \frac{\mathbf{2476{,}8}}{\mathbf{2700}} = \mathbf{91{,}73\%}$$

w(металу) = 91,73%

8.4.4. До якого типу відноситься перша з реакцій, що використовується у йодидному очищенні металу. **Виберіть** правильну відповідь (може бути декілька)

- ❑ Сполучення
- ❑ Заміщення
- ❑ Обміну
- ❑ Ядерного розпаду
- ❑ Розпаду

8.4.5. Чим інтерметалід відрізняється від сплаву? **Виберіть** правильну відповідь (може бути декілька)

- ❑ Характерним співвідношенням кількостей речовин
- ❑ Наявністю зав'язків між металами всередині гратки
- ❑ Наявністю порядку (періодичності) розташування металів в гратці
- ❑ Можливістю відділення одного металу від іншого
- ❑ Неможливістю розділення за допомогою почергового розплавлення металів

V дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2024

Задача 8.5. Геній, мільярдер, філантроп

Автор: Омелянчук Владислав

Оцінка за задачу (заповнюється журі)

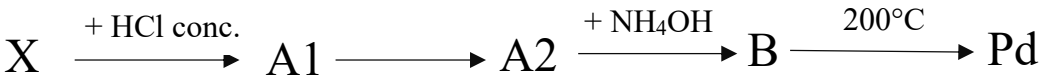
Питання	6.1	6.2	6.3	6.4	Сума
Розбаловка					10
Перевірка					



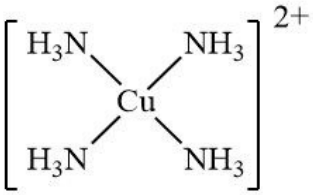
Після презентації ракет «Єрихон», Тоні Старк потрапив у полон терористів. Задля спасіння, він створив прототип першого костюму Залізної Людини. Основною проблемою цього проекту було створення портативного носія енергії. Тоні вирішив створити арк-реактор, портативний прилад для термоядерного синтезу. Одним із головних елементів є кільце з паладію, який Тоні Старк добував з мінералу **X**.

Спочатку він подрібнив мінерал, бінарну сполуку, **X** та вкинув до концентрованої хлоридної кислоти. Утворився забарвлений червоно-коричневий розчин комплексної сполуки **A1**. Розчин він упарив та просушив до утворення червоних кристалів речовини **A2**. Отриману сіль він розчинив в концентрованому амоніаку, після чого утворився оранжевий осад **B**, що є також комплексною сполукою. Даний осад він відфільтрував та прожарив при 200°C, отримавши чистий паладій. Під час прожарювання відчувався запах амоніаку.

Комплексними (або координаційними) називаються сполуки, що містять донорно-акцепторний зв'язок з металом. Метал в таких сполуках називається координаційним центром, а групи з якими він формує зв'язок – лігандами.



Амоніак є одним з найпоширеніших лігандів. Він є донором електронів та формує координаційні сполуки з багатьма металами. Так, з міддю катіонний комплекс має наступну структуру:



$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$

Відомо, що:

- Жодна із реакцій, окрім останньої реакції не є окисно-відновною.
- У ході процесу виділення паладію з 1 кг **X** можливо отримати 869 г чистого металу.
- У сполуках **A1** та **B** паладій формує зв'язки з чотирма лігандами.
- В реакції **A2 -> B** бере участь лише 2 еквіваленти амоніаку.
- Хлор також є гарним лігандом в координаційних сполуках.

V дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2024

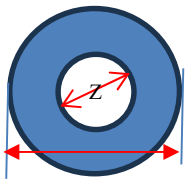
8.5.1. **Розшифруйте** сполуки **X, A1, A2, B.**

PdO	$H_2[PdCl_4]$	$PdCl_2$	$[Pd(NH_3)_2Cl_2]$
X	**A1**	**A2**	**B**

8.5.2. **Напишіть** рівняння реакцій у цьому процесі.

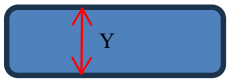
$PdO + 4HCl \rightarrow H_2[PdCl_4] + H_2O$
$H_2[PdCl_4] \rightarrow PdCl_2 + 2HCl$
$PdCl_2 + 2NH_4OH \rightarrow [Pd(NH_3)_2Cl_2]\downarrow + 2H_2O$
$3[Pd(NH_3)_2Cl_2] \rightarrow 3Pd + 4NH_4Cl + 2HCl + N_2\uparrow$

8.5.3. **Яка маса металу** потрібна для виплавки обода з паладію з заданими габаритами? (x = 5,3 см, y = 1 см, z = 5 см, ρ = 12,02 г/см³)



x

Вигляд зверху



Вигляд збоку

Знайдемо об'єм фігури:

$$V = \pi r^2 h$$
$$V = \pi x^2 y - \pi z^2 y$$
$$V = 10 \text{ см}^3$$

Знаходимо масу кільця:

$$m = \rho V$$
$$m = 10 \times 12{,}02 = 120{,}2 \text{ г}$$

8.5.4. **Яку масу мінералу X** потрібно взяти для отримання потрібної кількості паладію, якщо вихід всього процесу **X** → Pd є 80%, а масова частка домішок в мінералі 10%. (якщо не вдалося визначити мінерал **X**, прийміть формулу PdS).

$$m(Pd)_{\text{теор.}} = m(Pd)_{\text{прак.}} \div 0{,}8 = 150{,}25 \text{ г}$$
$$n(PdO) = n(Pd)_{\text{прак.}} = \frac{m(Pd)_{\text{прак.}}}{M(Pd)} = \frac{150.25}{106.42} = 1.41 \text{ моль}$$
$$m(X) = m(PdO) \div 0.9 = 191{,}79 \text{ г}$$
$$m(PdS, \text{мінерал}) = 216{,}86 \text{ г}$$

8.5.5. **Вкажіть** електронну конфігурацію 4 енергетичного рівня Pd^0 та Pd^{2+}?

Pd^0: $4s^2 4p^6 4d^{10}$
Pd^{2+}: $4s^2 4p^6 4d^8$

Коли обід був готовий, надлишки паладію Тоні Старк захотів розчинити. Для цього він використовував «царську горілку», суміш з двох кислот.

8.5.6. З яких кислот складається «царська горілка»? **Вкажіть** вірну відповідь

- ❑ HNO_3, HCl
- ❑ H_2SO_4, H_2O_2
- ❑ HNO_3, H_2SO_4
- ❑ H_2SO_4, H_2S

8.5.7. **Позначте** відповіді (так/ні) на наступні запитання:

- Розчинення **Pd** у «царській горілці» супроводжується виділенням газу? **Так** **Ні**
- Чи може реакція формувати ті самі продукти, що і розчинення паладію в соляній кислоті? **Так** **Ні**
- «Царська горілка» є потужнішим розчинником з HCl? **Так** **Ні**

Задача 8.6. «And I… Am… Iron Man»

Автор: Омелянчук Владислав

Оцінка за задачу (заповнюється журі)

Питання	6.1	6.2	6.3	6.4	Сума
Розбаловка					**10**
Перевірка					



Після створення конструкції арк-реактора в підвалі, Тоні Старк постав перед проблемою : «А чим живити даний прилад?» Вибір впав на радіоактивні елементи з залишків боєголовок «Єрихон». Тоні отримав два елемента: $^{228}_{89}Ac$ ($T_{1/2}$ = 6,15 год) та $^{234}_{90}Th$ ($T_{1/2}$ = 24,10 діб).

Рівняння розпаду $^{228}_{89}Ac$ та $^{234}_{90}Th$ має вигляд:

$^{228}_{89}Ac \rightarrow {}^{228}_{90}Th + e^-$
$^{234}_{90}Th \rightarrow {}^{234}_{91}Pa + e^-$

6.1. **Вкажіть** види радіоактивного розпаду $^{228}_{89}Ac$ та $^{234}_{90}Th$.

$^{228}_{89}Ac$: бета
$^{234}_{90}Th$: бета

Кожне радіоактивне джерело характеризується активністю (A). ***Активність радіоактивного джерела*** — очікувана кількість елементарних радіоактивних розпадів за одиницю часу.

[A] = 1 Бк = 1 розпад/с.

$A = \lambda N = \frac{\ln(2)}{t_{\frac{1}{2}}} \times N$;

де N — кількість атомів радіонукліда в зразку на даний час; λ — константа, стала радіоактивного розпаду радіонукліда, $t_{\frac{1}{2}}$ – період напіврозпаду.

6.2 Розрахуйте активність радіоактивних зразків у початковий момент часу (вихідна маса зразків складає 50 г).

$N(^{228}_{89}\text{Ac}) = \frac{50}{228} \times 6{,}02 \times 10^{23} = 1.32 \times 10^{23}$

$N(^{234}_{90}\text{Th}) = \frac{50}{234} \times 6{,}02 \times 10^{23} = 1.29 \times 10^{23}$

$A = \lambda N = \frac{\ln(2)}{T_{\frac{1}{2}}} \times N$

$A(^{228}_{89}Ac) = 4.13 \times 10^{18}$ Бк

$A(^{234}_{90}Th) = 4.29 \times 10^{16}$ Бк

6.3. Додайте пропущені частини рівняння розпаду наступних елементів, які також могли б знайти застосування в реакторі Старка.

$^{214}Bi \rightarrow ___ + e^- \quad (^{214}Po)$

$^{137}Cs \rightarrow ___ + e^- \quad (^{137}Ba)$

$^{97}Ru \rightarrow ___ + e^+ \quad (^{97}Tc)$

$^{223}Ra \rightarrow ___ + \alpha \quad (^{219}Rn)$

$^{235}U + {}^{1}n \rightarrow ____ + {}^{92}Kr + 3\,{}^{1}n \quad (^{141}Ba)$

6.4. Чи безпечно би було носити такий реактор «всередині» Тоні Старку? **Вкажіть** наслідки від носіння такого апарату.

- ❑ Лейкоз та пухлини
- ❑ Мутації
- ❑ Наслідки відсутні
- ❑ «Куряча сліпота»
- ❑ Цинга

Задача 8.7. «Елементарна задача»

Оцінка за задачу (заповнюється журі)

Питання	7.1	7.2	7.3	7.4	Сума
Розбаловка					**10**
Перевірка					

В цій задачі Вам необхідно **визначити** 4 елементи та **відповісти** на питання стосовно цих елементів.

Елемент 1.

Цей неметалічний елемент найбільш часто перебуває в сполуках в sp^3-гібридизованому стані. При тому в цих сполуках він не має неподілених пар електронів на валентному рівні. Він знайшов своє застосування в будівництві, виробництві електроніки та в м'яких матеріалах. Найпоширенішою його сполукою є твердий діоксид, розчинний в NaOH з утворенням двох структурно різних сполук. Ці сполуки містять лише елемент 1, натрій та кисень.

Елемент 1: Si

8.7.1. Визначте дві сполуки, що утворюються при розчиненні оксиду Елементу 1 в NaOH, якщо їх молекулярні маси відрізняються на 62 а.о.м.

1. Na_3SiO_3
2. Na_4SiO_4

Елемент 2.
Цей елемент зустрічається в атмосфері в атомарному стані. Радіус цього атому більший за неон, проте менший за хлор. Він не реагує із фтором за будь-яких умов.

Відомо три стабільні ізотопи Елементу 2. Найпоширеніший (99.8% за кількістю атомів) з них одночасно є і найважчим. Інші два відрізняються на 2 а.о.м. та на 4 а.о.м. відносно найпоширенішого.

Елемент 2: Ar

8.7.2. Визначте кількість нейтронів, протонів та електронів в складі найлегшого стабільного ізотопу Елементу 2.

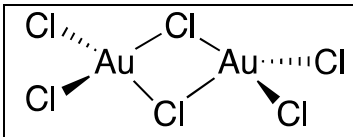
Протонів: 18 Нейтронів: 18 Електронів: 18

Елемент 3.

Цей металічний елемент є d-елементом. В природі він часто зустрічається в металічному вигляді у складі руд. В нього відомо два хлориди. За температури 160°C один із хлоридів **A** переходить в інший з виділенням газу та утворенням іншого хлориду **B**. Останній розкладається при температурі 500°C з утворенням чистого Елементу 3 та хлору. Якщо проводити цю реакцію в закритому реакторі, об'ємом 1 л з наважки 20 г **A,** тиск в реакторі складе 2.34 атм. Якщо цей реактор нагріти до 500°C, то тиск зросте до 6.27 атм.

Елемент 3: Au

8.7.3. Нарисуйте структуру хлориду **A**, якщо відомо, що він існує у вигляді димеру.



Елемент 4.
Елемент 4 також металічний, проте амфотерний. Він реагує з кислотами з утворенням солей. Він відомий лише в ступенях окиснення 0, +2. Максимально відоме КЧ Елементу 4 в комплексних сполуках дорівнює 4. Він не здатний утворювати сполуки з більшим КЧ через повністю заповнений d-підрівень. Його часто використовують для покриття металічних виробів, як і його «сусіда» по групі. Проте Елемент 4 має вищий потенціал окиснення.

Елемент 4: Zn

8.7.4. В ході реакції металу Елемента 4 з надлишком концентрованої соляної кислоти виділяється газ. **Яку мінімальну масу** металу 4 необхідно взяти для того, щоб надути цим газом повітряну кулю здатну підняти людину масою 60 кг? Зовнішній тиск вважайте атмосферним, температуру рівною 25°С. Супротивом повітря та об'ємом людини знехтуйте. Густина повітря - 1,29 г/л

В ході реакції цинку з HCl утворюється водень.

Умова плавання людини з кулею в повітрі:

$$\big(m(\text{кулі}) + m(\text{людини})\big)g = \rho g V(\text{кулі})$$

Отже

$$m(\text{кулі}) + m(\text{людини}) = \rho V(\text{кулі})$$

$$m(\text{кулі}) = n(\text{водню}) * M(\text{водню})$$

$$V(\text{кулі}) = n(\text{водню}) * R * \frac{T}{P}$$

Підставивши два останні рівняння в перше, отримаємо:

$$n(\text{водню}) * M(\text{водню}) + m(\text{людини}) = \rho * n(\text{водню}) * R * \frac{T}{P}$$

Перетворюючи це рівняння, бачимо, що:

$$n(\text{водню}) * M(\text{водню}) - \rho * n(\text{водню}) * R * \frac{T}{P} = -m(\text{людини})$$

$$n(\text{водню}) = \frac{m(\text{людини})}{M(\text{водню}) - \rho * R * \frac{T}{P}} = \frac{-60}{0.00201 - 1{,}29 * 8{,}314 * \frac{298}{101325}} = 2031 \text{ моль}$$

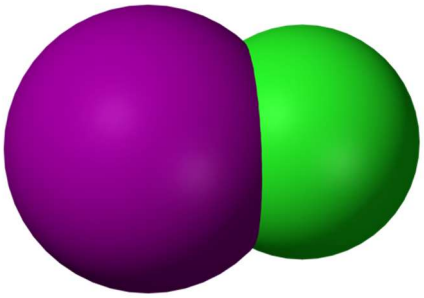
Враховуючи, що один еквівалент цинку виробляє один еквівалент водню, маса необхідного цинку дорівнює **132,8 кг**

Задача 8.8. «Інтергалогеніди»

Оцінка за задачу (заповнюється журі)

Питання	8.1	8.2	8.3	8.4	Сума
Розбаловка					**10**
Перевірка					

Інтергалогеніди – бінарні сполуки, що містять два галогенові (F, Cl, Br, I, At) елементи. Стабільність цих сполук диктується можливістю іонізації менш електронегативних галогенів під дією більш електронегативних, а також геометрією утворених сполук.



Для прикладу, для хлору відомо 3 стабільних інтергалогеніди, де хлор виступає центральним атомом та має позитивний ступінь окиснення. Для йоду таких сполук існує цілих 9. Це пояснюється тим, що, по-перше, не всі

галогени здатні ефективно відтягувати електронну густину від хлору, а, по-друге, розмір хлору не дозволяє ефективно розмістити багато аніонів навколо себе. Також, не існує інтергалогенідів, що містять більше 3 атомів хлору навколо центрального атому, адже його радіус є надто великим.

Відомо, що у Cl є інтергалогенід, що приймає форму тетрагональної піраміди, проте не існує інтергалогеніда у вигляді біпіраміди.

8.8.1. **Зобразіть** всі стабільні інтергалогеніди Cl, де хлор виступає центральним атомом та має позитивний ступінь окиснення. **Вкажіть** гібридизацію центрального атома у них.

Сполука	ClF	ClF_3	ClF_5
Гібридизація	sp^3	sp^3d	sp^3d^2

Відомо, що у брому існує чотири інтергалогеніди, два з яких є диатомними (мають два різних атоми в своїй структурі), а також тетраатомний (чотири атоми), та гексаатомний (шість атомів). Всі вони є бінарними сполуками.

У йоду серед 9 інтергалогенідів є сполуки із флуором, хлором та бромом. Серед них 3 диатомних, 3 тетраатомних, один гексаатомний та один октоатомний.

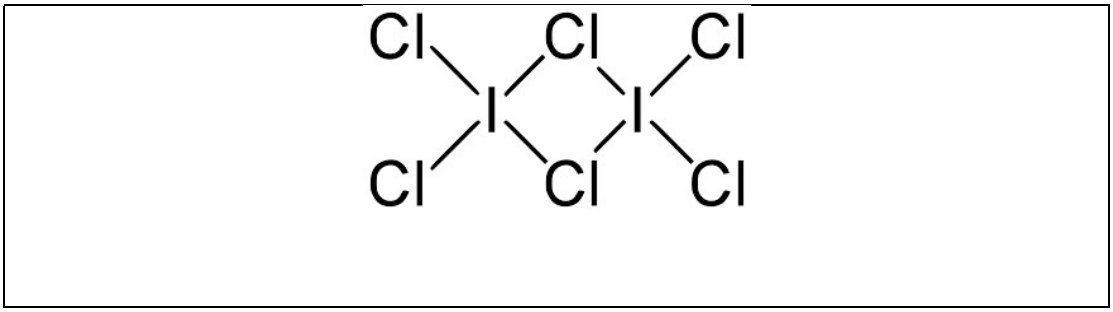
8.8.2. **Заповніть** в наступній таблиці, які інтергалогеніди можуть існувати між флуором, хлором, бромом та йодом. Для кожної пари може існувати декілька сполук.

	F	**Cl**	**Br**	**I**
F	F_2	ClF, ClF_3, ClF_5	BrF, BrF_3, BrF_5	IF, IF_3, IF_5, IF_7
Cl	ClF, ClF_3, ClF_5	Cl_2	$BrCl$	ICl, ICl_3
Br	BrF, BrF_3, BrF_5	$BrCl$	Br_2	IBr, IBr_3
I	IF, IF_3, IF_5, IF_7	ICl, ICl_3	IBr, IBr_3	I_2

8.8.3. **Який** базовий закон фізики пояснює нестабільність сполуки ICl_7?

- ❑ Закон Ньютона
- ❑ Закон Кулона
- ❑ Закон Бойля-Маріотта
- ❑ Принцип Паулі
- ❑ Правило Хюккеля

8.8.4. **Наведіть** структуру найважчого інтергалогеніду йоду та хлору, якщо відомо, що він існує у вигляді димеру.



9 клас

Завдання 9.1. Вогник-вогник

Оцінка за задачу (заповнюється журі)

Питання	9.1.1	9.1.2	9.1.3	9.1.4	9.1.5	Сума
Перевірка	1	1,5	2,5	2,5	2,5	10

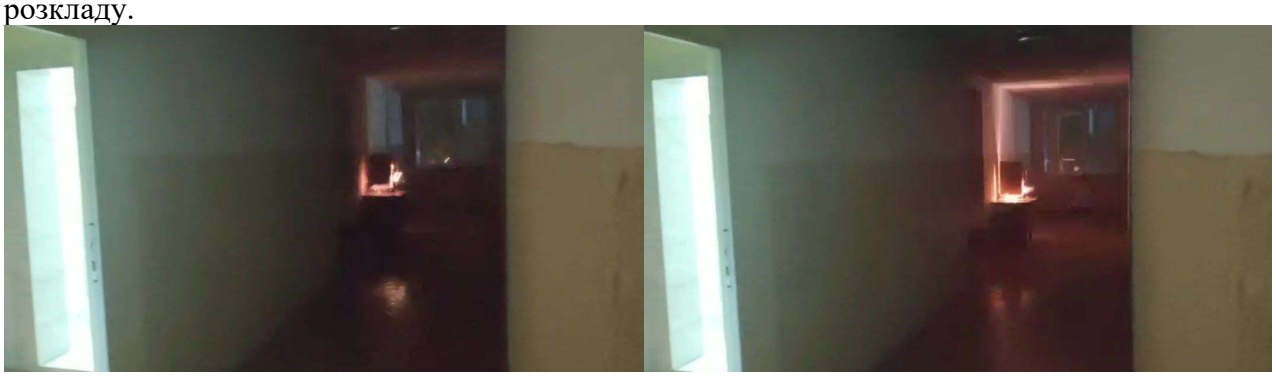
Автор: Петро Галатин

У давні довоєнні часи, коли ще не існувало соцмереж, як таких, а молоде покоління більшість свого часу проводило на вулиці разом з друзями, підлітки обожнювали не дуже безпечні розваги. У дитинстві автора задачі перевагу надавали виготовленню і випробуванню піротехнічних засобів.

У старому батьківському гаражі юні екстремали без жодних знань хімії робили вибухові суміші, для виготовлення яких найчастіше використовували наступні методики:

1) Змішували стружку магнію та марганцівку;
2) Змішували подрібнені калій нітрат, сірку та вугілля;

Внаслідок підпалювання компоненти суміші зазнавали хімічних перетворень, а саме реакцій розкладу.



Кадри взяті з архівних відеоматеріалів. Оператор і тумбочка не постраждали.
Відповідно до Кримінального кодексу України особу ***може бути притягнуто до кримінальної відповідальності*** *за незаконне виготовлення бойових припасів, вибухових речовин чи вибухових пристроїв (стаття 263).*

9.1.1. **Наведіть** рівняння реакції розкладу марганцівки та калій нітрату та дорівняйте їх.

$2KMnO_4 \rightarrow K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2$
$2KNO_3 \rightarrow 2KNO_2 + O_2$
Кожна реакція - 0,5 балів
Сумарно 1 бал

9.1.2. **Наведіть по два приклади** інших застосувань компонентів обох вибухонебезпечних сумішей.

Калій перманганат – неорганічний синтез, органічний синтез, медицина, каталізатор, тонування матеріалів.
Магній – неорганічний синтез, машино- і приладобудування, фармація, електроніка.
Калій нітрат – сільськогосподарське добриво, добування кисню, неорганічний синтез, харчова промисловість.
Сірка – сільське господарство, неорганічний синтез, гумова промисловість, добування сірчаної кислоти.
Вугілля та його алотропні модифікації – енергетична промисловість, неорганічний синтез, фармація, електроніка.
***Зараховуються будь-які інші правильні приклади**
Один приклад - 0,15 балів
Сумарно 5×2×0,15 = 1,5 балів

Сполука	ΔH^o_{298}, кДж/моль	S^o_{298}, Дж/моль·К
KNO_3	-492,17	132,93
KNO_2	-370,6	112,12
O_2		205,0

9.1.3. Виходячи з табличних даних, **обчисліть** ентальпію реакції розкладу калій нітрату за 298 К.

$2KNO_3 \rightarrow 2KNO_2 + O_2$
$\Delta H = (2\Delta H^o(KNO_2)+\Delta H^o(O_2)) - 2\Delta H^o(KNO_3)$
$\Delta H = +243,14$ кДж/моль
Формула - 1бал
Розрахунок з правильною відповіддю 1,5 балів (Сумарно 2,5 балів)
Розрахунок з неправильною відповіддю 1 бал (Сумарно 2 бала)

9.1.4. Виходячи з табличних даних, **обчисліть** ентропію реакції розкладу калій нітрату за 298 К.

$2KNO_3 \rightarrow 2KNO_2 + O_2$
$\Delta S = (2S^o(KNO_2)+S^o(O_2)) - 2S^o(KNO_3)$
$\Delta S = 163,38$ Дж/моль·К
Формула - 1бал
Розрахунок з правильною відповіддю 1,5 балів (Сумарно 2,5 балів)
Розрахунок з неправильною відповіддю 1 бал (Сумарно 2 бала)

9.1.5. На основі попередніх розрахунків, **визначте** енергію Гіббса процесу розкладу калій нітрату за 298 К. **Чи самочинний** це процес за 298 К? Відповідь **обґрунтуйте**.

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$
$\Delta G = +194,45$ кДж/моль
Термодинамічно процес **несамочинний**, оскільки $\Delta G>0$
Формула - 1бал
Розрахунок з правильною відповіддю 1,5 балів (Сумарно 2,5 балів)
Розрахунок з неправильною відповіддю 1 бал (Сумарно 2 бала)

V дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2024

Завдання 9.2. Електроліз вдома

Оцінка за задачу (заповнюється журі)

Питання	9.2.1	9.2.2	9.2.3	9.2.4	9.2.5	9.2.6	Сума
Перевірка	1	2	2	2	2	1	10

Автор: Іван Копа

Юний хімік Діма вирішив отримати блискучі якісні плівки нікелю. Подивившись книгу з електрохімії, він приготував електроліт, що містить 300 г/л $NiSO_4$, 150 г/л $NiCl_2$, 15 г/л H_3BO_3. Сторінка, де було написано про електроди, виявилася вирваною. Тоді Діма знайшов удома нікелеву і графітову тонкі пластинки у вигляді квадратів зі стороною 1 см.

Перед проведенням електролізу він виміряв pH розчину, температуру й атмосферний тиск і знежирив електроди. Виявилося, що pH = 4, t = 20 ºC і тиск склав 745 мм.рт.ст.

Електроліз Діма проводив при густині струму для катода 9 А/дм^2, збираючи над катодом газ. Через 10 хвилин він припинив електроліз. Об'єм газу, що виділився склав 5 мл, і на катоді утворився блискучий шар, який незабаром відвалився.

9.2.1. **Чому** середовище розчину електроліту виявилося кислим? Відповідь **підтвердіть** рівнянням реакції.

Кисле середовище обумовлене гідролізом солей нікелю
$Ni^{2+} + H_2O \leftrightarrow NiOH^+ + H^+$
1 бал

9.2.2. **Який електрод** повинен бути катодом, а який - анодом? Відповідь **обгрунтуйте**.

Катодом повинен бути **графіт**, а анодом **нікелева пластина**. Якщо в якості анода вибрати графіт, то на ньому підуть реакції:
$2Cl^- - 2e^- \leftrightarrow Cl_2$
$2H_2O - 4e^- \leftrightarrow O_2 + 4H^+$
Це призведе до швидкого руйнування анода і (або) отруєння хлором, оскільки середовище розчину кисле і газ буде відлятися в атмосферу.
0,5 балів за правильні електроди
1,5 балів за реакції та пояснення
Сумарно 2 бали

9.2.3. **Який газ** міг збирати юний хімік? **Напишіть** реакції, що відбуваються на катоді і аноді.

Газ: H_2

Реакції на катоді	Реакції на аноді
$2H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2$ **$Ni^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Ni$**	**$Ni - 2e^- \leftrightarrow Ni^{2+}$**

0,5 балів за водень
По 0,5 балів за кожну реакцію
Сумарно 2 бали

9.2.4. **Визначте** масу газу, що виділяється на катоді, та загальний заряд, що було пропущено через комірку за час експерименту. Врахуйте, що при наданні даних для густини струму використовується повна площа поверхні катоду.

Маса водню, що виділився, за законом Менделєєва-Клапейрона становить:

$$m = \frac{M \cdot p \cdot V}{R \cdot T} = \frac{2 \cdot 745 \cdot 0{,}005}{293 \cdot 62{,}4} = \mathbf{0{,}0004}\ \text{г}$$

За час електролізу було пропущено

$$q = I \cdot t = i \cdot S \cdot t = 9 \cdot 0{,}02 \cdot 600 = \mathbf{108}\ \text{Кл}$$

По 1 балу за розрахунок маси та заряду

Сумарно 2 бали

9.2.5. **Оцініть,** вище якого значення не може бути вихід по струму для нікелю.

Визначемо кількість електрики, необхідну для виділення 0,0004 г водню, скориставшись рівнянням Фарадея:

$$q = \frac{z \cdot m \cdot F}{M} = \frac{2 \cdot 0{,}0004 \cdot 96500}{2} = \mathbf{38{,}6}\ \text{Кл}$$

Тоді вихід струму по нікелю (η) складе не більше

$$\eta = \frac{108 - 38{,}6}{108} = 0{,}642, \text{тобто не більше } \mathbf{64{,}2}\ \%$$

По 1 балу за розрахунок заряду та виходу струму

Сумарно 2 бали

9.2.6. **Яку роль** відіграє борна кислота в приготованому Дімою електроліті?

У даному електроліті борна кислота проявляє **буферні** властивості.

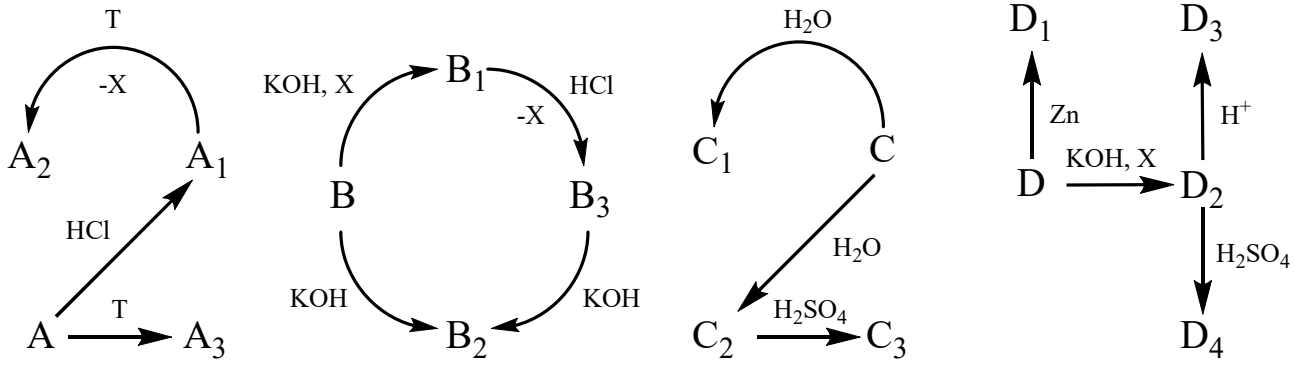
1 бал

Завдання 9.3. Зелений дракон

Оцінка за задачу (заповнюється журі)

Питання	9.3.1	9.3.2	9.3.2	9.3.4	Сума
Перевірка	2,8	2,4	2	2,8	10

Автор: Михайло Зайченко



На наведеній схемі, кожна з цифр «2024» є схемою перетворення окремого центрального металу, а об'єднує їх колір (водний розчин) початкової (**A**, **B**, **C** або **D**) сполуки – зелений. Сполука **X** – жовто-зелений газ, зустрічається у декількох схемах, «T» - нагрівання. Отже, перейдемо до першої цифри.

Про сполуку **A** відомо, що це основний карбонат, а при нагріванні втрата маси становить 28,05% (при прожарюванні утворюється суміш двох газів). Також розчини солей металу, що входить до складу **A**, переважно мають синє забарвлення, а **A_1-A_3** – бінарні.

V дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2024

9.3.1. **Визначте** сполуки **A**, **A_1-A_3, X**, та наведіть відповідні рівняння реакцій. Наведіть тривіальну назву сполуки **A**.

A	Тривіальна назва A	A_1	A_2	A_3	X
$Cu_2(OH)_2CO_3$	**малахіт**	**$CuCl_2$**	**CuCl**	**CuO**	**Cl_2**

Оскільки при прожарюванні **A** виділяється суміш двох газів, при тому що **A** – основний карбонат, суміш газів – CO_2 та H_2O. Припустимо, що співвідношення між CO_2 та H_2O 1 до 1, тоді можемо розрахувати молярну масу **A** – 62/0.2805=221г/моль. Тоді підбираючи молярну масу металу знаходимо що це мідь, **A – $Cu_2(OH)_2CO_3$** – малахіт. Тоді **A_3 – CuO**, **A_1 – $CuCl_2$, A_2 – CuCl, X – Cl_2**.

$Cu_2(OH)_2CO_3 = 2CuO + H_2O + CO_2$
$Cu_2(OH)_2CO_3 + 4HCl = 2CuCl_2 + 3H_2O + CO_2$
$CuCl_2 = CuCl + Cl_2$
Протягом усієї задачі кожна правильно визначена сполука - 0,4 балів, кожне правильно дорівняне рівняння реакції - 0,2 балів, тривіальна назва - 0,2 балів.
Сумарно 2,8 балів

Відомо, що масова частка металу в сполуці **B_2** становить 63,31%, а молярна маса **B** більша в 1,97 раз за молярну масу **B_2**.

9.3.2. **Визначте** сполуки **B**, **B_1-B_3**, та наведіть відповідні рівняння реакцій.

B	B_1	B_2	B_3
$Ni(NO_3)_2$	**$Ni(OH)_3$ або NiO(OH)**	**$Ni(OH)_2$**	**$NiCl_2$**

Аналізуючи схему, можна припустити, що **B_2** – гідроксид, тоді можна розрахувати його молярну масу – 17n/0,3669=46,33n. При n=2, знаходимо метал – **Ni**, **B_2 – $Ni(OH)_2$**, молярна маса **B** – 182,6 г/моль, що відповідаю нітрату нікелю. **B – $Ni(NO_3)_2$, B_1 – $Ni(OH)_3$ або NiO(OH)**.

$Ni(NO_3)_2 + 2KOH = Ni(OH)_2 + 2KNO_3$
$Ni(NO_3)_2 + 6KOH + Cl_2 = Ni(OH)_3 + 2KCl + 4KNO_3$
$2Ni(OH)_3 + 6HCl = 2NiCl_2 + Cl_2 + 6H_2O$
$NiCl_2 + 2KOH = Ni(OH)_2 + 2KCl$
Сумарно 2,4 балів

Сполука **C** – нестабільна у водному розчині, та розкладається з утворенням **C_1** та **C_2** (**C_1** та **C_2** – два продукти одної реакції). **C_2** – сильний окисник, її розчини – фіолетового кольору. **C_1** та **C_3** – бінарні оксиди, масова частка одного з елементів в **C_1** – 36,81%.

9.3.3 **Визначте** сполуки **C**, **C_1-C_3**, та наведіть відповідні рівняння реакцій.

C	C_1	C_2	C_3
K_2MnO_4	**MnO_2**	**$KMnO_4$**	**Mn_2O_7**

За масовою часткою одного з елементів в оксиді можемо визначити брутто-формулу сполуки **C_1 – MnO_2**. Тоді сполука фіолетового кольору, сильний окисник **C_2** – перманганат калію **$KMnO_4$**, нестабільна речовина у водному розчині **C** – манганат калію **K_2MnO_4**, **C_3 – Mn_2O_7**.

$3K_2MnO_4 + 2H_2O = 2KMnO_4 + MnO_2 + 4KOH$
$2KMnO_4 + H_2SO_4 = Mn_2O_7 + K_2SO_4 + H_2O$
Сумарно 2 бали

Сполуки металу, що входить до складу **D**, у різних ступенях окиснення часто мають різне яскраве забарвлення. **D** складається з металу та елементу, що входить до складу **X**, а масова частка металу складає 32,84%. **D_1** має такий самий якісний склад як **D**, **D_3** – такий самий як **D_2**. **D_4** – оксид.

9.3.4. **Визначте** сполуки **D**, **D_1-D_4**, та наведіть відповідні рівняння реакцій.

D	D_1	D_2	D_3	D_4
$CrCl_3$	$CrCl_2$	K_2CrO_4	$K_2Cr_2O_7$	CrO_3

Нехай брутто-формула **D – $MeCl_n$**, тоді методом перебору для n можна знайти що **D – $CrCl_3$, D_1 – $CrCl_2$, D_2 – K_2CrO_4, D_3 – $K_2Cr_2O_7$, D_4 – CrO_3**.

$2CrCl_3 + Zn = 2CrCl_2 + ZnCl_2$
$2CrCl_3 + 16KOH + 3Cl_2 = 2K_2CrO_4 + 12KCl + 8H_2O$
$2K_2CrO_4 + 2H^+ = K_2Cr_2O_7 + H_2O + 2K^+$
$K_2CrO_4 + H_2SO_4 = CrO_3 + K_2SO_4 + H_2O$
Сумарно 2,8 балів

Завдання 9.4. Метилфталеїн

Оцінка за задачу (заповнюється журі)

Питання	9.4.1	9.4.2	9.4.3	9.4.4	9.4.5	9.4.6	9.4.7	9.4.8	9.4.9	9.4.10	Сума
Перевірка	0,5	1	1,5	1,5	0,5	1	0,5	1,5	1	1	10

Автор: Анастасія Гриньова

Титрують 25 мл розчину HCl за допомогою 0,02 М розчину NaOH.

9.4.1. **Визначте** pH у точці еквівалентності.

Титрують сильну кислоту сильною основою, тож у точці еквівалентності розчин складається із Na+ та Cl- розчинених у воді. pH цього розчину такий самий, як у чистої води, тобто, **7**.
Правильна відповідь 0,5 балів

На титрування витратили 10,60 мл розчину NaOH.

9.4.2. **Розрахуйте** концентрацію кислоти у вихідному розчині.

c(HCl) = 10,6 мл·0,02 М/25 мл = 0,00848 М = **8,48 мМ**
Правильна формула 0,5 балів
Правильна числова відповідь 0,5 балів
Сумарно 1 бал

Розчин перетитрували – додали на одну краплю NaOH більше, ніж необхідно для еквівалентності.

9.4.3. Вважаючи об'єм однієї краплі рівний 0,05 мл, **обчисліть** pH кінцевого розчину.

У точці еквівалентності розчин складається із Na^+ та Cl^-, розчинених у воді, тому зайва крапля лугу дає при дисоціації тільки Na^+ і OH^-.
$[OH^-] = 0,05 мл \cdot 0,02М/35,65 мл = 2,80 \cdot 10^{-5}$ М
$pH = -lg[H^+] = 14 + lg[OH^-] =$ **9,45**
Ідея про те, що pH зумовлений гідроксид-іонами із зайвої краплі лугу 0,5 балів
Правильне значення pH 1 бал
Сумарно 1,5 балів

9.4.4. **Розрахуйте** pH розчину, в який додали на одну краплю менше, ніж необхідно для точки еквівалентності.

У недотитрованому розчині концентрація H^+ більша, ніж OH^- на кількість гідроксид-йонів, що знаходяться у 1 краплі.
$[H^+] = 0,05$ мл$\cdot 0,02$М$/35,55$ мл $= 2,81\cdot 10^{-5}$ М.
pH $= -\lg[H^+] =$ **4,55**
Ідея про те що, pH зумовлений H+, які недотитровані однією краплею лугу 0,5 балів
Правильне значення pH 1 бал
Сумарно 1,5 балів

Для визначення точки еквівалентності у титруванні використовують кислотно-основний індикатор – речовину, яка змінює колір залежно від значення pH середовища. Індикатор підходить для експерименту, якщо pH розчину в точці еквівалентності або за одну краплю від неї лежить у діапазоні, у якому індикатор змінює свій колір – діапазоні переходу.

9.4.5. Виходячи з результату попередніх пунктів, які із індикаторів підходять для даного експерименту? Правильні відповіді **позначте**. *Можливо кілька правильних відповідей.*

- Фенолфталеїн (діапазон переходу 8,3 – 10,5)
- Метиловий оранжевий (діапазон переходу 3,1 – 4,6)
- Тимоловий синій (діапазон переходу 8,0 – 9,6)

Всі з наведених індикаторів, оскільки зміна pH, що відбувається в точці еквівалентності, є достатньо різкою, щоб усі індикатори могли ефективно змінювати колір.
Правильна відповідь (обрані усі варіанти) 0,5 балів

Титрують 25 мл розчину Na_2CO_3 за допомогою 0,01 М розчину HCl. При використанні фенолфталеїну як індикатора на титрування було витрачено 7,3 мл розчину кислоти. $pKa_1(H_2CO_3) = 6,38$, $pKa_2(H_2CO_3) = 10,34$.

9.4.6. **Обчисліть** концентрацію Na_2CO_3.

pH$(NaHCO_3) = (pKa_1+pKa_2)/2 =$ **8,36**. Отже, з фенолфталеїном фіксується тільки реакція
$Na_2CO_3 + HCl = NaHCO_3 + NaCl$
Тоді $c(Na_2CO_3) = 7,3$ мл$\cdot 0,01$ М$/25$ мл $=$ **0,00292 М = 2,92 мМ**
Ідея про те що з фенолфталеїном фіксується тільки перший перехід 0,5 балів
Правильне значення концентрації 0,5 балів
Сумарно 1 бал

9.4.7. **Визначте**, який об'єм розчину HCl пішов би на титрування при використанні метилового оранжевого в якості індикатора.

З метилоранжем ми би зафіксували другу точку переходу, сумарне рівняння реакції:
$Na_2CO_3 + 2HCl = H_2CO_3 + 2NaCl$
На титрування витратилося би удвічі більше розчину, тобто, **14,6 мл**.
Правильна відповідь – 0,5 балів

Наважку суміші Na_2CO_3 і $NaHCO_3$ розчинили у 25 мл води та титрували за допомогою 0,01 М розчину HCl. Використовуючи фенолфталеїн як індикатор, на титрування було витрачено 6,4 мл розчину кислоти. З метиловим оранжевим знадобилося 15,8 мл.

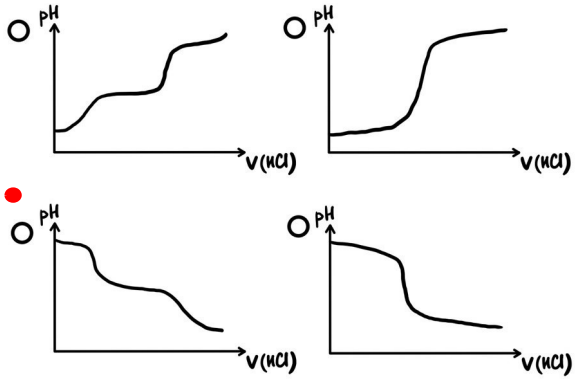
9.4.8. **Розрахуйте** концентрації солей у вихідному розчині.

З титрування з фенолфталеїном знаходимо концентрацію Na_2CO_3: 6,4 мл*0,01 М/25 мл = 0,00256 М = **2,56 мМ**.
Об'єм, витрачений на титрування з метилоранжем, пішов на повне перетворення солей на H_2CO_3, відповідно, $n(HCl) = 2n(Na_2CO_3) + n(NaHCO_3)$.
$n(NaHCO_3) = 0,0158$ л$\cdot 0,01$ М $- 2\cdot 0,00256$ М$\cdot 0,025$ л $= 0,03$ ммоль
$c(NaHCO_3) = 0,03$ ммоль$/25$ мл $= 0,0012$ М $=$ **1,2 мМ**
Правильно визначена концентрація Na_2CO_3 – 0,5 балів
Правильно визначена концентрація $NaHCO_3$ – 1 бал
Сумарно 1,5 балів

9.4.9. **Розрахуйте** масові частки речовин у наважці.

$m(NaHCO_3) = 0,03$ ммоль·84,01 г/моль = 2,52 мг
$m(Na_2CO_3) = 6,4$ мл·0,01 М·105,99 г/моль = 6,78 мг
$w(NaHCO_3) = 2,52/(2,52+6,78)\cdot 100\% =$ **27,1%**
$w(Na_2CO_3) = 6,78/(2,52+6,78)\cdot 100\% =$ **72,9%**
Правильно визначені маси речовин – 2 по 0,25 балів
Правильно визначені масові частки речовин – 2 по 0,25 балів
Сумарно 1 бал

9.4.10. Із наведених кривих титрування **оберіть** ту, яка описує цей експеримент.



Правильна відповідь – 1 бал

Завдання 9.5. Перекристалізація

Оцінка за задачу (заповнюється журі)

Питання	9.5.1	9.5.2	9.5.3	9.5.4	Сума
Перевірка	**3**	**4**	**1**	**2**	**10**

Автор: Олександр Соколов

Учень знайшов в шкільній лабораторії 100 г кристалогідрату залізного купоросу з чистотою 88%. Він хотів очистити свій зразок за допомогою перекристалізації. Для цього учень зробив насичений розчин $FeSO_4$ при 50°C (розчинність $FeSO_4$ – 48,1 г на 100 г води), а потім знизив температуру до 15°C. Після перекристалізації він одержав 57 г кристалогідрату залізного купоросу.

9.5.1. **Визначте** необхідну кількість води для утворення насиченого розчину при 50°C.

$M(FeSO_4\cdot 7H_2O) = 278,032$ г/моль
$w(FeSO_4$ в $FeSO_4\cdot 7H_2O) = 54,64\%$ **- 1 бал за правильну відповідь**
$m(FeSO_4) = 0,88*100*0,5464 = 48,1$ г
$m(H_2O$ в $FeSO_4\cdot 7H_2O) = 88\text{-}48.1 = 39,9$ г **– 1 бал за правильну відповідь**
$m(H_2O) = 100 - 39,9 =$ **60,1 г – 1 бал за правильну відповідь**
Сумарно 3 бали

9.5.2. **Обчисліть** розчинність сульфату феруму у воді при 15°C.

Позначимо розчинність сульфату феруму як х г на 100 г води. Тоді масова частка сульфату феруму в кінцевому розчині дорівнює:
$w(FeSO_4) = \frac{x}{100+x} = \frac{48.1-0.5464*57}{100+48.1-57}$, де х – розчинність FeSO4 при 15°C на 100г води
х = 22,8 г на 100г води
3 бали за правильне рівняння
1 бал за правильну кінцеву відповідь
Сумарно 4 бали

9.5.3. **Розрахуйте** вихід перекристалізації.

H = 57/88 = **64,77%** **1 бал за правильну кінцеву відповідь**

9.5.4. **Поясніть**, як можна збільшити загальний вихід перекристалізації.

Збільшити діапазон температур, повторення перекристалізації декілька разів. **По 1 балу за кожен приклад** **Максимум сумарно 2 бали**

Завдання 9.6. Плинний, зелений та смердючий

Оцінка за задачу (заповнюється журі)

Питання	9.6.1	9.6.2	9.6.3	Сума
Перевірка	**4**	**3**	**3**	**10**

Автор: Євген Минак

Елементи **А**, **Б** та **В** знаходяться в одній групі періодичної таблиці. Прості речовини цих елементів є двохатомними сполуками, а також є доволі токсичними.

Речовина $\mathbf{A_2}$ реагує з водою з виділенням кисню, утворюючи бінарну сполуку **Г**. Речовина **Г** являє собою рідину за нормальних умов, яку зберігають в пластмасових ємностях, адже вона реагує зі склом, утворюючи газоподібну речовину **Д** (масова частка елементу **А** в якій складає 73%).

Речовина $\mathbf{Б_2}$ має жовто-зелене забарвлення та реагує з воднем, утворюючи сполуку **Е**. Речовина **Е** реагує з металами з виділенням водню, при реакції з алюмінієм утворюється речовина **Є** (масова частка елементу **Б** в якій складає 79,8%).

Речовина $\mathbf{B_2}$ має червоно-буре забарвлення, яке зникає при розчинені її в лужному розчині $Na_2S_2O_3$. Речовина $\mathbf{B_2}$ реагує з $\mathbf{A_2}$, даючи різні продукти залежно від умов реакції, наприклад, при 0°C утворюється сполука **Ж** (масова частка елементу **В** в якій складає 80,8%).

9.6.1. **Розшифруйте** речовини **А-Ж**.

По 0,5 балів за кожну речовину/елемент **Сумарно 4 бали**			
А	**Б**	**В**	**Г**
F	**Cl**	**Br**	**HF**
Д	**Е**	**Є**	**Ж**
SiF_4	**HCl**	**$AlCl_3$**	**BrF**

9.6.2. **Наведіть** рівняння відповідних реакцій.

$2F_2 + 2H_2O \rightarrow 4HF + O_2$
$Na_2SiO_3 + 6HF \rightarrow 2NaF + SiF_4\uparrow + 3H_2O$ або $SiO_2 + 4HF \rightarrow SiF_4\uparrow + 2H_2O$
$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$
$6HCl + 2Al \rightarrow 2AlCl_3 + 3H_2$
$4Br_2 + Na_2S_2O_3 + 10NaOH \rightarrow 2Na_2SO_4 + 8NaBr + 5H_2O$
$Br_2 + F_2 \xrightarrow{0°C} 2BrF$

По 0,5 балів за кожне правильне рівняння **Сумарно 3 бали**

9.6.3. **Напишіть** по одному методу одержання речовин **А₂**, **Б₂** та **В₂**.

$2HF \xrightarrow{\text{електроліз}} H_2 + F_2$
$4HCl + MnO_2 \rightarrow MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O$
$2HBr + H_2SO_4 \xrightarrow{MnO_2,t^\circ} Br_2 + SO_2 + 2H_2O$
По 1 балу за кожен метод одержання **Сумарно 3 бали**

Завдання 9.7. Світлячки в колбі

Оцінка за задачу (заповнюється журі)

Питання	**9.7.1**	**9.7.2**	**9.7.3**	**9.7.4**	**9.7.5**	**9.7.6**	**9.7.7**	**Сума**
Перевірка	**1,5**	**0,5**	**2**	**1,25**	**1,25**	**1,75**	**1,75**	**10**

Автор: Еліна Камалова



Одним із видовищних хімічних експериментів є горіння амоніаку в присутності хром(III) оксиду, який попередньо отримують термічним розкладом дихромату амонію.

9.7.1. **Запишіть** відповідні рівняння реакцій.

$(NH_4)_2Cr_2O_7 \rightarrow N_2 + Cr_2O_3 + 4H_2O$
$4NH_3 + 5O_2 \rightarrow 4NO + 6H_2O$
По 0,75 балів за кожну реакцію **Сумарно 1,5 балів**

9.7.2. **Яка роль** хром(III) оксиду в даному досліді?

Каталізатор **Правильна відповідь 0,5 балів**

Для проведення реакції було використано 100 мл концентрованого розчину амоніаку, де $w(NH_3) = 25\%$.

9.7.3. **Розрахуйте** pH вихідного розчину NH_3 ($pK_b = 4,74$, густина розчину становить 0,907 г/см^3).

$m(\text{розчину}) = V\rho = 100*0,907 = 90,7$ г $n(NH_3) = 90,7 \cdot 0,25/17 = 1,33$ моль $C(NH_3) = n/V = 1,33/0,1 = 13,3$ М $NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4^+ + OH^-$, $K_b = 10^{-4,74}$ C_0,M 13,3 0 0 ΔC,M -x +x +x [],M 13,3-x x x $x^2/(13,3-x) = 10^{-4,74}$ $x = [OH^-] = 0,0155$, $pOH = -\lg[OH^-] = 1,81$ **pH** = 14 – pOH = 14 - 1,81 = **12,19** **Правильна відповідь 2 бали**

9.7.4. **Яким стане** pH розчину, якщо до нього додати 20 г NH_4Cl? Зміною об'єму розчину знехтуйте.

$n(NH_4Cl) = 20/53,5 = 0,374$ моль
$C(NH_4Cl) = 0,374/0,1 = 3,74$ М
pH = $14 - pK_b + lg\,(C(NH_3)/C(NH_4Cl)) = 14 - 4,74 + lg(13,3/3,74) =$ **9,81**
Правильна відповідь 1,25 балів

На відміну від дихромату амонію, що був використаний для експерименту, плюмбум(II) хромат є малорозчинною сполукою з $K_{sp} = 1,80\cdot10^{-14}$.

9.7.5. **Розрахуйте** молярну розчинність $PbCrO_4$ в воді.

s = $K_{sp}^{1/2}$ = **$1,34\cdot10^{-7}$ М**
Правильна відповідь 1,25 балів

9.7.6. **Якою буде розчинність** (моль/л) $PbCrO_4$ в 0,1 М розчині хромату калію? Відповідь **підтвердіть розрахунком**.

$K_{sp} = s(0,1 + s) \approx 0,1s$
s = $[Pb^{2+}] = K_{sp}/0,1 =$ **$1,8\cdot10^{-13}$ М**
Правильна відповідь 1,75 балів

9.7.7. **Якою буде розчинність** (моль/л) $PbCrO_4$ в $2,0\cdot10^{-7}$ М розчині плюмбум(II) нітрату? Відповідь **підтвердіть розрахунком**.

$K_{sp} = (2.0 * 10^{-7} + s)s$
s = $[CrO_4^{2-}] =$ **$6,73\cdot10^{-8}$ М**
Правильна відповідь 1,75 балів

Завдання 9.8. Ми таке не вживаємо

Оцінка за задачу (заповнюється журі)

Питання	9.8.1	9.8.2	9.8.3	9.8.4	9.8.5	9.8.6	9.8.7	Сума
Перевірка	1	1	1	2	1	1	3	10

Автор: Олександр Згінник

Під час різдвяних свят хімік Андрій пішов на ярмарку, де вподобав собі глінтвейн. Прийшовши додому, він вирішив одразу відтворити цей напій у себе на кухні.

Для себе Андрій вирішив приготувати безалкогольний глінтвейн. Для цього він спочатку скип'ятив 1 літр виноградного соку, до якого додав 100 г цукру.

9.8.1. **Розрахуйте** мольну частку цукру в утвореному розчині, вважаючи, що літр виноградного соку містить 100 г цукру, густина кінцевого розчину дорівнює 1 г/мл, а цукор це сахароза (молекулярна формула якої – $C_{12}H_{22}O_{11}$).

$n(C_{12}H_{22}O_{11}) = m(C_{12}H_{22}O_{11})/M(C_{12}H_{22}O_{11}) = 0,58$ моль
$n(H_2O) = m(H_2O)/M(H_2O) = 44,4$ моль
$x(C_{12}H_{22}O_{11}) = n(C_{12}H_{22}O_{11})/(n(C_{12}H_{22}O_{11}) + n(H_2O))$ **= 0,013 = 1,3%**
Правильна відповідь 1 бал
(Правильними зараховувалися що $m(H_2O) = 0,8$ кг, що $m(H_2O) = 0,9$ кг)

9.8.2. **Розрахуйте** тиск насиченої пари над утвореним розчином при 25°C та 100°C, враховуючи перший закон Рауля:

$p_a = p_a^0 \cdot x_a$,

де p_a^0, p_a - тиск насиченої пари розчинника над чистим розчинником та над розчином відповідно

x_a - мольна частка розчинника у розчині.

При 25^0C:
$p_a = p_a^0 x_a = 3{,}17 \cdot 0{,}987 =$ **3,13 кПа**
При 100^0C:
$p_a = p_a^0 x_a = 101 \cdot 0{,}987 =$ **99,69 кПа**
По 0,5 балів за кожен тиск
Сумарно 1 бал

9.8.3. **Коротко поясніть**, чому за нормального атмосферного тиску вода закипає саме при температурі 100ºC.

Кипіння досягається тоді, коли тиск насиченого пару розчинника дорівнює атмосферному тиску. Враховуючи, що 100^0C це температура кипіння води, то якраз за цієї температури P_a^0 для H_2O повинно дорівнювати атмосферному тиску.
*Будь-яка інша відповідь, що має сенс, зараховується
Правильна відповідь 1 бал

9.8.4. **Розрахуйте** температуру кипіння утвореного безалкогольного глінтвейну, враховуючи другий закон Рауля:
$\Delta T_{кип} = K_e \cdot C_M$,
де $\Delta T_{кип}$ - підвищення температури розчинника
K_e - ебуліоскопічна константа (для H_2O $K_e = 0{,}52$ К·кг/моль)

$C_m = n(C_{12}H_{22}O_{11})/m(H_2O) = 0{,}725$ моль/кг
$\Delta T_{кип} = K_e C_m = 0{,}38$ К
$T_{кип} = T_0 + \Delta T_{кип} =$ **100,38 ^{0}C**
1 бал за розрахунок Cm
1 бал за розрахунок $T_{кип}$
Сумарно 2 бали

Для своїх батьків Андрій вирішив приготувати класичний алкогольний глінтвейн. Для цього він скип'ятив 1 літр вина, до якого додав 200 г цукру.

9.8.5. **Коротко опишіть** *якісний* взаємозв'язок між зміною тиску насиченої пари розчину порівняно з чистим розчинником (з п. **9.8.2**) та зміною температури кипіння утвореного розчину $\Delta T_{кип}$ (з п. **9.8.4**).

З додаванням розчиненої речовини тиску насиченого пару розчину за сталої температури зменшується. Щоб відновити його на той самий рівень (атмосферного тиску) потрібно збільшити температуру. Через це з додаванням розчиненої речовини температура кипіння збільшується.
Правильна відповідь 1 бал

9.8.6. **Розрахуйте** ентальпію випаровування води, використовуючи дані з п. **9.8.2.**
Залежність тиску насиченої пари розчинника від температури:

$$\ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) = \frac{\Delta H_{вип}}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

$\Delta H_{вип}(H_2O) = \ln(p_2/p_1)*R/(1/T_1-1/T_2) = \ln(101/3{,}17)*8{,}31/(1/298-1/373) =$ **42,6 кДж/моль**
Правильна відповідь 1 бал

9.8.7. **Розрахуйте** температуру кипіння глінтвейну, вважаючи, що вино складається з 88% H_2O, 12% C_2H_5OH за об'ємом! $\rho(C_2H_5OH) = 0,79$ г/мл, $T_{кип}(C_2H_5OH) = 78^{\circ}C$

1) Спочатку треба розрахувати молярні частки H_2O та C_2H_5OH:

$V(H_2O) = 880$ мл

$V(C_2H_5OH) = 120$ мл

$n(H_2O) = \rho(H_2O)V(H_2O)/M(H_2O) = 48,89$ моль

$n(C_2H_5OH) = \rho(C_2H_5OH)V(C_2H_5OH)/M(C_2H_5OH) = 2,06$ моль

$x(H_2O) = n(H_2O)/(n(C_{12}H_{22}O_{11}) + n(H_2O) + n(C_2H_5OH)) = 48,89/51,53 =$ **94,9%**

$x(C_2H_5OH) = n(C_2H_5OH)/(n(C_{12}H_{22}O_{11}) + n(H_2O) + n(C_2H_5OH)) = 2,06/51,53 =$ **4%**

Правильна проміжна відповідь 1,5 балів

2) Тиск насиченої пари такої суміші буде визначатися парціальними тисками H_2O та C_2H_5OH:

$p = p(H_2O) + p(C_2H_5OH) = p^0(H_2O)x(H_2O) + p^0(C_2H_5OH)x(C_2H_5OH)$

За температури кипіння $p = p_{кип} = p_{атм} = 101$ кПа

$p^0(C_2H_5OH) = p_{атм}e^{\Delta Hвип(C2H5OH)/R*(1/Tкип(C2H5OH)-1/T2)}$

$p^0(H_2O) = p_{атм}e^{\Delta Hвип(H2O)/R*(1/Tкип(H2O)-1/T2)}$

Сумарно 1,5 балів (0,5 балів за $p = p(H_2O)x(H_2O) + T(C_2H_5OH)x(C_2H_5OH)$)

3) $\Delta H_{вип}(H_2O) \approx \Delta H_{вип}(C_2H_5OH) = \Delta H_{вип} = 42,6$ кДж/моль. Тоді підставляючи усе в перші рівняння з 2):

$p_{атм} = x(H_2O)p_{атм}e^{\Delta Hвип/R*(1/Tкип(H2O)-1/T2)} + x(C_2H_5OH)p_{атм}e^{\Delta Hвип/R*(1/Tкип(C2H5OH)-1/T2)}$

$1 = 0,94e^{5106/373}/e^{5106/T2} + 0,04e^{5106/351}/e^{5106/T2}$

$T_2 = 372$ K

Сумарно 3 бали

10 клас

Завдання 10.1. (*Автор: Маханькова Валерія)*

Питання	10.1.1	10.1.2	10.1.3	10.1.4	10.1.5	Сума
Перевірка	**2**	**2**	**3**	**1**	**2**	**10**

Вміст Нітрогену в органічних сполуках можна визначити за методом К'єльдаля. Наважку речовини обробляють концентрованою сульфатною кислотою, при цьому утворюється йон амонію. Далі додають концентрований розчин натрій гідроксиду, а утворений аміак переганяють через хлоридну кислоту відомого об'єму та концентрації. Надлишок хлоридної кислоти відтитровують стандартним розчином гідроксиду натрію.

10.1.1. Наведіть рівняння реакцій, що відбуваються.

Схематично розклад нітрогенвмісної органічної сполуки у присутності конц. сульфатної кислоти можна представити, наприклад, як $R\text{-}NH_2 \rightarrow \mathbf{NH}^+$

$NH_4^+ + NaOH \rightarrow \mathbf{NH_3} + Na^+ + H_2O$ – при обробці розчином натрій гідроксиду

$NH_3 + HCl \rightarrow \mathbf{NH_4Cl}$ – поглинання аміаку розчином хлоридної кислоти

$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$

10.1.2. **Обчисліть** pH утвореного розчину до початку титрування

pH розчину обумовлений HCl

$$[H^+] = \frac{48.8 * 0.1050}{100} = 0.051 \text{ моль/л}$$

$$pH = -lg[H^+] = \mathbf{1.29}$$

10.1.3. **Обчисліть** pH розчину у точці еквівалентності (коли додано 48,80 мл 0,1050 М розчину гідроксиду натрію)

У точці еквівалентності pH обумовлений гідролізом NH_4Cl

$$[H^+] = \sqrt{K_a C} = \sqrt{5{,}7 \cdot 10^{-10} \frac{100*0{,}1005 - 48{,}8*0{,}1005}{100+48{,}8}} = 4.34 * 10^{-6} \text{моль/л}$$

$$pH = -lg[H^+] = \mathbf{5,36}$$

10.1.4. **Який** з перерахованих індикаторів найкраще використати для цього титрування? Відповідь поясніть.

Вибір індикатора здійснюється із міркувань найближчого значення pT індикатора до pH у точці еквівалентності (при цьому буде найменша похибка визначення) – із перерахованих в умові **бромфеноловий червоний**

10.1.5. **Розрахуйте** вміст Нітрогену в зразку (у мас. %).

$$n(N)_{\text{у зразку}} = 0.1 * 0.1005 - 0.0488 * 0.1050 = 4.926 * 10^{-3} \text{моль}$$

$$m(N)_{\text{у зразку}} = 4.926 * 10^{-3} * 14.01 = 0.0690 \text{ г}$$

$$\omega = x = \frac{0{,}06900}{0{,}3575} * 100\% = \mathbf{19{,}3\%}$$

Завдання 10.2. *(Автор Друженко Т. В.)*

Оцінка за задачу (заповнюється журі)

Питання	10.2.1	10.2.2	10.2.3	10.2.4	10.2.5	Сума
Перевірка	**3**	**2**	**2**	**2**	**1**	**10**

10.2.1. Оцініть pH лимонного соку

Вважаємо, що дисоціація протікає лише за першою стадією, та й то незначною мірою: $H_3A = H^+ + H_2A^-$, $[H_3A] \approx C_0(H_3A)$, $[H^+] \approx [H_2A^-]$.

$$K_{a1} \approx [H^+]^2 / C_0(H_3A)$$

Знаходимо значення $[H^+] \approx (C_0(H_3A) \cdot K_{a1})^{1/2}$ і логарифмуємо його.

pH = 1,86

10.2.2. Запишіть рівняння реакції та розрахуйте pH утвореного розчину.

$H_3A + NaOH = NaH_2A + H_2O$

$pH = pK_{a1} + lg([H_2A^-]/[H_3A])$

$pH = 3,13.$

10.2.3. Запишіть рівняння реакцій та розрахуйте pH утвореного розчину.

$H_3A + NaOH = NaH_2A + H_2O$

$NaH_2A + NaOH = Na_2HA + H_2O$

$pH = pK_{a2} + lg([HA^{2-}]/[H_2A^-])$

$pH = 4,28.$

10.2.4. В якому об'ємному співвідношенні потрібно змішати 0,02 М розчин оцтової кислоти (pK_a = 4,76) з 0,04 М розчином натрій ацетату, аби одержати розчин з тим же pH, що і в пункті 3? Якщо Ви не розв'язали пункт 3, прийміть значення pH за 4,5.

$lg(C_{AcONa}V_{AcONa} / C_{AcOH}V_{AcOH}) = pH - pK_a$

$pH = 4,28$ $V(NaOAc)/V(AcOH) = 1/6 = 0,17$

$pH = 4,5$ $V(NaOAc)/V(AcOH) = 0,27$

10.2.5. Чи можливо приготувати буферний розчин з цим же значенням pH, маючи водні розчини хлориду амонію і аміаку (pK_b = 4,75)?

Ні, одержаний буфер буде лужним.

Завдання 10.3. *(Автор Кудрик О. В.)*

Оцінка за задачу (заповнюється журі)

Питання	**10.3.1**	**10.3.2**	**10.3.3**	**10.3.4**	**10.3.5**	**10.3.6**	**10.3.7**	**10.3.8**	**10.3.9**	**Σ**
Перевірка	**1,5**	**1**	**1**	**1**	**1**	**0,75**	**1,75**	**1,5**	**0,5**	**10**

10.3.1. Визначте сполуки **X**, **Y**, **Z**, **A**, **B**, **C**. Підтвердіть розрахунком.

C – хлорид невідомого металу.

M(X) = 35,45n/0,3506 – 35,45n = 65,66n

n = 3, M(X) = 197 г/моль, X – Au.

X – Au	**Y –** HCl	**Z –** HNO_3
A – $HAuCl_4$	**B –** AuI	**C –** $AuCl_3$

10.3.2. Напишіть рівняння реакцій, що відповідають підкресленим фрагментам.

$Au + HNO_3 + 4\ HCl \rightarrow HAuCl_4 + NO + 2H_2O$
$HAuCl_4 + 3\ NaI = AuI + 3\ NaCl + HCl + I_2$
$I_2 + 2\ Na_2S_2O_3 = 2\ NaI + Na_2S_4O_6$
$2\ Au + 3\ Cl_2 = 2\ AuCl_3$
$AuCl_3 + HCl = HAuCl_4$

10.3.3. Обчисліть вміст металу **X** у наважці.

$m\ (X) = V(Na_2S_2O_3)*C(Na_2S_2O_3)*M(Au)*10/2 = 0{,}197$ г $0{,}197/0{,}240 = 82{,}1\%$

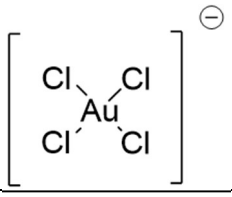
10.3.4. Як зміниться результат титрування, якщо не проводити виділену курсивом операцію?

Азотна кислота окиснює йодид та, якщо залишиться в надлишку, тіосульфат. також тіосульфат розкладається у сильнокислому середовищі. Результат титрування буде значно відрізнятися від дійсного вмісту золота.

10.3.5. Наведіть 2 інші реагенти або суміші реагентів, що здатні перевести метал **X** у розчинну форму.

H_2SeO_4, Br_2, $HClO_4$, $NaCN/O_2$.

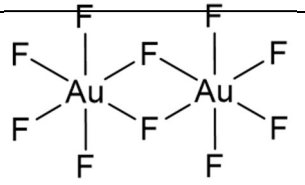
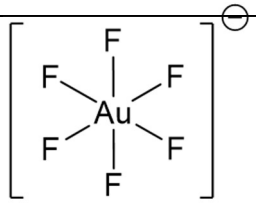
10.3.6. Намалюйте структуру аніону сполуки **A**, вкажіть геометрію та гібридизацію центрального атому.

 Структура:
Геометрія: плоский квадрат
Гібридизація: dsp^2

10.3.7. Визначте сполуки **D**, **E**, **F**. Підтвердіть розрахунком.

Співвідношення Au до F у сполуці G: Au : F = 0,5743/197 : 0,3324/19 = 1:6 На залишок – 197/0,5743 – 197 – 19*6 = 32 г/моль, що відповідає катіону O_2^+		
D – AuF_5	**E** – AuF_3	**G** – $[O_2]^+[AuF_6]^-$

10.3.8. Намалюйте структуру сполуки **D** та аніону сполуки **G**, вкажіть геометрію центрального атому. Вкажіть ступінь окиснення **X** у цих сполуках. Відомо, що сполука **D** існує у вигляді димеру.

D:	
 Структура:	
Геометрія: октаедр	Ступінь окиснення: +5
G:	
 Структура:	
Геометрія: октаедр	Ступінь окиснення: +5

10.3.9. Напишіть реакції сполуки **D** з KF та з KrF_2.

$KF + AuF_5 \rightarrow KAuF_6$
$KrF_2 + AuF_5 \rightarrow [KrF]^+[AuF_6]^-$

Завдання 10.4. *(Автор Копа І. Д.)*

Оцінка за задачу (заповнюється журі)

Питання	**10.4.1**	**10.4.2**	**10.4.3**	**10.4.4**	**10.4.5**	**10.4.6**	**Сума**
Перевірка	**2,4**	**1,2**	**1,2**	**0,6**	**3**	**1,6**	**10**

10.4.1. Розрахуйте ентальпії $\Delta H_x°$, $\Delta H_y°$ та $\Delta H_z°$ реакцій:

A. $NH_3 + 3/4\ O_2 = 1/2\ N_2 + 3/2\ H_2O_{(р)}$

$\Delta H_x° = -\Delta H_2° + 3/2\Delta H_3° =$ **$-382{,}5$ кДж·моль$^{-1}$**

B. $NH_3 + 5/4\ O_2 = NO + 3/2\ H_2O_{(г)}$

$\Delta H_y° = \Delta H_x° - 3/2\Delta H_1° - \Delta H_4° =$ **$-225{,}2$ кДж·моль$^{-1}$**

C. $NH_3 + NO = N_2 + H_2O_{(г)} + 1/2\ H_2$

$\Delta H_z° = -\Delta H_2° + \Delta H_4° + \Delta H_3° - \Delta H_1° =$ **$-286{,}9$ кДж·моль$^{-1}$**

10.4.2. Визначте, на скільки градусів можна нагріти воду масою 10 кг, спалюючи 34 г аміаку за реакціями **A** та **B**.

$\nu(NH_3) = 2$ моль

Реакція A: $Q(A) = \nu(NH_3)\cdot\Delta H_x^\circ = -765$ кДж $= cm\Delta T$

$$\Delta T = \frac{Q(A)}{c\cdot m} = \frac{765000}{4200\cdot 10} = \mathbf{18,2}\ ^\circ C$$

Реакція B: $Q(A) = \nu(NH_3)\cdot\Delta H_y^\circ = -450,4$ кДж $= cm\Delta T$

$$\Delta T = \frac{Q(A)}{c\cdot m} = \frac{450400}{4200\cdot 10} = \mathbf{10,7}\ ^\circ C$$

10.4.3. Визначте ентальпію атомізації (розпад на атоми) 1 моль аміаку.

Реакції розпаду N_2 та H_2:

$N_2 = 2N$; $\Delta H_a^\circ = 945,3$ кДж·моль$^{-1}$

$H_2 = 2H$; $\Delta H_b^\circ = 432,1$ кДж·моль$^{-1}$

Реакція синтезу аміаку:

$1/2\ N_2 + 3/2\ H_2 = NH_3$; $\Delta H_2^\circ = -46,2$ кДж·моль$^{-1}$

Реакція атомізації: $NH_3 = N + 3H$; ΔH_r° - ?

$\Delta H_r^\circ = -\Delta H_2^\circ + 1/2\Delta H_a^\circ + 3/2\Delta H_b^\circ =$ **1167 кДж·моль$^{-1}$**

10.4.4. Зробіть припущення про знак ентропії реакції **A** ($\Delta S_x^\circ > 0$ або $\Delta S_x^\circ < 0$). Поясніть свій вибір.

$NH_3 + 3/4\ O_2 = 1/2\ N_2 + 3/2\ H_2O_{(p)}$

Кількість моль газоподібних речовин від реагентів до продуктів падає (реагентів – 1,75 моль, продуктів – тільки 0,5 моль). Загальна хаотичність системи падає, тому знак ентропії повинен бути $\Delta S_x^\circ < 0$

10.4.5. Користуючись даними таблиці нижче, визначте ентропію та енергію Гіббса реакцій **B** та **C** при 25 °C. Зробіть висновок, про можливість їх протікання при 25 °C.

Речовина	NH_3	O_2	N_2	NO	$H_2O_{(г)}$	H_2
S°, Дж·моль$^{-1}$·К	192,45	205,14	191,61	210,76	188,83	130,68

B. $NH_3 + 5/4\ O_2 = NO + 3/2\ H_2O_{(г)}$

$\Delta S_r° = 210{,}76 + 3/2 \cdot 188{,}83 - 192{,}45 - 5/4 \cdot 205{,}14 =$ **45,13 Дж·моль$^{-1}$·К**

$\Delta G_r° = \Delta H_y° - T \cdot \Delta S_r° = -225200 - 298 \cdot 45{,}13 =$ **-238,65 кДж·моль$^{-1}$**

C. $NH_3 + NO = N_2 + H_2O_{(г)} + 1/2\ H_2$

$\Delta S_r° = 191{,}61 + 188{,}83 + 1/2 \cdot 130{,}68 - 192{,}45 - 210{,}76 =$ **42,57 Дж·моль$^{-1}$·К**

$\Delta G_r° = \Delta H_z° - T \cdot \Delta S_r° = -286900 - 298 \cdot 42{,}57 =$ **-299,59 кДж·моль$^{-1}$**

Для обох реакцій $\Delta G_r° < 0$, отже обидві **самочинно** йдуть при 25 °C.

10.4.6. Визначте $S°(H_2O_{(р)})$ у Дж·моль$^{-1}$·К.

$H_2O_{(г)} = H_2O_{(р)}$, $\Delta H_1° = -44$ кДж·моль$^{-1}$

$\Delta G_r° = \Delta H_1° - T \cdot \Delta S_r° = 0$

$\Delta S_r° = \Delta H_1°/T = -44000/373 = -118$ Дж·моль$^{-1}$·К

$\Delta S_r° = S_f°(H_2O_{(р)}) - S_f°(H_2O_{(г)}) = -118$ Дж·моль$^{-1}$·К $S_f°(H_2O_{(р)})$

$= -118 + 188{,}83 =$ **70,83 Дж·моль$^{-1}$·К**

Завдання 10.5. *(Автор Іваниця М. О.)*

Оцінка за задачу (заповнюється журі)

Питання	10.5.1	10.5.2	10.5.3	10.5.4	10.5.5	10.5.6	10.5.7	Сума
Перевірка	**0,75**	**0,75**	**1,5**	**1,5**	**2,5**	**1,5**	**1,5**	**10**

10.5.1. Визначте порядок реакції за **X** та підтвердіть розрахунком.

Порядок реакції за **X**: 1

Місце для розрахунку: зміна концентрації реагенту в два рази за однакові проміжки часу характерна для реакцій першого порядку. Для підтвердження гіпотези можемо побудувати графік t від ln[X] або розрахувати значення констант швидкості реакції для кількох точок (значення констант мають співпадати).

10.5.2. Запишіть кінетичне рівняння реакції.

Кінетичне рівняння (1): $\frac{d[Y]}{dt} = k[X]$

10.5.3. Розрахуйте відповідну константу швидкості k_1 та визначте час напіврозпаду **X** у водному розчині.

$k1 = \frac{1}{t} ln \frac{[X0]}{[Xt]}$	
k_1: $1.62 \cdot 10^{-5}$ $с^{-1}$ або $5{,}832 \cdot 10^{-2}$ $год^{-1}$	$t_{1/2}$: 11,883 год

10.5.4. Запишіть кінетичне рівняння для другої стадії запропонованого механізму та розрахуйте константу швидкості утворення **Z**.

Для перевірки порядків за кожним з реагентів необхідно порівняти зміну початкової швидкості реакції при заміні концентрації лише одного реагенту. $k2 = \frac{v}{[Y][G]}$	
Кінетичне рівняння (2): $\frac{d[Z]}{dt} = k[Y][G]$	k_2: 0,64 $М^{-1}с^{-1}$

10.5.5 Запишіть сумарне кінетичне рівняння процесу **X** + **G** → **Z**, та вкажіть порядки реакції за кожним з реагентів

Сумарне кінетичне рівняння:

$$\frac{d[Z]}{dt} = k_2[Y][G]$$

Оскільки константа швидкості другої стадії значно більша за константу першої стадії, припускаємо, що швидкість використання **Y** дорівнює швидкості утворення **Y** ($\frac{d[Y]}{dt} = 0$)

$k_1[X]=k_2[Y][G]$

$[Y] = \frac{k1[X]}{k2[G]}$, при підстановці в $\frac{d[Z]}{dt} = k_2[Y][G]$

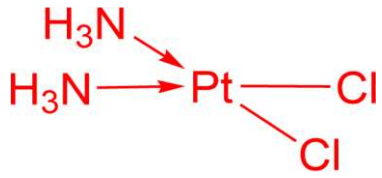
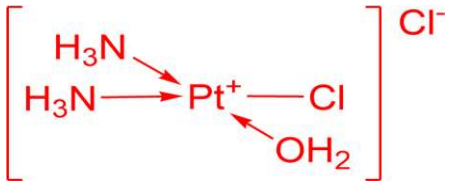
Одержуємо $\frac{d[Z]}{dt} = \mathbf{k_1[X]}$

Порядок реакції за **X**: 1	Порядок реакції за **G**: 0

10.5.6. Визначте метал **M** та склад сполуки **X**.

Знаючи масу AgCl, який утворився, визначаємо масову частку Cl в сполуці, і знаючи масові частки всіх елементів, окрім **M**, знаходимо масову частку **M**. При n(Cl)= 2 **M** = Pt. За молярною масою сполуки та масовою часткою всіх інших елементів розраховуємо склад сполуки.	
M: Pt	**X:** $[PtCl_2(NH_3)_2]$

10.5.7. Намалюйте структурні формули цис-ізомеру **X** та сполуки **Y**

 **X**	 **Y**

Завдання 10.6. *(Автор Друженко Т. В.)*

Оцінка за задачу (заповнюється журі)

Питання	**10.6.1**	**10.6.2**	**10.6.3**	**Сума**
Перевірка	**4,4**	**3,8**	**1,8**	**10**

10.6.1. Розшифруйте речовини **A**-**Z**, якщо для кожної з них на схемі наведено масову частку елемента, котрий утворює просту речовину **X**.

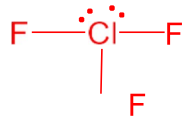
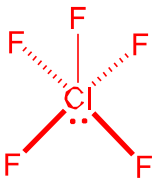
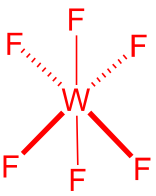
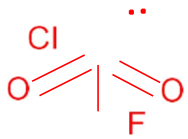
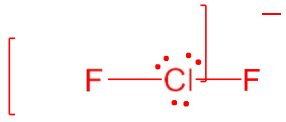
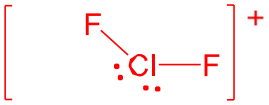
A – Cl_2	**B** – Br_2	**C** – I_2
D – ClF	**E** – ClF_3	**F** – ClF_5
G – BrF	**H** – BrF_3	**K** – BrF_5
L – IF	**M** – IF_3	**N** – IF_5
O – IF_7	**P** – WF_6	**Q** – $Na_2[WO_2F_4]$
R – $K_2[WF_8]$	**S** – $Cs[ClF_2]$	**T** – WF_6
V – $[ClF_2][AsF_6]$	**Y** – $FClO_2$	**Z** – $HClO_3$
X – F_2		

10.6.2. Напишіть рівняння 19 реакцій, згаданих в умові задачі.

1) Cl2 + F2 = 2ClF
2) Cl2 + 3F2 = 2ClF3
3) Cl2 + 5F2 = 2ClF5
4) Br2 + F2 = 2BrF
5) Br2 + 3F2 = 2BrF3

6) $Br_2 + 5F_2 = 2BrF_5$
7) $I_2 + F_2 = 2IF$
8) $I_2 + 3F_2 = 2IF_3$
9) $I_2 + 5F_2 = 2IF_5$
10) $I_2 + 7F_2 = 2IF_7$
11) $W + 6ClF = WF_6 + 3Cl_2$
12) $WF_6 + 2KF = K_2[WF_8]$
13) $WF_6 + 4NaOH = Na_2[WO_2F_4] + 2NaF + 2H_2O$
14) $CsF + ClF = Cs[ClF_2]$
15) $U + ClF_3 = UF_6 + Cl_2$
16) $ClF_3 + AsF_5 = [ClF_2][AsF_6]$
17) $ClF_5 + 2H_2O = FClO_2 + 4HF$
18) $ClF_5 + 3H_2O = HClO_3 + 5HF$
19) $HClO_3 + KOH = KClO_3 + H_2O$

10.6.3. Визначте просторову будову сполук **E**, **F**, **P**, **Y**, а також аніона солі **S** та катіона солі **V**.

 **E**	 **F**	 **P**
 **Y**	 **S**	 **V**

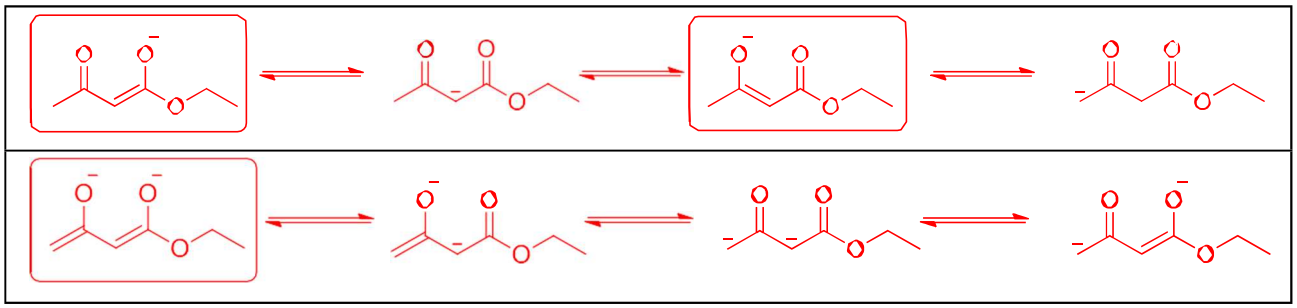
V дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2024

Завдання 10.7. *(Автор Пашко Михайло О.)*

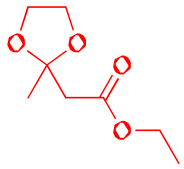
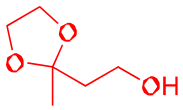
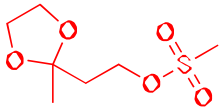
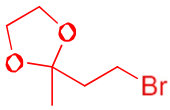
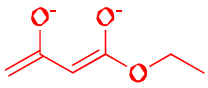
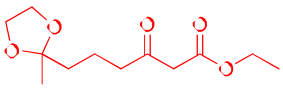
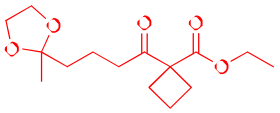
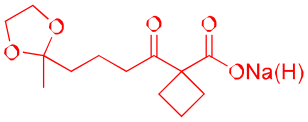
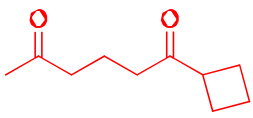
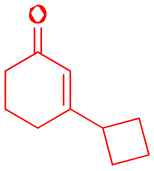
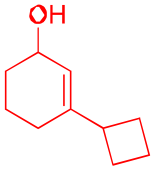
Оцінка за задачу (заповнюється журі)

Питання	10.7.1	10.7.2	10.7.3	10.7.4	10.7.5	Сума
Перевірка	1	5.5	1.5	0.5	1.5	10

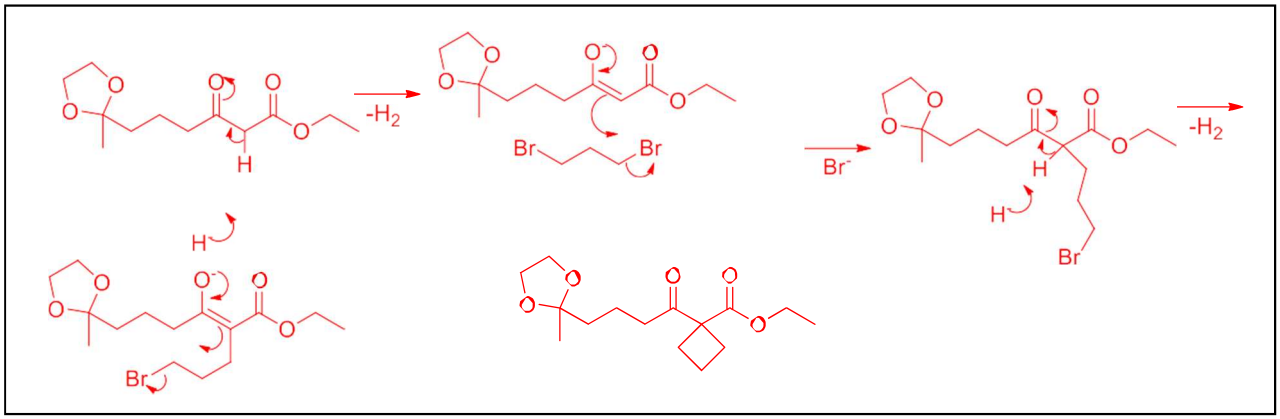
10.7.1. Наведіть всі резонансні структури для моно-депротонованого етил ацетоацетату та для двічі депротонованого етил ацетоацетату. Виділіть структури вклад яких найбільший.



10.7.2. Встановіть структури невідомих сполук.

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

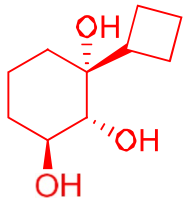
10.7.3 Наведіть механізм перетворення **F** → **G**:



10.7.3. Скільки може існувати енантіомерів та діастереомероів у сполуки **L**?

Енантіомерів: 8 Діастереомероів: 4

10.7.4 Суміш скільки енантіомерів та діастереомероів може утворюватись виходячи з умов даного синтезу та кого з діастереомерів буде більше? Відповідь обґрунтуйте.

Енантіомерів: 4 Діастереомероів: 2 Приєднання OsO_4 до алкену відбувається синхронно з однієї сторони. Вирішальним фактором буде стеричний, тому утворені гідроксильні групи переважно будуть у транс положені до гідроксильної групи у вихідній сполуці.	Основний діастереомер: 

Завдання 10.8. *(Автор Пашко Микола О.)*

Оцінка за задачу (заповнюється журі)

Питання	**10.7.1**	**10.7.2**	**10.7.3**	**10.7.4**	**10.7.5**	**Сума**
Перевірка	**1.5**	**3**	**4**	**1.5**	**1.5**	**10**

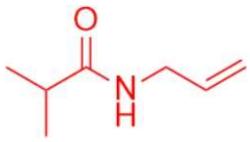
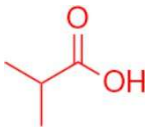
10.8.1. Визначте брутто формулу речовини **X**

ν(C) = 31.36/22.4 = 1.4 моль ν(H) = 2*23.4/18 = 2.6 моль ν(N) = 2*2.24/22.4 = 0.2 моль m(C+H+N) = 1.4*12 + 2.6 + 0.2*14 = 2.55 (менша за вихідну масу, отже в молекулі є кисень) ν(O) = (25.4-22.2)/16 = 0.2 моль Кількості речовин C, H, N, O відносяться як 7:13:1:1, отже брутто формула: **$C_7H_{13}NO$**
X – $C_7H_{13}NO$

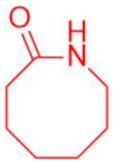
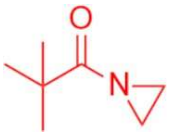
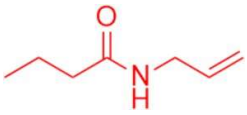
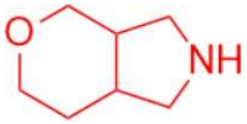
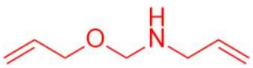
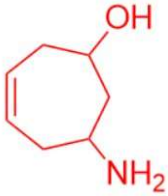
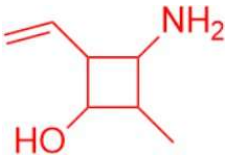
10.8.2. Визначте структуру речовин **X**, **A** та **B**

Оскільки **A** може бути відтитрована гідроксидом натрію, то **A** – органічна кислота. Оскільки **X** і **B** знебарвлюють бромну воду, вони містять у своїй будові подвійний зв'язок.

M(**A**) = 0.2/(0.02273*0.1) = 88 г/моль

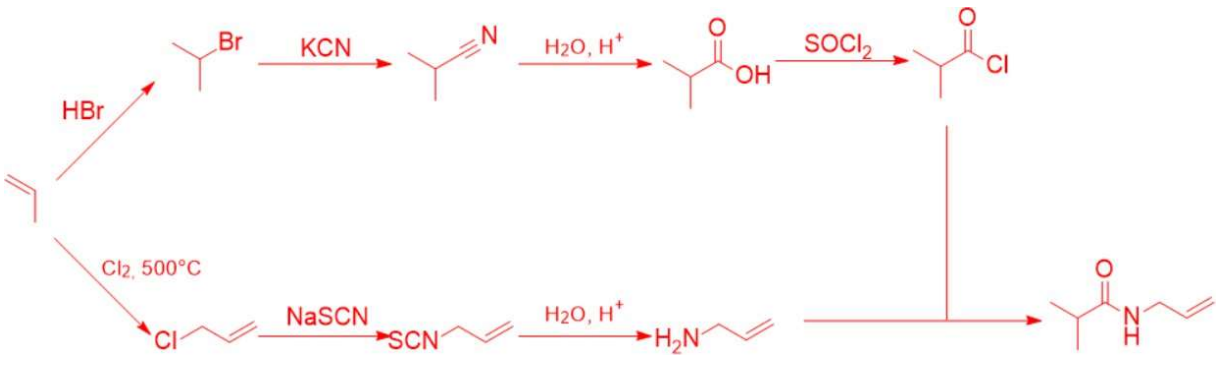
		
X	**A**	**B**

10.8.3. Наведіть будь-який один ізомер речовини **X,** котрий буде відповідати умовам.

			
A	B	c	d
			
E	f	g	h

Приведені варіанти структур є одними з можливих варіантів

10.8.4. Запропонуйте метод синтезу **X** з пропену та неорганічних речовин.



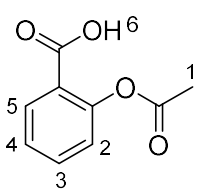
V дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2024

11 клас

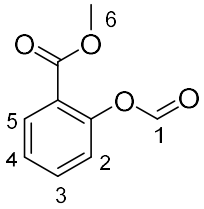
Завдання 11.1. Аспірин *Автор: Григоренко Олександр*

Питання	11.1.1	11.1.2	Сума
Перевірка	4	6	10,0

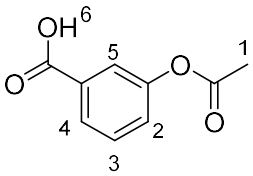
Аспірин (ацетилсаліцилова кислота) є одним з найстаріших лікарських засобів, який досі використовується. Нижче наведено структурну формулу, а також формули його ізомерів **A**–**D**. Кожен із ^{1}H ЯМР спектрів № **1**–**5** відповідає одній з цих сполук.



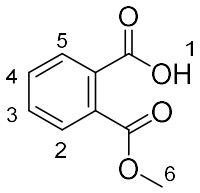
Аспірин



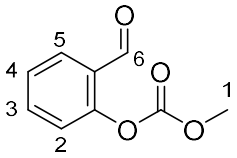
A



B



C



D

11.1.1 <u>Встановіть</u>, який із спектрів № **1**–**5** відповідає аспірину, а які – його ізомерам **A**—**D.**

№ спектру	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**
Сполука	**B**	**D**	**A**	Аспірин	**C**

11.1.2 Використовуючи нумерацію груп атомів Гідрогену, наведену в умові задачі, **<u>співвіднесіть</u>** сигнали в ^{1}H ЯМР спектрах № **1**–**5**.

Спектр № **1**.

Хімічний зсув сигналу, м.ч.	12.88	7.90	7.70	7.40	7.29	2.26
Номер групи атомів	6	4	5	2	3	1

Спектр № **2**.

Хімічний зсув сигналу, м.ч.	10.14	7.88	7.79	7.41	7.20	3.89
Номер групи атомів	6	5	3	2	4	1

Спектр № **3**.

Хімічний зсув сигналу, м.ч.	8.57	7.90	7.76	7.47	7.33	3.81
Номер групи атомів	1	5	3	2	4	6

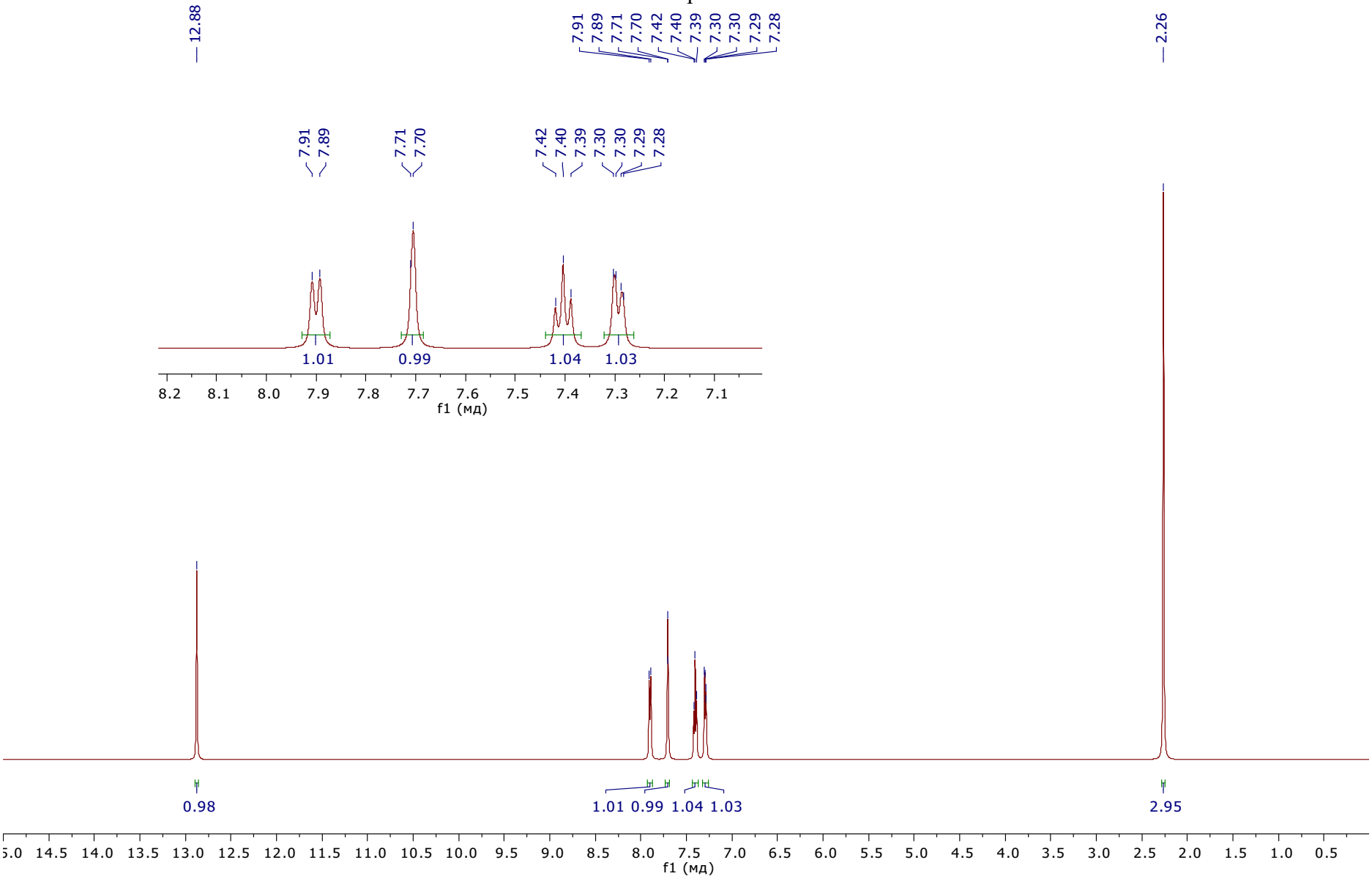
Спектр № **4**.

Хімічний зсув сигналу, м.ч.	11.63	7.96	7.71	7.46	7.24	2.31
Номер групи атомів	6	5	3	4	2	1

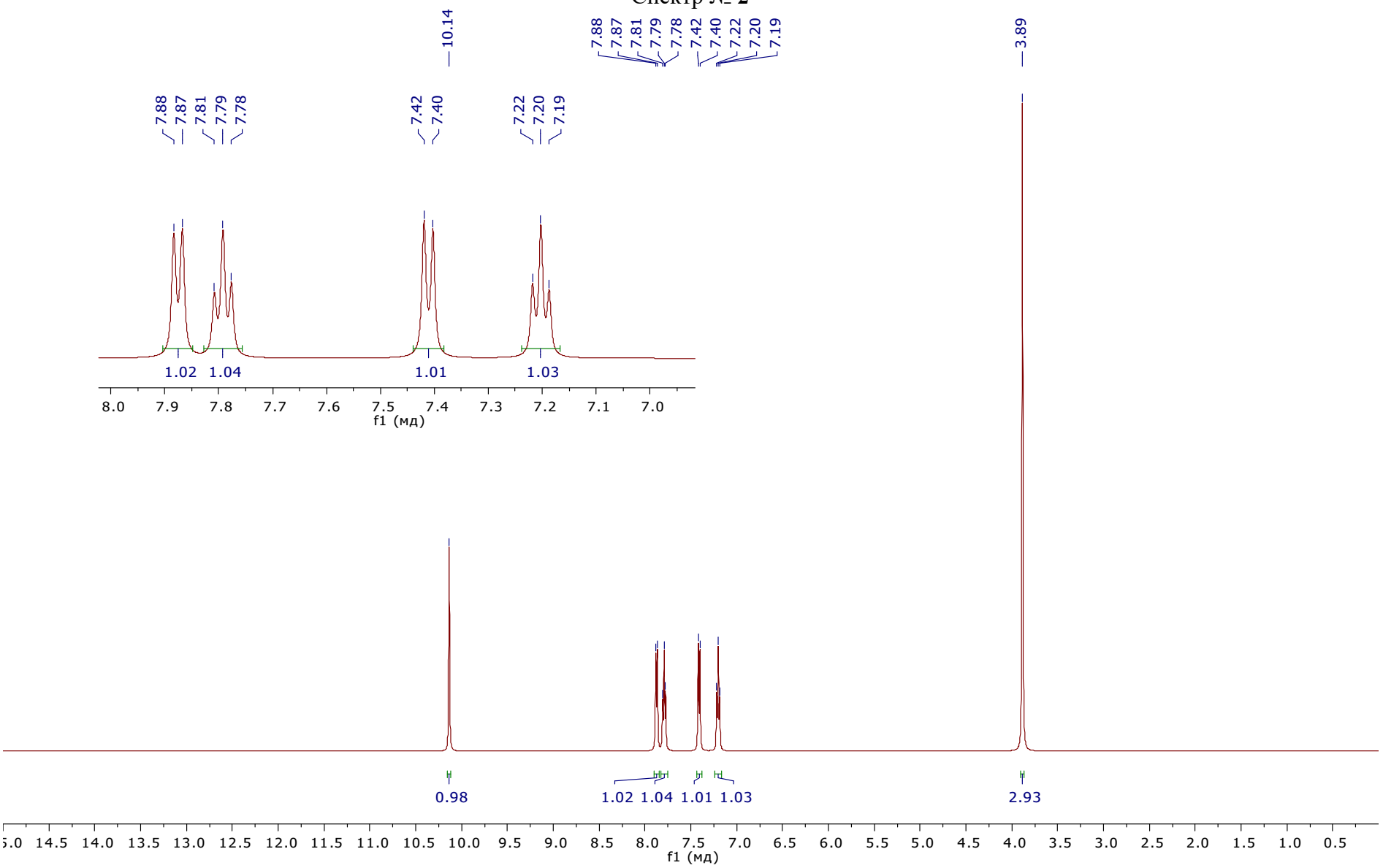
Спектр № **5**.

Хімічний зсув сигналу, м.ч.	12.52	7.90	7.83	7.67	7.54	3.90
Номер групи атомів	1	5 або 2	2 або 5	3 або 4	4 або 3	6

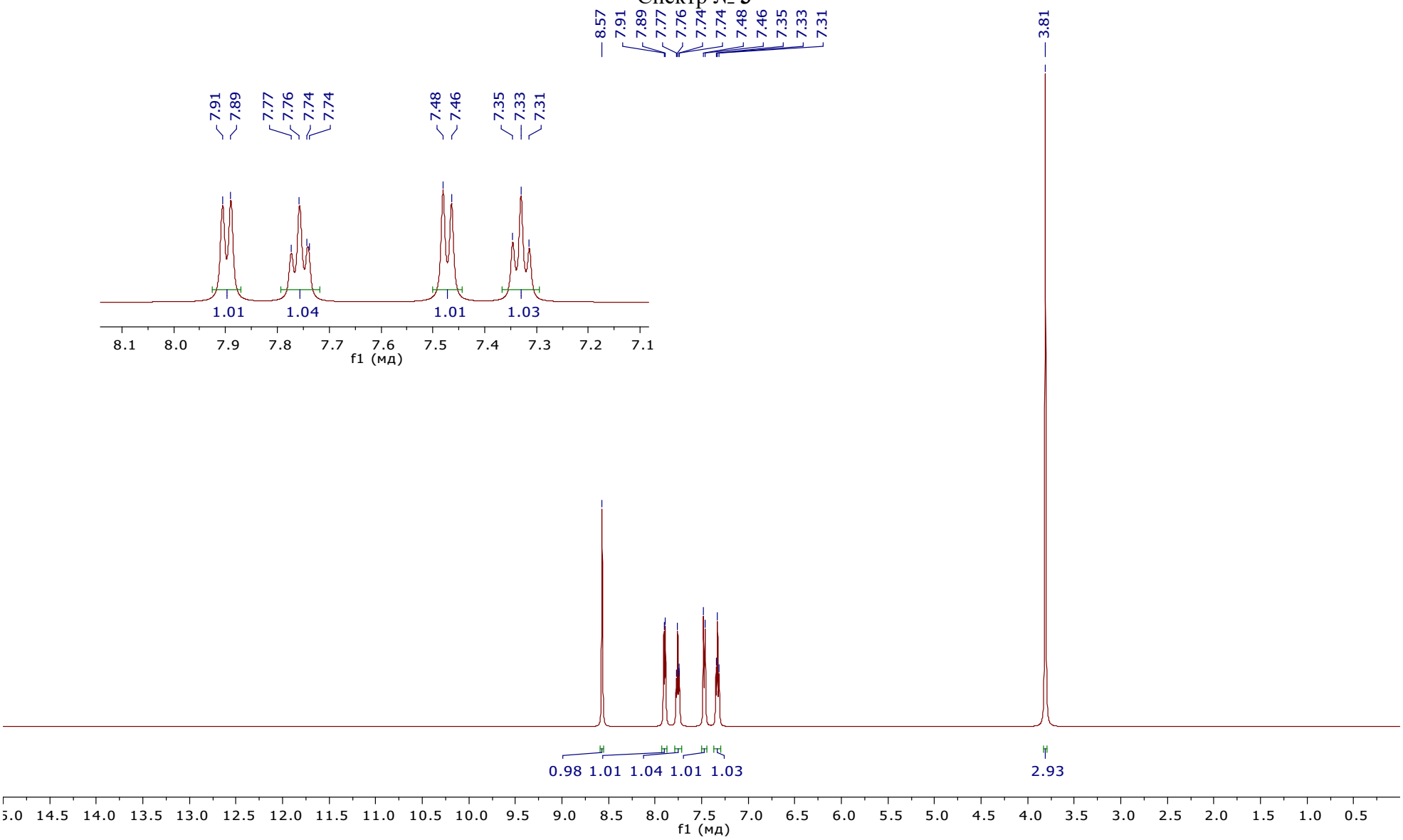
Спектр № **1**


12.88
7.91
7.89
7.71
7.70
7.42
7.40
7.39
7.30
7.30
7.29
7.28
2.26
1.01
0.99
1.04
1.03
f1 (мд)
0.98
1.01 0.99 1.04 1.03
2.95
f1 (мд)

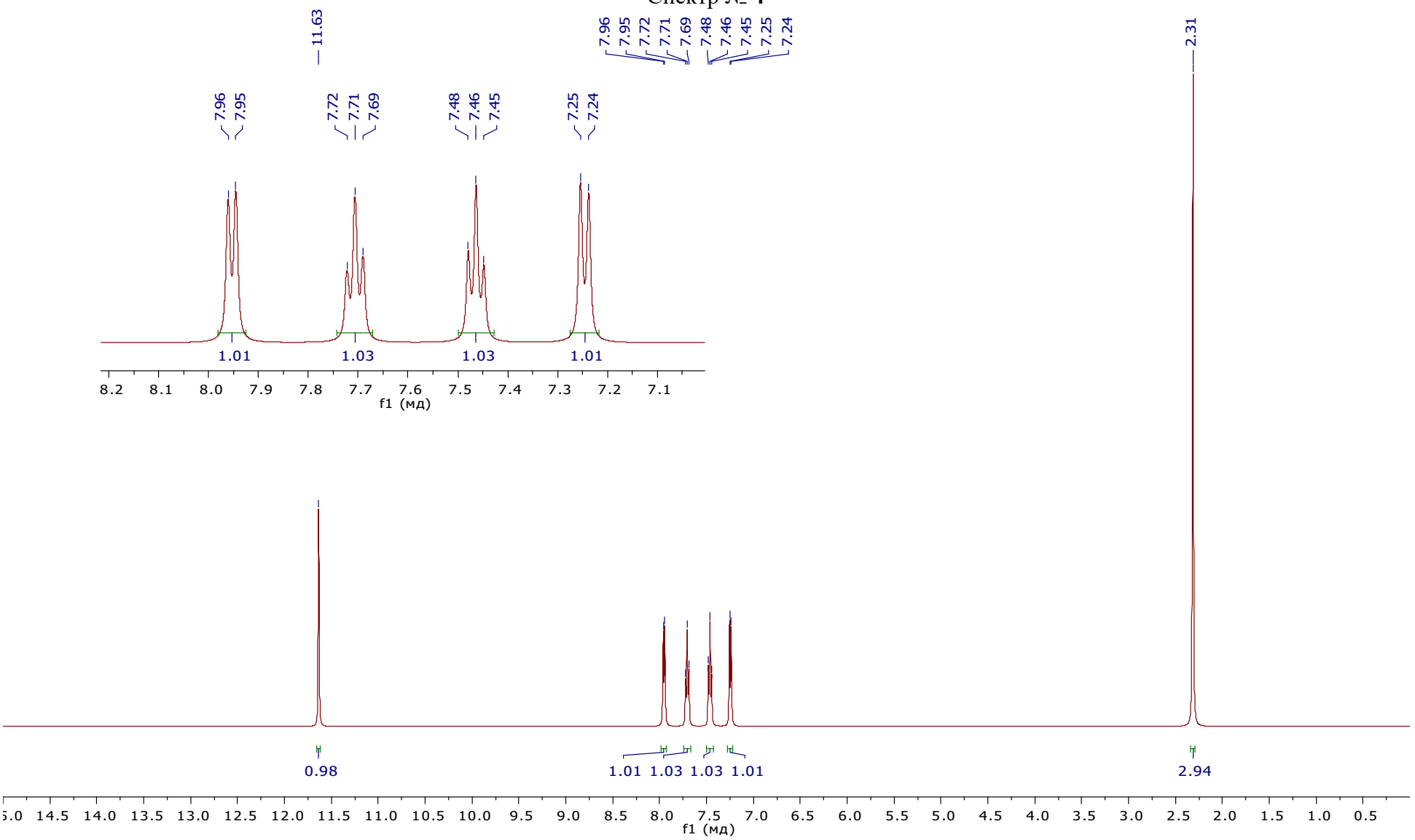
Спектр № **2**


10.14
7.88
7.87
7.81
7.79
7.78
7.42
7.40
7.22
7.20
7.19
3.89
1.02
1.04
1.01
1.03
0.98
2.93
f1 (мд)

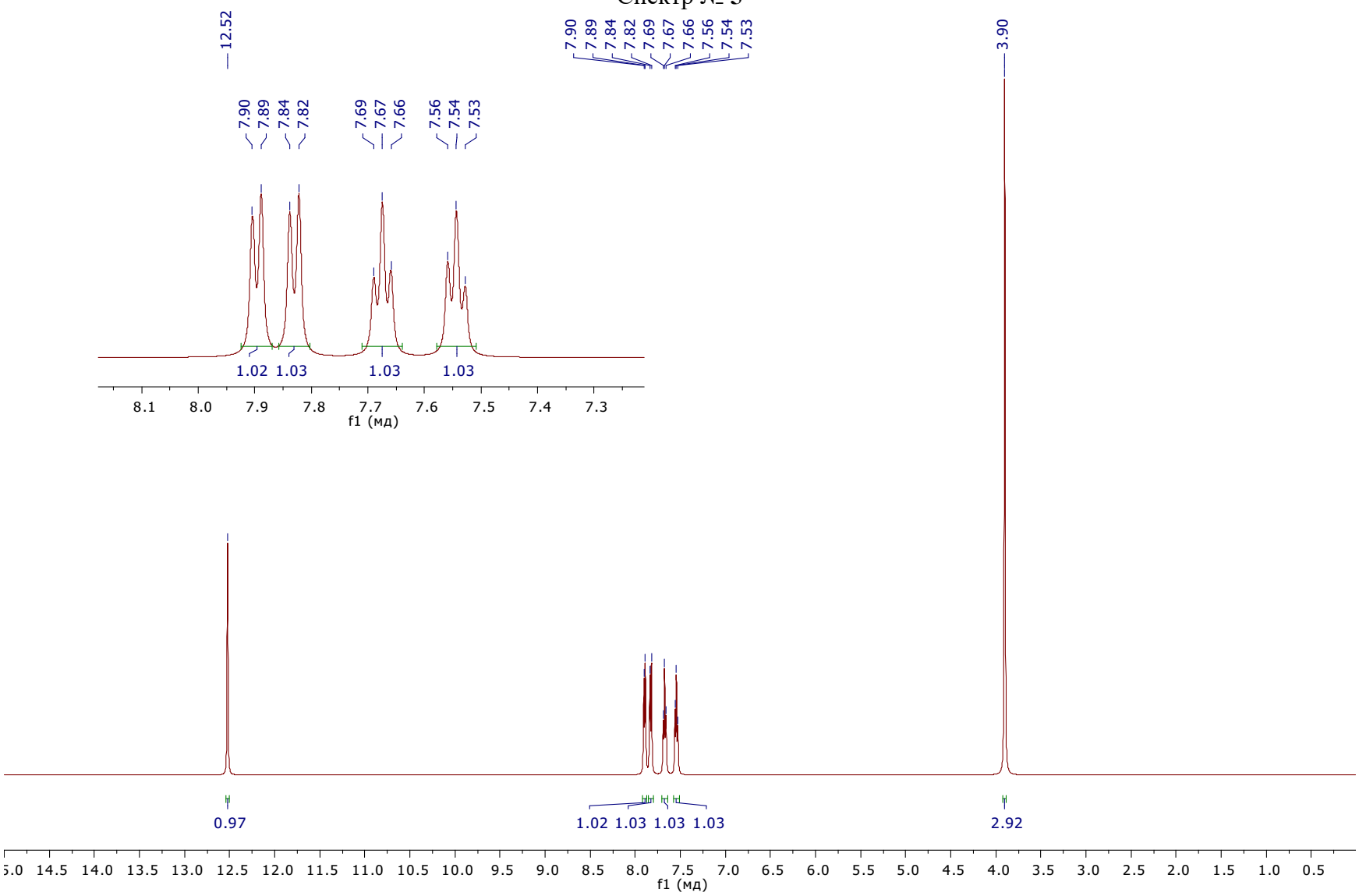
Спектр № **3**


8.57
7.91
7.89
7.77
7.76
7.74
7.74
7.48
7.46
7.35
7.33
7.31
3.81
1.01
1.04
1.01
1.03
f1 (мд)
0.98 1.01 1.04 1.01 1.03
2.93
f1 (мд)

Спектр № **4**


11.63
7.96
7.95
7.72
7.71
7.69
7.48
7.46
7.45
7.25
7.24
2.31
1.01
1.03
1.03
1.01
f1 (мд)
0.98
1.01 1.03 1.03 1.01
2.94
f1 (мд)

Спектр № **5**


12.52
7.90
7.89
7.84
7.82
7.69
7.67
7.66
7.56
7.54
7.53
3.90
1.02 1.03
1.03
1.03
8.1 8.0 7.9 7.8 7.7 7.6 7.5 7.4 7.3
f1 (мд)
0.97
1.02 1.03 1.03 1.03
2.92
5.0 14.5 14.0 13.5 13.0 12.5 12.0 11.5 11.0 10.5 10.0 9.5 9.0 8.5 8.0 7.5 7.0 6.5 6.0 5.5 5.0 4.5 4.0 3.5 3.0 2.5 2.0 1.5 1.0 0.5
f1 (мд)

V дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2024

Завдання 11.2. Основи органічної хімії

Оцінка за задачу (заповнюється журі)

Питання	11.2.1	11.2.2	11.2.3	11.2.4	11.2.5	11.2.6	11.2.7	Сума
Перевірка								**10,0**

Автор: Архипов Антон

Суміш, що складається з 14 мл вуглеводню **A** та 50 мл кисню спалили. Продукти реакції пропустили через надлишок розчину баритової води. При цьому 15 мл газу не було поглинуто. Об'єми газів наведено за н.у.

11.2.1 Визначте формулу вуглеводню **A**, та **напишіть** рівняння відповідних реакцій.

Кількість речовини вуглеводню: 0,014 / 22,4 = 0,625 ммоль
Кількість речовини кисню, що була витрачена на реакцію: 0,035 / 22,4 = 1,562 ммоль
Реакція горіння: $C_xH_y + (x+y/4)O_2 = xCO_2 + y/2\ H_2O$
$n(C_xH_y) / n(O_2) = x + y/4 = 2,5$. Звідки x = 2, y = 2, вуглеводень – C_2H_2
$2C_2H_2 + 5O_2 = 4CO_2 + 2H_2O$
$CO_2 + Ba(OH)_2 = BaCO_3 + H_2O$

Вуглеводень **A** здатний вступати в реакцію гідрування, причому в залежності від каталізатора можливе утворення двох різних продуктів – **B** та **C**.

11.2.2 Напишіть формули вуглеводнів **B** та **C**, **наведіть** каталізатори, які потрібні для одержання кожного з згаданих продуктів.

B – C_2H_4, **C** – C_2H_6. Каталізатори – $Pd/PbSO_4$ та Pd

Вуглеводень **A** можна отримати реакцією твердої сполуки **D** з водою. Єдиними продуктами цієї реакції є вуглеводень **A** та сполука **E**. Відомо, що при реакції 10 г сполуки **D** з надлишком води отримали 3,5 л **A** (н.у.).

11.2.3 Напишіть формули сполук **D** та **E** та **наведіть** рівняння згаданої реакції.

Сполука **D** – карбід металу.
$Me_2(C_2)_n + 2nH_2O = 2Me(OH)_n + nC_2H_2$
Кількість речовини **A**, що утворилася: 0,15625 моль. Звідки:
$M(Me_2(C_2)_n) = 10 / (0.15625 / n)$
$M(Me) = (M(Me_2(C_2)_n) – 24n) / 2$
При n = 2, M(Me) = 40.
Отже метал – кальцій.
D – CaC_2, **E** – $Ca(OH)_2$

При гідруванні двох різних алкенів **F** та **G** продуктом реакції є алкан **X**. На гідрування 5,6 г кожного з вуглеводнів витрачається 2,24 л водню (н.у.).

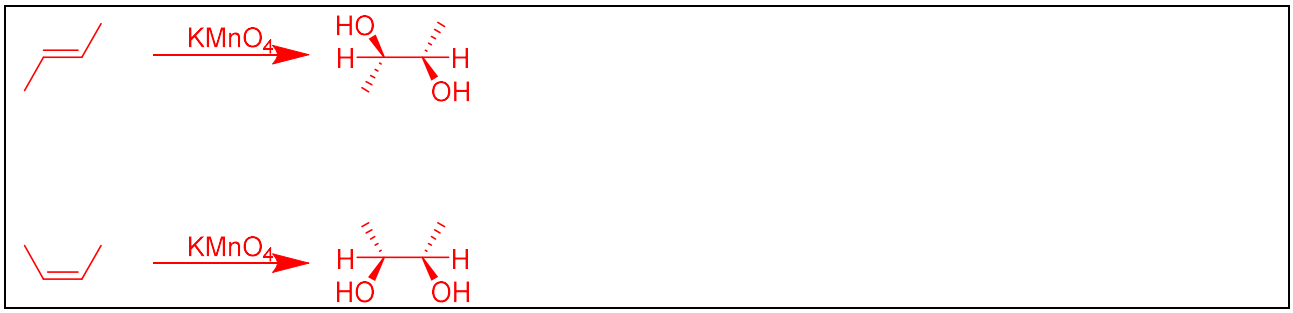
11.2.4 Визначте загальну формулу згаданих вуглеводнів (**F**, **G**, **X**).

$n_F = n_G = nH_2 = 2,24 / 22,4 = 0,1$ моль.
$M_F = M_G = 5,6 / 0,1 = 56$ г / моль
Загальна формула для алкенів – C_nH_{2n}, звідки **F** і **G** мають формулу C_4H_8. **X** – C_4H_{10}.

Під час озонолізу у відновних умовах вуглеводнів **F** та **G** можна отримати лише альдегід **H**, який також можна добути окисненням етанолу.

11.2.5 Напишіть структурні формули усіх згаданих сполук, та **рівняння** усіх згаданих реакцій.

F	G	H
цис CH_3-CH=CH-CH_3	транс CH_3-CH=CH-CH_3	CH_3CHO

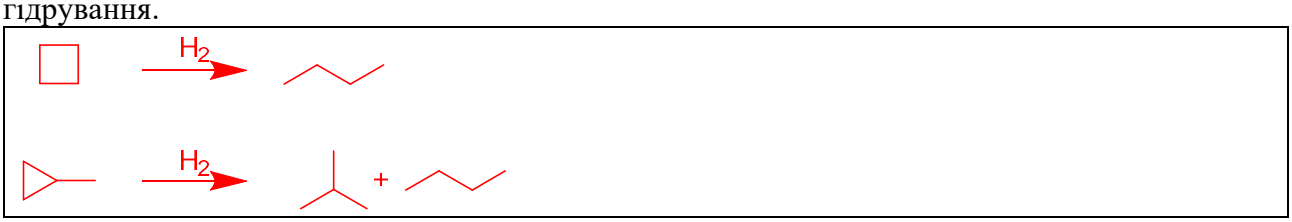


При окисненні вуглеводнів **F** та **G** калій перманганатом продуктами реакцій є два діоли **K** та **L**.

11.2.6 Напишіть структурні формули цих діолів з урахуванням стереохімії та реакції їх отримання.

Окрім вищезгаданих алкенів (**F** та **G**), є ще два вуглеводні **M** та **N** з таким саме складом, які не містять подвійних зв'язків.

11.2.7 Намалюйте структурні формули вуглеводнів **M** та **N** та структурні формули продуктів їх гідрування.



Завдання 11.3. Сільськогосподарська хімічна демографія

Оцінка за задачу (заповнюється журі)

Питання	11.3.1	11.3.2	11.3.3	11.3.4	11.3.5	11.3.6	Сума
Перевірка							**10**

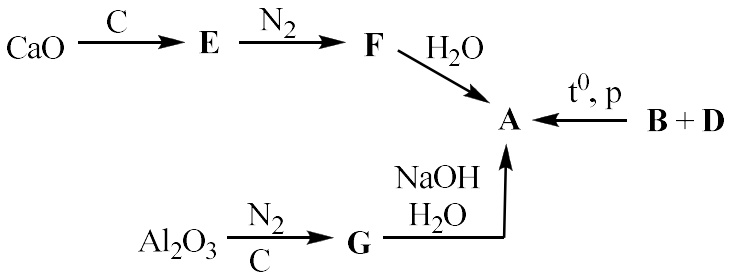
Автор: Друженко Тетяна

Світове виробництво бінарного газу **A** сягає 180 млн т. на рік. Основним його застосуванням є виробництво азотних добрив. Зокрема, в Україні працює Одеський припортовий завод, підприємства «Рівнеазот», «Дніпроазот», Черкаський «Азот» та Сєвєродонецький «Азот», який, на жаль, призупинив роботу через російську окупацію.

Синтез газу **A** з простих речовин **B** та **D** тривалий час був недоступним через інертність газу **B**. Цей процес був розроблений на початку XX ст. німецькими хіміками Фріцом Габером та Карлом Бошем і мав надзвичайні наслідки для людської цивілізації. Так, з 1961 по 2021 рік середня врожайність пшениці у світі зросла з 11 до 35 центнерів з гектара, а рису – з 19 до 48 ц/га. На честь винаходу на території Технологічного інституту Карлсруе встановлено пам'ятник у вигляді колони для синтезу газу **A**.

Відомо альтернативні методи одержання **A** – ціанамідний та нітридний, вихідними сполуками для яких є оксиди кальцію та алюмінію відповідно.

V дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2024



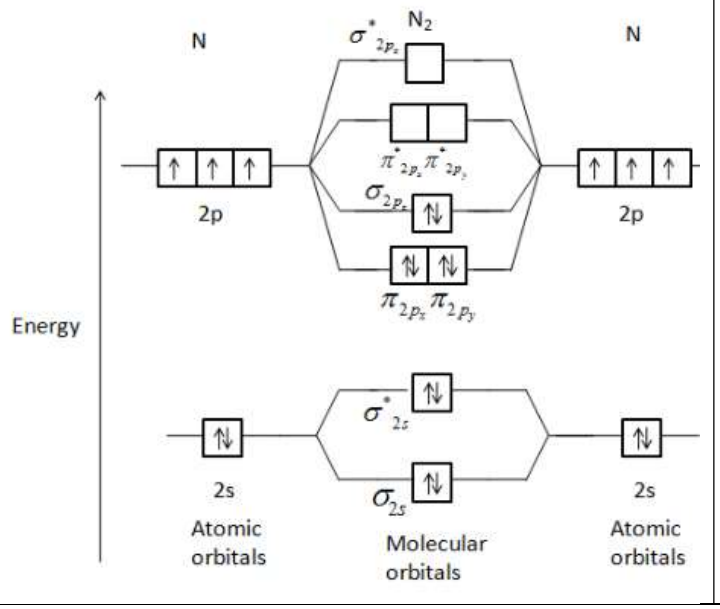
11.3.1 Розшифруйте невідомі сполуки та **напишіть рівняння** відповідних реакцій. Відомо, що при гідролізі сполуки **E** утворюється ацетилен, а масова частка Карбону в речовині **F** становить 15,0%.

$N_2 + 3\ H_2 = 2\ NH_3$
$CaO + 3\ C = CaC_2 + CO$
$CaC_2 + N_2 = CaCN_2 + C$
$CaCN_2 + 3\ H_2O = 2\ NH_3 + CaCO_3$
$Al_2O_3 + N_2 + 6\ C = 2\ AlN + 6\ CO$
$AlN + NaOH + 3\ H_2O = Na[Al(OH)_4] + NH_3$

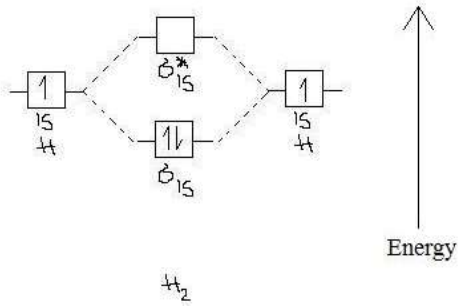
A	B	D	E	F	G
NH_3	N_2	H_2	CaC_2	$CaCN_2$	AlN

11.3.2 Зобразіть молекулярні орбіталі B та **D** на енергетичних діаграмах. **Розрахуйте кратність зв'язку** в речовині **B** та **поясніть** її низьку реакційноздатність.

B



D



КЗ = (6-0)/2 = 3
Азот є інертним, так як міцність потрійного зв'язку вимагає значної енергії активації для його розчеплення

11.3.3 Наведіть три приклади частинок, ізоелектронних молекулі **B**.

CO, CN^-, C_2^{2-}, NO^+, O_2^{2+} тощо

Окрім «класичних» азотних добрив, таких як амоній нітрат, можна вносити у ґрунт культури азотфіксуючих бактерій, зокрема *Azotobacter chroococcum*. Біосинтез газу **A** – багатостадійний процес, який відбувається за сумарним рівнянням

Б + 16 АТФ + 16 H_2O + 8 $\bar{e}$ + 8 H^+ = 2 **A** + H_2 + 16 **H** + 16 **I**

V дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2024

11.3.4 <u>Розшифруйте</u> молекули **H** та **I**, якщо відомо, що це – продукти часткового гідролізу АТФ.

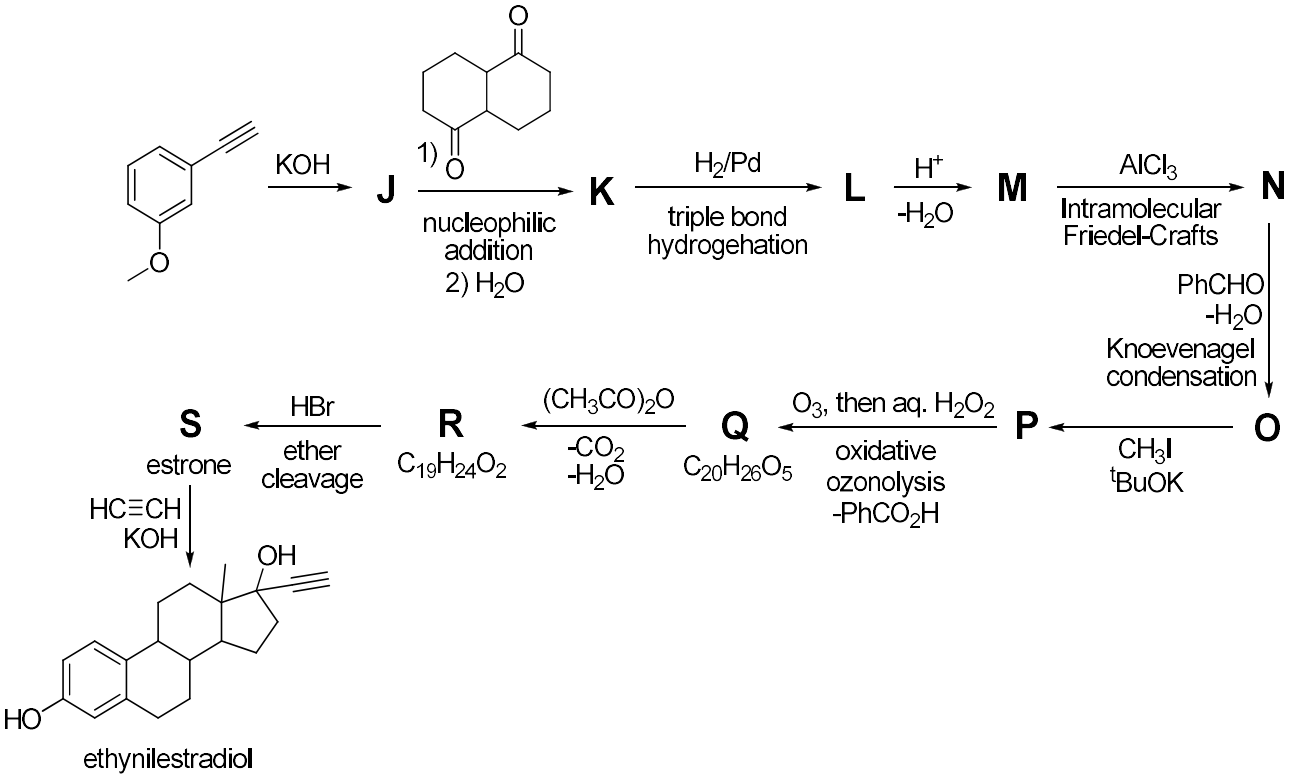
H	**I**
АДФ (у біологічних системах можуть існувати у депротонованих формах)	H_3PO_4

Для одержання однієї тонни газу **A** методом Габера-Боша потрібно 11,5 ГДж електроенергії. Унаслідок розчеплення 1 моль АТФ виділяється 30,5 кДж енергії.

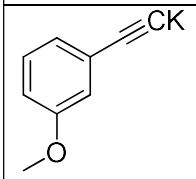
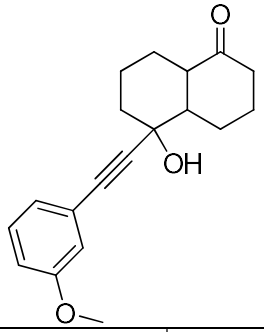
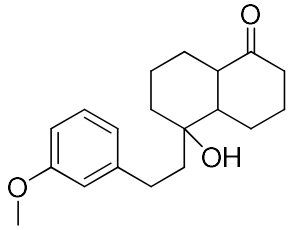
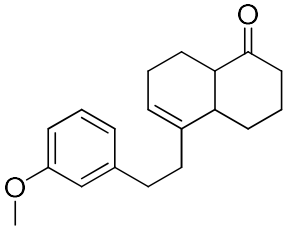
11.3.5 <u>Розрахуйте</u>, скільки енергії витрачається на біосинтез однієї тонни амоніаку, і **<u>порівняйте</u>** із відповідним значенням для процесу Габера-Боша.

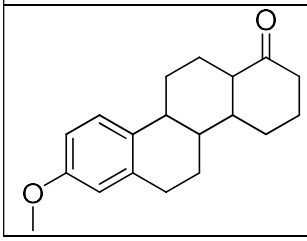
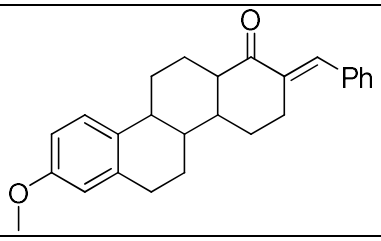
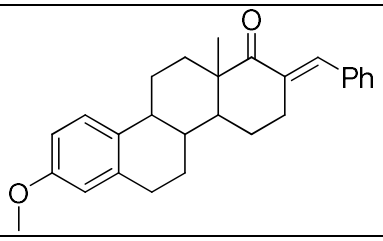
Кількість речовини амоніаку в одній тонні: $10^6/17{,}03 = 58720$ моль Кількість АТФ: $58720 \cdot 8 = 469800$ моль Енергія розчеплення АТФ: $469800 \cdot 30.5 = 28650000$ кДж = 14,3 ГДж Біосинтез аміаку є ще більш енергозатратним процесом, ніж процес Габера-Боша

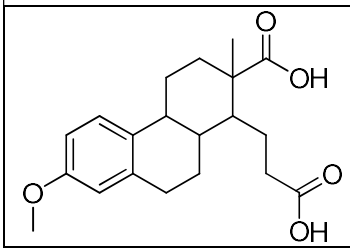
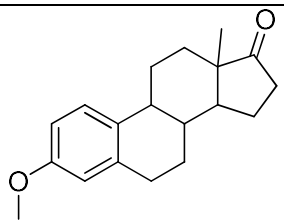
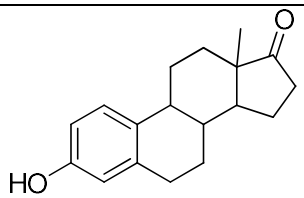
Демографічний вибух, спричинений зокрема підвищенням врожайності зернових культур внаслідок доступності азотних добрив, викликав розвиток засобів контрацепції. Однією з діючих речовин у таблетках для регуляції жіночої фертильності є етинілестрадіон, схему синтезу якого наведено нижче:

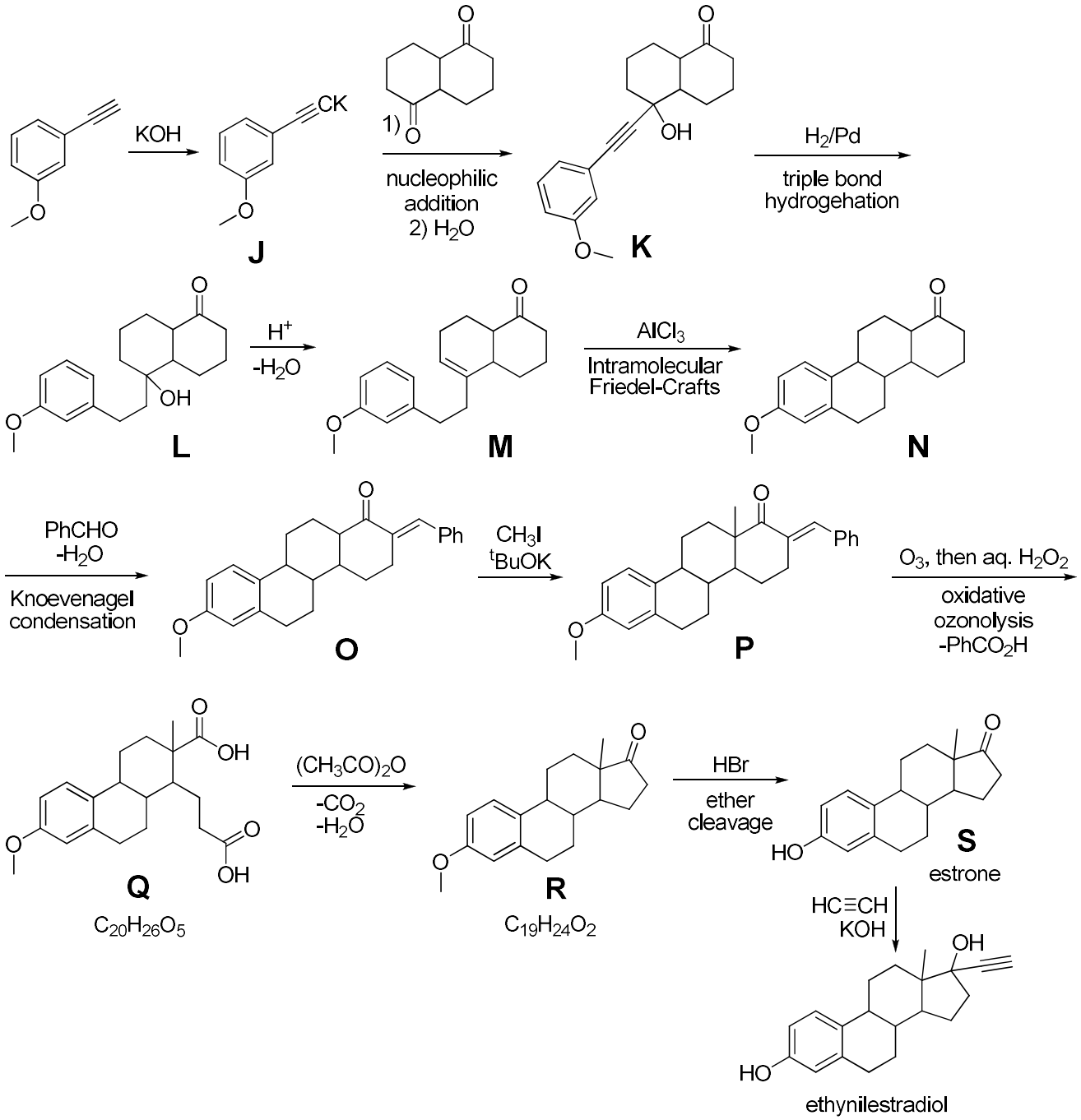


11.3.6 Розшифруйте сполуки **J** – **S**, **наведіть їх структурні формули**.

J	**K**	**L**	**M**
			

N	**O**	**P**
		

Q	**R**	**S**
		



Завдання 11.4. Термодинамічні розрахунки

Оцінка за задачу (заповнюється журі)

Питання	11.4.1		11.4.2	11.4.3	11.4.4	11.4.5	11.4.6	Сума
Перевірка								10

Автор: Кудрик Олександр

Фосфор(V) хлорид – біла кристалічна сполука (т. кип. 167 °C), що існує у рівновазі з фосфор(III) хлоридом у температурному інтервалі 160–250 °C:

$PCl_{5\,(g)} \rightleftharpoons PCl_{3\,(g)} + Cl_{2\,(g)}$

У пунктах 1-5 вважайте, що всі реагенти перебувають у газоподібному стані.

11.4.1 Розрахуйте константу рівноваги цієї реакції при 470 K, використовуючи наведені у таблиці термодинамічні дані:

	$PCl_{5\ (g)}$	$PCl_{3\ (g)}$	$Cl_{2\ (g)}$
$\Delta_f H^0$, кДж/моль	–366,9	–280,0	0
S^0, Дж/(моль·K)	364,0	311,7	222,9

ΔH = –280,0 + 366,9 = 86,9 кДж/моль
ΔS = 222,9 + 311,7 – 364,0 = 170,6 Дж/(моль·K)
ΔG = ΔH – TΔS = 86900 – 470·170,6 = 6718 Дж
ΔG = –RTlnK
K = e^(–ΔG/RT) = e^(–6718/(8,314·470) = 0,179 бар

K = 0,179 бар

Якщо ви не змогли розрахувати константу рівноваги у п. 11.4.1, вважайте що K_p = 0,12 бар.
Наважку 4,17 г фосфор(V) хлориду помістили у герметичний реактор об'ємом 2 л, створили у реакторі високий вакуум і нагріли до 470 K.

11.4.2 Розрахуйте тиск у реакторі при 470 K після встановлення рівноваги.

n (PCl_5) = 0,02 моля
pV = nRT
p_0 = (nRT)/V = (0,02·8,314·470)/2 = 39,1 кПа = 0,391 бар
PCl_5 (g) ⇌ PCl_3 (g) + Cl_2 (g)
0,391 – x x x

$$K_p = \frac{x^2}{0{,}391 - x} = 0{,}179$$

x = 0,189 бар
$P_{заг}$ = 0,391 + x = 0,58 бар

Для K = 0,12: $P_{заг}$ = 0,556 бар

$P_{заг}$ = 0,58 бар

11.4.3 Розрахуйте ступінь перетворення PCl_5 у PCl_3.

0,189/0,391 = 48,3%

для K = 0,12: 42,2%

11.4.4 Як зміниться ступінь перетворення при проведенні реакції у атмосфері аргону?

Не зміниться, бо парціальний тиск аргону не входить у вираз до константи рівноваги; константа рівноваги не залежить від загального тиску

Оскільки ця реакція оборотна, вона може використовуватися для отримання PCl_5 із PCl_3. У наступному експерименті реактор об'ємом 1 л із наважкою 2,75 г фосфор(III) хлориду нагріли до 470 K і підтримували парціальний тиск хлору – 10 бар до встановлення рівноваги.

11.4.5 Розрахуйте ступінь перетворення PCl_3 у PCl_5.

n (PCl_3) = 0,02 моля
pV = nRT
p_0 = (nRT)/V = (0,02·8,314·470)/1 = 78,15 кПа = 0,7815 бар

$PCl_5\,(g) \rightleftharpoons PCl_3\,(g) + Cl_2\,(g)$
x 0,7815 – x 10

$$K_p = \frac{(0{,}7815 - x) * 10}{x} = 0{,}179$$

x = 0,768 бар

0,768/0,7815 = 98,3%

для K = 0,12: 98,8%

Деякі термодинамічні характеристики речовин дуже складно виміряти експериментально, наприклад, енергію кристалічної ґратки, але можна обчислити за допомогою циклу Борна-Габера.

11.4.6 <u>Розрахуйте енергію кристалічної ґратки</u> $ZnCl_2$, використовуючи дані таблиці для наступних реакцій:

$Zn_{(s)} \rightarrow Zn_{(g)}$ (1)
$Zn_{(g)} \rightarrow Zn^{2+}_{(g)} + 2e$ (2)
$Cl_{2\,(g)} \rightarrow 2Cl_{(g)}$ (3)
$Cl_{(g)} + e \rightarrow Cl^{-}_{(g)}$ (4)
$Zn_{(s)} + Cl_{2(g)} \rightarrow ZnCl_{2(s)}$ (5)

№	1	2	3	4	5
$\Delta H°$, кДж/моль	130,5	2639,7	242,6	–348,6	–415,1

$E_{гр} = \Delta H_5 – (\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + 2\Delta H_4) = –2730{,}7$ кДж/моль

Завдання 11.5

Оцінка за задачу (заповнюється журі)

Питання	**11.5.1**	**11.5.2**	**11.5.3**	**11.5.4**	**Сума**
Перевірка	**3,5**	**1,5**	**2,5**	**2,5**	**10**

Автор: Алексєєв Сергій

Наважку 1,000 г чистого кристалогідрату натрій дітіоніту ($Na_2S_2O_4{\cdot}nH_2O$) розчинили у мірній колбі на 200 мл. Аліквоту у 15 мл відтитрували 0,05 М розчином йоду, якого витратилося 21,4 мл. До такої ж самої наважки $Na_2S_2O_4{\cdot}nH_2O$ додали приблизно 10 мл 30% водного розчину формальдегіду, через 20 хвилин трохи підкислили оцтовою кислотою та довели об’єм до 200 мл. На титрування 15 мл одержаного розчину витратилося 14,3 мл розчину йоду. До розчину після титрування додали боратний буфер для створення pH=9 та знов відтитрували розчином йоду, якого витратилося 7,1 мл.

11.5.1 <u>Напишіть рівняння реакцій</u>, що відбуваються

$Na_2S_2O_4 + 3I_2 + 4H_2O = 2NaHSO_4 + 6HI$ (**1**)
$Na_2S_2O_4 + 2CH_2O + H_2O = HOCH_2SO_3Na + HOCH_2SO_2Na$ (**2**)
$HOCH_2SO_2Na + 2I_2 + 2H_2O = NaHSO_4 + 4HI + CH_2O$ (**3**)
$Na_2B_4O_7 + 7H_2O = 2NaOH + 4H_3BO_3$ (**4**)
$HOCH_2SO_3Na + NaOH = Na_2SO_3 + CH_2O + H_2O$ (**5**)
$Na_2SO_3 + I_2 + H_2O = Na_2SO_4 + 2HI$ (**6**)
$Na_2S_2O_5 + 2CH_2O + H_2O = 2HOCH_2SO_3Na$ (**7**)

11.5.2 Розрахуйте n.

Сполуки сульфуру при окисненні йодом можуть утворювати або сполуки S^{+6}, або сполуки із зв'язком S-S. Якщо припустити, що $Na_2S_2O_4$ окислюється до S^{+6}, тобто відбувається реакція:

$Na_2S_2O_4 + 3I_2 + 4H_2O = 2NaHSO_4 + 6HI$ (**1**)

$C(Na_2S_2O_4) = (1/6)\cdot N(I_2) \cdot V(I_2)/V(Na_2S_2O_4) = 0{,}02378$ моль/л.
Звідси: $M(Na_2S_2O_4\cdot nH_2O) = m(Na_2S_2O_4\cdot nH_2O)/(C(Na_2S_2O_4)\cdot Vм.к.) = 210$ г/моль
$n = 2$.

Відомо, що під час зберігання $Na_2S_2O_4\cdot nH_2O$ частково звітрюється (втрачає воду) та окислюється до натрій бісульфіту. До наважки 1,000 г такого препарату додали розчин формальдегіду, і далі працювали за методикою, описаною для чистого кристалогідрату. Об'єми розчину йоду склали відповідно 12,2 та 9,4 мл.

11.5.3 Розрахуйте вміст $Na_2S_2O_4$ у препараті, що зберігався.

Введемо позначення для об'ємів
$V_0 = 21{,}4$ мл – об'єм 0,1 н розчину йоду, що витратився на титрування 15 мл аліквоти розчину чистого $Na_2S_2O_4\cdot nH_2O$.
$V_1 = 14{,}3$ мл – чистий $Na_2S_2O_4\cdot nH_2O$, формальдегід, оцтова кислота.
$V_2 = 7{,}1$ мл – чистий $Na_2S_2O_4\cdot nH_2O$, формальдегід, боратний буфер.
$V_3 = 12{,}2$ мл – препарат, формальдегід, оцтова кислота.
$V_4 = 9{,}4$ мл – препарат, формальдегід, боратний буфер.

Для титрування розчину чистого $Na_2S_2O_4\cdot nH_2O$ можна помітити наступні співвідношення об'ємів: $V_0 = V_1 + V_2$, $V_1 = 2V_2$, тобто $V_1 = (2/3)V_0$, $V_2 = (1/3)V_0$.
З вказаних співвідношень випливає, що проходження реакцій (2) та (3):

$Na_2S_2O_4 + 2CH_2O + H_2O = HOCH_2SO_3Na + HOCH_2SO_2Na$ (**2**)
$HOCH_2SO_2Na + 2I_2 + 2H_2O = NaHSO_4 + 4HI + CH_2O$ (**3**)

$HOCH_2SO_3Na$ у кислому середовищі йодом не титрується.

Боратний буфер складається з тетраборату натрію, гідроліз якого створює лужне середовище:
$Na_2B_4O_7 + 7H_2O = 2NaOH + 4H_3BO_3$ (**4**)

В лужному середовищі $HOCH_2SO_3Na$ розкладається до Na_2SO_3, який реагує з йодом:
$HOCH_2SO_3Na + NaOH = Na_2SO_3 + CH_2O + H_2O$ (**5**)
$Na_2SO_3 + I_2 + H_2O = Na_2SO_4 + 2HI$ (**6**)

Оскільки наважки, об'єми мірних колб та аліквоти - однакові, найпростіший спосіб розрахунку вмісту $Na_2S_2O_4$ – за пропорцією, через об'єми йоду V_1 та V_3, що витратилися на титрування підкисленого формальдегідного розчину.

$\omega(Na_2S_2O_4) = 100\%\cdot(V_3/V_1)\cdot(M(Na_2S_2O_4)/M(Na_2S_2O_4\cdot nH_2O) = 70{,}76\%$.

11.5.4. Розрахуйте вміст $Na_2S_2O_5$ та H_2O та у препараті, що зберігався.

Домішка $Na_2S_2O_5$ зв'язується формальдегідом, тому титрується тільки після додавання лужного буферу.
$Na_2S_2O_5 + 2CH_2O + H_2O = 2HOCH_2SO_3Na$ (7)
Об'єм йоду, що витрачається на титрування після додавання борату (V_4), відповідає кількості $HOCH_2SO_3Na$, що утворилася як з $Na_2S_2O_5$, так і з $Na_2S_2O_4$. На титрування останнього витратилося $V_3/2 = 6,1$ мл йоду, отже $V_5 = V_4 - V_3/2 = 3,3$ мл відповідає $HOCH_2SO_3Na$, що утворився з $Na_2S_2O_5$.
$C(Na_2S_2O_5) = (1/4)\cdot N(I_2)\cdot V_5(I_2)/V(Na_2S_2O_5) = 0,0055$ моль/л.
$m(Na_2S_2O_5) = C(Na_2S_2O_5)\cdot M(Na_2S_2O_5)\cdot Vм.к. = 0,2090$ г.
$\omega(Na_2S_2O_5) = 20,90\%$
$\omega(H_2O) = 100 - 70,76 - 20,90 = 8,34$ %

Завдання 11.6. Блискучий метал

Оцінка за задачу (заповнюється журі)

Питання	11.6.1	11.6.2	11.6.3	11.6.4	11.6.5	11.6.6	11.6.7	11.6.8	Сума
Перевірка									**10**

Автор: Іваниця Микита

Певний блискучий метал **M** розчиняється у розведеній сульфатній кислоті з виділенням газу з відносною густиною за воднем 1. При цьому утворюється блакитний розчин сполуки **A**. Сполука **A** за відсутності кисню може реагувати з натрій ацетатом з утворенням червоного осаду речовини **B**, яка є діамагнітною. При доступі кисню повітря розчин змінює забарвлення на фіолетове з утворенням сполуки **C**, якісний склад якої такий самий, як у **A**, але маса утвореної сполуки у 1,32 рази більша. При додаванні NaOH до розчину сполуки **C** випадає зелений осад **D**, який у надлишку NaOH може частково розчинятись з утворенням зеленого розчину речовини **E**. Якщо до цієї суміші додати гідроген пероксид, осад повністю розчиняється з утворенням жовтого розчину сполуки **F**.

11.6.1 Встановіть метал **M** та сполуки **A-F**.

M	**A**	**B**	**C**
Cr	$CrSO_4$	$Cr_2(OAc)_4$	$Cr_2(SO_4)_3$
D	**E**	**F**	
$Cr(OH)_3$	$Na[Cr(OH)_4]$	Na_2CrO_4	

11.6.2 Запишіть рівняння реакцій.

$Cr + H_2SO_4 \rightarrow CrSO_4 + H_2$

$2CrSO_4 + 4NaOAc \rightarrow Cr_2(OAc)_4 + 2Na_2SO_4$

$4CrSO_4 + 2H_2SO_4 + O_2 \rightarrow 2Cr_2(SO_4)_3 + 2H_2O$

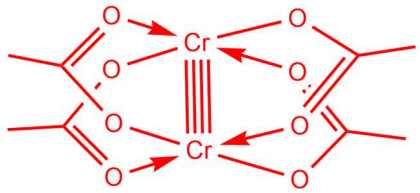
$Cr_2(SO_4)_3 + 6NaOH \rightarrow 2Cr(OH)_3 + 3Na_2SO_4$

$NaOH + Cr(OH)_3 \rightarrow Na[Cr(OH)_4]$

$2Na[Cr(OH)_4] + 2NaOH + 3H_2O_2 \rightarrow 2Na_2CrO_4 + 8H_2O$

V дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2024

11.6.3 Зобразіть структурну формулу речовини **B**, якщо в її структурі присутній зв'язок метал-метал, а всі аніонні ліганди – місткові. **Вкажіть** кратність зв'язку метал-метал.



Кратність зв'язку M-M: 4

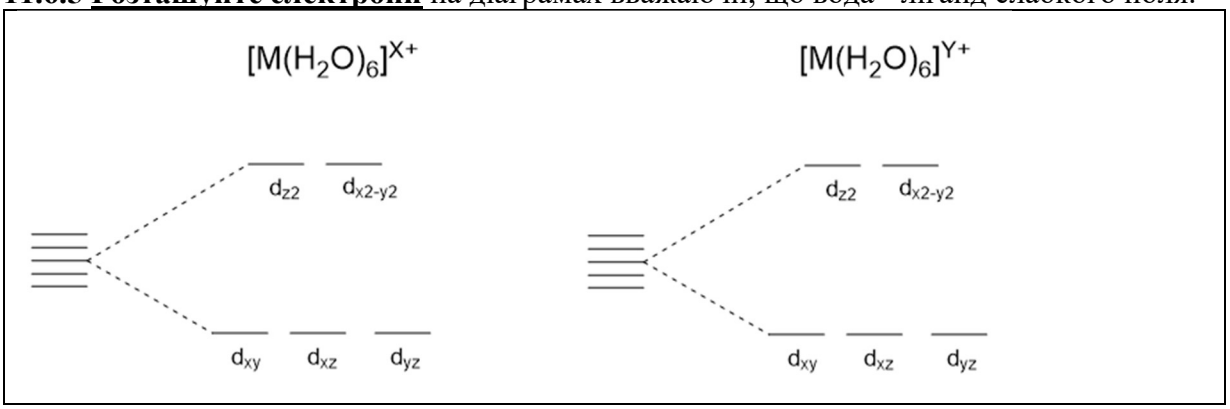
Сполуки **A** та **C** добре розчинні у воді внаслідок утворення $[M(H_2O)_6]^{X+}$ та $[M(H_2O)_6]^{Y+}$. Обидві частинки мають октаедричну будову і, відповідно до теорії кристалічного поля, d-орбіталі мають розщеплюватись на t_{2g} та e_g рівні.

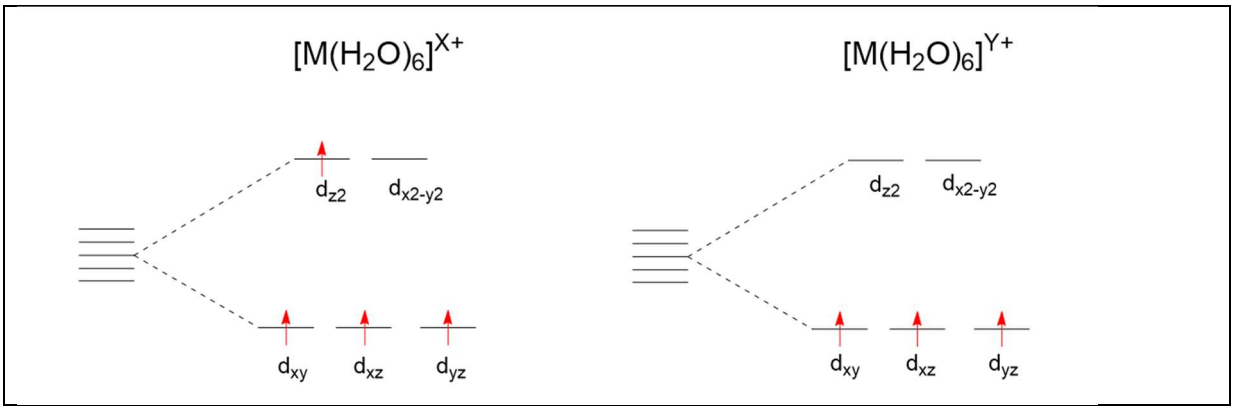
11.6.4 Скільки електронів знаходиться на зовнішньому рівні металу M в складі зазначених аквакатіонів?

К-ть електронів у $[M(H_2O)_6]^{X+}$: 4	К-ть електронів у $[M(H_2O)_6]^{Y+}$: 3

Нижче на схемі зображені розщеплення d-орбіталей для $[M(H_2O)_6]^{X+}$ та $[M(H_2O)_6]^{Y+}$.

11.6.5 Розташуйте електрони на діаграмах вважаючи, що вода - ліганд слабкого поля.





11.6.6 На основі наведених діаграм розщеплення **поясніть**, чому один з аквакатіонів зберігає октаедричну геометрію координаційної сфери металу, а інший має видовжені зв'язки метал-оксиген по осі z.

Внаслідок присутності електрону на d_{z2} орбіталі $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$ спостерігається електростатичне відштовхування між даним електроном та електронними парами ліганду, що обумовлює так зване викривлення Яна-Теллера.

Електронна густина $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ розподілена симетрично, внаслідок чого викривлень октаедричної координаційної сфери не відбувається.

Катіон $[M(H_2O)_6]^{Y+}$ стійкий до окиснення, але існує лише в кислому середовищі. $[M(H_2O)_6]^{X+}$ існує при більш високих значеннях pH, але чутливий до дії кисню повітря.

11.6.7 Поясніть ці явища з використанням теорії жорстких-м'яких кислот та основ та теорії кристалічного поля.

$[Cr(H_2O)_6]^{2+}$ відповідно до розщеплення d-орбіталей в кристалічному полі містить один електрон на d_{z2} орбіталі, яка є розпушуючою за характером впливу на зв'язування і вищою за енергією, внаслідок чого його втрата є енергетично вигідним процесом.

$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ є жорсткою кислотою Льюїса внаслідок збільшення заряду центрального атому, що призводить до більш сильного стягування електронної густини у напрямку металу. Це явище пояснює значно нижче pKa частинки у порівнянні з $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$, а тому для запобігання гідролізу аквакатіону необхідне додавання сильної кислоти.

При додаванні концентрованої сульфатної кислоти до розчину **F** колір розчину змінюється спочатку з жовтого на помаранчевий, а потім з помаранчевого на червоний з випадінням червоного осаду.

11.6.8 Наведіть відповідні **рівняння реакцій**.

$2Na_2CrO_4 + H_2SO_4 \rightarrow 2Na_2Cr_2O_7 + Na_2SO_4$

$Na_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow 2\ CrO_3 + H_2O + Na_2SO_4$

Завдання 11.7.

Оцінка за задачу (заповнюється журі)

Питання	11.7.1	11.7.2	11.7.3	11.7.4	11.7.5	11.7.6	11.7.7	Сума
Перевірка	1	2	1,5	1,5	1,5	1,5	1	10

Автор: Пашко Микола

Електрохімічна комірка являє собою пристрій, здатний генерувати електричну енергію від хімічних реакцій, або за допомогою електричної енергії проводити хімічні реакції. Електрохімічні комірки, які генерують електричний струм, називаються гальванічними елементами.

Для будь-якої окисно-відновної реакції можливо створити гальванічній елемент в якому процеси окиснення і відновлення будуть розділені і відбуватимуться на електродах. При цьому через провідник між електродами буде проходити електричний струм, оскільки електрони від відновника будуть рухатись до окисника. Утворена напруга називається електрорушійною силою. Для переносу йонів між розчинами у гальванічних елементах використовують сольовий місток.

11.7.1 Запишіть гальванічний елемент, в якому будуть відбуватися наведені нижче реакції.

а) $2H_2 + O_2 = 2H_2O$

б) $Fe_2(SO_4)_3 + KI = FeSO_4 + I_2 + H_2SO_4$

При записі електрод, на якому відбувається окиснення, записуйте ліворуч, поділ між фазами позначайте однією вертикальною рискою, а сольовий місток - двома. Наприклад:

Реакція: $Zn + HCl = ZnCl_2 + H_2$; гальванічній елемент: $Zn \mid ZnCl_2 \Vert HCl \mid H_2 \mid Pt$

а) $Pt \mid H_2 \mid H^+ \Vert O_2 \mid OH^- \mid Pt$

б) $Pt \mid I^-, I_2 \Vert Fe^{3+}, Fe^{2+} \mid Pt$

11.7.2 Запишіть реакцію, яка буде відбуватися у наступному гальванічному елементі:

$Pt|MnO_4^-, Mn^{2+}, H^+ \Vert Fe^{3+}, Fe^{2+}|Pt$

Розрахуйте його ЕРС, якщо відомі наступні стандартні електродні потенціали:

$E^0_{MnO_4^-,H^+/Mn^{2+}}$ = 1,51 В

$E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$ = 0,771 В

Реакція: $5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O = Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+$
Розрахунок ЕРС:
ЕРС = –0,739 В

11.7.3 <u>Розрахуйте ΔG та константу рівноваги</u> для реакції з пункту 2. ***<u>Вкажіть напрямок</u>***, в якому буде відбуватися реакція.

ΔG = 356,5 кДж/моль	K = $3,47 \cdot 10^{-63}$
Реакція буде проходити в бік утворення ____$5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$_____	

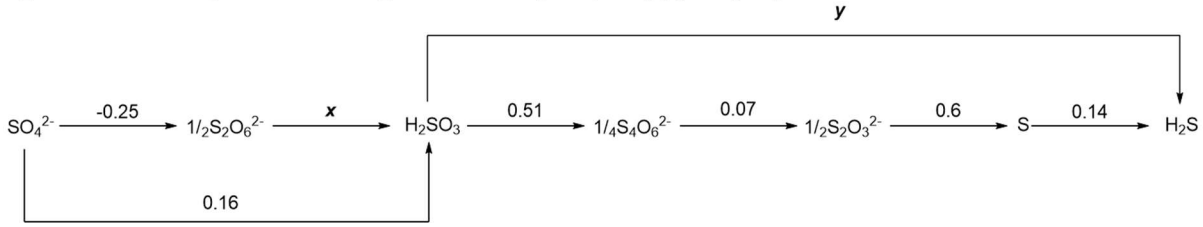
11.7.4 <u>Розрахуйте ЕРС</u> для гальванічного елементу з пункту 2 при pH = 2.

ЕРС = –0,55 В

11.7.5 <u>При якому pH</u> реакція відбуватиметься в зворотному напрямку?

pH = 7,8

Діаграми Латимера – система узагальнення даних про окисно-відновні потенціали для конкретного елементу. Зліва направо записуються сполуки елементу в порядку зниження ступеню окиснення. Над стрілками записують величини потенціалів у вольтах.
Нижче приведена діаграма Латимера для сполук сульфура при pH = 0:



11.7.6 <u>Розрахуйте</u> значення потенціалів ***<u>x та y</u>*** на діаграмі Латимера, яка наведена.

x = *0,57 В*	***y*** = *0,38 В*

11.7.7 <u>Чи буде диспропорціонувати</u> $S_2O_6^{2-}$ та $S_2O_3^{2-}$ при pH = 0? Відповідь **<u>підтвердіть</u>** розрахунками.

$S_2O_6^{2-}$:	$S_2O_3^{2-}$:

V дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2024

Завдання 11.8. Ретросинтез

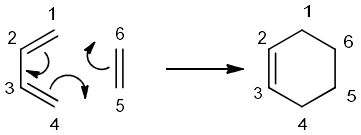
Оцінка за задачу (заповнюється журі)

Питання	11.8.1	11.8.2	11.8.3	11.8.4	11.8.5	Сума
Перевірка	1,5	1,5	3	1	3	10

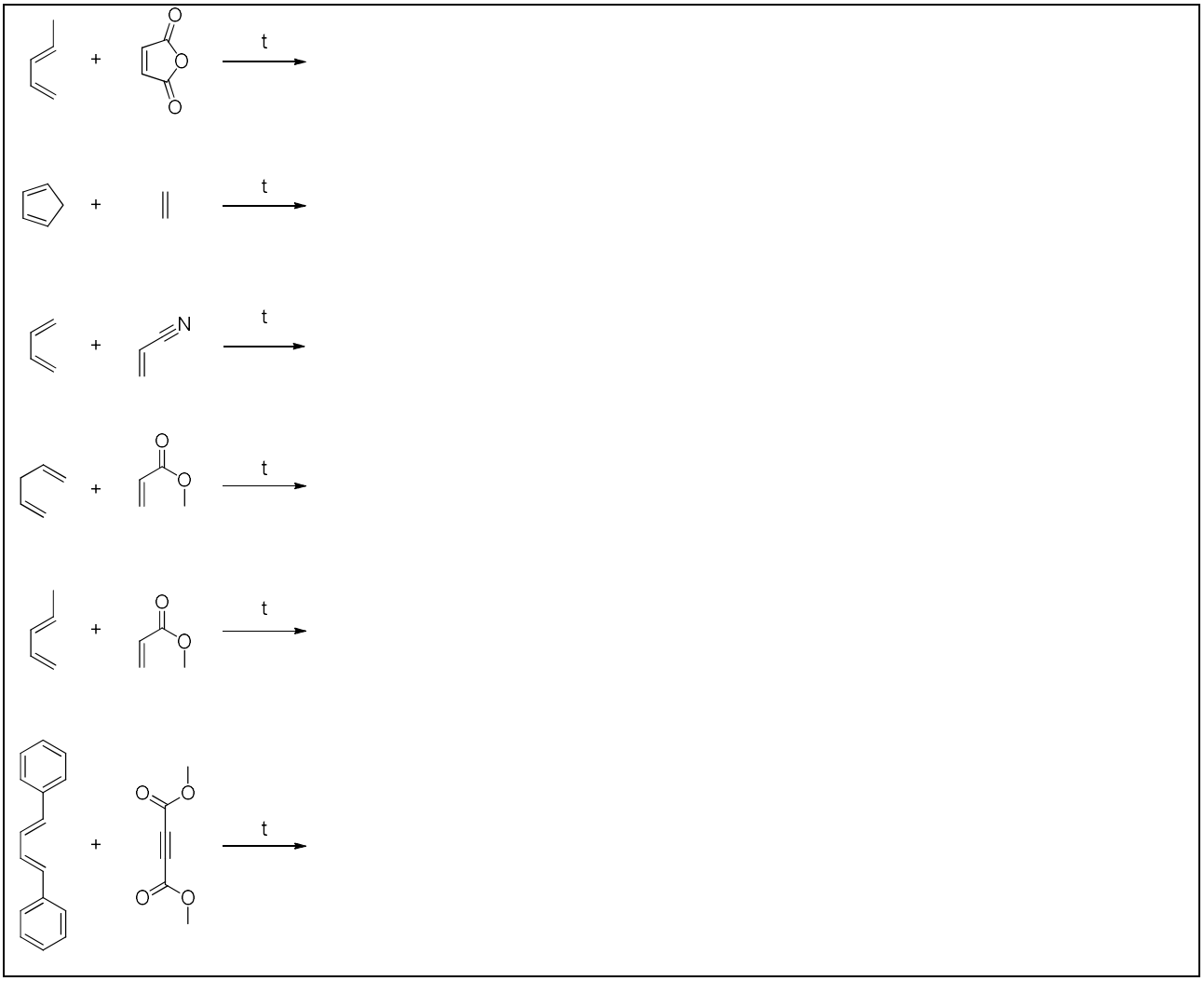
Автор: Мельников Костянтин

Реакція Дільса-Альдера – реакція циклоприєднання між спряженим дієном та заміщеним алкеном (що також називається дієнофілом), яка призводить до утворення заміщених циклогексенів. Отто Дільс та Курт Альдер вперше повідомили про цю реакцію у 1928 році, за що у 1950 році були нагороджені Нобелівською премією з хімії. Реакція Дільса-Альдера часто використовується в ретросинтезі для побудови циклогексанових фрагментів.

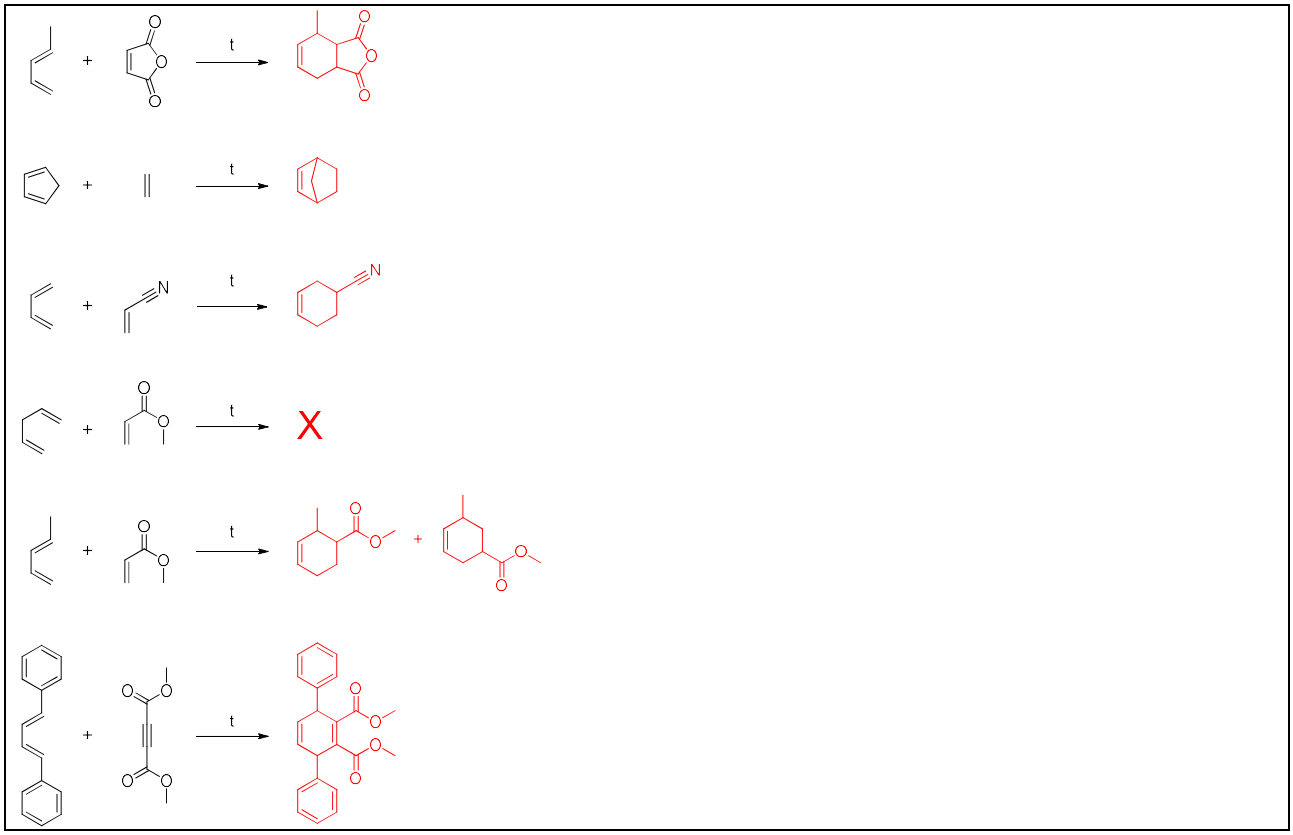
Загальна схема реакції виглядає наступним чином:



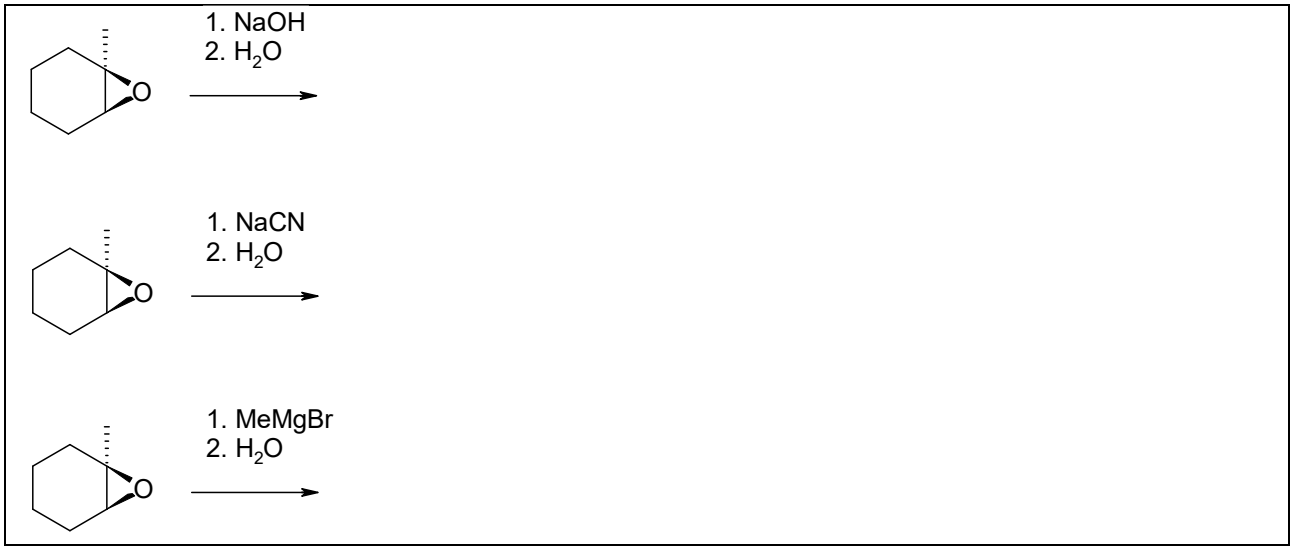
11.8.1 <u>Наведіть продукти реакції</u> Дільса-Альдера для наступних пар речовин. Якщо деякі реакції не відбуваються – вкажіть їх. У випадках, де можливе утворення декількох продуктів – зобразіть усі продукти.



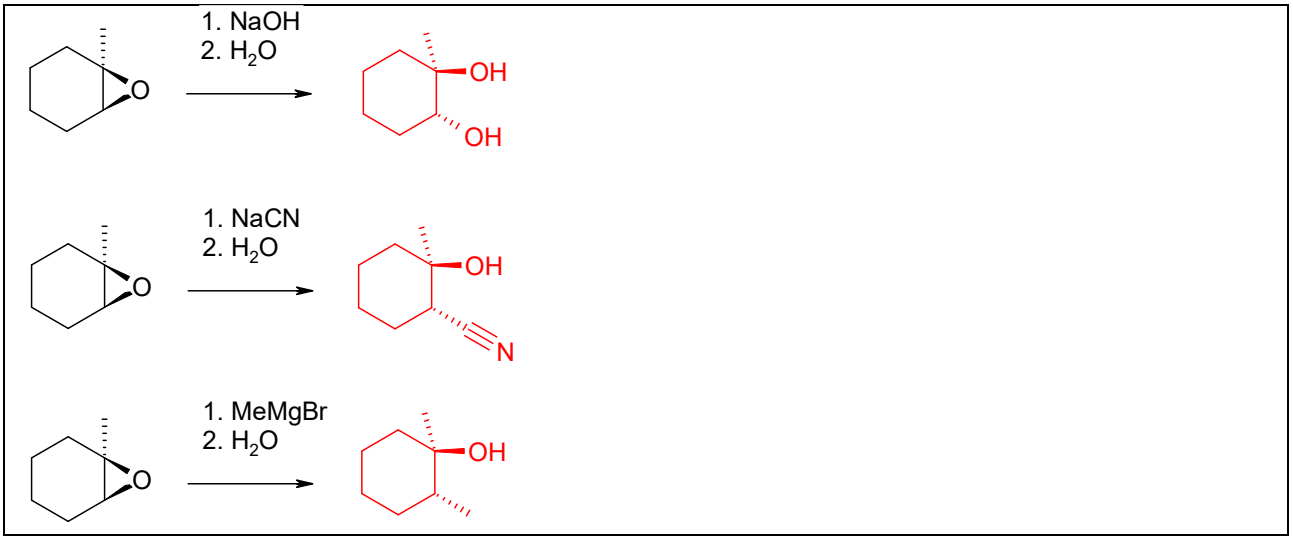
V дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2024



В органічній хімії епоксид — це циклічний етер, утворений двома атомами Карбону та одним атомом Оксигену. Ця трикутна структура має значну кільцеву напругу, що робить епоксиди дуже реакційноздатними. Епоксиди можуть взаємодіяти з нуклеофілами з розкриттям трьохчленного циклу.
11.8.2 **Наведіть продукти реакцій** для наступних пар речовин, врахуйте, що в ході реакцій утворюється лише один діастереомер.

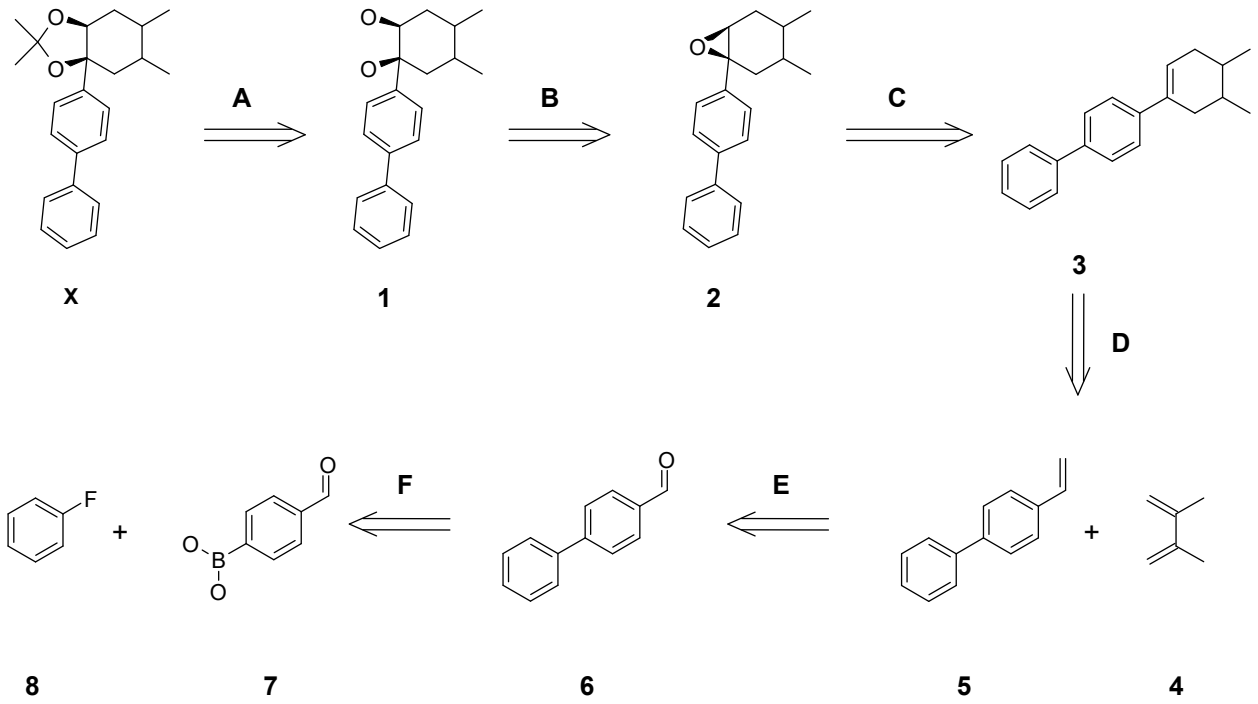


V дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2024



Ретросинтетичний аналіз (ретросинтез) – підхід у плануванні органічного синтезу, який полягає у гіпотетичному розриванні хімічних зв'язків цільової речовини з метою її умовного розділення на одну чи декілька простіших проміжних сполук, які отримуватимуть в ході синтезу. Теоретичну базу для розвитку ретросинтезу у 1960-х роках заклав Елайс Джеймс Корі, за що був удостоєний Нобелівської премії з хімії у 1990р.

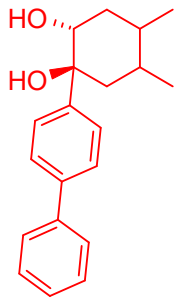
Готуючись до іспиту з органічної хімії, студент 3-го курсу розробив ретросинтетичний аналіз сполуки **X**, зображений на схемі. Однак, студент при плануванні припустився трьох помилок.



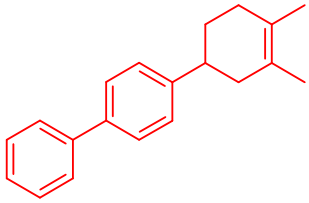
V дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2024

11.8.3 <u>Поясніть, яких помилок</u> припустився студент, якщо відомо, що помилки зроблені на стадіях **B**, **D** та **F**.

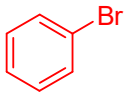
1. На стадії B - розкритті епоксиду – утворюється інший діастереомер сполуки 1



2. На стадії D – реакції Дільса – Альдера, при використанні сполук 4 та 5 – має утворюватись інший ізомер сполуки 3



3. На стадії F – реакції Сузукі – необхідно використати бромбензен (чи йодбензен), а не флуоробензен

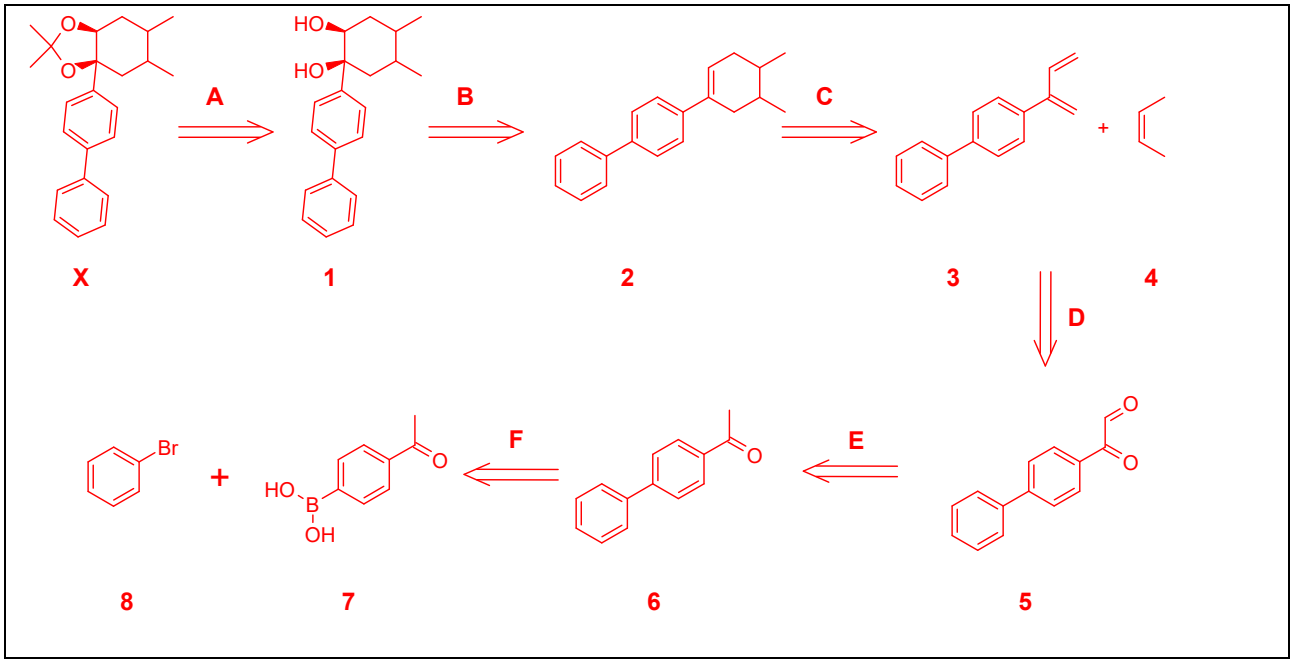


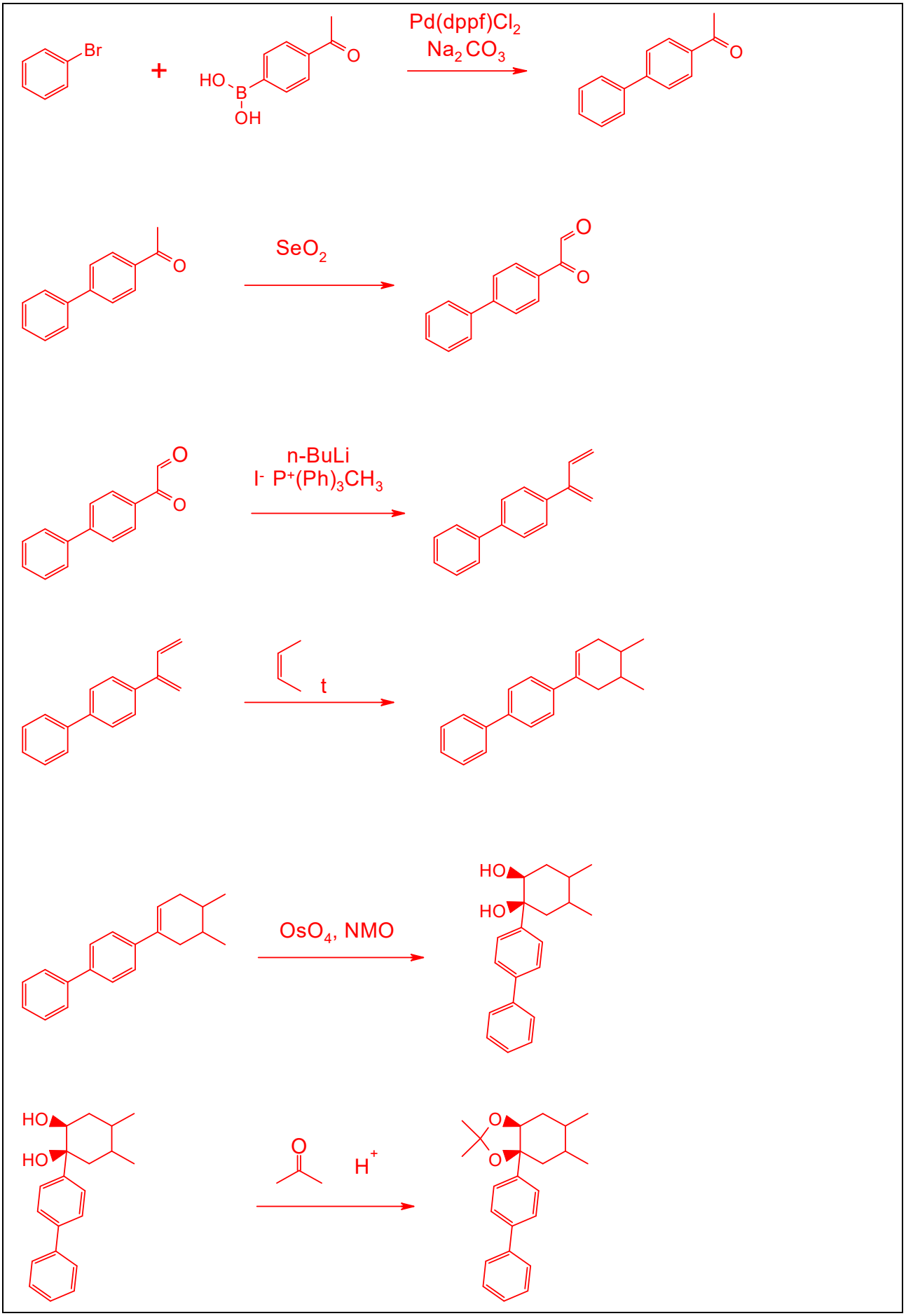
11.8.4 <u>Позначте позначкою «√»</u> іменні реакції з наданого переліку, які використав студент для синтезу сполуки **X**.

Реакція Віттіга	√
Реакція Вюрца	
Реакцію Прилежаєва	√
Реакція Кучерова	
Реакція Реформатського	
Реакція Дільса-Альдера	√
Реакція Сузукі	√
Окиснення за Вагнером	
Окиснення за Джонсом	
Відновлення за Кіжнером – Вольфом	

11.8.5 <u>Наведіть правильний ретросинтетичний аналіз</u>, закінчуючи його сполуками з молекулярною масою до 175 г/моль та одним ароматичним циклом. Зобразіть **<u>рівняння</u>** відповідних перетворень.

V дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2024




Br
HO
B
OH
O
Pd(dppf)Cl2
Na2CO3
SeO2
n-BuLi
I- P+(Ph)3CH3
t
OsO4, NMO
H+

V дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2024

II тур

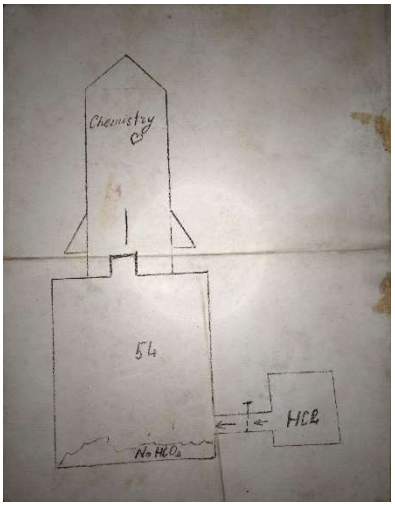
8 клас

Завдання 1. Юний конструктор ракет (*Омелянчук Владислав*)

Оцінка за задачу (заповнюється журі)

Питання	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	Сума
Розбаловка	1	2,5	2	1,5	1	1	1,5	10
Перевірка								

Одного разу Богданчик читав книгу про відомого українського конструктора ракет С.В. Корольова. Надихнувшись розробками співвітчизника, він вирішив створити свою ракету, яка працює за пневматичним принципом.



Креслення Богданчика

Юний конструктор знайшов **вирізку з старого підручника**: *«Якщо під час реакції виділяться газ, то в закритому об'єму він створює підвищений тиск. Це можна описати рівнянням Клапейрона- Менделєєва: pV= ……[1]. Також можна вже зібраний газ нагріти, тоді тиск ……..[2], оскільки тиск є ……..[3] пропорційний температурі. Оскільки за законом Паскаля, тиск у газі поширюється рівномірно, то сила у момент вильоту ракети:* $F = P \times S$ *, де F – сила, що діє на ракету, P – тиск в резервуарі, S – площа контакту ракети і резервуара. Висоту ж підйому можна розрахувати за формулою:* $h = \frac{gt^2}{8}$*, де h -висота підйому,g - прискорення вільного падіння (=* $9{,}8\ \frac{м}{с^2}$*), t – час від запуску ракети до падіння. Це ракети пневматичного принципу дії. Зазвичай використовують* $NaHCO_3$ *(тривіальна назва - …….[4] сода) та HCl (тривіальна назва – с…..[5] кислота).»* Книга є досить старою, тому деякі фрагменти було втрачено.

Склавши пристрій за власним кресленням, Богданчик задумався над паливом для ракети. Подумавши, він вирішив взяти $NaHCO_3$ та HCl.

1. **Напишіть** рівняння реакції, що проходить в резервуарі.

$NaHCO_3 + HCl \rightarrow NaCl + H_2O + CO_2\uparrow$

2. **Визначте** тиск в посудині, якщо для реакції Богданчик взяв 34,5 мл хлоридної кислоти (ρ = 1,19 $\frac{г}{см^3}$) та 40 г $NaHCO_3$. Робочий об'єм резервуара 5 л, а температура була постійною і дорівнювала 25°C. Початковий тиск в посудині 101,3 кПа.

$$\nu(HCl) = \frac{\rho V(HCl)}{M(HCl)} = 1{,}125\ mol$$
$$\nu(NaHCO3) = \frac{m(NaHCO_3)}{M(NaHCO_3)} = 0{,}476\ mol$$
$$\nu(CO_2) = \nu(NaHCO_3)$$

$$p` = \frac{\nu RT}{V} = \frac{4{,}76 \times 8{,}314 \times 298}{5} = 235{,}86 \text{ кПа}$$
$$p = p` + p_0$$

$p = 337{,}16$ кПа

Оскільки ракета не вилетіла, Богданчик, як справжній експериментатор, вирішив підігріти резервуар. Ракета вилетіла, коли резервуар нагрівся до 50°C. Повний час польоту ракети 6 с.

3. Визначте тиск в момент вильоту ракети.

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}$$
$$p_2 = \frac{p_1 T_2}{T_1}$$
$$p_2 = 337.16 \times 323 \times \frac{1}{298} = 365{,}45 \text{ кПа}$$

4. Розрахуйте на яку теоретичну висоту підніметься ракета.

$$h = \frac{9{,}8 \times 6^2}{8} = 44{,}1 \text{ м}$$

На практиці, ракета піднялася на висоту 25 м. Як вичитав Богданчик, конструкція характеризується своїм ККД. Визначається воно як $\eta = \frac{A_{\text{корисна}}}{A_{\text{загальна}}}$, у випадку ракети, ця формула приймає наступний вигляд:

$$\eta = \frac{h_{\text{експериментальна}}}{h_{\text{теоретична}}}$$

5. Знайдіть ККД конструкції Богданчика.

$$\eta = \frac{25}{44{,}1} = 56{,}69\%$$

6. Для підвищення ККД, наш юний товариш вирішив замінити $NaHCO_3$ на $CaCO_3$ (з перерахунком на кількість речовини). Чи зміниться якось ККД при такій заміні? Відповідь обґрунтуйте.

Ні.

7. Відновіть пропуски у вирізці з книги.

[1] – nRT

[2] – зросте

[3] – прямо

[4] – харчова

[5] – соляна

Завдання 2. Мандрівник у часі (*Омелянчук Владислав*)

Оцінка за задачу (заповнюється журі)

Питання	**1.1**	**1.2**	**1.3**	**1.4**	**1.5**	**1.6**	**Сума**
Розбаловка	**0,5**	**2**	**2**	**2**	**1,5**	**1**	**10**
Перевірка							

Ви – мандрівник у часі, який зазнав аварію у Парижі у 1389 році. Вас спіймав та ув'язнив Ніколя Фламель, потужний алхімік того часу.

- Ти зможеш вийти, дияволе нетутешній, якщо створиш мені філософський камінь! – проголосив Фламель.
- Філософського каменю не існує!!! – промовили ви.
- Тоді не існуватиме тебе… - погрозився Ніколя та вийшов з лабораторії – в'язниці.

Ви залишилися самі у дивацькій алхімічній лабораторії. Ваша задача – створити філософський камінь – есенцію, яка перетворює свинець на золото.
У вас є 4 стаканчика з металами, які підписанні специфічними символами.

1. Який із цих символів означає свинець? (правильну відповідь позначте X)

	
	
	X
	

Тут ви згадуєте про дивовижну реакцію під назвою «Золотий дощ». Тоді ви покликали Фламеля та почали своє дійство: взявши шматок свинцю, ви розчинили його в концентрованій нітратній кислоті (на щастя тоді вона вже була відома!!!). Підігрівши розчин, ви додали до нього розчин калій йодиду та відфільтрували осад «золота», що утворився.

2. Напишіть усі рівняння реакцій, описаних вище. Чим насправді є утворене «золото»?

$Pb + 4HNO_3 \rightarrow Pb(NO_3)_2 + 2NO_2\uparrow + 2H_2O$
$Pb(NO_3)_2 + 2KI \rightarrow PbI_2\downarrow + 2KNO_3$
Склад «золота»: PbI_2

Для утворення «золота» було використано 20,7 грам свинцю і надлишок інших реагентів. Об'єм розчину, з якого осаджувалося «золото» дорівнює 1100 мл. Розчин нагріли до 100 °С, відфільтрували і охолодили до 20 °С.

3. Скільки всього «золота» можна отримати з цієї кількості свинцю?

$$n(PbI2) = \frac{m(Pb)}{M(Pb)} = \frac{20.7}{207} = 0.1\ mol$$

$$m(PbI2) = n(PbI2) \times M(PbI2)$$

$$m(PbI2) = 0.1 * 461 = 46.1\ г$$

4. Скільки «золота» випало в колбі після фільтрації та охолодження розчину, якщо розчинність «золота» складає 0,76 г/л при 20 °С та 4,1 г/л при 100 °С?

$$m(PbI2)_{100} = S_{100} * V$$

$$m(PbI2)_{100} = 4.1 * 1.1 = 4{,}51\ г$$

$$m(PbI2)_{20} = S_{20} * V$$

$$m(PbI2)_{20} = 0{,}76 * 1{,}1 = 0{,}836\ г$$

$$\Delta m(PbI2) = m(PbI2)_{100} - m(PbI2)_{20}$$

$$\Delta m(PbI2) = 4{,}51 - 0{,}836 = 3{,}674\ г$$

Але Фламель зрозумів, що отримане «золото» не справжнє!

- Ти - брехун, готуйся до страти! – вигукнув Фламель.
- Дайте ще один шанс, прошу, будь ласка, - з останніх сил промовляєте ви.

Тепер у вас немає права на помилку…згадавши, що ваша машина часу містить в собі частину циклотрону, прискорювача частинок, у вас з'явилася геніальна ідея – отримати справжнє золото бомбардувати свинець протонами.

5. Напишіть рівняння реакції бомбардування свинцю та подальший розклад атому X, якщо відомо, що він піддається β^- - розпаду. Відомо, що найпоширенішим ізотопом свинцю є $^{20}_{82}Pb$.

$$^{208}_{80}Pb + 3\square \rightarrow {}^{197}_{79}Au + X$$

$$^{208}_{80}Pb + 3\,{}^{1}_{1}p \rightarrow {}^{197}_{79}Au + {}^{14}_{4}Be$$

$X - {}^{14}_{4}Be$

$X \rightarrow$

$$^{14}_{4}Be \rightarrow {}^{14}_{5}B + {}^{0}_{-1}e$$

Під кінець експерименту, циклотрон бомбардував атоми свинцю 5 протонами і вийшов з ладу.

6. Вкажіть рівняння даної ядерної реакції та продукт Y, що утворився, якщо побічним продуктом є X, як і в попередньому пункті.

$$^{208}_{80}Pb + 5\square \rightarrow_{Y} + X$$

$$^{208}_{80}Pb + 5{}^{1}_{1}p \rightarrow {}^{199}_{81}Tl + {}^{14}_{4}Be$$

Y – $^{199}_{81}Tl$

Завдання 3. Болонський камінь (*Комарницький Олег*)

Оцінка за задачу (заповнюється журі)

Питання	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	Сума
Розбаловка	**2**	**2**	**2**	**2**	**2**	**10**
Перевірка						

Ще на початку 17 століття було відомо, що важкий шпат має властивість фосфоресценції — після знаходження на сонці тривалий час, він починає світитись у темряві. Ймовірно, ще у 1612 році про це було відомо Галілею, проте більш відомим це явище стало після того як його відкрив у 1630 болонський чоботар і алхімік Вінченцо Каскаріоло у спробі добути з нього золото. Ефект посилювався при прожарюванні мінералу з вугіллям. Свята форма важкого шпату стала відома під назвою «болонський камінь», «оболонський самоцвіт». Зараз відомо, що світіння спричинене наявністю сполуки **A** при дії на яку соляною кислотою виділяється газ із запахом тухлих яєць.

Метал **X**, який входить до складу **A**, добувають з мінералу **B** (W(X)=58,86%). Спочатку мінерал прожарюють і утворюється оксид **C** і газова суміш з речовин **Z** та **Y**. Далі оксид **C** сплавляють з алюмінієм і виділяють чистий **X**.

1. **Встановіть** речовини **X**, **A**-**C**, якщо співвідношення **Z**:**Y**=2:1, і з 1,5216 г **B** утворюється 1 г оксиду.

Логічно припустити, що весь X з B переходить в оксид, тоді
$m(X) = 0{,}5886 * 1{,}5216 = 0{,}8956$ грам
Тоді m(O)=1-0,895=0,105 грам
Згідно закону еквівалентів $Nекв(X) = Nекв(O) = \frac{0{,}8956}{M(X)} = \frac{0{,}1044}{8}$
Мекв=66,63 г/моль, M(X)=Мекв*n. При n=2, X- Ba
Тоді C – BaO. Запах тухлих яєць говорить про наявність H_2S. Тоді A – BaS
Сполука B має вигляд Ba_xA_y. У випадку якщо аніон двохзарядний, то M(A)=96, що відповідає SO_4^{2-}, B – $BaSO_4$.

2. **Напишіть** рівняння реакцій, згаданих вище.

$BaS + 2HCl \rightarrow BaCl_2 + H_2S$
$2BaSO_4 \xrightarrow{t°C} 2BaO + 2SO_2 + O_2$
$3BaO + 2Al = Al_2O_3 + Ba$

Сполуки X мають дуже широке застосування. Одне із них – феєрверки. В них сполуки X відповідають за зелений колір

3. **Розшифруйте** речовину D, якщо при додаванні до неї води, виділяється газ з густиною 2,5567 г/мл при 2 атм і 305 K. До складу D входять лише два елементи

$PV = nRT$
$P\frac{m}{\varrho} = \frac{m}{M}RT$
$\varrho = \frac{PM}{RT}$
$\frac{\varrho 2}{\varrho 1} = \frac{P2 * T1}{P1 * T2}$
$T1 = 273, P1 = 101{,}3$ кПа, тоді
M(газу)=22,4* ϱ=32 г/моль, тоді газ кисень. Значить D пероксид або надпероксид. Для барію стабільний нпероксид. D – BaO_2

4. **Напишіть** рівняння реакції взаємодії D з водою, з розведеною і концентрованою сульфатною кислотою.

$2BaO_2 + 2H_2O = 2Ba(OH)_2 + O_2$
$BaO_2 + H_2SO_4\ розв = BaSO_4 + H_2O_2$
$3BaO_2 + 3H_2SO_4\ конц = 3BaSO_4 + 3H_2O + O_3$

Також сполуки X застосовується в медицині. Ізотопно мічена сполука **A** використовується у вигляді водної суспензії для збільшення контрастності під час проведення рентгеноскопії органів травлення.

5. **Розрахуйте** яка радіоактивність препарату **A** в організмі після прийняття його в дозі 5,21 г. **Врахуйте**, що атомна маса ізотопу, який використовується рентгеноскопії, дорівнює 130 а.о.м. та період напіврозпаду складає 10^{21} годин.

$A = N * \boldsymbol{\lambda}$
$m = \frac{N * M}{Na}$
$N = \frac{m * Na}{M}$
$\lambda = \frac{0{,}69}{\frac{t\,1}{2}}$
$A = \frac{m}{M} * Na * \frac{0{,}69}{\frac{t\,1}{2}} = 9{,}56$

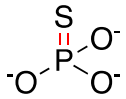
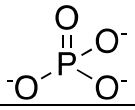
V дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2024

Завдання 4. Традиції та їх порушення (*Ганопольський Антон*)

Питання	4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	4.7	4.8	Сума
Розбаловка	2	1	2	1	1	1	1	1	10
Перевірка									

Неорганічна хімія сповнена сполуками з досить незвичною будовою. Хімічні властивості таких сполук часто диктуються саме їх структурними особливостями. Так, сполука Na_3SPO_3, хоч і дуже схожа структурно на Na_3PO_4 дуже відрізняється за своєю стабільністю на повітрі та у водних розчинах.

1. **Зобразіть** структуру Л'юїса аніонів Na_3SPO_3 та Na_3PO_4, зазначивши коректно розташування π-зв'язків. Обведіть найдовший зв'язок у сполуці.

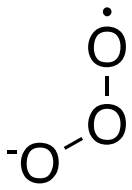
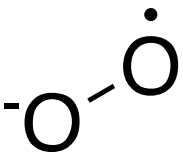
Na_3SPO_3	Na_3PO_4
	

2. **Напишіть** рівняння реакції гідролізу Na_3SPO_3.

$Na_3SPO_3 + H_2O = Na_3PO_4 + H_2S$

Озоніди є цікавими за своїми властивостями сполуками. Вони відомі для калію, рубідію та цезію. Озонід цезію (CsO_3) можна отримати взаємодією супероксиду цезію (CsO_2) з озоном (зауважте, що в ході реакції спостерігається виділення кисню).

3. **Зобразіть** структури Л'юїса озонід- та супероксид-аніонів.

CsO_3	**CsO_2**
	

4. **Запишіть** рівняння реакції утворення озоніду цезію з супероксиду цезію.

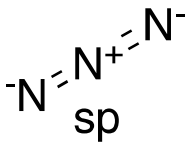
$CsO_2 + O_3 = CsO_3 + O_2$

5. **Запишіть** рівняння реакції гідролізу озоніду цезію.

$4CsO_3 + 2H_2O = 4CsOH + 5O_2$

Азиди N_3^- є набагато менш реакційноздатними за озоніди. Вони є повністю стабільними у водних розчинах.

6. **Зобразіть** молекулярну структуру азид-аніону. Вкажіть гібридизацію центрального атому у сполуці.



Азид барію є нерозчинною і легко вибухає.

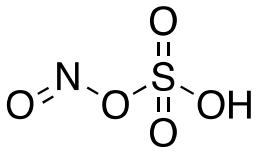
7. **Запишіть загальне рівняння** реакції вибуху азиду барію на повітрі та в інертному середовищі.

$2Ba(N_3)_2 + O_2 = 2BaO + 6N_2$

$Ba(N_3)_2 = Ba + 3N_2$

При взаємодії сульфатної кислоти з нітритом натрію утворюється цікава одноосновна кислота з масовою часткою Оксигену 56,7%. Описана реакція не є окисно-відновною.

8. **Зобразіть** структуру продукту згаданої реакції. Вкажіть гібридизацію всіх атомів в ньому.



Завдання 5. Дружба — вона така (*Камалова Еліна*)

Питання	4.1	4.2	4.3	4.4	Сума
Розбаловка	6	2	1	1	10
Перевірка					

Однією з найважливіших цінностей людини є дружба. Вона приносить нам радість, підтримку та вірність. Друзі завжди поруч, навіть у найважчі моменти. Те саме стосується і хімічних елементів.



Два хімічні елементи X та Y є «хорошими друзями». Вони є сусідами за періодом, утворюють подібні мінерали, X супроводжує Y у багатьох його рудах. Але така їхня «міцна дружба» створює певні проблеми: метали треба відділяти один від одного.

При взаємодії наважки мінералу A масою 2,500 г з надлишком розведеної сірчаної кислоти гелеподібний осад сполуки B, яка за стандартних умов нерозчинна в більшості звичайних кислот але розчиняється у розчинах лугів. Цей осад відфільтрували, та прожарили до сталої маси. Утворилося 0,737 г сполуки G. До фільтрату додали луг. При цьому утворюються нерозчинні гідроксиди C і D. Їх відфільтрували та прожарили. Отримали суміш, що складається з 0,108 г речовини I та 2,073 г речовини F.

1. **Визначте** елементи X, Y та речовини A – F, якщо відомо:

- M(Y)>M(X);
- сполука A містить чотири атоми Оксигену, а співвідношення N(Y) : N(X) = 19;
- В речовинах G та F на один атом металу приходиться 1,5 атоми кисню.

Із речовин, що не розчиняються у розведених лугах, а тільки у одній кислоті, першою на думку спадає SiO_2. Перевіримо дане припущення за масовою часткою Оксигену:
w(O)= 32/60,08 = 0,5326, отже, B — SiO_2.
Якщо в A входять 4 Оксигени, то формула аніону сполуки A — SiO_4^{4-}. До складу таких мінералів, зазвичай, входять або однозарядні, або двозарядні катіони. Якщо гідроксиди нерозчинні, то формула A – Me_2SiO_4. Якщо співвідношення N(Y) : N(X) = 19, то кінццева формула A: $X_{0.1}Y_{1.9}SiO_4$. Відповідно, n(A) = n(SiO_2) = 0,737/(28+32) = 0.0123 моль.
M(A) = 2.5/0.0123 = 203.5 г/моль, середня M(X+Y) = 203.5-28-64 = 111,5 г/моль.
Звідси, X — Mn, Y — Fe.
A — $Mn_{0.1}Fe_{1.9}SiO_4$, B — SiO_2, C — $Mn(OH)_2$, D — $Fe(OH)_2$, E — Mn_2O_3, F — Mn_2O_3

2. **Напишіть** рівняння хімічних реакцій, згадані в описі експерименту.

$Mn_{0.1}Fe_{1.9}SiO_4 + 2H_2SO_4 \rightarrow 0.1MnSO_4 + 1.9FeSO_4 + SiO_2 + 2H_2O$
$MnSO_4 + 2NaOH \rightarrow Mn(OH)_2 + Na_2SO_4$
$FeSO_4 + 2NaOH \rightarrow Fe(OH)_2 + Na_2SO_4$
$4Mn(OH)_2 + O_2 \rightarrow 2Mn_2O_3 + 2H_2O$
$4Fe(OH)_2 + O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 2H_2O$

3. **Запишіть** рівняння реакції взаємодії сполуки G з концентрованим розчином флуоридної кислоти. (Підказка; координаційне число X в продукті дорівнює 6).

$SiO_2 + 6HF = H_2SiF_6 + 2H_2O$

4. **Наведіть приклад** біологічно активної сполуки, до складу якої входить елемент Y?

Гемоглобін

Завдання 6. Добре сміється той, хто сміється останнім (*Комарницький Олег*)

Питання	6.1	6.2	6.3	6.4	Сума
Розбаловка	**4**	**3**	**2**	**1**	**10**
Перевірка					

Один відомий хімік, який за сумісництвом є викладачем неорганічної хімії в одному університеті, проводив лекцію. Студентам не було дуже цікаво, але вони все одно його слухали. Одним із найулюбленіших мінералів нашого хіміка був **X**. За часів золотих лихоманок через зовнішню схожість із золотом отримав прізвисько «золото дурнів», «левове золото», «котяче золото». При спалюванні мінералу масою 2,4 грам утворюються інший мінерал **A** і газ **B**. Газ B має характерний запах і поглинається лугом. На поглинання газу, який виділився, витратили 20 мл розчину лугу концентрацією 4 моль/л.

V дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2024

1. **Наведіть** формули всіх невідомих речовин. **Напишіть** рівняння реакцій та назви мінералів.

Газ має характерний запах, поглинається лугом і утворюється при спалюванні. Єдиний нормальний варіант SO_2. B – SO_2
$N(SO_2)=4*0.02/2=0.04$ моль
Враховуючи, що крім A і SO_2 нічого не утворюється, можна припустити, що в X тільки два елементи. Якщо в молекулі n(S)=1, M(X)=60 г/моль. N=2, то M= 120 г/ моль. Тоді другий елемент Fe. Значить X – FeS_2 (пірит)
4FeS_2 + **11**O_2 → **2**Fe_2O_3(гематит) + **8**SO_2
2NaOH + SO_2 → Na_2SO_3 + H_2O

Наш хімік дуже любив знущатись над своїми студентами, але одного разу студенти вирішили познущатись над ним, замінивши мінерал **X** на мінерал **Y**, назва якого схожа на назвою до **X**. Викладач не зміг одразу зрозуміти чому мінерал різко змінив свій колір. Щоб зрозуміти у чому проблема, він вирішив розчинити сховану від студентів наважку **X** і мінерал **Y** у концентрованій азотній кислоті. Після проходження реакції, він одразу зрозумів, що за мінерал йому підсунули.

2. **Наведіть** назву та формулу Y. **Напишіть** рівняння реакцій. **Поясніть** чому після реакції викладач легко зрозумів, що за мінерал йому підсунули?

Y – $CuFeS_2$(халькопірит)
$CuFeS_2$ + 22 HNO_3 = $Cu(NO_3)_2$ + $Fe(NO_3)_3$ + 9 H_2O + 2 H_2SO_4 + 17 NO_2
3FeS_2 + **20**HNO_3 → **3**$Fe(NO_3)_3$ + **11**NO + **6**SO_2 + **10**H_2O
У водних розчинах Cu^{2+} утворює аквакомплекс $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ синього кольору. Зі всіх мінералів, схожих до піриту, тільки цей має у своєму складі мідь

Після цього викладач вирішив провести додаткове заняття про ці мінерали, щоб помститись студентам. Як виявилось під час лекції, у мінералі **Y** часто присутні домішки через спорідненість елемента **M** до інших елементів своєї групи. Щоб перевірити чи немає домішок аналогів **M** у їхній наважці, юні дослідники вирішили спалити його (не викладача, 😊). Окрім очікуваної твердої речовини **A** і газу **B** утворилось два оксиди **C** та **D**. Обробка суміші сполук **A**, **C** і **D** розчином NaOH привело до утворення розчину двох солей **E** та **F**. Після виділення розчину від сполуки A, юні дослідники зрозуміли, що у них за домішки і вирішили більше не жартувати над викладачем.

3. **Визначте** всі невідомі речовини, якщо вміст Оксигену в E становить 27,75% в E, та 57,6% в F. **Напишіть** рівняння реакцій, про які йшлося.

M – S C – SeO2 D – TeO2 E - Na_2SeO_3 F - Na_2TeO_3
SeO_2 + 2NaOH → Na_2SeO_3 + H_2O
TeO_2 + 2NaOH → Na_2TeO_3 + H_2O

4. **Виберіть** які з перелічених мінералів використовують для виробництва M.
   - Кріоліт
   - Рутил
   - **Сфалерит**
   - Малахіт
   - **Пірит**

V дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2024

Експериментальний тур

Задача 1. Якісне визначення неорганічних речовин.

Якісний аналіз неорганічних речовин без застосування додаткових реагентів в умовах обмеженої кількості досліджуваних речовин є справжнім викликом кожному справжньому хіміку. І якщо минулого разу це завдання вам здалось занадто простим, то зараз все буде по-справжньому :-)

Обладнання на робочому місці

1. Штатив для пробірок пластиковий на 10 пробірок – 2 шт.
2. Пробірка скляна – 15 шт.

Реактиви на робочому місці

1. $Al(NO_3)_3$ (розчин) – 15 мл
2. $BaCl_2$ (розчин) – 15 мл
3. Na_2CO_3 (розчин) – 15 мл
4. $AgNO_3$ (розчин) – 15 мл
5. Na_3PO_4 (розчин) – 15 мл
6. $MgSO_4$ (розчин) – 15 мл
7. HCl (розчин) – 15 мл

1. У 7 пронумерованих віалах містяться водні розчини наступних речовин: $Al(NO_3)_3$, $BaCl_2$, Na_2CO_3, Na_3PO_4, $AgNO_3$, $MgSO_4$, HCl з концентрацією 0.1 моль/л. Заповніть таблицю, вказавши зовнішні ознаки реакцій, що мають відбуватися при їх змішуванні. Використовуйте наступні позначення:

–	Немає видимих змін
↓	Випадає осад (вкажіть колір)
↑	Виділяється газ

	$Al(NO_3)_3$	$BaCl_2$	Na_2CO_3	Na_3PO_4	$AgNO_3$	$MgSO_4$	HCl
$Al(NO_3)_3$							
$BaCl_2$							
Na_2CO_3							
Na_3PO_4							
$AgNO_3$							
$MgSO_4$							
HCl							

2. Не використовуючи інших реактивів, визначте, де знаходиться кожна речовина. **Проведіть** відповідні досліди шляхом попарного зливання розчинів (~1 мл кожного). **Запишіть** спостереження (номер в таблиці відповідає номеру віали):

	1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**
1							
2							
3							
4							
5							
6							
7							

3. **Співвіднесіть** номери віал з реагентами в них.

Віала	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**
Речовина							

Задача 2. Визначення концентрації сульфатної кислоти (титрування, просто титрування…)

Вам пропонується визначити концентрацію сульфатної кислоти у розчині титриметричним методом.

Обладнання на робочому місці

1. Бюретка на 25 мл, закріплена у штативі – 1 шт.
2. Колба для титрування на 250 мл (конічна) – 3 шт.
3. Піпетка Мора на 10,0 мл – 1 шт.
4. Стакан на 100 мл – 1 шт.
5. Воронка – 1 шт.
6. Груша – 1 шт.
7. Промивалка з дистильованою водою – 1 шт.
8. Піпетка Пастера пластикова – 1 шт.

Реактиви на робочому місці

1. Зразок 10,0 мл розчину сульфатної кислоти у мірній колбі на 100 мл.

2. NaOH розчин (~0,05 М, точна концентрація вказана окремо) – 100 мл
3. Розчин індикатора (Бромкрезоловий пурпурний) – 5 мл

Хід роботи

У мірній колбі вже знаходиться 10,0 мл розчину сульфатної кислоти.

1. Доведіть рівень рідини у колбі дистильованою водою до мітки, яку помістіть на рівень очей. Нижня межа меніска має співпасти з відміткою на колбі.
2. Закрийте колбу корком та ретельно перемішайте. Для цього повільно переверніть її догори дном та поверніть у вихідне положення. Повторіть процедуру 10 – 15 разів. Запишіть номер задачі.
3. Вилийте з бюретки дистильовану воду, промийте її розчином NaOH (не більше 20 мл) та заповніть бюретку цим розчином за допомогою лійки. Носик бюретки не повинен містити пухирців повітря. Для зливу використовуйте стаканчик на 100 мл.
4. Доведіть рівень розчину NaOH в бюретці до позначки «0»: поступово випускайте розчин, доки нижня межа меніску не співпаде з нульовою відміткою бюретки. Рівень рідини має знаходитись на рівні очей. Зніміть лійку.
5. У конічну колбу піпеткою Мора відберіть аліквоту 10,0 мл досліджуваного розчину, додайте 1 краплю індикатора за допомогою піпетки Пастера (за потреби змийте краплі зі стінок колби дистильованою водою).
6. Постійно перемішуючи вміст колби, повільно титруйте розчином NaOH до зміни кольору на фіолетовий.
7. Запишіть у таблицю об'єм NaOH, що витратився на титрування.
8. За необхідності кроки 4–7 повторіть кілька разів.

Примітка1: Можна використовувати одну з конічних колб з відтитрованим розчином як «свідок» для полегшення визначення переходу кольору.

Примітка2: Значення об'єму розчину NaOH, прийняте для розрахунку, може бути отримано усередненням даних декількох титрувань (з відкиданням недостовірних значень) або одержане в одиничному досліді, який, на Вашу думку, виконаний найточніше.

Номер титрування	**$V_{аліквоти}$, мл**	**C(NaOH), моль/л**	**V(NaOH), мл**	**$V_{прийняте\ для\ розрахунків}$ (NaOH), мл**
	10,0			

7. Запишіть рівняння реакції, яка відбувається при титруванні.

8. Розрахуйте концентрацію сульфатної кислоти у **вихідному** розчині та запишіть її у форматі **X.XX·10^{XX}** моль/л.

V дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2024

9 клас

Завдання 9.1. Шляхетна хімія

Оцінка за задачу (заповнюється журі)

Питання	**9.1.1**	**9.1.2**	**9.1.3**	**9.1.4**	**9.1.5**	**Сума**
Перевірка						

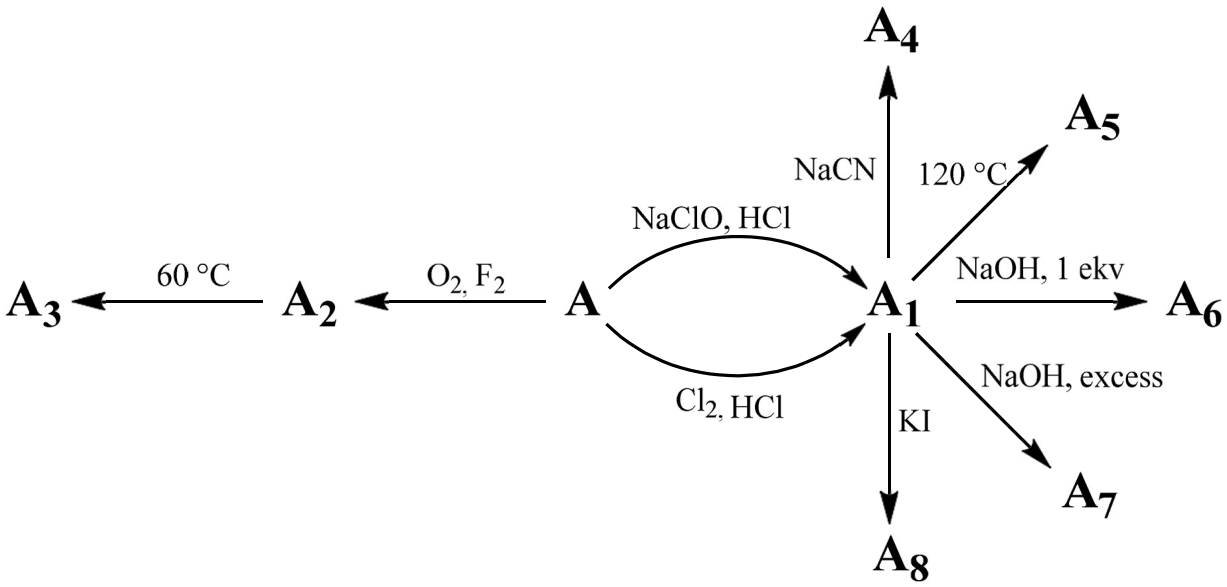
Автор: Михайло Зайченко

У сучасному світі благородні метали відіграють важливу роль у різноманітних сферах, починаючи від промислового виробництва до високих технологій та навіть медичного застосування. Їхні унікальні властивості забезпечують їм особливе місце в сучасній науці та технологіях.

9.1.1. **Назвіть 2** благородних **метали** та **властивості**, що обумовлюють таку назву.

Au, Pt
Благородні метали (золото, срібло тощо) отримали таку назву за інертні хімічні властивості простих речовин – а саме важкість переведення в розчин, стійкість до окиснення на повітрі.

Для благородного металу **A** існує наступна схема перетворень:



Відомо, що:

- **A_3, A_5** та **A_8** – бінарні галогеніди різного якісного складу, та в кожному з них атом центрального металу має різний ступінь окиснення, масові частки галогенів становлять 32,53%, 35,06% та 39,18% відповідно.
- Масова частка одного з елементів у **A_1** складає 0,2943%, та ця сполука має формулу типу XYZ_4.
- Усі перетворення з **A_1** відбуваються без зміни валентності елементу **A**, крім перетворення в **A_8**.
- Сполука **A_2** є сіллю та має комплексну будову, молярна маса **A_2** в 1,0093 рази

більша за молярну масу **A_1,** а масова частка металу становить 57,43%.

- Масові частки металу **A** у **A_4**, **A_6** та **A_7** складають 60,79%, 54,45% та 68,39% відповідно, та всі вони мають будову аналогічну до **A_1**.

9.1.2. **Визначте** сполуки **A-A_8** та **підтвердьте** відповідь розрахунками

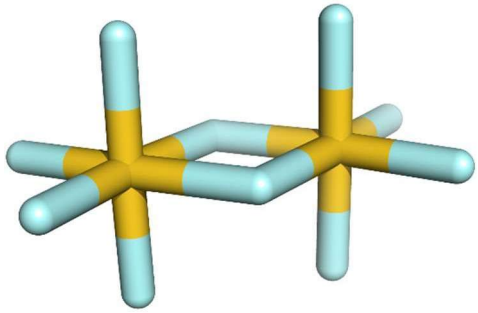
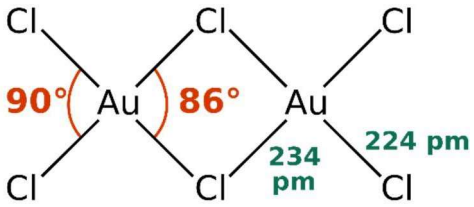
Найпростішим методом визначення металу є використання відомостей про склад **A_1** та відповідний розрахунок. Оскільки відомий склад, а також масова частка одного з елементів (яка є дуже маленькою, тому скоріше за все це Гідроген), можна розрахувати метал **A** та відповідно склад сполуки **A_1** (виходячи з методу одержання **A_1**, у її склад можуть входити лише метал А, Гідроген та Хлор). Шляхом розрахунку знаходимо **A - Au, A_1 – $HAuCl_4$** Відповідно решта сполук визначається за масовими частками елементу у даній сполуці: **A_2 – O_2AuF_6, A_3 – AuF_5, A_4 – $NaAu(CN)_4$, A_5 – $AuCl_3$, A_6 – $NaAuCl_4$, A_7 – $NaAu(OH)_4$, A_8 – AuI**

A - Au	**A_1 – $HAuCl_4$**	**A_2 – O_2AuF_6**
A_3 – AuF_5	**A_4 – $NaAu(CN)_4$**	**A_5 – $AuCl_3$**
A_6 – $NaAuCl_4$	**A_7 – $NaAu(OH)_4$**	**A_8 - AuI**

9.1.3. **Наведіть** рівняння усіх реакцій, зазначених на схемі.

$3NaClO + 8HCl + 2Au \rightarrow 2HAuCl_4 + 3H_2O + 3NaCl$
$2Au + 3Cl_2 + 2HCl \rightarrow 2HAuCl_4$
$HAuCl_4 + 5NaCN \rightarrow NaAu(CN)_4 + HCN + 4NaCl$
$2HAuCl_4 \rightarrow Au_2Cl_6 + 2HCl$
$HAuCl_4 + NaOH \rightarrow NaAuCl_4 + NaCl$
$HAuCl_4 + 5NaOH \rightarrow NaAu(OH)_4 + 4NaCl + H2O$
$HAuCl_4 + 3KI \rightarrow AuI + I_2 + HCl + 3KCl$
$Au + O_2 + 3F_2 \rightarrow O_2AuF_6$
$2O_2AuF_6 \rightarrow 2AuF_5 + 2O_2 + F_2$

9.1.4. **Наведіть** просторову будову **A**$_3$ та **A**$_5$, якщо відомо, що вони існують у вигляді димерів.

A$_3$	**A**$_5$
	

9.1.5. Розчинення металу **A** – зовсім не тривіальна задача. **Наведіть** рівняння двох реакцій, що можуть бути використані для переведення металу **A** у водний розчин.

$2Au + 3H_2SeO_4 = Au_2O(SeO_3)_2 + H_2SeO_3 + 2H_2O$ Au

$+ HNO_3 + 4HCl = HAuCl_4 + NO + 2H_2O$

Завдання 9.2. Історичні проблеми через один метал…

Оцінка за задачу (заповнюється журі)

Питання	**9.2.1**	**9.2.2**	**9.2.3**	**9.2.4**	**9.2.5**	**Сума**
Перевірка						**10**

Автор: Іван Копа

З давніх часів люди часто використовували олово в якості доступного матеріалу для різних сфер життя: починаючи з посуду та закінчуючи компонентами важливих механізмів. Але в історії було багато випадків, коли цей метал підводив та навіть наражав на небезпеку сотні

людей.

Олово існує у вигляді двох стабільних алотропних модифікацій: α-форма та β-форма. Якраз перетворення однієї форми в іншу при досягненні певної температури (див. малюнок) може призвести до руйнівних наслідків.



V дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2024

9.2.1. **Яку** історичну назву отримала реакція перетворення між різними формами олова? **Позначте** галочкою, у яких історичних подіях могла фігурувати «погана» властивість олова змінювати свою модифікацію.

Історична назва - олов'яна чума	
Невдала експедиції капітана Скотта на Південний полюс у 1910 році через зіпсовані каністри з паливом.	✓
Отруєння народу Риму через неякісний трубопровід та каналізацію.	
Невдалий зимовий похід Наполеона на російську армію у 1812 році.	✓
Так звані «витівки диявола» - руйнування органних труб у церквах на початку XVII століття.	✓
Провальні випробування американської ракети RS1 через пробої з електронікою.	

Нижче у таблиці наведені термодинамічні та структурні характеристики форм олова:

	$\Delta_f H°$, кДж/моль	S°, Дж/(К·моль)	Густина ρ, г/см^3	Міжатомна відстань a, нм
α-форма	-2,09	44,1	5,75	0,28
β-форма	0	51,4	7,31	0,30

9.2.2. **Обчисліть** стандартну зміну ентальпії $\Delta_r H°$, зміну ентропії $\Delta_r S°$ та зміну енергії Гіббса $\Delta_r G°$ для реакції перетворення α-форми у β-форму при 25°C. **Позначте** галочкою, яка модифікація більш стабільна за кімнатної температурі.

α-Sn → β-Sn

$\Delta_r H^o$ = **2,09 кДж/моль**

$\Delta_r S^o$ = **7,3 Дж/моль·К**

$\Delta_r G^o = \Delta_r H^o - T\Delta_r S^o$ = **-85,4 Дж/моль**

Більш стабільна форма при 25 °C	α-форма	β-форма ✓

9.2.3. **Обчисліть** мінімальну температуру $T_к$, за якої одна форма олова починає перетворюватися на іншу. **Розрахуйте** константу рівноваги між двома модифікаціями при 25°C.

Мінімальна температура перетворення між формами досягається при $\Delta_r G^o = 0$:

$$T = \frac{\Delta r H^o}{\Delta r S^o} = 286{,}3 \text{ К або } 13{,}3^oC$$

$$Кр = exp(-\frac{\Delta r G^o}{RT}) = 1{,}035$$

9.2.4. **Обчисліть** у відсотках зміну об'єму при перетворенні β-форми на α-форму.

$V\alpha = M(Sn)/\rho\alpha = 20{,}64$ см^3/моль

$V\beta = M(Sn)/\rho\beta = 16{,}24$ см^3/моль

Відносна зміна об'єму становить

$$\Delta V/V\beta = 0{,}271$$

Збільшення об'єму на 27,1 %

9.2.5. **Яка модифікація** має кристалічну ґратку з більшим координаційним числом (**позначте** галочкою)? **Обґрунтуйте** свою відповідь.

Більш координаційне число	α-форма ✓	β-форма
Обгрунтування відповіді: більше координаційне число має щільніше упакована форма: α-форма має меншу густину та міжатомну відстань у кристалічній структурі, що вказує на щільне упакування.		

Завдання 9.3. Борітеся - поборете!

Оцінка за задачу (заповнюється журі)

Питання	9.3.1	9.3.2	9.3.3	Сума
Перевірка				10

Автор: Євген Минак

Сполуки деякого неметалічного елемента, який утворює просту речовину **А**, були відомі ще в Середньовіччі. Проте чистий зразок сполуки **А** було отримано лише через 100 років після його відкриття, аж у XX столітті.

Сполуки цього елемента досі відіграють велику роль у хімії. Так, наприклад, газоподібна бінарна сполука **Б** є кислотою Льюїса, яка часто застосовується в органічний хімії. При реакції **Б** з амоній фторидом (NH_4F) утворюється комплексна сіль амонію **В** з масовою часткою Флуору 72,51% та масовою часткою Гідрогену 3,82%. Реакція **Б** з амоніаком (NH_3) призводить до утворення комплексної сполуки **Г** з масовою часткою Гідрогену 3,54%.

Також сполука **Б** реагує з літій гідридом (LiH) і утворює сполуку **Д** та газоподібну речовину **Е**, яка використовується в органічній хімії як відновник. Зауважте, що **Д** має однаковий аніон з **В**, сполуки **В** та **Г** мають однаковий якісний склад, а молекула сполуки **Е** містить два атоми елементу **А**.

9.3.1. **Розшифруйте** речовини **А–Е**.

А	Б	В	Г	Д	Е
B	**BF_3**	**NH_4BF_4**	**$NH_3 \cdot BF_3$**	**$LiBF_4$**	**B_2H_6**

Так як **В** – це амонійна сіль, то ми можемо знайти молекулярну масу кислотного залишку цієї солі за формулою:
$Mr(КЗ) = \frac{Mr(F)}{\omega(F)} \cdot n(F) - Mr(NH_4^+)$. (припускаємо, що КЗ є одноосновним через малі значення Mr(**В**))
Зауважимо, що КЗ має містити Фтор та невідомий елемент **А**, тоді можемо знайти атомну масу цього елемента:
$Ar(A) = \frac{Mr(F)}{\omega(F)} \cdot n(F) - Mr(NH_4^+) - Mr(F) \cdot n(F)$.
Тоді при n(F) = 1, Ar(A) = -10,84;
при n(F) = 2, Ar(A) = -3,62;
при n(F) = 3, Ar(A) = 3,59;
при n(F) = 4, Ar(A) = 10,81 (Бор);
при n(F) = 5, Ar(A) = 18,02;
при n(F) = 6, Ar(A) = 25,23;
при n(F) = 7, Ar(A) = 32,45;
при n(F) = 8, Ar(A) = 39,66.
Отже, **В** – NH_4BF_4 і з чого можна зробити припущення, що **Б** – BF_3.
Так як NH_3 є основою Льюїса, а сполука **Б** – кислотою Льюїса, то речовина **Г** буде мати вигляд $NH_3 \cdot$**Б**, тоді
$Mr(Б) = \frac{Ar(H)}{\omega(H)} \cdot 3 - Mr(NH_3)$.
Отже, Mr(Б) = 67,83. Це підтверджує, що **Б** – BF_3; $Mr(BF_3) = 67,81$.
Так як сполуки **В** та **Д** мають однаковий аніон (BF^-), а єдиним катіоном може виступати Li^+, то **Д** – $LiBF_4$. Тоді сполука **Е** має містити атоми Гідрогену та два атоми Бору, що відповідає сполуці B_2H_6.

9.3.2. **Наведіть** рівняння згаданих реакцій.

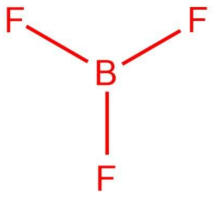
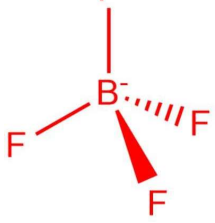
$NH_4F + BF_3 \rightarrow NH_4BF_4$

$NH_3 + BF_3 \rightarrow NH_3 \cdot BF_3$

$6LiH + 8BF_3 \rightarrow 6LiBF_4 + B_2H_6$

9.3.3 **Зобразіть** просторову будову структуру сполуки **Б** та аніону сполуки **В**. Вкажіть гібридизацію центральних атомів.

(Якщо ви не розшифрували відповідні сполуки, наведіть просторову будову та гібридизацію для NH_3 та NH_4^+)

Б	**В**
 плоский трикутник, sp^2	 тетраедр, sp^3
NH_3 – тригональна піраміда, sp^3	NH_4^+ – тетраедр, sp^3

V дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2024

Завдання 9.4. Вгадай мене – 2

Оцінка за задачу (заповнюється журі)

Питання	9.4.1	9.4.2	9.4.3	9.4.4	9.4.5	9.4.6	9.4.7	9.4.8	9.4.9	9.4.10	Сума
Перевірка											10

Автор: Сергій Пунін

Друзі, дехто з вас погано розв'язав попередню версію мого тесту. Тож пропоную вам випробовувати свою вдачу ще раз. Для кожного пункту відмітьте один правильний варіант.

9.4.1. Електроліт це…

- ❑ Речовина, що добре розчиняється у воді.
- ❑ Речовина, що погано розчиняється у воді.
- ❑ Речовина, що здатна у будь-якому стані проводити електричний струм.
- ❑ **Речовина, що здатна у розчині проводити електричний струм.**

9.4.2. Енергія зв'язку H-Hal в ряду HF, HCl, HBr, HI…

- ❑ Зростає, тому що збільшується радіус галогену.
- ❑ **Зменшується, тому що збільшується радіус галогену.**
- ❑ Зростає, тому що зменшується радіус галогену.
- ❑ Зменшується, тому що зменшується радіус галогену.

9.4.3. Молекулярний бром…

- ❑ Завжди є окисником.
- ❑ **Складається з молекул, дипольний момент яких рівний нулю.**
- ❑ Реагує з багатьма металами, але не реагує з солями.
- ❑ За нормальних умов є газом.

9.4.4. Ізомери…

- ❑ **Завжди мають однакову брутто-формулу.**
- ❑ Завжди мають однакові фізичні властивості.
- ❑ Завжди мають однакові хімічні властивості.
- ❑ Завжди відрізняються між собою послідовністю зв'язків C-C.

9.4.5. Константа гідролізу солі у розчині…

- ❑ **Не залежить від концентрації солі.**
- ❑ Для солей, що є сильними електролітами, дорівнює нулю.
- ❑ Зростає при збільшені концентрації солі.
- ❑ Зростає при зменшенні концентрації солі.

9.4.6. Відмітьте правильне твердження.

- ❑ **Кислота H_3PO_3 є двохосновною.**
- ❑ Кислота H_3PO_3 є трьохосновною.
- ❑ Кислота H_3PO_3 здатна розчиняти золото за рахунок комплексоутворення.
- ❑ Кислота H_3PO_3 є основною сировиною для отримання ортофосфатної кислоти в промисловості.

9.4.7. При додаванні калій перманганату до хлоридної кислоти …

- ❑ Виділяється водень.
- ❑ **Виділяється хлор.**
- ❑ Випадає осад MnO_2.
- ❑ Не відбувається хімічної реакції.

9.4.8. Мідь не розчиняється в розведеній сульфатній кислоті, тому що…

- ❑ Пасивується за рахунок утворення оксидної плівки.
- ❑ **Стандартний електродний потенціал Cu^{2+}/Cu^0 більше нуля.**
- ❑ Мідь є благородним металом.
- ❑ В розведеній кислоті концентрація йонів H^+ недостатня для ініціювання реакції.

9.4.9. Азот…

- ❑ Завжди є окисником.
- ❑ **Не підтримує горіння.**
- ❑ У вологій атмосфері спричинює корозію срібних ювелірних виробів.
- ❑ Складається з молекул, в яких два атоми Нітрогену зв’язані подвійним зв’язком.

9.4.10. Сполука з загальною формулою C_5H_{12} має…

- ❑ Два ізомери..
- ❑ **Три ізомери.**
- ❑ Чотири ізомери.
- ❑ П’ять ізомерів.

V дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2024

Завдання 9.5. Зоряні пігменти

Оцінка за задачу (заповнюється журі)

Питання	9.5.1	9.5.2	9.5.3	9.5.4	9.5.5	Сума
Перевірка						**10**

Автор: Еліна Камалова

Однією з найвідоміших картин ван Гога є «Зоряна ніч». Шляхом її попередніх досліджень було встановлено, що для малювання неба художник використав пігмент під назвою тенарова синь (або його ще називають кобальтова синь), до складу якого входять такі хімічні елементи, як Кобальт, Алюміній та Оксиген. Подальший аналіз даної фарби виявив наявність домішки пігменту кобальту фіолетового — кобальт(II) ортофосфату. Відомо, що концентрація пігментів у олійній фарбі складає 60% (ρ = 1,6 г/см^3).



Для визначення кількісного складу фарби були проведені наступні операції:

I. 3,125 мл фарби розчинили у надлишку розведеної нітратної кислоти.

II. До утвореного розчину додали надлишок 5 М розчину натрій гідроксиду. Утворений синій осад, який є індивідуальною речовиною, відфільтрували, висушили, прожарили при 168°С та зважили. Маса сухого залишку становила 1,364 г.

III. Фільтрат нейтралізували нітратною кислотою. До розчину додали 8,121 мл 1 М розчину аргентум(I) нітрату, спостерігали утворення жовтого осаду, який було відфільтровано, висушено та зважено. Маса осаду становила 1,133 г.

IV. Фільтрат, що залишився, перенесли у мірну колбу на 100 мл, об'єм розчину довели дистильованою водою до мітки. Концентрація йонів алюмінію в утвореному розчині склала 0,283 моль/л.

9.5.1. **Визначте** формулу кобальтової сині, відповідь підтвердіть розрахунками.

m(CoO) = 1,364 г,
загальна n(Co) = n(CoO) = 1,364/(58,93+16) = 0,01821 моль
m(Ag_3PO_4) = 1,133 г
n(P) = n(Ag_3PO_4) = 1,133/(107,87·3+30,97+16·4) = 0,002707 моль ⇒
⇒ n_1(Co) в ортофосфаті = 3/2 n(P) = 0,002707·3/2 = 0,004061 моль,
n($Co_3(PO_4)_2$) = ½ n(P) = 1/3 n(Co) = 0,001354 моль
m($Co_3(PO_4)_2$) = 0,001354*366,73 = **0,4966 г**
$m_{пігментів}$ = Vρ·0,6 = 3 г
$m_{кобальтової сині}$ = 3 – 0,4966 = 2,5034 г
n(Al) = C*V = **0,0283 моль**
m(Al) = 0,7635 г
n(Co) в кобальтовій сині = $n_{заг} - n_1$ = 0,01821 – 0,004061 = **0,01415 моль**
m(Co) = 0,8339 г
m(O) = 2,503 - 0,7635 - 0,8339 = 0,9056 г, **n(O)** = 0,9056/16 = **0,0566 моль**
n(Co) : n(Al) : n(O) = 0,01415 : 0,0283 : 0,0566 = 1 : 2 : 4
Отже, маємо формулу $CoAl_2O_4$.

Формула кобальтової сині: $CoAl_2O_4$

9.5.2. **Запишіть** відповідні рівняння реакцій, згадані у пунктах I-IV.

$CoAl_2O_4 + 8HNO_3 \rightarrow Co(NO_3)_2 + 2Al(NO_3)_3 + 4H_2O$
$Co_3(PO_4)_2 + 6HNO_3 \rightarrow 3Co(NO_3)_2 + 2H_3PO_4$
$H_3PO_4 + 3NaOH \rightarrow Na_3PO_4 + 3H_2O$
$Al(NO_3)_3 + 4NaOH \rightarrow Na[Al(OH)_4] + 3NaNO_3$
$Co(NO_3)_2 + 2NaOH \rightarrow NaNO_3 + Co(OH)_2\downarrow$
$Co(OH)_2 \rightarrow CoO + H_2O$
$NaOH + HNO_3 \rightarrow NaNO_3 + H_2O$
$Na_3PO_4 + 3AgNO_3 \rightarrow Ag_3PO_4\downarrow + 3NaNO_3$
$Na[Al(OH)_4] + 4HCl \rightarrow AlCl_3 + NaCl + 4H_2O$

9.5.3. **Розрахуйте** масову частку (%) кожного з пігментів у фарбі.

$w(CoAl_2O_4) = 2{,}5034/3\cdot100\%\cdot0{,}6=$ 50% $w(Co_3(PO_4)_2) = (100 - 83{,}45)\cdot0{,}6$ $= 10\%$	
$w_1 = 50\%$	**$w_2 = 10\%$**

9.5.4. **Розрахуйте** молярну концентрацію пігментів у фарбі.

$C = n/V = (0{,}001354 + 0{,}01415)/\ 0{,}003125 = 4{,}96$ M
C = 4,96 M

9.5.5. Яку сполуку Кобальту використовують в якісному аналізі як реагент для визначення катіонів K^+ ? **Запишіть** її формулу, реакцію в йонному вигляді та ознаку даної хімічної реакції.

$Na_3[Co(NO_2)_6]$ $2K^+ + Na_3[Co(NO_2)_6] \rightarrow K_2Na[Co(NO_2)_6]\downarrow + 2Na^+$, утворюється цегляно-жовтий осад.

Завдання 9.6. Різні розчини різних хлоридів

Оцінка за задачу (заповнюється журі)

Питання	9.6.1	9.6.2	9.6.3	9.6.4	9.6.5	Сума
Перевірка						**10**

Автор: Володимир Краплина

Хлорид йон відіграє важливу роль у природі. Хлориди широко розповсюджені у біологічних організмах та багатьох мінералах, а також широко застосовуються у промисловості. Але сьогодні ми поговоримо про фоточутливий арґентум(I) хлорид, хлоридну кислоту та їх розчини.

$K_s(AgCl) = 1{,}77\cdot10^{-10}$

9.6.1. **Розрахуйте** розчинність AgCl ~~в~~ мг/л у воді (примітка: розчин AgCl є насиченим).

Розчинення AgCl відображається реакцією:

$$AgCl_{(s)} ; Ag^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$$

При розчиненні утворюється x M концентрація йонів, за добутком розчинності:

$$K_s = [Ag^+][Cl^-] = x^2 \rightarrow x = \sqrt{Ks} = 1{,}33\cdot10^{-5}\ M = C(AgCl)^1_{sol}$$

Переведу розчинність з молярності у $\frac{мг}{л}$:

$$Sol(AgCl) = C(AgCl)_{sol}\, Mr(AgCl)\cdot1000 = \mathbf{1{,}91}\ \frac{мг}{л}$$

А що станеться якщо спробувати розчини AgCl у воді, де вже є джерело йонів Ag^+?

9.6.2. **<u>У скільки разів</u>** зміниться розчинність AgCl з **п.9.6.1**, якщо розчиняти AgCl у 0,1М розчині $AgNO_3$?

При розчиненні утворюється x М концентрація йонів, але в розчині вже наявний 0,1М йонів Ag^+, тоді за добутком розчинності:

$K_s = [Ag^+][Cl^-] = 0{,}1+x)\cdot x = 0{,}1x + x^2 \rightarrow x^2 + 0{,}1x - 1{,}77\cdot10^{-10} = 0 \rightarrow x = 1{,}77\cdot10^{-9}$ М $= C(AgCl)^2_{sol}$

Порівняю зміну розчинності:

$$\frac{C(AgCl)1so}{C(AgCl)2sol} = \mathbf{7514{,}12}$$

Отже, розчинність AgCl зменшиться в **7514,12** разів у порівнянні з **п.9.6.1**

Сама наявність константи розчинності (її ще називають «добутком розчинності») сполуки каже про те, що її розчинення можливе. Щоб повністю розчинити сполуку треба щоб сполука мала високу константу розчинності… або необхідно багато води.

9.6.3. **<u>Розрахуйте</u>** об’єм води, який потрібен для повного розчинення 1,2 г AgCl.

Розрахуємо об’єм води який треба для розчинення 1,2 г AgCl:

$$V(H_2O) = \frac{m(AgCl)*1000}{Sol(AgCl)} = \mathbf{628{,}27\ л}$$

Завдяки своїй низькій розчинності AgCl використовують для визначення Ag^+ йонів при титруванні. Розглянемо методику аргентометрії за методом Мора.

З 1 М розчину NaCl відібрали аліквоту 10 мл, перенесли у колбу та розбавили дистильованою водою до 100 мл. Далі вміст колби перенесли у стакан, додали декілька крапель розчину Na_2CrO_4 та декілька капель концентрованого розчину NaOH. Отриманий розчин титрували розчином $AgNO_3$ невідомої концентрації до зникнення жовтого забарвлення. На титрування витратили 17,7 мл розчину $AgNO_3$.

9.6.4. **<u>Розрахуйте</u>** концентрацію розчину $AgNO_3$ та масу осаду, що утворився.

Розрахуємо концентрацію розчину $AgNO_3$:

$C_{H1}V_1 = C_{H2}V_2$

Для $AgNO_3$ та NaCl в цій реакції $C_H = C_м$, тоді:

$$C(AgNO_3) = \frac{C(NaCl)V(NaCl)}{V(AgN03)} = \frac{0{,}1\cdot0{,}1}{0{,}0177} = \mathbf{0{,}56\ М}$$

Тоді маса утвореного осаду:

$$AgNO_3 + NaCl = AgCl + NaNO_3$$

$$m(AgCl) = C(AgNO_3)V(AgNO_3)Mr(AgCl) = \mathbf{1{,}42г}$$

В цьому титруванні Na_2CrO_4 є індикатором. Також важливим нюансом титрування є слаболужний pH в інтервалі 7,3-9,5. Саме тому розчин перед титруванням трохи підлужнюється.

9.6.5. **<u>Напишіть</u>** рівняння реакції, яка спричинює зникнення жовтого забарвлення. Також **<u>наведіть</u> рівняння реакцій** які заважають титруванню в сильнолужних і сильнокислих умовах

Зникнення жовтого забарвлення це утворення осаду арґентум(I) хромату:

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

Реакція, що заважає титруванню в сильнокислих умовах:

$$2Ag_2CrO_4 + 2H^+ = 4Ag^+ + Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

Відбувається розчинення забарвленого осаду, тому результати будуть дуже занижені.

Реакція, що заважає в сильнолужних умовах:

$$2Ag^+ + OH^- = Ag_2O + H_2O$$

Відбувається паралельне утворення арґентум(I) оксиду чорного кольору, що заважає візуальному детектуванню точки еквівалентності. Також результати будуть дуже занижені.

V дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2024

Завдання 9.7. Базова органічна хімія

Оцінка за задачу (заповнюється журі)

Питання	**9.7.1**	**9.7.2**	**9.7.3**	**9.7.4**	**9.7.5**	**9.7.6**	**9.7.7**	**9.7.8**	**9.7.9**	**9.7.10**	**Сума**
Перевірка											**10**

Автор: Костянтин Гавриленко

Органічна хімія – це цікавий та дуже різноманітний розділ хімії. Ви тільки-но почали її вивчати, тому ми пропонуємо вам відповісти на декілька простих запитань, які дозволять вам оцінити власні знання цієї дивовижної науки!

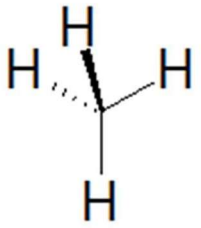
9.7.1. **Позначте** позначкою «+» органічні сполуки.

H_2O	CH_4	H_2CO_3	C_2H_2	$C_6H_{12}O_6$	$COCl_2$	$C_2H_4O_2$	CH_4S	CO_2	C_3H_8O
	+		+	+		+	+		+

9.7.2. **Запишіть** загальну формулу вуглеводнів – основного компоненту нафти та природнього газу.

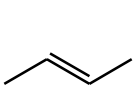
C_xH_y

9.7.3. **Наведіть** просторову будову вуглеводню, який містить найменшу кількість атомів Карбону в своєму складі, та **назвіть** його. **Розрахуйте** масову частку Гідрогену та **вкажіть** гібридизацію атому(ів) Карбону в ньому.

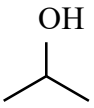


, метан, sp^3-гібридизація, 25% Гідрогену.

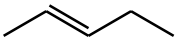
9.7.4. Які зі сполук, наведених нижче, між собою є гомологами? **Запишіть** наявні пари гомологів.



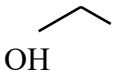
1



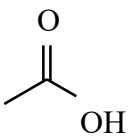
4



7



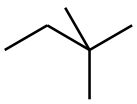
10



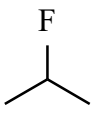
2



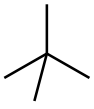
5



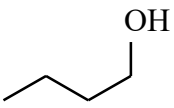
8



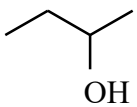
11



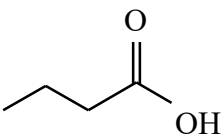
3



6



9

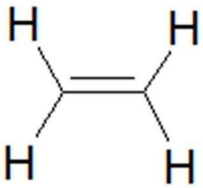
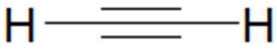


12

1 і 7, 2 і 12,

3 і 8, 4 і 9,

9.7.5. Наведіть просторову будову найпростіших вуглеводнів з подвійним та потрійним зв'язком. Вкажіть їх назву та гібридизацію атомів Карбону.

 Етен (етилен), пласка, sp^2-гібридизація	 Етин (ацетилен), лінійна, sp-гібридизація

Суміш етану та ацетилену спалили, а всі продукти згоряння поглинули 100,0 г розчину NaOH. При цьому утворився розчин індивідуальної сполуки **A** масою 119,5 г, та з концентрацією **A** 21,09 % за масою.

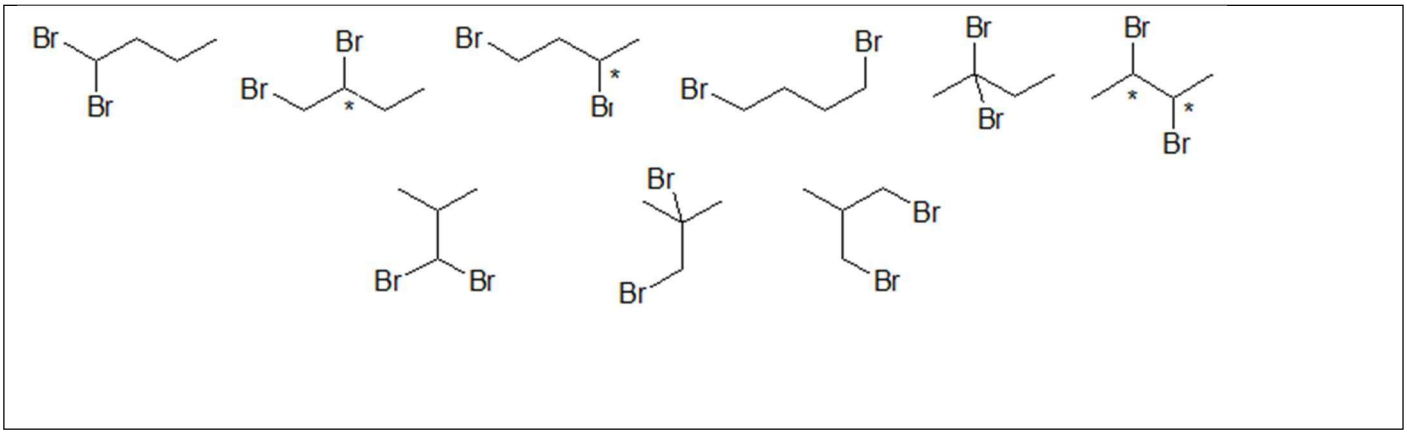
9.7.6. **<u>Запишіть</u>** рівняння реакцій, про які йдеться. **<u>Визначте</u>** сполуку **A** та **розрахуйте** склад вихідної газової суміші у об'ємних %.

$2C_2H_6 + 7O_2 = 4CO_2 + 6H_2O$ (1) **$2C_2H_2 + 5O_2 = 4CO_2 + 2H_2O$ (2)** При поглинанні продуктів спалювання можуть утворитися наступні сполуки: **$NaOH + CO_2 = NaHCO_3$** або **$2NaOH + CO_2 = Na_2CO_3 + H_2O$**	
Для $NaHCO_3$: m(A) = 0,2109 ·119,5 = 25,20 г (n = 0,3 моль), m (CO_2) = 0,3·44 = 13.2 г, m (H_2O) = 19,5-13,2 = 6,3 г (n = 0.35 моль), Позначимо: x – n(етан), y – n(ацетилен) та складемо систему з рівнянь (1) та (2): 2x+2y = 0,3 3x + y = 0,35 звідки x = 0,1 та y = 0,05. Вміст етану = 0,1 / 0,15 = **66,67** об.%, Вміст ацетилену = 100 – 66,67 = **33,33** об.%	Для Na_2CO_3: m(A) = 0,2109 ·119,5 = 25,20 г (n = 0,2377 моль), m (CO_2) = 0,2377·44 = 10,46 г, m (H_2O) = 19,5-10,46 = 9,04 г (n = 0.5022 моля), Позначимо: x – n(етан), y – n(ацетилен) та складемо систему з рівнянь (1) та (2): 2x+2y = 0,2377 3x + y = 0,5022 звідки x = 0,192 та **y = -0,073**. Розв'язок не має фізичного змісту. Тобто **A – $NaHCO_3$**

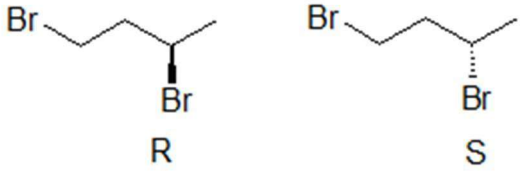
9.7.7. **<u>Розрахуйте</u>** масову частку NaOH у вихідному розчині.

W(NaOH) = 0,3·40 / 100 = 0,12 або **12 %**

9.7.8. **Намалюйте** структурні формули всіх можливих сполук з формулою $C_4H_8Br_2$. **Позначте** «*» асиметричні атоми Карбону в них.



9.7.9. **Намалюйте** енантіомери 1,3-дибромбутану та **позначте** їх за RS-номенклатурою.



9.7.10. **Позначте** □ полімерні сполуки у списку нижче:

- ○ Етилен
- ○ **Целюлоза**
- ○ Гліцерин
- ○ **Поліетилен**
- ○ Ізопрен
- ○ **Крохмаль**
- ○ **Тефлон**
- ○ Цемент
- ○ Пептид
- ○ **Каучук**

Експериментальний тур

Визначення теплоти нейтралізації.

Вашій увазі пропонується вивчення теплового ефекту найпростішої реакції, з якої починають вивчення хімії у школі – реакції нейтралізації. У даному випадку це взаємодія сильної кислоти та сильної основи (HCl та NaOH), тож тепловий визначається для реакції $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$ та не залежить від протийона. Тобто якщо змішати розчини, що містять еквівалентні (або приблизно однакові) кількості реагентів та виміряти збільшення температури, можна розрахувати молярний тепловий ефект. Але як HCl, так і NaOH не є стандартами першого роду, тому їх концентрації після приготування **вихідних** розчинів відомі лише приблизно. Вам необхідно виконати стандартизацію: встановити точну концентрацію кожного з розчинів за іншою речовиною, концентрація якої є точно відомою. Після визначення концентрацій **вихідних** розчинів можна виконувати термохімічний експеримент.

V дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2024

Крок 1. **Стандартизація HCl.**

1. Приготуйте *розведений розчин* HCl. Відберіть 5,0 мл **вихідного** розчину HCl за допомогою піпетки Мора у мірну колбу на 100 мл. Доведіть рівень рідини у колбі дистильованою водою до мітки, закрийте корком та ретельно перемішайте.
2. Наповніть бюретку *розведеним розчином* HCl за допомогою воронки. Носик бюретки не має містити повітря. Доведіть рівень робочого розчину до відмітки «0» за нижнім меніском.
3. Відберіть 10,0 мл стандартного розчину бури (0,0500М) за допомогою піпетки Мора у плоскодонну колбу для титрування. Додайте 1-2 краплі індикатора метилового оранжевого пластиковою піпеткою.
4. Титруйте вміст колби *розведеним розчином* HCl до зміни забарвлення від жовтого до помаранчевого.
5. Повторіть п.п.2-4 ще два-три рази.
6. Результати запишіть у таблицю 1.
7. Використовуючи отримані експериментальні дані, розрахуйте концентрацію **вихідного** розчину HCl та запишіть її у форматі **X.XX·10^{XX}** моль/л. Рівняння реакції:

$$Na_2B_4O_7 + 2HCl \rightarrow 4H_3BO_3 + 2NaCl + 5H_2O$$

Таблиця 1

Номер титрування	**$V_a(Na_2B_4O_7)$, мл**	**V(HCl), мл**	**V(HCl) обраний для розр., мл**	**C(HCl), моль/л**
	10,0			

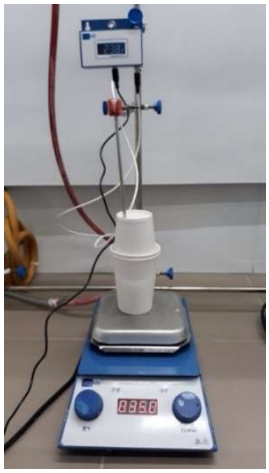
Крок 2. **Стандартизація NaOH.**

1. Приготуйте *розведений розчин* NaOH. Відберіть 5,0 мл **вихідного** розчину NaOH за допомогою піпетки Мора у мірну колбу на 100 мл. Доведіть рівень рідини у колбі дистильованою водою до мітки, закрийте корком та ретельно перемішайте.
2. Наповніть бюретку *розведеним розчином* HCl за допомогою воронки. Носик бюретки не має містити повітря. Доведіть рівень робочого розчину до відмітки «0» за нижнім меніском.
3. Відберіть аліквоту 10,0 мл *розведеного* розчину NaOH за допомогою піпетки Мора у плоскодонну колбу для титрування. Додайте 1-2 краплі індикатора фенолфталеїну пластиковою піпеткою.
4. Титруйте вміст колби *розведеним розчином* HCl до знебарвлення розчину.
5. Повторіть п.п.2-4 ще два-три рази.
6. Результати запишіть у таблицю 2.
7. Використовуючи отримані експериментальні дані, розрахуйте концентрацію **вихідного** розчину NaOH та запишіть її у форматі **X.XX·10^{XX}** моль/л.

Таблиця 2

Номер титрування	**V_a(NaOH), мл**	**V(HCl), мл**	**V(HCl) обраний для розр., мл**	**C(NaOH), моль/л**
	10,0			

Крок 3. Власне визначення теплоти нейтралізації.





Визначення теплоти реакції нейтралізації між натрій гідроксидом та хлоридною кислотою проводиться за допомогою калориметра. Він складається з двох вкладених один в один стаканчиків. Кришкою є третій стаканчик, зрізаний на 2-3 см. В отворі кришки розташований термосенсор. Калориметр розміщений на магнітній мішалці.

1. Підніміть кришку, внесіть якір для магнітної мішалки у стаканчик, налийте за допомогою піпетки Мора 25,0 мл **вихідного** розчину лугу та знову закрийте стаканчик кришкою. Увімкніть перемішування.
2. Відміряйте другою піпеткою Мора 25,0 мл **вихідного** розчину кислоти у скляний стаканчик на 25 мл. Зачекайте 2-3 хвилини та запишіть початкову температуру розчину за показами цифрового термометра.
3. Підніміть кришку калориметра, швидко влийте розчин кислоти до лугу та закрийте кришку. Слідкуйте за тим, щоб чутливий елемент термосенсора завжди знаходився у розчині.
4. Слідкуйте за показами цифрового термометра та запишіть максимальне значення температури у таблицю 3.
5. Після цього підніміть кришку та термосенсор, зніміть паперові стаканчики з магнітної мішалки. Дістаньте пінцетом якір, промийте його дистильованою водою та просушіть папером.
6. Замініть внутрішній паперовий стаканчик на чистий, внесіть якір та зберіть калориметр на магнітній мішалці, як у попередньому досліді. Переконайтесь, що термосенсор злегка торкається дна стаканчика.
7. Повторіть п.п. 1-6 необхідну кількість разів.

Таблиця 3

№	V(HCl), мл	V(NaOH), мл	T(почат.), °C	T(макс.), °C	ΔT, °C	ΔT прийняте для розрахунку

8. За одержаними даними розрахуйте молярну теплоту реакції нейтралізації та **запишіть її значення у кДж/моль**. Для розрахунків використовуйте наступні дані: теплоємність води 4,1840 Дж·г$^{-1}$·°C^{-1}, d(NaOH) = 1,08 г/мл, d(HCl) = 1,03 г/мл.

У Таблиці 4 наведено стандартні значення ентальпії утворення вихідних речовин та продуктів реакції.

Таблиця 4

Речовина	**ΔH (кДж/моль)**	**Речовина**	**ΔH (кДж/моль)**
H_2O	–285,8	NaCl (р)	–407,3
HCl (р)	–167,2	NaOH (р)	–469,2

9. Обчисліть за даними із табл. 4 теоретичне значення молярної теплоти нейтралізації.
10. Розрахуйте відносну та абсолютну розбіжність експериментального та обчисленого значень молярної теплоти нейтралізації.
11. Позначте, які фактори обумовлюють розбіжність експериментального та обчисленого значень молярної теплоти нейтралізації.

Фактор	Так	Ні
Теплоємність чистої води відрізняється від теплоємності розчинів		
Інерційність термометра		
Порядок зливання реагентів		
Об’єм калориметра		
Концентрація розчинів визначена неточно		

V дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2024

10 клас

Завдання 10.1. Бронза

Оцінка за задачу (заповнюється журі)

Питання	**1.1**	**1.2**	**1.3**	**1.4**	**1.5**	**1.6**	**Сума**
Максимум							
Перевірка							

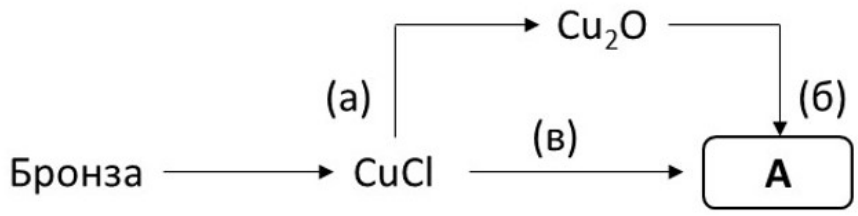
Старий бронзовий підсвічник, знайдений на морському узбережжі, був увесь вкритий зеленкуватим нальотом. Провівши аналіз цього нальоту, було встановлено, що основною складовою є гідроксохлорид купруму(II) **A** із масовим співвідношенням йонів 3,58:1,44:1.

1.1. <u>Наведіть</u> формулу гідроксохлориду **A**.

$Cu_2(OH)_3Cl$

* У разі, якщо Ви не встановили формулу **A**, то у подальших розрахунках використовуйте Cu(OH)Cl.

Моделювання процесів утворення сполуки **A** в природних умовах показало, що спочатку утворився CuCl під дією як повітря, так і компонентів морської води, а далі формування **A** може іти двома шляхами:



1.2. <u>Наведіть</u> рівняння реакцій для процесів (а), (б) та (в):

(а)	$2\ CuCl(тв) + H_2O(р) \rightarrow Cu_2O(тв) + 2\ H^+(водн\ р\text{-}н) + 2\ Cl^-(водн\ р\text{-}н)$
(б)	$Cu_2O(тв) + ½\ O_2(г) + H_2O(р) + H^+(\ водн\ р\text{-}н) + Cl^-(\ водн\ р\text{-}н) \rightarrow Cu_2(OH)_3Cl\ (тв)$
(в)	$2\ CuCl(тв) + ½\ O_2\ (г) + 2\ H_2O(р) \rightarrow Cu_2(OH)_3Cl\ (тв) + H^+(\ водн\ р\text{-}н) + Cl^-(\ водн\ р\text{-}н)$
(в)*	$CuCl(тв) + ¼\ O_2\ (г) + ½\ H_2O(р) \rightarrow Cu(OH)Cl$

У таблиці наведено стандартні енергії Гіббса утворення:

	Cu_2O (тв)	CuO (тв)	CuCl (тв)	**A** (тв)	Cl^- (водн р-н)	OH^- (водн р-н)	H_2O (р)	Cu(OH)Cl (тв)*
$\Delta_{утв}G^0$ (298K), кДж/моль	-146	-130	-120	-1338	-131	-157	-237	-750

1.3. Використовуючи дані таблиці, **розрахуйте** зміну вільної енергії Гіббса у кДж/моль для реакцій (а), (б) та (в).

(а)	69
(б)	-824
(в)	-755
(в)*	-511,5

1.4. Які з реакцій (а) – (в) (або в*) можуть відбуватись спонтанно? **Поясніть** свою відповідь.

(б), (в), (в)* – від'ємна енергія Гіббса

Константи швидкості реакції (в) були визначені за двох різних температур:

t, ^{0}C	20	50
k_c	$1{,}12\cdot10^{-4}$	$1{,}27\cdot10^{-4}$

1.5. Розрахуйте значення енергії активації для реакції (в).

$ln\frac{k_c(T_2)}{k_c(T_1)} = \frac{E_a}{R}(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2})$

E=36,4 кДж/моль

1.6. Було встановлено, що реакція (в) є складною, а лімітуючою її стадією є моношарова сорбція кисню на поверхні купрум(I) хлориду. **Який** у цьому разі буде загальний порядок реакції (в)?

Нульовий

V дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2024

Завдання 10.2. Самородний сплав

Оцінка за задачу (заповнюється журі)

Питання	**2.1**	**2.2**	**2.3**	**2.4**	**2.5**	**Сума**
Максимум						
Перевірка						

Дуже рідкісний самородний сплав містить два елементи - **X** та **Y**. Для розділення даних елементів, а також для визначення їх вмісту у суміші використовують лужне окислювальне сплавлення. Так, 100 г сплаву нагріли в суміші гідроксиду калію та нітрату калію в муфельній пічці. Після проведення реакції сухий залишок суспендували у воді, при цьому нерозчинним залишився темно-синій осад бінарної сполуки **A** масою 48,99 г. Після фільтрування осад розчинили шляхом кип'ятіння у концентрованій соляній кислоті з утворенням комплексної кислоти **B**. При додаванні хлориду амонію до розчину випадає 96,36 г темно-червоного осаду сполуки **C**. Після нагрівання **C** у тоці водню в сухому залишку було знайдено лише метал **X**. **C** є малорозчинною у воді, проте при її кип'ятінні з оксалатом амонію утворюється речовина **D**, яка має такий самий якісний, але відмінний кількісний склад від сполуки **C**, і застосовується для одержання інших сполук даного елементу. В ході реакції відбувається виділення вуглекислого газу.

Після промивання водою залишку від окиснювального сплавлення було отримано фільтрат фіолетового кольору, який містив сполуку **E**. Продування одержаного розчину хлором призвело до утворення бінарної сполуки **F** у вищому ступені окиснення металу **Y**, яку можна виділити шляхом випарювання розчину і подальшої перегонки. **F** широко застосовується як селективний окисник в органічному синтезі. Так, якщо **F** кип'ятити в спиртовому розчині KOH, то випадає осад сполуки **E**, на 44,92 % більше за масою, ніж було використано **F**. Проте в кислому середовищі **F** є більш сильним окисником.

Всю одержану раніше сполуку **F** прокип'ятили в розчині концентрованої соляної кислоти, при цьому утворилось 13,66 мл хлору за н.у. і розчин комплексної кислоти **G**. Після додавання до розчину хлориду амонію також відбулось випадіння 133,86 г чорно-червоного осаду сполуки **H**, яка повністю ізоструктурна до **C**. Аналогічним чином, весь осад **H** нагріли у тоці водню і одержали 58,00 г металу **Y**.

Вважайте, що всі реакції відбулись з кількісним виходом.

2.1. **Який склад** самородного сплаву металів **X** та **Y**?

Вміст X, %: 42%	Вміст Y, %: 58%

V дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2024

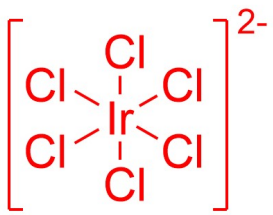
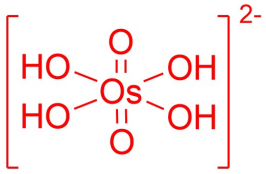
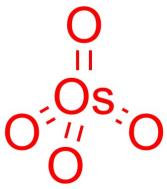
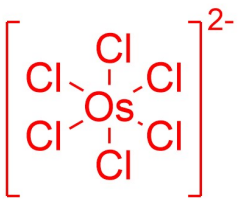
2.2. Встановіть метали **X** та **Y**, а також сполуки **A-I**, якщо речовини **B**, **C**, **D**, **E**, **G** та **H** містять комплексний аніон з координаційним числом центрального атому 6.

X – Ir	**Y -** Os	**A -** IrO_2	**B -** $H_2[IrCl_6]$	**C -** $(NH_4)_2[IrCl_6]$
D - $(NH_4)_3[IrCl_6]$	**E -** $K_2[OsO_2(OH)_4]$	**F -** OsO_4	**G -** $H_2[OsCl_6]$	**H -** $(NH_4)_2[OsCl_6]$

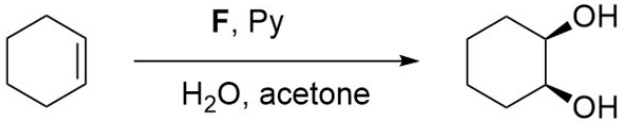
2.3. Запишіть рівняння реакцій, згаданих в умові задачі.

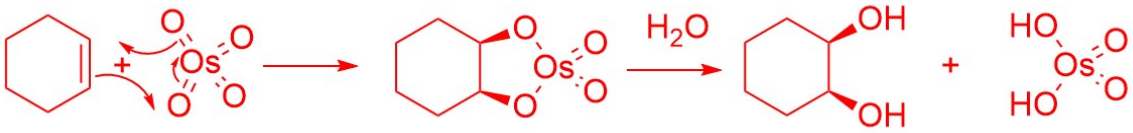
$Ir + 2\ KNO_3 \rightarrow IrO_2 + 2\ KNO_2$
$IrO_2 + HCl \rightarrow H_2[IrCl_6]$
$2\ NH_4Cl + H_2[IrCl_6] \rightarrow (NH_4)_2[IrCl_6] + 2\ HCl$
$(NH_4)_2[IrCl_6] + 2\ H_2 \rightarrow Ir + 2\ NH_3 + 6\ HCl$
$2\ (NH_4)_2[IrCl_6] + (NH_4)_2C_2O_4 \rightarrow 2\ (NH_4)_3[IrCl_6] + CO_2$
$Os + 2\ KOH + 3\ KNO_3 + H_2O \rightarrow K_2[OsO_2(OH)_4] + 3\ KNO_2$
$K_2[OsO_2(OH)_4] + Cl_2 \rightarrow 2\ KCl + OsO_4 + 2\ H_2O$
$OsO_4 + C_2H_5OH + 2\ KOH \rightarrow K_2[OsO_2(OH)_4] + CH_3CHO$
$OsO_4 + 10\ HCl \rightarrow H_2[OsCl_6] + 2Cl_2 + 4\ H_2O$
$H_2[OsCl_6] + 2\ NH_4Cl \rightarrow (NH_4)_2[OsCl_6] + 2\ HCl$
$(NH_4)_2[OsCl_6] + 2\ H_2 \rightarrow Os + 2\ NH_3 + 6\ HCl$

2.4. Намалюйте структурні формули сполук **C, E, F, H.**

C	**E**	**F**	**H**
			

2.5. Сполука **F** найбільш відома як реагент для окиснення алкенів до діолів. Загальна схема реакції зображена нижче. **Наведіть** механізм даної реакції, якщо на першій стадії відбувається [3+2] циклоприєднання **F** до алкену, з утворенням проміжного циклічного інтермедіату, що містить атом металу у циклі.





Завдання 10.3. Зразок

Оцінка за задачу (заповнюється журі)

Питання	**3.1**	**3.2**	**3.3**	**3.4**	**3.5**	**3.6**	**Сума**
Максимум							
Перевірка							

Якось до лабораторії принесли на аналіз зразок білої кристалічної речовини. Молодий співробітник лабораторії Петрик зважив її рівно 10 грамів та розчинив у воді, довівши об'єм проби до 100 мл. Одержаний розчин мав сильно-лужну реакцію. Петрик відібрав 1 мл цього розчину, та відтитрував 0,1 моль/л нітратною кислотою з індикатором фенолфталеїном. Кислоти витратилося 23,8 мл.

Після нескладних розрахунків Петрик записав у лабораторному журналі: зразок - це сполука **X**, із вмістом основної речовини 95,2 %. І не дивно, мабуть води натягнув чи ще чогось, подумав Петрик. Після цього він попрямував додому, а розчин зразку так і залишився у лабораторії у відкритій колбі.

Коли Петрик з'явився у лабораторії наступний раз, він з подивом побачив, що у колбі з розчином утворилося чимало білого осаду **A**. Петрик відібрав пробу осаду, висушив її та відтитрував 0,1 г одержаного осаду 0,1 моль/л нітратною кислотою, але на цей раз з іншим індикатором - метилоранжем. В ході титрування осад повністю розчинився, виділялися бульбашки газу, а об'єм кислоти становив 27,0 мл. Після цього Петрик вніс як пробу осаду, так і пробу вихідного зразку у полум'я газового пальника: воно забарвилося у яскраво-малиновий колір. Тепер без зайвих докорів сумління він записав у лабораторний журнал нову формулу досліджуваного зразка.

3.1. **Встановіть** формули всіх речовин, що згадувалися в умові задачі та **запишіть** рівняння відповідних реакцій.

Якщо 10 г білої кристалічної речовини повністю розчинилося у воді, а розчин дає сильно-лужну реакцію, то (принаймні, з точки зору Петрика) це гідрооксид лужного металу або барію.
Концентрація лугу за першим титруванням: 2,38 моль/л.
Якщо вміст «X» у пробі 95,2%, маса X 9,52 г.
M(X) = 9,52 г /(2,38 моль/л · 0,1 л) = 40 г/моль. **«Неправильний» X – NaOH**.
Якщо розчин NaOH зберігається на повітрі, ніякого осаду не випаде. Виділення бульбашок при розчиненні осаду в кислоті – вказівка на те, що це є **карбонат, який утворився при реакції лугу з CO_2 із повітря**. Червоне полум'я – **літій**, карбонат якого (**Li_2CO_3**) малорозчинний.
$2LiOH + CO_2 = Li_2CO_3 + H_2O$
Титрування з метилоранжем:

$Li_2CO_3 + 2HNO_3 = 2LiNO_3 + H_2O + CO_2$. Дійсно, за цією реакцією на титрування 0,1 г Li_2CO_3 потрібно 27 мл 0,1 моль/л HNO_3. Отже, розчинна проба X містить LiOH. Його вміст становить: 100% · (23,95 г/моль · 2,38 моль/л · 0,1 л)/ 10 г = 57% Решта 43% проби – вода, з її масової частки склад проби X: **$LiOH \cdot H_2O$**.

Зразок - $LiOH \cdot H_2O$.	**X** - NaOH	**A** - Li_2CO_3

$LiOH + HNO_3 = LiNO_3 + H_2O$
$2LiOH + CO_2 = Li_2CO_3 + H_2O$
$Li_2CO_3 + 2HNO_3 = 2LiNO_3 + H_2O + CO_2$

3.2. **Звідки** взявся осад у колбочці?

Це є малорозчинний карбонат, який утворився при реакції лугу з CO_2 із повітря. $2LiOH + CO_2 = Li_2CO_3 + H_2O$

3.3. **Поясніть**, чому у разі, якби основним компонентом зразку була б дійсно сполука X, запропонована Петриком методика визначення її вмісту є не правильною. **Як правильно** треба проводити цей аналіз?

Луг, що зберігався, завжди має домішку карбонату, наприклад Na_2CO_3. При титруванні за фенолфталеїном ідуть реакції: $NaOH + HNO_3 = NaNO_3 + H_2O$; $Na_2CO_3 + HNO_3 = NaHCO_3 + NaNO_3$; При титруванні за метилоранжем: $Na_2CO_3 + 2HNO_3 = 2NaNO_3 + H_2O + CO_2$; Для визначення **основної речовини в NaOH** треба або відтитрувати пробу і за метилоранжем, і за фенолфталеїном, за різницею значень встановити вміст карбонату та зробити на нього поправку. Або проводити pH-потенциометричне титрування, і рахувати поправку на карбонат з одержаної кривої.

3.4. **Які ще досліди** мав би провести Петрик із зразком, щоб бути впевненим у остаточному результаті.

«Зразок, що принесли» може бути не чистою речовиною, **а сумішшю**. Доцільно перевіряти домішки інших лужних металів (найпростіше – спектральний аналіз), та аніонів (якісні реакції та/або метод іонної хроматографії чи капіллярного електрофорезу).

3.5. **Розрахуйте** який pH буде у розчину, отриманого розчиненням 0,1 граму зразку у 100 мл води

$\nu(LiOH \cdot H_2O) = 0.1/42 = 2.38*10^{-3}$ $c(LiOH \cdot H_2O) = 2.38*10^{-3}/0.1 = 0.0238$ M $pH = 14 - \log(c) = 12.38$

3.6. **Розрахуйте** добуток розчинності осаду **A**, якщо при додаванні надлишку нітратної кислоти до 100 мл насиченого розчину сполуки **A** виділяється 0,224 л газу (н.у.)

$Li_2CO_3 + 2HNO_3 = 2LiNO_3 + H_2O + CO_2$

$\nu(CO_2) = \nu(CO_3^{2-}) = 0.5 * \nu(Li^+) = 0.224/22.4 = 0.01$ моль

$c(CO_3^{2-}) = 0.01/0.1 = 0.1$ M, $c(Li^+) = 2*0.01/0.1 = 0.2$ M,

$Ks = [Li^+]^2 * [CO_3^{2-}] = 4*10^{-3}$

Завдання 10.4. Перегрупування

Оцінка за задачу (заповнюється журі)

Питання	**4.1**	**4.2**	**4.3**	**4.4**	**Сума**
Максимум					
Перевірка					

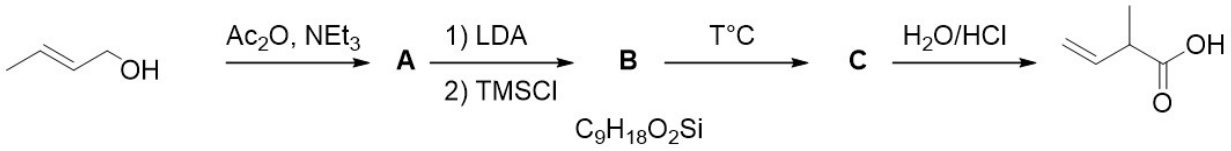
Сигматропні перегрупування - це важливий клас реакцій в органічній хімії, що характеризуються внутрішньомолекулярними перебудовами, де відбувається розрив і утворення σ-зв'язків та переміщення π-зв'язків. Сигматропні перегрупування відіграють важливу роль в органічному синтезі, оскільки вони дозволяють перебудовувати молекули, створюючи нові зв'язки та структури, що може бути корисним для синтезу складних органічних сполук. Ці реакції часто використовуються у синтезі природних сполук та фармацевтичних препаратів.

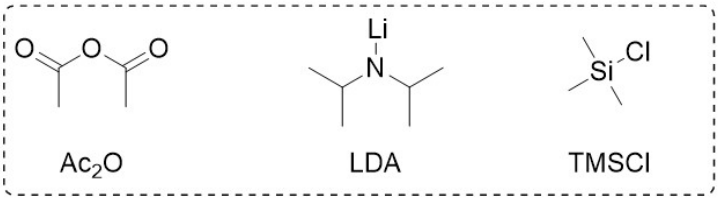
Механізм для [3,3] сигматропного пергрупування має настуапний вигляд:

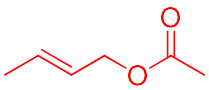
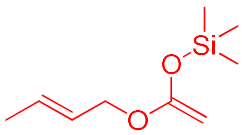
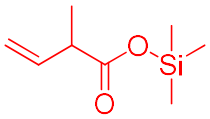


Пара електронів з π-зв’язку утворює σ-зв'язок, пара електронів з σ-зв’язку утворює π-зв'язок, а інша пара електронів з π-зв’язку утворює новий π-зв'язок. Це перетворення є оберненим, а рівновага зміщена у сторону більш термодинамічно стабільного продукту. Якщо в реакції є фрагмент О-алкілєноляту, то утворення з нього альдегіду буде більш вигідним. Для проходження даних реакцій, як правило, потрібний термічний нагрів.

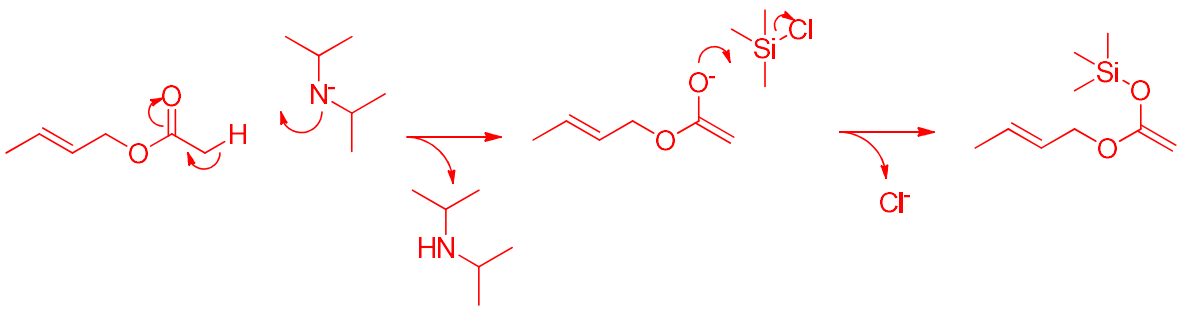
4.1. Нижче наведено схему синтезу з використанням сигматропного перегрупування в перетворенні **B** у **C**. **Встановіть** структуру невідомих речовин.





A	B	C
		

4.2. **Зобразіть** механізм для стадії перетворення **A** в **B**, якщо рушійною силою цього процесу є відрив протону під дією сильної основи з подальшим утворенням термодинамічно вигідного Me_3Si–O-зв'язку.

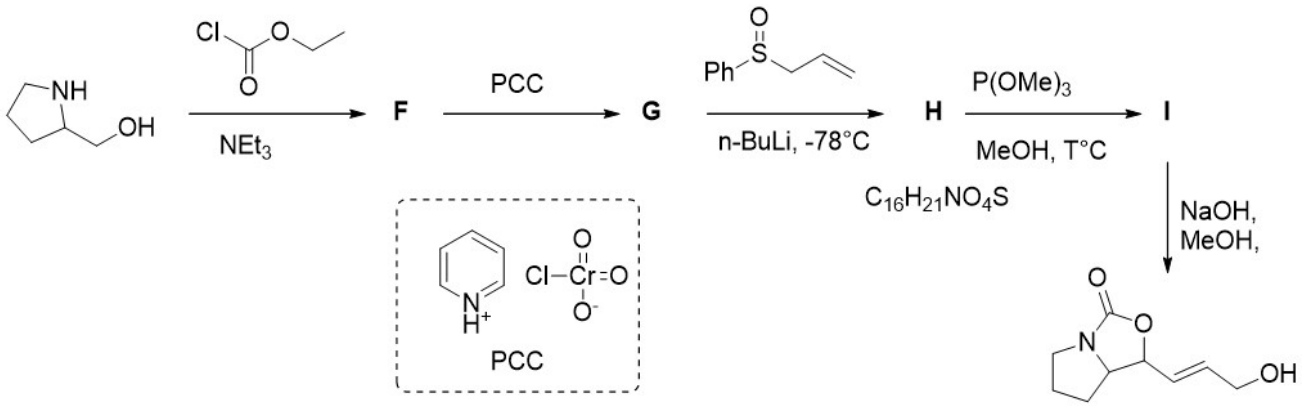


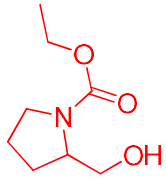
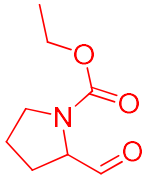
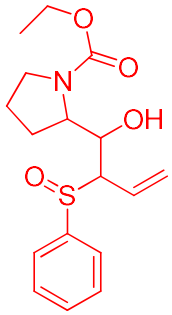
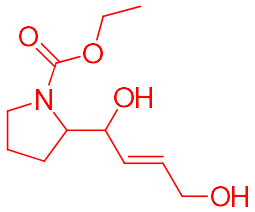
Якщо замість пари електронів з π-зв'язку буде пара електронів з карбаніона або пара електронів з гетероатома то такі перегрупування будуть називатись [2,3] сигматропними.

Механізм для [2,3] сигматропного пергрупування має наступний вигляд:

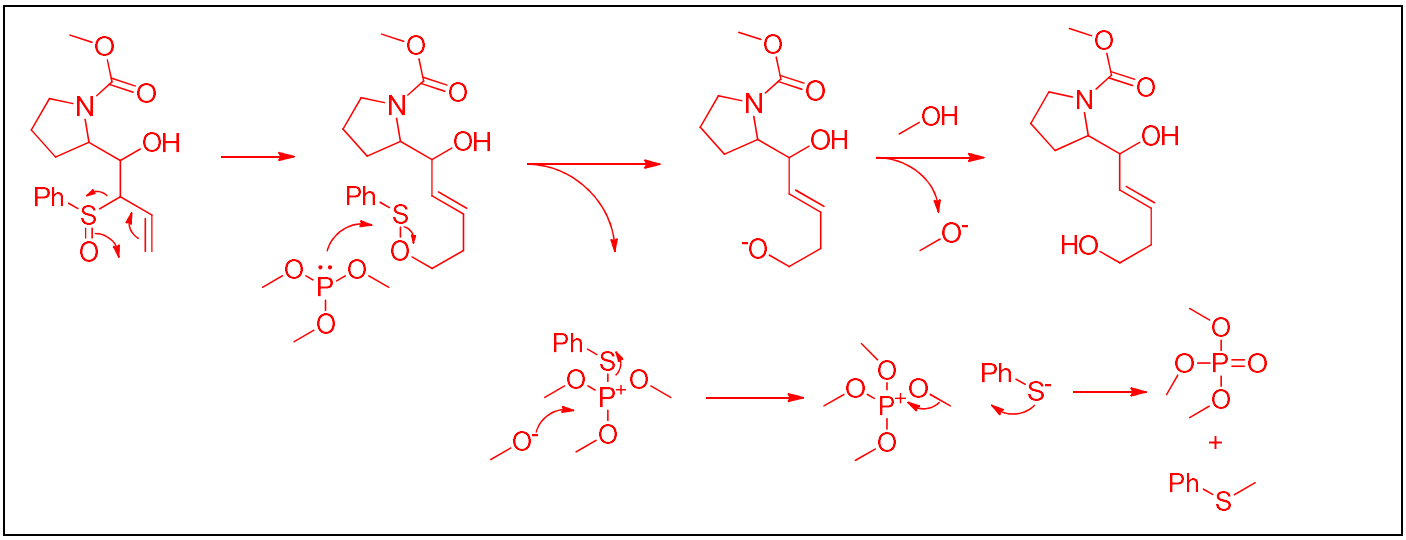


4.3. Нижче наведено схему синтезу з використанням [2,3] сигматропного перегрупування в перетворенні **H** у **I**. **Встановіть** структуру невідомих речовин. Відомо що сполука **I** має лише 1 цикл у своїй будові, перетворення **G** у **H** є реакцією нуклеофільного приєднання до альдегіду, а на останній стадії окрім фінального продукту утворюється тільки етанол. Врахуйте, що PCC є окисником, що перетворює спиртову групу в альдегідну.



			
F	**G**	**H**	**I**

4.4. **<u>Зобразіть</u>** механізм для стадії перетворення **H** в **I**. Відомо що [2,3] сигматропне перегрупування відбувається на першій стадії механізму, а окрім продукту утворюється ще PhSMe та $(MeO)_3PO$.

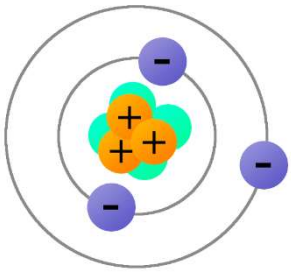


V дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2024

Завдання 10.5. Що можна порахувати через потенціали?

Оцінка за задачу (заповнюється журі)

Питання	**5.1**	**5.2**	**5.3**	**5.4**	**5.5**	**5.6**	**Сума**
Максимум							
Перевірка							



Протони, нейтрони та електрони – три види елементарних частинок, які дуже важливі у хімії. У нормальних хімічних реакціях немає перенесення нейтрону. Перенесення протона (іона водню) складає основу кислотно-основних, а перенесення електрона - окисно-відновних реакцій. Останні відіграють важливу роль у процесах життєдіяльності, прикладами якої служать фотосинтез та дихальні процеси.

Окисно-відновні реакції можна використовувати для вимірювання термодинамічних величин. Пропонуємо Вам продемонструвати, які величини можна порахувати через значення стандартних потенціалів реакції.

5.1. <u>Розрахуйте</u> $\Delta_fG°(Ag^+_{(р\text{-}н)})$.

$Ag^+_{(р\text{-}н)} + e^- \rightarrow Ag_{(тв)}$ $E° = 0{,}800$ В

$\Delta G° = \Delta_fG°(Ag_{(aq)}) + \Delta_fG°(e^-) - \Delta_fG°(Ag^+_{(aq)}) = -\Delta_fG°(Ag^+_{(aq)}) = -z\cdot F\cdot \Delta E°$

Тоді, $\Delta_fG°(Ag^+_{(aq)}) = -1\cdot 96485\cdot 0{,}8 = 77{,}19$ кДж/моль

5.2. <u>Розрахуйте</u> константу рівноваги наступної реакції при 25°C:

$Ag^+_{(aq)} + 2NH_{3(aq)} \rightarrow Ag(NH_3)^{2+}_{(aq)}$

якщо $\Delta_fG°(NH_{3(aq)}) = -26{,}50$ кДж/моль, $\Delta_fG°(Ag(NH_3)^{2+}_{(aq)}) = -17{,}12$ кДж/моль

$\Delta G° = \Delta_fG°(Ag(NH_3)^{2+}_{(aq)}) - \Delta_fG°(Ag^+_{(aq)}) - 2\Delta_fG°(NH_{3(aq)}) = -17{,}12 - 77{,}19 - 2\cdot(-26{,}50) = -41{,}31$ кДж/моль

$$K_f = xp\left(\frac{-\Delta_fG°}{RT}\right) = exp\left(\frac{41310}{8{,}314\cdot 298}\right) = 1{,}74\cdot 10^7$$

5.3. <u>Розрахуйте</u> значення добутку розчиності K_{sp} для AgBr за 25 °C.

$AgBr_{(s)} + e^- \rightarrow Ag_{(s)} + Br^-_{(aq)}$ $E° = 0{,}071$ В

$AgBr_{(s)} \rightarrow Ag^+_{(aq)} + Br^-_{(aq)}$

$\Delta E° = 0{,}071 - 0{,}800 = -0{,}729$ В

$$K_{sp} = exp\left(\frac{-\Delta_fG°}{RT}\right) = exp\left(\frac{zF\Delta E°}{RT}\right) = exp\left(\frac{1\cdot 96485\cdot 0{,}729}{8{,}314\cdot 298}\right) = 4{,}68\cdot 10^{-13}$$

5.4. <u>Розрахуйте</u> розчинність AgBr у 0,1 М розчині NH_3 за 25 °C.

Припустимо, що $[Ag^+] << [Ag(NH_3)^{2+}]$

$AgBr_{(s)} \rightarrow Ag^+_{(aq)} + Br^-_{(aq)}$ ($K_{sp} = 4{,}68 \cdot 10^{-13}$)

$Ag^+_{(aq)} + 2NH_{3(aq)} \rightarrow Ag(NH_3)^{2+}_{(aq)}$ ($K_f = 1{,}74 \cdot 10^7$)

$AgBr_{(s)} + + 2NH_{3(aq)} \rightarrow Ag(NH_3)^{2+}_{(aq)} + Br^-_{(aq)}$ ($K = K_{sp} \cdot K_f = 8{,}14 \cdot 10^{-6}$)

	$AgBr_{(s)}$	+	$2NH_{3(aq)}$	↔	$Ag(NH_3)^{2+}_{(aq)}$	+	$Br^-_{(aq)}$
$c_{поч}$	-		0,1		-		-
$c_{реак}$	-		2s		s		s
$c_{кінц}$	-		0,1-2s		s		s

$$K = \frac{\left[Ag(NH_3)^{2+}_{(aq)}\right]\left[Br^-_{(aq)}\right]}{\left[2NH_{3(aq)}\right]} = \frac{s^2}{(0{,}1-2s)^2} = 8{,}14 \cdot 10^{-6}$$

Звідки $s = 2{,}83 \cdot 10^{-4}$ моль/л (= $[Ag(NH_3)^{2+}_{(aq)}] = [Br^-_{(aq)}]$)

$$[Ag^+] = \frac{K_{sp}}{[Br^-]} = \frac{4{,}68 \cdot 10^{-13}}{2{,}83 \cdot 10^{-4}} = 1{,}65 \cdot 10^{-9} \ll \left[Ag(NH_3)^{2+}_{(aq)}\right]$$

У гальванічному елементі, у якому в якості аноду виступає стандартний водневий електрод, протікає реакція:

$$Br_{2(р)} + H_{2(г)} + 2H_2O_{(р)} \rightarrow 2Br^-_{(р\text{-}н)} + 2H_3O^+_{(р\text{-}н)}$$

До розчину були додані іони срібла для осадження AgBr, в результаті концентрація $[Ag^+]$ досягла 0,06 М. Напруга на комірці склала 1,72 В.

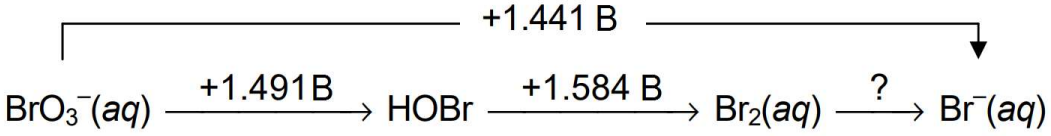
5.5. <u>Розрахуйте</u> ΔE° гальванічного елемента.

$$[Br^-] = \frac{K_{sp}}{[Ag^+]} = \frac{4{,}68 \cdot 10^{-13}}{0{,}06} = 7{,}8 \cdot 10^{-12}$$

Рівняння Нернста:

$$\Delta E = \Delta E° + \frac{RT}{zF}\ln\frac{[Br^-]^2[H_3O^+]^2}{p_{H_2}} = 1{,}72 + \frac{8{,}314 \cdot 298}{2 \cdot 96485}\ln\frac{(7{,}8 \cdot 10^{-12})^2(1)^2}{1} = 1{,}06\ В$$

5.6. <u>Оцініть</u> розчинність Br_2 у воді при 25 °C. **<u>Наведіть</u>** розрахунки, для цього скористайтеся діаграмою Латімера для сполук брому, наведеною нижче.



Щоб оцінити розчинність $Br_{2(aq)}$, нам потрібно обчислити вільну енергію Гіббса реакції:
$Br_{2(aq)} \rightarrow Br_{2(aq)}$ $\Delta G° = ?$
$Br_{2(aq)} + 2e^- \rightarrow 2\,Br^-_{(aq)}$ $E_1° = 1{,}065$ В, $\Delta G_1° = -2 \cdot F \cdot E_1° = -2{,}130$ В
Обчислимо спочатку $E_2°$ для напівелементної реакції:
$Br_{2(aq)} + 2e^- \rightarrow 2Br^-_{(aq)}$, $\Delta G_2° = -2 \cdot F \cdot E_2°$
З діаграми Латімера:
$BrO_3^-{}_{(aq)} + 6H_3O^+_{(aq)} + 6e^- \rightarrow Br^-_{(aq)} + 9H_2O_{(l)}$ $E_3° = 1{,}441$ В
$BrO_3^-{}_{(aq)} + 5H_3O^+_{(aq)} + 4e^- \rightarrow HOBr_{(aq)} + 7H_2O_{(l)}$ $E_4° = 1{,}491$ В
$2HOBr_{(aq)} + 2H_3O^+_{(aq)} + 2e^- \rightarrow Br_{2(aq)} + 4H_2O_{(l)}$ $E_5° = 1{,}584$ В
Тоді $2BrO_3^-{}_{(aq)} + 12H_3O^+_{(aq)} + 10e^- \rightarrow Br_{2(aq)} + 18H_2O_{(l)}$ $E_6° = (2 \cdot 4\,E_4° + 2E_5°)/10 = 1{,}510$ В
Подібним чином, $Br_{2(aq)} + + 2e^- \rightarrow Br^-_{(aq)}$ $E_2° = (2 \cdot 6E_3° - 10E_6°)/2 = 1{,}096$ В
Тоді $\Delta G_2° = -2 \cdot 96485 \cdot 1{,}096 = -211{,}5$ Дж/моль, а $\Delta G° = \Delta G_1° - \Delta G_2° = 6{,}37$ Дж/моль

$$[Br_{2(aq)}] = K = exp\left(\frac{-\Delta G°}{RT}\right) = exp\left(\frac{-6370}{8{,}314 \cdot 298}\right) = 0{,}077 \text{ моль/л}$$

Завдання 10.6. Некласична класика

Оцінка за задачу (заповнюється журі)

Питання	**6.1**	**6.2**	**6.3**	**6.4**	**6.5**	**Сума**
Максимум						
Перевірка						

Криши, ламай, трощи стереотипи!
Ліна Костенко

6.1. У шкільному курсі хімії нас навчають, що більш активний метал витісняє менш активний метал з його сполук. Користуючись таблицею стандартних електродних потенціалів, визначте потенціал відновлення Fe^{3+}/Fe^{2+} і напишіть рівняння наведених реакцій.
Якщо реакція не йде, позначте це знаком ≠.

	Fe^{3+}/Fe^0	Fe^{2+}/Fe^0	Cu^{2+}/Cu^0	Zn^{2+}/Zn^0	Ag^+/Ag
E^0, В	− 0,04	− 0,44	+ 0,34	− 0,76	+ 0,80

$E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = + 0{,}76$ В

$CuSO_4 + Fe = FeSO_4 + Cu$

$Cu + 2\,FeCl_3 = CuCl_2 + 2\,FeCl_2$

$2\,K[Ag(CN)_2] + Zn = K_2[Zn(CN)_4] + 2\,Ag$

$Zn(NO_3)_2 + Ag \neq$

6.2. **Наведіть** приклад витіснення більш активного металу менш активним. Поясніть причину перебігу реакції.

Утворення стійкішого комплексу:
$K[Ag(CN)_2] + Au = K[Au(CN)_2] + Ag$
Виділення більш леткого металу (реакцію проводять за температури, близької до температури кипіння цього металу).
$CsCl + Li = LiCl + Cs$

$Cs_2Cr_2O_7 + Zr = Cs + ZrO_2 + Cr_2O_3$

6.3. Згідно з класичними уявленнями, кислоти повинні взаємодіяти з основами, а з кислотами – ні. Однак, трапляються винятки. **Напишіть** 4 принципово різних приклади таких реакцій:

$HNO_3 + HBF_4 = NO_2BF_4 + H_2O$ (або інша реакція взаємодії більш сильної кислоти з більш слабкою)

$H_2SiO_3 + 6\ HF = H_2SiF_6 + 3\ H_2O$ (або інший приклад утворення координаційної сполуки)

$2\ HBr + HClO = Br_2 + HCl + H_2O$ (або схожа ОВР)

$2\ H[Mn(CO)_5] + 4\ HCl = 2\ MnCl_2 + 10\ CO + 3\ H_2$ (або інша реакція з виведенням одного з продуктів з реакційного середовища)

6.4. Відомо, що амфотерні основи за кімнатної температури взаємодіють з лугами, а зі слабкими основами – ні. **Наведіть** приклад взаємодії двох слабких основ за кімнатної температури. Поясніть, чому реакція відбувається.

Утворення стійкого комплексу:
$Cu(OH)_2 + NH_3 \cdot H_2O = [Cu(NH_3)_4](OH)_2 + 4\ H_2O$

6.5. Реакції йонного обміну протікають легко і до кінця, якщо в процесі реакції утворюється газ, осад або малодисоційована сполука. Здавалося б, хоч тут усе за правилами! Але ні. **Напишіть** рівняння реакцій, які відбуваються при змішуванні водних розчинів:

Купрум (II) сульфату і натрій карбонату.

$2\ CuSO_4 + 2\ Na_2CO_3 + H_2O = Cu_2(OH)_2CO_3 + 2\ Na_2SO_4 + CO_2$

Алюміній хлориду і калій карбонату.

$2\ AlCl_3 + 3\ K_2S + 3\ H_2O = 2\ Al(OH)_3 + 3\ H_2S + 6\ KCl$

Ферум (II) сульфату з надлишком калій ціаніду.

$FeSO_4 + 6\ KCN = K_4[Fe(CN)_6] + 2\ K_2SO_4$

V дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2024

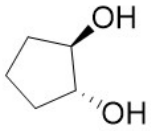
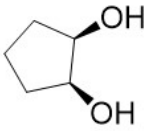
Завдання 10.7. Ізомери

Оцінка за задачу (заповнюється журі)

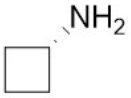
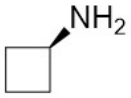
Питання	**7.1**	**7.2**	**7.3**	**7.4**	**7.5**	**Сума**
Максимум						
Перевірка						

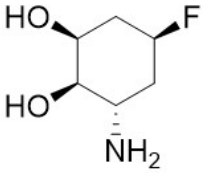
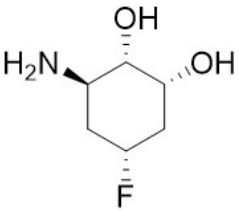
В органічній хімії, на відміну від неорганічної, дуже рідко використовують брутто-формули сполук, оскільки для однієї формули може існувати велика кількість ізомерів.

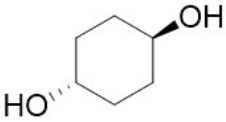
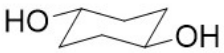
7.1. Нижче наведено 5 пар сполук, **<u>позначте правильні твердження</u>** щодо них

1  

2  

3  

4  

5  

№	Структурні ізомери	Стереоізомери	Діастеріомери	Енантіомери	Жодне з переліченого
1			+		
2	+				
3					+
4				+	
5					+

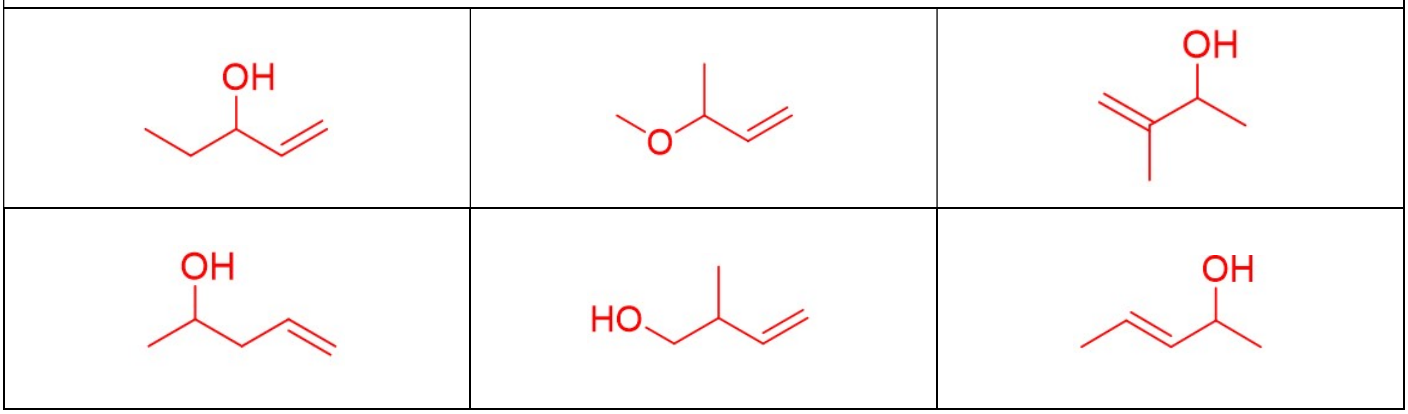
Деяка сполука **A** має масову частку оксигену 18,57%, при цьому в її склад входять лише три елементи, а молярна маса менше 100 г/моль.

V дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2024

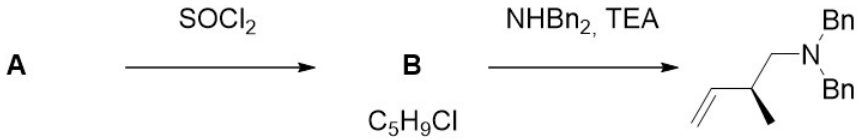
7.2. <u>Визначте</u> брутто-формулу сполуки **A**, а також **<u>наведіть</u>** щонайменше **6** ізомерів (не враховуючи стереохімію), якщо відомо, що дана сполука містить один хіральний центр та може приєднувати один моль брому.

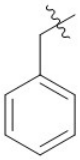
Використовуючи дані про масову частку оксигену можна розрахувати брутто-формулу сполуки. Найбільш імовірно, що сполука А, окрім оксигену, має в своєму складі карбон та гідроген. Тож брутто-формула – $C_5H_{10}O$.

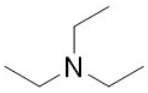
Можливі 6 ізомерів:



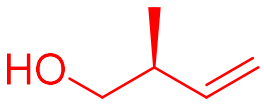
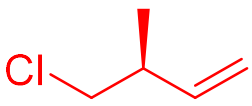
Зі сполукою **A** може бути проведена наступна схема перетворень:



Bn: 

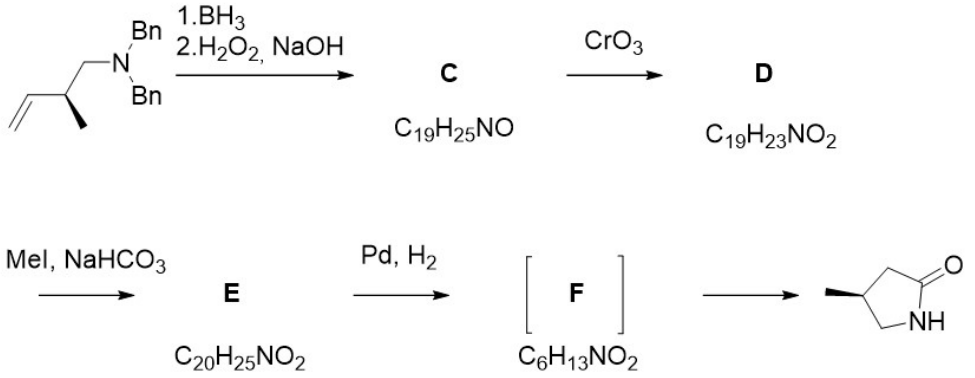
TEA: 

7.3. <u>Розшифруйте</u> сполуки **A**-**B** (з урахуванням стереохімії), а також вкажіть назву за ІЮПАК сполуки **A**.

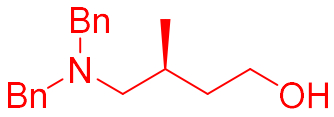
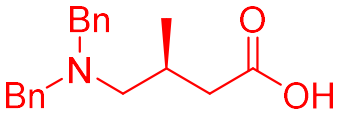
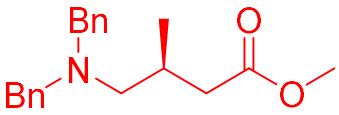
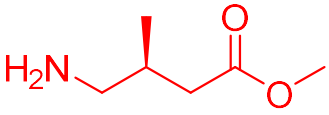
 **A**	 **B**
Назва **A -** S-2-метилбут-1-ен-1-ол	

7.4. <u>Наведіть</u> механізм взаємодії **B** з дибензиламіном (2 стадія схеми перетворень), відповідь обґрунтуйте.

Механізм – S_N2, оскільки нуклеофільне заміщення відбувається біля первинного атому вуглецю



7.5. <u>Розшифруйте</u> сполуки **C-F** (з урахуванням стереохімії), якщо відомо, що **F** – не містить циклічних фрагментів у структурі.

 **C**	 **D**
 **E**	 **F**

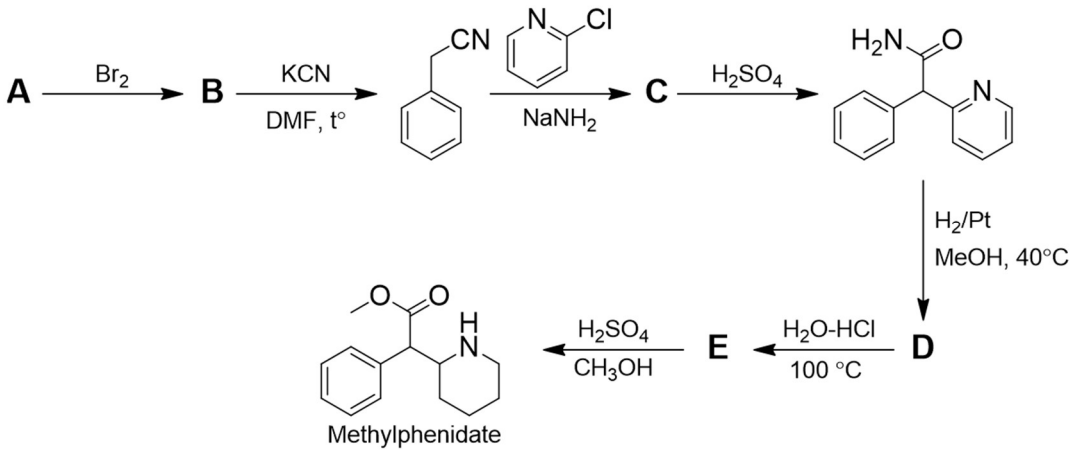
Завдання 10.8. Синтез метилфенідату

Оцінка за задачу (заповнюється журі)

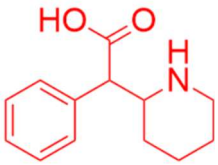
Питання	**8.1**	**8.2**	**8.3**	**8.4**	**Сума**
Максимум					
Перевірка					

Метилфенідат — синтетичний лікарський препарат, який належить до групи стимуляторів діяльності центральної нервової системи. Наразі він є одним із найбільш широко використовуваних препаратів для лікування розладу дефіциту уваги та гіперактивності. Метилфенідат уперше був синтезований у 1944 році в лабораторії компанії «Ciba» хіміком Леандро Паніццоном, котрий назвав отриману речовину «Риталін» на честь своєї дружини Рити, яка приймала препарат для лікування симптомів артеріальної гіпотензії.

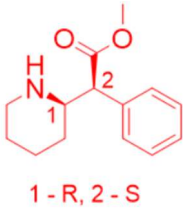
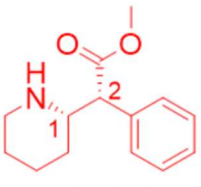
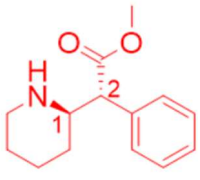
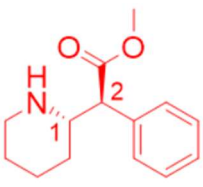
Синтез метилфенідату починався з 2-хлорпіридину та фенілацетонітрилу, котрий у промисловості отримують з вуглеводню **A** (C_7H_8). Нижче наведена схема синтезу метилфенідату.



8.1. **Визначте** сполуки **A-E**

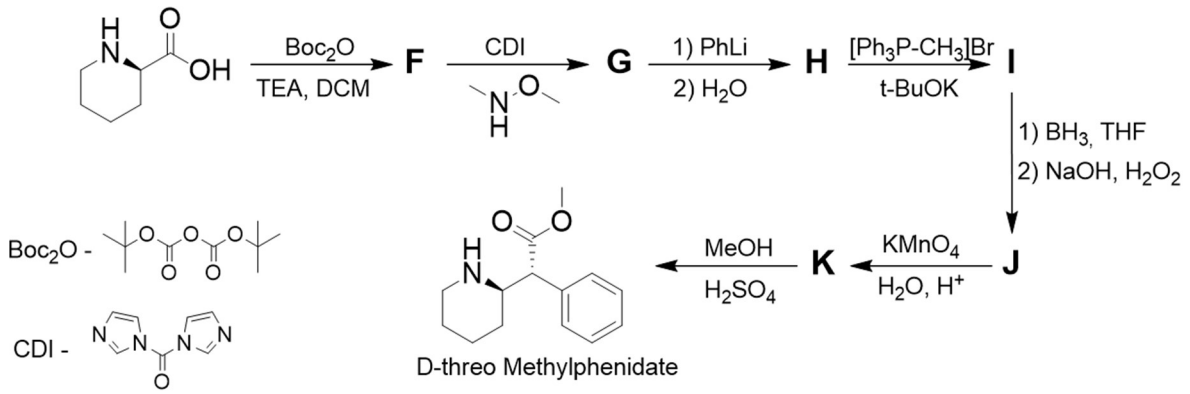
 **A**	 **B**	 **C**
 **D**	 **E**	

8.2. Метилфенідат, який синтезується за описаною вище схемою, існує у вигляді чотирьох можливих стереоізомерів. **Зобразіть** можливі стереоізомери та **позначте** R/S конфігурацію хіральних центрів для кожного стереоізомеру.

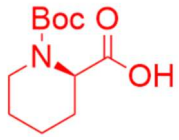
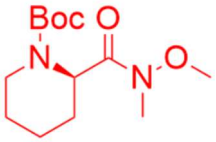
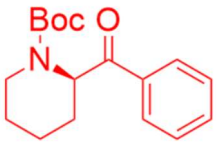
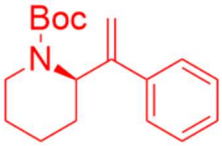
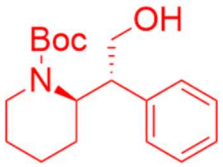
 1 - R, 2 - S	 1 - R, 2 - S
 1 - R, 2 - R	 1 - S, 2 - S

Експерименти з окремими стереоізомерами метилфенідату показали, що біологічна активність зосереджена переважно на D-трео-енантіомері. Було показано, що інші ізомери виявляють незначний

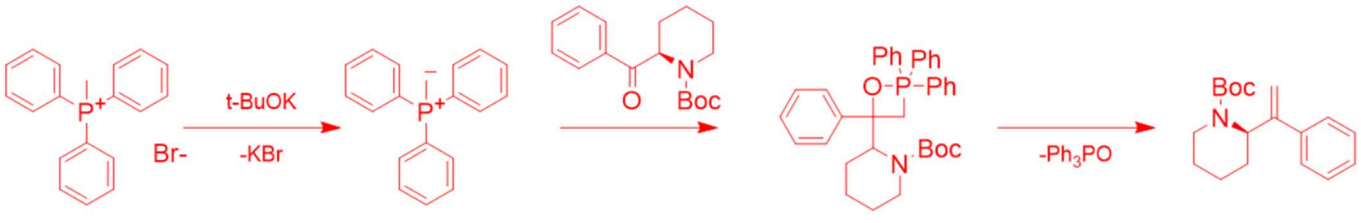
терапевтичний ефект. Один із методів стереоселективного синтезу метилфенідату з використанням D-піпеколевої кислоти як хірального попередника описано нижче.



8.3. **Визначте** сполуки **F**-**K**, якщо брутто-формула **G** – $C_{13}H_{24}N_2O_4$, а **K** – $C_{13}H_{17}NO_2$.

 **F**	 **G**	 **H**
 **I**	 **J**	 **K**

8.4. **Наведіть** механізм перетворення **H** в **I**.

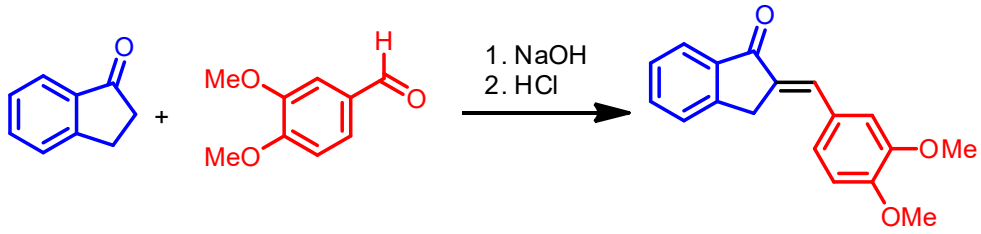


V дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2024

Експериментальний тур

Завдання 1. Альдольна конденсація Green Edition.

З метою зробити процеси екологічно безпечнішими значну увагу приділяють мінімізації кількостей розчинників, що використовуються у хімічних реакціях. У даному випадку реакція альдольної конденсації проходить взагалі без розчинника.



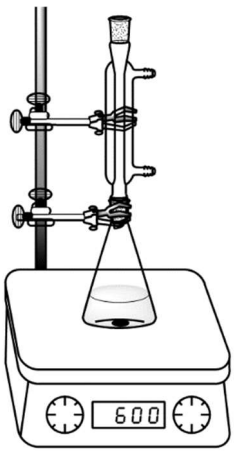
Стадія 1. Власне синтез.

Зважте 0.5 г 3,4-диметоксибензальдегіду (DMBA 3.0 ммоль) та перенесіть у стакан на 25 мл. Зважте 0.4 г 1-інданону (0.40 г, 3.0 ммоль) та перенесіть у цей же стакан. Ретельно перемішайте суміш металічним шпателем до утворення гомогенної прозорої в'язкої рідини. Зважте 0.1 г NaOH (2.5 ммоль), додайте до суміші та продовжуйте перемішування до утворення однорідної непрозорої маси, в'язкість якої поступово зростає. Залиште стакан на 5-10 хвилин, цього зазвичай достатньо для того, щоб реакційна маса має повністю затверділа. За цей час зважте фільтр Шотта та запишіть його масу у таблицю. Далі металічним шпателем обережно подрібніть тверду масу, ретельно відділяючи застиглі фрагменти від дна та стінок стакану. Подрібніть грудки шпателем до порошкоподібної однорідної маси. Додайте в стакан 4 мл водного розчину HCl (3М) та перемішуйте до зникнення візуально помітних грудок. Виміряйте pH розчину. Якщо pH>4 додайте ще кислоти, перемішайте та повторіть вимірювання.

Фільтрування: встановіть фільтр Шотта на колбу Бунзена. Перелийте реакційну суміш у фільтр Шотта, під'єднайте вакуум. Від'єднайте вакуум, змийте залишки речовини зі стінок стакану дистильованою водою, під'єднайте вакуум. Повторіть процедуру за необхідності. Вимкніть насос, до осаду на фільтрі додайте дистильовану воду приблизно 4/5 висоти фільтра, ретельно перемішайте шпателем, увімкніть насос. Повторіть процедуру. Залиште осад на фільтрі під вакуумом для просушування на 10 хвилин. Зважте фільтр Шотта разом з речовиною та запишіть у таблицю. Відберіть невелику кількість сирого продукту (~2 мг) у пробірку Флоринського, підпишіть «сирий продукт» та розчиніть в 0,5–1 мл етилацетату для проведення ТШХ.

Стадія 2. Перекристалізація.

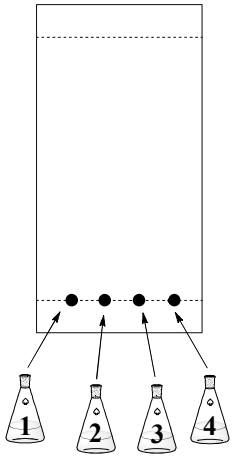
У стакані на 100 мл приготуйте 50 мл суміші для кристалізації EtOH : H_2O (9 : 1). У конічну колбу на 100 мл внесіть магнітний якір, за допомогою лійки для твердих речовин перенесіть сирий продукт та змийте залишки речовини зі стінок та лійки ~30 мл водно-етанольної суміші. Закріпіть колбу у лапці по центру мішалки, встановіть зворотній холодильник, увімкніть струм охолоджуючої води (зверніться до викладача). Увімкніть перемішування та нагрівання, встановіть 600 об·хв$^{-1}$ та 130°C, відповідно. Після початку кипіння сирий продукт має повністю розчинитись впродовж кількох хвилин. В іншому випадку починайте додавати через холодильник суміш для кристалізації порціями по 4 мл. Після додавання кожної порції дочекайтесь початку кипіння та витримуйте впродовж ~5 хвилин (розчинення може відбуватись повільно). Після розчинення осаду вимкніть нагрівання, зніміть колбу з мішалки та залиште її охолоджуватися до кімнатної температури (охолодження можна прискорити зануривши колбу у холодну воду). Після того, як колба досягне кімнатної температури помістіть її у льодяну баню на 10 хв. За цей час приготуйте 50 мл суміші етанол:вода у співвідношенні 1:2 та залиште її в холодильнику.



Відфільтруйте перекристалізований продукт так само, як це описано для сирого. Для змивання та промивання речовини використовуйте охолоджену суміш етанол:вода 1:2. Сушіть осад на фільтрі не менше 10 хв. Відберіть невелику кількість перекристалізованого продукту у чисту пробірку Флоринського. Розчиніть продукт в 0,5–1 мл етилацетату. Закрийте пробірку кришкою та підпишіть «чистий продукт». Зважте та підпишіть чашку Петрі.

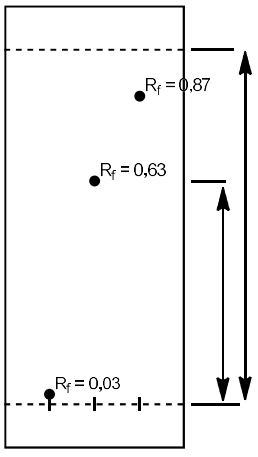
Стадія 3. ТШХ-аналіз.

Відберіть невеликі кількості вихідних речовин (~1 мг) у пробірки Флоринського та розчиніть у ~0.5–1 мл етилацетату. Проведіть хроматографічний аналіз сирого та перекристалізованого продукту та двох вихідних речовин. За допомогою піпетки на 2 мл налийте у камеру для ТШХ 2 мл елюенту Толуєн : МТБЕ, закрийте камеру та почекайте кілька хвилин для насичення камери парами розчинників.



1. Нанесення речовин. Інструмент для нанесення розчинів речовин – багаторазовий скляний капіляр у тримачі. Для набору рідини достатньо торкнутись поверхні рідини у віалі, не занурюючи капіляр. Робоче положення – тримачем догори. Перед першим використанням та після кожного нанесення виконується *процедура промивання*: залишки розчину з капіляру необхідно видалити шляхом притискання до фільтрувального паперу, заповнити капіляр рідиною для промивання з віали (етанол) та видалити її, як описано вище (2 рази).

Наберіть у капіляр розчин DMBA та нанесіть у відповідну відмічену точку. Нанесення відбувається при короткочасному торканні капіляром поверхні пластинки, при цьому за рахунок капілярних сил рідина самостійно потрапляє на пластинку. Діаметр утвореної плями не повинен перевищувати 3-4 мм. Промийте капіляр та повторіть процедуру для Інданону, сирої та перекристалізованої речовини. Після нанесення просушить пластинку над феном (30 секунд, 1-а швидкість), піднесіть до УФ-опромінювача та увімкніть (положення I). Якщо на лінії старту чітко видно 4 темних плями приблизно однакової інтенсивності, приступайте до наступного етапу. В інакшому випадку повторіть нанесення зразків.



Елюювання. Відкрийте кришку та за допомогою пінцету помістіть пластинку в камеру таким чином, щоб вона не торкалась стінок камери з боків та спереду. Закрийте кришку та слідкуйте, поки фронт елюенту не досягне лінії фінішу.

Витягніть пластинку з камери та висушіть за допомогою фену. Піднесіть пластинку до УФ-опромінювача та увімкніть спочатку положення II, потім положення I. Розрахуйте R_f речовин та зробіть висновки. Збережіть ТШХ.

Якщо після елюювання плями надто великі/неправильної форми/є артефакти, переробіть аналіз. За необхідності змініть концентрацію розчинів.

Обережно перенесіть продукт на чашку Петрі для остаточного просушування на повітрі. Зважте чашку Петрі з продуктом, розрахуйте вихід.

Заповніть Таблицю 1.

Таблиця 1

#	Параметр	Значення
1	Маса фільтра Шотта, г	
2	Маса фільтра Шотта + сирий продукт, г	
3	Маса сирого продукту, г	
4	Маса чашки Петрі, г	
5	Маса чашки Петрі + продукт, г	
6	Маса чистого продукту, г	
7	Вихід, %	

ТШХ:

#	Зразок	R_f	Пластинка↓
1	Інданон		
2	DMBA		
3	Сирий продукт		
4	Чистий продукт		
Висновок з результатів ТШХ:			

Завдання 2. Визначення вмісту Fe^{3+} у травильному розчині.

Перед електрохімічним нанесенням покриття сталеві деталі завжди піддають процедурі декапірування: занурюють у гарячий розчин сульфатної кислоти. При цьому відбувається розчинення шару оксидних відкладень на поверхні та часткове розчинення металу. Перший процес збагачує розчин іонами Fe^{3+}, другий іонами Fe^{2+}. Накопичення іонів Fe^{3+} є небажаним та призводить зниження активності розчину, тож саме концентрацію цієї форми феруму у розчині критично важливо визначати окремо від Fe^{2+}. В основі наведеного методу лежить утворення хелатного комплексу між Fe^{3+} та ЕДТА у кислому середовищі. За таких умов Fe^{2+}, що має значно нижчу константу стійкості, комплекс не утворює, отже не заважає. Індикатором є сульфосаліцилова кислота, що утворює яскраво-червоний комплекс з Fe^{3+} та не взаємодіє з Fe^{2+}. Зникнення цього забарвлення і є ознакою кінцевої точки титрування.

Ваша персональна задача вже знаходиться у мірній колбі та містить певну кількість розчину солей феруму. Вам необхідно довести об'єм розчину до 100 мл, відібрати аліквоту у колбу для титрування, додати буферний розчин та індикатор, нагріти розчин та титрувати стандартним розчином ЕДТА.

Перелік обладнання та посуду на робочому місці

1. Задача у мірній колбі на 100 мл – 1 од.
2. Колба плоскодонна на 250 мл – 2 од.
3. Піпетка Мора на 10,0 мл – 1 од.
4. Скляна лійка – 1 од.
5. Піпетка Пастера пластикова – 1 од.

6. Бюретка на 25 мл – 1 од.
7. Штатив з лапкою – 1 од.
8. Груша гумова – 1 од.
9. Мірний циліндр на 25 мл – 1 од.
10. Стакан на 50 мл – 1 од.
11. Промивалка з дистильованою водою – 1 од.
12. Магнітна мішалка – 2 од.

Перелік реактивів:

Назва	Стан	Концентрація	Кількість	Маркування
ЕДТА	Водний розчин	0,0105 М	100 мл	EDTA
Буферний розчин	Водний розчин	–	50 мл	Буферний розчин
Задача (Fe^{2+}/Fe^{3+})	Водний розчин	–	–	Задача
Сульфосаліцилова кислота	Водний розчин	5%	2 мл	Сульфосаліцилова кислота 5% розчин

Хід роботи.

1. Увімкніть нагрівання на магнітній мішалці та задайте значення 60°С.
2. Вилийте з бюретки дистильовану воду, промийте невеликою кількістю розчину ЕДТА та заповніть її цим розчином. Носик бюретки не має містити повітря.
3. Мірна колба на 100 мл вже містить певний об'єм досліджуваного розчину. Доведіть рівень рідини у колбі дистильованою водою до мітки, закрийте корком та ретельно перемішайте. ***Запишіть номер задачі.***
4. Відберіть аліквоту 10,0 мл досліджуваного розчину за допомогою піпетки Мора у плоскодонну колбу для титрування. Додайте 10 мл буферного розчину за допомогою мірного циліндру та кілька крапель розчину сульфосаліцилової кислоти піпеткою Пастера. Поставте конічну колбу на мішалку та витримайте 5–7 хвилин. За цей час розчин має нагрітись до 50–60°С.
5. Доведіть рівень робочого розчину до відмітки «0» за нижнім меніском.
6. Зніміть конічну колбу з мішалки та одразу титруйте розчином ЕДТА до переходу яскраво-червоного забарвлення в жовте.
7. Повторіть п.п.4-6 ще два-три рази.
8. Результати запишіть у таблицю 2.
9. Використовуючи отримані експериментальні дані, розрахуйте масу іонів Fe^{3+}, що містилась у мірній колбі та запишіть у форматі **X.XX·10^{XX}** г. **Прийміть молярну масу Fe^{3+} 55.85 г/моль**.

Номер титрування	**V_a(Задачі), мл**	**V(ЕДТА), мл**	**V(ЕДТА) обраний для розр., мл**	**m(Fe^{3+}), г**
	10,0			

V дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2024

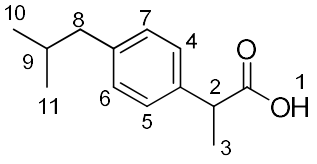
11 клас

Завдання 11.1. Ібупрофен (*Григоренко Олександр*)

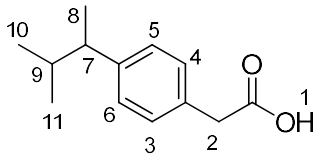
Оцінка за задачу (заповнюється журі)

Питання	**1.1**	**1.2**	**1.3**	**1.4**	**Сума**
Максимум					
Перевірка					

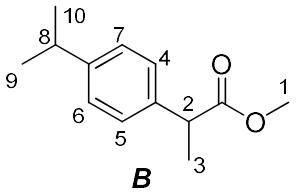
Одним із найбільш поширених протизапальних та знеболюючих засобів є Ібупрофен, який було вперше синтезовано Стюартом Адамсом і Джоном Ніколсоном ще у 1962 році. Нижче наведено його структурну формулу, а також формули його ізомерів ***A***–***D***. Кожен із ^{1}H ЯМР спектрів № **1**–**5** відповідає одній з перелічених сполук.



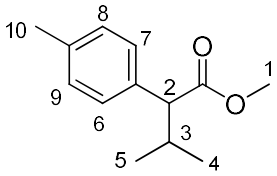
Ібупрофен



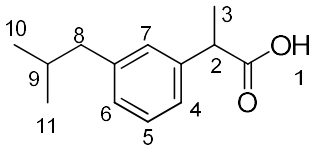
A



B



C



D

1.1. <u>Встановіть</u>, який із спектрів № **1**–**5** відповідає Ібупрофену, а які – його ізомерам **A**–**D**.

№ спектру	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**
Сполука	D	A	Ібупрофен	B	C

1.2. Використовуючи нумерацію груп атомів Гідрогену, наведену в умові задачі, **<u>співвіднесіть</u>** сигнали в ^{1}H ЯМР спектрах № **1**–**5**.

Спектр № 1.

Хімічний зсув сигналу, м.ч.	12.40	7.34	7.26	7.09	3.86	2.54	1.88	1.52	0.90	0.85
Номер груп(и) атомів	1	4, 6	7	5	2	8	9	3	10 чи 11	11 чи 10

Спектр № 2.

Хімічний зсув сигналу, м.ч.	11.69	7.26	7.16	3.52	2.70	1.94	1.22	0.93	0.88
Номер груп(и) атомів	1	3, 4	5, 6	2	7	9	8	10 чи 11	11 чи 10

Спектр № 3.

Хімічний зсув сигналу, м.ч.	11.54	7.23	7.10	3.87	2.52	2.38	1.86	1.53	0.92	0.87
Номер груп(и) атомів	1	4 і 5	6 і 7	2	8А	8Б	9	3	10 чи 11	11 чи 10

Спектр № 4.

Хімічний зсув сигналу, м.ч.	7.27	7.14	3.74	3.70	2.87	1.49	1.30	1.25
Номер груп(и) атомів	4 і 5	6 і 7	1	2	8	3	9 чи 10	10 чи 9

Спектр № 5.

Хімічний зсув сигналу, м.ч.	7.29	7.10	3.76	3.51	2.34 (с*)	2.32 (м*)	0.94	0.89
Номер груп(и) атомів	6 і 7	8 і 9	1	2	10	3	4 чи 5	5 чи 4

* с – синглет, м – мультиплет

1.3. **Чому** в спектрі кожної з наведених сполук у діапазоні 0.8–1.0 м.ч. спостерігається два дублети? У **якому** з наведених спектрів згадане вами явище яскраво проявляється і в інших діапазонах хімічного зсуву, і **яка (які)** саме група(и) атомів мається на увазі?

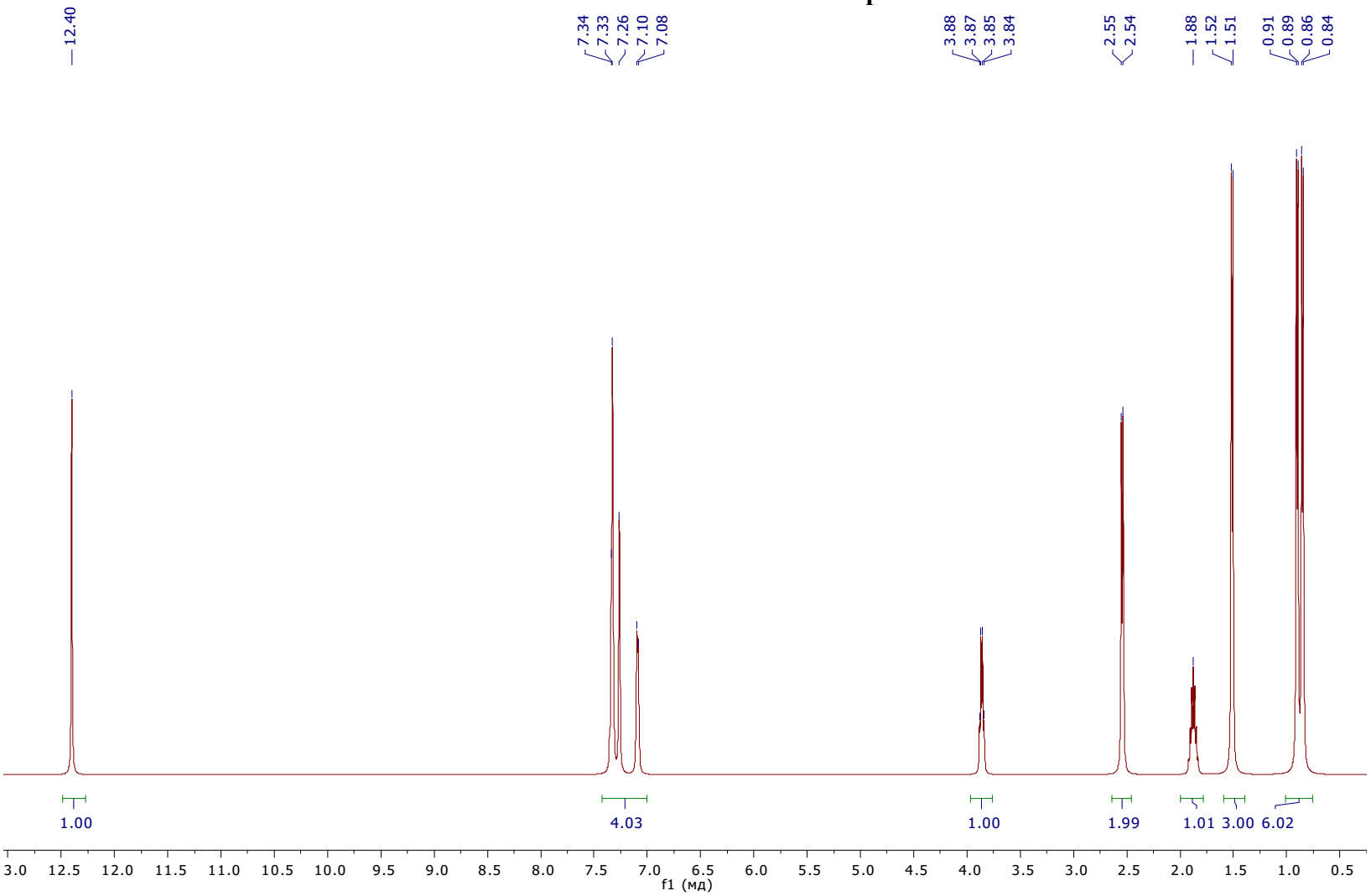
Через явище діастереотопії. У згаданому діапазоні спостерігаються сигнали метильних груп ізопропільної групи. У кожній молекулі є хіральний центр, і через це метильні групи ізопропільної групи стають нееквівалентними.

Явище діастереотопії також яскраво проявляється у випадку CH_2 групи № 8 Ібупрофену (Спектр № 3). Знову ж таки, протони цієї групи стають нееквівалентними. Теоретично його можна було б очікувати також для груп № 2 сполуки *A* та № 8 сполуки *D*, однак у цих випадках різниця хімічних зсувів виявилася недостатньою.

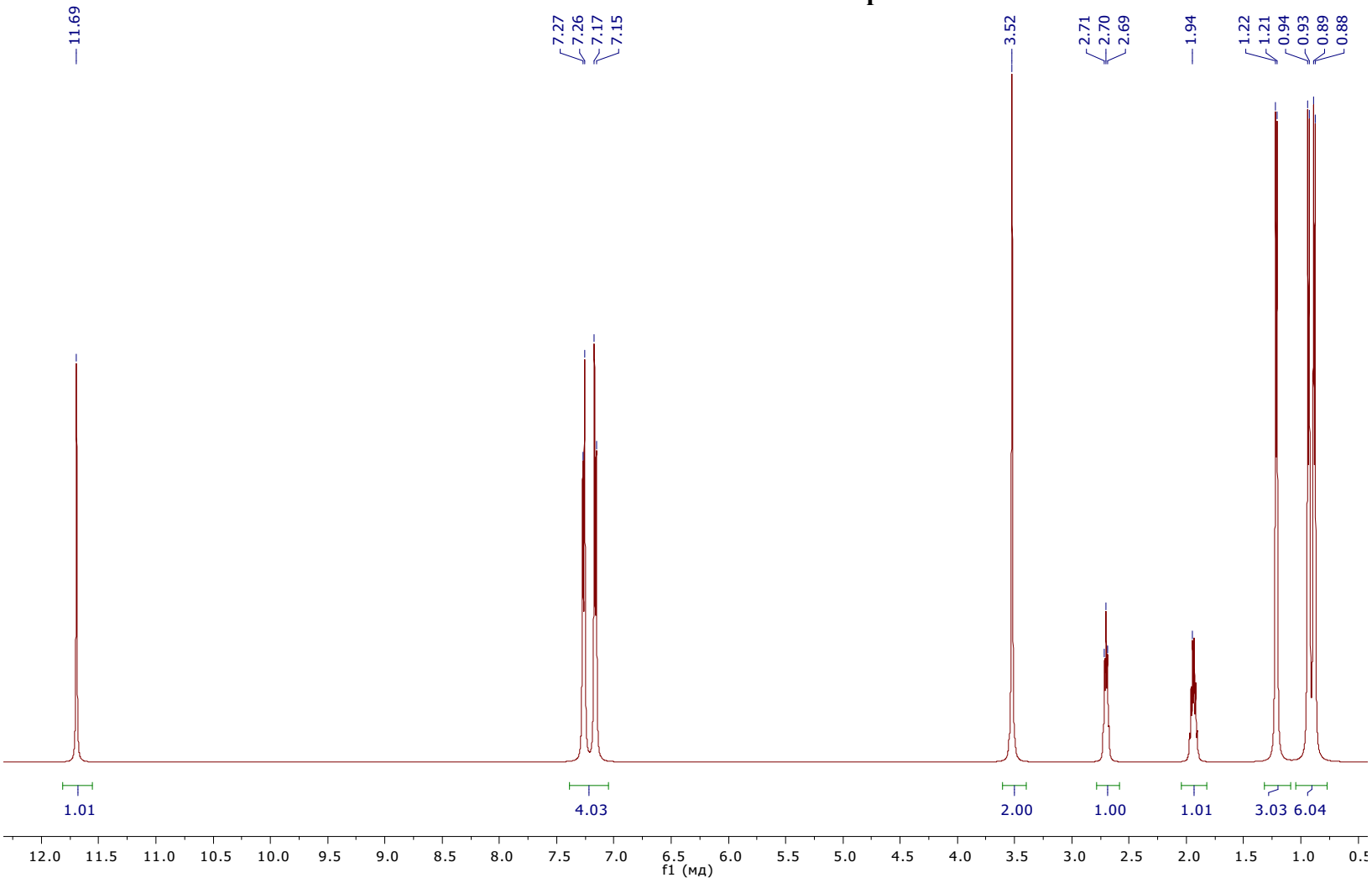
1.4. **Скільки** сигналів міститиметься у ^{13}C ЯМР спектрах Ібупрофену та його ізомерів **A**–**D** за умови, що жодні із сигналів хімічно нееквівалетних атомів Карбону не співпадуть за хімічним зсувом?
Підказка: візьміть до уваги Вашу відповідь у п. 3.

Сполука	Ібупрофен	**A**	**B**	**C**	**D**
Кількість сигналів	11	11	11	11	13

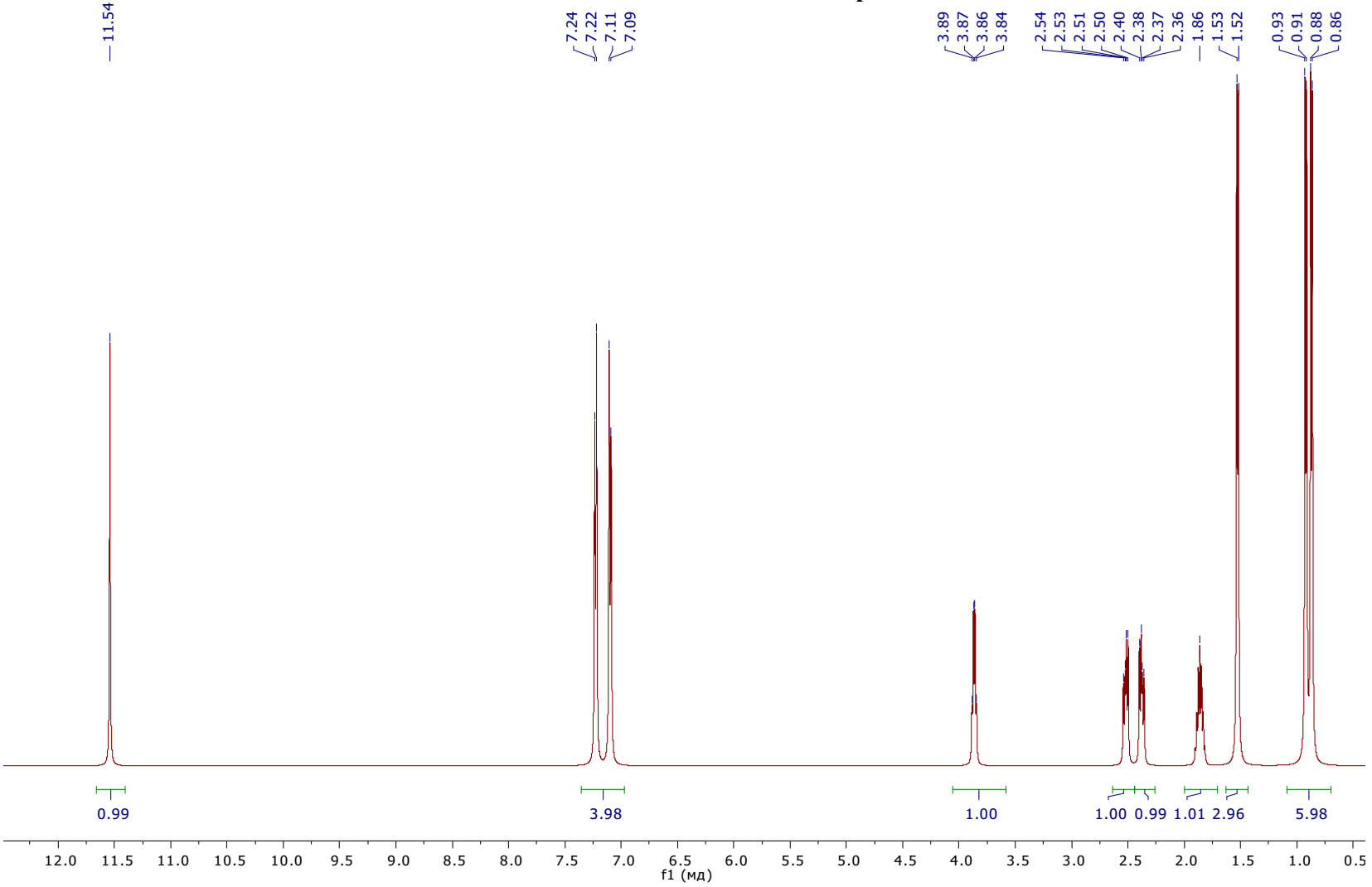
Спектр № 1.


12.40
7.34
7.33
7.26
7.10
7.08
3.88
3.87
3.85
3.84
2.55
2.54
1.88
1.52
1.51
0.91
0.89
0.86
0.84
1.00
4.03
1.00
1.99
1.01
3.00
6.02
f1 (мд)

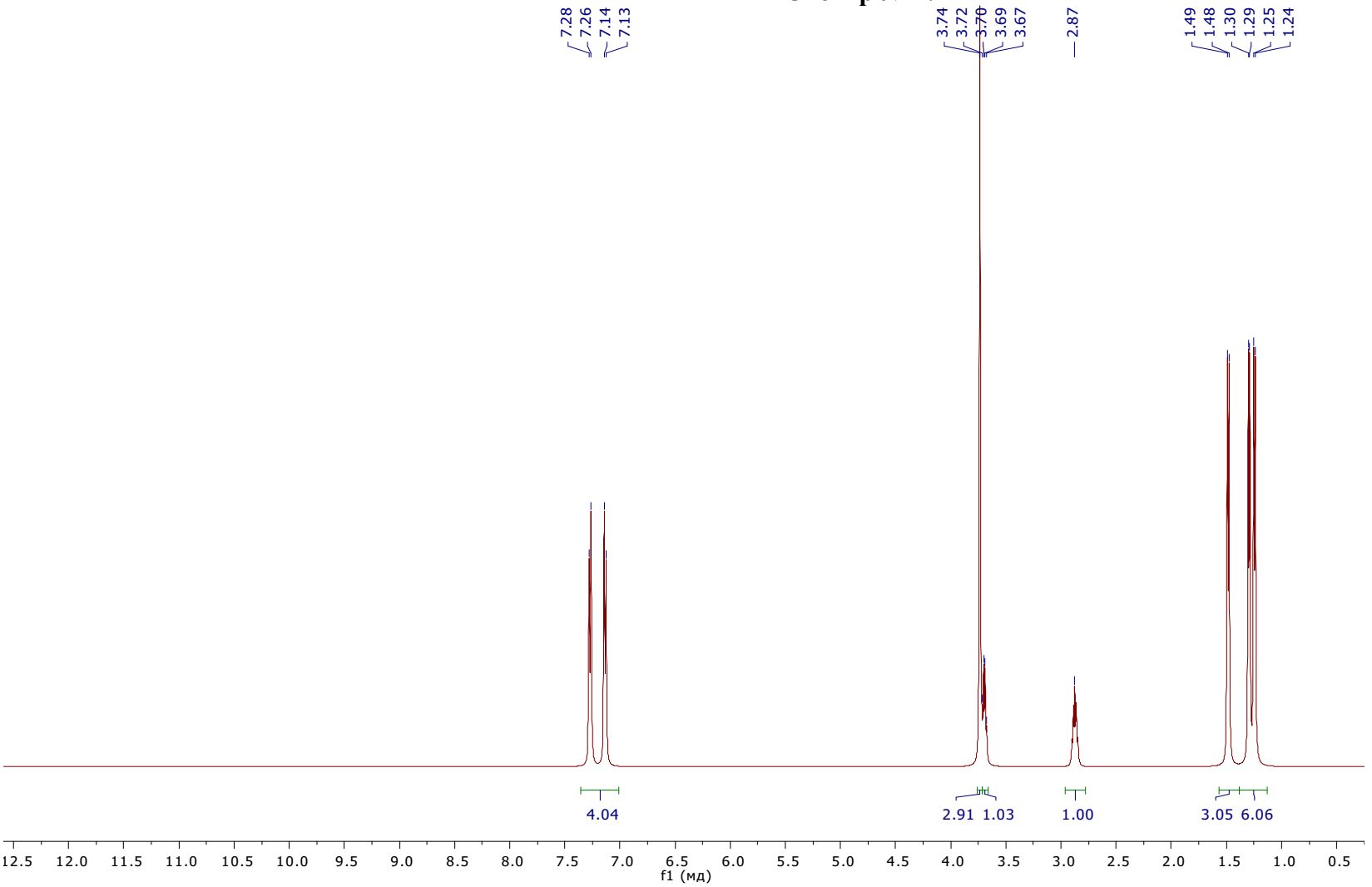
Спектр № 2.


11.69
7.27
7.26
7.17
7.15
3.52
2.71
2.70
2.69
1.94
1.22
1.21
0.94
0.93
0.89
0.88
1.01
4.03
2.00
1.00
1.01
3.03
6.04
f1 (мд)

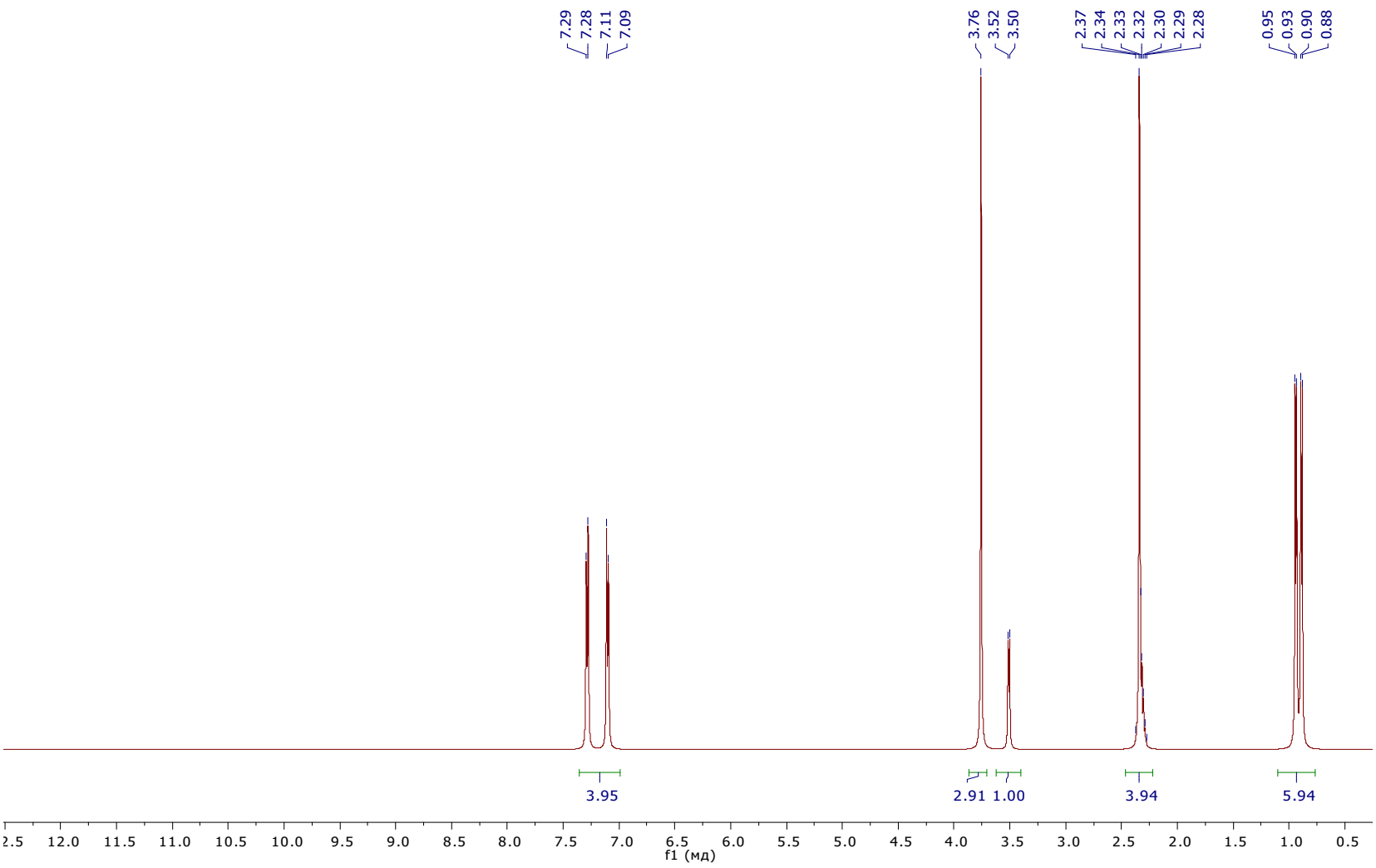
Спектр № 3.


11.54
7.24
7.22
7.11
7.09
3.89
3.87
3.86
3.84
2.54
2.53
2.51
2.50
2.40
2.38
2.37
2.36
1.86
1.53
1.52
0.93
0.91
0.88
0.86
0.99
3.98
1.00
1.00
0.99
1.01
2.96
5.98
12.0
11.5
11.0
10.5
10.0
9.5
9.0
8.5
8.0
7.5
7.0
6.5
6.0
5.5
5.0
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
f1 (мд)

Спектр № 4.



Спектр № 5.


7.29
7.28
7.11
7.09
3.76
3.52
3.50
2.37
2.34
2.33
2.32
2.30
2.29
2.28
0.95
0.93
0.90
0.88
3.95
2.91
1.00
3.94
5.94
f1 (мд)

V дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2024

Завдання 11.2. Самородний сплав. (*Іваниця Микита*)

Оцінка за задачу (заповнюється журі)

Питання	**2.1**	**2.2**	**2.3**	**2.4**	**2.5**	**Сума**
Максимум						
Перевірка						

Дуже рідкісний самородний сплав містить два елементи - **X** та **Y**. Для розділення даних елементів, а також для визначення їх вмісту у суміші використовують лужне окислювальне сплавлення. Так, 100 г сплаву нагріли в суміші калій гідроксиду та калій нітрату в муфельній пічці. Після проведення реакції сухий залишок суспендували в воді, і нерозчинним залишився темно-синій осад бінарної сполуки **A** масою 48,99 г. Після фільтрування осад розчинили шляхом кип'ятіння у концентрованій хлоридній кислоті, при цьому утворилася комплексна кислота **B**. При додаванні амоній хлориду до розчину випадає 96,36 г темно-червоного осаду сполуки **C**. Після нагрівання **C** у тоці водню в сухому залишку було знайдено лише метал **X**. **C** є малорозчинною у воді сполукою, проте при її кип'ятінні з амоній оксалатом утворюється речовина **D**, яка має такий самий якісний, але відмінний кількісний склад від сполуки **C**, і застосовується для одержання інших сполук даного елементу. В ході реакції відбувається виділення вуглекислого газу.

Після промивання водою залишку від окиснювального сплавлення було отримано фільтрат фіолетового кольору, який містив сполуку **E**. Продування одержаного розчину хлором призвело до утворення бінарної сполуки **F** у вищому ступені окиснення металу **Y**, яку можна виділити шляхом випарювання розчину і подальшої перегонки. **F** широко застосовується як селективний окисник в органічному синтезі. Так, якщо **F** кип'ятити в спиртовому розчині KOH, то випадає осад сполуки **E**, на 44,92 % більше за масою, ніж було використано **F**. Проте в кислому середовищі **F** є більш сильним окисником.

Всю одержану раніше сполуку **F** прокип'ятили в розчині концентрованої хлоридної кислоти, при цьому утворилось 13,66 мл хлору за н.у. та розчин комплексної кислоти **G**. Після додавання до розчину амоній хлориду також відбулось випадіння 133,86 г чорно-червоного осаду сполуки **H**, яка повністю ізоструктурна до **C**. Аналогічним чином, весь осад **H** нагріли у тоці водню і одержали 58,00 г металу **Y**.

Вважайте, що всі реакції відбувалися з кількісним виходом.

2.1. <u>Визначте</u> склад самородного сплаву металів **X** та **Y** у % за масою.

Розрахунок:	
Вміст X, %: 42%	**Вміст Y, %:** 58%

2.2. <u>Встановіть</u> метали **X** та **Y**, а також сполуки **A-I**.

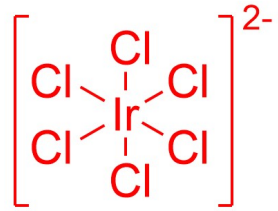
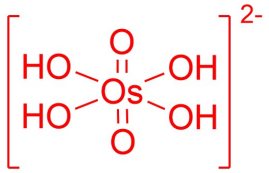
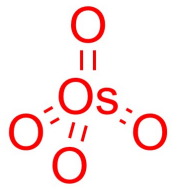
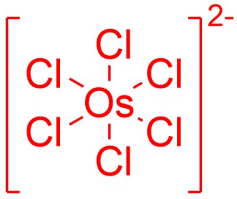
X	**Y**	**A**	**B**	**C**
Ir	Os	IrO_2	$H_2[IrCl_6]$	$(NH4)_2[IrCl_6]$
D	**E**	**F**	**G**	**H**
$(NH4)_3IrCl_6$	$K_2[OsO_2(OH)_4]$	OsO_4	$H_2[OsCl_6]$	$(NH_4)_2[OsCl_6]$

2.3. <u>Запишіть</u> рівняння реакцій, згаданих в умові задачі.

$Ir + 2\ KNO_3 \rightarrow IrO_2 + 2\ KNO_2$
$IrO_2 + HCl \rightarrow H_2[IrCl_6]$
$2\ NH_4Cl + H_2[IrCl_6] \rightarrow (NH_4)_2[IrCl_6] + 2\ HCl$
$(NH_4)_2[IrCl_6] + 2\ H_2 \rightarrow Ir + 2\ NH_3 + 6\ HCl$
$2\ (NH_4)_2[IrCl_6] + (NH_4)_2C_2O_4 \rightarrow 2\ (NH_4)_3[IrCl_6] + CO_2$
$Os + 2\ KOH + 3\ KNO_3 + H_2O \rightarrow K_2[OsO_2(OH)_4] + 3\ KNO_2$
$K_2[OsO_2(OH)_4] + Cl_2 \rightarrow 2\ KCl + OsO_4 + 2\ H_2O$
$OsO_4 + C_2H_5OH + 2\ KOH \rightarrow K_2[OsO_2(OH)_4] + CH_3CHO$

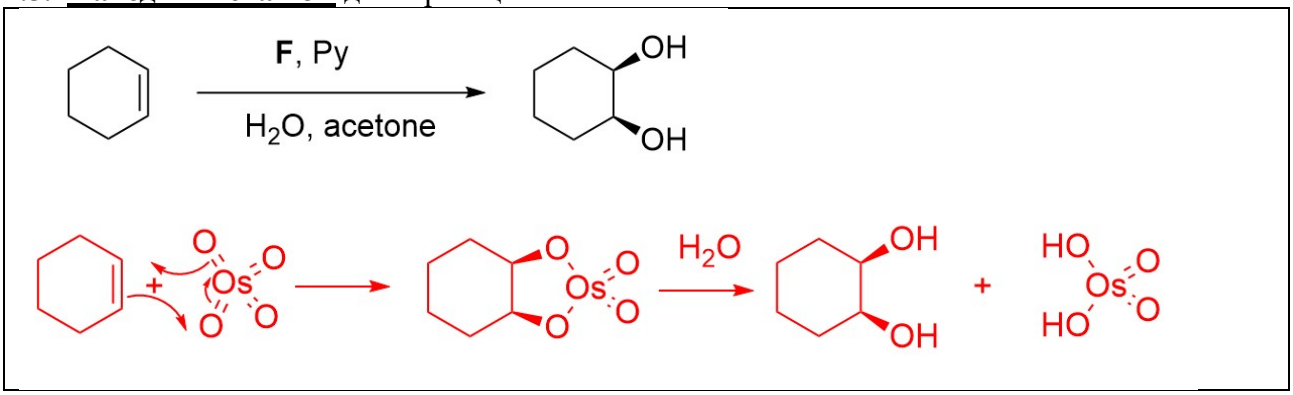
$OsO_4 + 10\ HCl \rightarrow H_2[OsCl_6] + 2Cl_2 + 4\ H_2O$
$H_2[OsCl_6] + 2\ NH_4Cl \rightarrow (NH_4)_2[OsCl_6] + 2\ HCl$
$(NH_4)_2[OsCl_6] + 2\ H_2 \rightarrow Os + 2\ NH_3 + 6\ HCl$

2.4. <u>Намалюйте</u> структурні формули сполук **C**, **E**, **F**, **H**.

C	**E**	**F**	**H**
			

Сполука **F** найбільш відома як реагент для окиснення алкенів до диолів. Загальна схема реакції зображена нижче.

2.5. <u>Наведіть механізм</u> даної реакції.



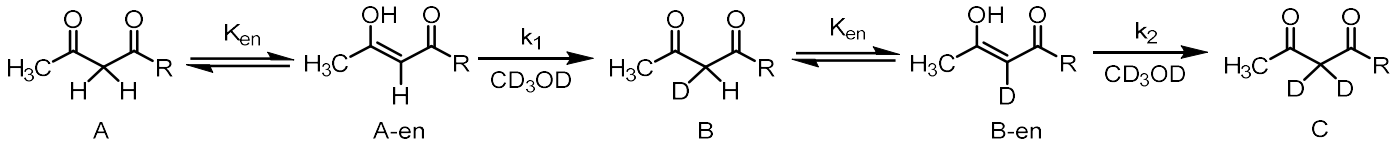
Завдання 11.3. Кінетика простого процесу. (*Желавський Олексій*)

Оцінка за задачу (заповнюється журі)

Питання	**3.1**	**3.2**	**3.3**	**3.4**	**3.5**	**3.6**	**3.7**	**Сума**
Максимум								
Перевірка								

Дейтеровані субстрати широко використовуються в органічному синтезі для вивчення механізмів реакцій (маркування груп, кінетичний ізотопний ефект, тощо). Один з найпростіших методів синтезу субстратів з дейтерованими позиціями – звичайна реакція обміну протонів на дейтерій при взаємодії з дейтерованим розчинником. Нижче наведена загальна схема дейтерування CH кислот, таких як ацетилацетон (R = CH_3) та етилацетоацетат (R = OC_2H_5). Для дослідження кінетики використовували метод ЯМР спектроскопії із внутрішнім стандартом для визначення концентрації кетону **A**, його єнолу **A-en** та продукту монообміну **B** за інтегральною інтенсивністю сигналів в ЯМР спектрі. Нижче в таблиці наведено залежність інтегральної інтенсивності сигналів кетону **A** (CH_2 група), єнолу **A-en** (CH група) та монодейтерованого кетону **B** (CHD група) від часу в дейтерованому метанолі (надлишок). В якості внутрішнього стандарту використовували 5 мкл. бензену (C_6H_6, густина 0.876 г/мл, M = 78.11 г/моль) що дав сигнал в ЯМР спектрі з інтегральною інтенсивністю 360 од., а загальний об'єм реакційної суміші в ЯМР ампулі

складав 0.75 мл. Вважайте, що таутомерна рівновага встановлюється швидко (K_{en}), а з метанолом реагує тільки єнольна форма (необоротно).



A A-en B B-en C

	Ацетилацетон (R = CH_3)			Етилацетоацетат (R = OC_2H_5)		
Час, хв	I (A, CH_2)	I (A-en, CH)	I (B, CHD)	I (A, CH_2)	I (A-en, CH)	I (B, CHD)
0	95.6	152.0	0.0	288.0	16.8	0.0
30	71.7	114.0	0.3	137.7	7.6	57.0
60	53.7	85.4	0.2	65.8	3.7	64.9
90	40.3	64.1	0.2	31.5	1.7	55.9
150	22.6	36.0	0.1	7.2	0.4	31.5
210	12.7	20.2	0.1	1.6	0.1	15.4
270	7.2	11.4	0.0	0.4	0.0	7.1

3.1. **Розрахуйте** константу рівноваги таутомерізації (K_{en}) та загальну початкову концентрацію обох сполук.

Оскільки таутомерна рівновага встановлюється швидко, то можна використати дані по співвідношенні двох форм в будь-який момент часу, але ми візьмемо початок експерименту. Для розрахунку констант можна використати інтегральну інтенсивність сигналів, з врахуванням нормування на кількість протонів (сигнал для CH2 групи потрібно ділити на 2, тощо).

$$K_{en} = \frac{[A-e\ ]}{[A]} = \frac{I(A-en)}{\frac{I(A)}{2}}$$

Отже,
K_{en} = 152.0/(95.6/2) = 3.18 для ацетилацетону
K_{en} = 16.8/(288.0/2) = 0.12 для етилацетоацетату
Тепер розрахуємо концентрацію сполук. Для цього потрібно розрахувати, яка концентрація виповідає сигналу в ЯМР для внутрішнього стандарту.

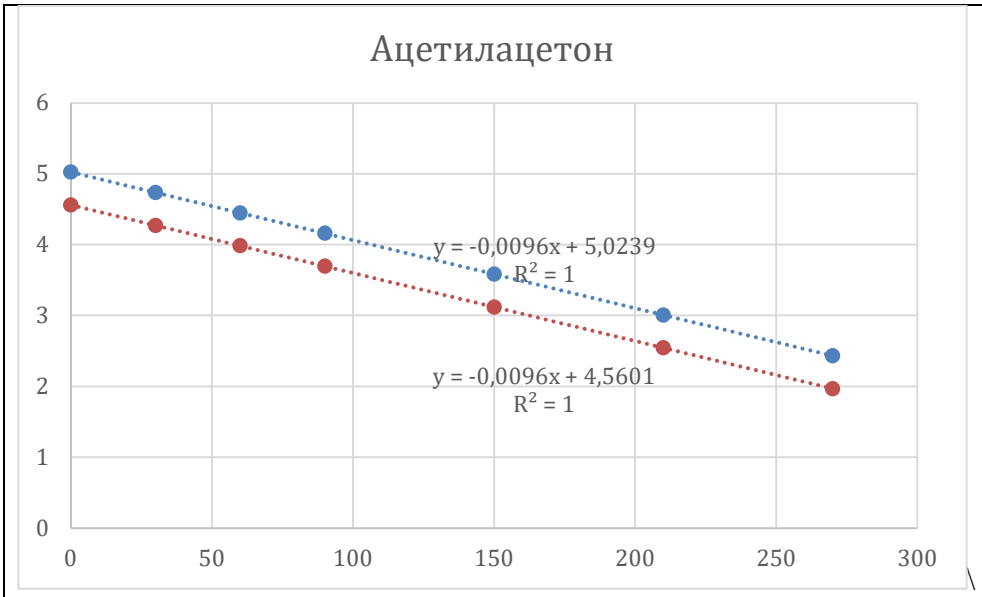
$$c\ (C6H6) = \frac{(5 \times 10^{-3} \times 0.876)}{78.11 \times 0.00075} = 0.075\ M$$

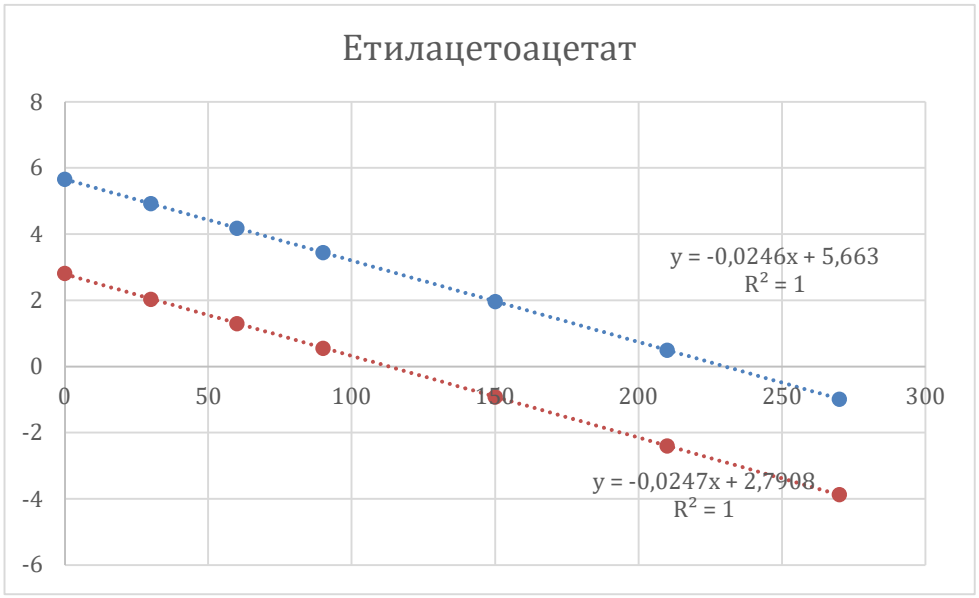
Це відповідає сигналу з інтенсивністю 360 одиниць, отже при нормування на один моль H:
I (st) = (360/6) / 0.075 = 800 одиниць / (моль·л)
Тоді загальна концентрація:
c(Ацетилацетон) = (152.0+95.6/2) / 800 = 0.25 M

c(Етилацетоацетат) = (16.8+288.0/2) / 800 = 0.20 M

3.2. **Визначте** загальний порядок реакції, порядок реакції за єнолом **A-en** та константу швидкості k_1 для обох сполук.

Оскільки дейтерований метанол є в великому надлишку, то його концентрація незмінна і незважаючи на порядок, в кінетичному рівнянні буде входити як стала в константу швидкості. Зважаючи на нелінійність зміни інтенсивностей сигналів, порядок за єнолом є не нульовим. Припустимо перший порядок в такій бімолекулярній реакції. Тоді графік в координатах ln[**A-en**] (або ln[A]) - t буде лінійним. В якості концентрації можна використовувати інтегральну інтенсивність сигналів.





Отже, реакція має перший порядок за єнолом. Оскільки для першого порядку константа швидкості має розмірність хв$^{-1}$, то також не потрібно переводити інтенсивність сигналу в концентрацію.
Ацетилацетон $k_1 = 0.0096$ хв$^{-1}$
Етилацетоацетат $k_1 = 0.0247$ хв$^{-1}$

3.3. **Запишіть** кінетичні рівняння в диференційному виді для B-en та A-en. **Виведіть** залежність концентрації єнолу **A-en** від часу та початкової концентрації кетонної форми **A**.

$$\frac{d[A-en]}{dt} = -k_1[A-en]$$

$$\frac{d[B-en]}{dt} = k_1[A-en] - k_2[B-en]$$

Інтегральна форма рівняння для A-en:

$$[A-en] = [A-en]_0 \times e^{-k_1 t} = [A]_0 K_{en} \times e^{-k_1 t}$$

3.4. На основі даних таблиці **вкажіть**, як співвідносяться константи k_1 та k_2.

	$k_1 > 100\ k_2$	$k_1 \approx k_2$	$100\ k_1 < k_2$
Ацетилацетон			Так
Етилацетоацетат		Так	

3.5. Вкажіть, чи можна використати метод стаціонарних концентрацій для опису кінетики дейтерування однієї чи обох сполук. Якщо так, **розрахуйте** константу(-ти) швидкості k_2 цим методом. Якщо ви не виконали п.1 та п.2, приміть $K_{en} = 4.0$, $k_1 = 0.0075$ хв$^{-1}$.

Спираючись на відповідь на останній пункт, тільки для ацетилацетону можна використовувати квазістаціонарне наближення. Тому:

$$\frac{d[B-en]}{dt} = k_1[A-en] - k_2[B-en] \approx 0$$

$$k_1[A-en] = k_2[B-en]$$

$$k_1[A-en] = K_{en}k_2[B]$$

$$k_2 = \frac{k_1[A-en]}{K_{en}[B]}$$

Використовуючи будь-яке не нулеве значення для концентрації кетону B, отримаємо приблизне значення константи:

$k_2 = 1.29$ хв$^{-1}$

Після 5 годин експерименту в ЯМР спектрі ацетилацетону повністю зникли сигнали обох форм сполук **A** та **B**, а співвідношення інтегральної інтенсивності метильних груп енольної та кетонної форми сполуки **C** складало 1.18.

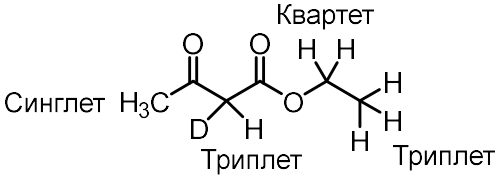
3.6. Припустивши що швидкості перетворення енольної форми на кетонну для сполук **A** та **C** однакова, **розрахуйте** кінетичний ізотопний ефект таутомерізації кетоної форми ацетилацетону.

$$K_{en} = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

Для дейтерованого і недейтерованого кетону k_{-1} є однаковою за умовою, співвідношення сигналів метильних груп дає нам значення константи єнолізації повністю дейтерованого кетону, отже:

$$\frac{k_{1H}}{k_{1D}} = \frac{K_{en}(\mathrm{H})}{K_{en}(D)} = \frac{3.18}{1.18} = 2.69$$

3.7. Вкажіть мультиплетність сигналів в ^{1}H ЯМР спектрі для сполуки **B** у випадку етилацетоацетату. **Чи можна** безпосередньо вимірювати концентрацію сполуки **C** та енолу **B-en** протягом експерименту за методом, вказаним в задачі?



Ні, не можна. Можна визначити тільки кінцеву концентрацію. В процесі експерименту, сигнали метильних/етильної груп єнола та кетону для всіх форм будуть перекриватися, оскільки протони цих груп для всіх сполук майже однакові за хімічним зсувом. Тому в процесі експерименту, інтегральна інтенсивність для цих сигналів буде сумою концентрацій усіх форм. Інших характериних сигналів сполука **C** та **B-en** не мають.

V дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2024

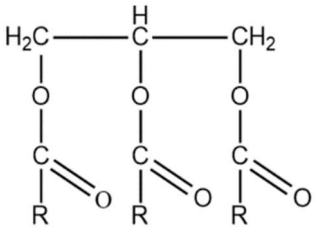
Завдання 11.4. «Ми те, що ми їмо…» (*Копа Іван*)

Оцінка за задачу (заповнюється журі)

Питання	**4.1**	**4.2**	**4.3**	**4.4**	**4.5**	**4.6**	**Сума**
Максимум							
Перевірка							

Людський організм – складна та неймовірна система, яка виконує одночасно мільйони й мільйони функцій. Потрібно враховувати багато факторів, аби процеси в організмі працювали злагоджено та не зупинялися ні на мить. Одним з цих факторів є енергія, яка поступає з їжею, яку ми з Вами споживаємо.

Найбільш енергетичними речовинами в організмі людини вважаються жири. Саме жири поділяються на багато груп, але одними з основних є тригліцерати, структурна формула яких зображена на малюнку праворуч.



4.1. **Знайдіть** формулу тригліцерату $C_xH_yO_z$, якщо при спалюванні 1,000 г цього жиру утворюється 2,789 г CO_2 та 1,141 г H_2O.

Визначимо формулу тригліцерату за даними його спалювання:
$\nu(CO_2) = 2{,}789/44 = 0{,}0634$ моль. $\nu(H_2O) = 1{,}141/18 = 0{,}0634$ моль.
Розрахуємо кількість Оксигену у складі:
$m(C) + m(H) = \nu(CO_2)\cdot A(C) + 2\nu(H_2O)\cdot A(H) = 0{,}0634\cdot 12 + 2\cdot 0{,}0634\cdot 1 = 0{,}8876$ г.
Тоді, $m(O) = 1{,}000 - 0{,}8876 = 0{,}1124$ г; $\nu(O) = 0{,}1124/16 = 7{,}025\cdot 10^{-3}$ моль.
$\nu(C):\nu(H):\nu(O) = 0{,}063:0{,}126:0{,}007$, тобто найпростіша формула речовини $C_9H_{18}O_1$.
Враховуючи те, що кожен тригліцерат містить 6 Оксигенів, виходить істина формула жиру: $C_{54}H_{108}O_6$.

4.2. **Напишіть** реакцію спалення знайденого у пункті 4.1 тригліцерату. За даними таблиці **розрахуйте** зміни ентальпії цієї реакції при 298 К та при 398 К. **Наведіть** відповідь у ккал/г (1 кал = 4,184 Дж). Вважайте, що ентальпії утворення речовин у цій задачі не залежать від температури.

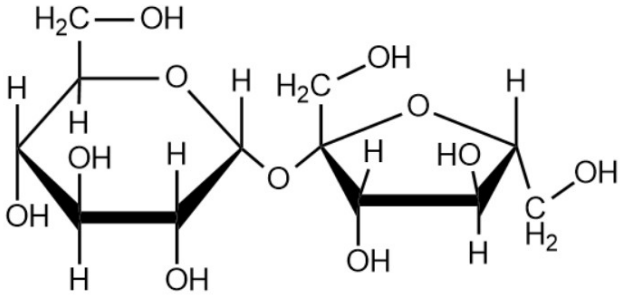
Речовини	$C_xH_yO_z$	CO_2	$H_2O_{(г)}$	$H_2O_{(р)}$
$\Delta_fH°$, кДж/моль	-5671,56	–393,51	–241,82	–285,83

$C_{54}H_{108}O_6 + 78O_2 = 54CO_2 + 54H_2O$
$\Delta_rH°(298\ K) = 54\Delta_fH°(CO_2) + 54\Delta_fH°(H_2O_{(р)}) - \Delta_fH°(C_{54}H_{108}O_6) = -31013$ кДж/моль
$\Delta_rH°(398\ K) = 54\Delta_fH°(CO_2) + 54\Delta_fH°(H_2O_{(г)}) - \Delta_fH°(C_{54}H_{108}O_6) = -28636$ кДж/моль
Формула для переводу кДж/моль у ккал/г:

$$1\ \frac{\text{ккал}}{\text{г}} = \frac{1\ \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}}{4{,}184\cdot M}$$

$\Delta_rH°(298\ K)$, ккал/г	$\Delta_rH°(398\ K)$, ккал/г
8,7	8,0

Незважаючи на те, що спалення жирів в організмі людини приносить найбільшу енергію у розрахунку на 1 г маси речовини, енергетичну функцію в організмі людини виконують саме вуглеводи. Нижче наведена структура одного з представників цього класу сполук – сахарози (цукрози):



4.3. Порахуйте та внесіть у таблицю кількість різних типів зв'язків у цій структурі.

Тип зв'язку	C-C	C=C	C-H	C-O	C=O	O-H
Кількість	10	0	14	14	0	8

4.4. Напишіть реакцію спалення 1 моль сахарози та за даними про енергії зв'язків (наведені нижче) розрахуйте зміну ентальпії цієї реакції при 298 К, відповідь наведіть у ккал/г.

Тип зв'язку	C-C	C=C	C-H	C-O	C=O	O-H	O=O	H-H
Енергія зв'язку E, кДж/моль	348	612	412	360	809	463	497	436

$C_{12}H_{22}O_{11} + 12O_2 \rightarrow 12CO_2 + 11H_2O$

$\Delta_rH°(298\ K) = 10E(C\text{-}C) + 14E(C\text{-}H) + 14E(C\text{-}O) + 8E(O\text{-}H) + 12E(O{=}O) - 24E(C{=}O) - 22E(O\text{-}H) = -5646$ кДж/моль

Переводимо відповідь у кал/г - виходить 3946 кал/г

$\Delta_{comb}H°(C_{12}H_{22}O_{11}) = 3{,}95$ ккал/г

Також у певних ситуаціях організм може використовувати в якості палива інші біоактивні речовини, наприклад білки та їх мономери - амінокислоти. Нижче наведені реакції метаболізму амінокислоти валіну $C_5H_{11}NO_2$ в організмі людини:

$2C_5H_{11}NO_2 + 12O_2 \rightarrow (H_2N)_2C{=}O + 9CO_2 + 9H_2O$ $\quad \Delta_rH°(1) = -5212$ кДж/моль

$2(H_2N)_2C{=}O + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 4H_2O + 2N_2$ $\quad \Delta_rH°(2) = -1264$ кДж/моль

4.5. Напишіть реакцію згорання 1 моль валіну $C_5H_{11}NO_2$ до N_2 та **розрахуйте** зміну ентальпії цієї реакції при 298 К. Відповідь наведіть у ккал/г.

$C_5H_{11}NO_2 + 27/4O_2 \rightarrow 5CO_2 + 11/2H_2O + 1/2N_2$

$\Delta_rH°(3) = ¼\ (2\Delta_rH°(1) + \Delta_rH°(2)) = -2922$ кДж/моль

Переводимо відповідь у кал/г - виходить 5969 кал/г

$\Delta_{comb}H°(C_5H_{11}NO_2) = 5{,}97$ ккал/г

У таблиці нижче наведений склад (у масових %) деяких відомих продуктів з супермаркету. Для наступних розрахунків використовуйте отримані у попередніх пунктах значення зміни ентальпії спалення представників жирів, вуглеводів та білків. Вважайте, що енергетична цінність інших компонентів наведених продуктів дуже мала.

Продукт	Склад (у г/100 г продукту)		
	Білки	Жири	Вуглеводи
Грецькі горіхи	15,2	65,2	17,3
Шоколадка «Рошен»	7,8	41,8	46,8
Сир «Яготинський»	16,2	4,8	1,9
Батон «КиївХліб»	7,6	2,3	53,8

Якщо Вам з певних причин не вдалося розрахувати деякі значення ентальпій у попередніх пунктах, то вважайте, що при спаленні 1 г білків виділяється 5,1 ккал енергії, жирів – 9,4 ккал, вуглеводів – 4,3 ккал.

4.6. **Розрахуйте** кількість енергії, яка виділиться при спаленні в організмі людини 100 г кожного з продуктів у таблиці вище. **На скільки** градусів можна було б нагріти 80 л води (питома теплоємність 4184 Дж/(кг·°C)) при використанні всієї енергії з кожного продукту?

Q(грецькі горіхи) = 15,2·5,97 + 65,2·8,70 + 17,3·3,95 = 726,32 ккал
ΔT = Q/(c·m) = 726320/80000 = 9,079 °C
Q(Сир «Яготинський») = 16,2·5,97 + 4,8·8,70 + 1,9·3,95 = 145,98 ккал
ΔT = Q/(c·m) = 145980/80000 = 1,824 °C
Q(Шоколадка «Рошен») = 7,8·5,97 + 41,8·8,70 + 46,8·3,95 = 595,09 ккал
ΔT = Q/(c·m) = 145980/80000 = 7,439 °C
Q(Батон «КиївХліб») = 7,6·5,97 + 2,3·8,70 + 53,8·3,95 = 277,89 ккал
ΔT = Q/(c·m) = 145980/80000 = 3,474 °C

Завдання 11.5. Незвичайна кислота. Друженко Тетяна

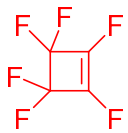
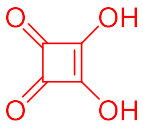
Оцінка за задачу (заповнюється журі)

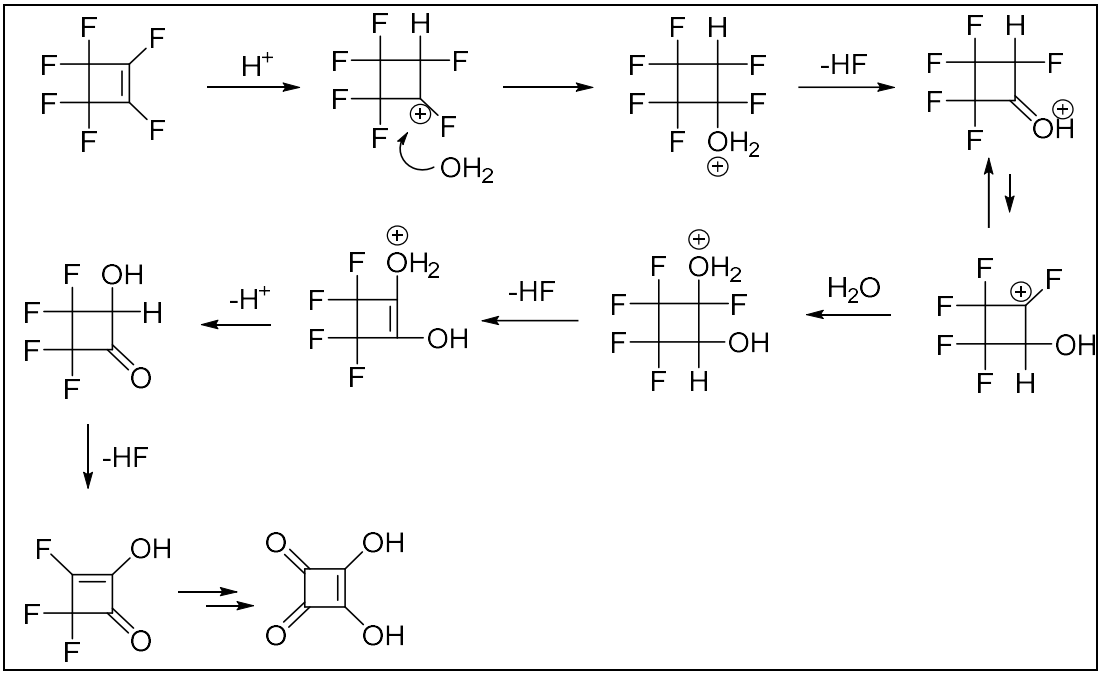
Питання	**5.1**	**5.2**	**5.3**	**5.4**	**5.5**	**5.6**	**5.7**	**Сума**
Максимум								
Перевірка								

Для нас, флатландців, так само природно кинути в темницю Квадрат, *який стверджує,*
ніби існує Третій Вимір, як для вас, мешканців Тривиміру,
ув'язнити Куб, котрий постулює існування Четвертого Виміру.
Точки, Відрізки прямих, Квадрати, *Куби, Гіперкуби – всі ми*
схильні до одних і тих же помилок, і все одно
є рабами забобонів своєї Розмірності…
Едвін Еббот «Флатландія»

Зв'язки C-F в органічних сполуках є, як правило, доволі стійкими. Однак, леткий перфторований моноциклічний алкен **A** (w(F) = 70,35%) повністю гідролізує при кип'ятінні у водному розчині сульфатної кислоти з утворенням сполуки **X**.

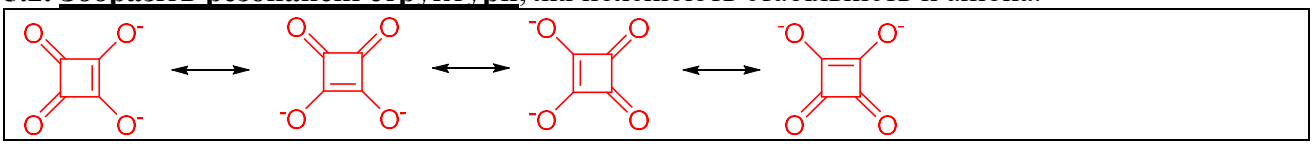
5.1. **Наведіть структурні формули** речовин **A** та **X**, а також **механізм реакції** сполуки **A**.

A	**X**
	
Механізм реакції: **A** + H_2O (каталізатор H^+)	



Незважаючи на відсутність карбоксильних груп, сполука **X** є досить сильною двохосновною кислотою (pK_{a1} = 1,5; pK_{a2} = 3,4).

5.2. **Зобразіть резонансні структури**, які пояснюють стабільність її аніона.

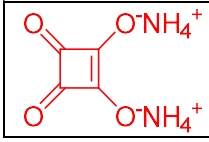
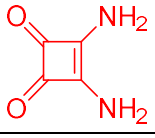
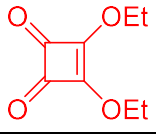


5.3. У 50,0 мл 0,10 М розчину кислоти X розчинили 300 мг натрій гідроксиду. **Розрахуйте pH** утвореного розчину.

До реакції: n(X) = 5 ммоль; n(NaOH) = 7,5 ммоль. Після нейтралізації: $n(Na_2X)$ = 2,5 ммоль; n(NaHX) = 2,5 ммоль. $pH = pK_{a2} + lg([Na_2X]/[NaHX]) = 3,4$
pH = 3,4

Хоча **X** і не є «класичною» органічною кислотою, вона вступає у деякі реакції, характерні для цього класу сполук. Наприклад, реагуючи з водним розчином амоніаку, **X** утворює сіль **B**, з метанольним розчином амоніаку – амід **C**, а з абсолютним етанолом – естер **D**.

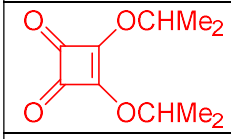
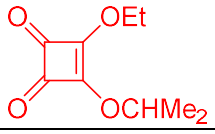
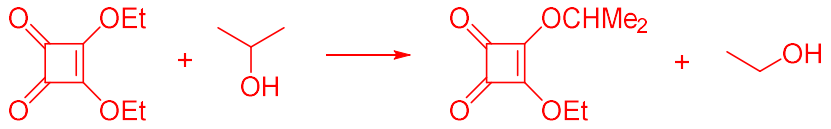
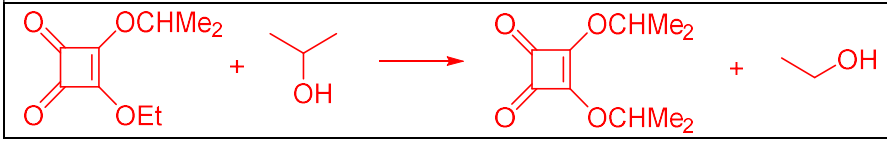
5.4. **Наведіть структурні формули** сполук **B**, **C** і **D**, якщо всі вони містять вісь симетрії другого порядку.

B	**C**	**D**
		

5.5. **Чому** амоніак у метанольному розчині є сильнішим нуклеофілом, ніж у водному?

Вода утворює міцніші водневі зв'язки, внаслідок чого амоніак краще сольватується нею. Чим більша енергія сольватації – тим важче зруйнувати сольватну оболонку.

5.6. В одному літрі ізопропанолу розчинили 17,0 грамів естеру **D**. Прокип'ятивши суміш до встановлення рівноваги, у реакційній суміші виявили симетричний естер **E**, несиметричний естер **F** та незначну кількість вихідної сполуки **D**. **Зобразіть структурні формули** сполук **E** та **F** та **напишіть** рівняння реакцій їх утворення.

E	F
	
D → E	
	
E → F	
	

5.7. Прийнявши константи рівноваги обох (**D → E** та **E → F**) реакцій переестерифікації рівними одиниці, **<u>оцініть максимальний теоретично можливий вихід</u>** естеру **E** у синтезі, описаному у попередньому пункті. Густина ізопропанолу становить 0,786 кг/л, зміною об'єму при додаванні естеру **D** знехтуйте.

Звісно, можна скласти й розв'язати систему п'яти рівнянь з п'ятьма невідомими: три рівняння матеріального балансу і два рівняння константи рівноваги. Однак, цього краще не робити. Молярна концентрація ізопропанолу в ізопропанолі складає 13 моль/л, початкова концентрація естеру D становить 0,1 моль/л. З рівнянь для констант рівноваги: $[Me_2CHOH]/[EtOH] = [E]/[F] = [F]/[D]$ За умови повного протікання реакції: $[Me_2CHOH] = 12{,}8$ M; $[EtOH] = 0{,}2$ M. Тобто мінімальне співвідношення $[Me_2CHOH]/[EtOH]$ складає 64. Концентрацією естеру D нехтуємо. Складаємо систему двох рівнянь з двома невідомими: $[E]/[F] \approx 64$ $[E] + [F] \approx 0{,}1$ моль/л Звідси $[E] \approx 0{,}0985$ моль/л $(0{,}0985/0{,}1)\cdot 100\% = 98{,}5\%$
Вихід: 98,5 %

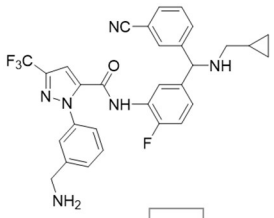
Завдання 11.6. Флуорвмісні органічні речовини. (*Виборний Михайло*)

Оцінка за задачу (заповнюється журі)

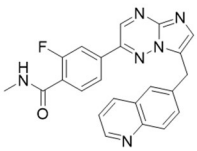
Питання	**6.1**	**6.2**	**6.3**	**6.4**	**6.5**	**6.6**	**6.7**	**6.8**	**Сума**
Максимум									
Перевірка									

У 2020 році, 13 нових лікарських препаратів, що були затвердженні FDA (US Food and Drug Administration), містили флуор. У цій задачі ви повинні встановити структуру одного з флуоровмісних лікарських засобів **X** (містить лише один хіральний центр). Відомо, що переважна більшість молекул (10!!!), включно з **X**, містили флуор лише у ароматичному кільці (Ar-F).

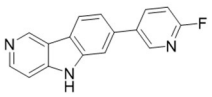
6.1. **Оберіть** структуру **X** яка відповідає опису.



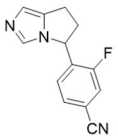
☐



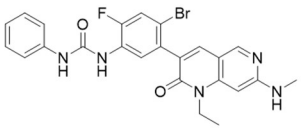
☐



☐



■

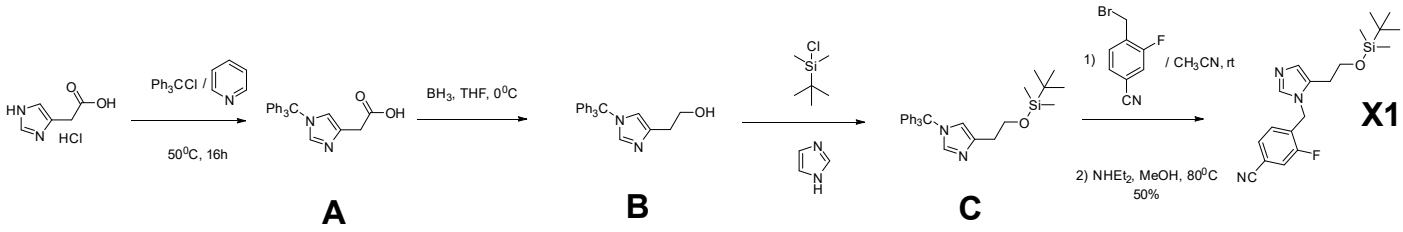


☐

Синтез проміжної сполуки **X1** наведено нижче:

6.2. **Наведіть** структурні формули сполук **A – C**.

A	B	C



A **B** **C**

6.3. **Поясніть** хемоселективність реакції утворення **A**.

Ph_3C, трифенил метил, є достатньо об'ємною групою, тому реакція з α-заміщеним нітрогеном є набагато менш вірогідна

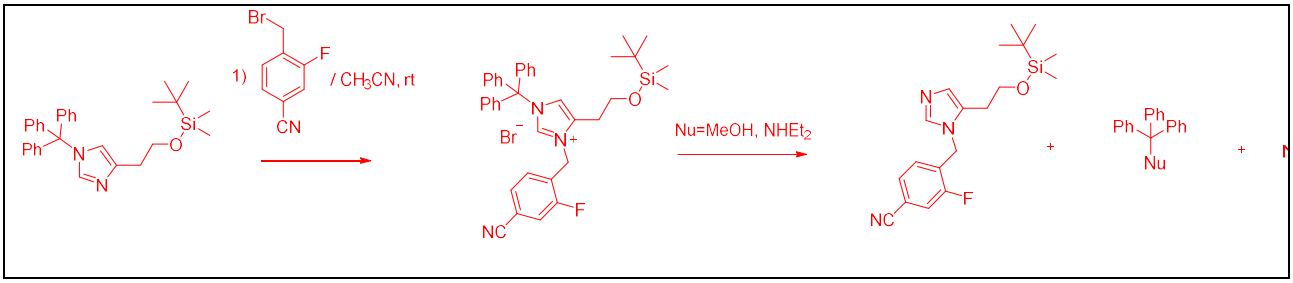
6.4. **Яку роль** відіграє імідазол у реакції **B → C**. **Яка ще сполука** утворюється в цій реакції?

Імідазол відіграє роль основи. Інший продукт реакції – гідрохлорид імідазолу.

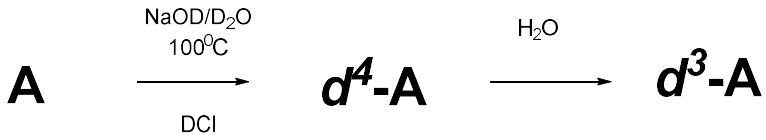
Перетворення **C → X1** відбувається в два етапи.

6.5. **Зобразіть структуру** інтермедіату, що утворюється на першому етапі (реагенти зображені над стрілкою у схемі перетворень). **Яку роль** відіграють $NHEt_2$/MeOH на другому етапі?

На першому етапі відбувається селективне алкілювання нуклеофільного атому нітрогену (інший нітроген захищено тритильною групою). На другому етапі відбувається трансфер тритільної групи з імідазолієвої солі на аміно чи гідроксо групу.



Одним з елегантних методів покращити властивості лікарських засобів є ізотопний обмін. Інтермедіат **A** був перетворений на ***d*⁴-A** (містить чотири атоми дейтерію) шляхом нагрівання з NaOD у дейтерованій воді. При додаванні H_2O до ***d*⁴-A** спостерігається швидке утворення ***d*³-A**.

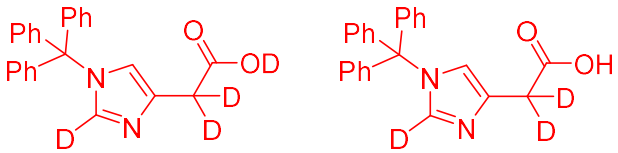


6.6. Наведіть структури ***d*⁴-A** та ***d*³-A**.

Відомо, що ПМР спектр ***d*³-A** у $CDCl_3$ містить наступні сигнали: 7.38-7.36 (m, 9H), 7.17-7.10 (m, 6H), 6.75 (s, 1H).

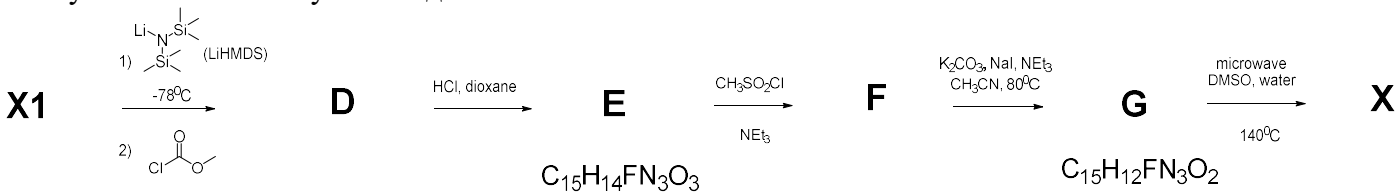
***d*⁴-A**	***d*³-A**

Ізотопний обмін відбувається з найбільш кислотними протонами



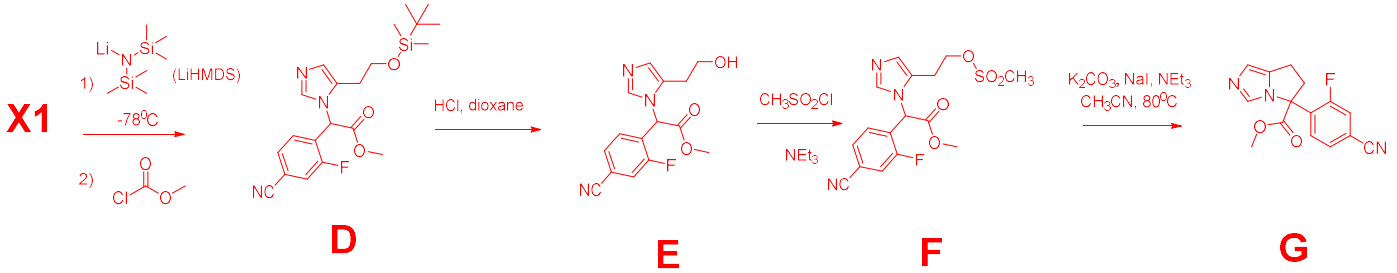
d4-A **d3-A**

Наступні етапи синтезу **X** наведено нижче

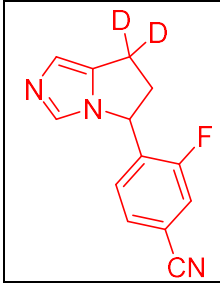


6.7. Наведіть структурні формули сполук **D – G**.

D	**E**	**F**	**G**



6.8. **Якою буде структура X,** якщо у всіх наведених перетвореннях використовувати d^3-**A** замість **A**? Відомо, що у ПМР цієї речовини ідентифіковано 5 ароматичних протонів.

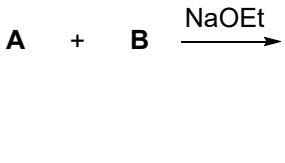


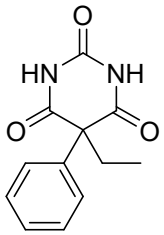
Завдання 11.7. Фенобарбітал. (*Ляшук Олександр*)

Оцінка за задачу (заповнюється журі)

Питання	**7.1**	**7.2**	**7.3**	**7.4**	**Сума**
Максимум					
Перевірка					

(A)





Фенобарбітал
протисудомний засіб

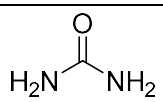
Фенобарбітал – застарілий протисудомний засіб з групи барбітуратів, дія якого заснована на пригніченні ЦНС через підвищення чутливості ГАМК-рецепторів до ГАМК. Входить до списку найважливіших лікарських препаратів ВООЗ і є найстарішим протисудомним засобом, що залишається в активному обігу.

Синтез цієї сполуки можливий за реакцією молекул **A** та **B** *(A)*.

7.1. **Визначте** сполуку **A**, якщо відомо:

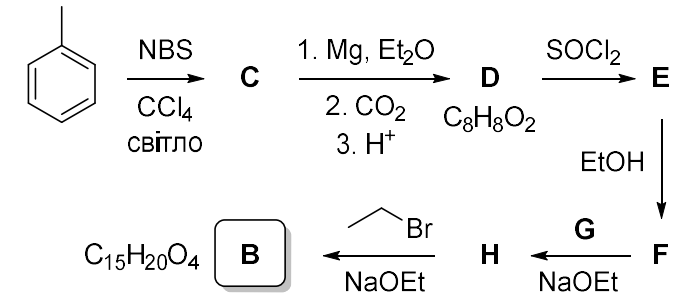
- при спалюванні 0,250 г сполуки A утворюється 0,178 г CO_2 і 0,146 г H_2O
- амоніаку, що утворюється при кип'ятінні 0,250 г зразка сполуки **A** з надлишком лугу, достатньо для нейтралізації 40,8 $см^3$ 0,200 моль·$дм^{-3}$ водного розчину HCl
- мас-спектрометрія показує, що сполука **A** має відносну молекулярну масу 60.

Моль A = $0.250/60 = 4.2\cdot10^{-3}$
Моль C = Моль CO_2 = $0.178/44.01 = 4.0(4)\cdot10^{-3}$
Моль H = 2 x Моль H_2O = $2\cdot(0.146/18.016) = 16.2(1)\cdot10^{-3}$
Моль N = Моль NH_3 = Моль HCl = $(40.8/1000)\cdot0.200 = 8.16\cdot10^{-3}$
Маса C + H + N в зразку A = $(4.04\cdot10^{-3}\cdot12.01)+(16.21\cdot10^{-3}\cdot1.008)+(8.16\cdot10^{-3}\cdot14.01) = 0.179$ г
Маса O в A = 0.250 – 0.179 = 0.071 g
Моль O в A = $0.071/16 = 4.4\cdot10^{-3}$
Емпірична формула A = CH_4N_2O, що відповідає даним мас-спектроскопії.
АБО
CH_4N_2 = 44, M_r(A) = 60;
різниця – 1 атом O

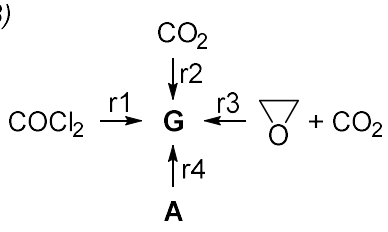
A структурна формула	

Синтез сполуки **B** відбувається за наступною схемою (*Б*):

(Б)



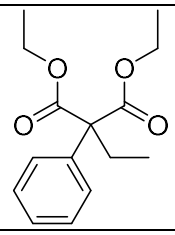
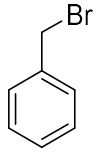
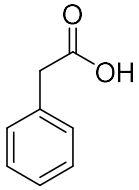
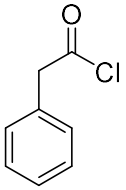
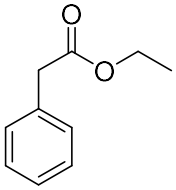
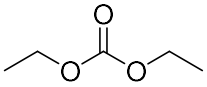
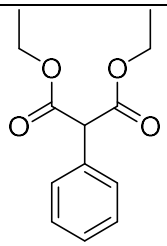
(В)



У реакціях **r1-r4** додатковим реагентом є етанол!

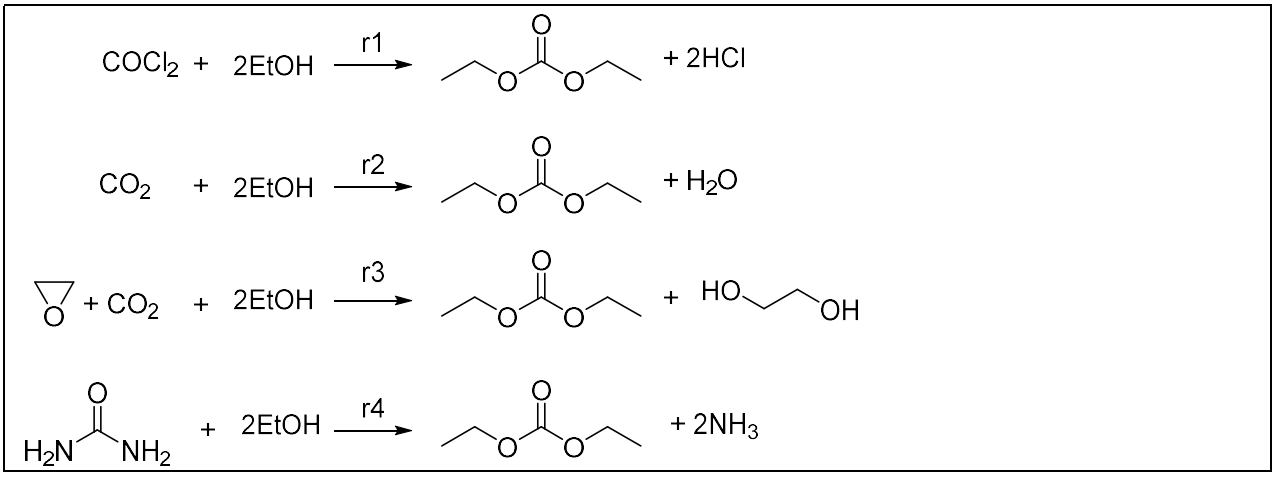


7.2. **Запишіть** структурні формули сполук **B–H**.

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

Сполука **G** є важливим промисловим реагентом, який знайшов своє застосування і в медицині (як розчинник для ін'єкцій), і в техніці (як електроліт акумуляторних батарей або добавка до пального). Синтез цієї сполуки можливий великою кількістю способів, основні з яких наведені на схемі *(В)*.

7.3. **Наведіть** схеми перетворень **r1–r4** та **вкажіть** побічні продукти кожного з процесів.



7.4. <u>Як розшифровується</u> DEC? (*Підказка: це абревіатура*)

DiEthylCarbonate DEC

Завдання 11.8. Аналітична хімія. (*Алексєєв Сергій*)

Оцінка за задачу (заповнюється журі)

Питання	**8.1**	**8.2**	**8.3**	**8.4**	**8.5**	**8.6**	**8.7**	**Сума**
Максимум								
Перевірка								

Біла кристалічна органічна речовина **A** може проявляти властивості двохосновної кислоти. Цю речовину масою 34,53 мг помістили у мірну колбу об'ємом 25 мл та довели до мітки розчином NaCl з концентрацією 3 моль/л. З одержаного розчину відібрали аліквоту 10,00 мл та відтитрували розчином, що містив 0,0100 моль/л NaOH та 3 моль/л NaCl, вимірюючи pH скляним електродом. Результати титрування наведені у таблиці 1.

V(NaOH), мл	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
pH	2,19	2,27	2,35	2,44	2,54	2,66	2,81	2,99	3,24	3,64	6,10
V(NaOH), мл	11	12	14	16	18	20	22	24	26	28	30
pH	10,68	10,96	11,22	11,36	11,46	11,52	11,57	11,61	11,65	11,68	11,70

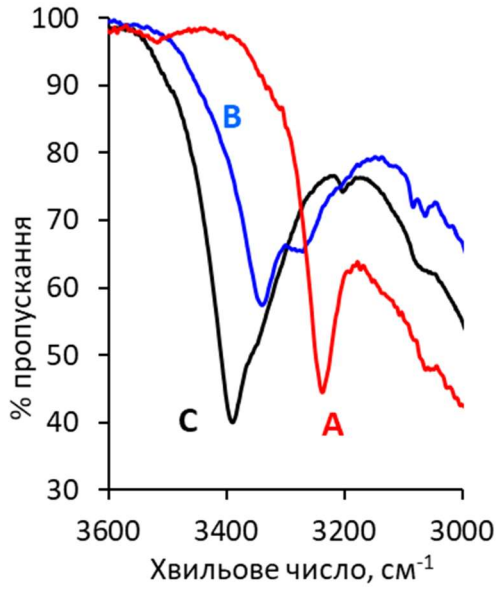
8.1. <u>Розрахуйте</u> молярну масу **A.**

Точка перегину кривої титрування на 10 мл.
Отже, концентрація **A** становить 0,01 моль/л.
M(A) = 138 г/моль

8.2. Не проводячи складних обчислень, **<u>проведіть оцінку</u>** pK_1 та pK_2.

Якщо вважати, що при об'ємі 5 мл відтитровано 50% A за K_1, $pK_1 = 2,66$.
Другого перегину на кривій титрування немає. Отже, $pK_2 > 11$.

У водних розчинах **A** утворює яскраво забарвлений комплекс з Fe^{3+} (λ_{max} = 520 нм) стійкий навіть у кислому середовищі. Крім того, сполука **A** має 2 структурні ізомери (**B** та **C**). Сполука **C** має найменшу кількість сигналів в спектрі ^{1}H ЯМР. Фрагменти ІЧ спектрів сполук **A**, **B** та **C** наведені на малюнку.



8.3. **Який колір** має розчин комплексу?

Червоно-фіолетовий

8.4. **Встановіть** структурні формули сполук **A**, **B** та **C**.

pK близько 3 – наявна карбоксилатна група. Забарвлений комплекс з Fe^{3+} - фенольна сполука. За молярною масою підходять гідроксибензольні кислоти. Міцний комплекс: **A** – орто-гідроксибензойна (саліцилова). Найменша кількість сигналів в ЯМР: **C** – пара-гідроксибензойна кислота. Отже **B** – мета-ізомер.		
A	**B**	**C**

8.5. **Проведіть віднесення** інтенсивної смуги поглинання в ІЧ спектрах та **поясніть**, чому для сполуки **A** ця смуга сильно зміщується в область низьких хвильових чисел.

Смуга валентних коливань зв'язків O–H у гідроксильних групах зсувається до низьких хвильових чисел через наявність водневих в'язків. У саліциловій кислоті міцний внутрішньомолекулярний водневий зв'язок.

Для точного розрахунку pK_1 сполуки **A**, 10 мл розчину NaCl (3 моль/л), було відтитровано розчином, що містив 0,0100 моль/л HCl та 3 моль/л NaCl. Результати наведені у таблиці 2.

V(HCl), мл	0	0,25	0,5	1	2	4	6	8	10
pH	6,5	3,61	3,02	2,62	2,27	1,98	1,85	1,76	1,7

Хоча pH-метр, використаний у роботі, був добре відкалібрований, можна бачити, що значення pH у таблиці 2 сильно менші за теоретичні.

8.6. **Назвіть** 2 причини, що можуть зумовити саме таке відхилення.

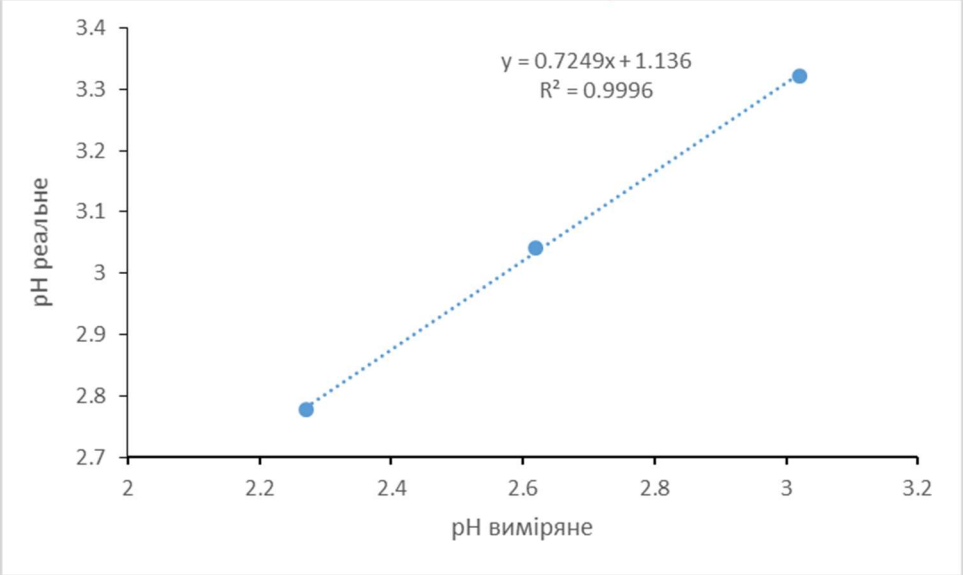
Всі розчини у досліді містять 3 моль/л NaCl. У висококонцентрованих розчинах **коефіцієнти активності іонів часто > 1** внаслідок зв'язування молекул розчинника іонами електроліту і послабленню гідратації іонів (рівняння Девіса). Крім того, скляна мембрана pH електроду має певну іонну провідність за іонами Na^+ (**натрієва помилка**).

8.7. Враховуючи дані таблиці 2, **проведіть розрахунок pK_1** сполуки **A** за даних умов (константу виразити через концентрації).

Розрахунок будемо проводити для точки з pH = 2,66 (табл. 1). Розрахуємо для неї реальну концентрацію іонів H+ за даними таблиці 2.

V(HCl), мл	0,5	1	2
pH (виміряне)	3,02	2,62	2,27
pH (реальне)	3,322	3,041	2,778

Для вказаних чисельних даних маємо лінійну залежність,



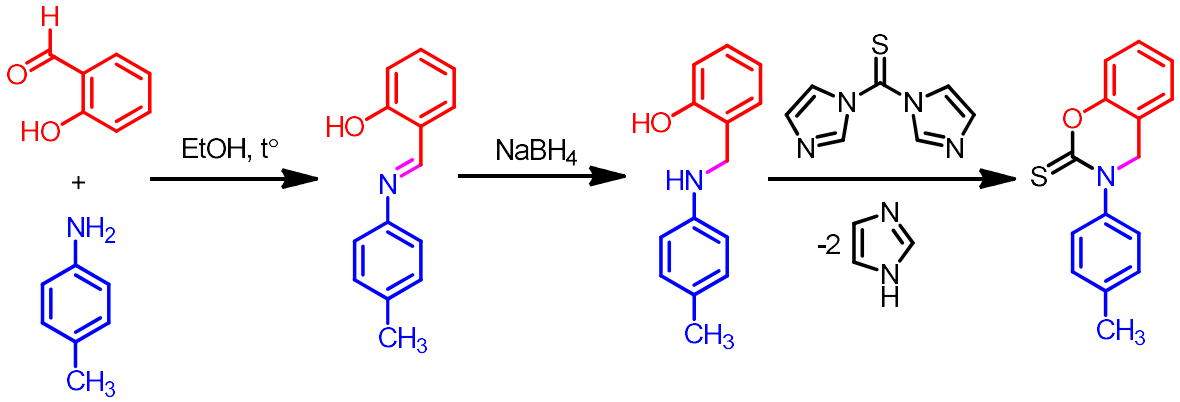
Для виміряного pH=2,66 маємо «реальне» pH = **3,064** і $[H^+]$ = **$8{,}63\cdot10^{-4}$** моль/л
За цих умов загальна концентрація всіх форм саліцилової кислоти:
C_{Sal} = 0.01*10/15 = $6{,}667\cdot10^{-3}$ моль/л, а концентрація іонів Na^+, що додатково зайшли в розчин з NaOH: $[Na^+] = 3{,}333\cdot10^{-3}$ моль/л
За умови електронейтральності, оскільки $[OH^-] << [Sal^-]$:
$[Sal^-] = [H^+] + [Na^+] = 4{,}196\cdot10^{-3}$ моль/л
З рівняння матеріального балансу:
$[HSal] = C_{Sal} - [Sal^-] = 2{,}471\cdot10^{-3}$ моль/л

$K_1 = [H^+]\cdot[Sal^-]/[HSal] = 1{,}465\cdot10^{-3}$
pK_1 = 2,834

Експериментальний тур

Завдання 1. Синтез заміщеного дигідро-1,3-бензоксазинтіону.

Органічний синтез – це життя, робота, пристрасть та хобі (іноді біль). Спробуйте себе у ролі справжнього хіміка-синтетика та здійсніть тристадійний синтез складної органічної речовини за наведеною схемою:

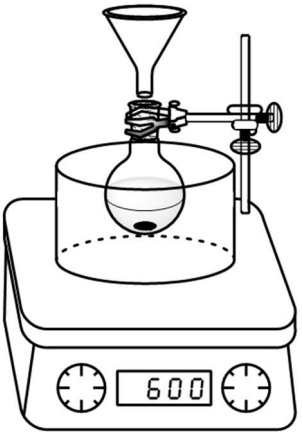


Стадія 1.

1.1 Увімкніть магнітну мішалку, задайте температуру 110°C та увімкніть нагрівання.
1.2 Зважте 440 мг 1-аміно-4-метилбензену у стакані на 25 мл та розчиніть у 5 мл етанолу.
1.3 У другому стакані на 25 мл зважте 500 мг 2-гідроксибензальдегіду за допомогою шприця на 2 мл.
1.4 У стакан із альдегідом помістіть циліндричний якір для магнітної мішалки та при перемішуванні додайте до нього розчин 1-аміно-4-метилбензену.
1.5 Для повного перенесення 1-аміно-4-метилбензену в реакційну суміш додайте у стакан 1 мл етанолу, змийте залишки зі стінок та перенесіть утворений розчин в реакційну суміш.
1.6 Увімкніть перемішування на магнітній мішалці, задайте значення 600 об·хв$^{-1}$.
1.7 Стакан з реакційною масою накрийте чашкою Петрі, помістіть на мішалку, дочекайтесь початку кипіння та перемішуйте суміш при слабкому кипінні протягом 5 хв. Після цього помістіть стакан з реакційною сумішшю в льодову баню на ~10 хв. Спостерігайте утворення яскраво-жовтого осаду речовини **A**. За цей час зважте фільтр Шотта для продукту **A** та запишіть його масу в лист для відповідей.
1.8 Відфільтруйте осад **A**. Для цього:
- встановіть фільтр Шотта на колбу Бунзена.
- Перелийте реакційну суміш у фільтр Шотта, під’єднайте вакуум. Від’єднайте вакуум, налийте у стакан ~2 мл охолодженого етанолу та перенесіть залишки речовини на фільтр.
- Під’єднайте вакуум та витримайте на фільтрі протягом щонайменше 5 хв для висушування. За цей час вимийте використаний посуд. Пінцетом дістаньте магнітний якір з фільтра, промийте етанолом та відкладіть на папір.
- Зважте фільтр з продуктом **A** та запишіть масу у таблицю.

Стадія 2.

2.1 У круглодонну колбу на 50 мл помістіть магнітний якір «оливу», закріпіть колбу у лапці штативу.



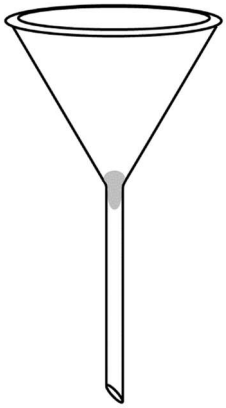
2.2 Використовуючи воронку для твердих речовин перенесіть продукт **A** у колбу та додайте 6 мл метанолу таким чином, щоб змити кристали **A** з воронки та стінок колби.

2.3 На холодну магнітну мішалку встановіть баню з охолоджуючою сумішшю вода-лід та закріпіть лапку з колбою по центру мішалки на мінімально можливій висоті. Рівень охолоджуючої суміші у бані має бути не нижчим за рівень реакційної маси.

2.4 **Зважте 250 мг $NaBH_4$ у пробірку Флоринського.** Увімкніть перемішування та задайте значення 200 об·хв$^{-1}$.

2.5 Через воронку для твердих речовин шпателем обережно додавайте до реакційної маси $NaBH_4$ невеликими порціями протягом ~5 хв до зникнення яскраво-жовтого забарвлення. Уникайте надлишку $NaBH_4$. Після цього перемішуйте ще 15 хвилин.

2.6 Додавайте до реакційної маси по краплях розчин NH_4Cl до повного розкладу $NaBH_4$ (припинення помітного виділення газу). Видаліть магнітний якір з колби та використовуючи ротаційний випарювач відділіть більшу частину розчинника (**зверніться до викладача**).



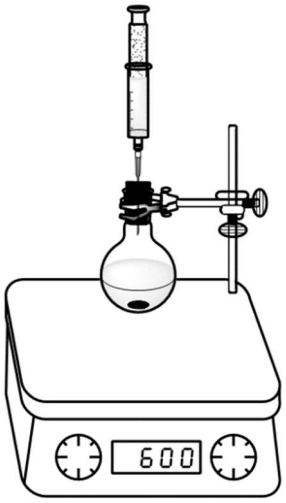
2.7 До отриманого залишку додайте піпеткою 4 мл дистильованої води та перемішайте. Отриману суспензію перелийте у віалу для екстракції. Залишки зі стінок колби змийте 4 мл МТБЕ та перенесіть у віалу. Повторіть процедуру.

2.8 Закрийте віалу кришкою, ретельно струсіть та залиште до моменту чіткого розшарування. Якщо верхній шар залишається непрозорим, додайте ще декілька мілілітрів МТБЕ. Органічну фазу відділіть скляною піпеткою Пастера у стакан на 50 мл.

2.9 Повторіть екстракцію ще 4 рази, використовуючи по 4 мл МТБЕ. У стакан, що містить об'єднані органічні фракції, додавайте безводний Na_2SO_4 невеликими порціями до повного висушування (органічна фаза має бути повністю прозора, краплі води відсутні, свіжі порції осушувача не утворюють грудок).

2.10 Помістіть у вузьку частину воронки для рідин невеликий шматочок бавовни. Бавовна має міцно триматись у воронці, але при цьому не бути надто щільною. Помістіть утворений фільтр у чисту, суху та **попередньо зважену** круглодонну колбу на 50 мл та відфільтруйте розчин. Об'єм рідини у колбі не повинен перевищувати ~2/3. Якщо вихідний розчин має більший об'єм, виконуйте процедуру у 2 етапи: видаліть частину розчинника та профільтруйте залишок розчину. Промийте осушувач невеликою кількістю МТБЕ для повного перенесення продукту та повністю видаліть розчинник на ротаційному випарювачі (**зверніться до викладача**). Зважте колбу з речовиною **B** та запишіть значення в лист для відповідей.

Стадія 3.



3.1 У колбу з продуктом **B** помістіть чистій та сухий великий магнітний якір та приготуйте розчин **B**: сухою та чистою піпеткою з поділками додайте ДМСО (з розрахунку 1 мл розчинника на 0,1 г продукту **B**) таким чином, щоб повністю змити речовину зі стінок. Одразу закрийте колбу септо-пробкою.

3.2 Якщо температура у лабораторії <20°C опустіть колбу у водяну баню (t= 20÷25°C). Закріпіть колбу з лапкою по центру магнітної мішалки. Задайте значення 600 об·хв$^{-1}$ та увімкніть перемішування.

3.3 **Розрахуйте масу TCDI таким чином, щоб надлишок реагенту склав 30%**. Зважте відповідну кількість TCDI у стакан на 25 мл, розчиніть у 6 мл ДМСО та швидко перенесіть у шприц на 10 мл. Отриманий розчин додайте по краплях до реакційної суміші при перемішуванні за допомогою шприца через септо-пробку (~ 5 хв).

3.4 Після додавання перемішуйте реакційну суміш ще 30 хв при t = 20÷25°C, після чого помістіть колбу у баню з водою, зніміть септо-пробку та по краплях при перемішування додайте до реакційної суміші 9 мл 1M HCl (1–2 хв).

3.5 Витримайте колбу в льодовій бані протягом 10 хв. Якщо утворення осаду не спостерігається, увімкніть магнітну мішалку для утворення центрів кристалізації.

3.6 Утворений осад продукту **C** відфільтруйте на фільтрі Шотта згідно з процедурою, що описана для продукту **A**. Промийте осад водою. Висушіть продукт **C** на фільтрі впродовж 5-10 хвилин та перенесіть на зважену чашку Петрі.

Заповніть таблицю.

#	**Параметр**	**значення**
1	Маса фільтра Шотта (для фільтрування продукту **A**), г	
2	Маса фільтра Шотта + продукт **A**, г	
3	Маса продукту **A**, г	
4	Вихід **A**, %	
5	Маса круглодонної колби на 50 мл, г	
6	Маса круглодонної колби на 50 мл + речовина **B**, г	
7	Маса речовини **B**, г	
8	Вихід продукту **B**, % (за другою стадією)	
9	Вихід продукту **B**, % (за 1 та 2 стадіями)	
10	Маса TCDI для 3-ї стадії, г	

11	Маса чашки Петрі, г	
12	Маса чашка Петрі + продукт **C**, г	
13	Маса продукту **C**, г	
14	Вихід продукту **C**, % (за третьою стадією)	
15	Вихід продукту **C**, % (за 1-3 стадіями)	

Завдання 2. Визначення вмісту Fe^{3+} у травильному розчині.

Перед електрохімічним нанесенням покриття сталеві деталі завжди піддають процедурі декапірування: занурюють у гарячий розчин сульфатної кислоти. При цьому відбувається розчинення шару оксидних відкладень на поверхні та часткове розчинення металу. Перший процес збагачує розчин іонами Fe^{3+}, другий іонами Fe^{2+}. Накопичення іонами Fe^{3+} є небажаним та призводить зниження активності розчину, тож саме концентрацію цієї форми феруму у розчині критично важливо визначати окремо від Fe^{2+}. В основі наведеного методу лежить утворення хелатного комплексу між Fe^{3+} та ЕДТА у кислому середовищі. За таких умов Fe^{2+}, що має значно нижчу константу стійкості, комплекс не утворює, отже не заважає. Індикатором є сульфосаліцилова кислота, що утворює яскраво-червоний комплекс з Fe^{3+} та не взаємодіє з Fe^{2+}. Зникнення цього забарвлення і є ознакою кінцевої точки титрування.

Ваша персональна задача вже знаходиться у мірній колбі та містить певну кількість розчину солей феруму. Вам необхідно довести об'єм розчину до 100 мл, відібрати аліквоту у колбу для титрування, додати буферний розчин та індикатор, нагріти розчин та титрувати стандартним розчином ЕДТА.

Перелік обладнання та посуду на робочому місці

13. Задача у мірній колбі на 100 мл – 1 од.
14. Колба плоскодонна на 250 мл – 2 од.
15. Піпетка Мора на 10,0 мл – 1 од.
16. Скляна лійка – 1 од.
17. Піпетка Пастера пластикова – 1 од.
18. Бюретка на 25 мл – 1 од.
19. Штатив з лапкою – 1 од.
20. Груша гумова – 1 од.
21. Мірний циліндр на 25 мл – 1 од.
22. Стакан на 50 мл – 1 од.
23. Промивалка з дистильованою водою – 1 од.
24. Магнітна мішалка – 2 од.

Перелік реактивів:

Назва	Стан	Концентрація	Кількість	Маркування
ЕДТА	Водний розчин	0,0105 М	100 мл	EDTA
Буферний розчин	Водний розчин	–	50 мл	Буферний розчин

Задача (Fe^{2+}/Fe^{3+})	Водний розчин	–	–	Задача
Сульфосаліцилова кислота	Водний розчин	5%	2 мл	Сульфосаліцилова кислота 5% розчин

Хід роботи.

1. Увімкніть нагрівання на магнітній мішалці та задайте значення 60°C.
2. Вилийте з бюретки дистильовану воду, промийте невеликою кількістю розчину ЕДТА та заповніть її цим розчином. Носик бюретки не має містити повітря.
3. Мірна колба на 100 мл вже містить певний об'єм досліджуваного розчину. Доведіть рівень рідини у колбі дистильованою водою до мітки, закрийте корком та ретельно перемішайте. ***Запишіть номер задачі.***
4. Відберіть аліквоту 10,0 мл досліджуваного розчину за допомогою піпетки Мора у плоскодонну колбу для титрування. Додайте 10 мл буферного розчину за допомогою мірного циліндру та кілька крапель сульфосаліцілової кислоти піпеткою Пастера. Поставте конічну колбу на мішалку та витримайте 5–7 хвилин. За цей час розчин має нагрітись до 50–60°C.
5. Доведіть рівень робочого розчину до відмітки «0» за нижнім меніском.
6. Зніміть конічну колбу з мішалки та одразу титруйте розчином ЕДТА до переходу яскраво-червоного забарвлення в жовте.
7. Повторіть п.п.4-6 ще два-три рази.
8. Результати запишіть у таблицю 2.
9. Використовуючи отримані експериментальні дані, розрахуйте масу іонів Fe^{3+}, що містилась у мірній колбі та запишіть у форматі **X.XX·10^{XX}** г. **Прийміть молярну масу Fe^{3+} 55.85 г/моль**.

Номер титрування	***V*$_a$(Задачі), мл**	***V*(ЕДТА), мл**	***V*(ЕДТА) обраний для розр., мл**	**m(Fe^{3+}), г**
	10,0			